

論文

水蒸気処理による圧縮木材の変形固定とその機構

東原 貴志⁽¹⁾

Takashi Higashihara⁽¹⁾

Permanent Fixation of Transversely Compressed Wood by Steaming and its Mechanism

要旨：本研究では、木材に与えた圧縮変形が水蒸気処理により固定される機構について検討した。180℃、60分間の水蒸気処理により、ホロセルロース中のアルカリ可溶物量が減少し、それと残存応力、回復度、降伏値、曲げ破壊強度の低下が対応した。水蒸気処理した試料について構成糖を定量した結果、木材成分のうちヘミセルロースが水蒸気処理過程で溶脱することが考えられた。得られた固定処理材について、煮沸処理ならびにジメチルスルホキシドを用いての変形回復を試みたところ、煮沸による変形の回復度は小さかったが、同じ試料をジメチルスルホキシドに浸せきすると変形は大きく回復した。以上の結果から、木材に与えた変形が水蒸気処理により固定される機構として、ヘミセルロース等の木材成分の分解や分子鎖切断に伴う変形復元力の低下と、疎水性結合の形成が考えられた。

Summary:In this study, the permanent fixation of compressive deformation of sugi (*Cryptomeria japonica*) by steaming was examined. When steamed for 60 minutes at 180°C, the alkali soluble components in holocellulose decreased remarkably, which corresponded to a reduction in residual stress, strain recovery, yield stress and bending strength. From quantitative analysis of the neutral sugar contained in the steamed samples, hemicellulose was estimated to leach markedly during steaming. The compressed samples were immersed in boiling water and then in dimethyl sulfoxide, and their strain recovery was measured. The recovery of deformation in dimethyl sulfoxide was large, even though there was little deformation recovery in boiling water. These findings suggested that the fixation of deformation by steaming was the result of the release of internal stresses stored in the cell wall and the hydrophobic nature formed due to the degradation of wood components, such as hemicellulose.

(1) 林木育種センター

〒319-1301 茨城県日立市十王町伊師3809-1

Forest Tree Breeding Center

3809-1 Ishi, Juo, Hitachi, Ibaraki 319-1301 Japan

*本論文は京都大学学位（博士(農学)）請求論文である。

目 次

はじめに	258
既往の研究	259
1 水蒸気処理過程における木材の応力緩和	261
1.1 緒言	261
1.2 実験方法	261
1.2.1 供試材料	261
1.2.2 圧縮応力緩和測定	262
1.2.3 変形回復試験	262
1.3 結果および考察	262
1.3.1 水蒸気処理過程における木材の応力緩和	262
1.3.2 熱処理過程における木材の応力緩和	266
1.3.3 グリセリン浸せき時における木材の応力緩和	269
1.4 結論	272
2 水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係	273
2.1 緒言	273
2.2 実験方法	273
2.2.1 化学分析	273
2.2.2 力学測定	274
2.3 結果および考察	275
2.3.1 水蒸気処理および熱処理木材の化学変化	275
2.3.2 水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係	278
2.3.3 熱処理木材の化学変化と力学的性質の関係	281
2.4 結論	282
3 水蒸気処理によるセルロース系繊維の変形固定機構	282
3.1 緒言	282
3.2 実験方法	282
3.2.1 供試材料および処理条件	282
3.2.2 形状の観察	283
3.2.3 相対結晶化度測定	283
3.3 結果および考察	284
3.3.1 木綿糸の変形固定機構	284
3.3.2 レーヨン糸の変形固定機構	287
3.4 結論	291

4 膨潤液体浸せきによる水蒸気処理木材の変形回復	291
4.1 緒言	291
4.2 実験方法	292
4.2.1 試料の変形固定	292
4.2.2 変形回復試験	292
4.3 結果および考察	292
4.3.1 水蒸気処理木材の変形回復	292
4.3.2 熱処理木材の変形回復	298
4.4 結論	302
総括	303
謝辞	305
引用文献	306

はじめに

21世紀を迎えた今日、持続可能な循環型社会の構築が重要視されている。そのような状況のなか、再生可能な工業材料である木材が注目を集めている。その供給面でみると、天然林の大径木からの製材品は減少し、集成材やLVL、MDFなど、目的の強度性能を得るため加工された製品の流通量が増加している。日本の場合、森林資源のうち蓄積量の半分以上は、植林と伐採が繰り返されることにより環境が維持されてきた人工林である。その大部分は、戦後大量に植林され、現在、伐採期を迎えているスギで占められている。スギ材は柱材等に活用されているが、密度が比較的小さく軟質であることが知られており、その強度性能や表面物性向上のために新たな加工技術が求められている。その一つに圧縮加工がある。スギ材などの軟質材を放射方向に圧縮することにより、密度が増大し、強度性能や表面物性に優れた圧縮木材が得られる。この加工技術により製造される圧縮木材は、市場の要求に応える新しい木材加工製品として広く普及することが期待される。

こうしたなか、水蒸気処理による圧縮木材の変形固定機構について、これまでに様々な見地より検討されている。Wahyuら(1998)は、高温・高圧水蒸気下での粘弾性測定法を開発し、100℃を超える範囲での木材の応力緩和現象について報告しており、水蒸気処理により、木材の軟化や構成成分分子鎖の切断が生じると推測している(Uhmeier *et al.*, 1998, Dwianto *et al.*, 1999)。Hsuら(1998)は、200℃、4分間までの短時間水蒸気処理による木材構成成分の変化について報告しており、変形固定はヘミセルロースの分解により生じると述べている。棚橋ら(2001)は、レーヨン系にあたえたクリンプ形状の固定や、ハリギリ材の結晶化度測定結果より、変形固定はセルロース結晶化度の増大によるためと述べている。これらの報告より、水蒸気処理による圧縮変形固定に寄与する因子としては、セルロース結晶化度の増大や分子間架橋等による何らかの凝集構造の形成、あるいは木材構成成分分子の低分子化に伴う変形回復力の低下などが考えられる。しかし、どのような機構が支配的であるかは依然明らかにされておらず、水蒸気処理が木材に及ぼす変化について詳細な知見が望まれる。

そこで本論文では、供試材料としてスギ材を用い、水蒸気処理木材の化学分析および強度測定に加え、高温・高圧水蒸気処理過程での木材の放射方向圧縮による変形固定処理とその過程で同時に行った応力緩和測定結果を基に、圧縮木材について、水や膨潤液体による変形回復の評価を行い、変形固定機構を考察する。

1. 水蒸気処理過程における木材の応力緩和 では、試料に水蒸気雰囲気下で放射方向に大変形を与え、応力-ひずみ測定およびクリープ測定を行い、処理により生じる構造変化について考察する。さらに、水蒸気雰囲気下で木材の放射方向圧縮による変形固定処理と、その過程で同時に行った応力緩和測定結果を基に、圧縮木材の変形固定機構を考察する。2. 水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係 では、水蒸気処理木材の化学分析と強度測定により、木材構成成分の変化が強度および変形固定におよぼす影響を検討する。3. 水蒸気処理によるセルロース系繊維の変形固定機構 では、水蒸気処理による木材の固定にセルロース部分が寄与するかどうかを検討するため、木綿糸やレーヨン系のセルロース系繊維について水蒸気処理し、形状変化や結晶化度測定によりそれらの変形固定機構について検討する。4. 膨潤液体浸せきによる水蒸気処理木材の変形回復 では、水蒸気処理により変形固定された圧縮木材について、水蒸気処理後の乾燥処理や各種膨潤液体への浸せき処理による変形回復の評価を行い、変形固定機構を検討する。

既往の研究

圧縮木材の変形固定技術

圧縮木材は、強度特性や耐摩耗性に優れているため、その製造技術に関してこれまで多くの報告がある。第二次世界大戦前のドイツには、圧縮木材“Lignostone”が製造されていた(Stamm,1964)。ところが寸法安定性に欠けており、水浸せきや高湿度下においてスプリングバックが生じてしまう問題点がある。そのため、圧縮木材の変形固定に関する研究は、製造技術における重要な関心事であり、1930年代より行われている。その一つに、樹脂の浸せき、硬化による変形固定法がある(Stamm,1941, 井上ら,1991a, 伊藤ら,1997)。代表的な材料は“Compreg”である(Stamm,1964)。これは、水溶性あるいはアルコール溶性低分子量フェノール樹脂を単板に含浸後、積層し圧密したものである。また、化学処理による変形固定へのアプローチとして、井上ら(1994)はホルマール化による架橋構造の生成が、与えた変形を効率的に固定することについて報告している。

含浸樹脂や薬剤を用いる方法の他に、木材に熱エネルギーを付与し変形固定する方法として、乾燥状態の木材を加熱処理する熱処理と、湿潤状態の木材を加熱する水蒸気処理がある。熱処理による変形固定法についても精力的な研究が行われており、古くは“Staypak”の研究開発が報告されている(Stamm,1964)。熱処理による寸法安定性は、材料の含水率と加熱温度、時間により決定される。井上ら(1991b)は、熱処理によりスギ材の変形固定に要する時間として、180℃では20時間、200℃では5時間、220℃では3時間であることを報告しており、寸法安定性と変形固定の程度には相関があることを示している。熱処理による圧縮変形の固定は、汎用の熱板プレスにより簡便に行える反面、変形固定に長時間を要するという欠点がある。一方、湿潤状態の木材を横圧縮し、その変形を拘束してオートクレーブ中で高温高压水蒸気雰囲気下におくと(水蒸気処理)、効率的に変形固定される。たとえば、スギ材について、180℃では8分間、200℃では1分間程度の水蒸気処理により、試料に加えられた変形は固定される(Inoue *et al.*, 1993)。この処理は、熱板プレスなどを用いて乾燥状態で行う熱処理に比べ、処理時間が短く、処理材の変色や強度低下が少ない等の利点がある。そのため、木材の圧密加工、あるいは木質材料の寸法安定性の付与など、変形の永久固定法として注目を集めており、現在まで精力的に研究が行われている。Hsuら(1988)は、パーティクルボードを200℃、4分間水蒸気処理することにより、その寸法安定性が向上すると報告している。棚橋らは、布地について折り目のパーマナントセットや寸法安定性について試験しており、水蒸気処理により与えた変形が固定されることを報告している(棚橋,2001)。大断面木材に対する適用についても研究が取り組まれており、Itoら(1998a)は、圧力容器内でプレス成形可能な装置を開発し、圧縮成形による丸太から角材の製造を試みている。

圧縮木材の変形回復と変形回復度による評価

写真-1に、放射方向に59%のひずみを与えたスギ材の写真を示す(本多,1999)。本多は、スギ材の場合、晩材部との境界に近い領域の早材部から変形が開始しており、せん断変形に近いと報告している。

圧縮木材は、乾燥状態では比較的安定であるが、水分と熱の影響を受けることにより、変形前の形状に回復することが知られている(飯田ら,1984, 有馬,1978, 飯田ら,1987, 井上ら,1992)。

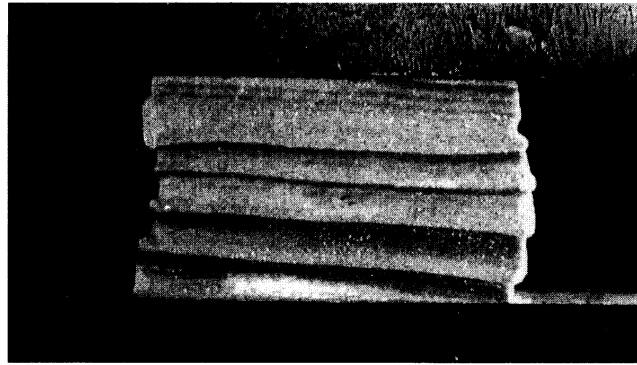


写真-1 放射方向に59%のひずみを与えたスギ材(本多,1999)

写真-2に、スギ材を飽水状態でマイクロ波照射した後、80℃の熱板中で直ちに放射方向に圧縮し、24時間放置して得た試料を示す。この試料に水を注入し、30分間煮沸および2分間マイクロ波を照射すると、ほぼ変形前の状態に回復する(井上,1993)。



写真-2 スギ無処理材、圧縮セット材、回復処理材の横断面を左から順に示す(井上,1993)

このときの変形の回復量を定義するために、井上は次式で定義される回復度で評価することを提案している。

$$\text{回復度 (\%)} = \frac{l_r - l_c}{l_o - l_c} \times 100$$

l_o : 処理前の全乾寸法, l_c : 圧縮セット材の全乾寸法, l_r : 回復処理材の全乾寸法

井上(1993)は、試料に巨視的な破壊が発生していない場合、試料の回復度の平均値は約85%であると報告している。このとき、試料に与えた変形は回復したといえる。井上(1993)はまた、試料の熱処理と水蒸気処理による変形固定を試みている。熱処理の場合200℃で3時間程度、水蒸気処理の場合200℃で1分間程度の処理で、試料の回復度はほぼ0となることを報告している。これらの試料を煮沸すると回復度は20%程度を示すが、再度乾燥状態にすると回復度はほぼ0となることを報告している。

本論文では、試料の変形固定の程度について、膨潤状態の試料について放射方向寸法を測定して求めた回復度により評価する。湿潤状態で評価した回復度の場合、およそ85%のとき、試料に与えた変形はほぼ回復したといえ、20%以下のとき、試料に与えた変形はほぼ固定されたといえる。

1 水蒸気処理過程における木材の応力緩和

1.1 緒言

木材に横圧縮大変形を与え、変形状態で形状を固定するために行われている加熱処理には、高压下において湿潤状態で行う水蒸気処理のほか、乾燥状態で行う熱処理がある。水蒸気処理では180℃、1時間までの短時間処理で変形が固定され、処理後の強度低下や材色の変化が少ないなど利点も多いが、高压を必要とするため、装置上の制約も大きい(Inoue *et al.*,1993)。

一方、熱処理は熱板プレス等の汎用の装置で簡便に行うことが可能であるが、同じ180℃での処理の場合、変形の固定には24時間程度を必要とする(則元,1994)。水蒸気処理では、変形の完全固定に要する時間が熱処理に比べて大幅に短縮される理由として、熱エネルギーに加えて、高温で活性化された水が木材に作用し、木材構造の変化を引き起こすためであると考えられる。井上ら(2000)は、水に比較的近い特性を示す有機液体を高温下で木材に作用させ、常圧下における水蒸気処理の模擬実験を試みており、水酸基を持ち、水とほぼ同等の木材膨潤能を有するグリセリンやグリコール類を木材に含浸し、汎用の熱板プレスを用いて常圧下で圧縮加工すると、短時間の処理で与えた変形が固定されることを報告している。

木材はこれらの加熱処理により、何らかの構造変化を示すと考えられ、そのような変化は処理過程における応力緩和やクリープに反映される。水蒸気処理過程で観察されるレオロジー現象は、従来の木材レオロジーが対象としてきた、二次結合の生成消滅に基づくものではなく、主原子価結合の生成消滅を反映するケモレオロジー研究の領域となる。そのため、高温・高压水蒸気処理過程での木材の力学的性質を解明することにより、処理により生じる化学構造の変化について知見が得られる。Wahyuら(1998)は、高温・高压水蒸気下での粘弾性測定法を開発し、100℃を超える範囲での木材の力学的性質に関するいくつかの結果を得ている(Uhmeier,1998)。

本章では、スギ材に100℃を超える水蒸気雰囲気下、乾燥条件下およびグリセリン中で木材を放射方向に圧縮し、変形固定処理と圧縮応力緩和測定を同時に行い、それぞれの処理による変形固定機構について考察する。

1.2 実験方法

1.2.1 供試材料

京都府産スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don) 心材部を、供試材とした。試料の平均全乾比重は0.34、平均年輪幅は2.1mmであった。試料寸法は、繊維方向10mm、放射方向20mm、接線方向20mmとした。

試料を120℃に調温したオートクレーブ中で20分間水蒸気処理を行った後に、相対湿度100%の密閉容器中に2週間保持した。また、105℃で一昼夜乾燥し、全乾状態とした試料について、グリセリンに浸せきした状態でアスピレータを用いて30分間減圧し、試料内部の空気を抜いた。その後常圧に戻し、80℃で5時間加熱した。この加熱は、細胞壁中への液体の浸透を促進するために行った。その結果、膨潤率の平均値は、放射方向2.9%、接線方向6.2%と高い値を示した。また、全乾重量に対する含液率を木材の含水率と同様の計算法で求めると、約250%であった。

1.2.2 圧縮応力緩和測定

繊維飽和点付近に調湿した試料をオートクレーブに入れ、120～180℃の水蒸気雰囲気下で90秒間予備加熱した後、荷重速度10mm/minで放射方向に50%圧縮(20mmから10mmに圧縮)し、応力-ひずみ測定を行った。与えた変形を5～60分間保持し、同時に応力緩和を測定した。なお、圧縮応力緩和測定終了時(測定開始5～60分後)の応力を残存応力とした。除荷後30秒間水蒸気雰囲気下で放置し、試料をオートクレーブより取り出した。

全乾状態としたスギ材の圧縮応力緩和測定には、上下の圧縮面に熱板を備えた材料試験機(株式会社島津製作所製AG-5000E)を用いた。試料を100～200℃の熱板に挟み3分間予備加熱した後、荷重速度10mm/minで放射方向に50%圧縮した。変形を60～720分間保持し、同時に圧縮応力緩和測定を行った。

グリセリンに浸せきした試料の圧縮応力緩和測定には、材料試験機(新興通信工業株式会社製TOM5000X)を用いた。試料を油浴により120-180℃に加熱したグリセリンに浸せき、あるいは120-220℃の熱板に挟み、3分間予備加熱した後、グリセリン中あるいは熱板上で、荷重速度10mm/minで放射方向に圧縮し、50%の変形を60分間保持した。

1.2.3 変形回復試験

固定処理終了後すなわち除荷後、20℃の水を減圧注入後さらに30分間煮沸処理し、それぞれの段階において放射方向の寸法変化より変形回復量を測定した。試料の変形回復量は、次式で定義される膨潤状態を基準とした回復度(SR)により評価した。

$$SR(\%) = \frac{Tr - Tc}{To - Tc} \times 100$$

To: 圧縮前の寸法, Tc: 圧縮時の寸法, Tr: 除荷時の寸法

Toは、膨潤状態(繊維飽和点付近に調湿した状態、あるいはグリセリンに浸せきした状態)における初期寸法であり、本実験では放射方向の膨潤率を3.9%とした。Trは、除荷後および煮沸後の寸法である。また、圧縮時の寸法(Tc)には、定板間距離(10mm)を用いた。

1.3 結果および考察

1.3.1 水蒸気処理過程における木材の応力緩和

木材を水蒸気処理すると構造変化が生じる場合がある。そのような変化は力学挙動に反映される。図-1.1に、一例として、180℃の水蒸気雰囲気下で横圧縮変形を与え測定した応力-ひずみ図を示す。試料をオートクレーブに投入し、90秒間加熱し試料が所定の温度に達した後、すぐに圧縮変形を与えた場合、すなわち予備加熱時間0分の場合の降伏値は0.33MPaを示した。オートクレーブ中で5～60分間予備加熱した後、荷重を与えた場合、応力は予備加熱時間の増加とともに低下した。同様に、降伏値は予備加熱時間の増加とともに低下し、例えば20分の予備加熱により初期値の2/3程度(0.23MPa)まで低下した。同様に、140、160、200℃の水蒸気雰囲気下で応力-ひずみ測定を行った結果、予備加熱時間の増加とともに応力や降伏値が低下した。140～200℃で測定した応力-ひずみ図より得た降伏値の変化を図-1.2に示す。すべての測定温度において、予備加熱時間の増加に伴い降伏値が低下する傾向がみられた。その傾向は測定温度が上昇するにつれて著しく、180℃以上の処理の場合、20分間の加熱処理により、降伏値は初期値の1/2程度にまで低下した。これは、水蒸気処理による木材構成成分

分子の軟化のためと考えられた。また、20分を超え60分までの予備加熱処理では、降伏値はほとんど変化しなかった。

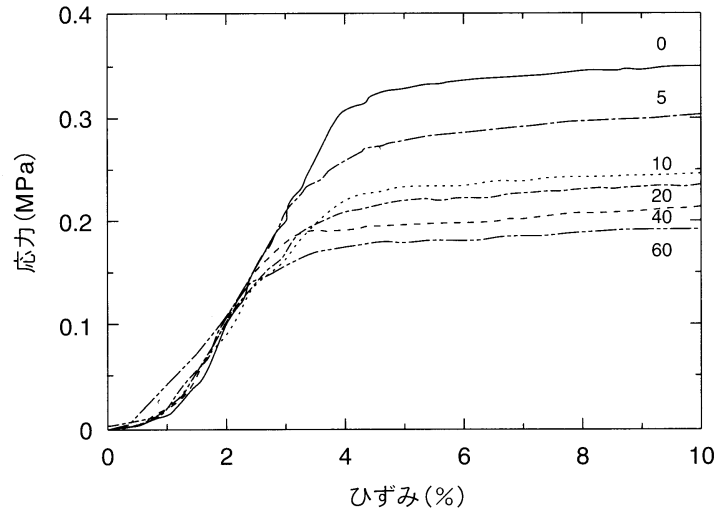


図-1.1 180℃で0～60分間水蒸気処理した試料の応力-ひずみ曲線
図中の0～60は水蒸気処理時間 (min.) を示す。

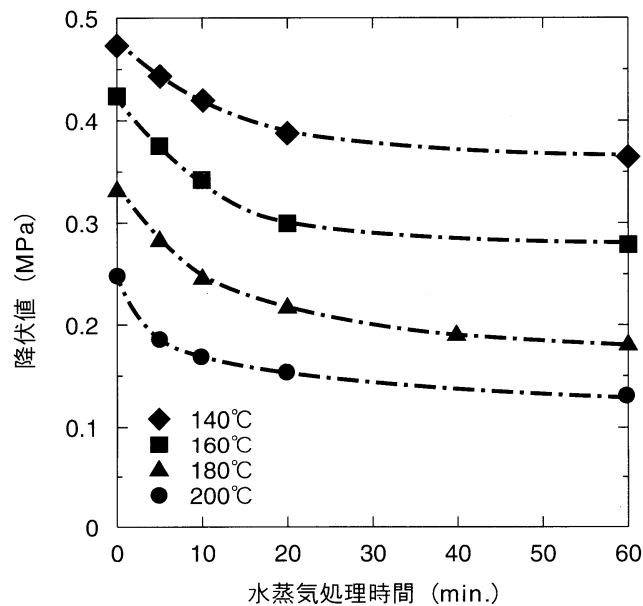


図-1.2 140～200℃で0～60分間水蒸気処理した試料の降伏値

図-1.3 に、温度範囲120～180℃、時間60分までの水蒸気処理過程での典型的な応力緩和曲線を示す。プロットは各温度で60分に至る途中の時間で測定を終了した時の応力すなわち残存応力を示す。120℃、および140℃の曲線をみると、最初の5分間で応力は大きく低下するが、その後は漸減するにとどまり、60分後も高い残存応力値を保持した。しかし、それより高い温度、160～180℃では、応力は最初の5分間だけでなく、その後も低下し続けた。

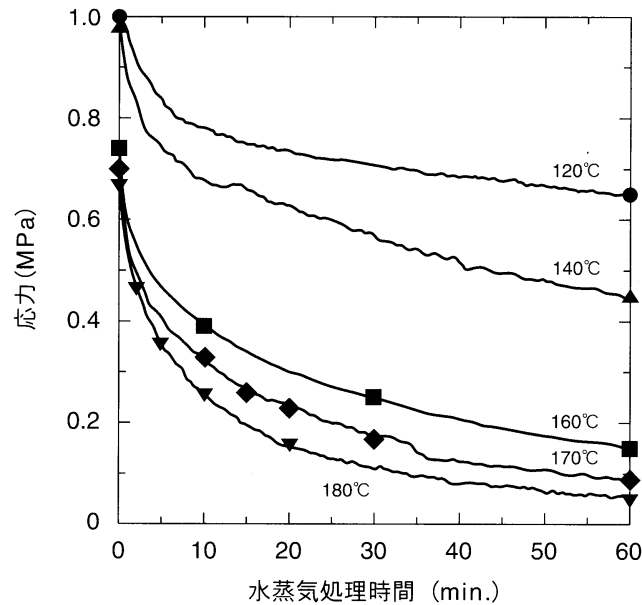


図-1.3 水蒸気処理過程における圧縮応力緩和測定

図中の●, ▲, ■, ◆, ▼はそれぞれ120, 140, 160, 170, 180°Cにおける残存応力を示す。

図-1.3で、測定温度や時間が異なっても、等しい残存応力を示す場合がみられた。たとえば、160°C・30分、170°C・20分、180°C・10分のプロットはいずれもほぼ同じ残存応力0.22~0.24 MPaを示した。Wahyuら(1999)は、同じ残存応力を示す処理は、処理時間や温度が異なっても同じ回復度を与えることを報告している。よって、残存応力と回復度の関係から、処理過程で生じた構造変化についての情報が得られる。

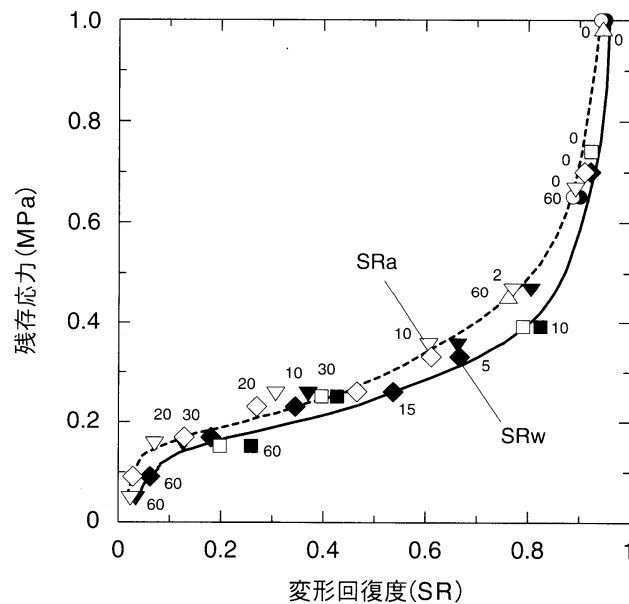


図-1.4 水蒸気処理した試料の残存応力と煮沸時の変形回復度(SR)との関係

図中の●, ▲, ■, ◆, ▼はそれぞれ120, 140, 160, 170, 180°Cにおけるプロットであり、0~60は水蒸気処理時間(min.)を示す。●:除荷後30秒間でオートクレーブより取り出した試料の変形回復度(SRa), ○:除荷後30分間煮沸した試料の変形回復度(SRw)。

図-1.4に2種の残存応力と回復度との関係を示す。黒プロット(SRa)は、実験の項で述べたように、応力緩和終了にともなう除荷後30秒間試験したと同じ雰囲気で放置することによって変形回復させて得た曲線である。これ以上の放置は試料の変質をさけるために行わなかった。しかし、この時間では回復が不十分である可能性もある。

実際、試験雰囲気での放置時間による回復度の変化をみると、放置後2分間は時間とともに増加し、その後レベルオフした。一例を図-1.5に示す。放置時間を長くする代わりに、除荷後30秒で取り出した試料を十分煮沸すると、レベルオフ値付近まで変形が回復することが示された。そこで煮沸によってさらなる回復を試みたのが、白抜きプロット(SRw)である。

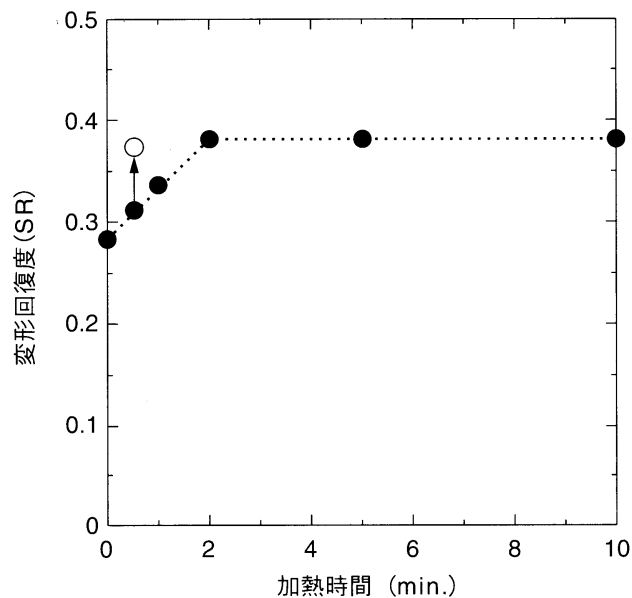


図-1.5 180℃で10分間水蒸気処理後の加熱に伴う変形回復度(SR)の変化

●:除荷後0～10分間オートクレーブ中で加熱した試料の変形回復度, ○:除荷後30分間煮沸した試料の変形回復度

曲線SRaと比較すると、プロットが右にシフトし、未回復で残っていた部分が回復したことが明らかとなった。この曲線SRwを水による回復限度と考え、以下の議論での回復度の基準値に採用した。曲線SRaと曲線SRwとの差異はわずかであり、曲線SRaについての解釈はすべて成り立つ。Wahyuら(1999)の結果を参照すると、曲線SRw各部分と構造変化との関係は以下のように考えられた。SRw>0.93の範囲では、残存応力低下は軟化によるものがほとんどで、わずかな損傷による未回復部分を除いてほとんど回復した。

0.93>SRw>0.60の範囲の処理では、木材構成成分の分解が進行し、内部応力の低下に伴い、SRwが低下したと考えられた。0.60>SRw>0.20では、応力値がわずかしき減少しないにもかかわらず、SRwは大きく低下したことに注意すべきである。この領域では、分子鎖の切断とは異なる構造変化、すなわち分子間架橋やセルロース結晶部分の増加などによって考えられた。0.20>SRwでは、応力値の低下にほぼ比例してSRwは低下し、残存応力が0.1MPa以下でSRwは0.1以下を示した。この領域で与えた変形が固定された理由として、再び木材構成成分の分解が進行するためと考えられた。

1.3.2 熱処理過程における木材の応力緩和

乾燥状態の木材を加熱し、応力緩和を測定した例として、Wahyu ら(1998)がアルビジア材について示した報告がある。それによると、160℃以上の熱処理により、応力が急激に低下し、測定時間とともに0に近づくことが示されている。スギ材について、図-1.6に、100℃ から200℃の範囲での熱処理過程での応力緩和曲線を示す。100℃での曲線を見ると、応力は初期に大きく低下したが、その後、ほぼ一定値にとどまった。100℃以下では温度によらず、これとほぼ同様の傾向が観測された。湿潤木材においても100℃以下では、これと同様の傾向が認められ、応力の大きい低下は初期段階のみであった。しかし、図で160℃以上の曲線はそれらと異なり、アルビジア材について観察された結果と同様に(ワヒューら 1998)、測定開始から10分間程度の応力の急激な低下の後、引き続いて、応力は低下を続け、180℃では約15時間、200℃ では約5時間で0に近づいた。

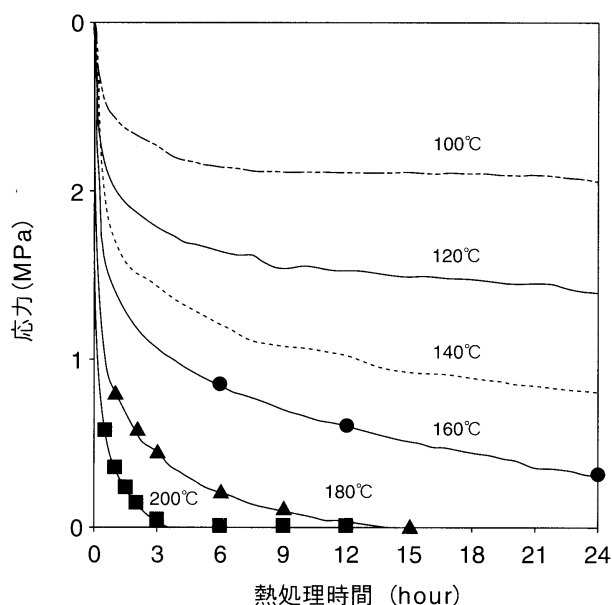


図-1.6 熱処理過程における圧縮応力緩和測定

図中の●, ▲, ■はそれぞれ160, 180, 200℃における残存応力を示す。

熱処理による応力低下が熱分解に関係していれば、そのような応力低下は熱分解による重量減少にも関係するであろう。図-1.7に応力緩和測定終了時の応力（残存応力）と、試料の重量減少率との関係を示す。応力は、おおむね、重量減少率の増加とともに減少した。しかし、プロットを注意深く観察すると、応力が0.85~0.2MPaの範囲の160℃・6~24時間、180℃・2~6時間、200℃・1時間の8個のプロットについての重量減少率は2.3~3.0%の狭い範囲にあり、ほとんど重量減少を伴わずに応力が低下したことがわかる。

図-1.8に、図-1.7で用いた試料について、煮沸後の回復度と重量減少率の関係を示す。重量減少率が2.3~3.0%に入る上の8個のプロットは、回復度0.9~0.7の範囲に集中し、与えた変形は、いずれも大きく回復することが示された。これらのプロットの温度・時間範囲の熱処理で、相当に低分子化が進んでいると推定された(今村,1983)。しかし、本実験の場合のように抽出処理をしていない場合には、ある程度低分子化した部分も材内に残留し、重量減少には反映されず、また、その程度の処理では十分に変形回復を抑制することができないことが示された。

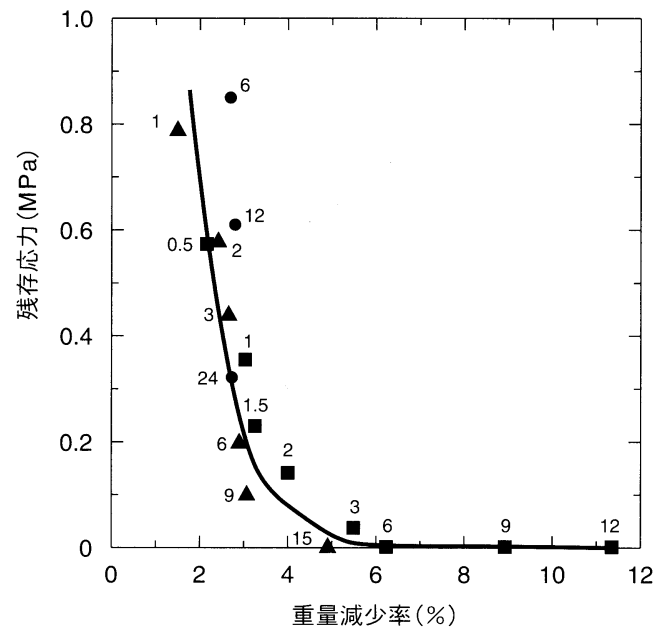


図-1.7 熱処理試料の残存応力と重量減少率との関係

図中の●, ▲, ■はそれぞれ160, 180, 200℃におけるプロットであり、0.5～24は熱処理時間(hour)を示す。

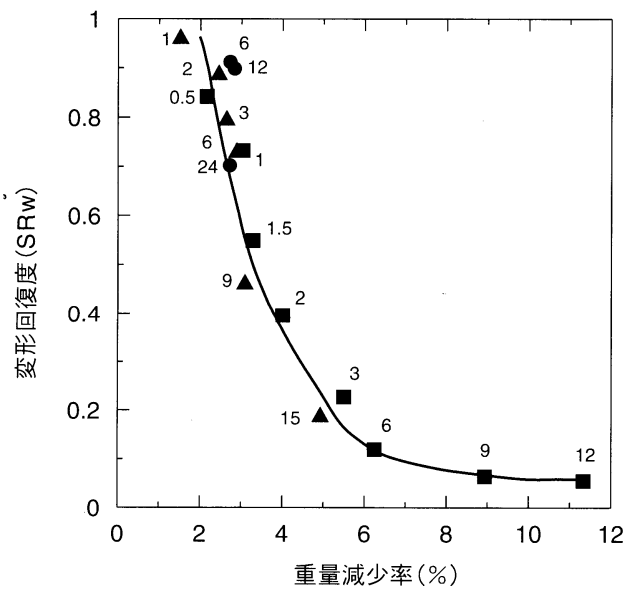


図-1.8 熱処理試料の変形回復度(SRw)と重量減少率との関係

図中の●, ▲, ■はそれぞれ160, 180, 200℃におけるプロットであり、0.5～24は熱処理時間(hour)を示す。

図-1.7および1.8で、重量減少率3%以上の範囲では、重量減少率に応じて応力や回復度が低下した。特に、重量減少率が5%以上では、残存応力はほぼ0を示し、回復度は0.2以下となった。このことから、抽出処理を経ず重量が減少する程の激しい熱分解が生じた場合に、変形回復が有効に抑制されることが考えられた。この結果から、熱分解による木材構成成分の分解が、変形回復力の消失を招くと考えられた。

前節で、水蒸気処理による横圧縮変形固定と同時に、その過程における応力緩和を測定した。その結果、同じ残存応力を示す処理では、処理時間や温度が異なっても同じ回復度を与え、残存応力と回復度の関係は、処理時間や温度によらず1本の曲線として表されることを明らかにした。図-1.7および1.8から重量減少率を消去して得られる残存応力と回復度の関係を図-1.9に示す。処理の温度・時間によらず、すべてのプロットはおおむね一本の曲線に乗ることが示された。応力の低下に伴って回復度は低下するが、回復度が1～0.7の範囲では、応力が大きく低下しても、回復度はそれほど低下しない。この範囲の処理は、ほとんど重量減少を伴わない上述の処理に対応した。回復度が0.7以下では、応力のわずかな低下で回復度は大きく低下するようにみえた。このため、熱分解による変形固定機構が考えられた。これに関連して、前節で示した、水蒸気処理材についての残存応力と回復度の関係を表す曲線は特異であり、回復度0.2～0.6の範囲では、回復度が低下しても応力が一定となる平坦部が観察された。回復度0.7以下の領域が、水蒸気処理の場合の平坦部に対応するなら、熱処理においても、熱分解が生じる一方で、水蒸気処理同様に分子間架橋やセルロース結晶部分の増加などが生じる可能性が示唆された。

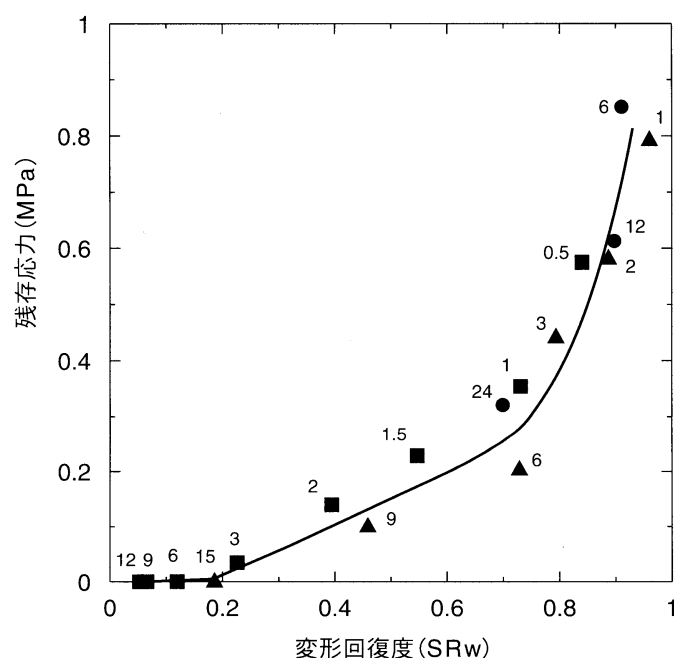


図-1.9 熱処理試料の残存応力と変形回復度(SRw)との関係

図中の●, ▲, ■はそれぞれ160,180,200℃におけるプロットであり、0.5～24 は熱処理時間(hour)を示す。

1.3.3 グリセリン浸せき時における木材の応力緩和

前節までの結果より、水蒸気処理および熱処理過程における圧縮応力緩和測定の結果、水蒸気処理過程では短時間のうちに残存応力が0に近づくことが観察された。この現象が、高温の水によるものであれば、高温の有機液体に浸せきした木材でも、同様の緩和現象が観察される可能性がある。本節では、井上ら(2000)が木材の含浸処理に用いた有機液体のうち、最も沸点が高く、得られた圧縮木材の変形が効率的に固定されるグリセリンを膨潤液体に選び、圧縮応力緩和測定を行った。

図-1.10に、120～180℃のグリセリンに浸せきした場合の圧縮応力緩和曲線を示す。グリセリン処理材に50%ひずみを与えたときの応力値、すなわち圧縮応力緩和測定開始時の値は、同じ温度の熱処理試料よりかなり低い値を示した。このことより、高温のグリセリンによって試料が十分に軟化していることが考えられた。高温の水蒸気雰囲気下で一定時間加熱すると、熱分解が生じることが知られており(Hsu *et al.*,1988, 今村,1983)，グリセリン処理材についても、何らかの熱分解が生じると推察された。

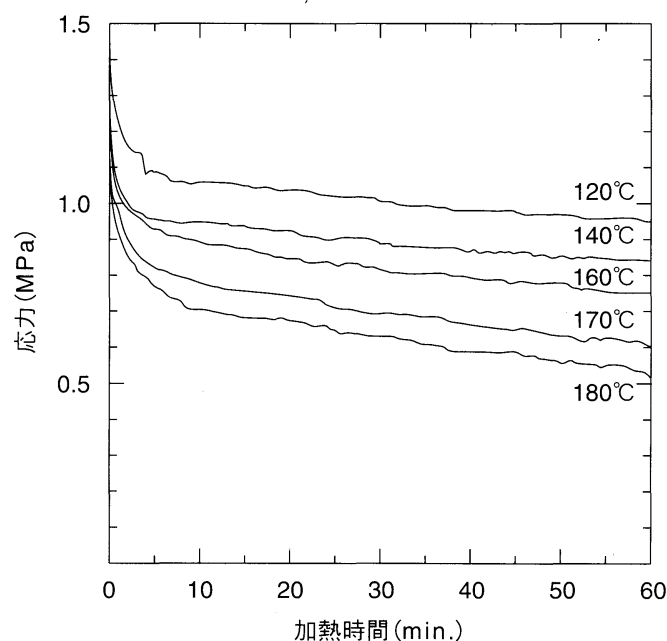


図-1.10 120～180℃に加熱したグリセリン中における圧縮応力緩和測定

ところで、水蒸気処理過程における圧縮応力緩和測定の結果と比較すると、グリセリンの場合では緩和時間が長かった。これは、水とグリセリンの分子構造や分子の大きさ、あるいは膨潤能の違いによるものと考えられた。そこで、グリセリンを180℃以上に加熱し、緩和時間を短くすることを試みようとしたが、グリセリンを油浴による加熱方法で180℃を超える温度で加熱することは、実験操作上困難であった。そこで、グリセリンを十分に含浸した試料について、180℃を超える温度の熱板で加熱し、圧縮することを試みた。液体中での圧縮に比べて、熱板による圧縮は装置が簡便で温度制御が容易である反面、圧縮中に試料からグリセリンが気化し、含液率が低下することが考えられ、温度条件によっては細胞壁の膨潤状態が維持されない可能性がある。

図-1.11に、試料を120～220℃での熱板上で測定した圧縮応力緩和曲線を示すと同時に、表-1.1に、60分間の圧縮応力緩和測定終了時の含液率を示す。180℃までの温度範囲では、圧縮応力緩和曲線の概形ならびに60分後の残存応力値は、図-1.10で示したグリセリン中でのそれとほぼ同一であった。60分間の圧縮応力緩和測定終了時の含液率が100%を越える高い値であり、細胞壁は測定終了時まで高い膨潤状態を保持したと考えられた。従って、熱板を用いて180℃で60分間までの処理が可能であると判断した。185℃以上では、圧縮応力緩和曲線は測定途中で急激に低下した。測定終了時の含液率は、表-1.1より185℃では54.0%と急激に低下し、200℃以上では30%を下回る値を示した。これらの試料を熱板より取り出した際、それらの上部は乾燥していた。試料が放射方向に収縮していたことから考えて、グリセリンに溶解した木材構成成分の損失が生じ、試料の内部応力が低下したと考えられた。しかし、すべての温度において、測定開始後25分までの応力緩和曲線は処理温度の上昇とともに応力値が徐々に低下する傾向がみられた。180℃までの曲線はグリセリン中の曲線(図-1.10)と同様の形状であるため、測定終了時まで試料がグリセリンによって膨潤した状態に維持されたと仮定すれば、185℃以上でも60分後まで応力が緩やかに低下すると考えられた。そこで、185～220℃について、測定開始時から応力の急激な低下が生じるまで(およそ25～45分後)の応力緩和曲線を60分後まで外挿し、その曲線を破線で示す。以下の議論では、破線で示した曲線を180℃までの実測値と同様に扱うことにした。

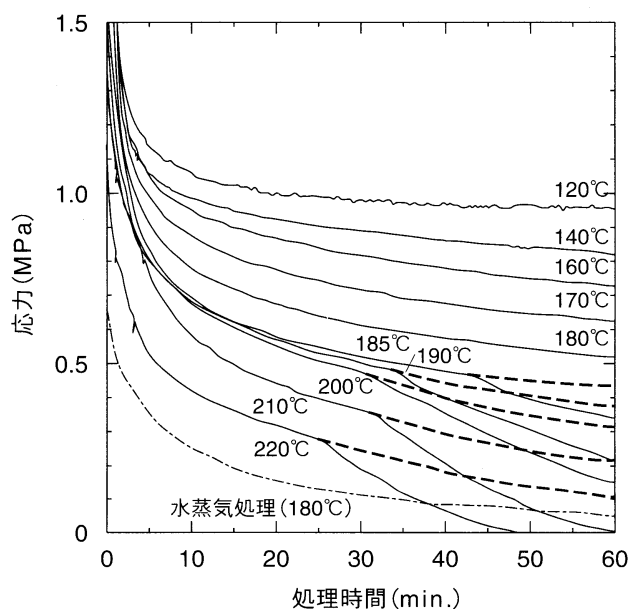


図-1.11 グリセリン処理された試料を熱板上で加熱した際の圧縮応力緩和測定

—————：実測値, - - - - -：外挿値

表-1.1 グリセリン処理された試料を120～220℃の熱板上で60分間加熱後のグリセリン含液率(%)

加熱温度(℃)	グリセリン含液率(%)
120	145.6
140	138.6
160	129.2
170	125.6
180	101.5
185	54.0
190	37.1
200	28.4
210	21.9
220	20.6

グリセリン処理材について、残存応力と回復度との関係を図-1.12に示す。残存応力は、図-1.11より、180℃までは60分後の応力の実測値、185℃以上では試料が60分間膨潤状態を保持することを仮定したときの応力値(破線の応力値)とした。黒プロット(SRa)は、除荷後、すぐに回復度を測定して得た値である。しかし、解圧にともなう試験雰囲気温度低下は避けられず、試料の変形回復が不十分である可能性がある。そこで、煮沸によってさらなる変形回復を試みたのが白抜きプロット(SRw)である。曲線SRaと比較すると、未回復で残っていた部分が回復したことが考えられた。この曲線SRwを水による回復限度と考え、以下の議論における回復度の基準値に採用した。グリセリン処理材の温度による回復度変化SRwについて、 $SRw > 0.6$ の範囲では、応力の低下に伴い回復度は低下した。 $0.6 > SRw > 0$ の範囲では、わずかな応力の低下にも関わらず、回復度は急激に低下し、曲線SRwは平坦になった。200℃を超える処理では、試料は圧縮時の寸法(10mm)よりもさらに収縮し、 $SRw < 0$ を示した。圧縮材の含液率が常温での水の繊維飽和点(およそ28%)を下回る値であり、グリセリンに溶解した木材構成成分の損失がかなり生じたためと考えられた。

180～200℃までの範囲では、応力緩和曲線より測定開始後およそ30～45分後に試料が十分な膨潤状態を維持せず、試料の一部が乾燥状態となり熱処理されることが懸念されたが、乾燥状態の試料を180℃および200℃で60分間熱処理した試料の変形回復度を測定したところ、それぞれ96%、73%であり、その影響はわずかであると判断した。従って、測定した温度域での変形回復度の低下は、乾燥状態のグリセリンにより膨潤状態にされた試料を加熱したことに起因すると考えられた。その機構については、グリセリン処理試料の曲線形状が、水蒸気処理の場合と類似することから考えて、水蒸気処理同様の機構であることが示唆された。

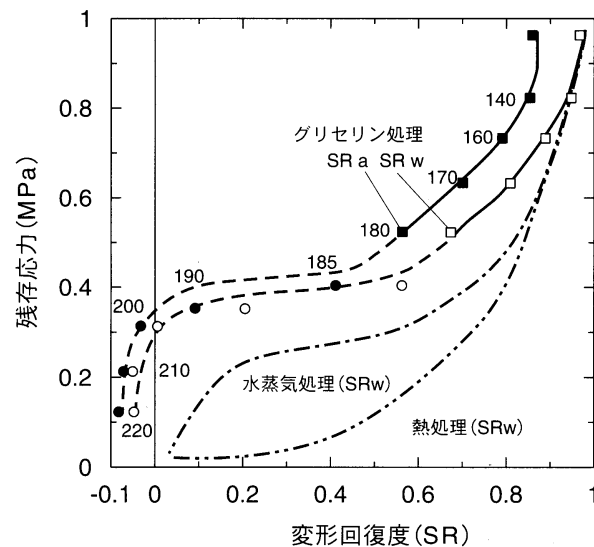


図-1.12 グリセリン処理された試料の残存応力と変形回復度(SR)との関係
図中の●は除荷後の試料の変形回復度(SRa)を、○は除荷後30分間煮沸した試料の変形回復度(SRw)をそれぞれ示す。図中の数字120～220は、熱板上での加熱温度(°C)を示す。

——■——：実測値， ---●---：外挿値

1.4 結論

水蒸気処理過程、熱処理過程およびグリセリン中におけるスギ材の圧縮応力緩和測定と、試料を煮沸して求めた変形回復度の測定を行い、両者の関係から変形固定機構を考察した。水蒸気処理の場合、残存応力と変形回復度との関係は、ほぼ1本の曲線で表された。しかし、その曲線は特徴的な形を示し、処理時間と温度に依存して、木材に生じる構造変化が異なることが考えられた。そして、回復度1～0.65の領域では、木材構成成分の分解による内部応力の解放が考えられた。また、回復度0.65～0.2の領域では、分子鎖の切断とは異なる構造変化、すなわち分子間架橋やセルロース結晶部分の増加などが生じると考えられ、回復度0.2以下の領域では、再び木材構成成分の分解が生じると考えられた。高温のグリセリンに浸せきした試料の場合、その残存応力と回復度との関係を示したところ、水蒸気処理と同様の曲線で表された。グリセリンを用いた高温加熱処理の場合、その変形固定機構は水蒸気処理と類似することが示唆された。熱処理の場合、残存応力-回復度との関係は、水蒸気処理の場合と異なる傾向を示し、熱処理により重量が減少するほど、変形回復度は減少した。この結果より、熱処理の場合には木材構成成分の分解による変形固定機構が示唆された。

2 水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係

2.1 緒言

1. 水蒸気処理過程における木材の応力緩和では、水蒸気処理過程における圧縮応力緩和測定より、処理時間とともに応力緩和がみられ、180℃の場合、変形が固定される処理時間(60分間)で、残存応力は0に近づいた。180℃を超える熱処理過程における圧縮応力緩和測定の結果においても、変形が固定される処理時間(12時間)で、残存応力はほぼ0を示した。これらの加熱処理による内部応力解放が変形固定に大きく関与すると考えられる。このとき、長時間の加熱処理により木材構成成分に何らかの化学変化が生じると考えられる。これまでの研究においても、水蒸気処理による木材の化学変化についてのいくつかの報告がされているが(Hsu *et al.*, 1988, 岡本ら, 1994), 変形固定機構を考察するためには、さらに詳細な知見が望まれる。

本章では、180℃で水蒸気処理および熱処理した試料について化学分析および繊維方向の曲げ強度試験を行い、木材に与えた変形の固定機構について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 化学分析

吉野産スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don) の心材部(比重0.37)より作製した試料(繊維方向10mm, 放射方向20mm, 接線方向20mm)をエタノール・ベンゼン(1:2 v/v)混液で24時間ソックスレー抽出した。この脱脂処理により、2.9%重量が減少した。試料をオートクレーブに入れ、180℃の水蒸気雰囲気下で5~60分間加熱(水蒸気処理)した。

また、試料を恒温乾燥器に入れ、180℃の空气中で60~720分間加熱(熱処理)した。小型粉碎器(柴田科学株式会社製SCM-40A)を用いて調製した、60~80メッシュの木粉試料について、図-2.1に従い、灰分、Klasonリグニン、酸可溶性リグニン、α-セルロース、アルカリ抽出残渣、熱水抽出物をそれぞれ定量した。

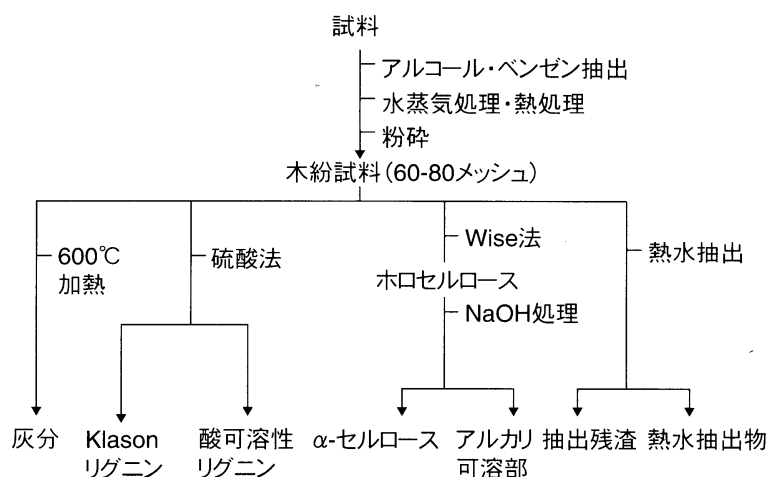


図-2.1 水蒸気処理および熱処理試料の化学分析

灰分：試料2gを600℃の電気炉(Yamato FO410型マッフル炉)で5時間加熱し、残渣より灰分量を求めた(JIS灰分定量方法M8812-1993)。

リグニン：木材中のリグニン成分として、Klasonリグニンと酸可溶性リグニンを定量した。試料1gに72%硫酸15mlを加え20℃で4時間放置後、蒸留水560mlを加え4時間煮沸し、ガラスフィルター(1G3)で吸引濾過し、Klasonリグニンを定量した(日本木材学会, 1989)。また、Klasonリグニン分析時の濾液について、205nm付近の最大吸収波長の吸光度を測定し、酸可溶性リグニンを定量した(日本木材学会, 1989)。なお、リグニンの吸光係数は110 L/g・cmとした(Musha *et al.*, 1974)。

ホロセルロース：定量法として、亜塩素酸塩法(Wise法)の改良法を用いた(前川ら 1983)。試料2gに0.2M酢酸緩衝液(PH5.0)80mlを加え、反応試薬として酢酸0.2mlと亜塩素酸ナトリウム0.6gを用い、70~80℃で加熱した。1時間おきに同量の反応試薬を追加して4時間反応させた。冷却後、ガラスフィルター(1G3)で吸引濾過した。得られたホロセルロース試料を用いて α -セルロースを定量した(日本木材学会, 1989)。試料1gに17.5%水酸化ナトリウム水溶液25mlを加え、20℃で4時間放置後、ガラス棒で5分間試料を押しつぶし均一に浸透させた後、21分間放置した。蒸留水25mlを加え1分間攪拌した後5分間放置し、ガラスフィルター(1G1)で吸引濾過した。再濾過後、残渣を蒸留水で5分間洗浄し、さらに40mlの10%酢酸水溶液、1Lの蒸留水の順に洗浄した。

また、試料2gに蒸留水100mlを加え3時間煮沸し、抽出率を算出した。抽出残渣および熱水抽出物について、SP-2330カラム(Sigma-Aldrich Corporation(Supelco)社製)を装着したガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所製GC-18)を用いて、アルジテートアセテート法による中性糖分析を行った(日本木材学会, 2000)。なお、加水分解の際の残存係数H、ピーク面積比kには、それぞれSeamanら(1954)、およびBorchardtら(1970)の値を用いて多糖の含有量を求めた。

分析条件は以下の通りである。カラム：内径0.25mm、長さ15mのキャピラリーカラム；充填剤：SP-2330；カラム温度：220℃；注入口温度：240℃；検出器温度：250℃；キャリアーガス：ヘリウム；流速：98kPa；検出器：水素炎イオン化検出器(FID)/N₂；感度：10²

2.2.2 力学測定

繊維飽和点付近に調湿した試料を、圧縮試験機内蔵のオートクレーブに入れ、90秒間で昇温させ、180℃の水蒸気雰囲気下で0~60分間水蒸気処理した。処理後直ちに荷重速度10mm/minで放射方向に50%圧縮(20mmから10mmに圧縮)し、その変形を5~60分間保持し、同時に応力緩和を測定した。なお、応力緩和測定終了時(測定開始5~60分後)の応力を残存応力とした。除荷後30秒間水蒸気雰囲気下で放置し、オートクレーブより取り出した。20℃の水を30分間減圧注入後さらに30分間煮沸処理し、変形の回復度を求めた。

また、全乾状態とした試料の応力緩和測定には、上下の圧縮面に熱板を備えた材料試験機(株式会社島津製作所製AG-5000E)を用いた。試料を熱板に挟み180秒間で昇温させ、180℃で60~720分間熱処理した。処理後直ちに荷重速度10mm/minで放射方向に50%圧縮し、得られた応力-ひずみ曲線より降伏値を求めた。変形を60~720分間保持し、同時に応力緩和を測定した。除荷後、20℃の水を30分間減圧注入後さらに30分間煮沸処理し、変形の回復度を求めた。

本実験ではさらに、繊維方向の曲げ強度試験を行い、曲げヤング率および曲げ破壊係数を求めた。繊維飽和点

付近に調湿した試料（繊維方向140mm，放射方向3mm，接線方向12mm）をオートクレーブに入れ，180℃の水蒸気雰囲気下で5～60分間加熱した。また，全乾状態とした試料を恒温乾燥器に入れ，180℃で60～720分間加熱した。これらの試料を20℃，相対湿度65%の雰囲気下で1週間以上調湿した。曲げ試験は，20℃，相対湿度65%の雰囲気下で，スパン80mm，荷重速度10mm/minで中央集中荷重により行い，曲げヤング率および曲げ破壊係数を求めた。

2.3 結果および考察

2.3.1 水蒸気処理および熱処理木材の化学変化

表-2.1に，水蒸気処理および熱処理された試料の構成成分の定量結果について，無処理全乾木材に対する重量割合として示す。無処理材の結果は，文献値と比べて（日本材料学会，1982，右田ら，1968a），リグニン量，ホロセルロース量が若干高く， α -セルロース量が若干低いが，両者はおおむね一致した。

表-2.1 180℃水蒸気処理および熱処理試料の化学成分の変化

処理時間 (min.)	灰分	Klason リグニン	酸可溶性 リグニン	ホロセル ロース	α -セルロース	アルカリ 可溶部	抽出残渣	熱水抽出物	重量損失
無処理	0.51	35.0	0.58	76.6	50.1	26.5	96.7	3.3	0
水蒸気処理									
5	0.48	36.0	0.53	68.1	49.3	18.8	92.7	5.8	1.5
10	0.43	35.8	0.55	63.4	45.0	18.4	91.6	6.1	2.3
20	0.43	35.2	0.59	62.5	45.7	16.8	88.9	8.0	3.1
30	0.48	34.2	0.55	59.0	44.9	14.1	86.9	8.5	4.6
60	0.46	34.8	0.58	52.3	40.4	11.9	83.5	8.9	7.6
熱処理									
60	0.50	35.3	0.47	73.8	46.2	27.6	95.6	3.5	0.9
180	0.52	35.1	0.76	71.7	39.1	32.6	94.7	3.9	1.4
360	0.61	35.4	1.36	68.9	30.4	38.5	94.3	4.1	1.6
540	0.58	35.9	1.59	66.3	13.4	52.9	92.2	4.2	3.6
720	0.48	35.7	1.85	64.1	1.9	62.2	90.3	5.0	4.7

無処理全乾試料に対する各構成成分の割合(%)を示す。

水蒸気処理についてみると，灰分量およびリグニン量については処理による著しい変化は認められなかった。ホロセルロース収率は，処理の初期に著しく減少し，その後も処理時間とともに減少した。これに対応してアルカリ可溶部の収率は初期に著しく減少し，その後も減少を続けたが，そのような初期の減少は α -セルロースでは認められなかった。熱水抽出量および重量損失は処理時間とともに増加し，60分間処理により熱水抽出量は5.6%，重量損失は7.6%増加した。高温の水蒸気に長時間さらされ湿潤状態にある試料では，熱水抽出部分だけでなく，重量損失部分にも木材構成成分の溶脱に由来する部分が多く含まれる可能性がある。

熱処理の結果については，60分間の水蒸気処理に対応する変形固定を行うには，720分間程度の時間が必要であることから，表-2.1には720分までの分析結果を示してある。灰分量およびKlasonリグニン量は処理によりほとんど変化しなかった。酸可溶性リグニン量は処理によりわずかに増加した。ホロセルロース量については，

720分後の収率低下量は12.5%であり、60分間水蒸気処理の場合の低下量24.3%に比べて1/2程度にとどまった。熱処理による α -セルロースの収率変化は興味深い。水蒸気処理の場合、60分間処理による α -セルロースの収率低下9.7%に対して、熱処理では60分間までは無処理と同様であるが、それ以後は時間とともに急激に低下し、720分間処理による α -セルロースの収率低下は48.2%に達した。一方、アルカリ可溶部収率は60分間まで無処理と同様であるが、それ以後は時間とともに急増した。このことは、180℃程度の熱処理ではセルロースはわずかにしか熱分解しないが、分子鎖切断により低重合度のものに崩壊し、 α -セルロースとして検出できなくなると考えられた(Dwianto 1996)。熱水抽出量は、水蒸気処理の場合と異なり、720分間処理による増加量は1.5%にとどまった。重量損失量は処理時間とともに増加するが、720分間での値は60分間水蒸気処理の1/2程度であった。

上に示すような水蒸気処理、熱処理に伴うホロセルロースおよび熱水抽出物の収率変化について、その内容をさらに検討するため、100℃で3時間熱水抽出処理を経た抽出残渣および熱水抽出物について中性糖分析を行った。表-2.2および2.3に、それぞれ水蒸気処理および熱処理についての結果を無処理全乾木材に対する重量割合として示す。

表-2.2 180℃水蒸気処理した試料の構成糖の変化

処理時間 (min.)	収率	糖の総量	ラムノース	アラビノース	キシロース	マンノース	ラクトース	グルコース
抽出残渣								
無処理	96.7	53.47	0.12	0.56	3.72	6.28	1.10	41.69
5	92.7	51.44	0.06	0.27	2.73	6.23	1.02	41.14
10	91.6	49.51	0.04	0.13	2.14	5.84	0.85	40.52
20	88.9	49.93	0.02	0.11	2.68	5.38	0.71	41.03
30	86.9	47.43	—	0.06	2.09	4.41	0.46	40.41
60	83.5	44.06	—	0.05	1.39	3.07	0.23	39.33
熱水抽出物								
無処理	3.3	0.49	0.05	0.15	0.04	0.07	0.11	0.07
5	5.8	1.95	0.10	0.35	0.60	0.43	0.30	0.17
10	6.1	1.67	0.07	0.22	0.54	0.45	0.22	0.16
20	8.0	2.89	0.07	0.38	0.89	0.83	0.39	0.33
30	8.5	2.91	0.10	0.25	0.91	0.91	0.39	0.35
60	8.9	2.61	0.06	0.13	0.64	1.08	0.32	0.37

無処理全乾試料に対する各構成成分の割合 (%) を示す。

表-2.3 180℃熱処理した試料の構成糖の変化

処理時間 (min.)	収率	糖の総量	ラムノース	アラビノース	キシロース	マンノース	ラクトース	グルコース
抽出残渣								
無処理	96.7	53.47	0.12	0.56	3.72	6.28	1.10	41.69
60	95.6	52.79	0.15	0.65	3.62	5.57	1.13	41.66
180	94.7	55.12	0.12	0.87	4.14	6.10	1.08	42.81
360	94.3	53.22	0.02	0.17	2.36	5.19	0.62	44.85
540	92.2	46.60	0.13	0.58	2.95	4.94	0.97	37.03
720	90.3	49.84	0.06	0.35	3.18	5.05	0.98	40.21
熱水抽出物								
無処理	3.3	0.49	0.05	0.15	0.04	0.07	0.11	0.07
60	3.5	0.18	0.02	0.07	0.01	0.03	0.03	0.03
180	3.9	0.42	0.02	0.12	0.04	0.12	0.06	0.06
360	4.1	0.40	0.02	0.13	0.05	0.10	0.05	0.05
540	4.2	0.31	0.02	0.08	0.03	0.07	0.04	0.06
720	5.0	0.69	0.04	0.17	0.09	0.21	0.08	0.10

無処理全乾試料に対する各構成成分の割合 (%) を示す。

水蒸気処理についてみると、抽出残渣中で測定された糖全体の減少量は60分間処理の場合9.4%であり、その中でマンノース、キシロースおよびグルコースの減少量は大きくそれぞれ3.2、2.3、2.4%であった。このうち、グルコースはヘミセルロースとセルロースの両方に由来する可能性がある。しかし、抽出残渣中に約40%と多量に存在するにもかかわらず、減少量はマンノースやキシロースと同程度であり、ヘミセルロース(グルコマンナンやグルクロノキシラン)由来の割合程度であることから、減少したほぼすべてのグルコースはヘミセルロース中のものと考えられた。一方、熱水抽出物に含まれる構成糖の処理時間による増加の傾向をみると、マンノース、キシロース、グルコースの増加が大きく、抽出残渣中のそれらの減少傾向と良く対応していた。しかし、増加量は60分間処理でも2.1%程度であり、抽出残渣中の糖の減少量と比べて少なかった。これは、熱水抽出以前、即ち、水蒸気処理過程で溶脱する部分が多いことを反映していると考えられた。以上の結果から、本実験での180℃、60分間までの水蒸気処理による重量損失やホロセルロース収率の低下は、主にヘミセルロースの熱分解によると考えられた。

熱処理の場合には構成成分変化について以下のような報告がある。Stamm(1964)は、各木材構成成分単体について、220℃での熱処理による重量損失を検討し、ヘミセルロースでは2時間で23.7%の重量損失となるが、 α -セルロースでは16時間で13.9%に留まり、リグニンでは4.2%しか減成しないことを報告している。栗山らは、木材構成成分の熱分解が顕著となる温度は、昇温速度20℃/hourの場合、ヘミセルロース、セルロース、リグニンについて、それぞれ250、300、400℃付近であり、200℃付近からヘミセルロースの減成が始まることを示している(右田ら,1968b)。青木ら(1980)は、熱軟化試験により、昇温速度1℃/minの場合、マンナンでは180℃付近から熱分解を示す低温側テールが現れるが、セルロースでは250℃以上であることを示している。

本実験で行われた180℃、720分間まで熱処理による重量損失やホロセルロース収率の低下は、水蒸気処理の場合と同様に、主にヘミセルロースの熱分解によると考えられた。

しかし、表-2.3に示すようにその内容は水蒸気処理の場合と異なった。抽出残渣中のキシロース、マンノース、ガラクトースがわずかに減少するが、他の3種の糖にそのような傾向は認められなかった。これに対応して、熱水抽出物に含まれる構成糖の量は、処理によりほとんど増加しなかった。これらの結果より、熱処理では水蒸気処理の場合と異なり、水で溶脱するほど低分子化したヘミセルロースは少なく、このことが、上で述べたように熱水抽出物量が水蒸気処理の場合に比べて僅少となった理由と考えられた。

2.3.2 水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係

1. 水蒸気処理過程における木材の応力緩和で、スギ材について、水蒸気処理による横圧縮変形固定と同時に、その過程における応力緩和を測定した。その結果、同じ残存応力を示す処理では、処理時間や温度が異なっても同じ回復度を与え、残存応力と回復度の関係は、処理時間や温度によらず1本の曲線として表されることを明らかにした。図-2.2には、180℃、0、5、10、20、30および60分処理での残存応力-回復度関係の曲線上の位置をプロットしている。回復度1~0.65の範囲では、残存応力の低下とともに回復度が急激に低下した。回復度0.65~0.2の範囲では、応力低下がわずかであるにもかかわらず、回復度が大きく低下した。回復度0.2以下の範囲では、応力は回復度の減少に伴って急減し、回復度0付近では残存応力も0に近づいた。前章では、回復度1~0.65の領域での回復度低下に寄与する因子の一つとして、木材構成成分の分解による内部応力の解放を推定してきた。また、回復度0.65~0.2の領域では木材構成成分の分解とは異なる構造変化、すなわち分子間架橋やセルロース結晶化度の増加などが生じると考えられ、回復度0.2以下の領域では、再び木材構成成分の分解が生じると推定してきた。

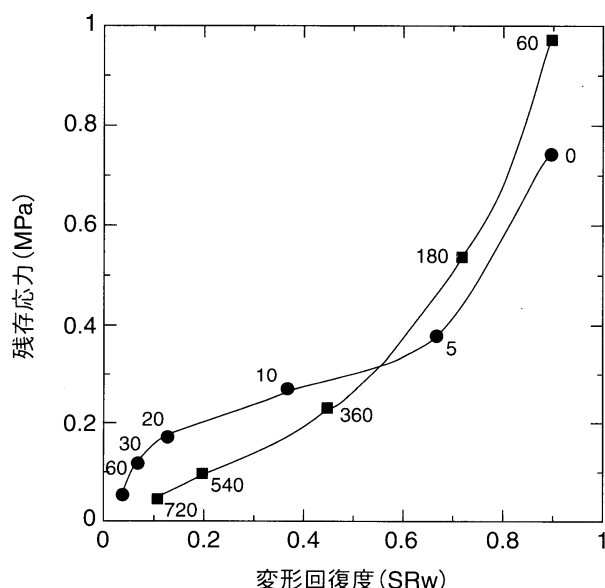


図-2.2 180℃水蒸気処理および熱処理試料の残存応力と変形回復度(SRw)との関係

図中の0~720は処理時間(min.)を示す。

180℃、5分間までの水蒸気処理は、回復度1~0.65に対応し、この領域での回復度低下に寄与する因子として、木材構成成分の分解による内部応力の解放を推定してきた。水蒸気処理木材に関する前節の分析結果より、そのような構成成分分子としてヘミセルロースが挙げられる。Hsuら(1988)は、ロジポールパインを200℃、4分間水蒸気処理すると、キシラン、マンナン、ガラクトンは減少するが、セルロース量やリグニン量はほとんど変化しないことを報告している。水蒸気処理により木質材料の圧縮加工性が向上することについては、ヘミセルロースの部分的な加水分解による内部応力の減少がその要因であると述べている。また、岡本ら(1994)は、MDFを180℃、5分間水蒸気処理すると、ヘミセルロース量と α -セルロース量が減少することを報告しており、MDFの強度低下は、ヘミセルロースを主とした多糖成分の低分子化によるところが大きいと推測している。一方、Itoら(1998b)は、ハリギリ材を180℃、8分間水蒸気処理することにより、圧縮変形した試料が圧縮前の寸法に回復しないことを報告している。その機構については、セルロース結晶部分の部分的な加水分解による内部応力の解放によると述べており、さらに、加水分解物の再配列が変形の保持に寄与していると推測している。一方で、ヘミセルロースやリグニンは変形固定に関与しないであろうと述べている。しかし、180℃、8分間水蒸気処理したハリギリ材の煮沸やジオキサン抽出処理による重量減少率はあわせて12.6%となることを報告しており、水蒸気処理による木材構成成分の低分子化や溶脱による内部応力除去の可能性は無視できないと考えられる。

表-2.4に、処理による降伏値および曲げ破壊係数の変化を示す。また、図-2.3(a)に、180℃での水蒸気処理試料より得たアルカリ可溶部収率、 α -セルロース収率、処理過程での圧縮応力緩和曲線、回復度、降伏値および曲げ破壊係数を示す。図-2.3(a)で、回復度以外は初期値を1として規格化している。また、抽出残渣中に含まれるグルコース以外の糖の総和についての収率変化も示してある。

表-2.4 180℃水蒸気処理および熱処理試料の力学的性質

処理時間 (min.)	圧縮試験* 降伏値 (MPa)	曲げ試験** 曲げヤング率 (GPa)	曲げ試験** 曲げ破壊係数 (MPa)	含水率 (%)
無処理	—	8.89	72.1	13.3
水蒸気処理				
0	0.23	—	—	—
5	0.20	7.54	61.4	12.4
10	0.16	7.93	64.3	12.3
20	0.16	7.32	57.9	11.7
30	0.16	7.99	61.4	11.8
60	0.15	7.90	53.8	11.3
熱処理				
0	2.2	—	—	—
60	2.5	8.76	85.9	8.0
180	2.6	9.93	84.4	7.8
360	2.2	9.74	75.7	7.1
540	2.2	7.57	54.2	6.7
720	2.2	9.01	64.1	6.8

*放射方向に圧縮変形して測定

**20℃, 相対湿度 65% にて測定

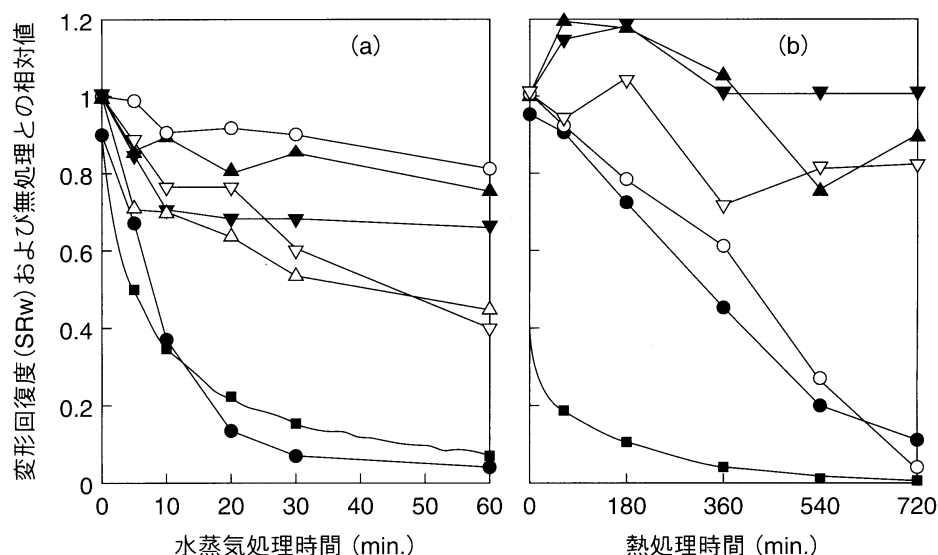


図-2.3 180℃水蒸気処理(図a)および熱処理(図b)による化学成分および力学的性質の変化

●：変形回復度(SRW)；▲：曲げ破壊係数；▼：降伏値；■：残存応力；○：α-セルロース収率；△：アルカリ可溶部収率；▽：糖の収率(ラムノース, アラビノース, キシロース, マンノース, ガラクトースの総和). 変形回復度以外の値は無処理試料との相対値を示す。残存応力は180℃圧縮応力緩和測定時の値。熱処理試料のアルカリ可溶部収率は省略した。

図-2.3(a)で、α-セルロース収率の変化は少ないが、アルカリ可溶部収率は大きく変化することが示された。アルカリ可溶部収率の変化をみると、最初の10分間で急激に低下しており、糖の総和の減少量とよく対応している。この範囲の処理で回復度や残存応力は初期値の40%以下となり、降伏値や曲げ破壊係数も低下することが示された。このように、処理時間0～10分間の範囲では、降伏値、曲げ破壊係数、残存応力、回復度の低下傾向がアルカリ可溶部収率の低下と対応することから、この範囲でヘミセルロース鎖の切断による内部応力低下が回復度低下の主因と推定された。処理時間10～30分間の範囲ではヘミセルロース収率はさらに低下を続け、回復度も低下するが、降伏値は一定値に留まった。残存応力-回復度関係についても同様のことが観察され、180℃、5～20分間に対応する回復度領域では、残存応力低下がわずかであるにもかかわらず回復度が大きく低下することが示された。降伏値と残存応力の間の時間範囲のずれは、降伏値が瞬間応答であるに対して、残存応力が所定時間経過後の応答であることによる。降伏値や応力低下を伴わない回復度低下は、分子鎖の切断では説明できず、このような回復度低下を引き起こすためには、分子間架橋や結晶化度の増加等が新たに生成することが考えられた。化学分析の結果、最初の10分間でアルカリ可溶部収率は26.5%から18.4%まで低下し、上に述べたように、それらの多くが溶脱することから推定して、相当量のヘミセルロース鎖が所定の存在部位から消失すると考えられた。そのため、この時間付近で、ヘミセルロース鎖の消失にともない、セルロース鎖とリグニンが接触し、リグニンリッチの構造が生成されると推測された。

図-2.3(a)で、20分間の処理で試料の回復度は0.1程度となり、与えた変形は大部分固定されることが示された。さらに処理を続けると、60分後の回復度はさらに低下し、0.04になった。これに対応して残存応力や降伏

値もこの範囲で低下した。図-2.2に示す残存応力-回復度曲線より、処理時間20~60分間の範囲について、応力低下に応じて回復度が低下し、60分後の応力と回復度はともに0に近づいた。これらのことから、この範囲では木材構成成分の分解による内部応力解放が再び固定の主因となると推定された。表-2.1をみると、処理時間20分から60分までの40分間にアルカリ可溶部収率は4.9%減少し、 α -セルロースは5.3%減少しており、この範囲では再び木材構成成分の分解による内部応力解放が変形固定の主因になると考えられた。60分間の水蒸気処理によりセルロース鎖が一部切断され、ヘミセルロースの大部分が熱分解し、さらに細胞壁の圧縮変形を受けた部分でマクロな破壊が生じ、与えた変形が固定されることが推定された。

2.3.3 熱処理木材の化学変化と力学的性質の関係

熱処理に関して、表-2.1でアルカリ可溶部収率が無処理での値を超えて、時間とともに急増した理由は、 α -セルロースの重合度が低下し、アルカリ可溶となり、その部分がヘミセルロースに加えてアルカリ可溶部として算定されたためであろう。図-2.3 (b)に、抽出残渣中に含まれるグルコース以外の糖の総和についての収率変化を示す。図-2.3(a)より、水蒸気処理の場合、糖の総和の収率変化はアルカリ可溶部収率のそれとよく対応していた。熱処理の場合についても、糖の総和の変化をヘミセルロース収率の変化とみなすと、図-2.3(b)より、720分間処理での糖の総和の収率低下(19%)は、60分間水蒸気処理のそれ(60%)の1/3程度であること、収率として算出されないほど重合度低下した部分でも、熱水で抽出されるほどに低分子化していないことから、本実験の範囲での熱処理の場合には、ヘミセルロース鎖は水蒸気処理の場合と異なり、壁内の所定の存在部位に相当量残存すると考えられた。

図-2.3(b)には、180℃での熱処理試料より得た α -セルロース収率、処理過程での圧縮応力緩和曲線、回復度、降伏値および曲げ破壊係数をあわせて示す。図-2.3(b)で、回復度以外は初期値を1として規格化してある。水蒸気処理の場合は、図-2.3(a)で示されたように回復度と残存応力は類似していた。しかし、熱処理ではそれらは大きく異なり、たとえば、360分間処理で残存応力は0.1に低下するのに対して、回復度は0.75程度の高い値を示した。熱処理の場合、両者が同時に測定されたものではなく、残存応力が熱処理終了時の緩和応力であるのに対して、回復度は、除荷後なお変形回復が抑制されている試料を煮沸して求めた。このため両者の関係は比例せず、残存応力は煮沸時の値より相当に低く評価されていると考えられた。

図-2.3(b)で、 α -セルロースは回復度と同様の大きな低下を示し、両者のプロットは本実験での処理時間範囲にわたりほぼ一致することから、熱処理での固定には α -セルロースの影響が最も大きいと推定された。表-2.4より、熱処理後の試料の含水率は6.8~8.0%と無処理材(13.3%)より低下するため、強度が高くなることを考慮する必要があるが、図-2.3(b)で、降伏値や曲げ破壊係数は、 α -セルロースの減少にも関わらず720分間処理後でもほとんど低下しなかった。

以上の結果から、熱処理の場合、セルロースミクロフィブリルを構成する個々のセルロース分子鎖が、 α -セルロースとして検出されない程度まで切断されることにより、大きな応力緩和を生じさせ、変形の回復を抑制すると考えられた。さらに、壁内の所定の部位に相当量残存しているヘミセルロースとセルロースとの間に疎水結合が生じ、セルロースミクロフィブリルの弾性回復力を拘束し、変形状態を保持すると同時に、セルロースミクロフィブリルの強度を保持すると推測された。

ところで、さらに高温で熱処理した場合、例えば200℃で720分間処理の場合、降伏値を測定すると0.9MPaと

なり、無処理試料(1.6MPa)の1/2程度まで低下した。この場合には、強度が低下するまでにセルロースマイクロフィブリルが大きなダメージを受けていると考えられた。

2.4 結論

180℃で水蒸気処理および熱処理した木材の化学分析と曲げ強度試験を行った。水蒸気処理では、処理時間とともにアルカリ可溶部収率が減少し、重量損失および熱水抽出物量が増加した。熱水抽出物および抽出残渣についての中性糖分析の結果から、処理によりヘミセルロースが低分子化し、処理過程および熱水抽出で相当量溶脱することが分かった。

降伏値、曲げ破壊係数および回復度は処理時間とともに低下し、それらの低下傾向はヘミセルロースの減少傾向とよく一致した。これらの結果より、水蒸気処理によるヘミセルロースの分解や溶脱が内部応力の解放をもたらすと考えられた。さらに、セルロースとリグニンによるリグニンリッチの構造が生成し、変形固定することが推測された。一方、熱処理では処理によるアルカリ可溶物量の増加と、 α -セルロース量の減少がみられた。降伏値や曲げ破壊係数の顕著な低下は認められなかったが、回復度は処理時間とともに低下し、その低下傾向は α -セルロース量の減少傾向と一致した。熱処理の場合は、セルロースの熱分解が木材の内部応力の解放や変形復元力の低下をもたらすと考えられた。

3 水蒸気処理によるセルロース系繊維の変形固定機構

3.1 緒言

1. 水蒸気処理過程における木材の応力緩和では、水蒸気処理過程における圧縮応力緩和測定および、煮沸による変形回復度測定の結果より、変形固定に寄与する因子として、木材構成成分の分解による場合と、分子間架橋やセルロース結晶部分の増加などの生成による場合とが示された。木材セルロースは、木綿糸と同じセルロースIの結晶形を持ち、水蒸気処理により、結晶化度や結晶面間隔の規則性が増加することが知られている。例えば、230℃、16分間程度での水蒸気処理により結晶化度は大きく上昇することが報告されている(Tanahashi *et al.*, 1989)。さらに、セルロースIIの結晶形を持つレーヨン糸について、水蒸気処理により与えた変形が固定されることから、セルロース結晶化度の増加が木材の変形固定の主因であるとの報告もある(棚橋ら,1991, 棚橋,2001)。

本章では、水蒸気処理による木材の固定にセルロース部分が寄与するかどうか検証するために、セルロース系繊維(木綿糸やレーヨン糸)について水蒸気処理し、形状変化や結晶化度測定によりそれらの変形固定機構について検討する。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材料および処理条件

木綿40番単糸および、木綿40番単糸とほぼ同じ太さのビスコースレーヨン糸(岐セン株式会社より提供)を供試材料とした。これらをそれぞれ5本撚りあわせ、直径約6mmのガラス棒に間隔を密にして一定方向に巻き付け(図-3.1)、オートクレーブ中で190℃、20分間水蒸気処理した。また、試料をデシケータにパラホルムアルデヒド、二酸化イオウとともに封入後、120℃に加熱し、減圧下で24時間ホルマール化処理した。使用したデシケータの容積は4.5Lであり、完全に気化したときのホルムアルデヒド濃度および二酸化イオウ濃度は、それぞれ0.0286mol/L、0.0051mol/Lであった。

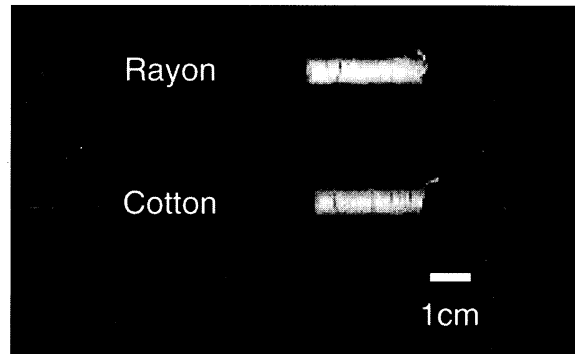


図-3.1 ガラス棒に巻いた状態の木綿糸およびレーヨン糸
ガラス棒の直径は約6mm

3.2.2 形状の観察

処理後、試料をガラス棒よりほどいた。らせん状に変形された試料を水中に浸せきし、5分間静置した後、形状を観察した。その後、試料に与えられた変形を解除するため、試料を直線状に伸ばした状態で、沸騰水中あるいはDMSO中に30分間浸せきし、引き続いて、105℃のオーブン中で30分間乾燥し、直線状とした。試料を再度水に浸せきし、5分間静置した後、形状を観察した。

3.2.3 相対結晶化度測定

レーヨン糸から42~80メッシュの試料を作成し、190℃で20分間水蒸気処理後、数日間風乾した。各0.3gの試料を真空中で20分間圧縮(20MPa)することにより、直径20mm、厚さ1.0mmのペレット状のランダム配向試料を作製し、X線により相対結晶化度の測定に供した。また、水蒸気処理した木綿糸およびレーヨン糸を図-3.2に示すホルダーに間隔を密にして一定方向に巻き付け、X線によりセルロースの配向度と配列度を測定した。X線回折には、理学電機製ultraX 18HFを用いた。測定条件を表-3.1にそれぞれ示す。対称透過法により $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ の範囲を水平走査法で測定した。試料の相対結晶化度(Cr)は、得られた回折強度曲線の $5^\circ \sim 30^\circ$ の範囲について、Jayme(1964)の方法に準じて面積法により5検体の平均値を算出した。また、らせん状に巻いた試料を 2° のステップで β 回転させ、各ポイントにつき 2θ スキニングを行った。各回折の指数付けは、P2: Second Settingの格子系に基づいて表示した(Henry *et al.*, 1969)。

さらに、次式に従い、ハーマンズの配向係数Fを求めた。

$$F = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$$

なお、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ は、各結晶面の逆格子ベクトルの繊維方向に対する方向余弦の自乗平均値である。それぞれの結晶面に対するFについて、正三角形座標上にプロットした。

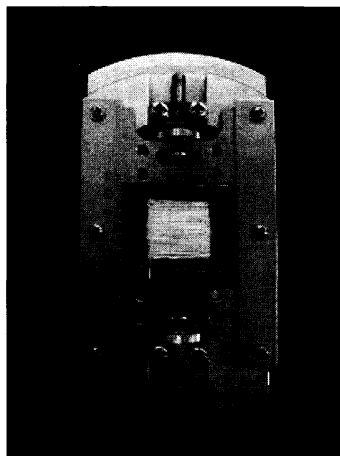


図-3.2 X線回折測定に用いた試料ホルダー

表-3.1 X線回折の測定条件

	相対結晶化度測定	配向測定
ターゲット	Cu	Cu
フィルター	Ni	Ni
波長 (Å)	1.54178	1.54178
電圧	30kV	40kV
電流	200mA	300mA
発散スリット (D.S.)	1/2degree	1/2degree
受光スリット (R.S.)	1mm × 1mm	0.3mm × 4mm
散乱スリット (S.S.)	1/2degree	1/2degree
走査速度	1degree/min.(2 θ)	1degree/min.(2 θ)
フルスケール	3500cps	7000cps

3.3 結果および考察

3.3.1 木綿糸の変形固定機構

水蒸気処理した木綿糸とレーヨン糸について、乾燥後にガラス棒よりほどいた時の自然形状を図-3.3(a)に示す。ガラス棒に巻いた時の単位ガラス棒長さ当たりのらせん巻き数やらせん曲率(図-3.1)と比べるとそれらは低下しているが、両者とも、おおむねガラス棒に巻いた時のらせん形状を保持していた。木材に圧縮変形を与えた状態で、木綿糸やレーヨン糸について本論文で用いられた条件で水蒸気処理すると、与えた変形は煮沸等でほとんど回復しなかった。木材での固定が主にセルロース部分での変形固定構造の生成によるものであるならば、水蒸気処理によりセルロース繊維(木綿糸やレーヨン糸)に与えられた変形は、水への浸せき程度では回復しないはずである。図-3.3(a)に示した試料を5分間水に浸せきしたときの水中での自然形状を図-3.3(b)に示す。

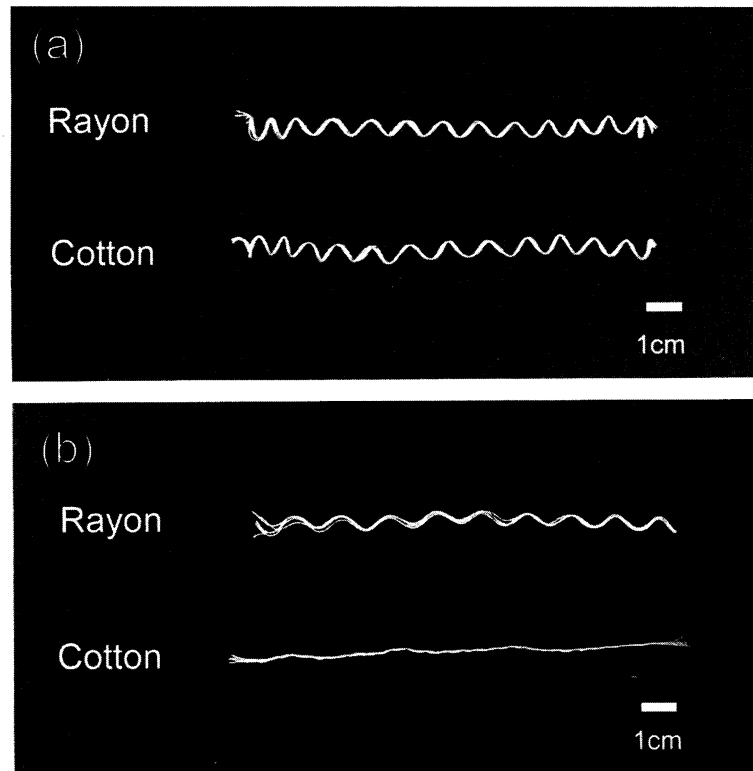


図-3.3 190℃, 20分間水蒸気処理した木綿糸とレーヨン糸
(a)処理後ガラス棒よりほどいた状態, (b)水中浸せき時

レーヨン糸について見ると、水中浸せきにより、乾燥状態の場合(a)と比べてらせん密度が若干低下したが、おおむねその形状は保持された。棚橋ら(1991, 2001)は、水蒸気処理により木材に与えられた変形の永久固定の主因は、セルロースの形状記憶によるとしている。レーヨン糸に関する我々の結果は、彼らの主張を支持するようにみえる。しかし、同じセルロース系繊維であっても、木綿糸についてはこれと異なる。

図-3.3(b)で、木綿糸では、水中浸せきにより、らせん形状は消失し、水蒸気処理前の形状すなわち直線状に復帰することに注意すべきであろう。セルロース系繊維について、変形を与えた状態で乾燥すると、水分子の離脱に伴ってミクロフィブリル表面の隣接するセルロース分子鎖間や分子内に水素結合が形成されるため、ミクロフィブリルが変形した状態で固定される、いわゆるドライイングセットが生じる。木綿糸では、水中浸せきだけで、乾燥試料について認められたらせん形状が消失し、直線状となったことから、乾燥状態におけるらせん形状の保持は、ドライイングセットの形成によると考えられる。同じセルロース系繊維であるレーヨン糸でも、当然、上記のドライイングセットが生じているであろう。

しかし、レーヨン糸では、乾燥状態だけでなく、水中浸せき後もらせん形状が保持されることから、上記のドライイングセットとは異なる変形固定機構が働いていると考えられた。そのような保持機構として、セルロース結晶化度の増加や分子鎖間架橋などの生成が考えられた。架橋生成の例として、気相ホルマール化処理が挙げられ、この処理により、木材では高い回復抑制効果が、セルロース系繊維については形状記憶効果が知られている(日本木材学会, 1991)。

木綿糸とレーヨン糸について、上と同様にガラス棒に巻いてらせん状となし、その状態で水蒸気処理のかわりにホルマール化処理し、ガラス棒よりほどいた時の自然形状を図-3.4(a)に示す。木綿糸、レーヨン糸ともに、らせん形を保持しており、木綿糸のほうがレーヨン糸よりも単位長さあたりのらせん巻き数や、らせんの直径が大きいことがわかる。これらを水中浸せきした状態での自然形状を図-3.4(b)に示す。両者ともにらせん形を保持していて、木綿糸の方がより処理直後のらせん形状を維持しているように見え、木綿糸でのらせん解除の傾向は認められない。このように、分子間架橋のような分子レベルでの変形固定構造が生成している場合には、ドラインセットの解除後も水中浸せき程度の処理では、らせん形状が消失することはない。水蒸気処理した木綿糸の場合、水中浸せき後にドラインセットが解除され、らせん形状が消失し直線状に復帰することから、架橋生成やセルロース結晶化度の増加の可能性は低いと考えられる。

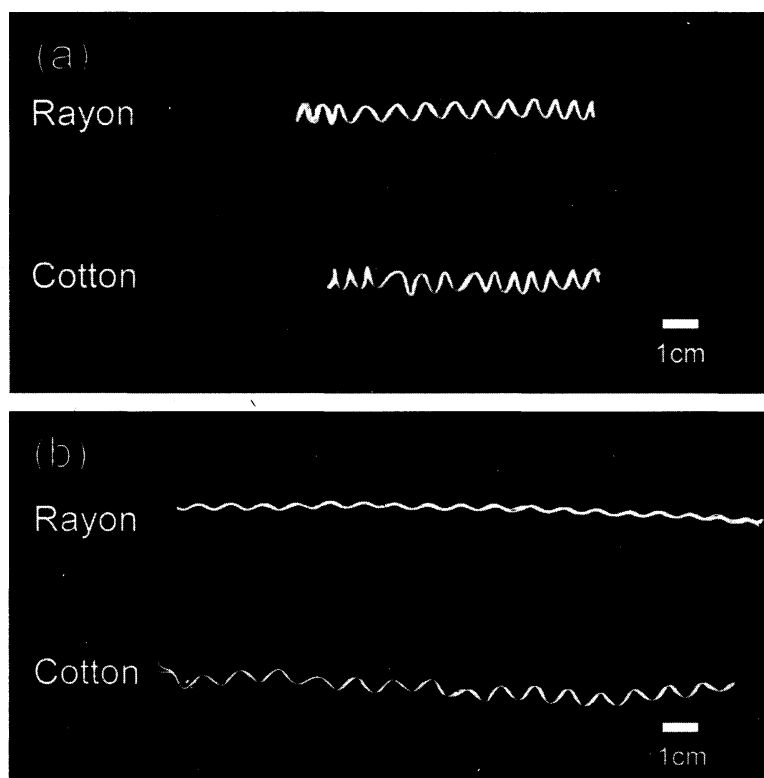


図-3.4 ホルマール化処理した木綿糸とレーヨン糸

(a)処理後ガラス棒よりほどいた状態, (b)水中浸せき時

木材セルロースは、木綿糸と同じセルロースIの結晶形を持ち、水蒸気処理により、結晶化度や結晶面間隔の規則性が増加することが知られている。例えば、230℃、16分間程度での水蒸気処理により結晶化度は大きく上昇することが報告されている(Tanahashi,1989)。しかし、我々が先に行った木材のX線回折の結果によると、170℃、10分から200℃、20分の範囲における水蒸気処理では、結晶化度や結晶面間隔の規則性の増加はほとんど認められなかった(Dwianto,1996)。図-3.5に木綿糸粉末試料の水蒸気処理前後のX線回折図を示す。結晶化度はそれぞれ58.3%と62.1%であり、水蒸気処理により結晶化度の増加はわずかにしか認められなかった。さらに、

木綿糸について繊維方向に対し直交した面内でスキニングしたところ、図-3.6に示されるように水蒸気処理前後で回折図に変化は認められなかった。セルロースIの場合、 $I\alpha$ 型から $I\beta$ 型への結晶型の転移を生じ、それが固定に関係する可能性が示唆されているが、木材や木綿糸のセルロースは元々 $I\beta$ リッチであること(VanderHart *et al.*, 1984, Newman 1994)、バロニアセルロースを用いての転移の観察で、260℃程度の高温処理でのみ $I\alpha$ 型から $I\beta$ 型へ転移することなどから(Horii *et al.*, 1987)、木材や木綿糸について、160~200℃で水蒸気処理しても、このような転移が生じる可能性は少ないと考えられた。以上のことから、木材の変形固定に対するセルロース自体の寄与は少ないと判断された。

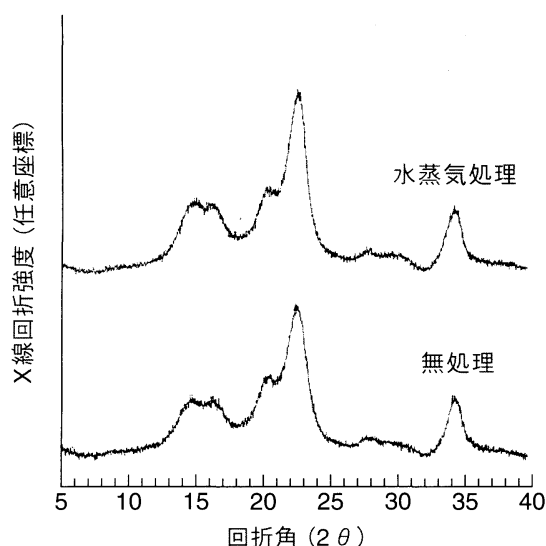


図-3.5 木綿糸ランダム配向試料のX線回折図

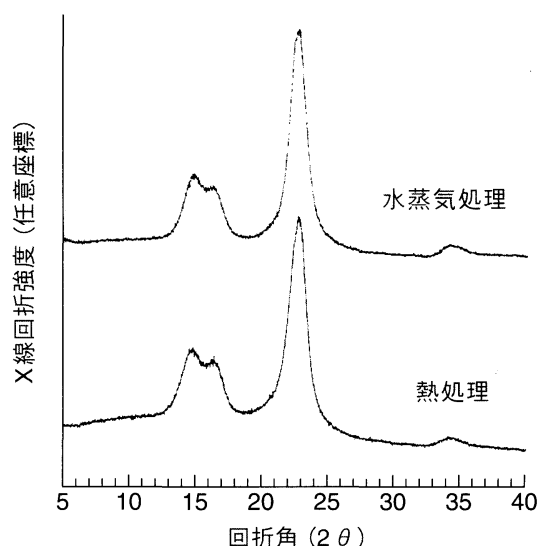
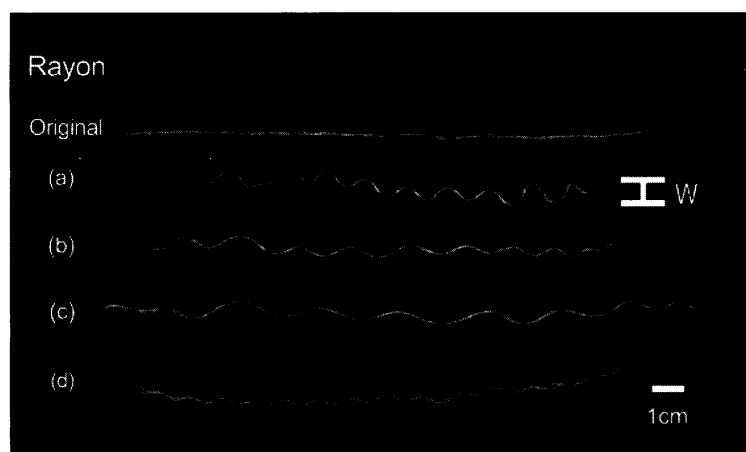


図-3.6 水平走査法による木綿糸のX線回折図

3.3.2 レーヨン糸の変形固定機構

水蒸気処理したレーヨン糸の場合、木綿糸とは異なり、水中浸せき後もらせん形状が消失することはなかった(図-3.3(b))。しかし、らせん変形が190℃という高温、湿潤条件で与えられているため、室温での水中浸せきでは回復が不十分である可能性もある。実際、上と同じ条件で水蒸気処理し、圧縮変形を固定した木材の場合、その変形は水中浸せきだけでは回復不十分であったが、煮沸によりさらに回復した。レーヨン糸について、煮沸後の自然形状を図-3.7(a)に示す。煮沸後の試料は、水中浸せき時の場合と同様に、らせん形状を保持した。このらせん形状が永久的なものであるかを確かめるために、試料を引張して強制的に直線状として煮沸し、直後に乾燥した。このとき乾燥試料はらせん形状に復帰することなく直線形状を保持した。しかし、同じ試料を水中浸せきすると、直線形状は保持されず、当初のらせん形状に復帰した(図-3.7(b))。



図－3.7 水蒸気処理およびホルマール化処理されたレーヨン糸

Original:無処理, (a)水蒸気処理後煮沸した試料, (b)水蒸気処理後煮沸し直線状としたもの, (c)水蒸気処理後DMSO浸せき処理し直線状としたもの, (d)ホルマール化処理後煮沸し直線状としたもの。図中のWは試料の幅(表－3.2 参照)を示す。

レーヨン糸を120～190℃で水蒸気処理し、煮沸後の自然形状および、直線状としたときの試料の幅を測定した結果を表－3.2に示す。水蒸気処理温度が高いほど、煮沸後の試料の幅が大きくなることが示された。190℃処理の場合、2分間の処理で変形は固定された。また、煮沸による変形固定を試みたが、ガラス棒より取り出し煮沸すると試料の幅が1mmとなり、変形は固定されなかった。以上の結果から、水蒸気処理温度が高いほど、レーヨン糸の変形固定の程度は大きくなることがわかる。試料を引張して強制的に直線状とした後も、水中浸せきするとらせん形状に復帰することから、レーヨン糸の乾燥に伴う直線形状の保持が、木綿糸の場合と同様にドラインゲットによることを示すとともに、それが消失してらせん形状が保持されるような変形固定機構が生じていることを意味している。

表－3.2 水蒸気処理したレーヨン糸の幅(mm)の変化

処理温度(℃)	煮沸時	120	130	140	150	160	170	180	190	190
処理時間(min.)	20	20	20	20	20	20	20	20	2	20
煮沸後	1	2	2	2	3	3	4	6	6	6
直線状とした後水中浸せき	1	1	2	2	2	3	4	4	4	4

試料を巻いたガラス棒の幅は6mm

木材について、変形固定機構が生じると考えられる温度、時間で水蒸気処理された場合の煮沸による回復度は低い。このとき水蒸気処理により形成された変形固定機構が架橋や結晶化に起因するものであれば、DMSO等の高い膨潤能をもつ液体に浸せきしても、変形が大きく回復しないと推定される。木材についての類推から、水蒸気処理したレーヨン糸についてもDMSO浸せき処理を試みた。

DMSO分子はセルロース結晶内に侵入できない。DMSOでらせん形状が解除されるならば、水蒸気処理によ

り、セルロース非結晶部分に何らかの疎水性凝集構造が形成していて、それがDMSOの侵入を受けて解除されるという可能性もある。そこで、上の煮沸の場合と同様に、なるべくらせん形状を保持しにくい条件、すなわち、引張下でDMSOに浸せき後、水洗し、乾燥して直線状試料を得た。この試料を水に浸せきしても直線形状は保持されず、らせん形状が回復した(図-3.7(c))。ちなみに、架橋生成により永久固定されているホルマール化レーヨン糸について上と同様に、引張下で煮沸やDMSO浸せきを試み、乾燥して直線形状となした後、水中浸せきすると、水蒸気処理の場合と同様に、らせん形状が保持された(図-3.7(d))。ホルマール化処理で生じる架橋が水蒸気処理でも生じるならば、それはレーヨン糸についてだけでなく木綿糸についても生じ、両者ともらせん形状が保持されるはずである。実際、木綿糸、レーヨン糸ともに水素結合の形成による架橋で一時的に、また、ホルマール化処理によるメチレンエーテル結合による架橋で永久的に固定され、レーヨン糸のみ生じる架橋機構は考えにくい。これらのことより、水蒸気処理したレーヨン糸について、疎水性凝集構造の生成の可能性は低いと考えられる。

これに関連して、棚橋ら(1991)は、レーヨン糸の筒編みニットを水蒸気処理し、無処理ニットとともに解編して水中浸せきし、クリンプの形状の固定を調べたところ、無処理ニットの解編糸条ではクリンプは消失したが、190℃で2分間水蒸気処理した試料のクリンプ形状は完全に固定されたこと、これを湿潤下で外力を加えて伸張し乾燥すると、いったんはクリンプが消失するものの、再度水中浸せきすると元のクリンプ形状が回復したことを報告している。また、布地について、折り目のパーマメントセットや寸法安定性について試験したところ、いずれも水蒸気処理により固定されたことを報告しており(棚橋ら,1992)、我々の結果と良く一致している。棚橋ら(1992)は、セルロース繊維が水蒸気処理により形状固定される理由として、セルロースが非晶領域で一部溶解し、部分的に加水分解され、セルロース分子中の残留応力が除去され、変形した状態で結晶領域へと熱再配列すると推察している。

セルロースIIの場合について、図-3.8にレーヨン粉末試料の水蒸気処理前後のX線回折図を示す。結晶化度はそれぞれ60.6%と53.6%でありわずかに減少するが、処理前には(10 $\bar{1}$)ピークのショルダーとして現れていた $2\theta=22$ 付近に認められる(002)面による回折は、処理後には明瞭なピークとして現れた。そこで、レーヨン糸について、2.ステップで β 回転を行い、微結晶の繊維方向に対する配向状態について検討した。

図-3.9に一例として、繊維方向に対し直交した面内でスキニングしたときのX線回折図を示す。水蒸気処理したレーヨン糸では、 $2\theta=22^\circ$ 付近に認められる(002)面による回折は、レーヨン粉末試料に比べ、より明瞭なピークとして現れた。図-3.10は、ハーマンズの配向係数Fを正三角形座標にプロットした図である。正三角形座標の重心付近に示されるFの値は、その面の配向がランダムか、あるいは不明確であることを示している。(040)面のプロットは、レーヨン糸の繊維方向に少し移動することから、配向度が若干変化しており、そのことが変形の固定に若干寄与しているかもしれない。また、(002)面および(10 $\bar{1}$)面のプロットは、水蒸気処理により正三角形の重心から大きく移動した。このことは、水蒸気処理により微結晶内の(002)面および(10 $\bar{1}$)面における分子鎖の配列がより明確になったことを反映しており、試料を乾燥し引張状態とした後も乱れることなく保持されることから、レーヨン糸についての変形固定機構の一つとして考えられた。

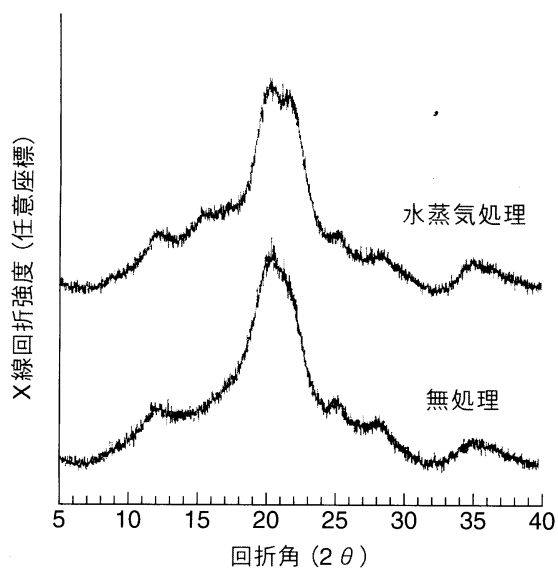


図-3.8 レーヨン系ランダム配向試料のX線回折図

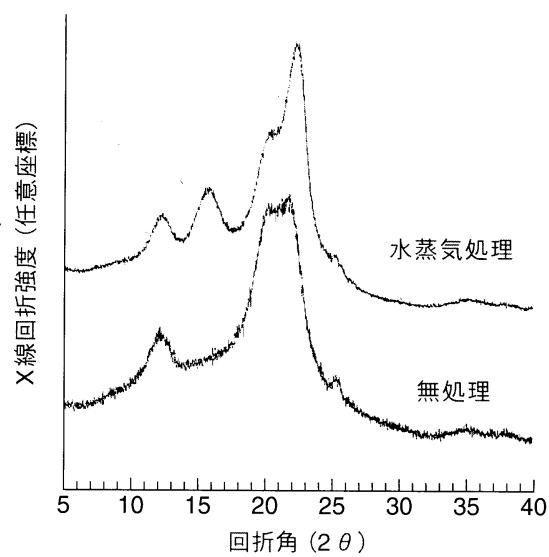


図-3.9 水平走査法によるレーヨンのX線回折図

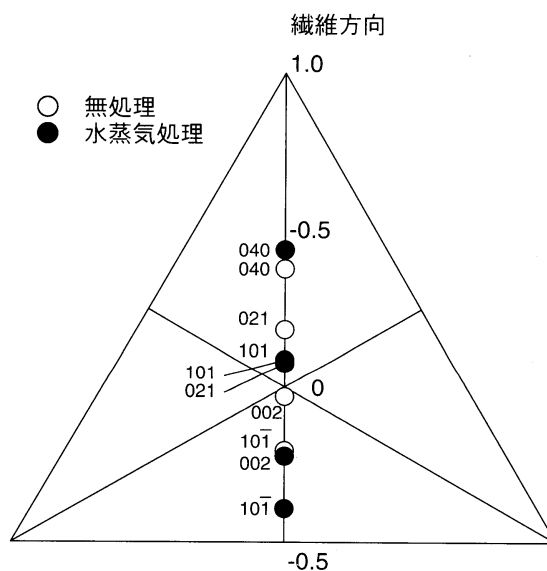


図-3.10 水蒸気処理後のレーヨン系についてハーモンスの配向係数をプロットした正三角形座標

3.4 結論

本実験では、らせん形状に変形を与えたセルロース系繊維（木綿糸、レーヨン糸）を190℃、20分間水蒸気処理し、その形状が固定されるか否かを検討した。木綿糸について、処理後はらせん形状を示したが、水中浸せきにより処理前の直線形状に復帰した。そのため、ドラインセットにより変形が一時的に固定されているものと考えられた。木綿糸の水蒸気処理前後におけるセルロース結晶面間隔の規則性の変化が認められず、木綿糸と木材セルロースが同じセルロースIの構造を持つことから、水蒸気処理による木材の変形固定機構について、セルロース自体の関与は小さいと考えられた。水蒸気処理したレーヨン糸について、引張り直線状としても、煮沸処理後には若干のらせん形状が保持された。また、DMSO浸せき処理後除荷すると、らせん形状に復帰した。これらの結果より、レーヨン糸については、疎水性凝集構造の生成による変形固定の可能性は低いと考えられた。一方、X線回折図より、特定の結晶面についての配列度の向上が認められたことから、微結晶内で直接セルロース分子鎖どうしが新しく水素結合を形成することにより、レーヨン糸に与えた変形が保持されるものと考えられた。

4 膨潤液体浸せきによる水蒸気処理木材の変形回復

4.1 緒言

水蒸気処理による圧縮変形固定に寄与する因子として、1.水蒸気処理過程における木材の応力緩和 で検討した応力緩和測定の結果より、木材構成成分の分解による場合と、分子間架橋やセルロース結晶部分の増加などの生成による場合の2種類が考えられた。2.水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係 で水蒸気処理試料の化学分析を行った結果、変形の回復度1~0.65の領域では、木材構成成分のうち、主にヘミセルロースの分解や溶脱による内部応力の解放が変形固定の主因であることを示した。

ところで、回復度0.65~0.2の領域では木材構成成分の分解とは異なる構造変化、すなわち分子間架橋やセルロース結晶化度の増加などが生じ、変形固定の原因となると考えられた。そのうち、3.水蒸気処理によるセルロース系繊維の変形固定機構 ではセルロース結晶化度の増加による変形固定機構の生成について、セルロース系繊維を用いて検討した結果、その可能性は低いことが示された。

水蒸気処理による分子間架橋の形成について、それを直接的に検証することは困難であるが、熱処理による分子間架橋の形成に関して、Seborgら(1953)が、熱処理木材を膨潤液体（水酸化ナトリウム水溶液、モルホリンおよびピリジン）に浸せきし、その膨潤量から架橋構造生成の可能性を検討した例がある。その結果、熱処理試料でも未処理材と同様の大きな膨潤が観察されたことから、熱処理によるエーテル型架橋構造の生成の可能性を否定した。

本章では、Seborgらの検証例にならい、水蒸気処理による分子間架橋の可能性を検討するため、水蒸気処理後の試料について、各種膨潤液体への浸せきによる変形回復の評価を行い、分子間架橋による変形固定機構について検討する。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の変形固定

京都府産スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don) 心材部を、供試材料とした。試験片の平均全乾比重は0.34, 平均年輪幅は2.1mmであった。試験片寸法は、繊維方向10mm, 放射方向20mm, 接線方向20mmとした。

水蒸気処理による試料の変形固定には、圧縮試験機内蔵のオートクレーブを用いた。繊維飽和点付近に調湿した試料を、120~180℃の水蒸気雰囲気下で90秒間予備加熱した後、荷重速度40mm/minで放射方向に50%圧縮(20mmから10mmに圧縮)した。引き続き、圧縮した状態で120~180℃, 5~60分間水蒸気処理し、与えた変形を固定した。除荷後30秒間水蒸気雰囲気下で放置し、オートクレーブより取り出した。

熱処理による変形固定には、上下の圧縮面に熱板を組み込んだ材料試験機(株式会社島津製作所製AG-5000E)を用いた。試料を100~200℃の熱板に挟み3分間予備加熱した後、荷重速度10mm/minで放射方向に50%圧縮した。圧縮した状態で100~200℃, 60~720分間熱処理し、与えた変形を固定した。

4.2.2 変形回復試験

変形回復試験には、水の他に4%水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、ピリジンおよびジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。

変形固定した試料を30分間煮沸処理し、変形回復量を測定した。その後試料に落ち込みが生じないように一昼夜室温で放置し、105℃で24時間乾燥し全乾状態とした。このようにして得た試料を以下の膨潤液体に浸せきした。各膨潤液体には、回復量が一定となるまで十分な時間浸せきし、これを処理時間とした。全乾試料を4%NaOH水溶液中に常温常圧下で2週間放置し、変形回復量を測定した。また、減圧下でピリジンおよびDMSO中に浸せきし、常圧下で2週間放置し、変形回復量を測定した。続いて、エタノール中に浸せきし、常圧下で1週間放置した後の変形回復量、その後、水中に浸せきし、常圧下で1週間放置した後の変形回復量を測定した。同様の処理を無処理試料に対しても行った。

各段階で、放射方向寸法を測定し、試料の変形回復量を次式で定義される湿潤材を基準とした回復度(SR)によって評価した。

$$SR(\%) = \frac{Tr - Tc}{To - Tc} \times 100$$

To: 圧縮前の寸法, Tc: 圧縮時の寸法, Tr: 除荷時の寸法

Toは湿潤状態における初期寸法であり、本実験では放射方向の膨潤率を3.9%とした。Tcは圧縮時の寸法(本実験では10mm)、Trは応力緩和測定直後および膨潤液体に浸せき後の寸法である。

4.3 結果および考察

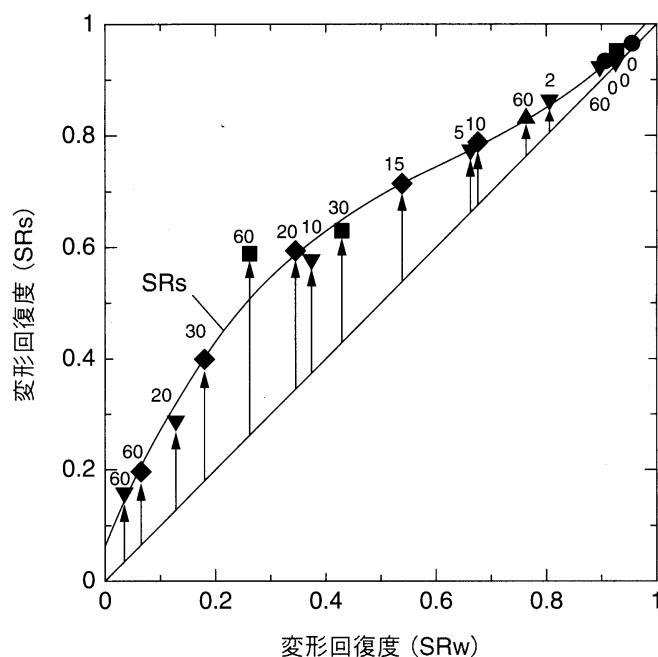
4.3.1 水蒸気処理木材の変形回復

2. 水蒸気処理過程における木材の応力緩和で示された残存応力-回復度曲線で、SRw=0.20~0.65の範囲で推定された、分子間架橋による変形固定構造について検討するために、4%NaOH水溶液およびピリジンによる水蒸気処理試料の変形回復を試みた。さらに、DMSOによる変形回復試験も行った。表-4.1に、無処理試料ならびに180℃で60分間水蒸気処理した試料について、それぞれの液体を浸した時の全体積膨潤率を示してある。無

処理試料について得られた値は既往のもの(Seborg *et al.*,1953, Nayer *et al.*,1949, Stamm,1964, 石丸,1988)と比べて小さいが、いずれも水より幾分大きいことが示された。また、ピリジンおよびDMSOについて、水蒸気処理試料の値は無処理試料に比べてかなり大きい。2.水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係で示されたように、この水蒸気処理条件では木材構成成分の分解や溶脱が生じるため、それらに伴って全体のたがが緩み薬剤の膨潤能が増大したためと考えられる。図-4.1に、SRwと、4%NaOH水溶液を含浸した場合の回復度SRsとの関係を示す。4%NaOH水溶液の含浸による試料の膨潤は、水による膨潤より大きいことに対応して、プロットは、図のように、傾き45度の直線より上に現れることになる。これらのプロット点は、SRwの低下につれて45度の線から離れはじめ、SRw =0.60~0.25の範囲で大きく離れた後、それ以下の範囲で再び45度の線に接近してくる。SRw=0.60~0.25の範囲で分子間架橋の生成が優勢であるとするならば、この範囲では膨潤抑制が進むため、NaOH水溶液の含浸による木材の膨潤は小さいと考えられた。しかし、SRw =0.25付近まで45度の線から一定の割合で離れ続け、SRw =0.40付近、すなわち170℃で20分間処理した試料や180℃で10分間処理した試料のSRsはおおよそ0.60に達した。このことは、先に述べたような、SRw=0.60~0.20の範囲での水による回復抑制が、分子間架橋の生成によるとする考えと対立するようにみえる。4%NaOH水溶液による膨潤によっても回復しない部分には、木材構成成分の分解や溶脱による変形回復力の低下によるもののほかに、水やNa⁺カチオンが侵入しにくいために十分回復できない領域が含まれる可能性もある。

表-4.1 水蒸気処理試料についての膨潤液体浸せき時の体積膨潤率(%)

	水	4%NaOH水溶液	ピリジン	DMSO
無処理	9.7	10.5	12.8	10.6
エタノール置換	—	—	10.6	8.4
水置換	—	—	10.3	8.1
水蒸気処理 (180℃,60min.)	9.8	10.0	15.1	14.8
エタノール置換	—	—	12.2	10.6
水置換	—	—	11.2	10.2



図－4.1 水蒸気処理試料の4%NaOH水溶液浸せき処理(SRs)と煮沸時(SRw)の変形回復度の関係

図中の●, ▲, ■, ◆, ▼はそれぞれ処理温度120, 140, 160, 170, 180℃におけるプロットであり, 0～60は水蒸気処理時間(min.)を示す。

図－4.2 に、非水系液体ピリジンの含浸による回復結果を示す。ピリジン含浸による回復度 SR_p の変化は4%NaOH水溶液による場合と類似しているが、 $SR_w < 0.4$ の範囲で4%NaOH水溶液による場合よりかなり増加した。ピリジンによる変形回復部分の中には、水よりも膨潤率が高いことによる増加分が含まれているであろう。同じ図－4.2 に、ピリジンによって変形回復した試料を、エタノールに置換した後の回復度 SR_{ep} 、ついで水に置換した後の回復度 SR_{wp} も併せて示す。ちなみに、無処理試料ならびに水蒸気処理試料ともに、ピリジン含浸後、エタノール、水の順に置換したときの全体積膨潤率は、もとの水の値とほぼ等しくなることから、この操作によりピリジンは除去されたと判断した(表－4.1参照)。図－4.2で、エタノール、水浸せきともほぼ同程度の回復度を与え、それらはピリジン浸せき時より10%程度低下した。この低下は水とピリジンの膨潤率の差異を反映したものと考えられた。興味深い点は、この部分を差し引いても、水による限度値よりも明らかに回復が進むことである。例えば、160℃で60分間処理した試料($SR_w = 0.26$)で、図にみるように SR_{wp} は0.43を示した。

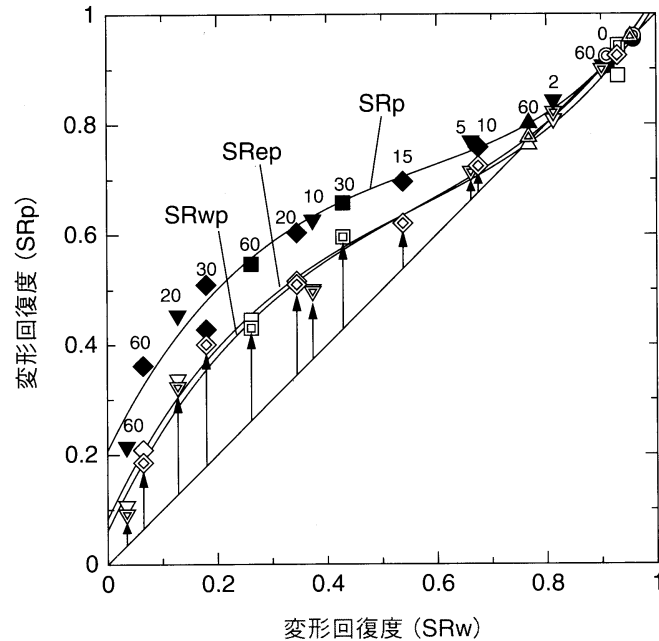


図-4.2 水蒸気処理試料のピリジン浸せき処理(SRp)と煮沸時(SRw)の変形回復度の関係

図中の●, ▲, ■, ◆, ▼はそれぞれ処理温度120, 140, 160, 170, 180℃におけるプロットであり, 0~60は水蒸気処理時間(min.)を示す。

●:ピリジン浸せき時(SRp), ○:エタノールに置換時(SRRep), ◎:水に置換時(SRwp)

一方で180℃で60分間処理した試料(SRw=0.04)では, SRp, SRwpともに小さな値を示した。この処理条件では, 2.水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係で示したように, ヘミセルロース収率低下に加え, α -セルロース収率低下が顕著にみられた。木材構成成分の分解によって, 試料内に変形の原動力がほとんど失われたと考えられるこの領域では, たとえ膨潤能の高いピリジンに試料を浸せきしても, ほとんど回復がみられないことがわかる。従って, SRw=0.2~0.65の領域での回復は, 膨潤能の増大によるものではないことがわかる。2.水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係の化学分析の結果より, SRwが0.2~0.65の領域に相当する, 180℃で5~20分間の処理では, ヘミセルロース鎖の消失にともない, セルロース鎖とリグニンが接触し, リグニンリッチの構造が生成されると推測された。そのため, 今回の結果と合わせて考えると, 水蒸気処理により生成されたリグニンリッチの構造部分にピリジンが侵入し, その構造を解除したためと推測された。ここでいうリグニンリッチの構造部分は, 煮沸によっても変形回復しないことから, 疎水性の凝集構造であると考えられた。そうであれば, 他の非水系膨潤液体を試料に含浸した場合, 同様に変形回復が進む可能性がある。

図-4.3にDMSOを含浸した場合の回復度SRd, おなじ試料をエタノールに置換した後の回復度SRed, ついで水に置換し, DMSOを除去した後の回復度SRwdを示す。図-4.3から3種の回復度はピリジンに含浸した場合に比べて際だって大きいことが示された。水とDMSOの膨潤率の差による回復部分を除いた回復度, SRwdに注意すると, SRwが0.6~1.0の範囲で, 変形の大部分が回復した。しかし, 一部, 回復しない部分が残る, SRw

の低下につれてSRwdは直線的に0.8付近まで低下した。

この部分で回復しない部分は上述のように主にヘミセルロースの分解や溶脱によるものであろう。しかし、それらの固定への寄与は、回復度で20%以内の程度であることが示された。この範囲では、SRwdは、SRwと同程度の回復度であったことに注意すべきである。DMSOを用いると、水やピリジンによる限度よりもかなり回復することから、それらが侵入できない領域で生じる凝集構造が、DMSOの侵入により解除され、変形回復をもたらしたと考えられた。このような効果はSRw=0.25~0.6の範囲でさらに顕著となった。この範囲では、ピリジンの場合と比べて、さらに大きく回復し、SRwが低下してもSRwdは0.70~0.80を示した。このように、SRwdの低下はわずかであり、この範囲で生成したと考えられる変形固定構造は、ほとんどが非水系膨潤剤で回復する構造であることが示された。

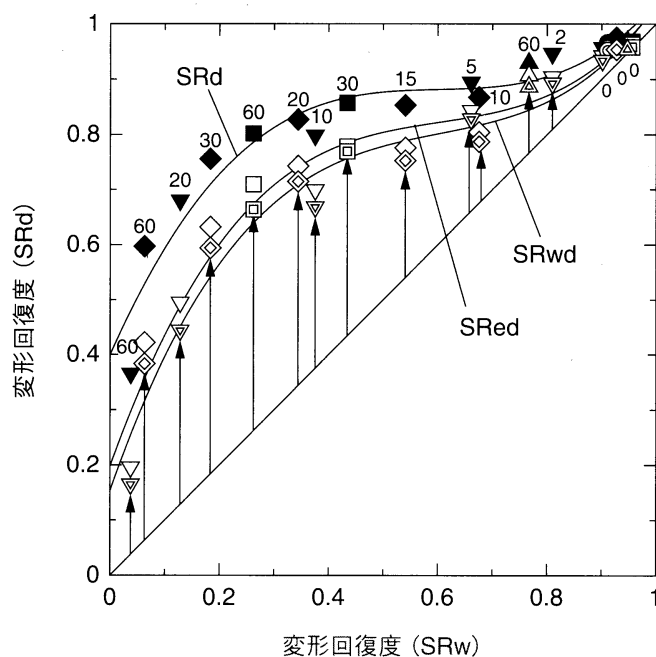


図-4.3 水蒸気処理試料のDMSO浸せき処理(SRd)と煮沸時(SRw)の変形回復度の関係

図中の●, ▲, ■, ◆, ▼はそれぞれ処理温度120, 140, 160, 170, 180℃におけるプロットであり、0~60は水蒸気処理時間(min.)を示す。

●:DMSO 浸せき時(SRd), ○:エタノールに置換時(SRed), ◎:水に置換時(SRwd)

以上の結果から、SRwが1から0.2までの範囲で生成したと考えられる変形固定構造は、木材構成成分の分解や溶脱による変形回復力の消失のほかは、一時的な変形固定構造によると考えられ、それはリグニンリッチの疎水性の凝集構造の形成によると推測された。また、膨潤液体浸せきにより変形の大部分が回復することから、Seborgら(1953)の説に従えば、水蒸気処理による分子間架橋生成の可能性は低いと考えられた。

SRwが0.20以下になると、SRwdはSRwの低下とともに急激に低下し、45度のラインに接近した。Itoら(1998b)は、180℃で2分間水蒸気処理した試料では変形回復度とセルロース結晶化度の値はそれぞれ50%, 25%であった

が180℃、8分間処理試料では0%、38%となることを示している。変形固定が進むにつれ結晶化度が増大する理由については、水蒸気処理によりヘミセルロースだけでなくリグニンも相当に除去されることを挙げている。

図で、 $SRw < 0.20$ の範囲のプロットは、そのような処理条件程度あるいはそれ以上の条件で処理された場合に対応しているが、2.水蒸気処理木材の化学変化と力学的性質の関係の結果より、リグニンの除去ではなく、むしろセルロース鎖の切断により SRw は低下したと考えられる。

SRw が真の回復限度に近いものであるならば、その値と応力緩和時の残存応力の関係は永久固定のメカニズムの有力なヒントを与えてくれるであろう。図-4.4に、 SRw と、残存応力の対数の関係を示す。どの領域でも SRw の低下につれて残存応力が低下し、両者はほぼ直線関係を示した。一時的な変形固定構造が生成すると考えられる領域は、図-1.4の SRw でみると、0.2~0.65と広い範囲にわたるが、 SRw では0.7~0.8の狭い範囲に対応し、残存応力の低下もわずかであった。一方、図-1.4の $SRw < 0.20$ の範囲は SRw が0.7以下の範囲に対応し、 SRw の低下につれて残存応力は大きく低下した。

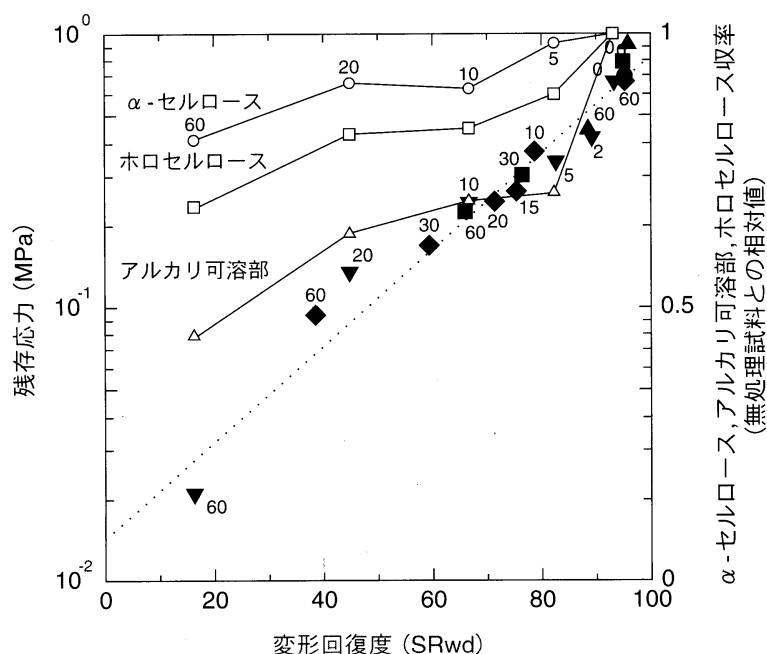


図-4.4 水蒸気処理試料の残存応力とDMSO浸せき時の変形回復度(SRw)との関係

図中の●, ▲, ■, ◆, ▼はそれぞれ処理温度120, 140, 160, 170, 180℃におけるDMSO浸せき時変形回復度(SRw)であり, ○, △, □はそれぞれ180℃で0~60分間処理したときのα-セルロース収率, アルカリ可溶部収率, ホロセルロース収率の変化を無処理試料との相対値で示す。0~60は水蒸気処理時間(min.)を示す。

SRwdと α -セルロース収率、アルカリ可溶部収率、ホロセルロース収率との関係を示すと、SRwdの低下につれてこれらの化学成分が減少することから、SRwdの低下の原因は、測定した範囲で、主に木材構成成分の分解や溶脱によると判断した。

以上の結果から、180℃、60分以下の水蒸気処理によって、木材中に起こる構造変化は、主にヘミセルロースやセルロース等の木材構成成分の分解や溶脱に伴う変形復元力の低下と、非水系膨潤剤で回復する領域で生じる一時的な変形固定構造によるものであり、分子間架橋あるいはセルロース結晶化度の増大を伴うような変形固定構造が生成する可能性は小さいと考えられた。

4.3.2 熱処理木材の変形回復

1. 水蒸気処理過程における木材の応力緩和で、熱処理過程における圧縮応力緩和実験から、熱処理による変形固定の主因は、変形を復元させるべき内部応力が、木材構成成分の分解によって失われることにあると考えた。一方、水蒸気処理の場合、木材構成成分の分解や溶脱により内部応力が減少することのほかに、一時的な凝集構造の生成による変形固定構造の生成が考えられた。しかし、その凝集構造は、水蒸気処理試料を膨潤液体に浸せきすることにより解消された。熱処理においても、水蒸気処理でみられたような一時的な凝集構造が生成され、それが変形固定に寄与している可能性もある。

表-4.2に、水および3種の膨潤液体(4%NaOH水溶液、ピリジン、DMSO)による、全乾状態での未処理試料および160℃・24時間、180℃・15時間、200℃・3.5時間での熱処理試料の体積膨潤率の変化を示す。ピリジンやDMSOを用いた場合には、引き続き、エタノール、水の順に再度置換した場合の膨潤率も示してある。無処理試料について、ピリジンやDMSOで膨潤後、水に再度置換した場合の膨潤率は、水のみによる場合の膨潤率の値にほぼ等しいことから、この処理によってピリジンやDMSOは除去されたと判断した。

表-4.2 熱処理試料についての膨潤液体浸せき時の体積膨潤率(%)

熱処理条件	水	4%NaOH水溶液	ピリジン	DMSO
無処理	10.6	12.9	12.7	12.7
エタノール置換	—	—	11.5	10.8
水置換	—	—	11.2	10.5
160℃,24hours	9.6	12.1	11.9	14.2
エタノール置換	—	—	10.5	11.2
水置換	—	—	10.4	10.4
180℃,15hours	8.9	12.5	11.6	13.8
エタノール置換	—	—	10.3	11.2
水置換	—	—	10.1	10.3
200℃,5hours	7.9	12.0	11.6	12.6
エタノール置換	—	—	10.2	10.3
水置換	—	—	10.0	9.5

水による膨潤率は、無処理試料で10.6%であるが、熱処理試料では処理温度の増加とともに順次低下し、200℃での処理後は7.9%となった。一方、膨潤液体を用いた場合の熱処理試料の膨潤率は、無処理試料と比較して、ピリジン、4%NaOH水溶液の場合はほぼ同じ値であり、DMSOの場合は大きな値を示した。この結果は、Seborgら(1953)が熱処理試料について得た結果と同様であった。彼らは熱処理による膨潤抑制効果は水に対して有効であるが他の薬液では発揮されないことから、それが架橋生成に基づくものではなく、水ではほとんど膨潤しないがピリジンや4%NaOH水溶液で大きく膨潤するフルフラール高分子などの低吸湿性物質の生成によることを推定した。熱処理試料をピリジンやDMSOで膨潤した後でエタノールに置換後、さらに水に置換すると、処理温度によらず、置換後の水による膨潤率は、水だけを用いた場合の膨潤率9.6, 8.9, 7.9%(それぞれ熱処理温度160, 180, 200℃)の値に戻ることなく、無処理試料の水による膨潤率10.6%付近まで回復することに注意すべきであろう。熱処理の結果、水が侵入しえない領域が生成され、水による膨潤率を低下させたが、いったん膨潤液体で処理することにより、そのような領域に水の侵入が可能となり、膨潤率が無処理と同程度に回復したとすれば、上の結果は理解できる。この点は、これらの膨潤液体を用いて以下に述べる変形回復処理を行うことにより明瞭になる。

図-4.5に、圧縮変形を与えた熱処理試料について、SRwに対するピリジンを含浸した場合の回復度SRp、同じ試料でピリジンをエタノールに置換した後の回復度SRep、ついで水に置換した後の回復度SRwpとの関係を示す。図で45度の直線は、これらの回復度がSRwと同じ値を示す場合であり、SRwの値を超えると、プロットはこの直線よりも上に現れる。表-4.1で、処理後にピリジンに含浸した場合とそれをエタノール、ついで水に再置換した場合の膨潤率を示したが、それらは比較的近い値であった。これに対応して図-4.5の3種の回復度の差は少なかった。それらの値は、SRw<0.7の範囲で、SRwよりも0.2程度大きい値を示した。この回復部分は、先のSeborgら(1953)の説に従うと、分子間架橋の生成による構造ではなく、水では回復できないが、ピリジンで解除可能な一時的な凝集構造の解除によると考えられた。図には、水蒸気処理試料についてSRwp曲線も示してある。熱処理と水蒸気処理の結果が類似していることから、二つの処理で同様な構造が生成したことが示唆された。水蒸気処理試料については、DMSOに浸せきすることにより、ピリジンの場合よりもさらに大きな回復が観察された。熱処理により生成した構造が水蒸気処理の場合に類似しているとする、熱処理試料をDMSOに浸せきするとさらに大きな回復が生じるはずである。

図-4.6に熱処理試料について、SRwに対するDMSOを含浸した場合の回復度SRd、同じ試料をエタノールに置換した後の回復度SRed、ついで水に置換した後の回復度SRwd、および、水蒸気処理試料についてのSRwd曲線を示してある。熱処理による各種回復度は、ピリジンの場合に比べてきわめて大きく、SRw>0.1の範囲で、SRdで0.8以上、DMSOによる膨潤分を含まないSRwdは0.65程度の値を示し、SRwが0.25以上では水蒸気処理の場合に一致した。このように、回復度がピリジンに浸せきした場合よりもDMSOでさらに進むこと、SRwpやSRwdの値が水蒸気処理の場合の対応する値と同様であることから、熱処理と水蒸気処理で類似した凝集構造が生成したことが推定される。

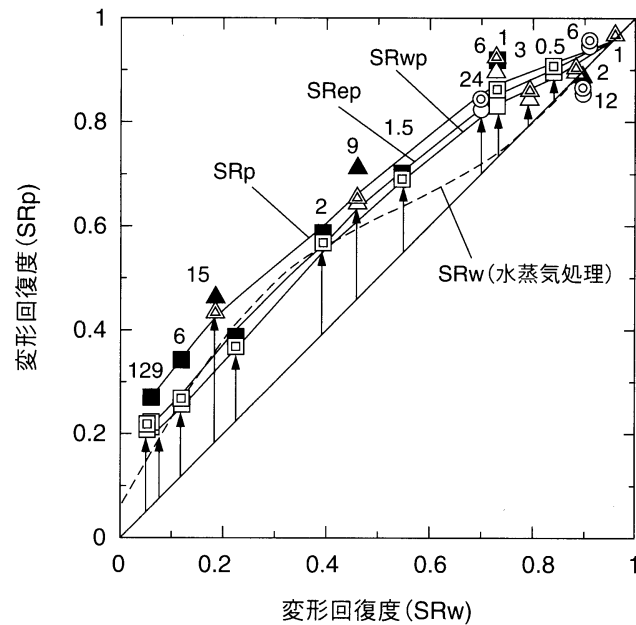


図-4.5 熱処理試料のピリジン浸せき処理(SRp)と煮沸時(SRw)の変形回復度の関係
図中の●, ▲, ■はそれぞれ処理温度160, 180, 200℃でのプロットであり, 図中の0~24
の数字は熱処理時間(hour)を示す。

●:ピリジン浸せき時(SRp), ○:エタノールに置換時(SRep), ◎:水に置換時(SRwp)

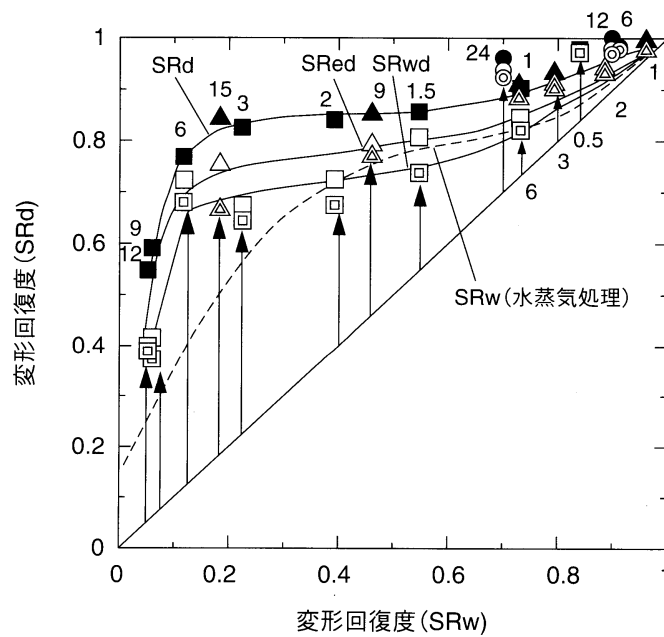


図-4.6 熱処理試料のDMSO浸せき処理(SRp)と煮沸時(SRw)の変形回復度の関係
図中の●, ▲, ■はそれぞれ処理温度160, 180, 200℃でのプロットであり, 図中の0~24
の数字は熱処理時間(hour)を示す。

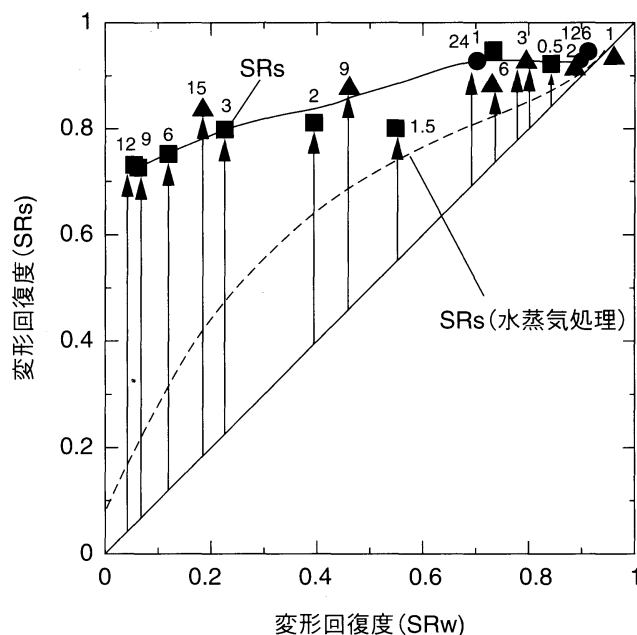
●:DMSO 浸せき時(SRd), ○:エタノールに置換時(SRed), ◎:水に置換時(SRwd)

ここで注意すべきことは、水蒸気処理試料で、SRwdはSRwが0.25以下ではSRwの低下とともに急激に低下したが、熱処理試料では、SRwが0.1付近までそのような低下はみられなかったことである。たとえば、SRw=0.12で、水蒸気処理ではSRwdが0.4付近まで低下するが、熱処理試料では0.7近傍の値を保っている。前節で、水蒸気処理試料による変形固定構造について、SRwが0.1程度に小さい場合には、木材構成成分の分解や溶脱による変形回復力の消失によると考えた。しかし、この熱処理の結果から、たとえ、煮沸による変形回復度(SRw)が0.1程度まで低下しても、DMSO浸せきによる変形回復は抑制されないことが示された。本研究における熱処理条件では、第2章で述べたように α -セルロースの大半が分解し、大きな応力緩和を生じさせ、変形の回復を抑制すると考えられた。しかし同時に、壁内の所定の部位に相当量残存しているヘミセルロースとセルロースとの間に疎水結合が生じ、セルロースミクロフィブリルの弾性回復力を拘束し、変形状態を保持すると同時に、セルロースミクロフィブリルの強度を保持すると推測された。この推測が正しければ、DMSO浸せきにより拘束が解除され、変形は回復することになると考えられた。

SRwがさらに小さい0.08、0.05の場合、SRwdは大きく低下し、約0.4となった。これらの場合では木材構成成分の分解や溶脱によって変形が抑制されたようにもみえる。しかし、上の考えが正しければ、このように大きな熱分解を受けた場合でも弾性回復力となるセルロースミクロフィブリル部分は十分保持されている可能性がある。

図-4.7にSRwと4%NaOH水溶液を含浸した場合の回復度SRsとの関係を示す。SRwが1~0.12の範囲でSRsは図-4.6で示したSRdと同程度に大きく回復し、0.75以上の値を示した。ここで興味深い点は、SRw<0.1については、SRdで観察されたような低下はみられず、0.75以上の値を保ったことである。4%NaOH水溶液の場合、水に再度置換することは困難であるが、もしもそれが可能であったとしたとき、SRw<0.1の二つのプロットのみが他と比べて極端に低下するとは考えにくく、回復度はSRwの全範囲にわたって大きい値を保つと推定された。

従って、本研究における熱処理範囲では、たとえ大きな重量減少が観察され、木材構成成分の分解や溶脱が顕著である場合でも、膨潤液体浸せき時の熱処理での回復度が、水蒸気処理についての回復度よりも大きいことが明らかとなり、セルロースミクロフィブリル部分には弾性回復力が保持されていることが推測された。



図－4.7 熱処理試料の4%NaOH水溶液浸せき処理(SRs)と煮沸時(SRw)の変形回復度の関係
図中の●, ▲, ■はそれぞれ処理温度160, 180, 200℃でのプロットであり, 図中の0～24の数字は熱処理時間(hour)を示す。

4.4 結論

水蒸気処理および熱処理により得た変形固定試料について, 3種の膨潤液体, 4%NaOH水溶液, ピリジンおよびDMSOを用いての変形回復を試み, 水での煮沸による変形回復量との違いにより, 変形固定機構を検討した。水蒸気処理試料について, 膨潤液体を用いた場合の変形回復量は水での煮沸による場合を上回り, 4%NaOH水溶液, ピリジン, DMSOの順で大きくなった。特に, DMSOを用いた場合には著しい回復を示し, DMSOを水に溶媒置換しても, 変形回復度の低下はわずかであった。このとき, 圧縮応力緩和測定時の残存応力の低下につれて, 変形回復度は低下した。これらの結果から, 変形固定の主因は, 水蒸気処理過程での木材構成成分の分解や溶脱に伴う内部応力の解放と, DMSO等の膨潤液体で解除される性質を持つ, 一時的な凝集構造が生成するためと考えられた。熱処理試料についても, たとえ大きな重量減少が観察され, 木材構成成分の分解や溶脱が顕著である場合でも, 膨潤液体を用いた場合, 煮沸によるよりも変形が大きく回復することが明らかとなった。そのため, α -セルロースが相当に分解されていても, セルロースマイクロフィブリル部分には弾性回復力が保持されており, 膨潤液体浸せきにより変形の拘束が解除されることが推測された。

総 括

水分を含んだ木材を繊維と直角方向に大きく圧縮し、変形を拘束した状態で乾燥すると、変形は固定される。しかし、この変形は、一時的なものであり、水分と熱の作用により、ほぼ元の状態に回復する。水分と熱の作用によってもこの変形が回復しないように固定する方法の一つとして、水蒸気処理が効果的である。しかし、その機構については、明確にされていない。本論文は、水蒸気処理過程における木材の応力緩和測定、水蒸気処理した木材の化学分析、木材の膨潤薬剤を用いた変形の回復測定などを通じて、水蒸気処理による変形の固定機構について論じたものである。

木材を水蒸気処理すると短時間のうちに軟化することが知られており、処理過程における力学挙動に反映される。水蒸気処理過程における木材の放射方向の圧縮応力-ひずみ測定と、応力緩和測定について検討した。スギ材について、180℃の飽和水蒸気下で放射方向の圧縮応力-ひずみ測定を行った。0～60分間後に測定した場合、同じひずみで比べると、処理時間とともに応力および降伏値は低下した。同様に、140～200℃の場合についても、処理時間とともに応力および降伏値は低下した。

試料の放射方向に50%の圧縮ひずみを与えて応力緩和測定を行った結果、120℃および140℃の曲線では、応力は最初の5分間で大きく低下するが、その後は漸減するにとどまり、60分後も高い残存応力値を保持した。しかし、160～180℃では、応力は、最初の5分間だけでなく、その後も低下し続けた。そこで、種々の処理温度、時間で水蒸気処理したときの残存応力と、その試料を煮沸して求めた変形の回復度との関係を求めた。処理時間や温度が異なっているにもかかわらず、残存応力と回復度の関係は、ほぼ1本の曲線として表された。回復度1～0.65の範囲では、残存応力の低下とともに回復度が直線的に低下した。

回復度0.65～0.2の範囲では、残存応力の低下量に比べ、回復度が大きく低下した。回復度0.2以下の範囲では、残存応力は回復度の減少に伴って急減し、回復度0付近では残存応力も0に近づいた。180℃処理の場合、処理時間0～5分間が回復度1～0.65、5～10分間が0.65～0.2、20～60分間が0.2以下にあたり、木材に生じる構造変化はそれぞれにおいて異なっていることが示唆された。

水蒸気処理した試料について、化学分析および繊維方向の曲げ強度試験を行った。180℃で60分間まで処理した試料について成分分析を行った結果、ホロセルロースの収率は、短時間の処理で著しく減少し、その後、時間とともに減少し続けた。これに対応して、アルカリ可溶部の収率は、短時間の処理で著しく減少し、その後も減少し続けた。このような短時間の処理においては、 α -セルロースの顕著な収率減少は、認められなかった。熱水抽出量および重量損失は処理時間とともに増加し、60分間処理の場合には熱水抽出量は5.6%、重量損失は7.6%まで増加した。高温の水蒸気に長時間さらされ湿潤状態にある試料では、熱水抽出部分だけでなく、重量損失部分にも木材構成成分の溶脱に由来する部分が多く含まれる可能性がある。

上に示すような水蒸気処理に伴うホロセルロースおよび熱水抽出物の収率変化について、その内容をさらに検討するため、100℃で3時間熱水抽出後の抽出残渣および熱水抽出物について中性糖分析を行った。その結果、抽出残渣中で認められた糖全体の減少量は、60分間処理の場合9.4%であり、その中でマンノース、キシロースおよびグルコースの減少量は大きく、それぞれ3.2、2.3、2.4%であった。このうち、抽出残渣中のグルコースはヘミセルロースとセルロースの両方に由来する可能性があるが、熱水抽出物中に検出されたグルコース量はわずか0.37%とマンノースやキシロースに比べて微量であることから判断して、減少したほぼすべてのグルコースはヘ

ミセルロース中のものと考えられた。このことから、60分間処理での抽出残渣減少量13.2%の大部分はヘミセルロース由来の糖質であると推測された。熱水抽出物に含まれる構成糖は、処理時間に伴い、マンノースおよびキシロースが大きく増加し、抽出残渣中のそれらの減少傾向と良く対応した。熱水抽出物中で認められた糖全体の増加量は、60分間処理でも2.1%程度であり、抽出残渣中の糖全体の減少量と比べて少なかった。これは、熱水抽出以前、即ち、水蒸気処理過程で多く溶脱することが推測された。以上の結果から、180℃で60分間までの水蒸気処理による重量損失やホセルロース収率の低下は、主にヘミセルロースの熱分解に起因すると考えられた。

水蒸気処理木材の成分変化と、放射方向の圧縮応力-ひずみ測定および応力緩和測定、繊維方向の曲げ強度試験の関係を相互に比較すると、10分間までの処理では、回復度、残存応力、降伏値、曲げ破壊係数の低下傾向は、ヘミセルロース収率の低下傾向と良く対応した。この処理範囲では、ヘミセルロースの分解や溶脱が回復度の低下の主因であると推定された。また、処理時間10～30分間の範囲ではヘミセルロース収率はさらに低下を続け、回復度および残存応力も低下するが、降伏値や曲げ破壊係数は一定値に留まった。降伏値や曲げ破壊係数の低下を伴わない回復度低下は、木材構成成分の分解や溶脱では説明できず、このような回復度低下を引き起こすためにはセルロース結晶化度の増加や、分子間架橋等に関係する変形固定構造が生成したことが示唆された。

木材セルロースは、木綿糸と同じセルロースIの結晶形を持ち、水蒸気処理により、結晶化度や結晶面間隔の規則性が増加することが知られているが、このことが木材の変形固定に寄与するかどうかを検証するため、木綿糸やレーヨン糸のセルロース系繊維を水蒸気処理し変形固定を試みた。190℃、20分間水蒸気処理した場合、処理直後、両者いずれにおいても変形は固定された。スギ材に圧縮変形を与えた状態で、同条件で水蒸気処理すると、与えた変形は煮沸等でほとんど回復しなかった。木材での固定が主にセルロース部分での凝集構造の生成によるものであるならば、水蒸気処理により木綿糸やレーヨン糸のセルロース繊維に与えられた変形は、水への浸せき程度では回復しないはずである。しかし、5分間水に浸せきすると、レーヨン糸では、かなり形状が保持されたままであったが、木綿糸では、与えられた形状は復元した。このことから、処理後に認められる木綿糸の形状固定は、単なるドラインセットによる一時的な固定であることが明らかとなった。木綿糸粉末試料について、処理前後の結晶化度を測定した結果、それぞれ、58.3%と62.1%であり、処理による結晶化度の増加はわずかであった。木材セルロースは、木綿糸と同じセルロースIの結晶型であることから、木材の変形固定へのセルロースの寄与は小さいと考えられた。

水蒸気処理により生じる木材の変形固定機構について、分子間架橋による可能性がある。Seborgらは、熱処理材に生成していると考えられたエーテル型架橋構造の有無を確かめるため、木材の膨潤液体として水酸化ナトリウム水溶液、モルホリンおよびピリジンを選んだ。その結果、熱処理材でも未処理材と同様の大きな膨潤が観察されたことから、熱処理によるエーテル型架橋構造の生成の可能性を否定した。水蒸気処理による分子間架橋生成の可能性を検討するため、水蒸気処理によって変形が固定された試料を、各種膨潤薬剤に浸せきし、変形が回復する様子を調べた。放射方向に50%の圧縮変形を与え、120～180℃で0～60分間処理した試料を、ジメチルスルホキシド (DMSO) に浸せきした。

180℃、5分間までの範囲では、煮沸時の回復度の低下につれて、DMSO浸せき時の回復度は0.8付近まで低下した。この部分で回復しない部分は先に述べたように主にヘミセルロースの分解や溶脱によるものであると考えられた。しかし、それらの変形固定への寄与は、回復度で20%程度であることが示された。180℃、5～20分間までの範囲では、DMSO浸せき時に変形は大きく回復し、その回復量は、煮沸によるよりも大きかった。化学分

析の結果より、 $SRw=0.2\sim0.65$ の領域に相当する、 180°C で5~20分間の処理では、ヘミセルロース鎖の消失にともない、セルロース鎖とリグニンが接触し、リグニンリッチの構造が生成されると推測された。この構造は煮沸によっても変形回復しないことから、疎水性の凝集構造であると考えられ、その部分にDMSOが侵入し、変形固定構造を解除することが推測された。

DMSO浸せき時の回復度が真の回復限度に近いものであるならば、その値と応力緩和時の残存応力の関係は木材の変形固定機構の有力なヒントを与えてくれるであろう。DMSO浸せきによる変形の回復度と残存応力の対数の関係について検討したところ、どの領域でも $SRwd$ の低下につれて残存応力が低下し、両者はほぼ直線関係を示した。一時的な変形固定構造が生成すると考えられる領域は、煮沸時の回復度(SRw)でみると、 $0.2\sim0.65$ と広い範囲にわたるが、 $SRwd$ では $0.7\sim0.8$ の狭い範囲に対応し、残存応力の低下もわずかであった。一方、 $SRw<0.20$ の範囲は $SRwd$ が 0.7 以下の範囲に対応し、 $SRwd$ の低下につれて残存応力は大きく低下した。 $SRwd$ と α -セルロース収率、アルカリ可溶部収率、ホロセルロース収率との関係を示すと、 $SRwd$ の低下につれてこれらの化学成分が減少することから、 $SRwd$ の低下の原因は、測定した範囲で、主に木材構成成分の分解や溶脱によると判断した。

以上の結果から、水蒸気処理により木材に与えられた変形が固定される機構として、ヘミセルロースやセルロース等の木材成分の分解や、分子鎖切断に伴う変形復元力の低下と、ヘミセルロースの溶出によるリグニンリッチの疎水性の凝集構造の形成と考えられた。後者の凝集構造はDMSOにより消失するものと考えられた。なお、分子間架橋やセルロース結晶の増加を伴うような変形固定の可能性は、小さいと考えられた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、熱心なご指導を賜りました京都大学木質科学研究所、則元京教授(現、同志社大学工学部教授)、また、本論文の取りまとめに際し、数々のご教示を賜りました京都大学大学院農学研究科、松本孝芳教授(現、京都大学名誉教授)、京都大学木質科学研究所、川井秀一教授(現、京都大学生存圏研究所教授)に心から感謝申し上げます。さらに長期にわたりとりわけ懇切丁寧なご指導を賜りました京都大学木質科学研究所、師岡淳郎博士(現、京都大学生存圏研究所)には、深く感謝の意を表します。

また、本研究の過程で、多くのご助言やご援助を頂きました京都大学木質科学研究所、田中文男博士(現、京都大学生存圏研究所)、井上雅文博士(現、東京大学アジア生物資源環境研究センター)、野村隆哉氏に深く感謝するとともに、終始ご協力とご激励を賜りましたインドネシア応用物理学研究所、Wahyu Dwianto博士、千葉工業大学工学部、渡辺宇外博士、京都府立大学大学院農学研究科、古田裕三博士、独立行政法人森林総合研究所、杉山真樹氏、京都大学木質科学研究所、虻川(横山)操博士(現、京都大学生存圏研究所)、株式会社京都モノテック、森里恵博士、凸版印刷株式会社、松本(本多)幸子氏、ならびに、多大なご協力とご助言を頂きましたフランスモンペリエ第2大学Joseph Gril博士、Sandrine Bardet氏、京都府立大学大学院農学研究科、湊和也教授、京都大学大学院農学研究科、中坪文明教授、廣澤修一氏(現、大阪府立久米田高等学校)、秋田県立大学木材高度加工研究所、小幡谷英一博士(現、筑波大学農林工学系)に心からお礼申し上げます。また、試料作成にご協力いただきました京都大学木質科学研究所、足立昭男氏に深く感謝いたします。

本研究は文部科学省科学研究費補助金(平成13、14年度特別研究員奨励費13003288)の支援のもとに行われました。また、本研究の一部は森林総合研究所研究プロジェクト「スギ材の革新的高速乾燥システムの開発」と

して行われました。化学分析の実験では京都大学木質科学研究所バイオマス変換分野ならびに複合材料分野の各位にご協力いただきました。実験で使用した木綿糸およびレーヨン糸は、岐セン株式会社よりご提供いただきました。記して謝意を表します。

最後に、常日頃から暖かいご協力とご援助を賜りました京都大学木質科学研究所物性制御分野の各位、および論文作成にあたりご激励を賜りました京都大学大学院農学研究科森林科学専攻生物繊維学研究室ならびに独立行政法人林木育種センター東北育種場の各位に心から感謝いたします。

引用文献

- 1) 青木 務・白石信夫・棚橋光彦・横田徳郎・山田 正：木材およびセルロースの熱軟化，木材研究・資料，15，61-72(1980)
- 2) 有馬孝礼：熱圧された木材の変形の回復，木材工業，33(8)，334-338 (1978)
- 3) Borchardt, L.G. and Piper, C.V.: A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetates: Tappi, 53(2), 257(1970)
- 4) Dwianto, W., Tanaka, F., Inoue, M. and Norimoto, M.: Crystallinity Changes of Wood by Heat or Steam Treatment, Wood Research, 83, 47-49(1996)
- 5) Dwianto, W., Morooka, T., Norimoto, M. and Kitajima, T.: Stress Relaxation of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) Wood in Radial Compression under High Temperature Steam, Holzforschung, 53(5), 541-546 (1999)
- 6) Henry, N.F.M. and Lonsdale, K.: International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, 79(1969)
- 7) 本多幸子: 木材の横圧縮大変形・樹種特性の解析-, 185pp, 京都大学修士論文(1999)
- 8) Horii, F., Yamamoto, H., Kitamaru, R., Tanahashi, M. and Higuchi, T.: Transformation of Native Cellulose Crystals Induced by Saturated Steam at High Temperatures, Macromolecule, 20(11), 2946-2949(1987)
- 9) Hsu, W.E., Schwald, W., Schwald, J. and Shields, J.A.: Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites, Wood Science and Technology, 22, 281-289 (1988)
- 10) 飯田生穂・則元 京・今村祐嗣: 圧縮セットの水分・熱回復，木材学会誌，30(5)，354-358(1984)
- 11) 飯田生穂・則元 京: 圧縮セットの回復，木材学会誌，33(12)，929-933(1987)
- 12) 今村博之編：木材利用の化学，共立出版，23-40(1983)
- 13) 井上雅文・則元 京・大塚康史・山田 正: 軟質針葉樹材の表面層圧密化処理(第2報)フェノール樹脂初期縮合物による圧縮木材の固定および処理材の2, 3の物性，木材学会誌，37(3), 227-233(1991a)
- 14) 井上雅文・則元 京: 熱処理による圧縮変形の永久固定，木材研究・資料，27，31-40(1991b)
- 15) 井上雅文・青木 務・額川五郎：木材の軟化圧縮変形の水分・熱回復を利用した新しい教材の開発，木材研究・資料，28，59-71(1992)
- 16) 井上雅文: 木材の横圧縮大変形の永久固定，京都大学学位論文(1993)
- 17) Inoue, M., Norimoto, M., Tanahashi, M. and Rowell, R.M.: Steam or heat fixation of compressed wood, Wood and Fiber Science, 25(3), 224-235 (1993)
- 18) 井上雅文・湊 和也・則元 京: 架橋による木材の圧縮変形の永久固定，木材学会誌，40(9)，931-936(1994)
- 19) 井上雅文・濱口隆章・師岡淳郎・東原貴志・則元 京・角田敏彦: 常圧下での高温湿潤加熱処理による圧縮変形の

永久固定, 木材学会誌, 46(4), 298-304(2000)

- 20) 石丸 優・足立有弘: 有機液体による木材の膨潤異方性(第1報)外部膨潤量とその異方性, 木材学会誌, 34(3), 200-206(1988)
- 21) 伊藤貴文・石原茂久: 熱ロールプレスを用いた木材の圧密とグリオキザール樹脂による変形の固定, 木材学会誌, 43(1), 52-60(1997)
- 22) Ito, Y., Tanahashi, M., Shigemitsu, M., Shinoda, Y. and Ohta, C.: Compressive-molding of wood by high-pressure steam-treatment: part 1. Development of compressively molded squares from thinnings: *Holzforschung* 52(2), 211-216(1998a)
- 23) Ito, Y., Tanahashi, M., Shigemitsu, M. and Shinoda, Y.: Compressive-molding of wood by high-pressure steam-treatment: part 2. Mechanism of permanent fixation: *Holzforschung*, 52(2), 217-221(1998b)
- 24) Jayme, V.G. and Knolle, H.: Beitrag zurempirischen röntgenographischen bestimmung des kristallinitätsgrades cellulosehaltiger stoffe: *Das Papier*, 18(6), 249-255(1964)
- 25) JIS 灰分定量方法M8812-1993
- 26) 前川英一・越島哲夫: 亜塩素酸塩法による木材ホロセルロース定量法の評価, 木材学会誌, 29(10), 702-707(1983)
- 27) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編: 木材化学上, 共立出版, 65-80(1968a)
- 28) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編: 木材化学下, 共立出版, 61-77(1968b)
- 29) Musha, Y. and Goring, D.A.I: Klasson and acid-Soluble lignin content of hardwoods, *Wood Science*, 7(2), 133-134(1974)
- 30) Nayer, A. N. and Hossfeld, R. L.: Hydrogen bonding and the swelling of wood in various organic liquids: *Journal of American Chemistry Society*, 71(8), 2852-2855(1949)
- 31) Newman, R.H.: Crystalline forms of cellulose in softwoods and hardwoods: *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 14(3), 451-466(1994)
- 32) 日本木材学会編, 木材の加工, 文永堂出版, 152-153(1991)
- 33) 日本木材学会編, 木質科学実験マニュアル, 文永堂出版, 104-108(2000)
- 34) 日本木材学会・化学編編集委員会編, 増補改訂木材化学実験書化学編, 中外産業調査会, 145-216(1989)
- 35) 日本材料学会木質材料部門委員会, 木材工学辞典, 工業出版, 775-786(1982)
- 36) 則元 京: 木材の熱および水蒸気処理, 木材工業, 49(12), 588-592(1994)
- 37) 岡本広志・佐野誠二・川井秀一・岡本 忠・佐々木光: 高温高压水蒸気を用いた高寸法安定性MDFの製造, 木材学会誌, 40(4), 380-389(1994)
- 38) Seaman, J.F., Moore, W.E., Mitchell, R.L. and Millett, M.A.: Techniques for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography, *Tappi*, 37(8), 336-343(1954)
- 39) Seborg, R.M., Tarkow, H. and Stamm, A.J.: Effect of heat upon the dimensional stabilization of wood, *Journal of Forest Products Research Society*, 3(3), 59-67(1953)
- 40) Stamm, A., J. and Seborg, R., M.: Resin-treated, laminated, compressed wood: *American Institutes of Chemical Engineers*, 37, 385-398(1941)
- 41) Stamm, A. J.: *Wood and Cellulose Science*, The Ronald Press Company, New York, 248-263(1964a)

- 42) Stamm, A. J.: Wood and Cellulose Science, The Ronald Press Company, New York, 305-306(1964b)
- 43) Stamm, A. J.: Wood and Cellulose Science, The Ronald Press Company, New York, 343-358(1964c)
- 44) Tanahashi, M., Goto, T., Horii, F., Hirai, A. and Higuchi, T.: Characterization of steam-exploded wood III
—Transformation of cellulose crystals and changes of crystallinity—, Mokuzai Gakkaishi, 35(7), 654-662(1989)
- 45) 棚橋光彦・安藤 里・伊藤洋一・篠田善彦・井上雅文・新居伸治：高圧水蒸気処理によるセルロース系繊維の形状の固定化とその改質，繊維学会予稿集，F144(1991)
- 46) 棚橋光彦・安藤 里・重松幹二・篠田善彦・新居伸治：高圧水蒸気処理によるセルロース系繊維の形状の固定化とその改質(III)，日本木材学会研究発表要旨集，371(1992)
- 47) 棚橋光彦：レスケミカル・ケミカルフリーな材料改質-高圧水蒸気処理による木質系材料の高機能化-，Cellulose Communications, 8(2), 56-65(2001)
- 48) Uhmeier, A., Morooka, T. and Norimoto, M.: Influence of thermal softening and degradation on the radial compression behavior of wet spruce, Holzforschung, 52(1), 77-81(1998)
- 49) VanderHart, D.L. and Atalla, R.H.: Studies of microstructure in native celluloses using solid-state ^{13}C NMR: Macromolecule, 17(8), 1465-1472(1984)
- 50) ワヒュー・ディアント・師岡淳郎・則元 京：高温・高圧水蒸気雰囲気での木材の粘弾性測定法，木材学会誌，44(2), 77-81(1998)