

総説 (Review article)

木材およびセルロースの圧電現象

鈴木 養樹^{1)*}

要旨

木材などに発現する圧電効果について、現象の概要を実例とともに解説を行っている。続いて、木材およびセルロース、セルロース誘導体における圧電性の発生メカニズムについて圧電温度特性の観測結果をもとに誘電率や弾性率の挙動とともに解析し、それらとの関連を説明した。特に樹種による出現パターンの差異やアンモニア処理、脱リグニン処理、非晶化処理などの化学処理による温度特性の変化から、結晶性およびリグニンなどの木材構成成分との関係を二相系モデルによって解説した。セルロース誘導体については、圧電性の高度な利用法や今後の研究の方向性について概説した。最後に今後の研究の方向性について、例えばデバイスの開発や非破壊的評価方法の開発、生体である樹木中での圧電性の機構の解明を提言した。

キーワード：圧電温度特性、木材、セルロース、セルロース誘導体

1. はじめに

一般的に、応力-電気、熱-電気、光-電気、それぞれ交互にエネルギー変換できる物質が存在する。これらは、各種工業製品の部品として大きく寄与し、それぞれ小型応力センサーや電気発光素子の原料として生産されている。

例えば、日常生活に身近な物として、各家庭の玄関先に設置されている防犯センサーがある。これは、熱を持つ物体に対して応答し、電気信号に変換する焦電性と呼ばれる性質を利用している。その他、近年、2011年東日本大震災による福島第1原発の事故後、太陽光パネルは代替電気エネルギー生産材料として急速に普及したが、パネルの中には光エネルギー-電気エネルギー変換でき

る素子シリコンが用いられている。また、JR東日本が東京駅で床振動による発電実証実験を行った事例 (Fig. 1) (武藤 2013) もあり、各種力学および電気エネルギー変換材料は注目されている。

特に圧電性を示す物質、すなわち圧電体は、電氣的エネルギーと機械的エネルギーの相互交換を行うため、エネルギー変換材料として工学的応用に重要な物質であり (宮田・古川 1988)、例えば圧力センサーなどに用いられている。一般的に、圧電性とは、応力を電圧に変換する性質と知られているが、その逆に電圧を加えるとひずみを生じる性質も同時に併せ持っている (鈴木 2001)。前者を正効果、後者を逆効果と呼ぶが、両者に差異はないことは明らかになっている。この逆圧電性を利用した物にアクチュエーターと呼ばれる駆動装置がある。圧電効果現象は、数多くの物質において発現すると考えられていて、高分子もその材料の1つである。高分子は、結晶、準結晶および非晶から構成されるが、圧電効果を有する結晶以外にも、準結晶および結晶を取り巻く構造的にやや乱れた部分でも圧電性が発現する。

元来、圧電性は結晶学と密接な関係にあるため、その現象は、水晶を基にしたモデル (鈴木 2001) で記述される。通常、結晶を構成している原子の電荷は釣り合いを保ち、表面の電荷は正と負とで打ち消しあって見かけ上平衡を保ち、ゼロに等しい。ところが、これに力が加わり、結晶が歪むとこの原子が持っている正と負の電荷の偏りが生じて結晶表面に圧電気として発生する。

圧電現象の研究そのものは歴史が古く、1880年のP.Curieによる電気石での圧電気検出に遡ることができる。

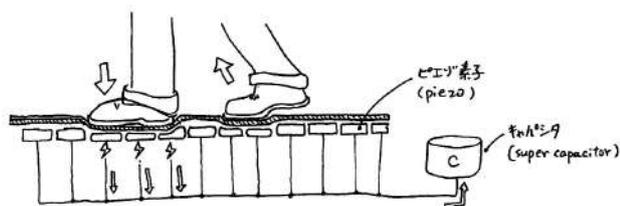


Fig. 1. 床発電の原理 (武藤 (2013) 応用物理, 82, 964-968 から引用)

The fundamental theory on electricity generation on floor surface

歩いて圧電素子を変形させると電気が発生する。これをコンデンサーに溜めて利用する。

When a piezoelectric element is deformed by walking, electricity is generated on the piezoelectric element floor surface. The generated electricity is charged into a condenser for utilization.

原稿受付：平成30年9月25日 原稿受理：平成30年12月17日

1) 森林総合研究所 木材加工・特性研究領域

* 森林総合研究所 木材加工・特性研究領域 〒305-8687 茨城県つくば市松の里1

その後 20 世紀に入ってから約 1 世紀の間に、例えば、ロッシェル塩やチタン酸バリウムなどに大きな圧電性があることが見いだされ、各種圧電性物質の発見もしくは開発が飛躍的になされてきた。Fig. 2 に示すように強誘電体物質（自発分極を持つ物質）は、圧電体物質の中の一部（鈴木 2001）であり、その代表例が、ノート型コンピューターのディスプレイに使われている液晶で、液晶材料とは、小さな電圧で発光する物質である。今日、恩恵を受けている方はほとんどではないだろうか。

さて、工業製品として実用化されたもの以外にも過去において材料検索が行われてきた。木材の圧電効果は 1950 年代に Galligan や深田らによって見いだされ、天然高分子の中では、木材の他に、キチン (Fukada and Sasaki 1975, 山城 1989) や竹 (前田ら 1981a)、DNA (Fukada and Ando 1972)、デンプン (Nishinari and Fukada 1980) など、その他に骨 (Shamos and Lavine 1967) や腱 (深田 1967, 保田 1974) などの圧電性が検討されてきた。例えば、人体組織への圧電性の作用として、骨に何らかの刺激を与えれば、骨の萌芽組織の成長促進が望めると考えられていて、近年では再生医療への応用にも検討され、工業とは異なる利用法に転換されつつある。

天然高分子材料の特長は、加工性の良さや柔軟性と循環型の安定した原料供給面で、無機材料より優れていることである。ところが、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) に圧電性が見いだされて以来 (科学朝日 1988)、合成高分子の利用が活発に行われ、現在の力センサーには、これら PVDF 系材料が多く用いられている。一方、従来困難であるとされていたセラミックスの薄膜化も蒸着による作製が可能になり (Yasuda et al. 2001)、そのため従来での可撓性や薄膜での高分子による優位性はなくなりつつ

ある。簡便な薄膜作製方法の開発が高分子系材料の今後の課題となる。

圧電現象は、結晶体に由来し、結晶系 (結晶の形) に依存するため、分極の方向や大きさが限られている。例えば、ある結晶体に加わる力は、方向を考慮すると 3×6 の 18 成分になる。しかし、実際には、結晶体の全ての方向に力は作用しないため、セルロース、木材などはおおよそ 2 つの成分になる。木材の場合、繊維軸方向にセルロースが配向していると考えられることから、ある特定の方向しか圧電性を示さない (Fukada 1968) とされている。ここで、モデル図を用いて、測定の方法について述べる。繊維軸を Z 軸 (L)、放射軸方向を X 軸 (R)、接線方向を Y 軸 (T) とすると (Fig. 3)、板目面 (L-T) での圧電率は R 方向の面に発生する分極の量を観測することで得られ、また、柎目面 (L-R) での圧電率は T 方向の面に発生する分極の量を観測することで得られる。しかし、木口面でも同様に僅かではあるが、圧電率が観測されている (Hirai et al. 2011, 平井 2003)。

一般的に高分子は与えた刺激に対して応答に時間差が生じる。逆に、金属のような高密度の材料では、この刺激応答にほとんど時間差がないことは感覚的にも理解していただろう。高分子材料に現れるこの現象を緩和現象と呼び、高分子に特徴的であり、木材も、緩和現象を示すことが知られている。さらに力学的、電気的刺激と同様に圧電性にも緩和現象が存在する。

すでに述べたように、圧電性の研究は性質を発現する材料の探索から始まっているが、圧電現象の研究の方向性として、大きく 2 通りが考えられる。1 つは、(1) 高出力新規材料開発、もう 1 つは (2) 圧電現象を利用した材料の微細構造の解明がある。

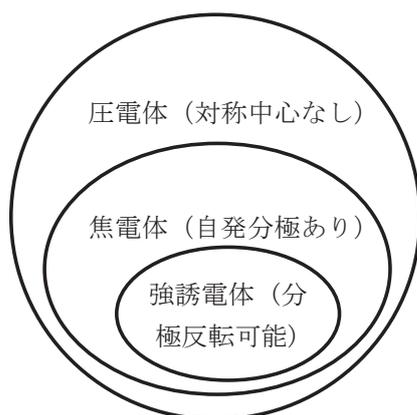


Fig. 2. 圧電体と焦電体と強誘電体との相互の関係

The relationship between piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity

圧電体、焦電体、強誘電体の関係を示す。圧電体の一部が焦電性を示し、またさらにその一部が強誘電性を示す。

The piezoelectric body, pyroelectric body, and ferroelectric body are related as shown in the figure.

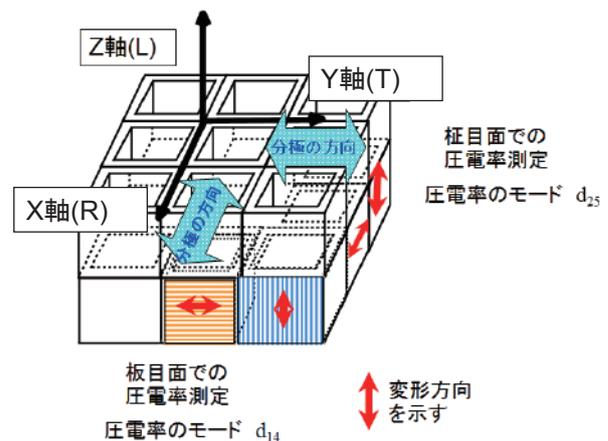


Fig. 3. 木材の圧電気発生モデル

Piezoelectricity generation on wood surface

板目面での変形が R 方向に分極するモード d_{14} 、柎目面での変形が T 方向に分極するモード d_{25}

The modulus d_{14} means that shear stress in the RL plane is produced in the R direction, and the modulus d_{25} means that shear stress in LT plane is produced in the T direction.

新規材料開発の創出には、木材からセルロースを取りだして、セルロース膜やフィルムを作製することが求められる。膜やフィルムを作製するためにはセルロースを溶かす溶剤が必要であるが、セルロースを容易に溶解できるものは少なく、しかも高価であるため汎用性に欠けるのが欠点であり、今後の薄膜製法の課題である。

ところで、近年、木材系およびセルロース系の圧電性に関する論文はほとんど皆無に近く、圧電性の実証データが少ないのが現状である。また、圧電性の正効果についての報告はなく、逆効果的現象で表現される場面が多い。本来、圧電逆効果は材料に電場を加えて歪みを検出することで得られるが、結晶の方向性によっても歪み量が増減しやすいため、結晶系の複雑な材料では適用しにくい。したがって通常では、結晶の方向性を決定した後、正効果を求め、さらに逆効果を求める作業方法がとられている。

圧電材料は、結晶系が明瞭かつ分子構造が単純であることが非常に重要になる。しかし、現状では他の高分子、例えばポリ乳酸によるアクチュエーターで実用化に近いものができ、セラミックスにおける蒸着薄膜化により、従来謳われているセルロースの材料供給面と加工性の優位性が少なくなると予想される。

最近ではセルロースナノファイバー (CNF) が注目されており、その応用・実用化に向けて産官学連携による大規模なプロジェクトが進行している。セルロースナノファイバーの電子材料への応用も検討されているが、ポリ乳酸によるアクチュエーターの性能には到達していないのが現状であろう。

本稿は「木材の圧電性の向上」に関する導入編として位置づけている。ただし、単純に結晶性の高低だけで機能性材料が出来る訳ではなく、セルロースとはなにか、木材とは何かを再度論じる場面が必要であり、流行の追従だけにならない姿勢が必要である。

2. 一般的な圧電材料および現象の利用

1で述べたように、圧電性に関する研究は、主にデバイスに関する応用開発研究と圧電性の発現機構解明に関する基礎研究とに分類される。特に電子デバイス開発に関連した研究開発は数多く、特許も数多い。

圧電現象自体を知らなくても、日常生活にとって圧電現象を利用した製品は多く、手放せないくらいであろう。例えば、ライターやガスコンロの点火部、スピーカーの振動部、マイクロホン、ブザーなど様々な場面で使用されている (鈴木 2001)。

研究現場においても、圧電材料や圧電正効果を利用した製品がある。例えば、加速度センサー、圧力センサー、材料試験機での超音波発振子、ソナーなどが挙げられる。いずれも力を電圧に変換する、あるいは電圧を振動に変換する端子としての利用が多い。逆に圧電逆効果を利用した物として、アクチュエーター (加圧振動子) が

ある。これは、電圧を加えることで、圧電物質が変形して応力を発生させるものである。田實らは、ポリ乳酸を加工してソフトアクチュエーターを開発している (Tajitsu 2016)。その他、シアノエチル化セルロースによる新規材料の提案がされていて、 BaTiO_3 のような圧電セラミックスとの複合体を作製し、フィルム化したものである (Suzuki et al. 2003)。これは、温度に対して応答するセンサーとして活用を目指していた (鈴木・松井 2002)。

圧電素子の高度利用例として、超音波顕微鏡、AFM (原子間力顕微鏡) などの最先端の装置に組み込まれ、今までは見られなかった原子や分子など、ナノスケールを中心とした現象を観察できるようになりつつある。これらの圧電素子には、現在ほとんど圧電セラミックス (例えば PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) など) が用いられている。高分子からの開発は、超音波端子への PVDF の利用が主に考えられている。

3. 木材の圧電性発現機構について

最初に、木材における圧電性発現のメカニズムについて整理していく。本稿では、解析には温度変化による圧電率の変化を観測した事例を中心に述べる。

3.1 圧電温度特性と樹種との関係

例えば、針葉樹ではスギ、ヒノキ、カラマツ、広葉樹材ではホオノキ、ケヤキなどを中心に圧電率の温度特性を -150°C から 150°C の温度範囲で観測し、針葉樹材と広葉樹材では温度特性に異なるパターンが存在するを見いだした (鈴木ら 1992)。木材の主要成分はセルロースであるため、比較用に高結晶性セルロースであるラミーセルロースを用いている。これを一方向に配列させ、ポリスチレンで固め、シート状にしてセルロース単体の特性とした。針葉樹材と広葉樹材との温度特性とを比較し、セルロースそのものは、圧電率の実数部 d' の符号が負から正への変動パターンは針葉樹材の場合とよく似ており、 -90°C 付近に d'' のピークが1つ現れるのは広葉樹材のパターンとよく似ていることを明らかにした。

ここで、温度 T と時間 t の等価性を仮定した場合、ある限られた温度域で T が上昇するとともに、 d' は増加し d'' は正の極値を示す (深田 1969)。結晶化度 C_r が結晶体の体積分率の増加とともに増えるので、粘性率と弾性率の比 (η/G) で表される結晶体の緩和時間は大きくなる。一方、角振動数 ω と緩和時間 τ の $\omega\tau=1$ という関係より、 τ が大きくなれば ω は小さくなる。時間と温度の等価性から、結晶化度が増加すれば分散出現温度 T は大きくなるのが定性的に導かれる。

緩和現象の解析には、このように物理量を温度ごとに観測し、横軸に温度、縦軸に物理量、例えば弾性率をプロットして解析することが行われている。温度は、一定の割合で昇温させることから時間の関数としている。

高温域では、非晶も含めて結晶領域の運動も圧電分極に深く関わると考えられ、密度と圧電温度分散の出現

温度との関係を求めると、相関係数は低いものの、密度に比例して分散が高い温度域で現れる傾向である。熱処理による影響を受けると考えられることから、繰り返し熱処理による圧電温度分散の挙動について検討され、熱処理を繰り返すことにより、圧電率の虚数部 d'' のピークは、処理の進行とともに大きくなると報告されている (Bhuiyan et al. 2002)。この理由については、熱分解などによる損失が大きいと考えられるが、まだ不明な部分が多い。例えば、ヒノキ材の 210℃ の圧電温度分散の見かけの活性化エネルギーの値は約 147-167kJ/mol、120℃ 付近の分散の見かけの活性化エネルギーは約 105kJ/mol である。誘電緩和と力学緩和とともに見かけの活性化エネルギーを表に示したが、力学緩和の見かけの活性化エネルギーの値は、圧電、誘電緩和のものより 2 倍の大きさであり、力学的な刺激、電気的な刺激に応答する構造が異なることであると考えられている (Hirai et al. 1992)。

木材の見かけの圧電性には、①結晶のみ、あるいは②配向非結晶領域も含むという両者の考え方が存在する。

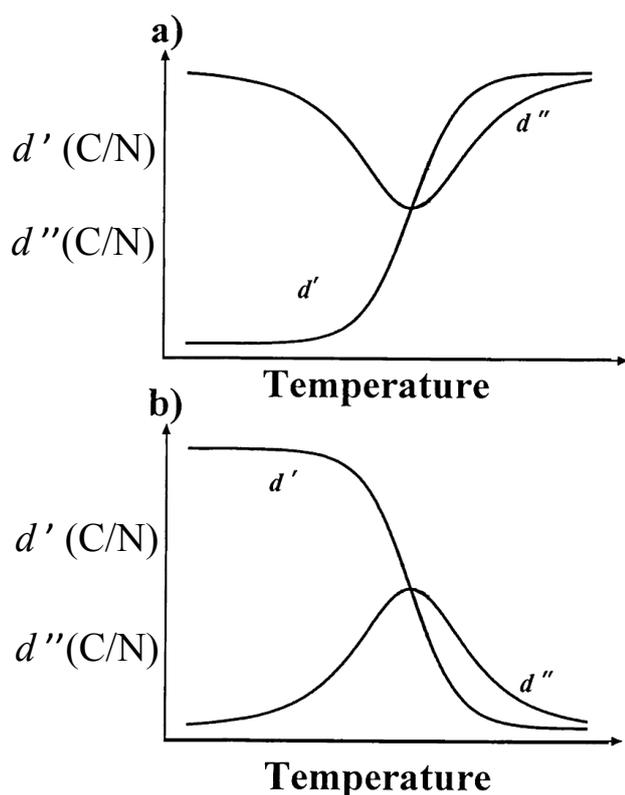


Fig. 4. 圧電温度分散の出現パターン

Patterns of piezoelectric temperature dispersions

圧電温度分散の出現パターン a) 温度上昇とともに圧電率が下がる場合、b) 温度上昇とともに圧電率が上がる場合

Patterns of piezoelectric temperature dispersion: a) when piezoelectric coefficient decreases with increasing temperature and b) when piezoelectric coefficient increases with increasing temperature.

①の場合では、天然セルロース I の結晶が三斜晶の I α と単斜晶の I β の二相で構成される (Wada et al. 1994, Wada et al. 1995) とすれば、それぞれの結晶系に圧電性が存在しなくてはならない。圧電温度分散の出現パターンは、Fig. 4 (鈴木 1998a) に示すように温度上昇に対して圧電率の実数部 d' が右上がりであるパターン I と反対に圧電率の実数部 d' は右下がりであるパターン II が存在し、両者のパターンが合わさって、見かけの圧電性として観測されるとする考え方である。現段階では、それぞれを単独で取り出すことは困難であり、見かけの圧電性から単結晶のみの圧電性を分離出来ない。他方、②の場合では、圧電性を生じる領域として、結晶と非晶の一部を含むことになり木材中の結晶における分極は、温度上昇に対して、負から正への符号変化と右上がりの圧電挙動を示し、非晶の部分は反対に打ち消すような効果があると考えられる。一般的に高分子、特に天然高分子は、結晶形が明瞭でなく多数の結晶が組み合わさったものであるため、単純に結晶の作用だけではない可能性がある。その他、針葉樹材と広葉樹材とでは、組織構造や構成要素に大きな差異が存在し、またヘミセルロースおよびリグニンの構成成分にも違いがある。例えば、ヘミセルロースでは針葉樹材はマンナンが多く、広葉樹材はペントサンが多い、また針葉樹材のリグニンでは、グアイアシル核であり、広葉樹材ではグアイアシル核とシリングル核が中心である。

木材において①針葉樹材であるヒノキやアガチスでは、圧電率の実数部が -120℃ 付近で符号変換すること、②広葉樹材のシナノキやナトーでは、圧電率の実数部は -100℃ 付近で一旦下がり、その後緩やかに増大すること、さらに③ヒノキやアガチスでは、-125℃ と -30℃ 付近に虚数部 d'' が下に凸のピークが現れ、④シナノキやナトーでは -80℃ 付近に上に凸のピークの出現を明らかにし、樹種による圧電温度分散出現パターンが異なることを示した。また、ラミー繊維において、① -80℃ 付近で負 (進み) から正 (遅れ) へと d' の位相が反転し、また d'' はピークを示して、この温度域でのみ大きな圧電分散・吸収が認められ、②この圧電分散の活性化エネルギーはほぼ 41.9kJ/mol であることを明らかにしている。

ここで、低温度域では、圧電分極に寄与する構造として双極子の運動が大きい非結晶領域の応答が主となると想定し、非水系セルロース溶剤であるジメチルスルホキシド (DMSO) と無水クロラルを用いた木材成分の膨潤・溶脱させる非晶化処理を行って、圧電温度特性を観測している。そこで -100℃ 付近と -50 ~ 0℃ の範囲内とで、2つの分散・吸収 β_I および β_{II} を認めている (鈴木ら 1992)。 β_I 、 β_{II} は、それぞれ①非結晶部、あるいは②結晶部に起因して生じると考えられる。①の非結晶部に起因して分散が生じると考えた場合、非晶化にともない非結晶部が増加し、分散の強度を大きくする可能性はあるが、元来非結晶部が分散へ与える効果は決して大き

くはなく、さらに、非晶化によって結晶部の分極の総量も減少し、結果的に d'' の値は減少する、逆に②の結晶部による場合は、非晶化によって結晶部自体の量が減少するため、分散の強度も減少すると解釈される。

例えば、一軸系配向高分子のアミロースについても、セルロースと同様 d' が -80°C 付近で負から正へと反転するとともに吸収が認められている (Nishinari and Fukada 1980)。 -70°C 付近の誘電率周波数分散吸収から求めた活性化エネルギーが 41.9kJ/mol であること、結晶化度の増加にともない吸収強度が減少すること、またヘミセルロース内でマンナンでは緩和過程が存在するのに対し、キシランでは存在しないことから、非晶領域における CH_2OH 基の配向分極に基づくことを示している (則元ら 1973, Norimoto and Yamada 1972)。また、低温側に現れる温度分散は無定形領域の分子鎖の化学構造と関係が深くなる傾向を示し、活性化エネルギーが低く、主鎖のミクロブラウン運動は停止したままで起こるセグメントの小さな動き、あるいはより小さな部分の動きに対応するもので側鎖の回転による場合もあると述べている (高柳・芳野 1962)。そのほか、木材実質中の小さな部分の動きに基づくもの (北原・松本 1974) であるとしている。ここで、 -100°C 付近の圧電温度分散の活性化エネルギーの値が約 41.9kJ/mol であることから、グルコース環の 6 位の CH_2OH 基に関与したものであるとした (平井ら 1988)。

そこで、①乾燥状態のラミー繊維では β_{II} は認められず、② β_{II} に相当するヒノキの -25°C 付近での分散の活性化エネルギーが、 β_{I} の場合の活性化エネルギーよりも大きい (Hirai and Yamaguchi 1979) ことから、 β_{II} に関与する構造は、木材中のメチロール基よりも大きな構造単位が関与していると考えられている。

ヘミセルロース、リグニンなどの成分相互の存在状態および性質の相違が樹種による β_{II} の存否に影響すると考えられ、木材中のヘミセルロースやリグニンの含有量を変えると、 -25°C 付近の分散が大きく変化すると予想される。リグニンが圧電緩和に寄与するかどうか、ヒノキ、ホオノキおよびケヤキについて、約 10% のリグニンが減少した 4 時間処理木材の弾性率・誘電率および圧電率の温度特性を (鈴木・平井 1998) で、未処理と比較した。弾性率および誘電率の虚数部のピーク値は、ヒノキ材では処理で約 1/3 に、ホオノキ材では約 2/3 に低下した。ケヤキ材では分散のピークの大きさは約 1/3 に低下した。一方、圧電率の虚数部 d'' のピーク値は、ヒノキ材およびホオノキ材ともに変化せず、未処理とほぼ同じであったが、ケヤキ材の場合では約 1/6 に低下し、未処理で認められた -100°C 付近の圧電率の分散が見られず、それよりも高い温度域、 -25°C 付近で分散が現れた。ホオノキ材では、 -110°C 付近のピーク位置が多少低温側へ移動する傾向を示した。また、ヒノキ材の場合、圧電率実数部 d' は、未処理で -120°C 付近で負から正へ変化したのに対し、処理後は、常に正で変動した。すでに述べたように圧電分

極で結晶部と非結晶部において分極の度合いが変化すると考える。リグニンの除去により未処理よりも圧電分極発生領域の減少で、結果として①圧電率の増減、あるいは②圧電温度分散の移動が予測される。もし、非結晶部であるリグニンが圧電分極に対して、何も作用していないとすれば、リグニン量の減少によって、圧電率は変化せず、分散の移動も生じないことになる。ところが、圧電率の虚数部のピーク値は変化しないものの、実数部の大きさは変動し、さらに分散が現れる温度は、移動する傾向を示した。

一方、常温以上では 2 つの温度域に温度分散が認められ (鈴木ら 1992)、ここで約 50°C 以下での分散を α_{I} 、 100°C 以上での分散を α_{II} と呼ぶ。相対結晶化度の低下とともに、 α_{I} では低温側に出現温度が移動する明かな傾向を認め、 α_{II} では高温側に出現温度が移動する傾向を認めるものの、結晶化度の低下によってほとんど影響されていない。高温での分散発現に関与する構造については、様々な見解があり、統一されていない。例えば、 100°C 付近の分散に関わるものとして、①電気伝導性の上昇 (Fukada et al. 1967)、②非晶領域中のセルロース主鎖の回転、結晶領域中のセルロース分子運動、近接したセルロース分子鎖同士のずれによる分極 (Hirai and Yamaguchi 1979) を示唆している。また、この温度域での力学的分散は非晶領域のセルロースとヘミセルロースの分子運動に関係する (青木・山田 1977) とした。ヒノキ材について、温度変化による (002) 面の面間隔の変化を求め、 120°C 付近で変曲点を見いだして、圧電温度分散と結びつけることを試みられている (Hirai et al. 1992)。

この現象を結晶領域、それを取り巻く準結晶と非晶領域との 3 相の存在を仮定して、議論を進める。ここで、① α_{I} は結晶化度に対する移動が大きく、回帰直線の傾きが正で、②非晶化によって分散 α_{I} の緩和強度が増大すること、③また、木材に較べ結晶性の良いラミーセルロースの圧電温度分散は、 110°C 付近にのみ大きな分散が認められ、 60°C 付近には分散がほとんど認められない。また、非晶化処理により、この分散挙動は①結晶相と非晶相の相互作用や分子鎖の配向によって現れるか、あるいは、②結晶相の一部が準結晶相への変化で、分子鎖の配向状態が変化し、緩和強度が増加したと考えられる。おもにこの分散 α_{I} は非晶および準結晶相の存在状態にかかわると考えられる。したがって、樹種間で認められた分散 α_{I} の存否と出現温度の変動は、非晶・準結晶領域における化学成分相互の結合力の相違に起因すると想像される。

分散 α_{II} は、結晶の温度変化に対応すると推測でき、このような変化を説明するモデルとして、妥当なのは、Frey-Wyssling が提唱したモデル (Mark 1967) で、エレメンタリーフィブリルはパラクリスタリンのセルロースで包まれ、(101) 面の結合は強く、グルコースや結晶の際に生じた水は (101) 面間に吸蔵されると示唆している。

これらの挙動を説明するため、Fig. 5 に示す (Date et

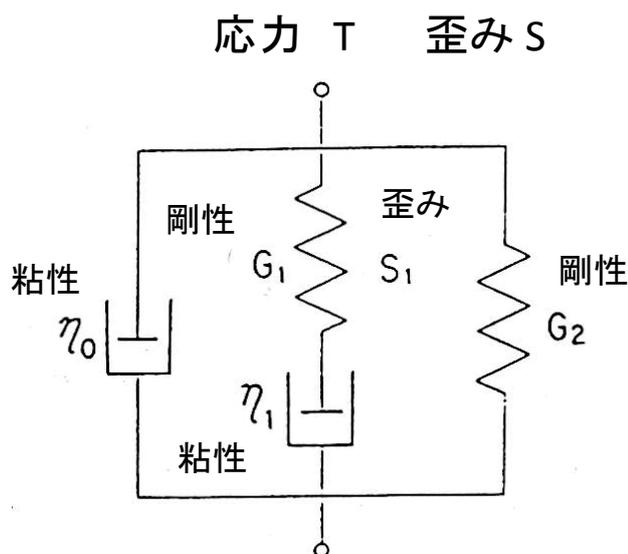


Fig. 5. 圧電緩和の粘弾性モデル
Elastic model of the piezoelectric relaxation
 非圧電相中にある圧電結晶を表すモデル
 The model describes the piezoelectric crystallinity in embedded non-piezoelectric phase.

al. 1970) 非結晶と準結晶および結晶が並列に接続したモデルで検討した。

$$d'(\omega) = \frac{\kappa\{1+(G_1/G_2)+(\tau_0/\tau_1)\}}{G_2\{[1+(G_1/G_2)+(\tau_0/\tau_1)]^2 + \{\omega\tau_0 - (1/\omega\tau_1)\}^2\}} \quad (1)$$

$$d''(\omega) = \frac{\kappa\{\omega\tau_0 - (1/\omega\tau_1)\}}{G_2\{[1+(G_1/G_2)+(\tau_0/\tau_1)]^2 + \{\omega\tau_0 - (1/\omega\tau_1)\}^2\}} \quad (2)$$

ここで、 $\tau_0 = \eta_0/G_2$ 、 $\tau_1 = \eta_1/G_1$ で、 η は粘性率、 G は剛性率、 ω は角周波数を表す。

緩和時間 τ_0/τ_1 の比を変えて計算した結果 (鈴木 1992)、緩和時間の比が大きくなると、虚数部のピークはブロードな形状から鋭い形状へと変化し、配向係数 κ が大きくなると、 d' が負から正へ変化する傾向を示した。この結果からラミー繊維やヒノキにおける圧電率の実数部の符号が $-110 \sim -100^\circ\text{C}$ 付近で負から正へ変化する現象は、緩和時間や配向係数に大きく依存していると考えられる。逆に異なる二相間で分子運動が持つ緩和時間の分布に差異がない、すなわち、緩和時間の比が小さければ、圧電率 d' は符号変化を示さない。したがって、ヒノキにおいては、元々大きく異なる2つの緩和時間が存在したが、緩和時間の差がない部分が増大したため、圧電率の挙動が変化したと考えられる。また、脱リグニン処理木材の弾性率や誘電率の分散の大きさが低下した理由は、脱リグニン処理で木材繊維が一部ルーズになり、この温度域での緩和時間の分布が広がったためと考えられる。

このような樹種による圧電緩和の相違が、①セルロース結晶の量や配向性のみ起因して生じるモデル、②配

向した非結晶領域にも圧電性の存在によって生じるモデルを検討する必要がある。巨視的に均一と見なせる混合体の圧電率が各々の圧電率の和で表せると仮定すれば、木材の圧電率を d 、結晶相の圧電率を dc 、また配向した非結晶相の圧電率を da 、結晶相の体積分率を ϕ_c 、非結晶相の体積分率を ϕ_a として、次式が成立する (鈴木・平井 1998)。

$$d = dc \cdot \phi_c + da \cdot \phi_a \quad (3)$$

脱リグニン処理ヒノキ材の圧電率 d' が、 -120°C 付近で符号変化を生じない理由として、例えば、 $dc > 0$ および $da > 0$ の異なる機構で構成されていると仮定すれば、(3)式から da の効果は打ち消され、 dc のみの効果が現れると考えられる。さらに、ラミー繊維の圧電率の実数部 d' に認められる負から正への符号変化を考慮すると、①の結晶のみの効果だけではなく、配向した非結晶領域にも、圧電性が存在するものと考えられる。

ラミー繊維の圧電率の実数部 d' の値は $-0.5 \sim 4 \times 10^{-14}$ (C/N)、虚数部 d'' の値は -0.2×10^{-14} (C/N)、ヘミセルロースの場合では、実数部が約 0.4×10^{-14} (C/N)、虚数部が約 0.3×10^{-14} (C/N) で、両者を合わせると、ヒノキの圧電率の大きさにほぼ匹敵し、この低温での緩和には、セルロースの非晶領域のみならず、ヘミセルロースの寄与も含まれるものと考えられる (鈴木・平井 1998)。Fig. 6で示したモデルに従えば、セルロースおよびヘミセルロース等の配向した非結晶領域が量的に多く含まれば、圧電率の実数部および虚数部全体が、正側へシフトする可能性がある (鈴木・平井 1998)。

3.2 化学処理による結晶変化と圧電緩和現象

天然セルロース I は液体アンモニア処理によって、セルロース III へ、アルカリ処理によって I から II へ転移することはよく知られている。アンモニア処理やアルカリ処理による結晶変態の場合、結晶領域だけでなく、その周辺の領域も変化すると考えられる。

アンモニア処理後、シナノキの圧電率の実数部 d' は、温度上昇とともに減少する傾向を示し、一方、ケヤキでは d' の符号は負で変動し、温度上昇とともに右上がりになる傾向を示した。ケヤキの場合、虚数部 d'' の挙動は、アンモニア処理後、 -85°C 付近にややブロードで上に凸のピークが現れた。アンモニア処理後のラミー繊維は、虚数部 d'' が -30°C 付近に分散を示す傾向があった。さらに、圧電率の実数部 d' の符号も温度上昇とともに -50°C 付近で負から正へ変化し、右上がりの傾向であった。処理前後で、ヒノキとシナノキおよびケヤキで圧電挙動が異なるのは、①アンモニア処理後、体積分率で、ヒノキは 3.9%、シナノキでは 12.5%、ケヤキでは 13.1% 減少したことから、アンモニアによる膨潤作用で木材中のリグニンや抽出成分が溶出したこと、また②処理前と処理後の相対結晶化度の比率は、ヒノキで 0.7、シナノキで 1.2、ケヤキで 1.9 となり、アンモニアでセルロースが膨潤後、結晶形 I か

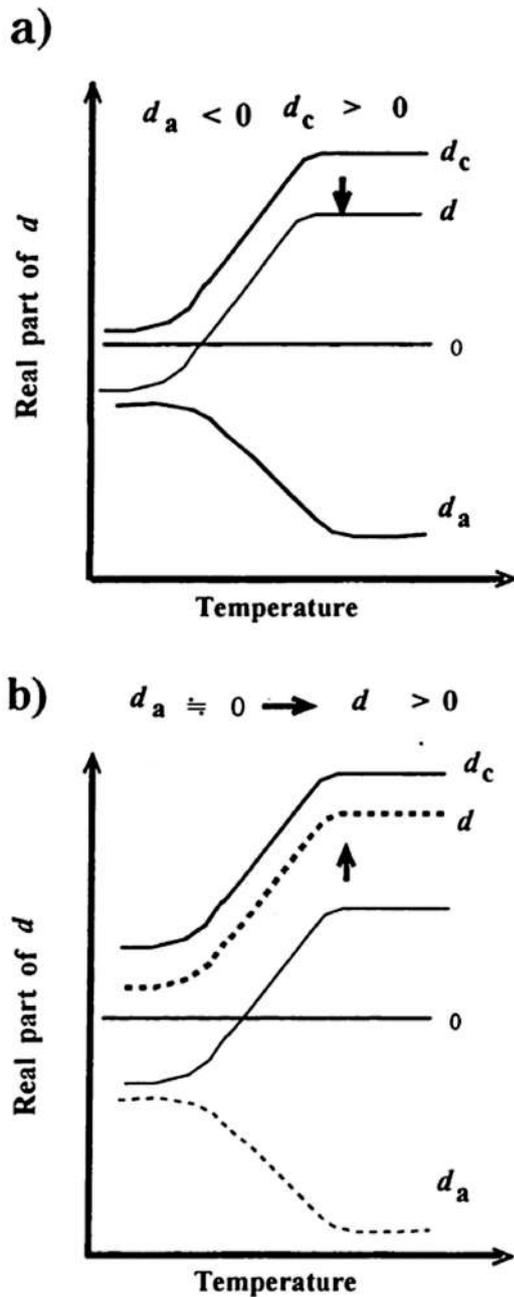


Fig. 6. 木材の圧電緩和モデルのシミュレーション
Simulated patterns for the piezoelectric relaxation of wood

a) 上の実線は d_c を下の実線は d_a を表している。もし、 d_a の方が d_c よりも大きければ温度上昇とともに d は下へ移動する、b) ここで d_a がほとんど 0 に近い場合、 d_c の影響により d は 0 よりも高くなる。
a) : Patterns of the real parts of d . The upper solid line indicates d_a . If d_c increases with temperature, d is positive, and if d_a decreases with increasing temperature, d changes from negative to positive with increasing temperature. b) : Patterns of the real parts of d after treatment. The heavy solid line indicates d_c , and the lower broken line indicates d_a . If d_a is nearly equal to zero, d increases with increasing temperature and is positive.

らⅢへ変態した領域が異なるためによると考えられる(鈴木ら 1997)。

圧電率の実数部 d' が主に結晶領域の分極量に能動的に応答するとすれば、結晶量が増加すれば分極を表す d' の値は大きくなり、さらに三酢酸セルロースの圧電挙動(Sasaki and Fukada 1976)と同様、温度上昇に対して右下がりの挙動を示すことから、シナノキやケヤキの場合、未処理のものでは温度上昇とともに圧電率の実数部の増加、アンモニア処理後では圧電率の実数部は温度上昇に対して右下がりになる結果を説明でき、ヒノキでは、主に処理前と処理後の相対結晶化度の比が 0.7 と低下したことに起因していると考えられる。ヒノキ、シナノキおよびケヤキの力学緩和と誘電緩和の見かけの活性化エネルギーは、ほぼ同じ 62.8 ~ 92.1 kJ/mol、圧電緩和の活性化エネルギーは、ヒノキの -110°C 付近の分散とシナノキ及びケヤキの約 -90°C 付近の分散との活性化エネルギーとは、37.7 ~ 50.2 kJ/mol とほぼ等しい傾向を示している。

結晶形が I からⅢへ変わった時、それぞれに共通することは、圧電率の実数部全体が高温側へ平行移動すると考えられる。これは、コンプライアンスの虚数部 c'' のピークが高温側に移動したことと一致し、誘電率の実数部の値が大きくなり、虚数部のピークが高温側へ移動することとも一致している。したがって、結晶形Ⅲでは、I に比べ分極に関与する部分の増大により、緩和を含めて圧電率全体が、高温側に移行する。

また、アルカリ処理では、木材中のセルロースの結晶構造が I からⅡへ変動しにくいと考えられていて、アンモニア処理ほど結晶構造の変化が見られない。ただし、処理を行うことで、圧電率が大きく増加することが報告されている(平井ら 1993b)。

3.3 含水率と圧電緩和との関係

低温領域での含水率ごとのヒノキおよびカラマツの圧電温度分散の挙動について検討している(鈴木 1998b)。(Fig. 7) ヒノキで含水率の増加とともに -120°C 付近の分散は高温側へ、-30°C 付近の分散は、より低温側へと移動することが報告されている(Hirai and Yamaguchi 1979)場合とほぼ同じ挙動を示した。カラマツでは、含水率が 8% 前後で、一旦圧電緩和が大きくなり、それ以上では緩和は小さくなる。しかし、-120°C 付近の分散は、吸着水の増加に伴い、明瞭に現れない傾向を示した。ヒノキやカラマツにおいて観測された -120°C 付近の圧電温度分散について、見かけの活性化エネルギーを求めると、約 25.1 kJ/mol で、水素結合のエネルギー 16.7 kJ/mol よりもやや大きい。一方、-60°C 付近の分散の活性化エネルギーは、約 41.9 kJ/mol となり、メチロール基の回転等に基づくものと推測された。(Norimoto and Yamada 1973)

趙ら(1990)が提唱したように、低温域での誘電緩和について、吸着水そのものの配向に基づくという考え方と吸着水および吸着水と吸着媒分子からなるコンプレッ

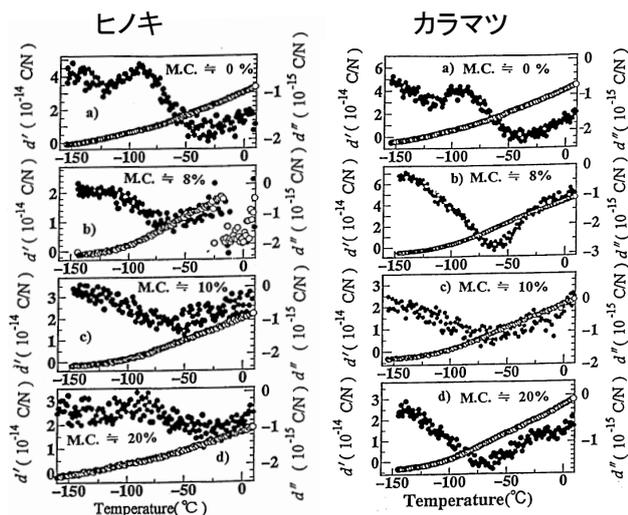


Fig. 7. ヒノキとカラマツ材の含水率による圧電温度分散の変動

Variations of piezoelectric dispersions with various moisture contents for Hinoki and Karamatsu in a temperature range of -150 to 0°C and frequency of 100Hz .

○: d' , ●: d''

1) はヒノキ材の場合について圧電率 d' と d'' の含水率による変化を示している。2) はカラマツ材の場合を示している。

クスの運動に基づくという考え方、両者が可能である。

Sasaki and Fukada (1976) は、酢酸セルロースの圧電性は、水分子が吸着した場合に大きく変化することを示し、X線回折像にも変化が生じることを報告した。Nishimuraら (1981) は同様にX線回折を用い、木材細胞壁の微細構造についてセルロースI結晶の乱れや大きさが物理的処理、例えば水分によって変化すると述べている。周波数は異なるが、則元や堤らは、5~10% 周辺で誘電特性の変化を報告した (堤・渡辺 1966, 則元・山田 1967)。木村ら (1975) は、無定形セルロースを用い相対湿度 80% 以上の雰囲気中においた場合、いままである程度の量の水素結合の存在により剛直であったセルロース分子が水分の吸着により、分子間結合が切断されるために分子が動き易くなると推測した。前田ら (1981b,c) は、調湿した竹材について弾性率や誘電率を測定し、低温域での力学温度分散と誘電温度分散の移動を報告した。運動単位は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンのある種の立体的な配置で、それらの分子と水素結合している水分子を考えており、運動単位が局在、孤立しておりかつ双極子を有するためとした。さらに含水率4%以下の水は繊維の結晶化度や配向度を高める作用を示唆した。祖父江ら (1992) は、放湿過程における(040)面について結晶格子歪みと含水率の関係をX線回折法を用いて報告し、結晶にタイトに結合した非晶領域が水分に能動的に応答した結果、結晶格子歪に間接的に反映したと述べて

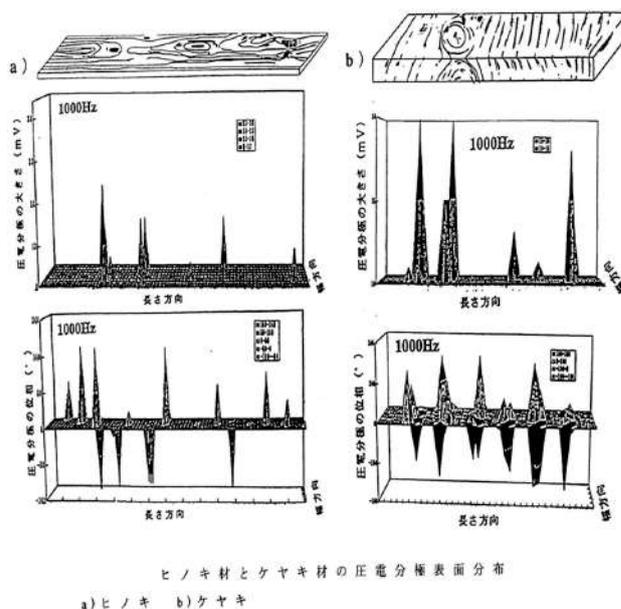


Fig. 8. ヒノキ材とケヤキ材の圧電分極表面分布の様子
Polarization distribution on Hinoki and Keyaki surfaces

a) はヒノキ材、b) はケヤキ材の場合を示す。縦軸は圧電分極の大きさとその出現位置、また位相の出現パターンを示している。節周辺で圧電気と位相が変動していることがわかる。

a) : The case of hinoki. b) : The case of keyaki. The vertical axis shows the magnitude of piezoelectric polarization and phase angle. The piezoelectricity and phase varies around the knots of wood.

いる。圧電温度分散の含水率による変化は、①結晶領域に近い微細構造が水分子の作用を受けて、より結晶に近い構造へ変化、あるいは②吸着水によって、非結晶部が再配向して結晶の形態に非常に近いものへ変化したため生じたと考えた。

3.4 非破壊的試験法としての圧電分極測定

木材の圧電温度特性において、樹種ごとで温度特性パターンに変化が現れる特徴を示した。これが木材と他材料との圧電性の違いとして最も大きなものである。この特徴から、逆に木材の微細な構造についての詳細な情報が得られる可能性が大きい。

また、筆者も圧電分極で、局所的に存在する節などの欠点や水分勾配を検出する手法を開発した ((日経産業新聞 1997, 鈴木 1997)。Fig. 8)

Bazhenov は、木材の密度と発生電荷の大きさとの関係について圧電分極に与える含水率の影響 (1961) など、Smetana ら (1971) はベイマツの圧電分極の分布パターンを報告し、また Galligan ら (1963) および Venkateswaran (1973) は、木材の非破壊試験法として圧電効果を検討し木材の非破壊試験法としての圧電効果の応用を検討し、動的振動から局所的な歪みを検出、圧電分極の大きさと

せん断応力の大きさに比例関係があることを見いだした。一方、Knuffel ら (1986, 1988) および Pizzi (1984) は、木材端面を叩いて、木材表面の電荷分布を求め、節や含水率の検出法として、Galligan らの手法をトレースし、非破壊試験法の可能性を求めている。そのほか、圧電性の新しい利用研究分野として、祖父江や中井らが、振動加重下での木材組織の破壊と圧電気との関係について報告し (祖父江 1991, Nakai et al. 1998)、木材の破壊の前駆現象としての利用法を検討している。最近では、木材の力学モデル化から弾性数理解析手法による木材内部の電気弾性場を求める方法が発表され、巨視的視点での解析が行われている (Ishihara et al. 2015, 2016)。従来までは有限要素法による圧電効果の近似解を求める方法のみであったが、応力場による弾性係数を求める手法を適用することで厳密解を求めることが可能になった。これにより、木材の圧電現象を定量的に評価し、例えば節などの欠点の分布検出にも利用可能になった。ただし、局所的な微細構造、結晶系や組織構造との関係や含水率による影響については今後の課題となっている。

4. 圧電緩和現象のモデル化について

二相系モデルで、圧電緩和を生じる領域と生じない領域は、それぞれ圧電相と非圧電相とに大別できる。計算値に与える最も大きな影響は、試料中の圧電相の割合である。ところで木材の微細構造は、セルロースマイクロフィブリルの配向が材内で変動し、その上、結晶、非晶、準結晶領域が存在すること、また、ヘミセルロースやリグニンがセルロースの周囲を緩衝材および充填材として取り囲んでいると考えられる。このような複雑な微細構造を有する木材の圧電相とは、①結晶領域、②結晶領域に準ずる領域、さらに③高度に配向した非晶領域が主に考えられる。

計算の初段階として木材の圧電相の体積分率 ϕ は、相対結晶化度を用い、おおよそ 0.3 から 0.5 の範囲であったため、便宜的に 0.3 を用いた。さらに、圧電相の誘電率 ϵ_2 、弾性率 c_2 は低温域では変化せず、一定の値であるとした。ここで用いた初期値 ϵ_2 と c_2 は、結晶セルロース繊維の値として算出した (鈴木・平井 1995)。

観測値で認められた分散出現温度域において計算値をプロットすると、実数部、虚数部それぞれ異なる勾配の直線関係が得られ、一次の回帰で、ほぼ 0.99 と非常に高い相関性を示した。ホオノキでは、観測値 d と計算値 d_2 の関係は、ヒノキやカラマツの場合とは、異なる 2 つの直線の勾配のパターンに差異を示した。ラミー繊維における圧電率の観測値と計算値との関係は、-150 - 0 °C の温度域で直線相関性はかなり良く、実数部および虚数部の場合とも 1 本の直線で相関係数も 0.99 と高い値を示した (鈴木・平井 1995)。

ところで、圧電相が結晶領域のみに相当する部分であるとすれば、低温域での圧電温度分散が見かけの活性化

エネルギーの値から非結晶領域で生じるとした結果 (平井ら 1988) とは一致しない。例えば、ヒノキやカラマツで -120 ~ -100 °C 付近に観測される圧電温度分散は、約 41.9 kJ/mol であり誘電緩和から導き出された結果とほぼ等しい。

この矛盾を解決するためには、圧電相には結晶領域と配向した非結晶領域とが含まれると考えなければならない。つまり、ランダムな配列の非晶領域では、圧電緩和は生じないことから、非晶領域中でも高度に配向した領域や準結晶領域であると推測される。例えば、Sasaki and Fukada (1975) は、延伸した三酢酸セルロースフィルムで、結晶領域の圧電率と配向した非結晶領域の圧電率を結晶化度および配向度から検討し、結晶領域と非晶領域の圧電率を求めている。

圧電緩和を生じさせる圧電相の圧電率 d_2 は、結晶相の圧電率 d_c と配向した非結晶相の圧電率 d_a から、

$$d_2 = \phi_c \cdot d_c + \phi_a \cdot d_a \quad (4)$$

で表される。なお、 ϕ_c は結晶領域の体積分率、 ϕ_a は非結晶領域の体積分率である。(4) 式で、結晶相の圧電率と非結晶相の圧電率が求められる可能性が高い。

5. 木材・セルロースからの圧電材料の開発

例えば、Table. 1 に各種材料の圧電率の大きさを示す (鈴木 1994) が、木材は水晶の 1/20 程度の出力しか持たない。さらに Table. 2 に色々な樹種の圧電率 (鈴木 1994) を示している。このように、樹種により、圧電率の大きさにはバラツキがある。一般的に圧電率の大きい樹種は密度が大きい、ほぼ同程度の密度でも針葉樹材と広葉樹材とでは圧電率の大きさが異なることがあり、

Table 1. 各種材料の圧電率の大きさ
Magnitudes of the piezoelectric constant d of various materials.

Material	d (10^{-12} C/N)
Poly γ -methyl L-glutamate	3
Poly γ -benzyl L-glutamate	4
Cellulose triacetate	0.1
Poly D-propylene Oxide	0.02
Wood	0.1
Poly vinyl fluoride	1
Poly vinyl chloride	3
Nylon 11	3
Poly vinileden fluoride	30
PZT+PDF2	20
PZT+rubber	35
Crystal	4.5
PZT	1200
BaTiO3	1700
ZnO	8.8

Table 2. 色々な樹種の圧電率の大きさ
Magnitudes of the piezoelectric constant d of various wood species.

Species	d (10^{-14} C/N)	Species	d (10^{-14} C/N)
Tuga (<i>Tsuga Sieboldii</i> CARR.)	1.17	Jelutong (<i>Dyera</i> sp.)	0.74
Shirakaba (<i>Betula Platyphylla</i> SUKATCHEV Var. <i>japonica</i> Hara)	0.6	Karas (<i>Aguilaria</i> sp.)	0.39
Hoonoki (<i>Magnolia abovata</i> THUNB.)	0.8	Teraling (<i>Tarrietia</i> sp.)	0.49
Taiwan Hinoki (<i>Charmaecyparis Taiwaneois</i> MASAM. Et SUZUKI.)	0.67	Champaka (<i>Michelia</i> sp.)	0.55
Kiri (<i>Paulownia tomentosa</i> STEUD.)	0.24	Giam (<i>Cotylelobium</i> sp.)	1.42
Hinoki (<i>Charmaecyparis obutusa</i> ENDL.)	0.63	Resak (<i>Vatica</i> sp.)	1.07
Sugi (<i>Cryptomeria japonica</i> D.DON.)	0.33	Light red meranti (<i>Shorea</i> sp.)	0.52
Konara (<i>Quercus serrta</i> MURRAY.)	0.57	Balau (1) (<i>shorea</i> sp.)	0.68
Shioji (<i>Fraxinus Mandshurica</i> RUPR.)	0.4	Balau (2) (<i>shorea</i> sp.)	1.03
Borneo Oak (<i>Quercus</i> sp.)	1.21	Buna (<i>Fagus crenata</i> BL.)	1.18
Keledang (<i>Artocarpus</i> sp.)	0.68	Kaki (<i>Diospyros kaki</i> THUNB.)	0.41
Kelat (<i>Engenia</i> sp.)	0.77	Mizunara (<i>Quercus crispula</i> BL.)	0.77
Tochinoki (<i>Aesculus turbinata</i> BL.)	0.32	Isnoki (<i>Distylium racemosum</i> SIEB. ET ZUCC.)	0.84

不均一性ゆえに新規圧電材料としての開発研究は進んでいない。

セルロース誘導体である三酢酸セルロースおよび二酢酸セルロースフィルム等の圧電性について、それぞれの圧電緩和挙動を検討している。さらに木材やシアノエチル化木材フィルムなどのセルロース誘導体フィルムなどの温度分散の観測から緩和現象の基礎的な検討を行った(平井ら 1993a)。

他の合成有機および無機材料では、圧電性の利用が活発であるのに対して、木材などの天然高分子材料の利用報告例は、ほとんど見受けられない。これは、素のままでは合成高分子の圧電出力に対して 1/100 ~ 1/1000 ほどの出力しか持たないため、利用するにはコストが掛かりすぎるからである。セルロースに様々な化学・物理

処理などを施すと合成高分子の代表 PVDF の出力に匹敵することが明らかにされている。Fig. 9 に示すように、機械的に延伸した PVDF フィルムとシアノエチル化ヒドロキシエチルセルロースフィルムの圧電率はほぼ等しい値を示した (Hirai et al. 1994, 平井ら 1994)。

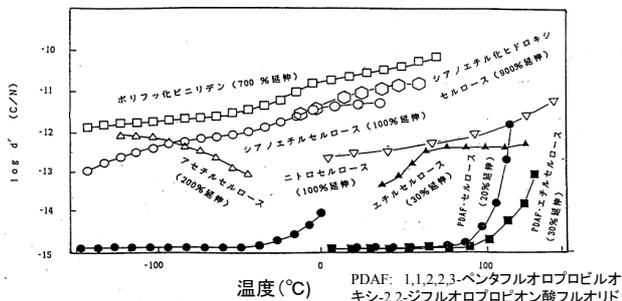


Fig. 9. 各種セルロース誘導体の圧電率の温度による変動
Variation of the piezoelectric temperature dependence of d for various cellulose derivatives
各種セルロース誘導体の圧電率の変動を示す。
The piezoelectric constants d of various cellulose derivatives are dependent on temperature.

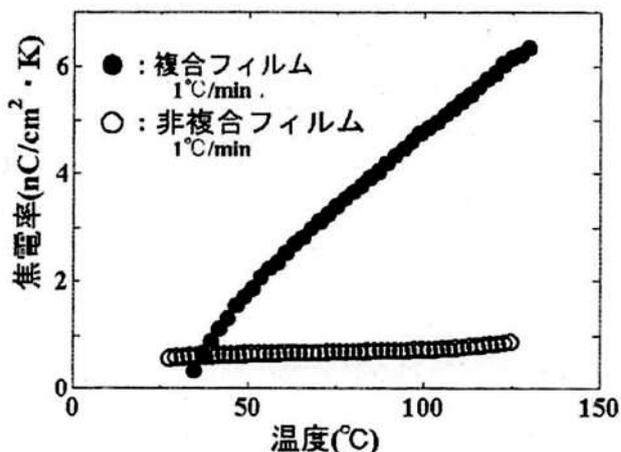


Fig. 10. 複合・非複合フィルムの焦電性の比較
Comparison of pyroelectricity between the composite and non-composite films
複合フィルムと非複合フィルムの焦電性の違い。
非複合フィルムとはセルロースのみで複合フィルムはチタン酸バリウムの粉体との複合を示している。
Difference in pyroelectricity between composite film and non-composite film. The non-composite film consists of only a cellulose material, and the composite film consists of a cellulose material and a BaTiO₃ powder.

したがって、逆に不均一性を利用する場合も、その圧電体材料開発の手法となりうる。筆者らは、圧電セラミックスとの複合によるデバイス開発の可能性を見いだした(鈴木・松井 2002)。(Fig. 10)

6. 今後の圧電性に関する研究の展望

木材を含むセルロースなどの圧電研究の方向としては、①高誘電率を示す電子材料、デバイスの開発と②木材自体の圧電気を利用した非破壊的評価方法の開発、さらに③生体活動を行う樹木中における圧電気の解明が挙げられる。

①のデバイス開発分野については、他の合成高分子に比べ遅れており、さらなる研究推進が望まれる。ただし、圧電気出力がようやくポリフッ化ビニリデンのものに匹敵するまでになっており、今後さらに高出力なものが作製できると予測される。

新しい利用面として、振動抑制材料(ダンピング材料)への活用が試みられている(住田 1999)。特に最近では、セルロースナノファイバー(CNF)が注目され、その利用方法に期待されている。筆者らは、CNFを含んだ紙を作製して、その圧電温度特性を検討している(鈴木ら 2018)。CNFについての圧電現象に関する論文や報告はまだ乏しく、さらに逆圧電効果を利用した方法についての報告のみである。CNFは結晶性が高いと言われているが、その配向性などの制御方法は未開拓である。鈴木らは低温度域での圧電率の安定性から紙への混合率との関係について検討している。一様に混合率を上げても、圧電率向上は見られない。これは結晶性の高いCNFを入れても、十分にCNFに応力が伝達できないためであると推測し、バインダーが必要であるとしている。一方、特徴的なのは方向性(配向性)に関係なく圧電性が発生していることであり、今後、材料開発に有用な情報が得られたとしている。

②の非破壊的手法の開発については、まだ欠点および水分検出技術の実用化に至っていない状況で、今後実務面への転換が必要である。その中で、破壊現象と圧電性を組み合わせたものは、新規テーマとして注目される。さらに厳密解を求める手法による木材の圧電性と構造との関係を求める手法が報告されており、今後の展開を期待している。

③の生体である樹木における圧電現象は、ほとんど試みられておらず、全く未知な分野である。逆圧電性の存在をユリの葉を用いて報告している(山城 1994)。ところが、樹木を対象とした生体樹幹部での圧電性については、全く不明である。乾燥した木材で、圧電性が発現することは水を含んだ状態でも分極の効果が樹木の生長と何らかの関係があるとするのが自然な考え方である。したがって、様々な樹木中の生体活動と圧電分極との関わりが大きなテーマとなると思われる。

最後に、圧電性を向上させるには、結晶性が高いこと

とその配向性、さらに結晶部分を結合する物質、接着剤のような作用があって応力を着実に結晶部分に伝達できることが必要となる。ところが、木材は、そのままでもその機能を有している不思議な材料である。木材の育種の仕方によっても、性能が異なる材料を生産できるかもしれない。

引用文献

- 青木 務・山田 正(1977) 木材の非晶化過程および非晶化材のクリープ. 木材学会誌, 23, 10-16.
- Bazhenov, V.A. (1961) Piezoelectric properties of wood. New York :Consultants Bureau, 176.
- Bhuiyan, Md. Tariqur Rabbani, Hirai, N. and Sobue, N. (2002) Behavior of piezoelectric, dielectric and elastic constants of wood during about 40 repeated measurements between 100 °C and 220 °C . J. Wood Sci., 48, 1-7.
- Date, M., Takashita, S. and Fukada, E. (1970) Temperature variation of piezoelectric moduli in oriented poly (γ -methyl L-Glutamate) . J. Polymer Sci., A-2, 8, 61-70.
- 深田 栄一(1967) 生体高分子の圧電気. 高分子, 16 (9), 795-800.
- Fukada, E. (1968) Piezoelectricity as a fundamental property of wood. Wood Sci. Tech., 2, 299-307.
- 深田 栄一(1969) 講義 繊維と高分子の電気的性質 (2) 高分子の圧電性. 繊維と工業, 2, 718-724.
- Fukada, E. and Ando, Y. (1972) Piezoelectricity in oriented DNA films. J. Polymer Sci., A-2, 10, 565-567.
- Fukada, E. and Sasaki, S. (1975) Piezoelectricity of α -chitin. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 13, 1845-1847.
- Fukada, E., Date, M., Hirai, N. and Hara, K. (1967) Temperature variation of complex piezoelectric modulus of wood. Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 10, 403-406.
- Galligan, W.L. and Bertholf, L.D. (1963) Piezoelectric effect in wood. Forest Prod. J., 13, 517-524.
- 平井 信之(2003) 木材の圧電効果. Cellulose Commun., 10 (3), 119-123.
- 平井 信之・深田 栄一・鈴木 養樹・宮地 康彦(1988) セルロースおよび木材の低温での圧電緩和. 材料, 37, 560-564.
- Hirai, N., Hayamura, S., Suzuki, Y., Miyashima, K. and Matsuyama, S. (1992) Piezoelectric relaxation of wood in high temperature region. Mokuzai Gakkaishi, 38 (9), 820-824.
- 平井 信之・森田 光博・鈴木 養樹(1993) シアノエチル化木粉およびシアノエチルセルロースの電気的性質. 木材学会誌, 39 (5), 603-609.
- Hirai, N., Ootake, K., Suzuki, K., Sobue, N. and Ito, T. (1994) Cyanoethylated hydroxyethylcellulose with great piezoelectric effect. Mokuzai Gakkaishi, 40 (12), 1398-

- 1399.
- Hirai, N., Sobue, N. and Date, M. (2011) New piezoelectric moduli of wood: d31 and d32. *J. Wood. Sci.*, 57, 1-6.
- 平井 信之・祖父江 信夫・早村 俊二・高橋 俊明 (1993) アルカリ処理木材の圧電性. *材料*, 42, 153-156.
- 平井 信之・祖父 信夫・滝 欽二 (1994) VI. セルロース誘導体の電気的性質. 高機能性セルロース誘導体の開発, 平成5年度科学研究費補助金(総合研究(A)) 研究成果報告書(課題番号 05302058) 研究代表者 平井信之, 50-63.
- Hirai, N. and Yamaguchi, A. (1979) Studies on piezoelectric effect of wood. VI. Effect of moisture content on piezoelectric dispersion of wood. *Mokuzai Gakkaishi*, 25 (1), 1-6.
- Ishihara, M., Ootao, Y. and Kameo, Y. (2015) Analytical technique for electroelastic field in piezoelectric bodies belonging to point group D_{∞} . *J. Wood Sci.*, 61, 270-284.
- Ishihara, M., Ootao, Y. and Kameo, Y. (2016) A general solution technique for electroelastic fields in piezoelectric bodies with D_{∞} symmetry in cylindrical coordinates. *J. Wood Sci.*, 62, 29-41.
- 科学朝日 (1988) はいてくすくえあ ピエゾフィルム. 10, 68-73.
- 木村 実・畠 山兵衛・中野 準三 (1975) TBA 法によるリグニンおよびモデルポリマーの力学的挙動. *木材学会誌*, 21, 624-628.
- 北原 龍士・松本 昴 (1974) 木材の力学的損失の温度依存性. *木材学会誌*, 20, 349-354.
- Knuffel, W. (1988) The piezoelectric effect in structural lumber. Part II. The influence of natural defects. *Holzforschung*, 42 (4), 247-252.
- Knuffel, W. and Pizzi, A. (1986) The piezoelectric effect in structural lumber. *Holzforschung*, 40 (3), 157-162.
- 前田 秀篤・志村 幸雄・津田 圭四郎・深田 栄一 (1981a) ケラチン繊維の電気力学的性質に及ぼす水分子の効果, *J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed.*, 128, 27-31.
- 前田 秀篤・志村 幸雄・津田 圭四郎・深田 栄一 (1981b) 天然繊維の電気力学的性質 (II) - 吸湿した竹の場合 - . *繊維高分子材料研究所研究報告*, 130, 33-36.
- 前田 秀篤・志村 幸雄・津田 圭四郎・深田 栄一 (1981c) 天然繊維の電気力学的性質 (III) - 竹のイオンの量を変えた場合 - . *繊維高分子材料研究所研究報告*, 130, 37-41.
- Mark R.E. (1967) *Cell Wall Mechanics of Tracheids*. New Haven and London, Yale University Press, pp.277.
- 宮田 清蔵・古川 猛夫 (1988) 強誘電ポリマー. 高分子新素材 onepoint-14, 共立出版.
- 武藤 佳恭 (2013) エネルギーハーベスティング (床発電と温度差発電). *応用物理*, 82, 964-968.
- Nakai, T., Igushi, N. and Ando, K. (1998) Piezoelectric behavior of wood under combined compression and vibration stress I: relation between piezoelectric voltage and microscopic deformation of Sitka spruce (*Picea sitchensis* Carr.). *J. Wood Sci.*, 44, 28-34.
- 日経産業新聞 (1997) 研究ダイジェスト 木材中の水分分布を測定. (1997年9月8日付け).
- Nishimura, H., Okano, T. and Asano, I. (1981) Fine structure of wood cell walls I - Structural features of noncrystalline substances in wood cell wall-. *Mokuzai Gakkaishi*, 27, 611-617.
- Nishinari, K. and Fukada, E. (1980) Viscoelastic, dielectric and piezoelectric behavior of solid amylose. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 18, 1609-1619.
- 則元 京・中坪 文明・山田 正 (1973) リグニンの誘電特性. *材料*, 22, 61-66.
- 則元 京・山田 正 (1967) 木材の剛性率および誘電特性におよぼす含水率の影響. *木材研究*, 41, 36-46.
- Norimoto, M. and Yamada, T. (1972) The dielectric properties of wood VI. On the dielectric properties of the chemical constituents of wood and the dielectric anisotropy of wood. *Wood Research*, 52, 31-43.
- Norimoto, M. and Yamada, T. (1973) On relationship between dielectric properties and crystallinity of cellulose. *Wood Research*, 54, 19-30.
- Pizzi, A. and Eaton, N. (1984) Correlation between molecular forces in the cellulose I crystal and the piezoelectric effect in wood. *Holzforschung und Holzverwertung*, 36 (1), 12-14.
- Sasaki, S. and Fukada, E. (1975) Sign inversion in piezoelectric temperature variation in cellulose triacetate. *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, XVIII, 361-364.
- Sasaki, S. and Fukada, E. (1976) Deformation of the crystal lattice by water absorption and piezoelectricity of cellulose triacetate. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 565-567.
- Shamos, M.H. and Lavine, L.S. (1967) Piezoelectricity as a fundamental property of biological tissues. *Nature*, 21, 267-269.
- Smetana, J.A. and Kelso, P.W. (1971) Piezoelectric charge density measurements on the surface of Douglas-fir. *Wood Sci.*, 3 (3), 161-171.
- 祖父江 信夫 (1991) 圧電現象を利用した木材の破壊機構の解析法の開発に関する基礎研究. 平成2年度科学研究費補助金(一般研究(C)) 研究成果報告書(課題番号 01560182), 研究代表者 祖父江信夫.
- 祖父江 信夫・柴田 芳孝・水沢 武 (1992) X線測定

- による木材の収縮過程における結晶格子ひずみ. 木材学会誌, 38 (4), 336-341.
- 鈴木 養樹 (1992) 2. 木材及びセルロース誘導体の圧電緩和. 高機能性材料としてのセルロース誘導体の開発のための基礎的研究, 平成3年度科学研究費補助金(一般研究(C))研究成果報告書(課題番号02660170)研究代表者平井 信之, 6-16.
- 鈴木 養樹 (1994) V. 木材・セルロースおよびセルロース誘導体の圧電緩和. 高機能性セルロース誘導体の開発, 平成5年度科学研究費補助金(総合研究(A))研究成果報告書(課題番号05302058), 研究代表者平井 信之, 40-49.
- 鈴木 養樹 (1997) 木材表面の圧電的電位検出による非破壊測定の試み. 木材工業, 52 (1), 20-23.
- 鈴木 養樹 (1998a) 木材の圧電緩和(第4報)低温度域での圧電緩和に及ぼす吸着水の影響. 木材学会誌, 44 (4), 231-240.
- 鈴木 養樹 (1998b) 低温度域における木材の圧電緩和と二相系モデルによる解析. 東京大学博士論文.
- 鈴木 養樹 (2001) 木材の圧電現象とその利用. 木材工業, 56 (1), 2-6.
- 鈴木 養樹・平井 信之 (1995) 木材の圧電緩和(第2報)低温度域における圧電緩和に対する二相系モデルの適用. 木材学会誌, 41 (3), 271-280.
- 鈴木 養樹・平井 信之 (1998) 木材の圧電緩和(第3報)木材の圧電緩和におよぼす脱リグニン処理の影響. 木材学会誌, 44, 162-169.
- 鈴木 養樹・平井 信之・池田 正行 (1992) 木材の圧電緩和(第1報)圧電緩和に及ぼす樹種および微細構造の影響. 木材学会誌, 38 (1), 20-28
- Suzuki, Y., Kataoka, Y. and Matsui, H. (2003) Electrical properties of composite cyanoethylated pullulan film. J. Wood Sci., 49, 100-103.
- 鈴木 養樹・松井 宏昭 (2002) リサーチトピックス 電子機能性を持つ新しいセルロース材料の開発. 森林総合研究所所報, 13, 3.
- 鈴木 養樹・谷内 博規・田中 良平・平井 信之 (1997) 液体アンモニア処理木材の圧電緩和挙動. 材料, 46, 1323-1328.
- 鈴木 養樹・戸川 英二・櫻川 智史・齊藤 将人 (2018) CNF 包含紙の圧電温度特性について. セルロース学会第25回年次大会講演要旨集, 120-121.
- 住田 雅夫 (1999) 高分子の新展開 平成11年度日本学術会議木研連シンポジウム 21世紀の展望 - 循環型社会の実現を目指して -Part-I, 25-27.
- Tajitsu, Y. (2016) Development of environmentally friendly piezoelectric polymer film actuator having multilayer structure. J. J. Appl. Phys., 55, 04EA07-1-9.
- 高柳 素夫・芳野 政継 (1962) レオロジー入門, 粘弾性吸収法. 東洋ボールドウィン(株), 16.
- 堤 寿一・渡辺 治人 (1966) 木材の誘電的挙動に関する研究(第2報)含水率が誘電率 ϵ' および誘電損失 ϵ'' に及ぼす影響について. 木材学会誌, 12 (3), 115-118.
- 趙 広傑・則元 京・山田 正・師岡 淳郎 (1990) 木材に吸着した水の誘電緩和. 木材学会誌, 36 (4), 257-263.
- Venkateswaran, A. (1973) Effect of compression on electrical properties of wood and cellulose. Forest Prod. J., 5 (3), 230-234.
- Wada, M., Sugiyama, J. and Okano, T. (1994) The monoclinic phase is dominant in wood cellulose. Mokuzai Gakkaishi, 40 (1), 50-56.
- Wada, M., Sugiyama, J. and Okano, T. (1995) Two crystalline phase (I α / I β) system of native celluloses in relation to plant phylogenesis. Mokuzai Gakkaishi, 41 (2), 186-192.
- 山城 知信 (1989) カニの甲皮の圧電性. 応用物理, 58 (3), 411-413.
- 山城 知信 (1994) 植物の圧電的性質(IV). 第55回応用物理学会学術講演予稿集 No.3, 1049.
- 保田 岩夫 (1974) 骨の振動とその圧電気現象. 精密機械, 40 (1), 48-52.
- Yasuda, Y., Akamatsu, M., Tani, M., Yoshida, M., Kondo, K. and Iijima, T. (2001) Preparation of lead zirconate titanate thick films by Arc-discharged reactive ion-plating method. Jpn. J. Appl. phys., 40, 5518-5522.

Piezoelectric phenomena of Wood and Cellulose Materials and Utilization

Youki SUZUKI ^{1)*}

Abstract

The piezoelectric effect of wood is explained using practical examples. The mechanisms of piezoelectricity in wood, cellulose, and cellulose derivatives are analyzed based on observations of the relationship between piezoelectric temperature and dielectric and elastic properties. The piezoelectric temperature dispersions characteristics are different in various wood species. Liquid ammonia treatment, delignification treatment, and non-crystalline treatment causes variations in the piezoelectric behaviors. The relationship between the crystallinity and the components of wood chemical structure is analyzed using the two-phase model. The cellulose derivatives are explained in the outline about a highly utilization.

Finally, some recommendations are made, such as the development of device, the development of a non-destruction evaluation method, and the clarification of the piezoelectric behavior in a living tree.

Key words : piezoelectricity, wood, cellulose, cellulose derivatives

Received 25 September 2018, Accepted 17 December 2018

1) Department of Wood Properties and Processing, Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI)

* Department of Wood Properties and Processing, FFPRI, 1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687 JAPAN; e-mail: youki@ffpri.affrc.go.jp