

# エステル化木材の粘弾性挙動

中野 隆人

## Viscoelasticity of Esterified Wood Specimens

Takato NAKANO

Viscoelasticity of esterified woods with various ester content and various kinds of side chains were measured, and the effects of the esterification on static and dynamic mechanical properties were studied. Furthermore, the effects of esterification on viscoelasticity behaviour of esterified woods was explained by void volume formed in wood substance, which was calculated from the molar volume of introduced side chains.

導入側鎖，エステル含量を変化させて調製して得たエステル化木材の粘弾性挙動を測定し，静的，動的粘弾性挙動に及ぼすエステル化処理の影響を検討した。さらに，導入側鎖のモル体積から，木材実質部内に形成された空隙（自由体積）を算出した。これを用い，エステル化木材の粘弾性挙動に及ぼす自由体積の影響を検討した。

### 1. 緒言

導入する側鎖の種類，量を変化させて調製した種々のエステル化木材の粘弾性挙動を調べ，木材の粘弾性挙動の変化に及ぼす因子について検討した。さらに，得られた知見をもとにその因子が粘弾性挙動の変化に関する要因を自由体積の概念から明らかにし，熱可塑性発現の機構を推定した。

### 2. 結果と考察

本研究で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

無処理木材，エステル化木材に対し，線型粘弾性理論が適用できるか否かについて検討した結果は以下のとおりであった。

(1) 応力緩和における Boltzmann の重ね合わせの原理の成否を検討したが，無処理材，処理材ともほぼ重ね合わせの原理は成立した。

(2) エステル化処理によって，木材の顕微鏡的構造は変化するが，多孔構造を失わせるには至らなかった。

(3) 応力緩和，動的測定を粘弾性測定に採用する場合には，多孔構造の形態の時間依存性は考慮しなくてもよいと判断された。

カプリル化木材を対象にした結果では，エステル含量が応力緩和挙動に及ぼす影響は次のとおりであった。

(4) エステル化処理において，反応中に生成するトリフルオロ酢酸 (TFA) の量が増すと緩和時間の長時間側の分布が減少した。この傾向は温度が高い程であった。これは，TFA によるリグニンの分子内結合の開裂による網目構造の変化によるものと考えられた。

(5) 緩和挙動はエステル含量に大きく依存した。10 sec 後における緩和剛性率  $G(10)$  の温度依存性で見ると，無処理材では  $G(10)$  は 80 以上の温度で緩やかに低下するのに対し，カプリル化木材では重量増加率 36.2%，55.3% では 50 ~ 150 の温度域で直線的に大きく低

下しそれ以上の温度で平坦となった。83.4%では150以上の温度でも平坦域は現われず $G(t)$ はさらに低下する傾向を示した。こうした挙動は、木材成分中のカプリル化されていないOH基の存在、あるいは結晶領域が架橋点として作用しているためではないかと推察された。

(6) エステル含量の増大に伴い、緩和スペクトルは短時間側に移行した。また、緩和スペクトルの温度変化から、温度依存性の異なる複数の緩和過程が関与しているように考えられた。

炭素数の異なる6種のアシル基を導入したエステル化木材を測定し、導入アシル基が応力緩和挙動に及ぼす影響を調べた結果は次のとおりであった。

(7) 調製したエステル化木材のうち、炭素数の最も少ないプロピオニル化木材の緩和挙動は無処理材と類似した傾向を示したが、バレリル化木材、カプロイル化木材では110以上の温度域での緩和が大であった。これ以上の大きな側鎖を導入した場合は、緩和剛性率の値が低下し緩和曲線は平坦であった。

(8) 103secの緩和剛性率 $G(103)$ の温度依存性の結果では、プロピオニル化木材では温度依存性は小さく $G(103)$ は温度の上昇で緩やかに低下した。他方、バレリル化木材、カプリル化木材では100付近にショルダ-を示し、ラウロイル化木材、カプリル化木材、パルミトイル化木材ではこのショルダ-はより低温側に移行した。

(9) こうした挙動の違いは、導入されたアシル基の大きさの違いに基づくものと考えられた。

カプリル化木材、プロピオニル化木材を用いて測定した結果では、動的粘弾性挙動に及ぼすエステル含量の影響は次のとおりであった。

(10) カプリル化木材は、低いエステル含量では130( ), 60( ), -20( ), -70( )付近に分散を示した。エステル含量の増大とともに、は不明瞭になり、最終的には、の2つの分散となった。4つの分散のうち、はエステル含量の増大で低温側に移行したが、は移行しなかった。

(11) 各分散の帰属は次のとおりであった。、はそ

れぞれ材中の拘束されたセルロース主鎖の運動、拘束のゆるいセルロース主鎖の運動に基づき、は導入された側鎖に基づくものであると考えられた。は木材成分分子鎖のローカルモードと他の運動との2つの分散が重なったものと推察された。

(12) 低いエステル含量のとき、カプリル化木材ではのさらに高温側に広がりが認められ、プロピオニル化木材では、この温度域において明らかなピークを示した。この高温側の広がり、あるいはピークはリグニン主鎖の運動に基づくと考えられた。また、低エステル含量のカプリル化木材では、のさらに低温側にメテロール基に基づく分散が認められた。

種々の直鎖状アシル基を導入したエステル化木材の動的粘弾性挙動を調べ、導入アシル基の炭素数 $n$ の増大に伴う影響について検討した結果は以下のとおりであった。

(13) 動的剛性率 $G'$ と $n$ との関係において、 $G'$ は $n=3\sim 10$ で著しく低下し、この傾向は温度の高い程大であった。また、 $n<3$ 、 $n>10$ では $G'$ は大きな低下を示さなかった。

(14) 動的損失 $G''$ の温度依存性において、アセチル化木材、プロピオニル化木材は高温側から、の5つの分散を示した。これら分散は、 $n$ の増大に伴って、の順に高温側の分散から次第に消失し、カプリル基以上の $n$ の側鎖を導入したエステル化木材では、の2つの分散のみとなった。こうした $n$ の増大に伴う $G''$ の変化はを除き、エステル含量増大の場合と類似した。

(15)  $G''$ の分散はを除いて $n$ の増大で低温側に移行した。は、 $n=5$ までは低温側へ移行したがそれ以上の $n$ では逆に高温側に移行した。

以上の結果を理論的に考察するために、エステル化処理によって木材内に導入された木材実質単位質量当たりの側鎖分子容 $v_i$ を計算し、 $v_i$ と形成された空隙 $V_f$ との関係を検討した。さらに各種エステル化木材の粘弾性挙動に及ぼす $v_i$ の影響について考察した。結果は以下のとおりであった。

(16) 膨潤率と $v_i$ との関係から、 $v_i$ と $v_i$ の間に関係が

あることが明らかとなった。

(17) 緩和剛性率  $G(t)$ 、動的剛性率  $G'$  は、室温以上の温度域では導入アシル基の種類に関係なく  $V_1$  のみに依存し、 $V_1$  の増大で同一曲線にそって減少した。

(18) 動的損失  $G''$  の温度分散ピークの温度位置  $T$  と  $V_1$  との関係において、セルロースの関与する分散域では  $T$  はアシル基の種類に関係なく  $V_1$  の増大で同一曲線にそって低温側に移行した。しかし、側鎖の分散域では種類の異なる側鎖の  $T$  は  $V_1$  の増大でそれぞれ異なる直線にそって低温側に移行した。

(19)  $G''$  の温度分散ピークの値と  $V_1$  との関係において、セルロースの拘束のゆるい領域に基づく分散、および側鎖分散では  $V_1$  の増大に伴うピークの値の減少の仕方が 2 直線に分かれた。

(20) こうした結果は、 $V_1$  と  $V_2$  との関係から説明された。

以上の応力緩和挙動、動的粘弾性挙動の結果から、TFAA(無水トリフルオロ酢酸) 方法によるエステル化処理を行った木材の熱可塑性発現の要因は以下のように考えられる。第 1 に、反応中に生成した TFA の作

用によって、リグニンの分子内結合の開裂が生じネットワークが切断される。第 2 に、処理に伴いセルロースの結晶領域が変化し、セルロースの拘束性が低下する。第 3 に、分子容の大きな側鎖もしくは多量の側鎖の導入によって、木材成分分子鎖間の相互作用が低下し、主鎖の易動性が大きくなる。このような処理に伴う木材の成分分子鎖の易動性とそれをとりまく環境の変化により、木材は熱可塑性を持つに至るものと考えられる。

なお、本研究の詳細は木材学会誌<sup>1-5)</sup>に発表した。

## 文 献

- 1) 中野隆人ほか：木材学会誌，**32**，176 (1986)。
- 2) 中野隆人ほか：木材学会誌，**32**，337 (1986)。
- 3) 中野隆人ほか：木材学会誌，**32**，820 (1986)。
- 4) 中野隆人ほか：木材学会誌，**33**，472 (1987)。
- 5) 中野隆人：木材学会誌，**34**，516 (1988)。

—利用部 化学加工科—

(原稿受理 平 1.8.4)