

アルカリ処理による木材中のマイクロフィブリル収縮

木材の収縮異方性に基づく検証

石倉由紀子

中野 隆人^{*1}

Contraction of the Microfibrils of Wood Treated with Aqueous NaOH: Evidence from changes in the anisotropy of the longitudinal and transverse swelling rates of wood

Yukiko ISHIKURA

Takato NAKANO

Key words: microfibrils, alkali treatment, contraction, swelling anisotropy
マイクロフィブリル, アルカリ処理, 収縮, 膨潤異方性

1. はじめに

著者らは、アルカリ処理によって木材試験片が繊維方向に著しく収縮することを報告してきた¹⁻⁶⁾が、その収縮機構はまだまだ十分には解明されていない。Stöckmann^{7,8)}は、パルプ化においてヘミセルロースやリグニンが取り除かれると、木材細胞は繊維方向に収縮し、S-ヘリックスにねじれることを報告した。Nakanoら⁹⁾は、NaOH水溶液の濃度と温度の増加とともにエゾマツ (*Picea jezoensis*) の繊維方向の収縮が生じることを報告した。実験結果に基づき、Nakanoら⁹⁾は、エゾマツ試験片の繊維方向の収縮がエントロピー弾性力によるマイクロフィブリルの長さ方向の収縮に起因することを提案した。藤本ら¹⁰⁾は、エゾマツについて、NaOH処理濃度が10から15%に増加すると、フィブリル傾角が13°から17°に増加し、仮道管長が約10%減少することを報告した。

しかし、木材の繊維方向収縮へのマイクロフィブリル自身の収縮の関与について間接的証拠は提示されているが、決定的証拠はまだまだ見いだされていない。

本研究の目的は、アルカリ処理に伴う木材の飽水状態における繊維方向およびそれに直角方向の膨潤異方性を調べ、試験片の繊維方向の収縮機構へのマイクロフィブリル自身の収縮の関与を明確にすることである。

2. 試験方法

試験片は20 (T) × 20 (R) × 5 (L) (mm) の二方柱試験片を使用した。樹種は、エゾマツ、トドマツ (*Abies sachalinensis*)、カラマツ (*Larix kaempferi*)、ダケカンバ (*Betula ermanii*) を用いた。試験片をP₂O₅上、室温で4日間真空乾燥した後、読取り量0.001mm

のスクリーマイクロメータを用いて、接線 (T) 方向、半径 (R) 方向、繊維 (L) 方向の寸法を測定した。繊維方向寸法は、試験片の中央部、一方、接線方向と半径方向の寸法はそれぞれ半径方向と接線方向の辺の長さを 4 分割した点で測定した。絶乾状態にした試験片は、所定濃度 (処理濃度 0-20%) の NaOH 水溶液に浸漬し室温で 2 日間静置した。その後、1 週間、蒸留水で洗浄した。この処理をアルカリ処理とする。アルカリ処理の後、試験片の接線 (T) 方向、半径 (R) 方向、繊維 (L) 方向の寸法を測定した。アルカリ処理による寸法変化率 $\Delta L/L$ と $\Delta(T+R)/(T+R)$ は、処理前の絶乾状態の寸法に対する処理後の飽水状態の寸法から計算した。

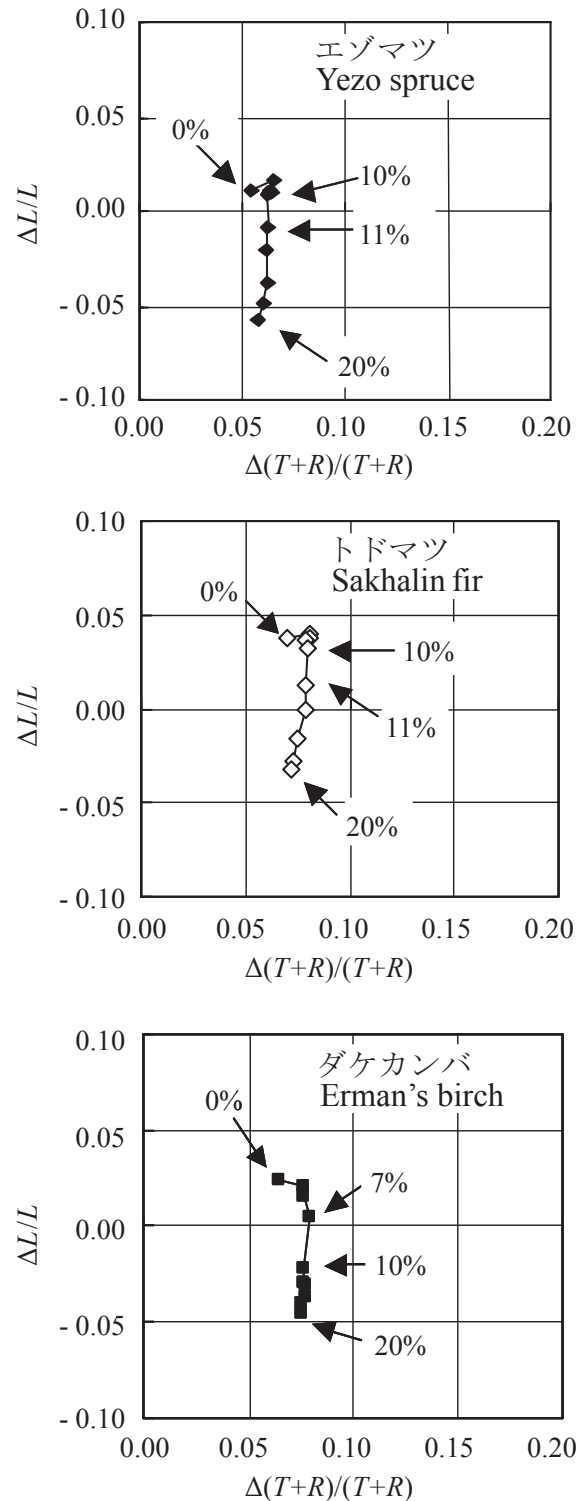
3. 結果と考察

第 1 図に、アルカリ処理した数樹種の木材試験片の $\Delta L/L$ と $\Delta(T+R)/(T+R)$ の関係を示す。プロットは、y 軸にほぼ平行で、 $\Delta(T+R)/(T+R)$ の値は、処理濃度 3% 以上の濃度領域においては、ほぼ一定であった。他方、いずれの樹種においても、 $\Delta L/L$ は、ある処理濃度以上において大きく減少した。 $\Delta L/L$ の顕著な変化は NaOH 処理濃度 7~15% の間で生じ、この処理濃度領域において、 $\Delta(T+R)/(T+R)$ の変化はごくわずかであった。

細胞壁の多くを占めている二次壁中層 (S2 層) において、マイクロフィブリルがヘリカルワインディングしていること、傾角が小さいこと、を考慮するならば、 $\Delta L/L$ の大きな減少に影響を与える要因は、S2 層における変化である。

藤本ら¹⁰⁾ は、エゾマツの場合には、アルカリ処理濃度 0~10% においてマイクロフィブリル傾角はほぼ一定の値を示し、処理濃度 10~15% において、マイクロフィブリル傾角は 13° から 17° へと増加すると報告した。マイクロフィブリル傾角の増加は、 $\Delta(T+R)/(T+R)$ と $\Delta L/L$ の両者における変化として現れるはずである。しかし、第 1 図に示すように、 $\Delta(T+R)/(T+R)$ がほぼ一定の値を示し、 $\Delta L/L$ が著しく減少したことは、他の要因が、 $\Delta L/L$ と $\Delta(T+R)/(T+R)$ での減少を引き起こすことを示す。

マイクロフィブリル間隔の減少もまた $\Delta(T+R)/(T+R)$ と $\Delta L/L$ の両方の値をより小さくする。しかし



第 1 図 エゾマツ、トドマツ、ダケカンバの繊維方向寸法の変化率 ($\Delta L/L$) と接線方向と半径方向の寸法の和の変化率 [$\Delta(T+R)/(T+R)$] の関係

Fig. 1. Relationship between the rate of change in the longitudinal dimension ($\Delta L/L$) and the rate of change in the sum of the radial and tangential dimensions [$\Delta(T+R)/(T+R)$] for Yezo spruce, Sakhalin fir, and Erman's birch.

ながら、これは、Nakano ら⁹⁾ が報告した結果、すなわち、応力緩和とねじれ角の測定を行い、アルカリ処理によって木材細胞の繊維方向の収縮応力と接線方向のねじれの応力が生じたとの結果を支持しない。マトリックスは等方収縮するため、マトリックスの収縮もまた、これを説明しない。それゆえ、第1図の $\Delta(T+R)/(T+R)$ と $\Delta L/L$ のプロットは、マイクロフィブリルの収縮のみで説明できる。

木材試験片の繊維方向の著しい収縮の生じた濃度領域は、セルロースの結晶転換が生じる濃度領域と一致した。Okano と Sarko^{11,12)} は、ラミー繊維において、セルロース I からセルロース II に転換する間の中間体であるアルカリセルロースの構造の型を決定した。5つの構造が、使用されるアルカリ濃度のみに依存して、再生された。セルロース I からセルロース II への結晶転換について、X線回折と FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) で、Fengel ら¹³⁾ は、NaOH 処理濃度 11% から 13.5% に増加するに従い、コットンセルロースの結晶化度が、0.6 から 0.5 に減少することを明らかにした。木材では、コットンのようにセルロース I からセルロース II への転換が生じない。これは、木材のリグニンの影響のためであるとされている¹⁴⁻¹⁶⁾。

これらの報告は、セルロースが解結晶する間にマイクロフィブリルが長さ方向に収縮する可能性を支持する。収縮を説明するために、Nakano ら⁹⁾ は、もしアルカリ処理の間に二相マイクロフィブリルが生じるのであれば、転換は非晶領域の鎖部分の末端-末端距離が減少することに関連するのかもしれないと提案している。

私たちの発見とこれまでの報告を基にすると、第1図に示した木材試験片の著しい繊維方向収縮は、マイクロフィブリル自身の長さ方向の収縮の証拠となると結論づけることができる。

文 献

- 1) 中野隆人：日本レオロジー学会誌 **16** (1), 48-49 (1988).
- 2) 中野隆人：日本レオロジー学会誌 **16** (3), 104-110 (1988).
- 3) 中野隆人：木材学会誌 **35** (5), 431-437 (1989).
- 4) 石倉由紀子, 中野隆人：木材学会誌 **51** (2), 92-97 (2005).
- 5) 石倉由紀子, 中野隆人：木材学会誌 **50** (4), 214-219 (2004).
- 6) 石倉由紀子, 中野隆人：木材学会誌 **51** (6), 364-371 (2005).
- 7) Stöckmann, V. E.: *Tappi* **54** (12), 2033-2037 (1971).
- 8) Stöckmann, V. E.: *Tappi* **54** (12), 2038-2045 (1971).
- 9) Nakano, T., Sugiyama, J., Norimoto, M.: *Holzforchung* **54**, 315-320 (2000).
- 10) 藤本高明, 中野隆人：木材学会誌 **46** (3), 238-241 (2000).
- 11) Okano, T., Sarko, A.: *Journal of Applied Polymer Science* **29**, 4175-4182 (1984).
- 12) Okano, T., Sarko, A.: *Journal of Applied Polymer Science* **30**, 325-332 (1985).
- 13) Fengel, D., Jakob, H., Atrobel, C.: *Holzforchung* **49** (6), 505-511 (1995).
- 14) Revol, J-F., Goring, D. A. I.: *Journal of Applied Polymer Science* **26**, 1275-1981 (1981).
- 15) Shiraiishi, N., Moriwaki, M., Lonilar, S. V., Yokota, T.: *Journal of Wood Chemistry and Technology* **4** (2), 219-238 (1984).
- 16) Murase, H., Sugiyama, J., Saiki, H., Harada, H.: *Mokuzai Gakkaishi* **34** (12), 965-972 (1988).

— 利用部 物性利用科 —

— *1 : 京都大学大学院 —

(原稿受理 : 07.11.7)