セルロースおよび木材の低温での圧電緩和[†]

平 井 信 之* 深 田 栄 一**
鈴 木 養 樹*** 宮 地 康 彦***

Piezoelectric Relaxation of Cellulose and Wood in Low Temperature Region

by

Nobuyuki HIRAI*, Eiichi FUKADA**, Youki SUZUKI***
and Yasuhiko MIYACHI***

In this paper the piezoelectric relaxation of cellulose and wood in a low temperature region was studied in relation to the elastic and dielectric relaxations. The piezoelectric strain constant $d = d' - id''$, the piezoelectric stress constant $e = e' - ie''$, the elastic constant $c = c' + ic''$ and the dielectric constant $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ were measured at the frequencies of 100 Hz, 50 Hz and 10 Hz over a temperature range from -130°C to 0°C .

There were observed the piezoelectric, elastic and dielectric relaxations. The activation energies for these relaxations were about 10 kcal/mole. These relaxations were ascribed to methylol rotation in cellulose.

Piezoelectric relaxation is often ascribed to the elastic and dielectric relaxations in the noncrystalline phase of the two-phase system in which piezoelectric crystallites are embedded in a nonpiezoelectric matrix phase. The present observations, however, suggest that the piezoelectric relaxation takes place in the crystalline phase and that the two types of polarization with opposite signs and different relaxation time exist in the crystalline phase.

Key words : Wood, Cellulose, Piezoelectric relaxation, Dielectric relaxation

1 緒 言

木材の圧電性の研究は古く、Bazhenov, 深田^{1)~5)}らによって報告がなされてきた。特に木材の圧電温度分散についての研究は多く進められてきたが、未解明の部分もあり、今後とも研究の必要があると考えられる。

-100°C 付近 (周波数 100 Hz) の圧電緩和はセルロースのメチロール基に起因するものと考えられている⁶⁾。本論文ではセルロースおよび木材について、この低温での圧電緩和を誘電性、弾性との関連で検討を試みた。

2 実 験

2・1 圧電率、誘電率、弾性率の測定

圧電ひずみ定数 $d = d' - id''$ 、圧電応力定数 $e = e' - ie''$ 、誘電率 $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ および弾性率 $c = c' + ic''$ の同時測定をレオログラフ・ソリッド (東洋精機社製) を用いて行った。なお針葉樹材の圧電率の測定には従来の複素圧電率測定装置を使用した⁷⁾。

2・2 供試材料

2・2・1 セルロース セルロースとしてセルロース微粉末 (アビセル) とラミーを用いた。

(1) セルロース微粉末

粉末 0.5 g を圧縮圧力 200 kg/cm^2 、圧縮時間 2 分で 20ϕ の円形の錠剤に成型した。誘電率の周波数依存性を測定した。

(2) ラミー

ラミー繊維を一方向に並べ、ポリスチレンを使用して、圧縮圧力 50 g/cm^2 、圧縮日数 10 日で、シート状に成型し、圧電率、誘電率、弾性率の同時測定を行った。なおポリエチレン自体には、ここで測定する低温領域では弾性、誘電性については温度分散はなく、また圧電性も認められないことを確認している。

2・2・2 木材 針葉樹材としてヒノキ、ベイマツ、アガチス、ベイヒバを、広葉樹材としてブナ、シナ、ラワンを用いた。圧電率、誘電率および弾性率の同時測定には、木材もラミーの場合も Fig. 1 のように、繊維方向と 45° の方向に振動応力を加えるように試験片を作製した。測定温度は $-150 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、周波数は 100 Hz で、一部 50 Hz、10 Hz で測定した。なおアビセルの誘電率の測定には $10 \sim 10000 \text{ Hz}$ の範囲で行った。

いずれの測定でも、試料を減圧乾燥し、また測定中は槽内に乾燥窒素ガスを流しながら測定を行った。

[†] 原稿受理 昭和62年8月4日 Received Aug. 4, 1987

* 正 会 員 静岡大学農学部 静岡市大谷, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Ohya, Shizuoka

** 理化学研究所 和光市広沢, The Institute of Physical and Chemical Research, Hirosawa, Wako

*** 静岡大学農学部 静岡市大谷, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Ohya, Shizuoka

Fig. 1. Cut of specimen for piezoelectric, dielectric and elastic constants and coordinates assigned. (unit; mm)

3 結 果

木材およびラミーについての圧電率, 誘電率, 弾性率の測定結果を以下に示す. Fig. 2 に 100 Hz で測定したヒノキの圧電ひずみ定数 d_{25} , 弾性率 c , 誘電率 ϵ の温度変化を示す. ヒノキでは圧電率の緩和は -100°C 付近に, 弾性率, 誘電率の緩和は $-70 \sim -75^\circ\text{C}$ にみられる. 圧電率の実数部 d' は温度とともに上昇するが, -120°C 付近で符号が負から正に変わる. ここで示したのはヒノキの場合であるが, 他の針葉樹のベイマツ, ベイヒバ, アガチス等についても同様な結果が得られた.

一方ブナの圧電ひずみ定数 d_{25} , 圧電応力定数 e_{25} , 弾性率 c , 誘電率 ϵ を 100 Hz で測定した結果を Fig. 3 に示す. ヒノキの場合と違って d' , d'' の挙動が多少異なる. d' は緩和温度付近で温度の上昇とともに一時わずかに減少し, その後増加を示している. また d'' は負で位相の進みがみられる. 圧電率は -90°C 付近に, また弾性率, 誘電率では -65°C 付近に緩和が

Fig. 2. The temperature variations of the piezoelectric, dielectric and elastic constants of Hinoki at a frequency of 100Hz ($d_{25} = d'_{25} - id''_{25}$, $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, $c = c' + ic''$).

Fig. 3. The temperature variations of the piezoelectric, dielectric and elastic constants of Buna at a frequency of 100 Hz.

みられる. ラワン, シナについても同様であり, 圧電率 d_{25} について 100 Hz で測定した結果を Fig. 4 に示す.

ラミーの d_{25} , e_{25} , c , ϵ について 100 Hz で測定した結果について Fig. 5 に示す. 圧電率で -85°C 付近に弾性率, 誘電率では $-70 \sim -75^\circ\text{C}$ に緩和がみら

Fig. 4. The temperature variations of the piezoelectric constants of Lauan and Shina at a frequency of 100Hz.

れる。 d' , d'' の挙動はヒノキ等の同様である。

以上記したように、ラミーおよび針葉樹では温度の上昇に対して d' は増加しており、緩和のあるところ

Fig. 5. The temperature variations of the piezoelectric, dielectric and elastic constants of cellulose (ramie) at a frequency of 100 Hz.

Table I. Temperatures of $d''_{\max}$, $c''_{\max}$, and $\epsilon''_{\max}$.

	Temp. of $d''_{\max}$ (°C)	Temp. of $c''_{\max}$ (°C)	Temp. of $\epsilon''_{\max}$ (°C)
Ramie	-84	-69	-69
Buna	-92	-64	-65
Lauan	-94	-64	-71
Shina	-93	-70	-72
Hinoki	-100	-75	-70

(a) The temperature variations of ϵ' and ϵ'' .
(b) Arrhenius plot for ϵ'' .

Fig. 6. The temperature variations of the dielectric constants of cellulose (avicel) at various frequencies.

で、 $d'' > 0$ で位相の遅れを示している。一方広葉樹では低温で、温度上昇とともに d' , e' はわずかであるが減少し、その後増加を示しており、緩和温度では d'' , $e'' < 0$ で進みの位相を示している。

これらの低温での緩和は圧電率、誘電率、弾性率でいずれも互いに近い温度に現れているが、圧電率の虚数部 d'' の極大値を示す温度はラミー、針葉樹、広葉樹いずれの場合も弾性率 c'' 、誘電率 ϵ'' の極大値を示す温度よりも低い。弾性率と誘電率ではほぼ同じ温度に極大が現れている。Table I に $d''_{\max}$, $c''_{\max}$, $\epsilon''_{\max}$ の温度を示す。

また、アビセルを用いて種々の周波数での誘電率の温度特性の実験結果を Fig. 6(a) に示す。各周波数で、この低温での温度分散が観測されている。また、Fig. 6(b) は緩和温度と周波数との関係を示したものである。

4 考 察

圧電率 d が $d = d' - id''$ で表されるとき、 d' が温度の上昇とともに減少する場合に、 d'' の符号が負で位相の進みがみられることが、三酢酸セルロース⁸⁾、ポリ- γ -メチル-L-グルタメート⁹⁾等で実験的に観測され、粘弾性モデルで圧電分散のこの位相の遅れ、進みが説明されている¹⁰⁾。Fig. 2, 3 に示されるように木材においても $-100 \sim -90^\circ\text{C}$ 付近の緩和で広葉樹と針葉樹に d' の増加、減少に対応して位相の遅れ、進みが観測された。

圧電率、誘電率、弾性率の温度変化を 100 Hz, 50 Hz, 10 Hz で測定し、それぞれの緩和温度からみかけの活性化エネルギーを求めると Table II のようになる。誘電率 ϵ'' 、弾性率 c'' の変化はブロードで、とくに c'' については極大の温度を判断するのに難しい場合がある。また、ラミーについては 100 Hz と 10 Hz で測定から求めたものである。アビセルは Fig. 6(b) より求めたものである。これらの値には多少のばらつきがみられるが、圧電率、誘電率、弾性率ではほぼ同様で約 10 kcal/mole とみなすことができる。このみかけの活性化エネルギーの大きさから、この緩和はセルロース分子鎖中でのメチロール基に関係しているものと考えられる。

この圧電緩和が非晶部分の誘電率や弾性率の緩和により生ずるのか、あるいは結晶部分や準結晶部分の圧電相自体の緩和によるのかは重要な問題である。これ

Table II. Activation energies for the relaxation (kcal/mole).

	d	ϵ	c
Buna	8.0	12	14
Lauan	7.1	10	11
Ramie	9.0	...	...
Avicel	...	10	...

までに圧電相と非圧電相とからなる二相モデルの^{11)~13)}考えにより種々の物質についての圧電緩和の研究がなされている。セルロースや木材についてもこの考え方を適用して検討することは有意義である。

木材の場合のこの低温域での圧電緩和は非晶部分の誘電、弾性の緩和ばかりでなく、結晶部分での圧電分極に関与している部分にも関係していると考えられる。Table III に d'' , ϵ'' , c'' のピーク温度の半価幅を示してある。圧電率の場合、弾性率、誘電率に比べてその半価幅の値は小さく、より鋭いピークを示している。また、圧電率、誘電率、弾性率の緩和強度 $\Delta e'$, $\Delta \epsilon'$, $\Delta c'$ の変化率を比べてみる。 $\Delta e'/e'$ の求め方は Fig. 7 に示してある。ブナの 100 Hz の場合、 $\Delta e'/e' = 0.61$, $\Delta \epsilon'/\epsilon' = 0.12$, $\Delta c'/c' = 0.13$ となり、緩和の強度の変化率は圧電率の場合が、弾性率、誘電率の場合と比べてかなり大きいことがわかる。これらのことは非圧電相の非晶部分での誘電率、弾性率の緩和により、間接的に圧電緩和がみられると考えるよりも、非圧電相の誘電、弾性の緩和の影響と同時に圧電相での圧電緩和の可能性があると考えられる。

二相モデルによって、ブナおよびヒノキの 100 Hz の場合の圧電相の圧電率の温度変化を計算して求めてみると Fig. 8 のようになる。計算は次の手順に従って行った。¹³⁾ c , ϵ , d は木材で実測される弾性率、誘電率、圧電率で、 ϕ は結晶化度、 c_1 , ϵ_1 は非圧電相の弾性率、誘電率、 c_2 , ϵ_2 は圧電相の弾性率、誘電率で、この実験温度域では温度によって変化がないと仮定し、

Table III. Half-value temperature of the piezoelectric, dielectric and elastic relaxation.

	Half-value width (°C)		
	d''	ϵ''	c''
Buna	45	57	55
Lauan	48	63	57
Shina	48	53	59
Ramie	34	39	49

Fig. 7. Relaxation strength of the piezoelectric constant $\Delta e'$.

Fig. 8. The calculated results of the temperature variations of the piezoelectric constants d_2 for the piezoelectric phase for BUNA and HINOKI corresponding to Fig. 3 and Fig. 2.

$\phi = 0.40$, $c_2 = 1.5 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, $\epsilon_2 = 3.0$ を使用する。また、 d_2 は圧電相での圧電率とする。

$$c = \frac{3c_1 + 2c_2 - 3\phi(c_1 - c_2)}{3c_1 + 2c_2 + 2\phi(c_1 - c_2)} c_1 \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2\phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \epsilon_1 \quad (2)$$

$$d = \phi d_2 \frac{5c_2}{3c_1 + 2c_2 - 3\phi(c_1 - c_2)} \cdot \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (3)$$

式(1), (2)より実測値の弾性率、誘電率を使い、 c_1 , ϵ_1 を求め、それを式(3)に代入して、 d_2 を求める。Fig. 8 でみられるようにヒノキ、ブナの両方の場合に圧電相での d_2 に緩和が示されている。以上のことより前に述べたように圧電相で圧電緩和が起きていると考えられそうである。

この低温での緩和がもしセルロース分子鎖中のメチロール基に関係し、さらに分子鎖間にこれを介しての水素結合を考えると、その非晶部分での水素結合の方が多く結合様式が予想され、緩和時間の分布も広くなることが考えられるため、弾性率、誘電率での緩和曲線の方が圧電緩和曲線よりブロードになると思われる。すなわち、この低温での圧電緩和では、圧電相での圧電緩和も大きな要因と考えられるとすれば圧電緩和の強度 $\Delta e'/e'$ も大きく変化し、また結晶中でのより単純な水素結合の様式により比較的緩和時間の分布が鋭いことにより、弾性率、誘電率に比べ鋭いピークを示すものと考えられる。

グルコース基が 1, 4 α -グルコシド結合しているアミロースについて、 d' が -80°C 付近で負から正へ反転することが報告されている。¹⁴⁾ その理由としてアミロースの圧電緩和では瞬間的な負の応答と緩和を伴う正の応答が存在することをあげており、アミロース分子鎖中のメチロール基の内部回転とそのポテンシャル関数の対応を検討している。すなわち、低温では一定の負の応答のみであるが温度の増加と共に正の応答が徐々に増加するため符号が負から正になると解釈して

いる。ラミーや針葉樹の場合の d'' の符号の負から正への反転については同様の考え方ができると考えられる。ブナ、ラワン、シナ等の広葉樹の場合には、負の応答と正の応答と二つの圧電極の和が観測されているものと考え、約 -150°C の低温では正の応答の絶対値の方がより大きいため圧電率は正になる。しかし温度の上昇と共に負の応答が増加するため、圧電率は減少する。負の応答の緩和時間が非常に短くて、 -50°C 付近の低温で既に緩和が終了すると仮定すれば、それ以上の温度では正の応答が長い緩和時間で緩和するだけとなり圧電率は徐々に増加する。圧電率の虚数部 d'' も実数部 d' の変化に対応して変化する。しかし、セルロース分子の中でそれらがどの部分に対応するのかは現段階では不明である。広葉樹と針葉樹およびラミーとの違いがどこにあるのか不明であるが、これらのセルロース結晶自体に分子鎖の配列の仕方等に違いが存在する可能性や道管、仮道管等植物組織の微細構造の違いによる寄与も考えられる。

5 結 論

低温度領域で、木材、セルロースの圧電、誘電、弾性緩和について検討した。測定周波数 100 Hz で、 $-100 \sim -90^{\circ}\text{C}$ 付近に木材、セルロースに圧電緩和がみられ、弾性、誘電性にもそれに対応して緩和がみられた。これらの緩和はみかけの活性化エネルギーが約 10 kcal/mole であり、セルロース分子鎖中のメチロール基に関係したものと判断される。

ラミーおよび針葉樹ではこの低温での緩和温度付近では d' は温度とともに上昇し、 d'' は正の極大を示すが、広葉樹では、 d' は温度とともに減少し、 d'' は負の極大を示した。

圧電率、誘電率および弾性率の緩和の強度や緩和時間の分布を比較すると、圧電率では他の二つに比べて

緩和強度の変化は大きく、また吸収を示すピークも鋭い。二相モデルから圧電相の圧電率の温度変化を計算すると温度分散吸収がみられた。木材の場合には結晶、準結晶の圧電相の圧電緩和を考える必要がある。

針葉樹、ラミーの d' の符号の反転、広葉樹の d' の変化について瞬間的な応答と緩和を伴う応答の重ね合せについてさらに具体的に検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) E. Fukada, M. Date and N. Hirai, J. Polym. Sci., Part C, 509 (1968).
- 2) E. Fukada, M. Date and K. Hara, J. J. Appl. Phys., 8, 151 (1969).
- 3) H. Maeda, K. Tsuda and E. Fukada, Rep. Prog. Polym. Phys. Jap., 20, 739 (1977).
- 4) 平井信之, 材料, 34, 955 (1985).
- 5) H. Maeda and E. Fukada, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1187 (1987).
- 6) N. Hirai and K. Okamura, Mokuzai Gakkaishi, 23, 413 (1977).
- 7) N. Hirai and A. Yamaguchi, Mokuzai Gakkaishi, 25, 1 (1979).
- 8) 深田栄一, 伊達宗宏, 江村恒夫, 材料, 17, 335 (1968).
- 9) E. Fukada, Proc. 5th Intern. Cong. Rheology (1968).
- 10) 深田栄一, 繊維と工業, 2, 718 (1969).
- 11) M. Date, Polym. J., 8, 60 (1976).
- 12) T. Fukukawa, K. Ishida and E. Fukada, J. Appl. Phys., 50, 4904 (1979).
- 13) E. Fukuda and Y. Ando, Int. Biol. Macromol., 8, 361 (1986).
- 14) K. Nishinari and E. Fukada, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 18, 1609 (1980).
- 15) T. Okano and A. Koyanagi, Biopolym., 25, 851 (1986).