アルカリ処理が木材の形状に与える影響*1

石倉由紀子*2, 中野隆人*3

Shape Changes with Alkali Treatments of Woods*1

Yukiko ISHIKURA*2 and Takato NAKANO*3

The effects of treatment with NaOH aqueous solution on the shape of Yezo spruce (*Picea jezoensis* Carr.) and its mechanism were examined by comparison with results for ramie fibers. Wood samples contracted in the longitudinal direction and twisted upon treatment with NaOH aqueous solution, which took place when wet. This shape change by the treatment was similar to that of ramie fibers. The ratio of length to width of wood samples and the length of ramie fibers decreased with increasing concentration of NaOH aqueous solution above 10%. These decreases did not arise during the drying process but during the treating process with the NaOH aqueous solution. The mechanism of the change in shape was explained on the basis of Stöckmann's model where the contraction and twist of wood samples are caused by forces in both the longitudinal and tangential directions which are components of the contractive forces in the cellulose microfibrils of the cell wall.

Keywords: alkali treatment, shape changes, twist, contractive force, cellulose microfibril.

アルカリ処理が木材の形状変化に与える影響とその変化の機構を、エゾマツ (*Picea jezoensis* Carr.) 突板とラミー繊維を用いて検討した。アルカリ処理によりエゾマツ突板はコイル状に収縮し嵩高となった。同様に、アルカリ処理によりラミー繊維は収縮した。形状の変化を画像解析処理による縦横比と最大長で表し数値化したところ、それらの減少はNaOH処理濃度10%から生じた。両者の形状の変化は乾燥過程ではなく、アルカリ溶液中で生じた。Stöckmannのモデルに従い、形状変化の機構を検討したところ、セルロースミクロフィブリルの収縮応力の分力である接線方向の応力と繊維方向の応力が、突板のねじれと収縮を引き起こすことが明らかになった。モデル解析の結果、処理に伴って突板に生じた形状変化は、処理によるセルロースの変化により生じると考えられた。

1. 緒 言

近年、地球温暖化などの環境問題を配慮してリサイクル可能な製品、生分解性の製品の利用が促進されつつある。化学的な処理による木材の利用については多くの研究がなされている。中でもアルカリ処

理は、木材を資源として利用する際多く活用されている処理である。セルロース繊維にアルカリ処理を施した場合、膨潤しねじれることは古くから観察されているが、木材についても Stöckmann^{1, 2)} は木材をクラフト蒸解すると、得られるパルプ繊維がねじれることを報告している。この原因として蒸解によって、セルロースミクロフィブリルが変化するとともに収縮応力が働き、パルプ繊維に収縮とねじれの応力が生じるためであると考えられるとしている。これに関して Nakano³⁻⁶⁾ は木材にアルカリ処理を施すと繊維方向に収縮することを観察し、仮道管には繊維方向の収縮応力と接線方向のねじれの応力が生じることを実験的に明らかにした。この現象はエントロピー弾性力が関与した木材のセルロースミ

*1 Received January 7, 2004; accepted July 23, 2004. 本研究の一部は第53回日本木材学会大会(2003年3月, 福岡)において発表した。

*2 北海道立林産試験場 Hokkaido Forest Products Research Institute, Asahikawa 071-0198

*3 島根大学総合理工学部 Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504

クロフィブリルの変化により生じると推察した。藤本ら⁷⁾は顕微鏡観察により、アルカリ処理による仮道管の収縮とねじれを木材の組織学的な立場から観察し、これらの変化がセルロースマイクロフィブリルの収縮応力の関与による可能性を示した。

著者らは、木材資源の低環境負荷材料としての有効利用の観点から、こうしたアルカリ処理により木材に生じる形状変化を利用し、木材の緩衝材としての利用を試みている。構成するエレメント自身の性質を把握することはアルカリ処理材を利用する上で重要である。本研究では、突板を使用したモデル実験を行い、アルカリ処理の木材の形状変化への影響を検討した。

2. 実 験

2.1 突板の形状の変化の観察

供試材として接線方向の厚さが約0.4 (mm) のエゾマツ突板(縦突き, 柁目)を用いた。これを150(L)×1(R)~150(L)×2(R)(mm)に裁断し用いた。試片は成熟材部分より作製した。アルカリ処理の手順は以下の通りである。所定濃度(0~20%)のNaOH水溶液を調製し、50(cc)の試験管中で試片を浸漬し減圧注入後一昼夜静置した後、形状の変化を目視観察した。

上記と同様の試片をアルカリ処理濃度1条件につき300本、同様の手順でピーカーを用いてアルカリ処理を施した。アルカリ処理後、流水にて1週間洗浄した後3日間風乾し、その後P₂O₅上70℃で一晩真空乾燥した。これを画像処理解析に供した。26 (cm)×35 (cm)の平面に処理後の試片を静置し、これを上方から撮影した。この方法では縦横比は静置した試片の向きによって異なるが、ランダムに置かれると仮定し、静置された向きの影響はないものとして取り扱った。撮影後、OHP用紙に試片の形状をトレースした。トレースした画像をスキャナで取り込み、画像処理解析に使用した。画像処理解析により、試片一本毎の縦横比を測定した。縦横比は、試片の最大長と最大幅の比である。最大長とはエレメントの最大の長さであり、最大幅とは、最大長に垂直な線上の最大の長さである。各処理濃度につき、平均値と標準偏差を算出した。画像処理解析装置は、ニレコLUZEX[®]Fリアルタイム画像処理解析装置を使用した。各処理濃度につき150本以上の試片に対して画像処理解析を行った。

2.2 ラミーの形状変化の観察

試片は80 (mm)に切断した二つよりラミー(原長81 (mm), ㈱川島文化事業団より購入)を用いた。

直径95(mm)のシャーレ内でアルカリ処理を施した。処理手順は以下のとおりである。所定濃度(0~20%)のNaOH水溶液を調製し、試片を1条件につき12本浸漬した。一昼夜浸漬した後、水洗した。水洗は500 (cc)の蒸留水に1昼夜浸漬した後、3日間2時間ごと(一日4回)に新たに蒸留水を満たしたシャーレにラミー繊維を浸漬して行った。水洗後、風乾し形状の変化を観察した。

処理を施したラミー繊維を写真撮影し画像処理解析に使用した。一昼夜浸漬後、水洗後には、それぞれアルカリ溶液、蒸留水を満たしたシャーレ内で、乾燥後には風乾後に突板と同様の手順で写真撮影を行った。画像処理解析は、突板の場合と同様の手順を用いて行い、試片の最大長を測定した。各処理濃度毎に、12本の試片について画像処理解析を行った。

3. 結果と考察

3.1 アルカリ処理による突板の形状への影響

木材はアルカリ処理により収縮することが知られている³⁻⁶⁾。薄片の木材の場合、アルカリ処理によりどのように形状が変化するかについて検討を行った。Fig. 1は試験管を用いてアルカリ溶液に浸漬後、一晩静置した後の写真である。処理により試片の形状は収縮しコイル状を示した。収縮の程度は、処理濃度に依存した。処理濃度10%未満では突板の形状には変化が認められなかったが、処理濃度10%以上ではコイル状に収縮し、その変化は乾燥によってではなく、湿潤状態で生じた。

Fig. 2A, Bに処理前と、処理濃度15%で処理後、水洗、乾燥した後の突板300本の写真を示した。コイル状の形状は水洗し、乾燥した後も保持された。

Fig. 1. Shape changes of treated wood samples 24 hrs after the treatment in NaOH aqueous solution.

Note: Concentration of NaOH aqueous solutions, A. 0%, B. 3%, C. 5%, D. 7%, E. 10%, F. 11%, G. 12%, H. 15%, I. 18%, J. 20%

Fig. 2. Bundles of wood before (A) and after (B) the treatment with 15% of NaOH aqueous solution.

処理に伴うコイル状の形状変化は二次元的広がりから三次元的広がりへの変化である。試片の形状は処理により著しく嵩高となっており、エレメントを嵩高くする処理として本処理が有効であることがわかる。

形状の変化と処理濃度との関係を検討するため、嵩高さを処理後の試片の形状を縦横比として評価し、これを画像処理解析により数値化した。つまり、三次元的な試片の形状の変化を二次元的平面への投影図に対する情報から評価した。縦横比は試片の最大幅に対する最大長の比として算出した。この値は、縦方向が減少し横方向に増加するほど数値が小さくなる。すなわち、処理により試片が収縮しコイル状となり嵩高となる形状の変化が縦横比の減少として現れる。画像処理解析により算出した縦横比と処理濃度との関係を Fig. 3 に示した。結果を処理濃度 0% の縦横比を 1 とした相対値として示した。縦横比は処理濃度 10% から大きく減少し、11% 以上ではほぼ一定の値となった。しかし、後述のようにこの処理濃度においてその分布は濃度依存性を有した。

Fig. 4 に突板の形状変化の認められた処理濃度のうち代表的な傾向を示す処理濃度 10, 12, 20% での濃度ごとの縦横比の頻度分布を示した。処理濃度の上昇とともに、頻度分布は狭くなり、そのピーク位置は低い縦横比へシフトした。すなわち、形状変化の認められた濃度範囲 10~20% において、高濃度になるに伴い形状変化のばらつきは減少した。形状変化のばらつきは、抽出成分量、細胞壁厚、マイクロフィブリル傾角などの試片自体のわずかな条件の差により、生じると考えられる。Nakano ら⁶⁾ は、アルカリ溶液の浸透に伴う応力緩和、回復の測定結果からアルカリ溶液への置換に伴い収縮応力が生じ、濃

Fig. 3. Relationship between the ratios of LW_n/LW_0 and the concentration of NaOH aqueous solution.

Note: LW_n , a/b of treated wood samples, LW_0 , a/b of untreated wood samples, a , length, b , width

Fig. 4. Dispersion of the ratio of length to width for wood samples treated with NaOH aqueous solution.

度の増大とともに、その応力が増大することを明らかにした。この結果を考慮するならば、処理濃度の上昇に伴う形状変化のばらつきの減少は、木材細胞内のセルロースマイクロフィブリルに生じる収縮応力が処理濃度の上昇に伴って増大し、その結果突板のねじれと収縮の応力が増大するため、試片自体の条件の差に影響されずに、充分にねじれることによる。

3.2 アルカリ処理による突板のねじれと収縮の原因

これまで、アルカリ処理によりセルロースが変化することが広く知られており⁸⁻¹⁴⁾、木材繊維細胞のねじれや木材収縮の原因はこうしたセルロースの変

化による^{1, 2, 6, 7)}との報告がなされている。そこで次に処理による突板への形状変化の原因を検討する。

Stöckmann^{1, 2)}は、パルプ化の際に生じる木材繊維細胞の繊維方向の収縮やねじれはセルロースマイクロフィブリルの収縮により生じると仮定した。木材中に存在する木材繊維は、熱力学的に非平衡状態にありパルプ化することによってマトリックス物質が除去され、セルロースマイクロフィブリルが熱力学的に平衡状態へと変化し収縮することで、木材繊維細胞の形態の変化が生じるとしている。Nakanoら⁶⁾は、アルカリ処理による木材の収縮のメカニズムについて検討し、応力緩和とねじれ角の測定から、アルカリ処理が仮道管の繊維方向収縮とねじれを引き起こすこと、収縮はエントロピー増大により生じることを示し、Stöckmann¹⁾の仮説を実験的に明らかにした。つまり、木材の収縮へのセルロースマイクロフィブリルの収縮の関与を示した。また、藤本ら⁷⁾は、マーセル化による仮道管長の減少、径の減少、セルロースマイクロフィブリル傾角の増加を観察し、試片の収縮がセルロースマイクロフィブリル自身の収縮に基づくものであることを推察した。

3.2.1 アルカリ処理がセルロースマイクロフィブリルに与える影響

木材の収縮に関与すると考えられるセルロースマイクロフィブリルへのアルカリ処理の影響を調べるため、ラミー繊維を使用し処理による形状の変化を検討した。結果をFig. 5, 6に示す。Fig. 5は、ラミー繊維にアルカリ処理を施し水洗、風乾した後の写真である。ラミー繊維は処理により著しく収縮した。ラミー繊維の最大長の減少は、乾燥によってではなく溶液中、すなわち湿潤状態で生じた。形状に変化

Fig. 5. Shape changes of ramie fibers treated with NaOH aqueous solution.

Note: Concentration of NaOH aqueous solutions, A. 0%, B. 3%, C. 5%, D. 7%, E. 9%, F. 10%, G. 11%, H. 12%, I. 13%, J. 15%, K. 18%, L. 20%

が生じる処理濃度は10%以上であった。画像処理解析によりラミー繊維の最大長を算出し、処理過程での形状の変化を検討した。Fig. 6に溶液中、水洗後、乾燥後のラミー繊維の最大長と処理濃度との関係を示した。最大長は未処理状態でのラミー繊維の最大長を1とした相対値として図示した。ラミー繊維は処理濃度10%の溶液中で収縮しはじめ、11%以上で大きく収縮した。最大長の変化の傾向は水洗後、風乾後も同様であったが、処理濃度12%以上での減少は、水洗、乾燥によってさらに増大した。

セルロースはアルカリ溶液中、水洗後、乾燥後の処理過程で異なる結晶構造を取ることはよく知られている。Okanoら^{9, 10)}はセルロースIをNaOH溶液に浸漬するとNa-セルロース、水洗するとNa-セルロースIV、さらに乾燥するとセルロースIIとなり、処理に伴い結晶構造が変化することを明らかにしている。

また、Nishiyamaら¹²⁾はNaOH処理濃度3Nから5NでセルロースIからNa-セルロースIと呼ばれる構造へと変化することを示し、3NではセルロースIとNa-セルロースIの混在系となることを報告している。また、Finkら¹⁴⁾はNa-セルロースIがNaOH処理濃度10%では生じず、10%を超えてから生じ始めることを報告している。このようなアルカリ溶液中でミセル内膨潤が生じ、結晶構造が変化する濃度は、本実験での溶液中でラミー繊維が収縮した濃度と一致した。

Fig. 6. Relationships between the length of ramie fibers and the concentration of NaOH aqueous solution.

Note: ◆, in the NaOH aqueous solution, ◇, under wet condition after washing, ▲, under dry condition, Length, the relative ratio to the value of untreated ramie fibers

しかしながら, 木材の繊維方向の著しい収縮に関与していると考えられるセルロースマイクロフィブリルの著しい収縮を, 上記の構造変化のみでは, 説明することはできない。Stöckmann¹⁾ は, セルロースマイクロフィブリルの収縮には, 非晶領域におけるエントロピーの増大が関与することを提案し, Nakano⁶⁾ は, セルロースマイクロフィブリルの収縮の機構について2つの可能性を考察している。ひとつは, セルロースの非晶領域での構造変化によるものである。天然セルロースは, 長さ方向に連続した結晶構造を持つとされるが, 200 Åごとに歪の集中する欠陥部分をもつことが報告されている^{15, 16)}。すなわち, 長さ方向に断続的な構造を持つと考えられ, この欠陥部分へアルカリ溶液が浸漬することで, さらに歪の大きい欠陥部分へ変化し, この部分のセルロース分子鎖の末端間距離が減少することでセルロースマイクロフィブリルの縦方向の収縮が生じるとするものである。もうひとつは, ミクロフィブリル自身のジグザグパターンの変化によるものとするものである¹⁷⁾。セルロースマイクロフィブリルの収縮はいずれかによって生じると考えられるが, ジグザグパターンの変化のみでは, 収縮の説明はできないことから, 前者の可能性を支持している。

アルカリ処理による非晶領域の変化については, 結晶構造とは異なり不明な点が多い。アルカリ処理により結晶構造がセルロースⅠからⅡへ変化するに伴い, 結晶化度は低下する。Fengel¹¹⁾ は, コットンリナーにおいてNaOH処理濃度12%から13%で結晶化度が0.6から0.5へ低下するとしている。すなわち, アルカリ処理によりセルロースの非晶領域が増加する。このことはセルロースマイクロフィブリルの収縮に関わるエントロピー弾性を担う領域の増加を意味し, Stöckmann¹⁾ が提案し Nakano⁶⁾ が検証したセルロースマイクロフィブリルの収縮が非晶領域のエントロピー弾性により生じるという説を支持する。しかし, これらの説は, 実験的には明らかにされておらず, その収縮の機構を明らかにするためには, さらなる研究が必要である。

本実験において突板の収縮は溶液への浸漬とともに生じ, ラミー繊維の収縮の結果に一致した。また, 突板の縦横比が減少した濃度とラミー繊維の収縮の認められた濃度は一致した。したがって, 本実験の結果と先に述べたこれまでの報告を考慮すると, 木材の形状の変化はセルロースマイクロフィブリルの収縮が溶液中で生じることに起因すると考えられる。

3.2.2 突板のねじれと収縮の機構

Fig. 7, aにStöckmann¹⁾の提案したセルロースミ

クロフィブリルの収縮により木材繊維に働く応力を図を示す。今, 仮に木材繊維細胞を四角柱ABCDEFGH (Fig. 7a)と考えると, Stöckmann¹⁾の説に従い, セルロースマイクロフィブリルの収縮による木材繊維細胞の形態変化について検討する。

まず, 木材の繊維方向の収縮機構について考察する。木材の繊維方向の長さを h , セルロースマイクロフィブリルの長さを l , セルロースマイクロフィブリル傾角を θ とする。木材の繊維方向の長さ h は, 以下の式で表される。

$$h = l \cdot \cos \theta \quad (1)$$

h の微小変化 Δh は, 下式で与えられる。

$$\Delta h = \Delta l \cdot \cos \theta + l \cdot \Delta(\cos \theta) \quad (2)$$

ここで, Δh は木材の繊維方向の収縮, Δl はセルロースマイクロフィブリルの長さの変化, $\Delta(\cos \theta)$ はセルロースマイクロフィブリル傾角の $\cos \theta$ の変化である。

(2)式辺々を(1)式辺々で割ると, 下式を得る⁶⁾。

$$\Delta h/h = \Delta l/l + \Delta(\cos \theta)/\cos \theta \quad (3)$$

(3)式はセルロースマイクロフィブリルの収縮と木材の繊維方向の収縮との関係を示す。処理によるマイクロフィブリル傾角の変化は, 藤本らが報告したように 13° から 17° とごくわずかであるから, $\Delta(\cos \theta)/\cos \theta$ の項は無視できる。したがって, 木材の収縮変化率 $\Delta h/h$ は, セルロースマイクロフィブリルの収縮変化率 $\Delta l/l$ で表される。Nakano⁶⁾は, $\Delta h/h$ の濃度依存性の結果から, このマイクロフィブリル収縮を発生させる力 f が, エントロピー弾性であることを明らかにした。これらから, セルロースマイクロフィブリルに生じる収縮応力 $\pm f$ によって木材の繊維方向の収縮 Δh が生じることは明らかである。

次に, ねじれの機構について考察する。処理によ

Fig. 7. Contraction and twist forces for treated tracheid (a) and treated wood (b) with NaOH aqueous solution.

Note: f , contraction force, L , longitudinal component force, T , tangential component force, θ , fibril angle, M , torsional moment

るマイクロフィブリルの収縮応力 $\pm f$ は繊維方向と接線方向に働く応力 $\pm L_f$ と $\pm T_f$ に分かれる(a)。マイクロフィブリル傾角を θ とするとこの2つの応力は $\pm L_f = \pm f \cos \theta$, $\pm T_f = \pm f \sin \theta$ で表される。Fig. 7aから明らかなように、セルロースマイクロフィブリルの収縮応力により、細胞の上下面には互いに逆方向のトルクが作用する。Nakano ら⁶⁾は応力緩和とねじれ角の測定に基づき、処理が仮道管の繊維方向の収縮と接線方向のねじれを引き起こすことを明らかにしている。

突板は、Fig. 7aの角柱の束として近似できるから、Fig. 7bの形に近似できる。Fig. 7bは4つの細胞の場合である。先に示した1つの細胞の結果から、隣接する細胞面のトルクは互いに打ち消しあい、4本の束の外面に各細胞のトルクの合力が生じる。この場合もまた、上下面で互いに逆のトルクが生じる。突板全体とした、ねじれの応力が作用し、試片がねじれることになる。4本以上の束についても同様に考えることができる。したがって、セルロースマイクロフィブリルに生じる収縮応力 $\pm f$ は木材のねじれを引き起こす。

以上から、アルカリ処理に伴う本実験を用いた突き板の形状変化が、材中の細胞壁内におけるセルロースマイクロフィブリルの収縮に基づくものであることが、結論づけられる。

4. 結 論

アルカリ処理による木材の形状に与える影響を検討したところ、以下のことが明らかとなった。

- 1) 処理により突き板の形状は変化し、コイル状に収縮した。形状の変化は溶液中で生じた。形状の変化を画像処理解析による縦横比により数値化したところ、縦横比の減少は処理濃度10%から生じた。処理濃度10%以上の縦横比の頻度分布は、高濃度になるに伴い形状変化のばらつきが減少することを示した。
- 2) 処理によりラミー繊維の形状は変化し、溶液中で著しく収縮した。ラミー繊維の最大長は処理濃度10%から減少し、11%以上ではほぼ一定の値となった。形状の変化が溶液中で生じることと形状が変化し始めた濃度が一致したことから、突き板のねじれと収縮はセルロースマイクロフィブ

ルの収縮に起因することが考えられた。

- 3) Stöckmann の仮説に従い、セルロースマイクロフィブリルの収縮応力 f の分力である接線方向の応力 T_f と繊維方向の応力 L_f は、木材繊維細胞のねじれと収縮を引き起こし、さらに突板のねじれと収縮を引き起こすことが示された。

このように木材をアルカリ処理することによって生じる形状の変化は、アルカリ処理材の緩衝材としての利用の可能性を示した。

文 献

- 1) Stöckmann, V.E.: *Tappi* **54**, 2033-2037 (1971).
- 2) Stöckmann, V.E.: *Tappi* **54**, 2038-2045 (1971).
- 3) 中野隆人: レオロジー学会誌 **16**(1), 48-49 (1988).
- 4) 中野隆人: レオロジー学会誌 **16**(3), 104-110 (1988).
- 5) 中野隆人: 木材学会誌 **35**, 431-437 (1989).
- 6) Nakano, T., Sugiyama, J., Norimoto, M.: *Holzforchung* **54**, 315-320 (2000).
- 7) 藤本高明, 中野隆人: 木材学会誌 **46**, 238-241 (2000).
- 8) Nishiyama, Y., Okano, T.: *J. Wood Sci.* **44**, 310-313 (1998).
- 9) Okano, T., Sarko, A.: *J. Appl. polym. Sci.* **29**, 4175-4182 (1984).
- 10) Okano, T., Sarko, A.: *J. Appl. polym. Sci.* **30**, 325-332 (1985).
- 11) Fengel, D., Jakob, H., Strobel, S.: *Holzforchung* **49**, 505-511 (1995).
- 12) Nishiyama, Y., Kuga, S., Okano, T.: *J. Wood. Sci.* **46**, 452-457 (2000).
- 13) Ishikawa, A., Okano, T., Sugiyama, J.: *Polymer* **38**, 463-468 (1997).
- 14) Fink, H., Philipp, B.: *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3779-3790 (1985).
- 15) Takai, M., Nishizawa, K., Kanda, T.: *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 345-361 (1983).
- 16) Yachi, T., Hayashi, J., Takai, M., Shimizu, Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 325-343 (1983).
- 17) Okano, K., Nishiyama, Y.: *Cell. Commun.* **2**(1), 2-5 (1995).