

蒸気処理した木質系材料の熱流動と成形

名古屋大学大学院生命農学研究科
生物圏資源学専攻
生物材料科学講座
生物材料工学研究分野

高橋 勤子

2011年3月

目次

1．はじめに	1
1.1 蒸煮・爆砕による成分変化	2
1.2 蒸煮した木質材料の利用	3
1.3 バインダレス成形	3
1.4 軟化点測定	3
2．蒸気処理した木粉の熱流動現象	5
2.1 要旨	5
2.2 実験方法	6
2.2.1 試料木粉の調製	6
2.2.2 熱流動性試験	6
2.2.3 蒸気処理と熱流動性試験の条件	6
2.3 結果と考察	8
2.3.1 蒸気処理した木粉の熱流動現象の観察	8
2.3.2 流出開始温度に与える蒸気処理温度の影響(Test1)	9
2.3.3 流出開始温度に与える試験加圧力の影響(Test2)	10
2.3.4 流出開始温度に与える蒸気処理時間の影響(Test3)	11
2.3.5 流出開始温度に与える試料木粉の含水率の影響(Test4)	12
2.3.6 流出開始温度への各因子の寄与	12
3．蒸気処理木粉から調製したプラスチック様成形体の性質	15
3.1 要旨	15
3.2 実験方法	16
3.2.1 試料粉体の調製	16
3.2.2 成分分析	16
3.2.3 木質成形体の調製	16
3.2.4 木質成形体の観察	16
3.2.5 物性試験	16
3.3 結果と考察	17
3.3.1 蒸気処理木粉の成分分析	17
3.3.2 蒸気処理木粉から調製した成形体の観察	18
3.3.3 蒸気処理温度と成形体の物性	20
4．成形体の成形条件と物性	23
4.1 要旨	23
4.2 実験方法	24

4.2.1	試料粉体の調製	24
4.2.2	木質成形体の調製	24
4.2.3	物性試験	24
4.3	結果と考察	25
4.3.1	成形条件と測色値	25
4.3.2	成形条件と成形体密度	26
4.3.3	成形条件と成形体の曲げ特性	27
4.3.4	成形条件と成形体の耐水性	30
4.3.5	最適成形条件の推定	31
5	異なる樹種の熱流動性と成形体の物性	34
5.1	要旨	34
5.2	実験方法	35
5.2.1	試料粉体の調製	35
5.2.2	熱流動性試験	35
5.2.3	成形体の調製	35
5.2.4	物性試験	35
5.3	結果と考察	36
5.3.1	熱流動性試験	36
5.3.2	成形体の調製	37
5.3.3	成形体の密度	37
5.3.4	成形体の曲げ性能	37
5.3.5	成形体の耐水性	40
6	竹繊維による成形体の力学的強化	43
6.1	要旨	43
6.2	実験方法	44
6.2.1	供試材料	44
6.2.2	竹繊維の引張試験	44
6.2.3	木質積層成形体の試験片作製	44
6.2.4	木質積層成形体の引張試験	44
6.2.5	木質積層成形体の曲げ試験	46
6.3	結果と考察	46
6.3.1	竹繊維の引張特性	46
6.3.2	積層成形体の引張特性	47
6.3.3	積層成形体の引張特性の解析	51
6.3.4	積層成形体の曲げ特性	54
7	結論	58

引用文献	60
謝辞	63
報文目録	64

1. はじめに

従来、木材から作られていた身の回りの多くの物が、プラスチック製に置き換わっている。これは、プラスチックが熱や溶剤により液状になり、様々な形状に成形できる性質を利用し、射出成形等生産性の高い方法で製造することができるためである。また、プラスチックは木材と比較して、耐水性、耐腐朽性や加飾性にも優れ、広い用途で使用可能である。一方で、石油資源の枯渇や廃棄物処理の観点から、プラスチックの大量消費を見直す必要があることは明らかであり、その代替となるものが探求されている。その一つは生分解性プラスチックである。開発当初は、使用後の廃棄物が土壌中で分解されることに主眼が置かれていたが、現在は、植物資源由来であることが重要視されており、植物バイオマスから、石油由来の汎用プラスチック同様の性能を出せる材料の開発が行われている。中でもポリ乳酸は、自動車内装品や電化製品の筐体等に使用されるようになってきた。しかしながら、ポリ乳酸はトウモロコシやサトウキビといった食物を原料としており、生産量が増加すると食糧としての需要と競合する可能性も懸念されている。また、国内での原料調達は困難であり、石油資源から脱却したとしても、海外に資源を依存することに変わりはない。

同じ植物資源として、木質バイオマスを考えてみると、日本の森林面積は国土の3分の2におよび、その大半を占める人工林において主に植林されてきたスギ、ヒノキは現在、主伐期を迎えており、その利活用が急務となっている¹⁾。この造林地における森林資源の適切な利用は、資源循環、流域保全、山間地の活性化など、地域環境・経済面において重要な意味を持っている。すなわち、循環型資源である木質バイオマスの有効利用は、循環型社会構築には不可欠であり、その利用技術の開発が求められている。

このような背景の中、木質バイオマスを成形用材料として利用する技術として、近年、木質プラスチック複合体 (Wood Plastic Composites, WPC)の研究開発がさかんに行われている²⁻⁵⁾。このWPCは、流動性のない木粉と熱可塑性プラスチックを複合化したものであり、熱可塑性プラスチックの流動性を利用して、プラスチックと同様の方法で成形することが可能である。また、木粉を化学修飾することにより熱流動性を付与したり⁶⁻⁸⁾、有機溶媒中で加熱分解して液化することにより、成形材料や接着剤としての利用を検討した研究例もある⁹⁻¹¹⁾。これら既往の研究事例では、木質材料を成形材料として用いるには、流動性を付与するために何らかの石油由来物質を使用する必要がある。一方で、石油由来の物質を使用せず、木粉だけで成形物を作ろうという試みも行われ始めている^{12,13)}。これは、木質材料が、高温・高圧の水蒸気により成分変化し、自己接着するという性質を利用している。しかしながら、蒸気処理された木質材料の流動性や成形物の物性等、成形用材料として用いるための基礎的

な特性は充分には明らかにされていない。

本研究は、蒸気処理した木質材料を成形用材料として用いるために必要な知見を得ることを目的として行ったものである。本章では、これまでになされた木材の蒸煮・爆砕に関する研究についてまとめ、本研究の位置付けと内容を述べる。

1.1 蒸煮・爆砕による成分変化

木質バイオマスを有効利用するには、不均質に分布する構成成分を何らかの方法で分離する必要があると考えられており、そのための前処理法の一つとして蒸煮・爆砕が行われてきた¹⁴⁾。例えば、繊維板用の繊維原料を製造するためや、製紙用パルプを得るための前処理として広く用いられている。蒸煮・爆砕の条件は、目的により変える必要がある。

蒸煮・爆砕法は、木質材料を圧力釜の中で、飽和水蒸気により蒸煮した後、一気に大気圧下に材料を放出して、軟化した細胞壁を物理的に破壊して成分分離を行う。蒸煮処理の間に起きる成分変化は、樹種や蒸煮条件により異なるが、概要は次の様にまとめられる。

まず、ヘミセルロースは最も反応性が高く、それ自身の分子中に存在するアセチル基が酢酸として遊離し、ヘミセルロースの加水分解の触媒として働く。ヘミセルロースは、弱酸性水溶液を媒介としたオートハイドロリシスにより、水溶性のオリゴ糖や単糖にまで分解する。さらに過剰の蒸煮処理を受けると、一部は脱水反応してフルフラールやヒドロキシメチルフルフラールにまで変換される¹⁴⁻¹⁶⁾。広葉樹材の蒸煮処理効果を調べた山口らの報告¹⁷⁾によると、180℃では酢酸の遊離が充分起きず、蒸煮処理の効果を得る下限値であるとしている。

リグニンも、蒸煮処理により分解されるが、ヘミセルロースより反応性が低い。リグニンの蒸煮処理による変化については、Waymanら¹⁸⁾により詳しく調べられている。それによると、リグニンは、蒸煮により90%ジオキサン水溶液や各種の有機溶媒に溶出するようになり、蒸煮条件が高温長時間になるほど溶出量が増える。これは、リグニン中の β -O-4結合が、上記酢酸により加水分解を受け、低分子化するためである。しかし、さらに蒸煮条件が高温長時間になると、リグニンの自己縮合やフルフラール等と縮合により、不溶性となると報告されている。ただし、蒸煮の効果は樹種により大きく異なり、広葉樹ではほとんどのリグニンが溶媒抽出されるが、針葉樹では可溶化されない¹⁹⁾。これは、針葉樹のリグニンがグアイアシル型であることに起因する。

セルロースは蒸煮処理に対しては安定であるとされている¹⁹⁾。

1.2 蒸煮した木質材料の利用

上述のように、蒸煮された木質材料は、繊維を取り出したり、セルロースを取り出して糖化・エタノール化したりと、成分を分離して使われることが多いが、蒸気処理木質材料をそのまま利用して開発された物として、バインダレスボードがある²⁰⁻²⁵⁾。これは、蒸気処理した木質材料が、自己接着性を発現することを利用し、石油由来の接着剤を一切用いず、加熱加圧によりボードを作製した物である。自己接着の機構はまだ明らかにされていないが、それについて考察された報告を挙げる。まず、Shen²⁰⁾は、キシロースから変換されたフルフラールおよびその中間体が、加熱加圧下、酸性条件下で、他のヘミセルロース分解物と重合、熱硬化し、これが接着剤の働きをするのではないかと述べている。また、蒸気処理したジュート繊維に、ヘミセルロースの主要構成糖であるキシロースを添加すると、バインダレスボードの接着性と耐水性が向上することが報告されている²⁴⁾。さらに、木粉または木繊維から成形したバインダレスボードの接着強度を比較すると、木繊維の方が高いこと等から、木繊維の物理的な絡み合いあるいはセルロースの水蒸気処理による結晶構造の変化に起因する形状固定が自己接着の要因であるとする研究もある²⁵⁾。詳細は未だ明らかにされていない。

1.3 バインダレス成形

バインダレスボードは、性能として繊維板と同等のものを目指したものであったが、近年、木質材料のみを原料として複雑形状の成形を行い、プラスチック代替材料として利用しようという試みが行われている。Startsevら¹²⁾は、170~230℃で1~15分蒸気処理した樺の木粉を熱プレスで圧縮成形し、密度1~1.3g/cm³程度の成形体を得たと報告している。また、三木ら¹³⁾は、蒸煮釜の中にプレス機を兼ね備えた装置を用いて木粉成形を試み、曲げ強さ80MPa、曲げヤング率8GPa程度の成形物が作製できたと報告している。

1.4 軟化点測定

熱可塑性プラスチックのような成形を試みる際、成形材料の流動性を把握することは重要である。これまで、木粉の流動性が調べられた研究はないが、類似の研究として、木質材料の軟化点を調べた研究は幾つか報告されている²⁶⁻³¹⁾。その一つは、Goringがキャピラリー管を用いて行った研究である²⁶⁾。この研究では、各種木材から分離した過ヨウ素酸リグニンやグルコマンナン等の試料をキャピラリー管に詰め、その上にプランジャを載せて一定荷重をかけた状態で、オイルバスの中で昇温し、プランジャが急激に沈み込む温度を軟化点として測定するというものである。その結果、分離したリグニンやヘミセルロース成分は、130~190℃で軟化し、水分の存在により軟化温度は低下するが、セルロースの

明確な軟化点は不明であり、水分の影響も受けないとしている。同様の測定原理で、エステル化した木粉の軟化点を調べた、青木らの報告もある²⁷⁾。また、棚橋は、爆砕処理した木材の熱軟化挙動を調べ、百数十 で熱軟化がみられると報告している²⁸⁾。

以上、既往の研究をまとめたが、これまで、蒸気処理木粉の流動性を活かし、成形用材料として利用した試みはない。そこで本研究では、木質バイオマス資源を石油由来プラスチックに代替できる成形用材料として利用する可能性を探ることを目的とした。まず、蒸気処理した木粉について、熱可塑性プラスチックの成形加工性を調べるために用いられる細管式レオメータを使用して、蒸気処理木粉の熱流動現象を観察することを試みた。また、蒸気処理木粉が流出し始める温度を測定することにより、熱流動性の評価を試み、蒸気処理の条件および測定時の加圧力の大きさによって熱流動性がどのように変化するかを調べた。さらに、木粉の含水率が流動性にどのように影響するかを調べた。この結果を第2章で述べる。続いて、第3章で、蒸気処理を施したブナ木粉から、石油由来の接着剤等を使わずに、樹脂様の成形体を作るプロセスについて報告する。また、その成形体の曲げ物性、耐水性について評価を行った。さらに、第4章では、成形条件が成形体の物性にどのような影響を及ぼすか調べた。第5章では、国内で活用技術が渴望されている針葉樹材についても、同様の工程を適用して成形体を作ることができることを示す。これらの検討を通し、蒸気処理条件、成形条件を変えると物性は変化するが、最適な条件で製造しても、木粉のみの成形体では物性に限りがあることがわかってきた。そこで、第6章では、天然繊維の一つである竹繊維を強化材として用い、成形体の物性向上を試みた。爆砕により採取された竹繊維を一方向に配向させ、蒸気処理木粉と交互に積層して成形した積層成形体を作製し、物性を調べた。

2 . 蒸気処理した木粉の熱流動現象

2 . 1 要旨

本章では、蒸気処理した木粉の成形の可能性を探ることを目的に、細管式レオメータを用いて熱流動現象の観察を行った。その結果、180 以上で蒸気処理したブナ木粉は、昇温によりノズルから糸状に連なって流出する様子が観察され、蒸気処理により木粉に熱流動性が付与されることが明らかとなった。また、木粉がノズルから流出し始める流出開始温度を評価したところ、蒸気処理温度が高いほど、また、試験加圧力が大きいほど流出開始温度は低くなった。一方、蒸気処理時間が長くなるとともに、流出開始温度は一旦低下した後、上昇に転じた。さらに、木粉の含水率が高いほど流出開始温度は低下し、一定値に漸近した。これらのことから、蒸気処理木粉の熱流動挙動には、蒸気処理条件の他、加圧条件、木粉の含水率が大きく影響することが明らかとなった。

2.2 実験方法

2.2.1 試料木粉の調製

実験には、ブナ (*Fagus crenata* Blume) を用いた。プレーナにより、板材から厚さ約 0.2mm のプレーナ屑を作製した。プレーナ屑の全乾重量と同量の水を添加し、Fig. 2-1 に示すオートクレーブ(ヤスジマ製高圧処理装置 SBK-450BS) を用いて蒸気処理を行った。オートクレーブの容量は 0.384m³、最高使用圧力は 2.94MPa である。蒸気処理温度は、160~220、時間は、10~120 分とした。蒸気処理したプレーナ屑を、自然乾燥した後、ウィレー式ミルを用いて粉碎し、振動ふるい機で 90~250 μ m に分級したものを試料木粉とした。

2.2.2 熱流動性試験

熱流動性試験は、細管式レオメータ(島津製作所製フローテスタ CFT-500 形)を用いて行った。Fig. 2-2 に細管式レオメータの測定部分の模式図を示す。断面積 1cm² のシリンダ内に、含水率調整した試料木粉 1.2g を充填し、その上にピストンを挿入した。80 で 5 分間予熱した後、一定の加圧力を加えながら 2 /min で昇温した。昇温中のピストン降下量を計測し、急速にピストンが降下する温度を流出開始温度(T_f)として測定した。昇温の上限は、セルロースの熱分解を考慮し、220 とした。ノズルは直径 1mm、長さ 1mm とした。

2.2.3 蒸気処理と熱流動性試験の条件

Table 2-1 に示す条件で蒸気処理および熱流動性試験を行った。まず、流出開始温度に対する蒸気処理温度の影響を調べるため、蒸気処理温度を 160、180、200、220 とし、それぞれの処理時間を 20 分間に設定した (Test 1)。熱流動性試験時の試料木粉の含水率を 7% に調整し、試験加圧力は 39.2MPa とした。次に、試験加圧力が流出開始温度に与える影響を調べるために、加圧力を 9.8、19.6、29.4、

Table 2-1 Conditions of steam treatment and thermal flow test.

	Steam treatment		Thermal flow test	
	Temperature ()	Time (min)	Compressive pressure (MPa)	Moisture content of sample (%)
Test 1	none (no steaming) 160-220 (4 steps)	20	39.2	7
Test 2	none (no steaming) 160-220 (4 steps)	20	9.8-39.2 (4 steps)	7
Test 3	none (no steaming) 200	10-120 (6 steps)	39.2	7
Test 4	200	20	39.2	0-30

39.2MPa と変化させた (Test 2)。用いた試料粉体は、Test 1 と同様である。次に、蒸気処理時間の影響を調べるため、処理温度を 200 で一定とし、処理時間を 10、20、30、40、60、120 分に設定した (Test 3)。熱流動性試験時の試料木粉の含水率は 7% に調整し、試験加圧力は 39.2MPa とした。Test 1 ~ 3 の対照として、蒸気処理していないブナプレーナ屑も同様に粉碎、分級し、熱流動性試験に用いた。各条件について 5 回測定を行った。最後に、流出開始温度に対する試料木粉の含水率の影響を調べるため、蒸気処理温度 200 、処理時間 20 分間蒸気処理した試料木粉を、0 ~ 30% の各含水率に調整して熱流動性試験に用いた (Test 4)。試験加圧力は 39.2MPa とした。



Fig. 2-1 Autoclave.

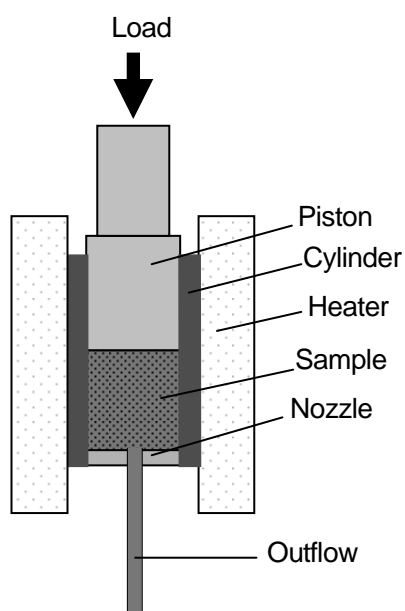


Fig. 2-2 Diagram of capillary rheometer.

2.3 結果と考察

2.3.1 蒸気処理した木粉の熱流動現象の観察

細管式レオメータを用いた熱流動性試験の結果、様々な条件で蒸気処理した試料木粉が、昇温によりノズルから糸状に連なって流出し、熱流動した様子が観察された。Fig. 2-3 に流出の様子を示す。流出物はノズルから出ると固化し、容易に折ることができる脆い物質となった。Fig. 2-4 に熱流動性試験で得られた流動曲線の例を示す。これらの曲線は、蒸気処理しない試料木粉と160～220 の各温度で20分間蒸気処理した試料木粉について、39.2MPaの加圧力を加えて昇温した時のピストン降下量を測定したものである。蒸気処理をしない試料木粉は、昇温に伴い圧縮されて体積が小さくなり、徐々にピストンは降下するものの、220 に達しても流出せず、ピストンの急激な降下はみられなかった。160 で処理した試料木粉も未処理木粉と同様に流出しなかった。180 で処理した試料木粉は、試験開始後から炉内温度180 まではピストンの位置に変化は見られなかったが、180 を超えた辺りで急激にピストン降下量が増大した。すなわち、180 付近で木粉が流出し始めた。200 および220 で20分間蒸気処理した試料木粉は、128 付近で流出し始めた。このように、蒸気処理した木粉が高温高圧条件下でノズルから流出することを検証した例はこれまでにない。また、以降の節では、ピストンが急激に降下し始める温度を流出開始温度とし、試料木粉の熱流動性の評価に用いた。

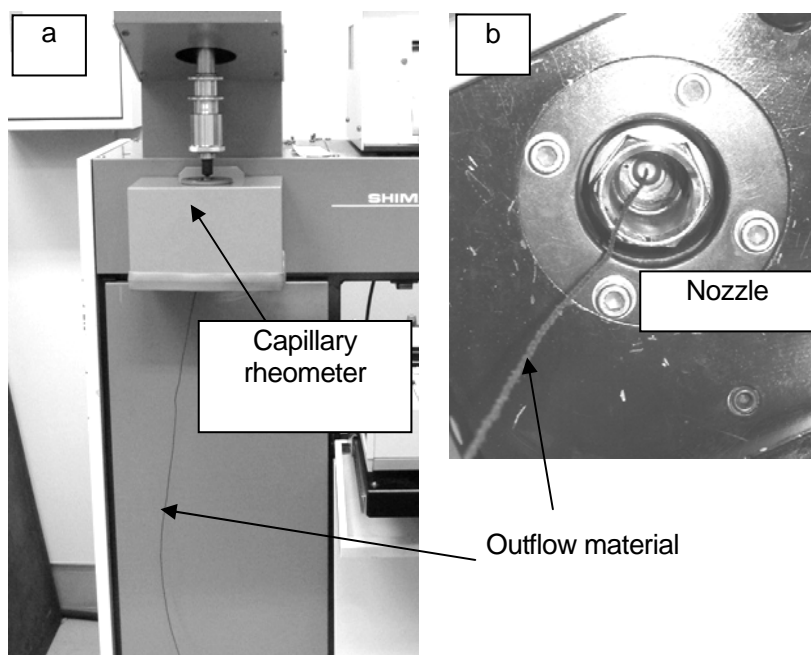


Fig. 2-3 Photographs of thermoplastic flow behavior of steamed wood flour. **a** Front view. **b** Bottom view.

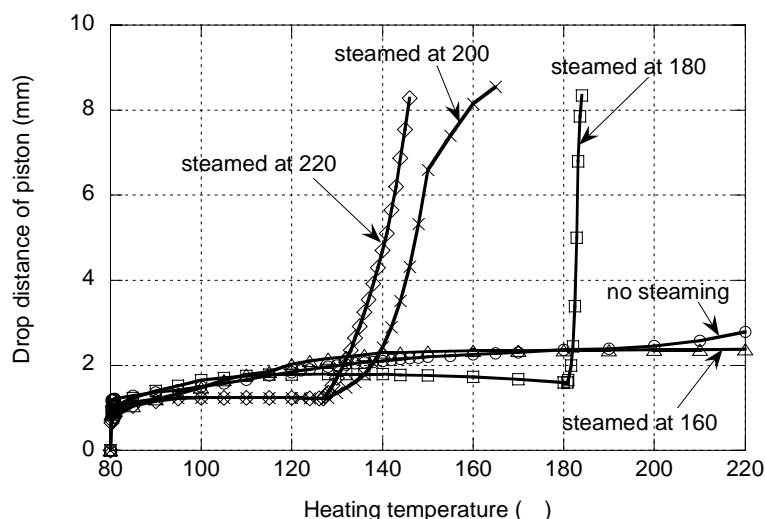


Fig. 2-4 Thermoplastic flow curves of wood flour measured in thermal flow test. Wood flour was nonsteamed or steamed at various temperatures for 20 min. Compressive pressure in the capillary rheometer, 39.2 MPa; moisture content of flour, 7%.

2.3.2 流出開始温度に与える蒸気処理温度の影響 (Test 1)

Fig. 2-5 に、160～220 の各温度で 20 分間蒸気処理した試料木粉の流出開始温度を示す。蒸気処理しない試料木粉および 160 で蒸気処理した試料木粉は、220 まで昇温しても流出しなかったため、流出開始温度は測定できなかった。180、20 分の蒸気処理により流出が起き、処理温度を 200 にすると流出開始温度は低下した。200 と 220 では流出開始温度は同程度であった。蒸気処理温度 180、200、220 の流出開始温度について統計解析を行ったところ、180 と 200、220 の間で有意差が認められた。棚橋は、種々の飽和蒸気圧条件で爆砕処理したシラカバ木粉の軟化温度を測定し、蒸気圧が高くなるほど軟化温度が低下すると報告している²⁸⁾。本研究で測定した流出開始温度についても同様の傾向がみられた。

蒸気処理した木粉が流動現象を示したのは、蒸気処理による木材成分の化学的な変化が原因と考えられる。1.1 節で述べたように、高温高压の蒸気処理により、木材中のヘミセルロースはオリゴ糖～単糖類に加水分解され、熱水可溶となる^{14-17, 32, 33)}。また、リグニンも低分子化し、有機溶媒に可溶となることが知られている^{18, 19, 32)}。より詳細な研究としては、青山ら³⁴⁾は、169.6～206.2 の各温度で 10 分間蒸気処理した竹材について、ヘミセルロース分解物を示す熱水抽出物中のキシロース量を測定し、197.4 まではキシロース量は増加するが、それ以上の温度では少なくなることを示した。また、棚橋ら³⁵⁾は、爆砕したシラカバの化学成分を調べ、蒸気処理が過酷になると、熱水抽出物量は減少し、フルフラールや 5-ヒドロキシメチルフルフラールが増加することを示した。さらに、ジオキサンに抽出されるリグニン量を調べ、リグニンはヘミセルロースに比べ蒸気処理に対する抵抗性が高く、より過酷な蒸気処理によって徐々に分解することを示した。一方で、高温長時間の蒸気処理により、分解

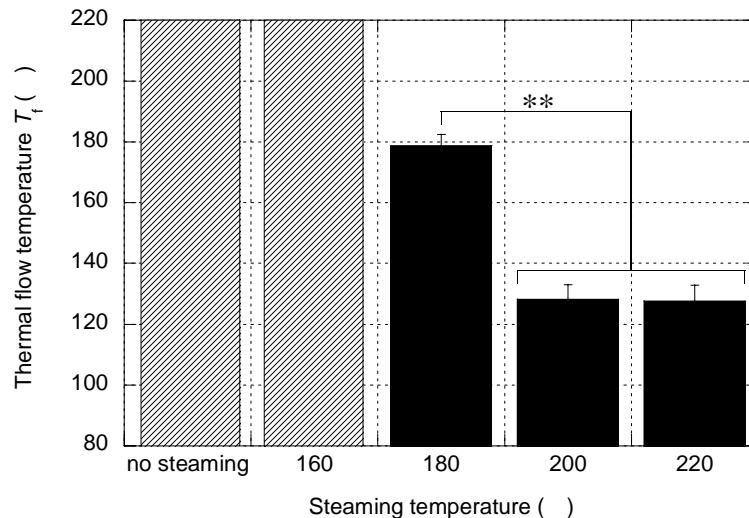


Fig. 2-5 Relationship between thermal flow temperature (T_f) and steaming temperature. The shadowed bar shows that the wood flour did not flow out. Steaming time, 20 min; compressive pressure, 39.2 MPa; moisture content of sample, 7%. Data are given as mean \pm SD (n=5). **, significance at 1% significance level in Scheffe's F test.

したリグニン同士あるいはリグニンと他の成分が重合するという報告もある¹⁸⁾。セルロースに関しては、低温短時間ではほとんど分解されないが、高温長時間になると徐々に分解が進むことが報告されている^{19, 32)}。

以上のことから、蒸気処理木粉の熱流動について、次のように考えることができる。

180 以上で蒸気処理した木粉が熱流動して流出したのは、蒸気処理により分解物生成し、それが加熱・加圧により軟化したためと考えられる。160、20 分の蒸気処理を施した木粉で流出が起きなかったのは、このような蒸気処理によるヘミセルロース・リグニンの分解が不十分であったためであると考えられる。また、180、20 分の蒸気処理を行った試料木粉の流出開始温度が、蒸気処理温度 200、220 の場合と比較して高かったのは、180 ではヘミセルロースの分解は進んでいるが、リグニンの分解があまり進行していなかったためであろうと考えられる。200、20 分の蒸気処理では、ヘミセルロースに加えてリグニンの分解も進み、流出開始温度が低下したと推察される。200 および 220 で蒸気処理した試料木粉の流出開始温度に差がなかった理由は明らかではなく、さらに詳細な検討が必要である。

2.3.3 流出開始温度に与える試験加圧力の影響 (Test 2)

Fig. 2-6 に、9.8~39.2MPa の試験加圧力における各試料木粉の流出開始温度を示す。蒸気処理しない試料木粉および 160 で蒸気処理した試料木粉は、**Fig. 2-5** に示したように、39.2MPa の試験加圧力で流出せず、それ以下の加圧力でも流出しなかったため、**Fig. 2-6** には示さなかった。蒸気処理温度

180 の試料木粉は、19.6MPa 以下の加圧力では流出せず、29.4MPa 以上の加圧力では、加圧力が大きくなると流出開始温度は低下した。また、19.6MPa の加圧力で、約 210 まで昇温した時、粉体が噴出したが、これは昇温により熱分解ガスが発生したことによると考えられた。蒸気処理温度 200 の試料木粉は、どの加圧力でも流出が起き、試験加圧力が大きいほど流出開始温度は低くなった。蒸気処理温度 220 の試料木粉は、9.8MPa の加圧力では流出せず、19.6MPa 以上の加圧力では、蒸気処理温度 200 の試料木粉と同様の挙動を示した。9.8MPa の加圧力で流出しなかったのは、蒸気処理温度が高温であったため、蒸気処理時にリグニンの再重合が進行したことが原因の一つと考えられる¹⁸⁾。このように、蒸気処理したブナ木粉の熱流動性は、蒸気処理条件だけでなく、加圧力にも大きく依存し、高加圧力下ほど低温で熱流動することが分かった。以上の測定結果について統計解析を行った結果、それぞれの蒸気処理温度において、各加圧力での流出開始温度に有意差が認められた。

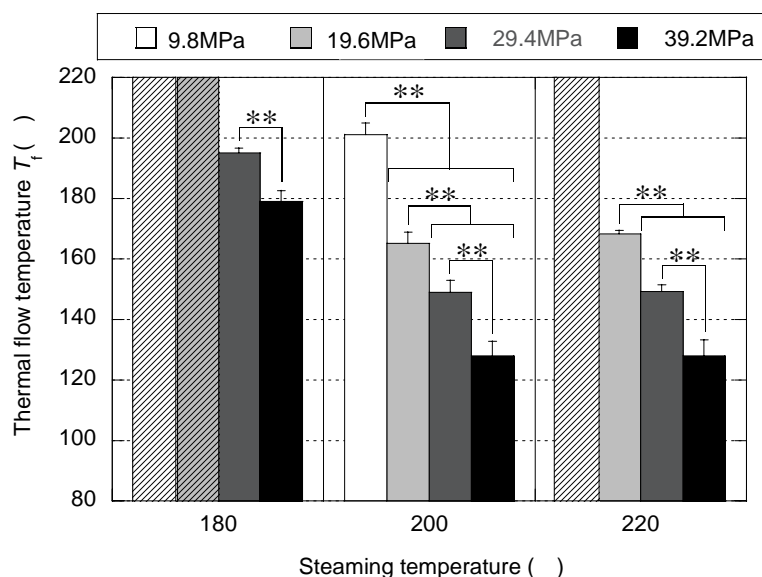


Fig. 2-6 Relationship between thermal flow temperature (T_f) and compressive pressure. The shadowed bar shows that the wood flour did not flow out. Steaming time, 20 min; moisture content of sample, 7%. Data are given as mean \pm SD (n=5). **, significance at 1% significance level in Scheffe's F test.

2.3.4 流出開始温度に与える蒸気処理時間の影響 (Test 3)

Fig. 2-7 に、200 で 10 ~ 120 分間の各時間蒸気処理した試料木粉の流出開始温度の結果を示す。200 で蒸気処理した場合、10 分の処理で流出が起き、20 分の処理で流出開始温度が最も低くなった。さらに処理時間を長くすると、流出開始温度は高くなり、120 分の処理では 175 であった。長時間の蒸気処理により流出開始温度が高くなったのは、前節でも考察したように、分解したリグニンが再重合し、高分子量のリグニンが増加したためではないかと考えられる¹⁸⁾。しかしながら、ヘミセルロース分解物量を示す温水抽出量も長時間の蒸気処理により減少するため³⁴⁾、ヘミセルロース分解物量が流出開

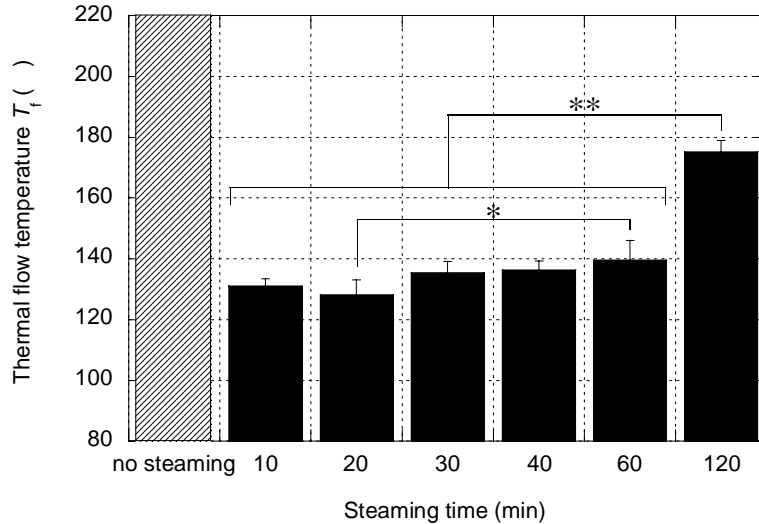


Fig. 2-7 Relationship between thermal flow temperature (T_f) and steaming time. The shadowed bar shows that the wood flour did not flow out. Steaming temperature, 200 °C; compressive pressure, 39.2 MPa; moisture content of sample, 7%. Data are given as mean \pm SD (n=5). *, significance at 5% significance level in Scheffe's F test. **, significance at 1% significance level in Scheffe's F test.

始温度の上昇に影響を及ぼしている可能性も考えられる。また、流動性あるいは成形性の観点から考えると、蒸気処理木粉を成形用材料として用いるには、適切な蒸気処理条件が存在することが明らかとなった。以上の測定結果について統計解析を行った結果、蒸気処理時間 120 分と他の処理時間での流出開始温度には有意差が認められた。

2.3.5 流出開始温度に与える試料木粉の含水率の影響 (Test 4)

Fig. 2-8 に、200 °C、20 分間蒸気処理した試料木粉の含水率を 0~30% に調整し、流出開始温度の測定を行った結果を示す。含水率 1% では、流出開始温度は 175 °C であったが、含水率の増加にともなって流出開始温度は直線的に低下し、含水率が約 15% までは、1% 高くなると流出開始温度は約 5 °C 低下した。約 15% 以上の含水率では、流出開始温度はほぼ一定となった。この傾向は、Goring がスプルーの過ヨウ素酸リグニンの軟化温度を調べた結果とよく一致している²⁶⁾。すなわち、含水率 0~30% においては、含水率の増加に伴って軟化温度は 195 °C から 90 °C まで低下し、30% 以上の含水率で一定になったと報告している。さらに、種々の単離したリグニンやヘミセルロースの含水率と軟化温度を調べた結果、水は軟化温度を下げる可塑剤の役割を果たしていると報告している。本研究で調べた蒸気処理した木粉の流出開始温度も、含水率に大きく依存することが分かった。

2.3.6 流出開始温度への各因子の寄与

これまで、蒸気処理温度、時間、加圧力、木粉の含水率の各因子が流出開始温度に与える影響を観

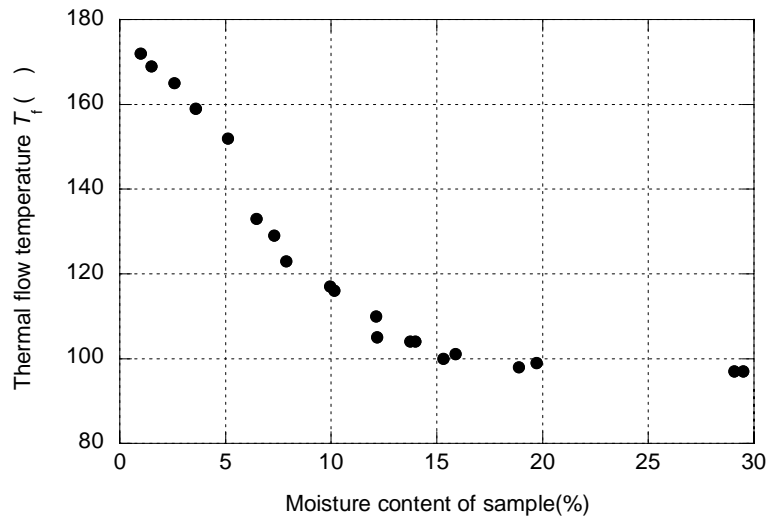


Fig. 2-8 Thermal flow temperatures (T_f) at various moisture contents of sample. Steaming temperature, 200 °C; steaming time, 20 min; compressive pressure, 39.2 MPa.

察してきた。ここで、180 °C、20 分の処理の場合と、200 °C、10 分の処理の場合の流出開始温度を比較してみると、Fig. 2-5 および Fig. 2-7 に示したように、200 °C、10 分処理したものの方が明らかに流出開始温度は低い。すなわち、これらの因子がどの程度流出開始温度に影響を及ぼすか、同時に考慮する必要がある。そこで、Fig. 2-5 から Fig. 2-8 に示したデータについて、多重回帰分析を行った。ただし、流出しなかったサンプルは除外した。回帰式は次式を用いた。

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4, \quad (2-1)$$

ここで、従属変数 y は流出開始温度、独立変数 $x_1 \sim x_4$ はそれぞれ蒸気処理温度、時間、加圧力、木粉の含水率である。また、 $a_0 \sim a_4$ は定数である。

Fig. 2-9 に、測定した流出開始温度と多重回帰分析から予測した流出開始温度の累積度数を示す。予測値は、実測値とほぼ一致した。Table 2-2 に回帰係数の統計解析を行った結果を示す。各因子が流出開始温度に与える影響の大きさは、独立変数の標準回帰係数より評価することができる。加圧力 (x_3) の標準回帰係数は他に比べて大きく、蒸気処理温度 (x_1) および木粉の含水率 (x_4) の標準回帰係数は同程度であった。これらの結果から、流出開始温度は加圧力の影響を最も大きく受けることが分かった。

以上の知見から、木質材料に適度な蒸気処理を施すことにより、加熱・加圧下で木粉を熱流動させて、プラスチックのように形状を付与できる可能性があることが示唆された。また、蒸気処理木粉の熱流動挙動には、蒸気処理条件の他、加圧条件、木粉の含水率が大きく影響することが分かり、蒸気処理木粉を成形用材料とした場合、これらのことを考慮して成形条件を設定する必要があると考えられた。

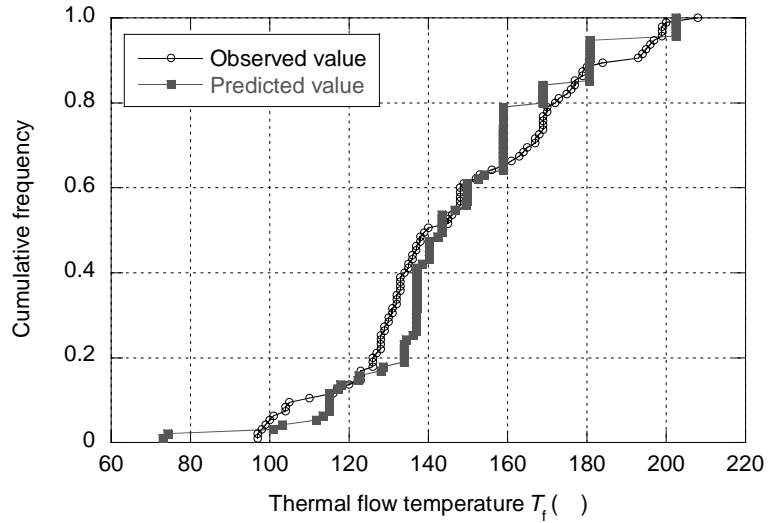


Fig. 2-9 Cumulative frequency of the observed thermal flow temperature and that predicted by multiple regression.

Table 2-2 Statistical analysis results for the regression coefficients obtained by multiple regression.

	Regression coefficient	Standard error	t value	P value	95% lower confidence interval	95% upper confidence interval	Standard regression coefficient	Partial correlation coefficient
Intercept	456.808	26.278	17.252	2.76×10^{-30}	404.204	509.411	456.808	
x_1	-1.095	0.125	-8.787	9.57×10^{-14}	-1.343	-0.847	-0.401	-0.680
x_2	0.319	0.054	5.898	6.36×10^{-8}	0.211	0.426	0.273	0.528
x_3	-2.227	0.153	-14.577	2.03×10^{-25}	-2.53	-1.923	-0.690	-0.838
x_4	-2.843	0.309	-9.192	1.37×10^{-14}	-3.457	-2.228	-0.421	-0.696

x_1 , steaming temperature; x_2 , steaming time; x_3 , compressive pressure; x_4 , moisture content

3 . 蒸気処理木粉から調製したプラスチック様成形体の性質

3 . 1 要旨

本章では、プラスチック状の成形体を作製する最適な蒸気処理条件を探るために、種々の温度で蒸気処理したブナ木粉から成形体を作製し、性質を調べた。また、蒸気処理木粉中の成分割合と成形体の自己接着性および物性と関連付けるため、蒸気処理木粉の成分分析を行った。成分分析の結果、180 、20 分の蒸気処理により、熱水抽出物量が著しく増大し、ホロセルロース量が小さくなった。成形体の一部をはく離し、光学顕微鏡で観察したところ、蒸気処理が高いほど、木粉間の黒色樹脂状の物質が多くなり、密着性が向上していることが観察された。180 以上の蒸気処理木粉からは、密度約 1.45g/cm^3 の成形体を得られた。成形体の曲げ強さは、180 の蒸気処理で最大の 63MPa となり、それ以上の温度で蒸気処理した木粉からの成形体は、曲げ強さが小さくなった。これは、過度の加熱による α -セルロース量の減少に起因すると考えられた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料粉体の調製

原料として、ブナのプレーナ屑を用いた。第2章と同様に、原料の全乾重量に対し、100%となる量の水を添加し、オートクレーブで蒸気処理を行った。蒸気処理温度は 160 ~ 220 、時間は 20 分間とした。これを自然乾燥した後、ウィレー式ミルを用いて粉碎し、振動ふるい機で 90 ~ 250 μ m に分級したものを試料粉体として使用した。対照として、蒸気処理していないプレーナ屑を、同様に粉碎、分級し、以下の実験に用いた。

3.2.2 成分分析

各試料粉体について、以下の成分分析を行った。熱水抽出物量は、試料粉体 2g を蒸留水 100ml に懸濁して 3 時間煮沸し、前後の重量変化から算出した。リグニン量は、硫酸法によりクラソンリグニンを定量した。ホロセルロースの定量はワイズ法により行った。 α -セルロースの定量は、抽出したホロセルロースから 1g を採取し、17.5%の水酸化ナトリウム溶液に懸濁し、溶解しない成分を α -セルロースとして定量した。各成分量は、蒸気処理後の全乾試料粉体に対する重量割合を算出した。

3.2.3 木質成形体の調製

試料粉体を含水率 3% に調整し、成形に用いた。100 \times 100mm の型押し成形容器内に試料粉体 60g を充填し、180 に設定した熱プレスで 10 分間、30MPa の圧力で圧縮して、厚さ約 4mm の平板状の成形体を調製した。成形の模式図を Fig. 3-1 に示す。各試料粉体から 3 枚の成形体を調製した。

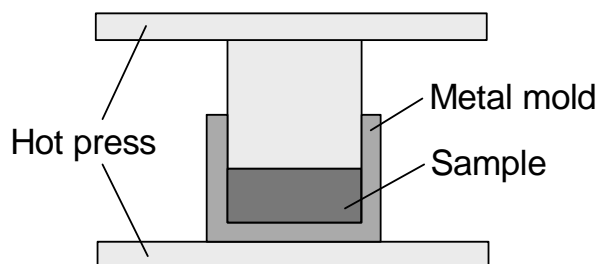


Fig. 3-1 Process of molding.

3.2.4 木質成形体の観察

得られた成形体の表面の一部を刃物で剥がし、内部の様子を光学顕微鏡 (Hirox KH-3000VD 観察倍率 100 倍) で観察した。

3.2.5 物性試験

得られた成形体から、Fig. 3-2 に示すように、曲げ試験および吸水試験用の試験片を採取し、各試験に供した。

曲げ試験は JIS K 7171 に拠り、試験片 80×10×4mm、スパン 64mm、たわみ速度 2mm/min で 3 点曲げ試験法（中央集中負荷法）により行った。それぞれ 6 体の試験片を曲げ試験に供した。吸水試験は JIS A 5905 に準拠し、50×50×4mm の試験片を 20 ℃ の恒温室内で 24 時間水浸せし、その前後の重量および厚さを測定し、吸水率(WA)および吸水厚さ膨張率(TS)を下記により求めた。

$$WA(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

$$TS(\%) = (T_1 - T_0) / T_0 \times 100$$

ここで、 W_0 ：吸水前の試験片の気乾重量、 W_1 ：吸水後の試験片の重量、 T_0 ：吸水前の試験片の厚さ、 T_1 ：吸水後の試験片の厚さである。それぞれ 3 体の試験片を吸水試験に供した。

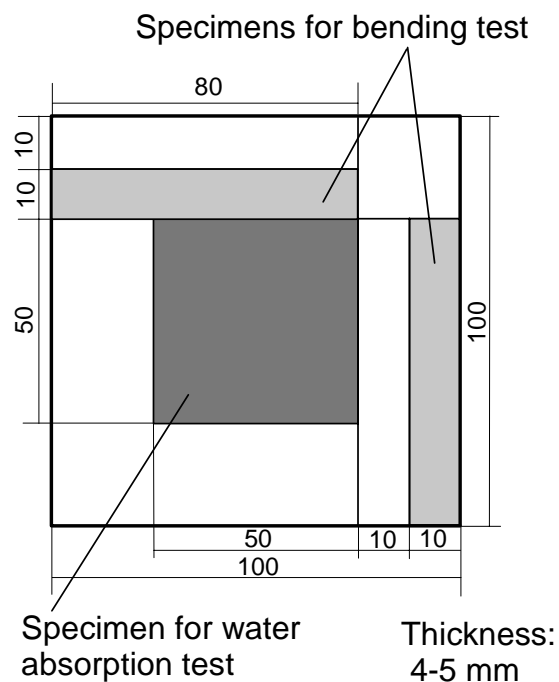


Fig. 3-2 Test piece sampling.

3.3 結果と考察

3.3.1 蒸気処理木粉の成分分析

蒸気処理を行うとプレナー屑の重量減少がみられ、160 ℃では 1.5%、180 ℃で 2.6%、200 ℃で 15%、最も重量減少が大きかった 220 ℃では 24%に達した。Fig. 3-3 に各温度で蒸気処理された試料粉体の熱水抽出物、クラソンリグニン、ホロセルロースおよび α -セルロースの定量分析結果を示す。ここでは、各成分量を、それぞれの温度で蒸気処理した後の全乾試料粉体に対する重量割合として示す。

ホロセルロースの割合は 160 ℃と 180 ℃の間で大きく減少し、180 ℃以上の蒸気処理温度ではほぼ一定であった。一方、熱水抽出物の割合は、蒸気処理温度 160 ℃と 180 ℃の間で増加した。また、Fig. 3-3 の結果からホロセルロース中の α -セルロースの割合を求めると、未処理では 58%であり、蒸気処理温度が高くなるにつれて徐々に増加し、200 ℃では 87%であったが、220 ℃では、再び 58%まで減少した。ホロセルロース量と α -セルロース量との差をヘミセルロース量と考えると、以上の結果から、180 ℃、20 分の蒸気処理によりヘミセルロース成分の多くが加水分解されて熱水抽出物となることが示唆された。また、セルロースの割合も蒸気処理温度の上昇に伴って減少し、220 ℃の蒸気処理により、 α -セルロースとして定量されない短鎖のセルロースが生成し、ホロセルロースに占める α -セルロースの割合が著しく低下したと考えられた。クラソンリグニンの割合は、蒸気処理温度が高くなると増加

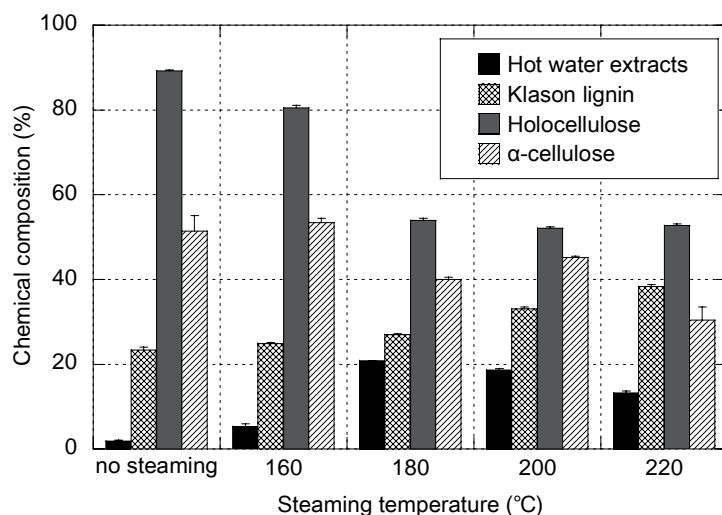


Fig. 3-3 Chemical compositions of Japanese beech flour after steaming. Steaming time: 20 min; compositions are based on oven-dry weight of steamed wood.

した。これは、蒸気処理による重量減少により見かけ上増加しただけでなく、リグニンがヘミセルロース分解物と縮合し、クラソンリグニンとして定量された量が増加したと考えられた¹⁸⁾。

3.3.2 蒸気処理木粉から調製した成形体の観察

Fig. 3-4、3-5 に、各試料粉体の様子と、調製した成形体の写真を示す。蒸気処理を施すと、蒸気処理温度が高くなるにつれて木粉は茶褐色を呈した。未処理および蒸気処理温度 160 の木粉から調製した成形体は、それぞれの木粉の色とほぼ同じ色であった。一方、蒸気処理温度 180 以上の成形体は、熱プレスによる成形過程で黒色化し、表面に光沢があった。

各試料粉体から調製した成形体のはく離面の顕微鏡写真を **Fig. 3-6** に示す。未処理のものは、試料粉体が押し固められた様子で、それぞれの木粉の境界がはっきり観察された。蒸気処理温度 160、180 のものは、木粉間が一部黒褐色化している様子が見られるが、元の木粉の形状が観察された。200 のものは、大部分が黒褐色になり、木粉が黒色の物質の中に埋め込まれている様に見えた。さらに 220 のものは、色が濃くなり、木粉の形状ははっきり観察できなかった。これらの結果は、同条件で蒸気処理した木粉の流出開始温度を測定した第 2 章の結果と関連が深い。すなわち、200、220 で蒸気処理した試料粉体の流出開始温度は、29.4MPa の圧力下で約 150 であり、今回の成形条件である 180、30MPa という加熱加圧条件下では、十分に流動して黒褐色化したものと考えられる。一方、未処理および 160 で蒸気処理した試料木粉は、同条件下で流出せず、180 で蒸気処理した試料粉体の流出開始温度は約 190 であったため、この成形条件では十分に流動せず、木粉間の密着性が乏しい様子であった。**Fig. 3-3** から、ヘミセルロース成分は 180、20 分の蒸気処理で十分に分解したと考えられたが、200、220 処理の木粉に比べて流動は不十分であった。また、200、220 処理

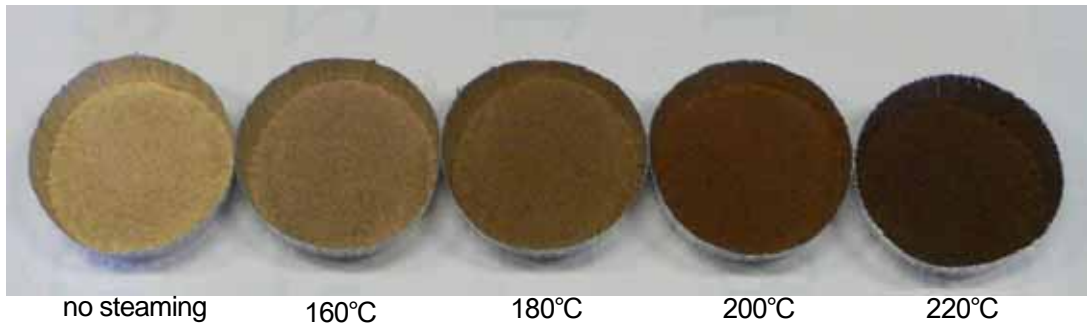


Fig. 3-4 Appearance of steamed flours.

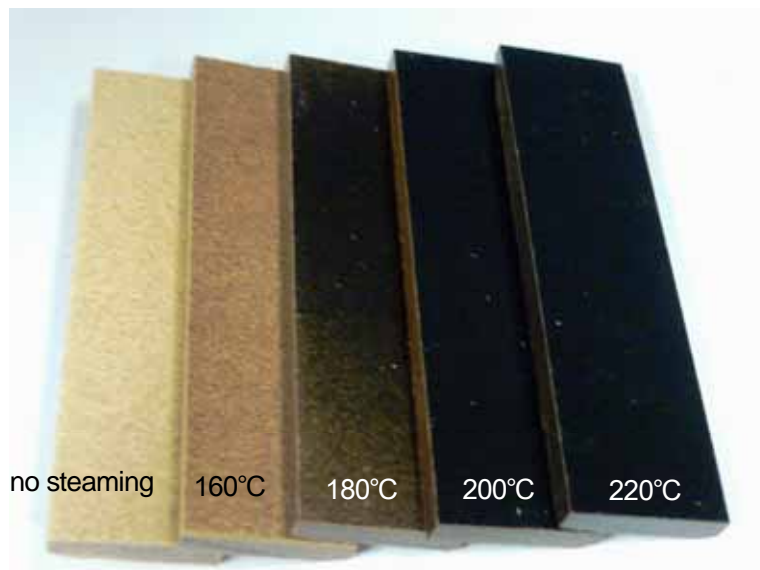


Fig. 3-5 Appearance of molded boards obtained from flours under different steaming conditions.

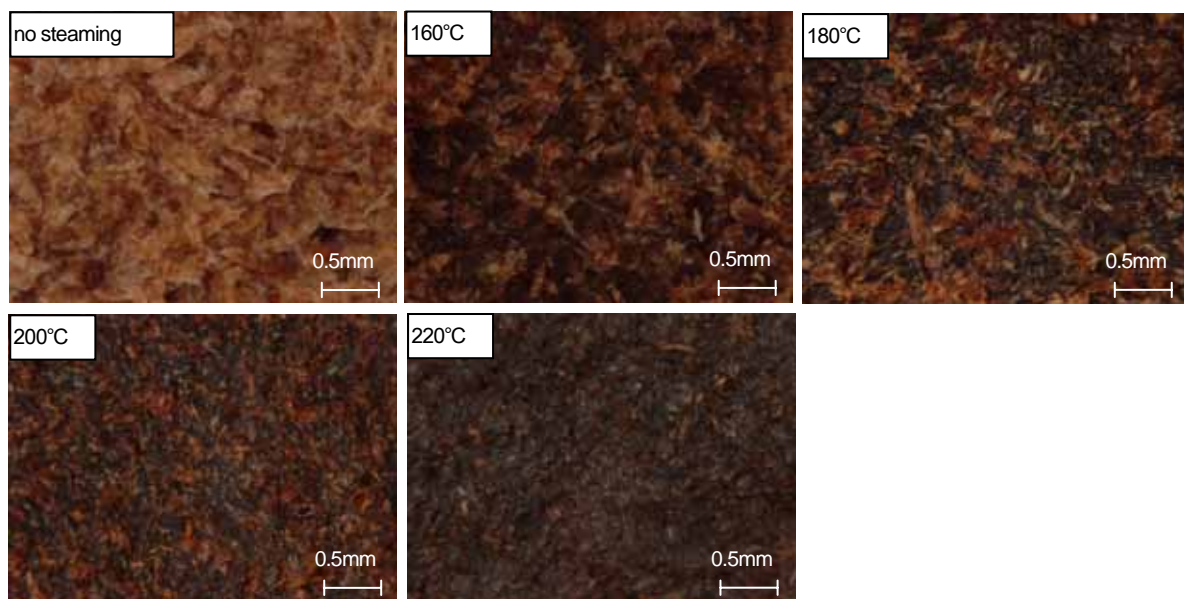


Fig. 3-6 Micrographs of shaved surfaces of molded boards obtained from flours under different steaming conditions. (1:100 magnification)

の木粉中のクラースンリグニンの割合が 180 より大きくなっていったことから、成形体の黒色化および木粉間の密着に寄与する物質は、熱水抽出物よりリグニンもしくはリグニン分解物であると考えられた。リグニンは高温長時間の蒸気処理で分解が進むため、200 以上での蒸気処理により低分子化したリグニンが、加熱により軟化し、加圧により細胞壁構造からにじみ出し、木粉間を充填したと考えられた。

3.3.3 蒸気処理温度と成形体の物性

Fig. 3-7a に、各試料粉体から調製した成形体の密度を示す。未処理および蒸気処理温度 160 の成形体の密度は 1.27、1.38g/cm³ と、蒸気処理温度 180 以上のものに比べて小さく、180 以上のものの密度は、約 1.45g/cm³ で一定となった。同じ条件で成形しても、未処理および 160 蒸気処理のものは他の成形体に比べ厚さが大きかったため、密度が小さかった。160 の蒸気処理では、ヘミセルロースはほとんど加水分解されていないため十分に圧縮がされず、厚さが大きかったと考えられた。顕微鏡による観察では、160 と 180 の成形体間であまり大きな違いは見られなかったが、180 以上で蒸気処理した試料粉体では、流動した物質が木粉間の空隙に充填され、密度がほぼ木材の真比重に等しくなったと考えられた。

Fig. 3-7b,c に、各試料粉体から調製した成形体の比曲げ強さおよび比曲げ弾性率を示す。未処理の試料粉体から得られた成形体の比曲げ強さは 12MPa (曲げ強さは 16MPa) であったのに対し、蒸気処理温度を施すことにより比曲げ強さは著しく大きくなり、180 の蒸気処理で最大の 44MPa (曲げ強さ 63MPa) となった。この値は、JIS A 5905 繊維板に規定された S-35 の規格 (35MPa) を大きく上回り、ポリプロピレンや ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)樹脂といった汎用熱可塑性プラスチックに匹敵する。Fig. 3-6 で見られたように、未処理の試料粉体から得られた成形体は、木粉間の接着がほとんどないため強度が発現しないが、蒸気処理した試料粉体は、加熱加圧により木粉同士が接着するため曲げ強さが大きくなったと考えられた。しかし、蒸気処理温度が 200 以上になると、Fig. 3-6 に示したように、より木粉間の密着性が高くなっているにもかかわらず、曲げ強さは小さくなった。その原因としては、過度の蒸気加熱によりセルロースが劣化したことが考えられる。Fig. 3-3 で示したように、220 で蒸気処理した試料粉体中の α -セルロース含量が小さくなっていることからそれが裏付けられる。また、リグニン量の曲げ強さ発現への寄与は認められなかった。一方、比曲げ弾性率は、未処理から蒸気処理温度 200 までは曲げ強さと同様の傾向であったが、220 の成形体でも比曲げ弾性率は小さくならず、200 の成形体と同程度であった。曲げ弾性率には α -セルロースの劣化は影響しないと考えられた。

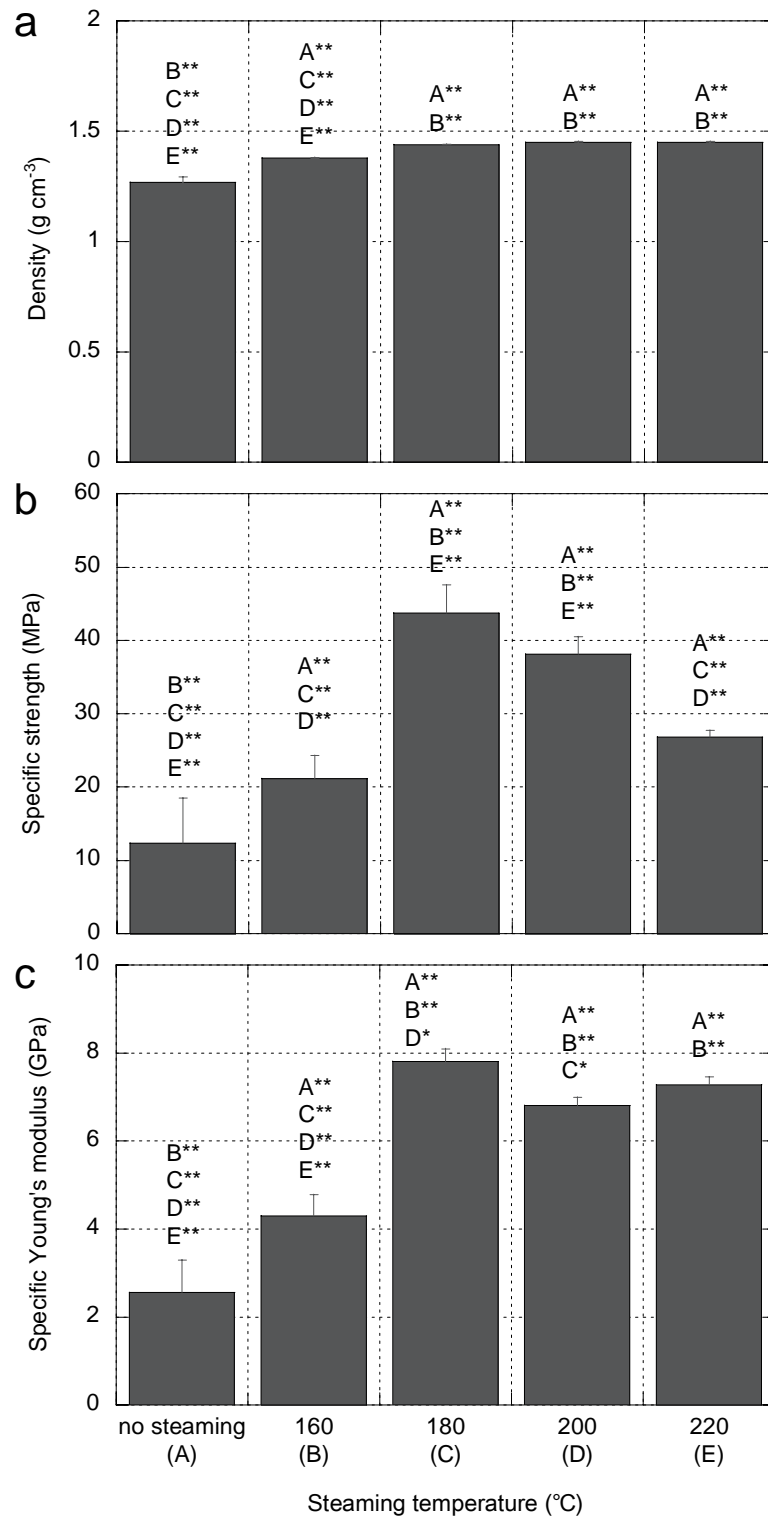


Fig. 3-7 Physical properties of molded boards obtained from flours under different steaming conditions. (a) Board density, (b) specific bending strength, and (c) specific Young's modulus. Letters A, B, C, D and E over columns indicate significant difference compared with no-steaming, 160°C, 180°C, 200°C and 220°C, respectively, as analyzed by the Scheffe's F test (*P < 0.05, **P < 0.01).

Fig. 3-8 に各試料粉体から調製した成形体の吸水率および吸水厚さ膨張率を示す。試験片を 24 時間水に浸せきしたところ、未処理のものは、水中で崩壊したため、両パラメータの測定は不可能であった。Fig.3-6 に示したように、未処理の試料粉体から得られた成形体は、木粉間の接着がほとんどないため、水が木粉間の空隙に容易に入り込み、崩壊してしまったと考えられる。蒸気処理温度 160 のものは、かろうじて形状を保っていたが、吸水率は約 120%と大きかった。180 以上のものは吸水率が 10%以下となり、蒸気処理温度 160 と 180 の間で成形体の耐水性が著しく向上した。曲げ強さと同様に、180 以上の蒸気処理により、木粉間の密着性が高くなったため耐水性が大きくなったと考えられた。さらに、200 の成形体の吸水厚さ膨張率は 180 のものの 1/2 程度まで小さくなったが、220 では 200 よりわずかに大きくなった。

本章で明らかになった大きな特徴としては、木質材料を蒸気処理という簡易な処理により、成分の分離や化学修飾を行うことなく成形用材料として利用できることである。前章で述べたとおり、蒸気処理木粉の熱流動挙動には、蒸気処理条件の他、加圧条件、木粉の含水率が大きく影響することが分かっており、さらに成形条件を検討する必要がある。

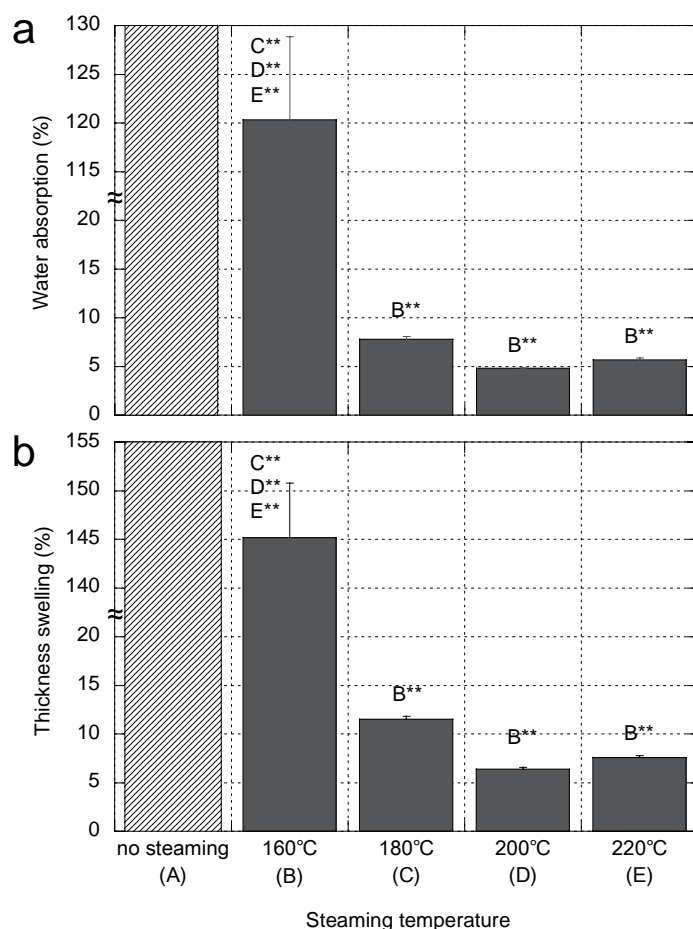


Fig. 3-8 Water absorption (a) and thickness swelling (b) of boards described in the previous figures measured in water at 20°C for 24 h. Specimens prepared without steaming did not keep the form in the test. Letters (A-E) are explained in Fig. 3-7.

4 . 成形体の成形条件と物性

4 . 1 要旨

成形体の最適な成形条件を探るため、成形温度、圧力を変えて成形体を作製し、成形体の色差、密度、曲げ特性、耐水性を調べた。成形体の成形過程における熱流動の程度の評価として、未処理木粉の成形体に対する色差を測定したところ、熱流動による成形体の黒色化を定量的に評価することができた。また、密度は成形温度、圧力の上昇に伴い増加し、一定値 1.45g/cm^3 に収束した。成形温度、圧力のどちらか一方だけを高くしても、密度は 1.45g/cm^3 まで上がらず、どちらも下限値があり、本研究の範囲では、温度は 120 、圧力は 5MPa であった。耐水性も成形温度、圧力の上昇に伴い向上する傾向であった。一方、曲げ特性に関しては、最大となる成形条件がある。すなわち、木粉が熱流動し始める条件が良好であり、過度な温度、圧力により曲げ物性が低下した。これら成形体の曲げ特性、耐水性と色差の関係を調べると、木粉が十分に熱流動して色差がある値以上になるとこれらの特性もほぼ一定となることが分かった。そこで、各種成形条件における色差を実験データより統計的に推定し、最適な成形条件を導出した。総合的には、 200 、 20 分蒸気処理したブナ木粉に適した成形条件は、温度 $120\sim 180$ 、圧力 $5\sim 30\text{MPa}$ 程度と考えられた。

4.2 実験方法

4.2.1 試料粉体の調製

原料として、ブナのプレーナ屑を用いた。第2章と同様に、原料の全乾重量に対し、100%となる量の水を添加し、オートクレーブで蒸気処理を行った。蒸気処理温度は 200 、時間は 20 分間とした。これを自然乾燥した後、ウィレー式ミルを用いて粉碎し、振動ふるい機で 90~250 μ m に分級したものを試料粉体として使用した。

4.2.2 木質成形体の調製

試料粉体を含水率 3% に調整し、成形に用いた。100 \times 100mm の型押し成形容器内に試料粉体 60g を充填し、90~210 に設定した熱プレスで 10 分間、2.5~30MPa の圧力で圧縮して、平板状の成形体を調製した。各成形条件につき 3 枚の成形体を調製した。

4.2.3 物性試験

蒸気処理木粉を用いた成形体では、前章までに述べたように、成形過程で木粉が十分に熱流動・自己接着すると黒色化する。そこで、各成形条件で得られた成形体の表面色を分光測色計（コニカミノルタ CM-3600d）を用いて測色した。測定波長範囲は 360~740nm とし、 $L^*a^*b^*$ 表色系（JIS Z 8729）を採用した。未処理木粉を用いた成形体（成形温度 180 、成形圧力 30MPa、圧縮時間 10 分）との色差 E^*_{ab} を用いて、得られた成形体における熱流動の度合いを定量的に評価した。

$$\Delta E^*_{ab} = \left\{ (L^*_i - L^*_{no\ steaming})^2 + (a^*_i - a^*_{no\ steaming})^2 + (b^*_i - b^*_{no\ steaming})^2 \right\}^{1/2} \quad (4-1)$$

ここで、 L^*_i 、 a^*_i 、 b^*_i は、蒸気処理木粉を用いて各成形条件で得られた代表的な成形体の測色値、 $L^*_{no\ steaming}$ 、 $a^*_{no\ steaming}$ 、 $b^*_{no\ steaming}$ は、未処理木粉を用いた代表的な成形体の測色値である。

また、得られた成形体から、第3章と同様に曲げ試験および吸水試験用の試験片を採取し、各試験に供した。曲げ試験は JIS K 7171 により、試験片 80 \times 10 \times 4mm、スパン 64mm、たわみ速度 2mm/min で 3 点曲げ試験法（中央集中負荷法）により行った。それぞれ 6 体の試験片を曲げ試験に供した。吸水試験は JIS A 5905 に準拠し、50 \times 50 \times 4mm の試験片を 20 の恒温室内で 24 時間水浸せきし、その前後の重量および厚さを測定し、吸水率(WA)および吸水厚さ膨張率(TS)を下記により求めた：
 $WA(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$ 、 $TS(\%) = (T_1 - T_0) / T_0 \times 100$ 、 W_0 ：吸水前の試験片の気乾重量、 W_1 ：吸水後の試験片の重量、 T_0 ：吸水前の試験片の厚さ、 T_1 ：吸水後の試験片の厚さ。それぞれ 3 体の試験片を吸水試験に供した。

4.3 結果と考察

4.3.1 成形条件と測色値

Table 4-1 に、蒸気処理木粉を用いて各成形条件で得られた代表的な成形体と未処理木粉を用いた代表的な成形体の測色値を示す。未処理木粉から得られた成形体は元の木粉とほぼ同じ色を呈しており (Fig. 3-5) 明度を表す L^* 値が大きい。一方、成形温度 180、成形圧力 30MPa で得られた蒸気処理木粉の成形体は熱流動により黒色化しており (Fig. 3-5)、 L^* 値が未処理木粉の成形体に比べてかなり小さい。また、 b^* 値は、正の方向に大きいほど黄色を呈していることを表し、未処理木粉の成形体の方が、成形温度 180、成形圧力 30MPa で得られた蒸気処理木粉の成形体よりも大きな値である。

Table 4-1 Color values of moldings.

	Molding temperature ($^{\circ}$)	Molding pressure (MPa)	Color value		
			L^*	a^*	b^*
Molding from wood flour under steamind at 200 and 20 minutes	90	2.5	38.52	11.58	18.64
	90	30	33.67	8.29	12.3
	120	2.5	35.71	10.59	16.81
	120	5	37.2	10.12	16.96
	120	10	33.97	9.59	15.24
	120	30	12.86	2.14	2.55
	150	2.5	27.9	8.88	12.05
	150	30	8.83	1.22	1.18
	180	2.5	22.63	7.59	10.55
	180	5	18.4	5.91	7.99
	180	10	7.91	1.46	1.5
	180	30	7.89	1.26	1.42
	210	2.5	21.07	6.98	8.58
	210	30	10.19	0.91	0.84
Molding from nonsteamed wood flour	180	30	65.71	8.7	21.12

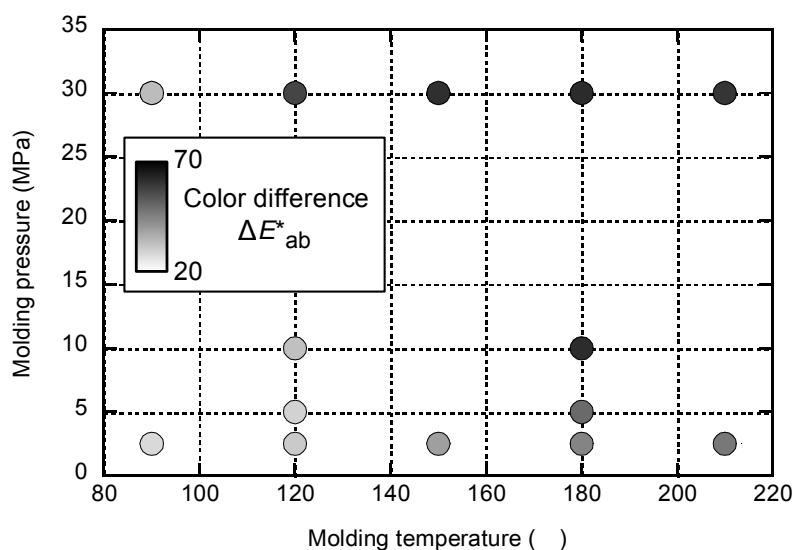


Fig. 4-1 Color differences of moldings from steamed wood flour in reference to molding from nonsteamed wood flour.

これらの値から、(4-1)式を用いて、未処理木粉の成形体に対する蒸気処理木粉の成形体の色差を、成形条件毎に算出した結果を Fig. 4-1 に示す。色差の大きさは、各プロットの塗りつぶし色を用いてグレースケールの濃淡で示した。30MPa で成形した場合は、成形温度 120 以上で色差が大きくなり、10 MPa で成形した場合の色差は、成形温度 120 では小さかったものの 180 では大きかった。成形圧力 5 MPa でも同様の傾向がみられたが、2.5MPa で成形した場合は成形温度 210 でも色差は比較的小さく、あまり流動が生じていないことが推察される。この結果は、第 2 章において示した流出開始温度と関連している。すなわち、200 、20 分間蒸気処理したブナ木粉の流出開始温度は、加圧力の増加に伴い低下した(Fig. 2-6)。加圧力が高いほど低い温度でも木粉は流動するため、より低い成形温度で大きな色差を示したと考えられる。

このように、色差は成形体の熱流動の程度を反映したパラメータと考えられるため、以下の考察では、熱流動の指標として各物性値との関連を検討する。

4.3.2 成形条件と成形体密度

Fig.4-2 に各条件で成形した成形体の密度を示す。30MPa で成形した場合、成形温度 120 以上では密度 1.43g/cm^3 で一定になった。2.5MPa で成形した場合は、成形温度が高くなるにつれて密度は増大したが、210 で成形しても 1.4g/cm^3 以上にならなかった。このことから、加熱だけでは蒸気処理木粉は十分に流動しないと考えられた。また、成形温度を 180 とすると、成形圧力 5MPa 以上で密度は充分に大きくなったが、成形温度 120 では、成形体の密度は圧力の影響を大きく受けた。上述したように、加圧力が高いほど低い温度でも木粉は流動するため、成形圧力が 30MPa と大きい場合は 120 でも木粉が流動し、高密度の成形体を得られたが、成形圧力が小さい場合は、高密度の成形体を得るためには、成形温度を高温にする必要があった。

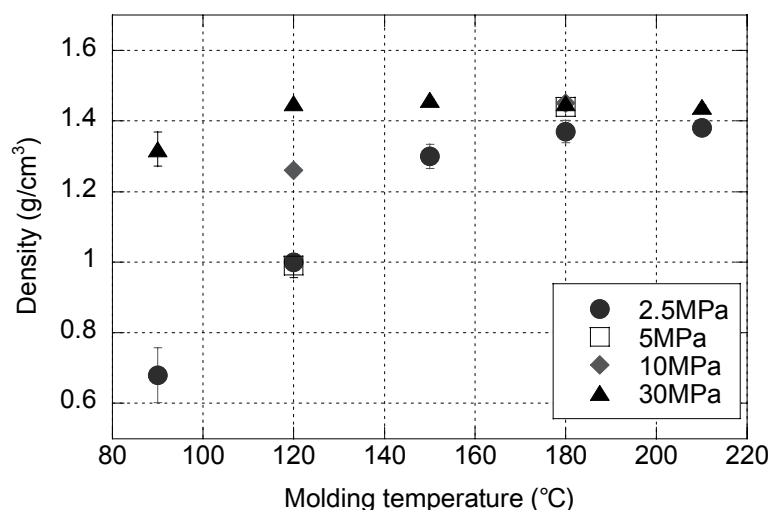


Fig. 4-2 Relationship between density and molding temperature.

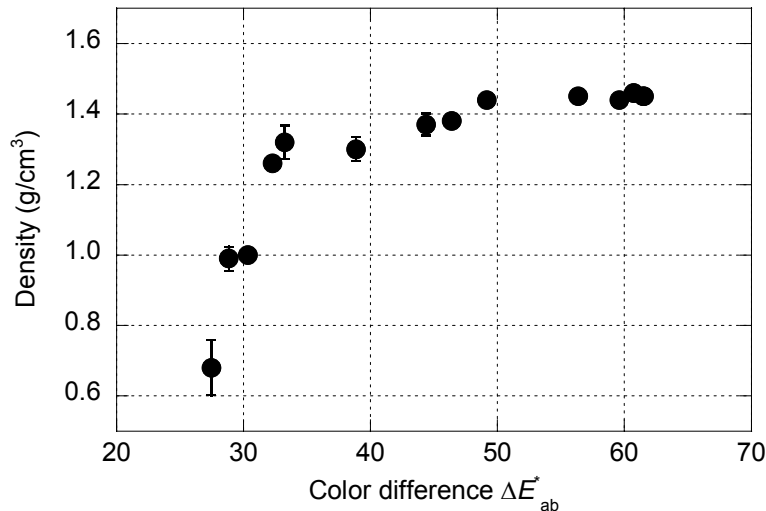


Fig. 4-3 Relationship between density and color difference.

次に、各条件で成形した成形体の色差と密度の関係を Fig.4-3 に示す。色差が大きいほど、すなわち木粉の熱流動が十分に起きるほど成形体の密度が大きくなる傾向を示し、およそ色差が 50 以上の場合に密度が 1.43g/cm^3 で一定になった。

4.3.3 成形条件と成形体の曲げ特性

Fig.4-4 に成形圧力を 2.5MPa、30MPa とし、各温度で成形した成形体の曲げ荷重 - たわみ曲線を示す。成形圧力 2.5MPa では、成形温度 150 以上で、一定の荷重 - たわみ挙動を示した。成形圧力 30MPa では、成形温度 120 以上で一定の挙動を示すようになったが、210 で最大曲げ応力および変形量の低下が見られた。

Fig.4-5、4-6 に、各条件で成形した成形体の比曲げ強さと比曲げヤング率を示す。成形温度 120 では、比曲げ強さ、比曲げヤング率とも成形圧力の影響を大きく受けるが、成形温度 180 では、成形圧力によらず同程度の値となった。しかし、より詳細に見ると、成形圧力を 30MPa とした場合、150 で比曲げ強さが最大となり、それ以上の成形温度では低下した。一方、成形圧力を 2.5MPa とした場合、180 まで曲げ物性は上昇し、210 で低下した。これらの結果を流出開始温度と関連付けて考えると、熱流動に必要な加熱、加圧条件までは、成形温度の上昇に伴い、自己接着性が向上して曲げ物性が向上するが、それ以上の過剰な加熱により、物性の低下が起きると考えられた。また、圧力が小さく、熱流動する条件に達しない場合にも物性向上には限界があり、210 の加熱により物性が低下した。これは、木材成分の熱分解が始まることによると考えられた。これらの結果から、蒸気処理木粉から一定の密度、強度を持った成形体を調製するには、適度な温度と圧力が必要であることが分かった。

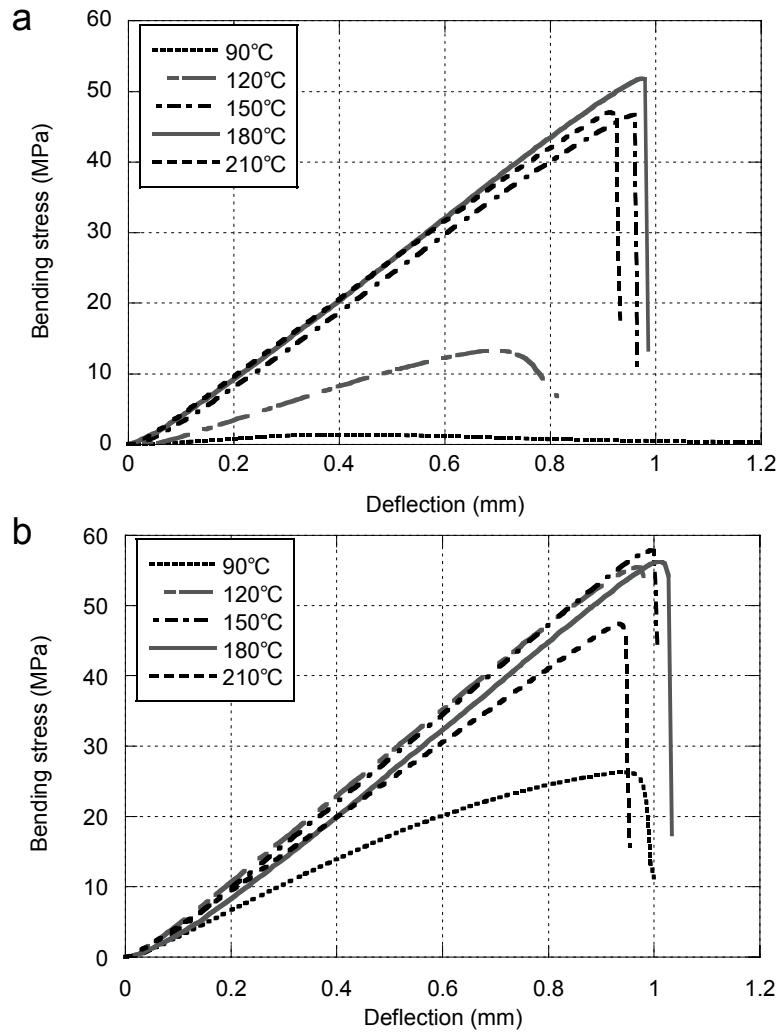


Fig. 4-4 Typical bending stress-strain curves of specimens molded at (a) 2.5MPa and (b) 30MPa.

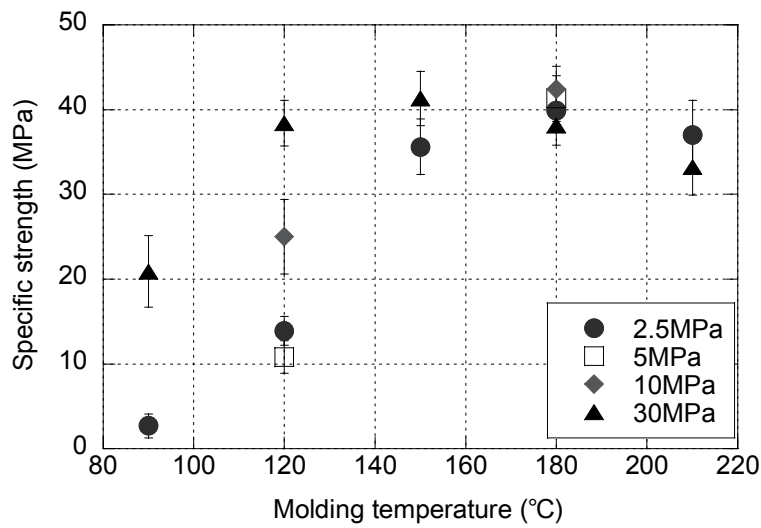


Fig. 4-5 Relationship between specific bending strength and molding temperature.

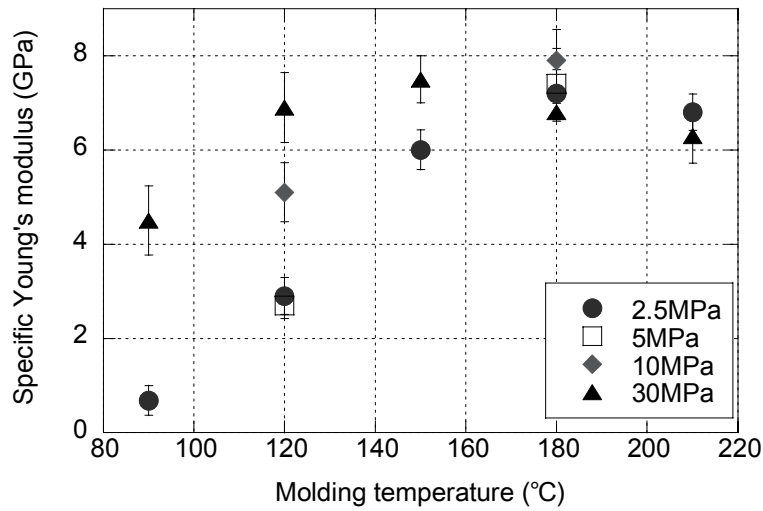


Fig. 4-6 Relationship between specific Young's modulus and molding temperature.

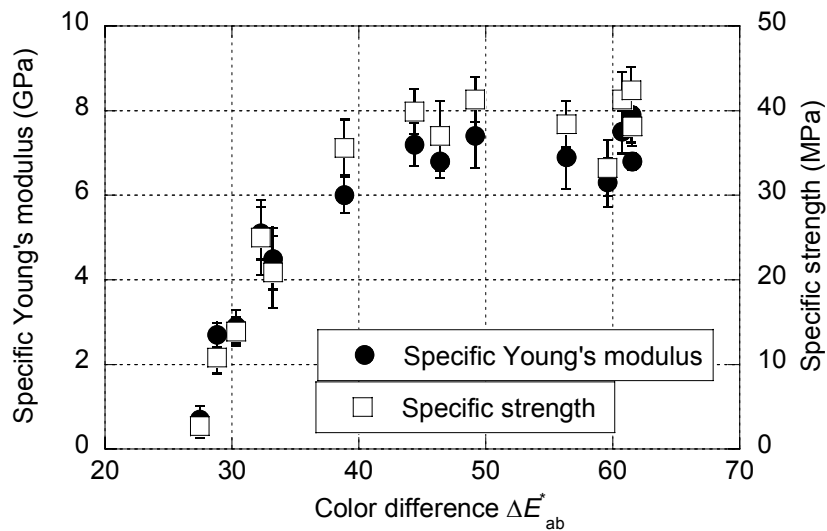


Fig. 4-7 Relationship between specific Young's modulus, specific strength and color difference.

Fig.4-7 に、各条件で成形した成形体の比曲げヤング率、比曲げ強さと色差の関係を示す。色差が大きいほど、比曲げヤング率、比曲げ強さともに大きくなり、おおそ色差が 50 以上の場合に一定になる傾向がみられた。すなわち、木粉の熱流動が十分に起きるような成形条件で強度特性が最大となることから、熱流動の程度を反映した成形体の色差と強度特性値の関係から捉えることができる。ただし、色差が 60 付近では比曲げヤング率、比曲げ強さのプロットにばらつきがみられる。これは、上述したように、過度な加熱などの過酷な成形条件で木材成分の熱分解が生じ、成形体の物性が低下したためである。

4.3.4 成形条件と成形体の耐水性

Fig.4-8 に、各温度・圧力で成形した成形体の吸水率と吸水厚さ膨張率を示す。試験片を 24 時間水に浸せきしたところ、90、2.5MPa で成形したものは、水中で崩壊した。そのため、吸水率および吸水厚さ膨張率の測定ができず、Fig. 4-8 にはデータを示していない。120 で成形した場合、2.5MPa と 30MPa で成形したものは、吸水率が約 5 分の 1 まで小さくなった。成形温度 150 以上では、圧力の影響は小さかったが、より高い圧力で成形したもののほうが吸水率は小さかった。また、成形温度が高いほど、吸水率は小さかった。今回の条件の範囲内では、耐水性は、高温・高圧な条件下でより高くなった。

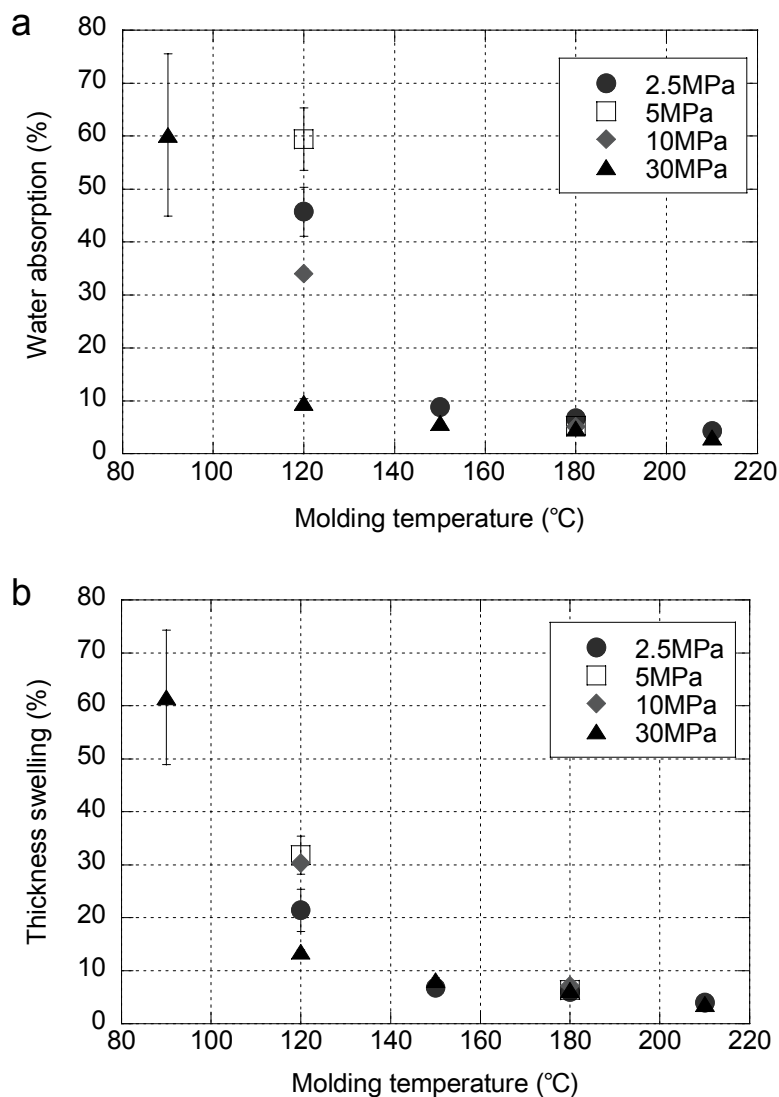


Fig. 4-8 Relationship between water absorption (a) or thickness swelling (b) and molding temperature.

次に、成形体の吸水率、吸水厚さ膨張率と色差の関係を図 4-9 に示す。成形体の色差が大きいほど、木粉の十分な熱流動が生じ、吸水率、吸水厚さ膨張率ともに小さくなる傾向を示し、色差約 40 以上ではほぼ一定となった。

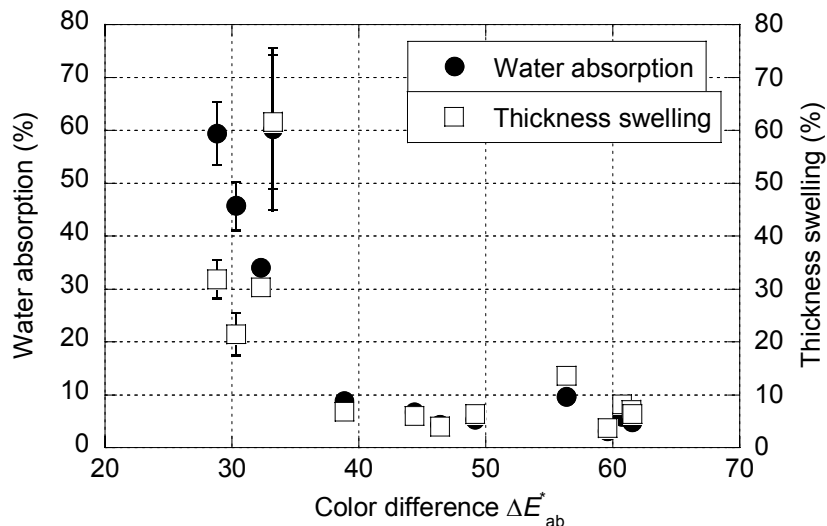


Fig. 4-9 Relationship between water absorption, thickness swelling and color difference.

4.3.5 最適成形条件の推定

これまでに述べたように、蒸気処理木粉の熱流動を十分に引き出して、高い物性を有する成形体を得るには、最適な成形条件がある。また、蒸気処理木粉が十分に熱流動を起こして作製された成形体であるかどうかは、未処理木粉を用いた成形体との色差を用いて定量的に評価できることが分かった。そこで、本章で実験を行った成形条件（温度、圧力）と得られた成形体の色差の関係を多重回帰分析により定式化し、実験を行っていない成形条件で得られる成形体の色差を算出することにより、最適成形条件の推定を試みた。

まず、本章で実験を行った成形温度、成形圧力と得られた成形体の色差の値（Fig. 4-1）を用いて、成形温度、成形圧力を独立変数、色差を従属変数として重回帰分析を行ったところ、以下の関係を得た。

$$y = 3.68 + 0.22x_1 + 0.59x_2 \quad (4-2)$$

ここで、従属変数 y は色差 E^*_{ab} 、独立変数 x_1 は成形温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）、 x_2 は成形圧力（MPa）である。また、得られた回帰直線の自由度修正済み決定係数（補正 R^2 ）は、0.76 であった。

次に、(4-2)式を用いて、実験を行っていない成形条件での成形体の色差を推算した（Table 4-2）。さらに、色差の実験値および推算値と成形条件との関係を Fig. 4-10 に示す。Fig. 4-10 は、実験で得られた色差と成形条件の関係（Fig. 4-1）に、Table 4-2 で示した色差の推算値を追加して示したものである。

Table 4-2 Predicted and experimentally obtained values of color difference under various molding conditions.

Molding temperature ()	Molding pressure (MPa)	Color difference ΔE^*_{ab}	Comments
90	2.5	27.45	Experimentally obtained
90	5	26.54	Predicted
90	10	29.52	Predicted
90	20	35.47	Predicted
90	30	33.23	Experimentally obtained
120	2.5	30.36	Experimentally obtained
120	5	28.84	Experimentally obtained
120	10	32.29	Experimentally obtained
120	20	42.10	Predicted
120	30	56.39	Experimentally obtained
150	2.5	38.87	Experimentally obtained
150	5	39.80	Predicted
150	10	42.78	Predicted
150	20	48.73	Predicted
150	30	60.73	Experimentally obtained
180	2.5	44.37	Experimentally obtained
180	5	49.18	Experimentally obtained
180	10	61.47	Experimentally obtained
180	20	55.36	Predicted
180	30	61.54	Experimentally obtained
210	2.5	46.40	Experimentally obtained
210	5	53.06	Predicted
210	10	56.04	Predicted
210	20	61.99	Predicted
210	30	59.62	Experimentally obtained

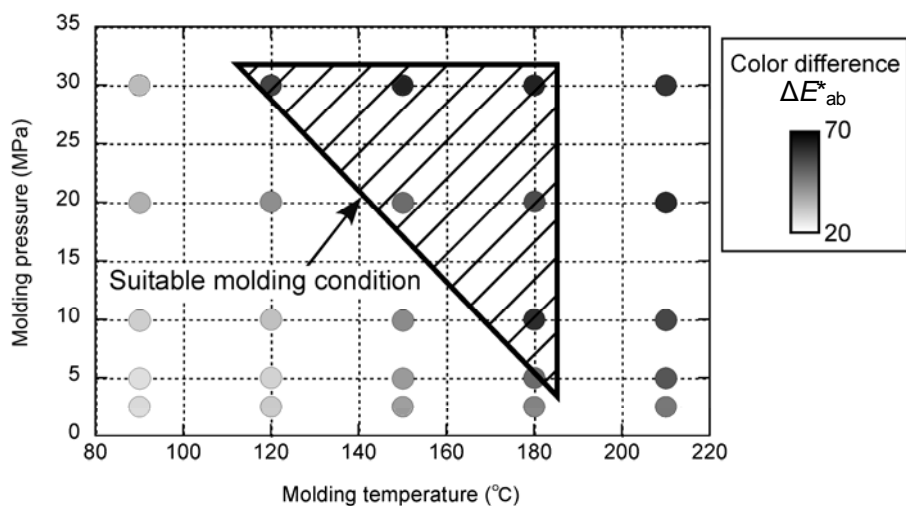


Fig. 4-10 Relationship between color difference and molding conditions.

4.3.2節から十分に熱流動した高密度な成形体を得るための色差として約50以上、4.3.3節より最大の比曲げ強さ、比ヤング率を有する成形体となるための色差として約50以上、4.3.4節より最も高い耐水性を得るための色差として約40以上であることが明らかとなっており、これらを総合すると高性能な成形体を得るためには色差約50以上という基準が導かれる。これに加えて、4.3.3節で述べたように、色差が大きくても過剰な加熱などの成形条件では曲げ特性が低下することを考慮し、Fig. 4-10に斜線で示した最適成形条件を導出した。具体的には、200℃、20分蒸気処理したブナ木粉に適した成形条件は、温度120~180℃、圧力5~30MPa程度である。

本章では、成形条件の最適化を目指し、様々な条件で作製した成形体の物性測定を行った。成形体の成形過程における熱流動の程度の評価として、未処理木粉の成形体に対する色差を測定したところ、熱流動による成形体の黒色化を定量的に評価することができた。また、曲げ物性は、木粉が熱流動する条件に近いところで向上し、過度の加熱により低下することが分かった。一方、耐水性は、成形条件が高温、高圧になるほど高くなった。これら成形体の曲げ特性、耐水性と色差の関係を調べると、木粉が十分に熱流動して色差がある値以上になるとこれらの特性もほぼ一定となることが分かった。そこで、各種成形条件における色差を実験データより統計的に推定し、最適な成形条件を導出した。ただし、本章では木粉の蒸気処理条件を200℃、20分と固定しており、蒸気処理条件によって最適成形条件は変化すると考えられる。

5 . 異なる樹種の熱流動性と成形体の物性

5 . 1 要旨

日本の人工林は針葉樹が圧倒的に多く、資源量が豊富であるとともに、木材工業の副産物から排出されるかな屑やおが粉も多くが針葉樹である。針葉樹材は一般的に広葉樹材よりリグニン量が多く、化学的な構造も、蒸気処理によって解重合しにくいグアイアシル型である。また、針葉樹はヘミセルロースのアセチル基含量が低く、蒸気処理した場合、酢酸生成量が少なく、加水分解が自己促進されにくいと言われている。そこで本章では、蒸気処理の効果が得られにくい針葉樹であっても、ブナと同様に可塑化し、樹脂様成形体を得られるかどうかを検討した。

160 ~220 で蒸気処理したスギ木粉の流動性を、レオメータを用いて測定し、ブナと比較した。その結果、ブナに比べ、スギの流出開始温度は約 70 高く、流動性が低かった。また、同木粉からプラスチック状の成形体を作製し、物理的性質を調べた。スギもブナと同様に、180 以上の蒸気処理木粉から、密度約 1.45g/cm^3 の樹脂様成形体を得られた。成形体の比曲げ強さは、どちらの樹種も 180 の蒸気処理で最大となった。SEM 観察より、未処理、160 蒸気処理の成形体は木粉間の密着性が低いが、180 以上の蒸気処理を施すと密着性が向上していることが観察された。また、どちらの樹種も 200 以上の蒸気処理で比曲げ強さは小さくなったが、スギの方が低下の程度は小さかった。耐水性に関しては、スギの方が良好であった。

5.2 実験方法

5.2.1 試料粉体の調製

原料として、スギ (*Cryptomeria japonica*) のおが粉およびブナ (*Fagus crenata* Blume) のプレーナ屑を用いた。第2章同様に、原料の全乾重量と同量の水を添加し、オートクレーブ (Yasujima SBK-450BS) を用いて蒸気処理 (温度 160~220、20分) を行った。自然乾燥した後、ウィレー式ミルを用いて粉碎し、振動ふるい機で 90~250 μ m に分級したものを試料木粉とした。対照として、蒸気処理していない原料を、同様に粉碎、分級し、以下の実験に用いた。

5.2.2 熱流動性試験

熱流動性試験は、第2章同様、細管式レオメータ (Shimadzu CFT-500) を用いて行った。断面積 1cm² のシリンダ内に、含水率を 7% に調整した試料木粉 1.2g を充填し、その上にピストンを挿入した。80 で 5 分間予熱した後、39.2MPa の加圧力を加えながら 2 /min で昇温し、直径 1mm、長さ 1mm のノズルから木粉が流出し始める流出開始温度を測定した。昇温の上限は 220 とした。

5.2.3 成形体の調製

試料木粉を含水率 3% に調整し、成形に用いた。100×100mm の型押し成形容器内に試料木粉 60g を充填し、180 に設定した熱プレスで 10 分間、30MPa の圧力で圧縮して、厚さ約 4mm の平板状の成形体を調製した。各試料木粉から 3 枚の成形体を調製した。

5.2.4 物性試験

得られた成形体から、第3章と同様に Fig. 3-2 に示すように曲げ試験および吸水試験用の試験片を採取し、各試験に供した。曲げ試験は JIS K 7171 により、試験片 80×10×4mm、スパン 64mm、たわみ速度 2mm/min で 3 点曲げ試験法 (中央集中負荷法) により行った。それぞれ 6 体の試験片を曲げ試験に供した。

吸水試験は JIS A 5905 に準拠し、50×50×4mm の試験片を 20 の恒温室内で 24 時間水浸せきし、その前後の重量および厚さを測定し、吸水率 (WA) および吸水厚さ膨張率 (TS) を下記により求めた：
 $WA(\%) = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$, $TS(\%) = (T_1 - T_0) / T_0 \times 100$, W_0 : 吸水前の試験片の気乾重量、 W_1 : 吸水後の試験片の重量、 T_0 : 吸水前の試験片の厚さ、 T_1 : 吸水後の試験片の厚さ。それぞれ 3 体の試験片を吸水試験に供した。

5.3 結果と考察

5.3.1 熱流動性試験

Fig. 5-1 に流出開始温度の測定結果を示す。どちらの樹種とも、未処理木粉および 160 で処理した木粉は、220 まで昇温しても流出が起きなかった。ブナは、180 の蒸気処理により、約 179 で流出が起き、処理温度の上昇により、より低温で流出した。一方、スギは 180 の蒸気処理では流出せず、200 の蒸気処理で流出したが、ブナと比較すると流出開始温度は高く、蒸気処理温度を 220 にしてもあまり流出開始温度は低下しなかった。

これについて、1.1 節で述べたとおり、針葉樹材は一般的に広葉樹材よりリグニン量が多く、化学的な構造も、蒸気処理によって解重合しにくいグアイアシル型である。また、針葉樹はヘミセルロースのアセチル基含量が低く、蒸気処理した場合、酢酸生成量が少ないため、加水分解が自己促進されにくいとされている^{16,32)}。そのため、スギ材の熱流動性に及ぼす蒸気処理の効果は低いことが予想された。本研究では、この予想の通り、スギはブナに比べて蒸気処理による分解を受けにくく、流動性が小さい結果となった。

棚橋¹⁹⁾は、種々の飽和蒸気圧条件で爆砕処理したシラカバおよび落葉松木粉の軟化温度を測定し、それぞれ 125、165 付近に軟化点のピークが現れることを報告している。また、それぞれのピークは、それぞれ主にグアイアシル-シリンギルリグニン、グアイアシルリグニンに由来するとしている。本研究の結果において、200 以上で蒸気処理したブナの流出開始温度は、約 130 まで低下し、シラカバの軟化点と同程度であったが、スギの方は、約 190 までしか低下しておらず、より過酷な蒸気処理によりさらに低下する可能性もあると考えられた。ただし、蒸気処理木粉がノズルから流出する現象は、熱可塑性プラスチックが全て溶融するのとは異なり、ヘミセルロ

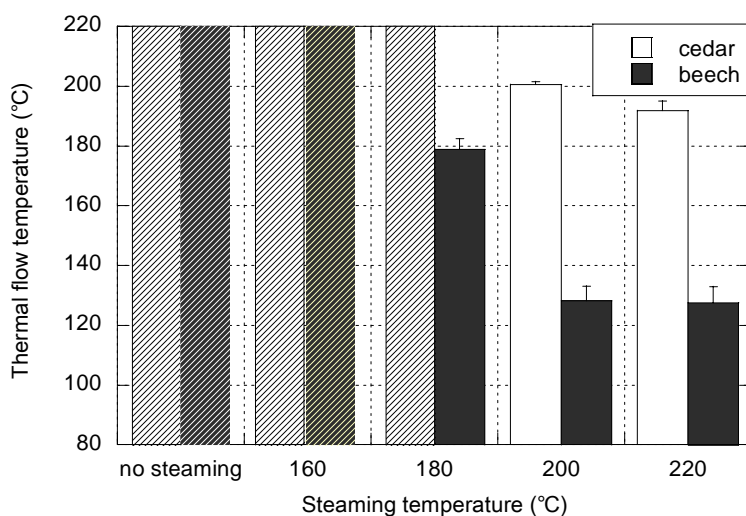


Fig. 5-1 Relationship between thermal flow temperature and steaming temperature of Japanese cedar and beech.

ースおよびリグニンの分解物が熱可塑性化し、溶融しないセルロース結晶も同時に流出すると考えられる。よって、軟化点だけでなく、可塑性される物質とされない物質の割合や細胞構造の崩壊の具合が流動性に影響を及ぼすと考えられた。

5.3.2 成形体の調製

プレス成形により得られた成形体の外観は、前章で示したブナとほぼ同様の傾向をスギも示した。すなわち、未処理および蒸気処理温度 160 の木粉から調製した成形体は、それぞれの木粉の色とほぼ同じ色であったが、蒸気処理温度 180 以上の成形体は、熱プレスによる成形過程で黒色化し、表面に光沢が形成された。180 で蒸気処理したスギは、熱流動性試験では流出しなかったが、成形体の隅の一部が黒色化しなかったものの、中心部は黒色化した。これは、ブナに比べスギの熱流動性が低いため、圧力がかかりにくい隅の方は十分に流動しなかったためと考えられる。また、180 という成形温度は、200、220 で蒸気処理したスギの流出開始温度と比較して低かったが、ブナと同じように樹脂様の成形物を得ることができた。圧縮成形では、ノズルから流出するほどの流動性がなくても成形できると考えられた。

5.3.3 成形体の密度

Fig. 5-2 に成形体の密度の測定結果を示す。蒸気処理温度が 160 では、スギはブナよりも成形体の密度が小さかったが、180 以上ではどちらの樹種の成形体も密度が約 1.45g/cm^3 で一定になった。流動性に関しては、蒸気処理の効果が小さいように見えたスギでも、180 の蒸気処理で、ブナと同じように高密度の成形体を得られることが分かった。また、樹脂様の成形体は樹種によらず、密度が一定になるといった。

5.3.4 成形体の曲げ性能

Fig. 5-3 に曲げ試験時の典型的な荷重 - たわみ曲線を示す。どちらの樹種も、未処理、160 の成形体は、最大荷重到達後、徐々に荷重が低下したが、180 以上の試験片は、最大荷重到達後、急激に荷重が低下し、前 2 者とは挙動が異なった。Fig. 5-4 に示すスギ成形体の曲げ試験片の破断面の様子から、未処理、160 の成形体は、木粉同士が密着しておらず、木粉が剥がれるように破壊したと考えられた。一方、180 以上の成形体では、個々の木粉の境目が分からなくなっており、木粉の破断が破壊の要因であると考えられた。この傾向はブナも同様であった。

Fig. 5-5、5-6 に比曲げヤング係数、比曲げ強さの結果を示す。流動性の乏しいスギでは、サンプリ

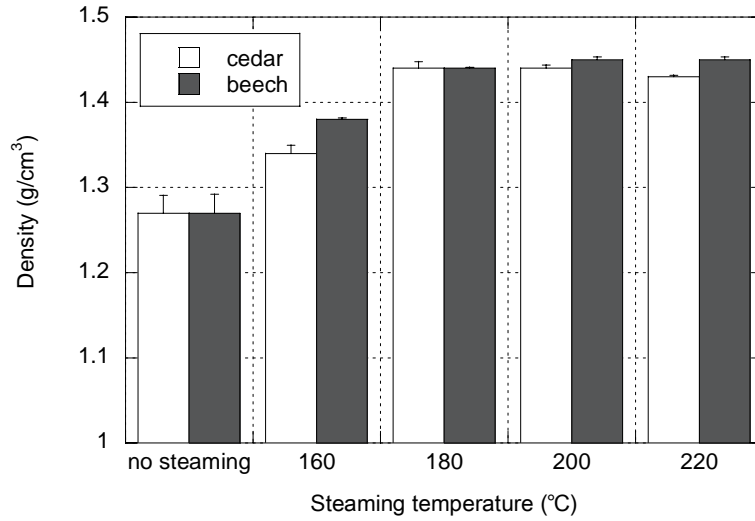


Fig. 5-2 Density of moldings obtained from flours under different steaming conditions.

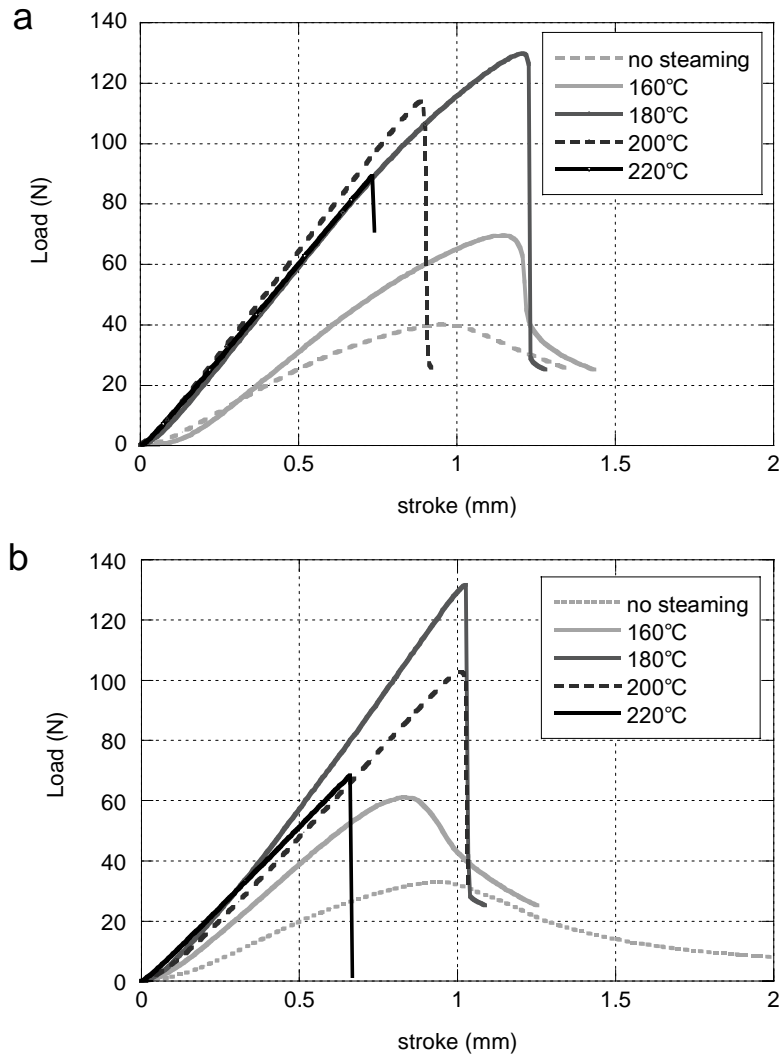


Fig. 5-3 Typical bending stress-strain curves of moldings obtained from flours under different steaming conditions. **a** Japanese cedar, **b** Japanese beech.

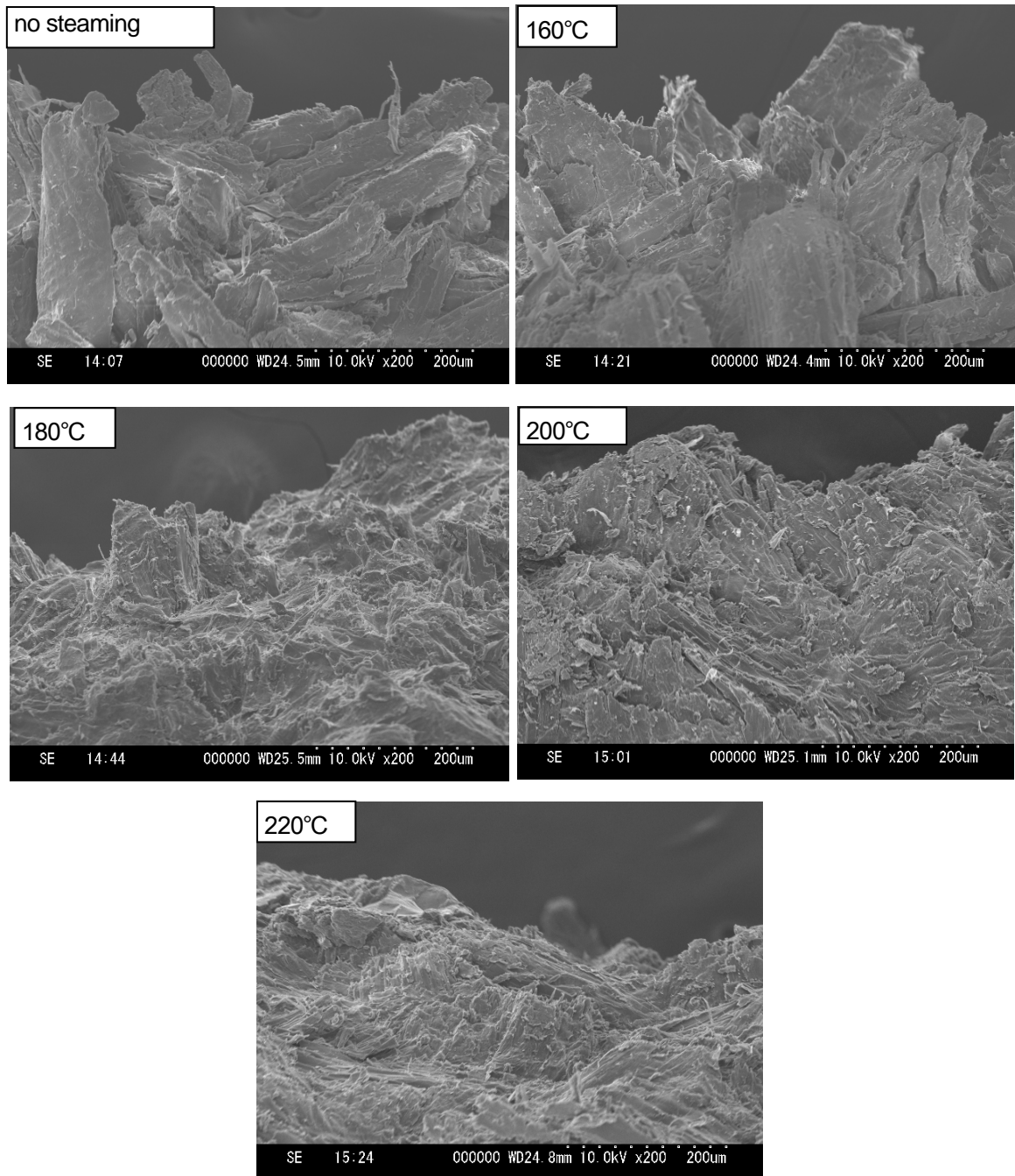


Fig. 5-4 SEM photomicrographs of specimens after bending test. (Japanese cedar)

ングの場所によるばらつきが大きかったため、内側試験片(inner)と外側試験片(outer)の結果を分けて示す。比曲げヤング係数は、どちらの樹種も蒸気処理温度 180 以上でほぼ一定となった。一方、比曲げ強さはスギ、ブナともに、180 で最大となった。スギの 180 の外側試験片は非常にばらつきが大きかったが、これは、流動が十分に起きなかったためと考えられる。また、ブナは蒸気処理温度 220 で曲げ強さが小さくなったが、スギではブナほど大きな低下は見られなかった。曲げ強さの低下はセルロースの劣化に起因すると考えるならば、スギは高温でも蒸気処理による成分の分解が小さく、繊維の構造が保たれていると考えられ^{16,32)}、曲げ強さの低下が小さかったと考えられた。

次に、成形体の変形に対する耐性を評価するため、最大荷重に到達するまでのたわみエネルギーを次式により求めた。

$$U_m = \int_0^{\delta_m} P(\delta) d\delta \quad (5-1)$$

ここで、 $P(\delta)$ はたわみ δ における荷重関数、 δ_m は最大荷重である。

Fig. 5-7 に最大たわみエネルギーを示す。どちらの樹種も、最大たわみエネルギーは蒸気処理温度 180 で最大となったが、ブナの内側試験片に比べてスギの内側試験片のたわみエネルギーは約 2 倍であり、最大荷重に達するまでのたわみもスギの方が大きかった。蒸気処理温度 220 では、どちらの樹種も未処理のものと同程度にまで小さくなり、また、最も小さいたわみで破壊がおきた (Fig. 5-3)。蒸気処理が未処理のものから 180 にかけてのたわみエネルギーの増加は、Fig. 5-4 から見て取れる木粉の密着性と関連していると考えられるが、蒸気処理温度が 180 ~ 220 にかけてのたわみエネルギーの低下については、木粉の密着性との関連は判らない。これについては、加熱によるセルロースの劣化が原因とも考えられる。

以上の曲げ試験の結果より、どちらの樹種も、蒸気処理温度 180 までは、木粉の密着性の向上による曲げ特性の向上が見られるが、200 以上になると、過度の加熱により、木材本来の靱性が失われ、変形に耐えられない脆い性質になることが分かった。

5.3.5 成形体の耐水性

Fig. 5-8 に吸水率および吸水厚さ膨張率の測定結果を示す。ブナ、スギともに、蒸気処理温度 180 以上のプラスチック状になった成形体では、吸水率、吸水厚さ膨張率ともに非常に小さくなった。これは、Fig. 5-4 に示したように、180 以上では木粉同士が密着することにより、水が内部に浸透できなくなったためと考えられる。また、蒸気処理温度 160 では、スギの方が密度が低かったにもかかわらず、吸水率、吸水厚さ膨張率は小さく、200 以上でも、スギの方が耐水性が高かった。これは、

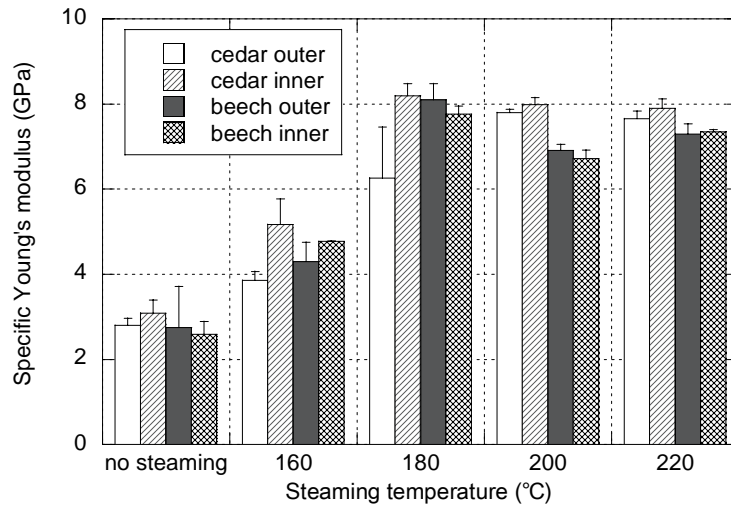


Fig. 5-5 Specific Young's modulus of moldings obtained from flours under different steaming conditions.

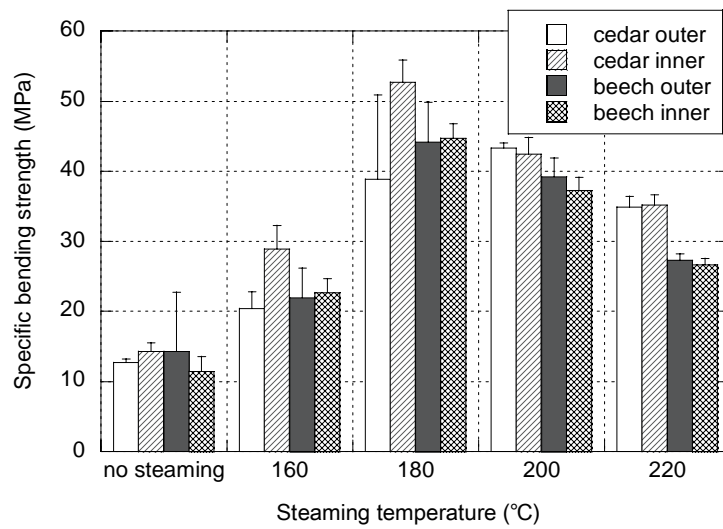


Fig. 5-6 Specific bending strength of moldings obtained from flours under different steaming conditions.

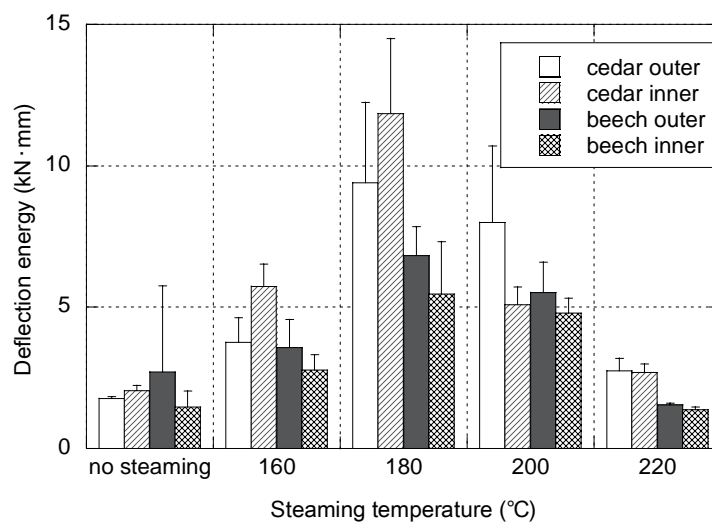


Fig. 5-7 Deflection energy of moldings obtained from flours under different steaming conditions.

スギの方が疎水性のリグニン量が多く、親水性のヘミセルロース分解物が少ないためだと考えられた。流動性が高いブナの方が、密着性が高く耐水性が高くなることが予想されたが、必ずしも流動性が高い木粉から作製した成形体の耐水性が高くはなかった。

本章では、針葉樹材の活用を目指し、蒸気処理したスギおよびブナ木粉の熱流動性と、成形体の物性評価を行った。その結果、針葉樹は蒸気処理の効果は低く、流動性は小さいが、広葉樹と同様に樹脂様の成形物を作製でき、性能も優れていることが明らかとなった。日本の主要な森林資源であるスギを活用するための一つの技術を提案できた。

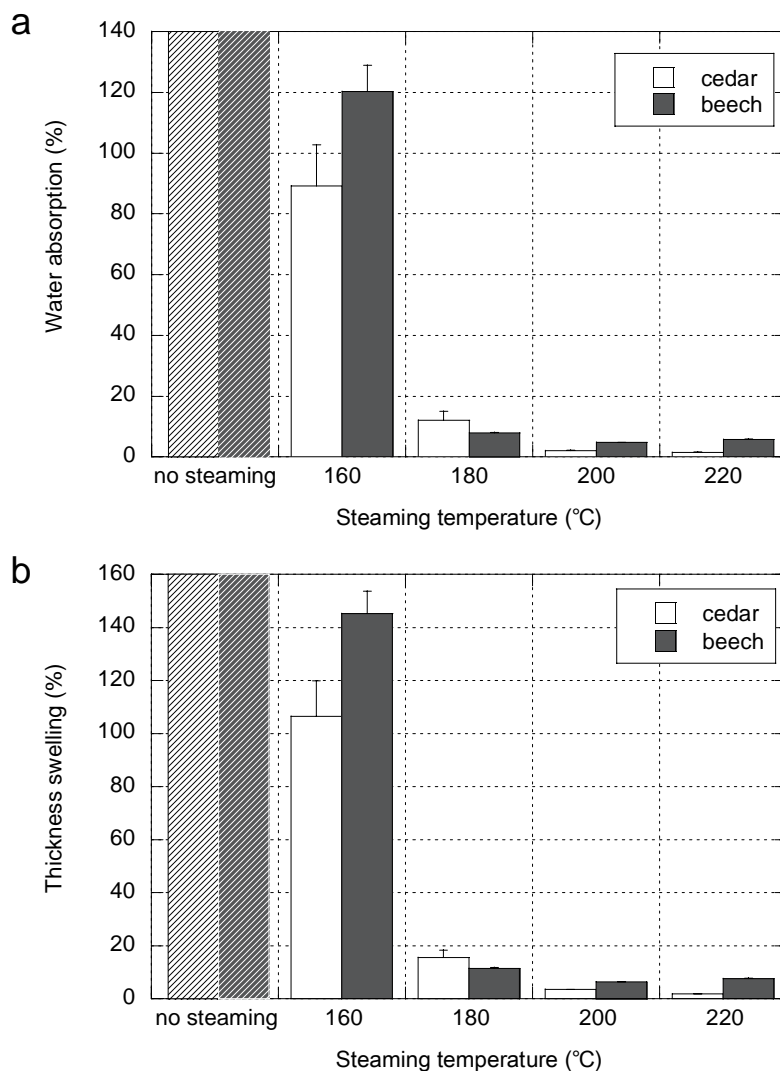


Fig. 5-8 Water absorption (a) and thickness swelling (b) of moldings obtained from flours under different steaming conditions.

6 . 竹纖維による成形体の力学的強化

6 . 1 要旨

プラスチックの強度を高めるために、ガラス繊維や無機フィラーなどを複合化した強化プラスチックは、自動車部品を始め多くの製品に適用されている。しかしながら、これら無機物を複合化したプラスチック製品は、焼却処理の際、残渣となるため、環境上の問題となっている。その解決方法として、近年、ジュートや竹、ヘンプ、サイザル、ケナフなどの天然繊維を用いた強化プラスチックの開発が活発に行われている³⁶⁻⁴⁰⁾。

本章では、蒸気処理木粉から作製する成形体の機械的物性向上を図ること、さらには成形体の材料設計を行うことを目的に、爆砕竹繊維で強化した木質積層成形体を作製し、力学的特性を評価した。竹繊維の含有率を 25%、50%、75%とし、木粉と竹繊維を 3 層、5 層および 7 層に積層してプリフォーム体を作製し、加熱加圧成形して積層成形体を作製した。この成形体より試験片を切り出し、引張および曲げ試験を行った。引張試験の結果、竹繊維含有率の増加に伴い、引張強さ、ヤング率は大きくなった。竹繊維含有率を 75%にすると、木粉 100%の成形体に比べ、引張強さは約 3.8 ~ 5.8 倍、引張ヤング率は約 2.5 倍となり、竹繊維により木質成形体の引張性能を向上できることが分かった。また、引張強さは竹繊維の配合比率および積層数の増加に伴い大きくなった。このことから、竹繊維と木粉層との間に界面せん断応力が生じていることが推察された。曲げ強さ、曲げ弾性率も竹繊維含有率の増加に伴って大きくなり、竹繊維含有率 75%では、木粉 100%の成形体に比べ、曲げ強さは約 3.8 倍となった。

6.2 実験方法

6.2.1 供試材料

木粉の原料として、ブナのプレーナ屑を用いた。第2章と同様に、原料の全乾重量と同量の水を添加し、オートクレーブ(ヤスジマ製高圧処理装置 SBK-450BS)を用いて蒸気処理(温度 200、20min)を行った。自然乾燥した後、ウィレー式ミルを用いて粉碎し、90~250 μ m に分級したものをを用いた。強度上の補強材料として爆砕竹繊維(バン(株)製)を用いた。竹の長繊維を 100mm に切断して成形に用いた。

6.2.2 竹繊維の引張試験

補強材料である竹繊維の力学特性を把握するために、竹繊維の引張試験を ISO 11566 を参考に行った。まず、長さ 100mm の竹繊維の両端 35mm を、Fig. 6-1 に示すように台紙に瞬間接着剤で固定し、さらに上から厚紙を貼り合わせた。この試験片を引張試験機(ORIENTEC 製、テンシロン万能試験機 RTC-1310A)に取り付け、台紙を切断した後、クロスヘッド速度 1mm/min で引張試験を行った。竹繊維の断面積は、光学顕微鏡で個々の繊維を 2 方向から撮影して直径を求め、楕円近似により算出した。

6.2.3 木質積層成形体の試験片作製

試験片の作製条件は、竹繊維とブナ木粉の重量配合比率およびこれらの積層数で設定した。具体的には、竹繊維の重量配合比率を 25%、50%、75%とし、木粉と竹繊維を交互に積層した。積層数は 3 層、5 層および 7 層とした。Fig. 6-2 に、各条件の積層成形体の模式図と圧縮成形後の計算上の厚さを示す。竹繊維は全て同方向に配向し、最外層は木粉とした。

熱プレスによる圧縮成形の前に、所定量の竹繊維のみを常温で圧縮し、プリフォームを作製した。さらに、含水率を 3% に調整した試料木粉と竹繊維プリフォームを交互に型押し成形容器内に積層し、常温で圧縮し、積層プリフォームを作製した。その後、150 に設定した熱プレスで、30MPa で 10 分間加熱・加圧し、100×100×4mm の積層成形体を調製した。各条件で 2 枚の積層成形体を作製した。また、比較のため、蒸気処理木粉 100% (竹繊維 0%) および竹繊維 100% (木粉 0%) の成形体も作製した。

6.2.4 木質積層成形体の引張試験

得られた積層成形体から、竹繊維の配向方向と平行に、引張試験片を採取した。引張試験は ISO 527-1、527-2 に準じて行った。試験片にはベルトサンダーでテーパを付け、試験片中央にひずみゲージを貼

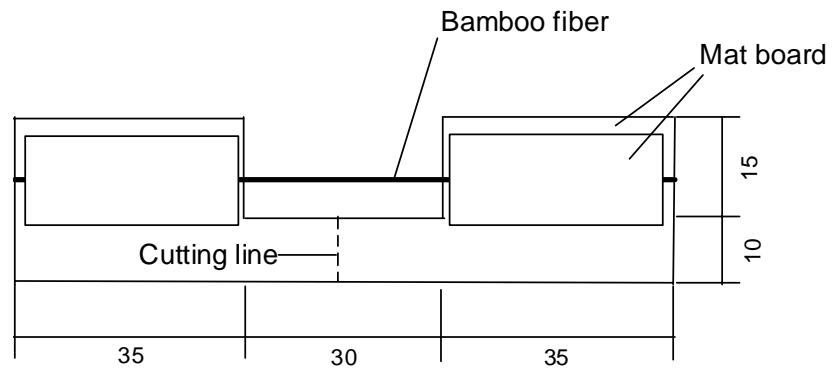


Fig. 6-1 Tensile test specimens of bamboo fiber. Unit : mm

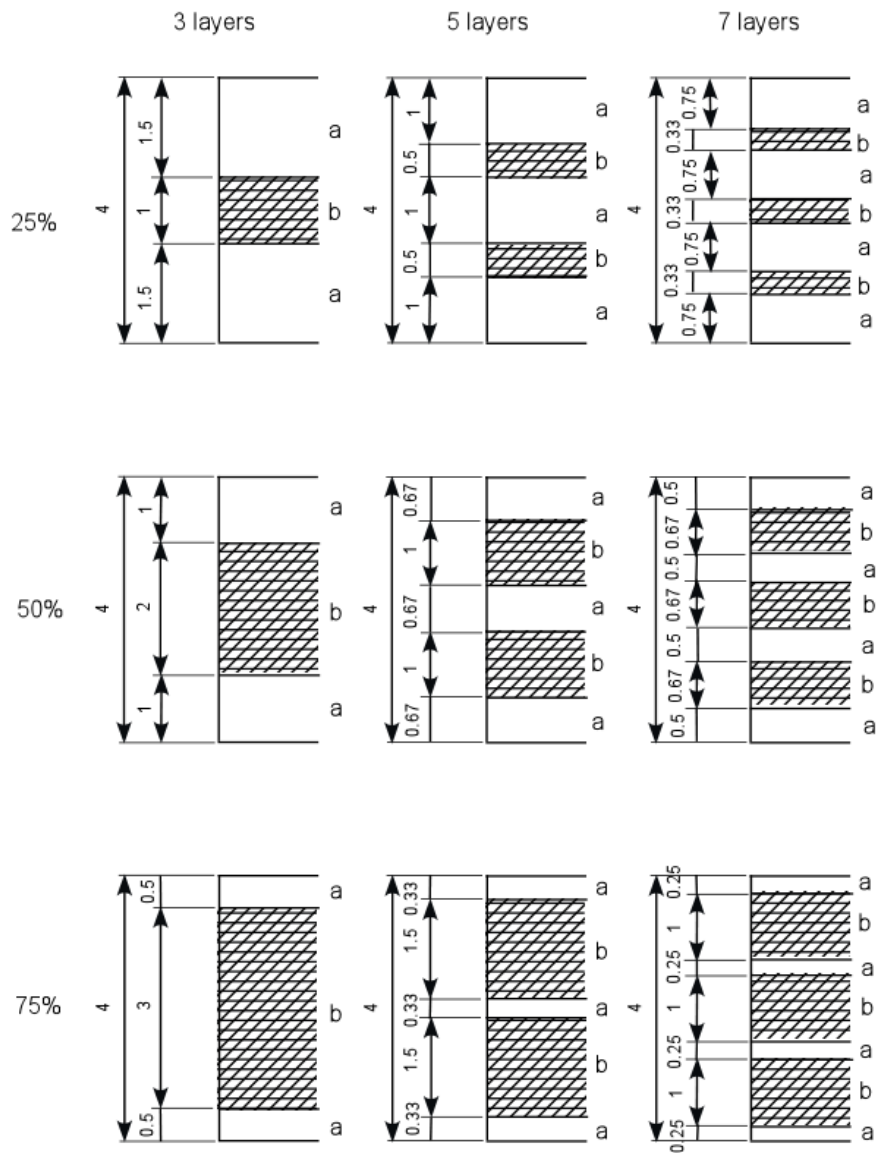


Fig. 6-2 Diagram and calculated thickness of layers in molding. Unit : mm. a: wood flour layer, b: bamboo fiber layer.

り、試験に供した。Fig. 6-3 に試験片の形状、寸法を示す。試験速度 1mm/min で引張試験を行った。各条件で 6 体の試験片について試験を行った。

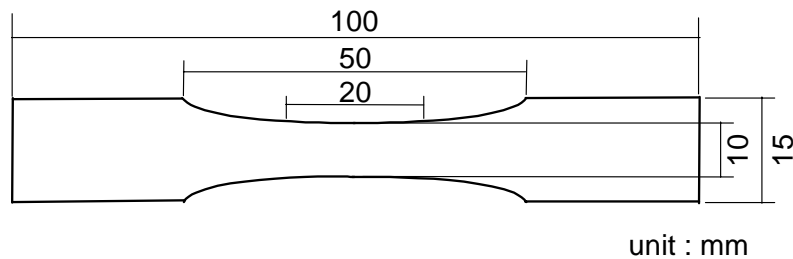


Fig. 6-3 Dimensions of the specimen for tensile test.

6.2.5 木質積層成形体の曲げ試験

得られた積層成形体から、竹繊維の配向方向と平行に、曲げ試験片を採取した。曲げ試験は JIS K 7171 に拠り、試験片 80×10×4mm、スパン 64mm、たわみ速度 2mm/min で 3 点曲げ試験法（中央集中負荷法）により行った。各条件 4 体の試験片を曲げ試験に供した。

6.3 結果と考察

6.3.1 竹繊維の引張特性

Fig. 6-4 に、竹繊維の引張強さと断面積の関係を示す。まず、竹繊維の断面積については、0.03 ~ 0.06mm² のものが多く、それらが 2~3 本束になったと考えられる 0.14 ~ 0.2mm² のものも存在した。また、一本の繊維として扱った繊維は、より細い繊維が束になったものであり、破断時は、Fig. 6-5 に示すように、細い繊維が各々の箇所で破断していた。引張強さは、83 ~ 612MPa と非常にばらつきが大きかった。その理由としては、繊維に木質部（柔細胞）が付着しているため、繊維断面積が大きく見積もられたこと、熱処理、繊維採取工程での損傷の受け具合が異なること等が考えられる⁴¹⁾。本研究で用いた竹繊維の引張特性およびばらつきを評価するため、脆性破壊する繊維強度分布モデルとしてよく用いられる 2 母数ワイブル(Weibull)分布関数を当てはめ、その母数の算出と分布適合性について検討を行った⁴²⁾。

2 母数ワイブル分布は、最弱リンク説に基づいており、その累積分布関数 F は次式で表される。

$$\begin{aligned}
 F(\sigma) &= 1 - \exp\left\{-\frac{V}{V_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\} \\
 &= 1 - \exp\left\{-\frac{A}{A_0}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\} \quad (6-1)
 \end{aligned}$$

ここで、 m は形状母数、 σ_0 は尺度母数を示す。 V および V_0 は、繊維の体積および平均体積を、 A および A_0 は、繊維の断面積および平均断面積を表す。式(1)について、両辺自然対数を2回とると、次式が得られる。

$$\ln \ln \frac{1}{1-F(\sigma)} - \ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (6-2)$$

(2)式の左辺を縦軸に、 \ln を横軸にプロットし、直線近似を行うことにより、 m および σ_0 を求めることができる。また、累積破壊確率 $F(\sigma)$ は、メジアンランク法により求めた。メジアンランク法では、 n 個のデータを昇順に並べた時、 i 番目の破壊確率を次式のように定めている。

$$F_i = \frac{i - 0.3}{n + 0.4} \quad (6-3)$$

(6-2)、(6-3)式に基づいて、得られた竹繊維引張強さのワイブルプロットを Fig. 6-6 に示す。竹繊維の引張強さをワイブルプロットにより直線回帰したところ、相関係数は $R=0.887$ となり、ワイブル分布によく適合しているといえた。また、式(2)に基づいて直線回帰式 (傾き=3.11、切片=-60.4) から求めたワイブルパラメータと実験結果から得られた竹繊維の力学的特性を Table 6-1 に示す。形状母数 m は、これまでに報告されている竹繊維やケナフ繊維の値^{43, 44)}と同等で、ガラス繊維等の工業材料⁴⁵⁾に比べて小さく、ばらつきが大きいことを示している。

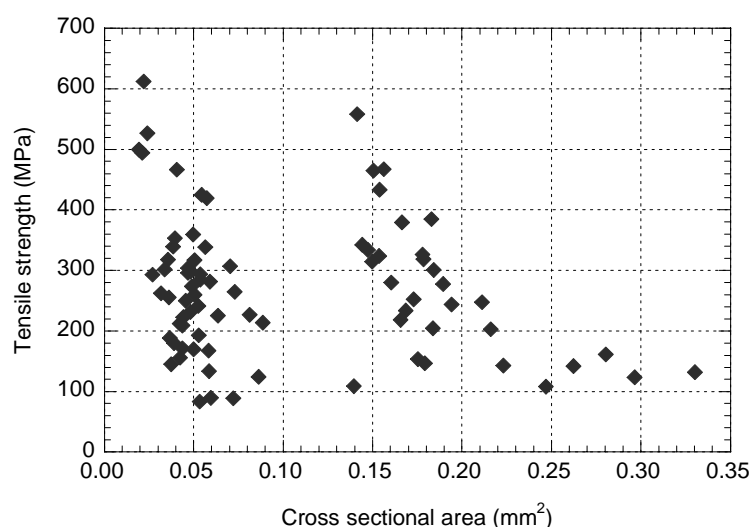


Fig. 6-4 Relation between tensile strength and cross sectional area in bamboo fiber.

6.3.2 積層成形体の引張特性

Fig. 6-7 に、竹繊維の配合比ごとに、積層成形体の引張試験時の応力 - ひずみ曲線を示す。竹繊維配合比率の増加に伴い初期傾斜が増加し、竹繊維 100%の成形体に近付いた。Table 6-2 に引張試験の結果



Fig. 6-5 Rupture point of bamboo fiber.

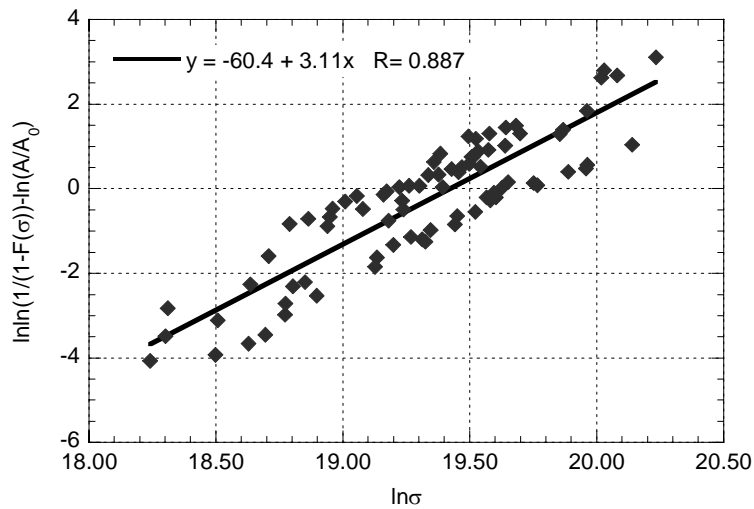


Fig. 6-6 Weibull plot in bamboo fiber.

Table 6-1 Mechanical properties and Weibull parameters of bamboo fiber.

Number of samples	80
Average cross sectional area (mm ²)	0.099 ± 0.074
Average tensile strength (MPa)	274.7 ± 114.7
Average Young's modulus (GPa)	15.8 ± 4.2
Shape parameter m	3.112
Scale parameter σ_0 (MPa)	272

果を示す。竹繊維の配合比率増加に伴い、引張ヤング率、強さともに大きくなり、竹繊維 75%、7 層の成形体の引張強さは、木粉 100%の成形体の 5.8 倍になり、竹繊維による成形体の強化が有効であることが分かった。また、ブナ材の繊維方向引張強さ(135MPa)⁴⁶⁾と比較すると、約 1.5 倍になった。引張ヤング率に関しては、層構造の違いによる差はほとんどなく、ばらつきも小さかった。竹繊維 100%の成形体の引張ヤング率は、竹繊維の平均ヤング率 (Table 6-1 に示すように、15.8GPa) と比較して約 2 倍であった。竹繊維のみでも繊維同士が自己接着し、繊維単体よりも剛性が高くなったと考えられた。一方、引張強さに関しては、ばらつきが大きく、竹繊維自体の強度のばらつきが大きく影響して

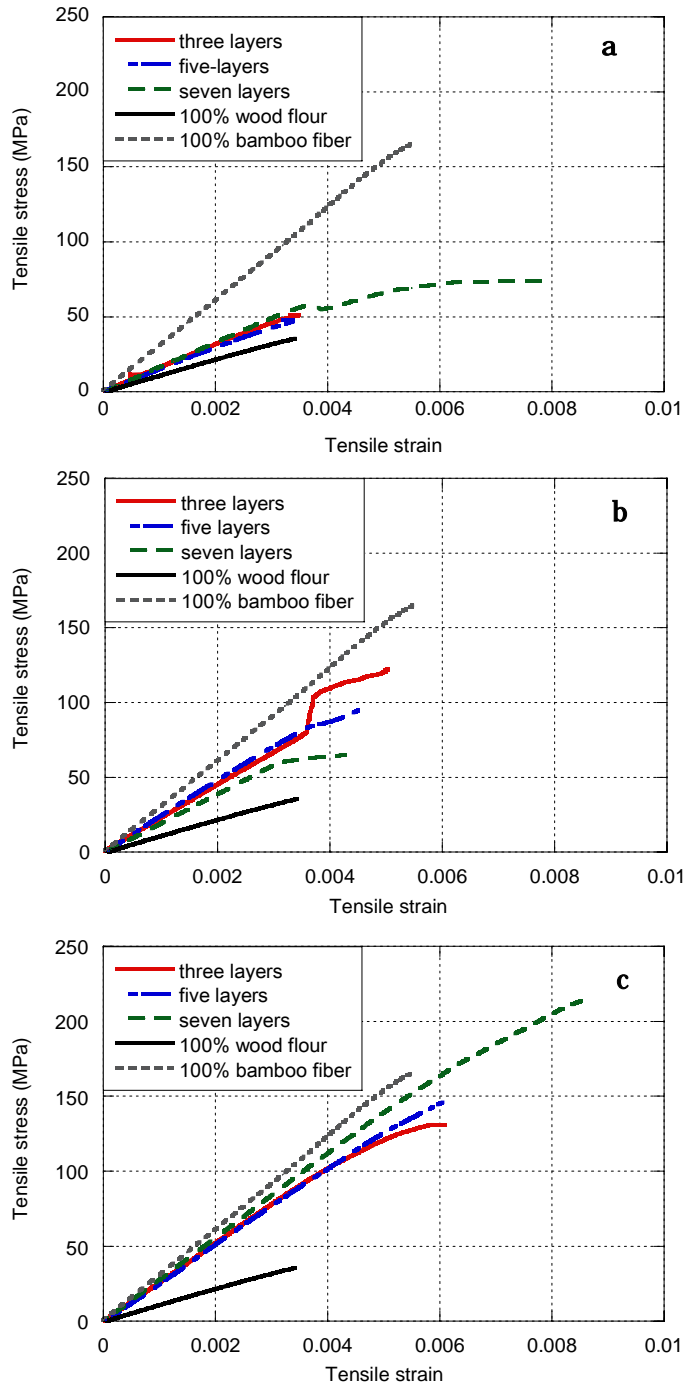


Fig. 6-7 Typical tensile stress-strain curves of moldings. Fiber weight fraction is **a** : 25%, **b** : 50%, **c** : 75%.

Table 6-2 Mechanical properties of moldings.

Content of bamboo fiber (%)	Number of layers	Density (g/cm ³)	Young's modulus in tension ± S.D. (GPa)	Tensile strength ± S.D. (MPa)
0	1	1.45	10.5 ± 0.6	36.6 ± 2.8
25	3	1.44	16.9 ± 1.8	62.4 ± 16.9
25	5	1.44	14.8 ± 2.4	44.7 ± 7.6
25	7	1.44	15.6 ± 1.1	66.9 ± 13.8
50	3	1.43	22.1 ± 2.1	81.6 ± 39.1
50	5	1.42	23.4 ± 2.3	121.3 ± 31.4
50	7	1.45	19.5 ± 0.9	61.1 ± 21.3
75	3	1.42	25.8 ± 1.8	126.3 ± 41.4
75	5	1.43	25.3 ± 1.4	142.8 ± 30.9
75	7	1.42	27.4 ± 1.0	217.0 ± 28.3
100	1	1.44	30.7 ± 2.9	158.5 ± 62.8

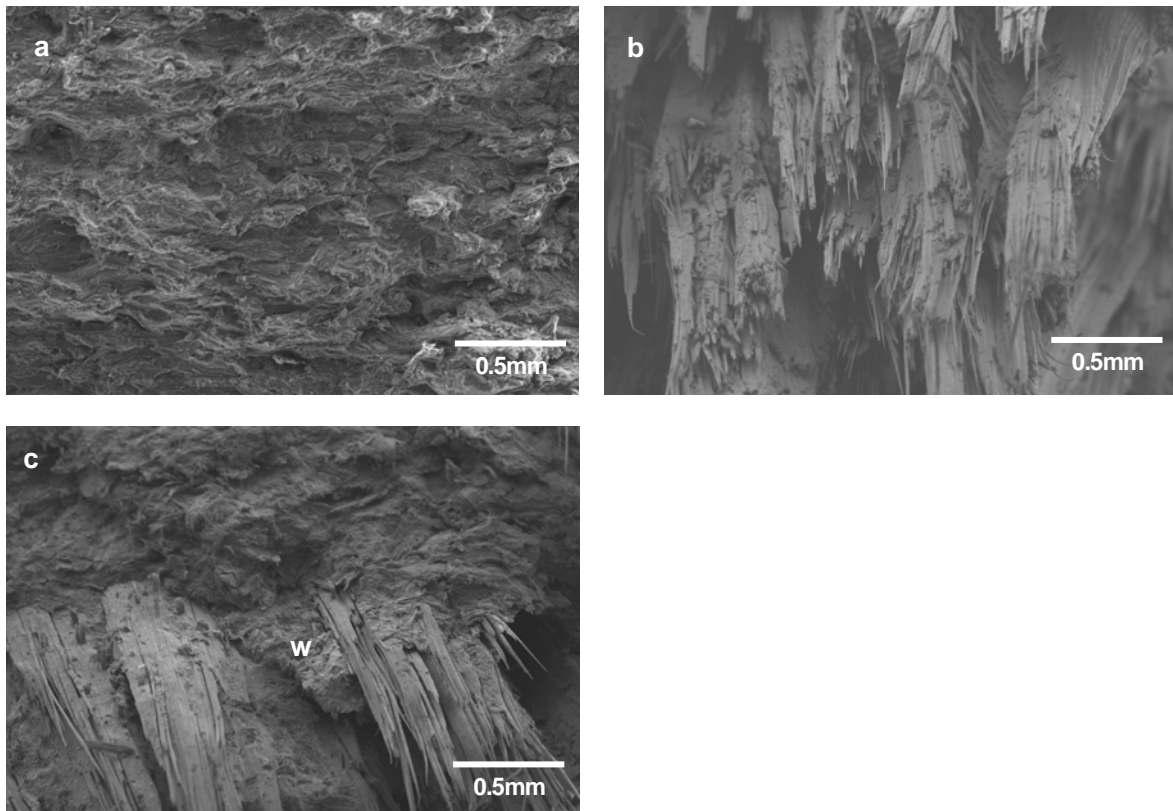


Fig. 6-8 SEM photomicrographs of specimens after tensile test. **a** : 100% wood flour, **b** : 100% bamboo fiber, **c** : 50%-5layers. **w** : wood penetrate into bamboo fiber layer.

いると考えられた。また、層構造の違いに着目すると、竹繊維 75%の成形体では、層数が多いほど引張強さが大きくなった。

Fig. 6-8 に、木粉 100%、竹繊維 100%および竹繊維 50%、5 層の成形体の引張破断面を示す。木粉 100%の成形体は、平滑に破断した。一方、竹繊維 100%の成形体は、繊維の引張試験の時と同様に、細い繊維が様々な箇所切断していたことから、繊維同士の接着力は小さいことが推察された。竹繊維 50%、5 層の成形体の破断面からは、木粉層と竹繊維層の境界は厳密には明瞭でなく、竹繊維半分～1 本分程度の領域まで木粉が入り込んでいる様子が見られた。また、竹繊維は、圧縮成形により、扁平に変形している様子が観察された。

6.3.3 積層成形体の引張特性の解析

得られた実験結果から、竹繊維・木粉自己接着積層成形体の引張特性について、モデル化を試みた。

6.3.3.1 ヤング率

まず、ヤング率に関しては、この実験のように強化層（竹繊維）と基材層（木粉層）が荷重と平行に並んでいる場合、一般には次式で示す複合則を適用できることが知られている³⁶⁾。

$$E_L = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (6-4)$$

ここで、 E_f は繊維の弾性率、 E_m は木粉層の弾性率、 V_f は繊維体積含有率である。Fig. 6-9 に、複合則により算出した、各繊維体積含有率における複合体のヤング率と実験値を示す。図示するように、複合則による予測値と実験値は近い値であり、本積層成形体のヤング率は複合則に適合するものと考えられた。

6.3.3.2 引張強さ

次に、引張強さに関して予測を行った。まず、個々の繊維の強度分布がワイブル分布に従う場合、その繊維の束の破壊強度は、Coleman によって求められた次式により予測される⁴⁷⁾。

$$\frac{\sigma_b}{\bar{\sigma}} = \left(\frac{1}{me} \right)^{\frac{1}{m}} - \frac{1}{\Gamma(1+1/m)} \quad (6-5)$$

ここで、 σ_b は繊維束の破壊強度、 $\bar{\sigma}$ は平均強度、 m は形状母数、 e は自然対数の底、 Γ はガンマ関数である。この式に、6.3.1節で求めた m 、 $\bar{\sigma}$ を代入して σ_b を算出すると、本実験で用いた竹繊維束の破壊強度は 152.9 MPa と推定され、Table 6-2 に示す竹繊維 100%の成形体の平均引張強さ 158.5 MPa とほぼ一致した。Fig. 6-8 で見られたように、成形により竹繊維は扁平に変形したが、成形体の引張強さは、成形による影響を受けないものと考えられた。

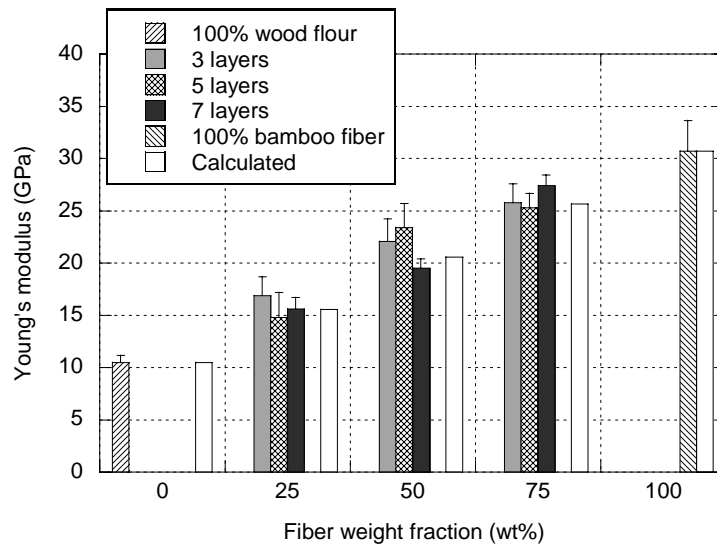


Fig. 6-9 Young's modulus of molding and prediction.

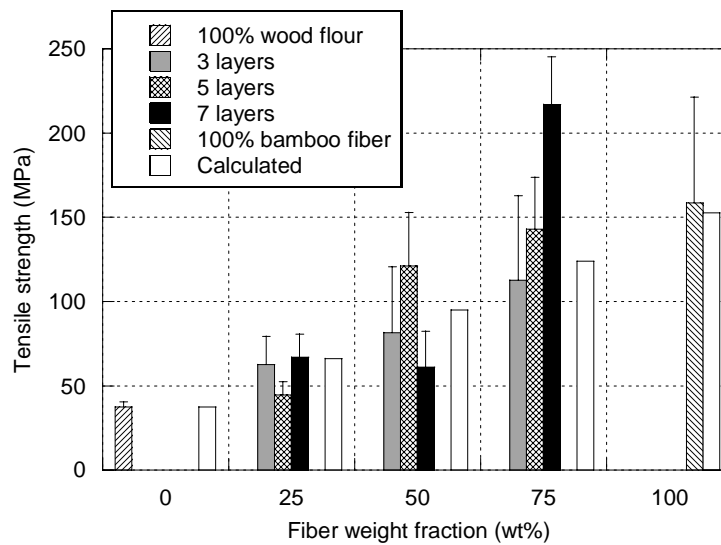


Fig. 6-10 Tensile strength of molding and prediction.

続いて、積層成形体の引張強さを予測する。積層成形体の引張強さは、複合則に従うとすれば次式のように表される。

$$\sigma_{\text{uts}} = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (6-6)$$

ここで、 σ_f は繊維の引張強さ、 σ_m は木粉層の引張強さ、 V_f は繊維体積含有率である。 σ_f に、(6-6)式より求めた σ_b (152.9MPa)を、 σ_m に Table 5-2 に示す木粉 100%の成形体の平均引張強さ (37.5MPa)を代入して、各繊維体積含有率の複合体の引張強さを予測した。Fig. 6-10 に、予測値と実験値を示す。竹繊維含有率 25%の成形体では、予測値とほぼ同じ引張強さであった。また、各繊維体積含有率で、3層の成形体の平均引張強さは、予測値と近い値であったが、竹繊維の割合および積層数が増えると、実験値が予測値を上回る傾向が見られた。これは、(6-6)式による強度予測では、木粉層と竹繊維層間の相互作用を考慮していないためであると考えられた。そこで、木粉層と竹繊維層の間に両者が混じ

り合った混合層ができると仮定した。純粋な竹繊維層、混合層、純粋な木粉層の体積比率をそれぞれ V_f' 、 V_{mix} 、 V_m' とし、混合層の引張強さを σ_{mix}^* とすると、(6-6)式は次式のように書き換えられる。

$$\sigma_{uts} = \sigma_f V_f' + \sigma_{mix}^* V_{mix} + \sigma_m V_m' \quad (6-7)$$

ただし、

$$V_f' + V_{mix} + V_m' = 1 \quad (6-8)$$

すなわち、混合層の引張強さ σ_{mix}^* について検討しなければならない。これに関して、Curtin は、長繊維強化複合材料が繊維破断を生じる時、その繊維が負担していた応力を残りの繊維が同じように分担すると仮定した場合、繊維の臨界応力 σ_c を(6-9)式のように定義し、複合材料強度 σ_{uts}' は(6-10)式のように近似できることを示した⁴⁸⁾。

$$\sigma_c = \left(\frac{\sigma_0^m \tau L_0}{r} \right)^{1/(m+1)} \quad (6-9)$$

$$\sigma_{uts}' = V_f \sigma_c \left(\frac{2}{m+2} \right)^{1/(m+1)} \left(\frac{m+1}{m+2} \right) + (1-V_f) \sigma_y \quad (6-10)$$

ここで、 r は繊維半径、 τ は繊維 - マトリクス界面のせん断応力、 σ_y は基材の引張応力、 V_f は繊維体積含有率である。我々の積層成形体の混合層の引張強さ σ_{mix}^* が Curtin により示された長繊維強化複合材料の強度式((6-9)および(6-10)式)に従うとすると、(6-7)式は次式のように表される。

$$\sigma_{uts} = \sigma_f V_f' + \left(\frac{\sigma_0^m \tau L_0}{r} \right)^{1/(m+1)} \left(\frac{2}{m+2} \right)^{1/(m+1)} \left(\frac{m+1}{m+2} \right) V_{mix-f} + \sigma_m V_{mix-m} + \sigma_m V_m' \quad (6-11)$$

ここで、 V_{mix-f} 、 V_{mix-m} はそれぞれ混合層中における竹繊維および木粉の体積比率である。それぞれの体積含有率を整理すると、

$$V_f' + V_{mix-f} = V_f, \quad V_{mix-m} + V_m' = 1 - V_f \quad (6-12)$$

であるから、(6-11)式は次式のように整理される。

$$\sigma_{uts} = \sigma_f (V_f - V_{mix-f}) + \left(\frac{\sigma_0^m \tau L_0}{r} \right)^{1/(m+1)} \left(\frac{2}{m+2} \right)^{1/(m+1)} \left(\frac{m+1}{m+2} \right) V_{mix-f} + \sigma_m (1 - V_f) \quad (6-13)$$

本実験結果について(6-13)式の適用の是非を検討するためには、混合層における繊維 - マトリクス界面のせん断応力 τ を知る必要があるが、これについて今すぐその値を知ることはできない。すなわち、(6-13)式について直接的な検証はできない。そこで、逆に、我々の積層成形体の引張強さが(6-13)式に従うと仮定して、繊維 - マトリクス界面のせん断応力 τ の推定を試みた。(6-13)式より τ は次式のように表される。

$$\tau = \left(\frac{\sigma_{ult} - (\sigma_f (V_f - V_{mix-f}) + \sigma_m (1 - V_f))}{\left(\frac{2}{m+2}\right)^{1/(m+1)} \left(\frac{m+1}{m+2}\right) V_{mix-f}} \right)^{(m+1)} \cdot \frac{r}{\sigma_0^m L_0} \quad (6-14)$$

Fig. 6-11 に、混合層の厚さを 0~0.5mm と仮定した場合の、界面せん断応力の推定値を示す。積層成形体の引張強さのばらつきが大きかったため、 τ は一つの値に収束はしなかったが、近似曲線の式より、例えば混合層を 0.2mm と仮定すると、界面せん断応力は 10.9MPa、0.3mm と仮定すると、5.1MPa と試算することができた。これらの厚さは、木粉が竹繊維半分~1 本分の厚さまで入り込んだ状況を意味し、Fig. 6-8 で観察された様子からも妥当な数値と考えられる。ここで試算した界面せん断応力発生機構としては、蒸気処理により低分子化した木粉中のヘミセルロースおよびリグニン成分が、圧縮成形により可塑性し、竹繊維と接着したことによると考えられる。また、界面せん断応力は、マトリクスのせん断応力と同じと考えられ⁴⁹⁾、この方法でマトリクスのせん断応力を推定することが可能であると考えられた。

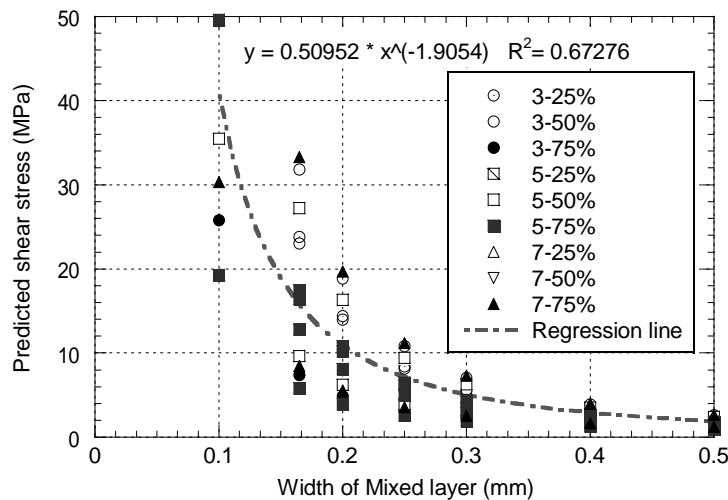


Fig. 6-11 Prediction of interfacial shear stress.

6.3.4 積層成形体の曲げ特性

Fig. 6-12 に、竹繊維の配合比ごとに、積層成形体の曲げ試験時における荷重 - たわみ曲線を示す。木粉 100%の成形体は、小さな変形で破壊に至ったが、竹繊維を複合化することにより、大きな変形に耐えられるようになった。また、最大荷重到達後、徐々に荷重が低下するようになり、粘り強い性質になった。Fig. 6-13 に、曲げ弾性率の測定結果と、組合せ梁の曲げ理論から求めた曲げ弾性率の予測値を示す。組合せ梁の曲げ理論による曲げ弾性率は、次式により求めた。

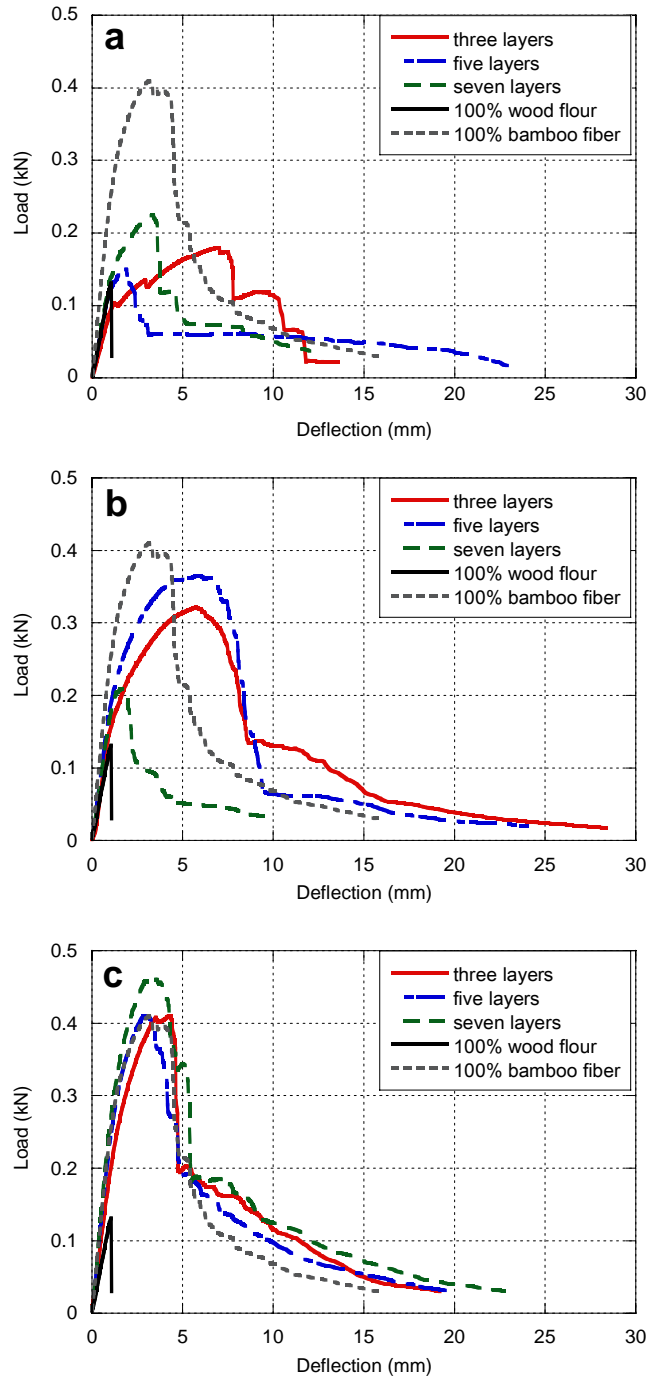


Fig. 6-12 Typical load-deflection curves of moldings. Fiber weight fraction is **a** : 25%, **b** : 50%, **c** : 75%

$$E = \frac{\sum_{m=1}^n E_m I_m}{I} \quad (6-15)$$

ここで、 E_m は各層の曲げ弾性率、 I_m は各層の断面二次モーメント、 I は試験片全体の断面二次モーメントである。各層の曲げ弾性率は、木粉 100%および竹繊維 100%の成形体の曲げ弾性率の値（それぞれ 10.3、24.7GPa）を用いた。

竹繊維含有率の増加に伴い、曲げ弾性率は大きくなり、曲げ物性に関しても竹繊維による成形体の強化が有効であるといえた。また、予測値に対して実験値は大きく、竹繊維含有率の増加に伴いその傾向は大きくなった。これは、Fig. 6-8 で観察されたように、積層成形体では木粉が竹繊維層にまで入り込み、竹繊維を強固に接着するため、積層成形体中の竹繊維層の弾性率は竹繊維 100%の成形体の測定値より大きいことが推測された。また、予測値は層数が多いほど弾性率が大きい、測定値はその傾向が見られなかったことから、実際は理想的な層状になっていないことが推察された。

Fig. 6-14 に、曲げ強さの測定結果を示す。曲げ強さも、竹繊維含有率の増加に伴い概ね大きくなったが、含有率 50%では大きくばらついた。引張強さ同様、曲げ強さにも竹繊維自体の強度のばらつきが大きく影響していると考えられた。また、100%竹繊維の成形体に比べ含有率 75%の積層成形体の方が曲げ強さは大きく、ばらつきが小さかった。含有率 75%では、木粉 100%の成形体に対し、曲げ強さは約 3.8 倍となった。

Fig. 6-15 に、各試験片の曲げ弾性率と曲げ強さの関係を示す。積層成形体は竹繊維含有率の増加に伴い、曲げ弾性率、曲げ強さともに大きくなり、積層数に拠らず概ね一つの回帰直線で示された。

本章では、竹繊維を補強材として用いて、木質成形体の機械的特性の向上を試みた。竹繊維は、天然材料であるため、6.3.1節で示したように太さや強度にばらつきが大きく、工業用に用いるのは容易ではないが、不織布や織布などに加工することにより、より均一な補強材料として用いることができると考えられる。

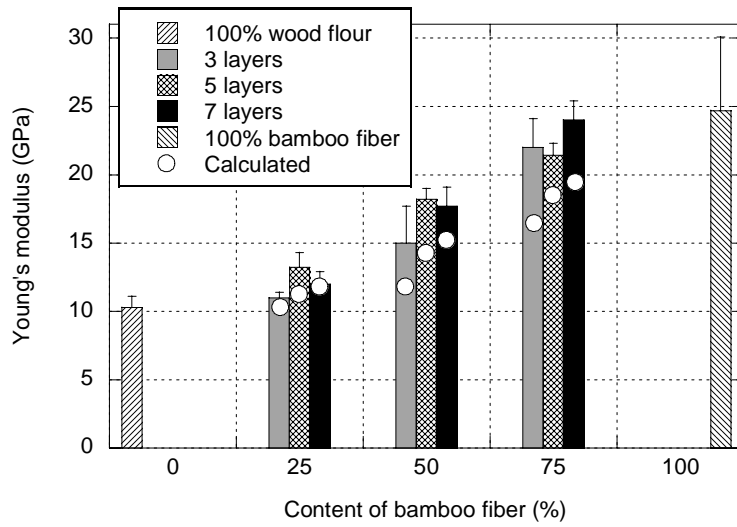


Fig. 6-13 Bending Young's modulus of molding and prediction.

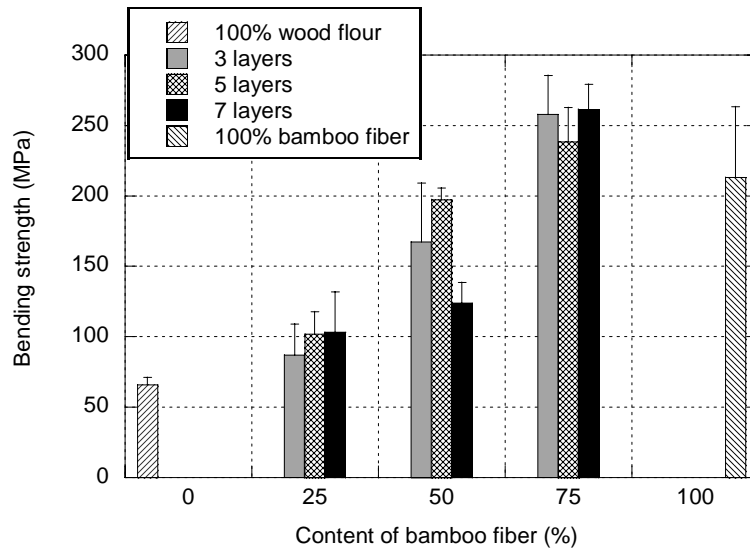


Fig. 6-14 Bending strength of molding.

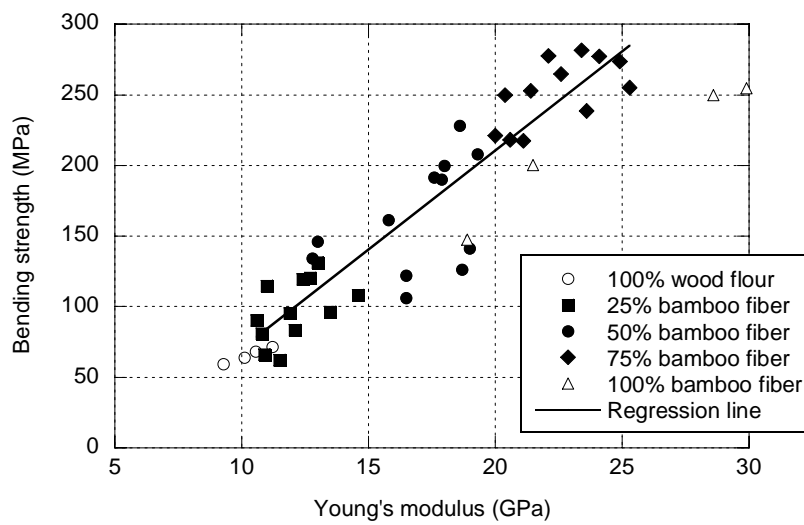


Fig. 6-15 Relationship between Young's modulus and bending strength.

7 . 結論

蒸気処理した木質材料のみからプラスチック様成形体を作製することを目的として、蒸気処理木粉の熱流動性、化学成分変化、成形体の物性について検討した。その結果、これまで明らかにされていなかった蒸気処理木粉の熱流動性について、定量的評価手法を確立した。さらに、流出開始温度を指標として、熱流動性に影響を及ぼす因子を明らかにした。また、蒸気処理条件や成形条件が成形体の物性に及ぼす影響を詳細に調べ、基礎的な特性を明らかにした。以下に得られた結論を示す。

ブナに関しては、180℃、20分の蒸気処理を施すことにより、熱流動性を示すようになり、より高温で蒸気処理すると、流出開始温度は低下した。蒸気処理による成分の変化としては、180℃の蒸気処理で、木粉中のホロセルロース量が約35%減少し、熱水抽出物量が20%程度増えていることから、著量のヘミセルロースが加水分解したと推察され、この分解物が加熱・加圧により熱軟化して、流動していると考えられた。リグニン量は、蒸気処理温度の上昇に伴い増加し、熱流動と直接的な関連は見られなかったが、既往の研究より、200℃程度の蒸気処理で一部分解し、より過度の蒸気処理で、ヘミセルロース分解物およびリグニン分解物とリグニンが縮合すると考えられる。このため、ブナの場合、200℃、20分程度の蒸気処理で最も流出開始温度が低下し、蒸気処理温度を220℃にした場合は変化せず、200℃、120分と処理時間を延ばした場合は、流出開始温度が上昇するという結果となった。

また、成形体の物性の面から見ると、ヘミセルロースがよく分解された180℃の蒸気処理により、成形体の曲げ物性、耐水性ともに大きく向上した。これは、ヘミセルロース分解物が加熱・加圧により熱流動し、木粉間の密着性が向上したためと考えられた。しかしながら、220℃の蒸気処理により、成形体の曲げ強さおよびたわみに対する抵抗性は低下した。これは、セルロースの熱分解の影響およびリグニンの縮合による脆化が原因と推察された。

適切な成形条件は、200℃、20分蒸気処理したブナ木粉の場合、成形温度120~180℃、成形圧力5~30MPa程度であった。耐水性は、高温、高圧力な条件ほど高くなったが、曲げ物性は、木粉が流出し始める条件辺りで最良となり、過剰な温度、圧力により物性が低下した。

針葉樹のスギと広葉樹のブナを比較すると、スギはブナに比べ熱流動性は劣るため、成形時に圧力が隔までかからなかったが、成形体の物性は同等以上であった。これは、針葉樹と広葉樹のヘミセルロース量の差、リグニンの量および構造の差により、スギの方が蒸気処理による分解を受けにくいことが原因と考えられた。

竹繊維による成形体の力学的物性強化は有効であり、積層成形体の竹繊維含有率を75%とすると、曲げ強さ、引張強さともに、木粉100%の成形体の約4倍程度にまで向上することができた。また、

引張ヤング率は複合則に適合したが、引張強さは複合則には適合せず、木粉層と竹繊維との界面にせん断応力が生じている可能性が示唆された。

木質資源を原料としたこの成形体は、生産性や物性の向上等、検討すべき点が残されてはいるが、将来、石油由来のプラスチックの代替としての利用が期待される。石油資源枯渇や地球温暖化問題に対する解決策として、再生産可能な植物資源の利用は今後ますます重要になると考えられる。

引用文献

- 1) 林野庁 (2006) “森林・林業白書平成 18 年版”, 日本林業協会, p.7
- 2) Bledzki AK, Gassan J, Theis S (1998) Wood-filled thermoplastic composites. *Mech. Compos. Mater.* 34 (6): 563-568
- 3) 岡本忠 (2003) 木材とプラスチックとの複合体開発の現状, *木材学会誌* 49(6): 401-407
- 4) Takatani M, Ikeda K, Sakamoto K, Okamoto T (2008) Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly (lactic acid) composite. *J. Wood Sci.* 54: 54-61
- 5) Gregorova A, Wimmer R, Hrabalova M, Koller M, Ters T, Mundigler N (2009) Effect of surface modification of beech wood flour on mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate)/wood flour composites. *Holzforschung* 63: 565-570
- 6) 松田鎧明, 上田實 (1985) カルボキシル基含有エステル化木材の調製及びその利用(第 4 報)エステル化木材の可塑化, *木材学会誌* 31(3): 215-221
- 7) Timer MC, Maher K, Irlle M, Mihai MD (2004) Thermal forming of chemically modified wood to make high-performance plastic-like wood composites. *Holzforschung* 58: 519-528
- 8) Wu JH, Hsieh TY, Lin HY, Shiau IL, Chang ST (2004) Properties of wood plasticization with octanoyl chloride in a solvent-free system. *Wood Sci. Technol.* 37: 363-372
- 9) 岸肇, 白石信夫 (1986) カルボキシメチル化木材から調製した木材-フェノール樹脂接着剤(第 2 報), *木材学会誌*, 32(7): 520-526
- 10) Alma MH, Basturk MA (2003) New polyurethane-type rigid foams from liquified wood powders. *J. Mater. Sci. Let.* 22: 1225-1228
- 11) 吉岡まり子 (2005) “環境調和複合材料の開発と応用”, 藤井透他編, CMC 出版, p.86-101
- 12) Startsev OV, Salin BN, Skuridin YG, Utemesov RM, Nasonov AD (1999) Physical properties and molecular mobility of the new wood composite plastic “thermobalite”. *Wood Sci. Technol.* 33: 73-83
- 13) Miki T, Sugimoto H, Kanayama K (2007) Thermoplastic behavior of wood powder compacted materials. *J. Mater. Sci.* 42: 7913-7919
- 14) 日本木材学会編 (1991) “木質バイオマスの利用技術”, 文永堂出版, p.20-62
- 15) Tjeerdsma BF, Militz H (2005) Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz Roh- Werkstoff* 63: 102-111
- 16) 森林総合研究所監修 (2004) “改訂 4 版 木材工業ハンドブック”, 丸善, p.965-1003

- 17) Yamaguchi A, Shimizu K, Fujii T (1994) Chemical characterization of twenty Japanese hardwoods in relation to the effect of autohydrolysis. *Mokuzai gakkaiishi* 40(11): 1208-1213
- 18) Chua MGS, Wayman M (1979) Characterization of autohydrolysis aspen (*P. tremuloides*) lignins. Part 1: Composition and molecular weight distribution of extracted autohydrolysis lignin. *Can. J. Chem.* 57: 1141-1149
- 19) 棚橋光彦 (1983) 爆砕法による森林バイオマスの変換と総合利用, *木材研究・資料*, 18: 34-65
- 20) Shen KC (1992) Direct conversion of biomass and wastes to panel boards. In: *The Promotion of Lesser-known Species and Plantation-grown Species*. Ed. Kikata, Y. Nagoya Univ., p. 123-135
- 21) Laemsak N, Okuma M (2000) Development of boards made from oil palm frond II: Properties of binderless boards from steam-exploded fibers of oil palm frond. *J. Wood Sci.* 46: 322-326
- 22) Velasquez JA, Ferrando F, Farriol X, Salvado J (2003) Binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*. *Wood Sci. Technol.* 37: 269-278
- 23) Okuda N, Sato M (2004) Manufacture and mechanical properties of binderless boards from kenaf core. *J. Wood Sci.* 50: 53-61
- 24) 吉田周平, 安藤元恵, 佐藤雅俊, 上田泰弘, 渡辺茂樹 (2009) 第59回日本木材学会大会研究要旨集: 53
- 25) 中村晋平, 橋詰昌平, 馬淵隆平, 棚橋光彦 (2008) 第58回日本木材学会大会研究要旨集: 641
- 26) Goring DAI (1963) Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. *Pulp Paper Mag. Can.* 64: T517-527
- 27) 青木務, 白石信夫, 棚橋光彦, 横田徳郎, 山田正 (1980) 木材およびセルロースの熱軟化, *木材研究・資料*, 15: 61-72
- 28) Tanahashi M (1990) Characterization and degradation mechanisms of wood composites by steam explosion and utilization of exploded wood. *Wood Research* 77: 49-117
- 29) 明石光弘, 大沼加茂也 (1975) 木粉充てんプラスチックの流動特性, *木材学会誌*, 21(1): 22-28
- 30) 森田光博, 坂田功 (1988) 樹種の異なる木材や樹皮のシアノエチル化による熱流動性および溶解性の付与, *木材学会誌*, 34(11): 917-922
- 31) 今西祐志, 相馬奈歩, 竹内和敏, 杉野秀明, 金山公三 (2005) 木粉 - プラスチック混合物の流動特性 (第1報) キャピラリ流動試験による流動特性の把握, *木材学会誌*, 51(3): 166-171
- 32) 志水一允, 須藤賢一, 長沢定男, 石原光朗 (1983) 木材の酵素による加水分解(第7報)オートヒドリシス木材の酵素反応性, *木材学会誌*, 29(6): 428-437

- 33) Hsu WE, Schwald W, Schwald J, Sheilds JA (1988) Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. Part 1: Steam pretreatment. *Wood Sci. Technol.* 22: 281-289
- 34) Aoyama M, Seki K, Saito N (1995) Solubilization of bamboo grass xylan by steaming treatment. *Holzforschung* 49: 193-196
- 35) Tanahashi M, Tamabuchi K, Goto T, Aoki T, Karina M, Higuchi T (1988) Characterization of steam-exploded wood II: Chemical changes of wood components by steam explosion. *Wood Research* 75: 1-12
- 36) Dieu TV, Phai LT, Ngoc PM, Tung NH, Thao LP, Quang LH (2004) Study on preparation of polymer composites based on polypropylene reinforced by jute fibers. *JSME Int. J. A* 47: 547-550
- 37) Tokoro R, Vu DM, Okubo K, Tanaka T, Fujii T, Fujiura T (2008) How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. *J. Mater. Sci.* 43: 775-787
- 38) Dhakal HN, Zhang ZY, Richardson MOW (2007) Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos. Sci. Technol.* 67: 1674-1683
- 39) Jayaraman K (2003) Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Compos. Sci. Technol.* 63: 367-374
- 40) Liu W, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M (2007) Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Composites B* 38: 352-359
- 41) 藤井透 (2005) “環境調和複合材料の開発と応用”, 藤井透他編, CMC 出版
- 42) Weibull W (1951) A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.* 18: 293-297
- 43) Ogihara S, Okada A, Kobayashi S (2008) Mechanical properties in a bamboo fiber/PBS biodegradable composite. *J. Solid Mech. Mater. Engin.* 2: 291-299
- 44) 鈴木浩治, 金原勲, 斉藤博嗣, 船見国男 (2005) ケナフ靱皮繊維の横断面積および単繊維強度の試験測定データ, *材料*, 54: 887-894
- 45) 宮入裕夫, 池上皓三, 金原勲共訳 (1983) “複合材料入門”, 培風館
- 46) 森林総合研究所監修 (2004) “改訂3版 木材工業ハンドブック”, 丸善, p.188-194
- 47) Coleman BD (1958) On the strength of classical fibres and fibre bundles. *J. Mech. Phys. Solids* 7: 60-70
- 48) Curtin WA (1999) Stochastic damage evolution and failure in fiber-reinforced composites. *Adv. Appl. Mech.* 36: 163-253
- 49) Feng D, Caulfield DF, Sanadi AR (2001) Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of kenaf-fiber/polypropylene composites. *Polym. Compos.* 22: 506-517

謝辞

本論文をまとめるに当たって、ご指導いただきました佐々木康寿教授、山崎真理子准教授、安藤幸世助教に心より感謝申し上げます。

本研究の開始当初より、大変お世話になりました名古屋大学名誉教授 木方洋二氏、愛知県産業労働部 高須恭夫氏、中日精工株式会社 近藤泰人氏に深く感謝いたします。

仕事のかたわら本論文をまとめるに当たって、様々な面でご協力をいただきました愛知県産業技術研究所のみなさまに厚くお礼申し上げます。

最後に、いつも励まし支えてくれた家族に心から感謝いたします。

報文目録

- 1) Takahashi, I., Takasu, Y., Kikata, Y., Sugimoto, T., Sasaki, Y.: Thermoplastic flow behavior of steamed wood flour under heat and compression. *Wood Sci. Technol.*, 44(4), 607- 619 (2010)
- 2) Takahashi, I., Sugimoto, T., Takasu, Y., Yamasaki, M., Sasaki, Y., Kikata Y.: Preparation of thermoplastic molding from steamed Japanese beech flour. *Holzforschung*, 64, 229-234 (2010)
- 3) Takahashi, I., Sugimoto, T., Takasu, Y., Yamasaki, M., Sasaki, Y., Kikata Y.: Effect of wood species on thermal flow behavior and physical properties of thermoplastic moldings. *Wood Sci. Technol.*, (accepted for publication)
- 4) Takahashi, I., Sugimoto, T., Takasu, Y., Yamasaki, M., Sasaki, Y., Kikata Y.: Bamboo fiber reinforced thermoplastic molding made of steamed wood flour. *J. Mater. Sci.*, (received for publication)