

## X線回折測定による吸湿・放湿過程における 木材の微細構造の変化\*1

杉野秀明\*2, 杉元宏行\*3, 三木恒久\*3, 金山公三\*3

### Fine Structure Changes of Wood during Moisture Adsorption and Desorption Process Analyzed by X-ray Diffraction Measurement\*1

Hideaki SUGINO\*2, Hiroyuki SUGIMOTO\*3,  
Tsunehisa MIKI\*3 and Kozo KANAYAMA\*3

To investigate the fine structure of wood in the non-equilibrium moisture condition, X-ray diffraction (XRD) analysis was conducted during moisture content changes in Japanese red pine specimens. The XRD analysis used a novel measurement system consisting of an X-ray diffraction analyzer with a differential scanning calorimeter (DSC) and a humidifier attached. Moreover, thermogravimetric (TG) measurements were also carried out under the same condition as XRD to estimate the moisture content (MC) during XRD measurement. It was confirmed from TG measurements that MC changed exactly as the humidity changed. However, the value of heat flow of adsorption/desorption of moisture still changed even after MC finished its increase/decrease. Both the (200) peak due to cellulose crystal and the halo peak due to non-crystalline regions shifted to a higher angle with increasing moisture content, and shifted to a lower angle with decreasing MC. Moreover, there was a delay in the (200) peak shift in the desorption process compared with the change of MC. Furthermore, a similar delay in the relative crystallinity change was also observed. These results suggest that the fine structure does not follow RH changes regardless of the agreement between the changes of MC and of RH.

**Keywords:** X-ray diffraction, moisture condition, differential scanning calorimeter, thermogravimetric measurement.

水分非平衡状態における木材の微細構造について知見を得るため、アカマツ切片に対して、湿度変化過程における *in situ* での X線回折および示差走査熱量 (DSC) の同時測定、および熱重量 (TG) による含水率変化測定を行った。試験片の含水率変化は湿度変化に追従したことを確認したが、熱流の変化は湿度変化終了後も継続した。一方、セルロース結晶の(200)面および非晶領域のピーク位置は吸湿にともない高角度側に移動したが、放湿過程における(200)面の低角度側への移動は時間的遅れが存在した。また、放湿による相対結晶化度の低下にも同様の遅れが見られた。これらの結果より、マクロな物理特性である含水率が平衡状態にあったとしても、微細構造は非平衡状態であり、水分変化に対して追従できない状態にあると考えられた。

#### 1. 緒 言

種々の含水率における木材の微細構造に関して、X線回折 (XRD) 測定による研究が行われてきた。

\*1 Received April 21, 2006; accepted September 20, 2006. 本研究の一部は、第54回日本木材学会大会(2004年8月, 札幌)において発表した。

\*2 岐セン株式会社 Gisen Co. Ltd., Mizuho, Gifu 501-0234

\*3 産業技術総合研究所 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nagoya 463-8560

例えば、祖父江ら<sup>1)</sup>は、吸湿・放湿させた後の木材について XRD により繊維方向のセルロース結晶格子歪みを測定し、外部寸法の変化から得られる収縮率との比較を行った。そして、放湿時にセルロース結晶の繊維方向に圧縮応力が発生することを確認し、それにバランスするため、非結晶領域には引張応力が生じていると推察した。Abe ら<sup>2)</sup>は、木材の XRD 測定における  $2\theta$  ピーク位置について、放湿後には、セルロース結晶の(200)面では低角度側に、(004)面では高角度側に移動する傾向があることを

示した。Nishimura ら<sup>3)</sup>は、含水率の異なる木材切片およびボールミル木粉についてXRD測定を行い、無配向性回折強度曲線における非晶ピーク位置が、高含水率の試料ほど高角側へ移動することを示した。この原因として、無配向性非結晶領域における最頻出原子間距離が減少することに基づくと考えた。一方、配向性回折強度曲線の含水率増加にともなう変化は、配向性非結晶領域中の分子鎖の鎖間距離の増加に基づくと考えた。このように、木材の微細構造は水分の影響を受けることが明らかとなってきたが、これらの研究は水分平衡状態に限定されたものである。

一方、木材の物性は水分非平衡状態において特徴的な変化を示すことが知られている。例えば、力学的緩和現象として、メカノソープティブクリープ (MSクリープ) が知られている。これは、一定荷重下におけるたわみ変形量が吸湿過程だけでなく放湿過程においても増大する現象で、建造物などへの木材利用の観点に加えて基礎的研究の観点からも、古くから研究対象として多く取り上げられてきた<sup>4,5)</sup>。しかしながら、各種の検討がなされているものの、MSクリープの発現機構は未だ明らかとなっていない<sup>6)</sup>。この理由として、水分非平衡下における木材の微細構造についての知見が少ないことが挙げられる。前述したようにXRD測定は微細構造についての情報を得る有用な手法であるが、水分非平衡状態で測定を行うためには測定装置の大掛かりな改造等が必要であり、これまで水分非平衡状態の研究に用いられることはなかった。

本研究では、湿度変化過程における *in situ* での高精度平行ビームX線回折および示差走査熱量 (DSC) の同時測定が可能な装置を用いて、水分非平衡状態における木材のX線回折強度曲線の変化について検討した。また、熱重量 (TG) 測定により、XRD測定と同一な湿度変化条件における含水率を測定し、XRD測定で得られた結晶および非結晶領域の構造変化と含水率の変化を関連付けて考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試料

アカマツ (*Pinus densiflora*) の心材部分で、マイクロフィブリル傾角が同一年輪内で安定した値をとる<sup>7)</sup> 晩材部を試料として用いた。この試料を十分に吸水させた後、マイクロトームにより厚さ0.2 mmの板目切片にスライスし、6 mm(T)×6 mm(L)の寸法に切断してXRD測定用の試験片とした。そして、試験片がそれまでに受けた履歴の影響を低減するため

に、水中でおだやかに煮沸 (0.5時間)、徐冷した後、調湿したデシケータ中で段階的に乾燥させ、23℃、50% RHの恒温恒湿状態で1ヶ月以上放置し、測定に使用した。さらに、測定中の反りを防止してサンプルパンへの密着性を良好にするため、接線方向に刃物で1~2 mm 間隔の浅い切れ目を入れた。それらの一部は直径3 mmの円盤状に切り出し、含水率を測定するためのTG用の試験片とした。

### 2.2 XRD および DSC

#### 2.2.1 測定

本実験で用いた測定装置の模式図を Fig. 1 に示す。水分非平衡状態における *in situ* 測定は、試料水平型X線回折装置 (リガク製 RINT-Ultima II) に示差走査熱量測定 (DSC) 同時測定アタッチメント (リガク製 XRD-DSC II, 熱流束型) および湿度発生装置 (リガク製 HUM-1A) を装着して行った。DSC同時測定アタッチメントの金属製チャンパーにはX線が通過できるようにフィルムを張った窓が設けられているため、温湿度を制御した状態でのXRD測定が可能である。チャンパー内に湿度発生装置で調湿されたN<sub>2</sub>ガス (流量250 ml/min) を流すことにより湿度を制御した。

湿度変化スケジュールは、変化速度1.0% RH/minで相対湿度を20%→80%→20%の順に変化させ、高湿状態 (80% RH) では240分間の保持時間を設けた。この一連の湿度変化スケジュールの間、後に述べる

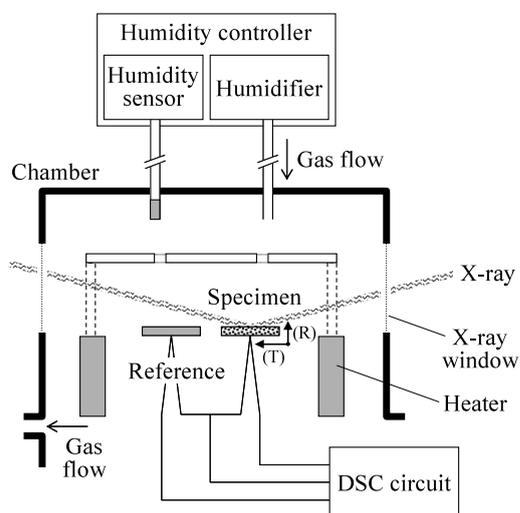


Fig. 1. Schematic illustration showing the differential scanning calorimetry attachment and humidity controller for X-ray diffraction measurement.

Note: The grain direction of the specimen is shown in the figure.

条件でXRD測定を繰り返し行った。それと同時に、DSC回路によって、試験片温度が40°C一定になるように制御した状態で熱流の変化を測定した。

XRD測定は、封入式X線管球(Cu, 出力40kV 40mA)を使用し、試験片の繊維(L)直交方向にX線が入射するよう試験片を配置して、対称反射法で行った。湿度変化によって生じる試験片の微小な変形などにより測定誤差が増大する可能性があるため、平行ビーム光学系を採用した。この方法は、粉末XRD測定などで一般的に使われる集中法光学系と比較して、試験片の形状やその面の凹凸が回折線の位置やプロファイル形状に与える影響が少ない<sup>8)</sup>方法である。さらに、測定精度の向上を図るために、格子面間隔傾斜型放物面人工格子ミラー(多層膜ミラー)を使用して単色化した高輝度かつ平行性の高いCuK $\alpha$ 線を測定に用いた。また、入射側にX線の垂直発散を抑えるためのソーラースリット(開口角5°)を、受光側に分解能を高めるための平行スリットアナライザー(開口角0.114°)を使用した。発散スリットは1mm, 発散縦制限スリットは5mm, 散乱および受光スリットは開放状態とした。走査速度は5°/min, サンプリング幅は0.10°に設定し、走査範囲は、木材の主要な結晶格子のピークを含む $2\theta=5\sim 40^\circ$ とした。なお、XRD測定の走査1回に要する時間は約7分間であり、その間に生じる相対湿度の変化幅は約7%であった。

湿度(含水率)変化過程におけるXRD測定を行う場合、X線のエネルギーによって、水分変化状態が試験片のX線照射領域とそれ以外の領域とで異なることが懸念される。そのため、以下のような検証を行った。

波長 $\lambda$ のX線1光子あたりのエネルギー $E$ は、 $h$ をプランク定数( $6.63\times 10^{-34}$ J $\cdot$ s),  $c$ を光速( $3.00\times 10^8$ m/s)として、 $E=hc/\lambda$ の関係で与えられる。CuK $\alpha$ 線の波長 $\lambda$ は0.154nmであるから、 $E=1.29\times 10^{-15}$ Jとなる。本研究で用いたX線ダイレクトビームの強度 $I_0$ を測定したところ $2.5\times 10^7$ cps(=counts per second)相当であったので、照射されたX線の持つエネルギー $E_0=E\cdot I_0=3.2\times 10^{-8}$ J/sとなる。本実験に使用したX線が完全な平行ビームであると仮定し、試験片に対するX線の照射面積 $S_e$ を求めたところ、 $S_e=7.3$ mm<sup>2</sup>( $2\theta=40^\circ$ のとき)から $S_e=30$ mm<sup>2</sup>( $2\theta=5^\circ$ のとき)の範囲であった。試験片面積 $S=36$ mm<sup>2</sup>なので、X線の照射率は $S_e/S=0.20\sim 0.83$ となる。さらに、木材が吸収するX線のエネルギーについて考える。強度 $I_0$ のX線が線吸収係数 $\mu$ , 厚さ $x$ の試験片を通過したのちの強度 $I_x$ は $I_x=$

$I_0e^{-\mu x}$ で表される。祖父江ら<sup>9)</sup>は、気乾状態の木材について、 $\mu$ を試料密度 $\rho$ で除した $\mu/\rho$ (質量吸収係数)を実験的に求め、樹種に関わらず7.85cm<sup>2</sup>/gであることを明らかにした。この値を用い、本研究の試験片密度 $\rho=0.7$ g/cm<sup>3</sup>, 厚さ $x=0.02$ cmとしてX線の透過率を求めると $I_x/I_0=e^{-(\mu/\rho)\rho x}=0.90$ となる。したがって、 $S_e$ が最も小さくX線のエネルギー密度が高くなるときの試験片が吸収する単位面積あたりのX線エネルギー $E_p=E_0(I-I_x/I_0)/S_e$ を求めると、 $S_e=7.3$ mm<sup>2</sup>より $E_p=4.4\times 10^{-10}$ J/s $\cdot$ mm<sup>2</sup>となる。実際には、吸収されたX線は熱に変換される以外に蛍光X線や別の散乱などに変わるため、試験片の水分変化に影響を及ぼす割合はさらに小さくなる。なお、木材のX線透過率は高く、試験片厚さが比較的薄いことから、ここでは試験片の厚さ方向のX線吸収の勾配は無視し、面積あたりのエネルギーとして算出した。

一方、相対湿度を20%から80%に変化させたときの吸湿による木材試料の発熱量をDSCの結果から算出すると、0.3J程度であった。この湿度変化は60分で完了するので、単位時間・面積あたりの発熱量は、 $0.3$ (J)/ $3600$ (s)/ $36$ (mm<sup>2</sup>)= $2.3\times 10^{-6}$ (J/s $\cdot$ mm<sup>2</sup>)となる。この計算結果と $E_p$ を比較すると、X線照射によって試験片が吸収するエネルギーは無視できるほど小さいといえる。このことは、相対湿度を80%から20%に変化させたときの放湿過程の吸熱量についても同様のことがいえ、木材の水分変化に対するX線照射の影響はほとんどないと考えられる。

### 2.2.2 データ解析

XRD測定により得られた回折強度曲線から結晶構造に関する情報を得るため、Fig. 2のように波形分離を行った。ピーク関数は式(1)で表されるガウ

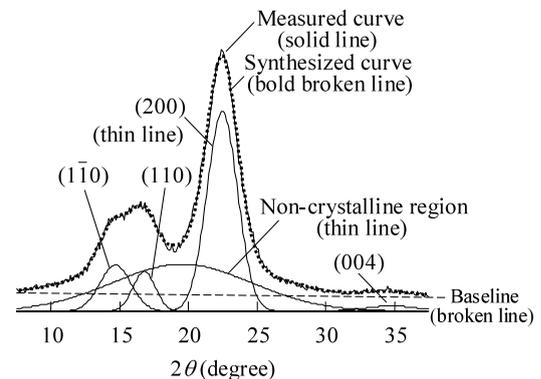


Fig. 2. Typical X-ray diffraction curve and the result of waveform separation for a Japanese red pine specimen. (40°C, 20% RH)

関数を用いた。

$$I_G(2\theta) = I_{\max} \cdot \exp \left\{ -4(\ln 2) \cdot \left( \frac{2\theta - 2\theta_{\max}}{B} \right)^2 \right\} \quad (1)$$

ここで、 $I_{\max}$  はピーク強度、 $2\theta_{\max}$  はピーク角度、 $B$  は半価幅である。測定した回折強度曲線は、セルロース結晶の4本のピーク（ $(1\bar{1}0)$ 面、 $(110)$ 面、 $(200)$ 面、 $(004)$ 面）、非晶領域のハローピーク、および直線ベースラインの足し合わせにより合成できると仮定し、測定値と合成値の残差二乗和が最小となるように各ピークのパラメータ（ $I_{\max}$ 、 $2\theta_{\max}$ 、 $B$ ）を最適化した<sup>10)</sup>。最適化にはMicrosoft Excel 2002のソルバーアドインを使用し、収束条件を $10^{-4}$ として準ニュートン法により演算した。最適化する $2\theta$ 範囲は、サンプルパンのアルミニウムの影響がない $7.5 \sim 37.5^\circ$ とした。

得られた分離波形のパラメータを用いて、Braggの式(2)から面間隔 $d$ を、式(3)から相対結晶化度 $Cr$ をそれぞれ計算した。

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

$$Cr = \frac{S_{cr}}{S_{cr} + S_{nc}} \quad (3)$$

ここで、 $n$  は回折次数（=1）、 $\lambda$  はX線の波長（=0.1542 nm）、 $S_{cr}$  は各結晶ピークの積分強度の和、 $S_{nc}$  は非晶ピークの積分強度値である。

なお、これらの解析結果の時間変化に対するばらつきを小さくするために、Savitsky-Golayの方法<sup>11)</sup>

によって移動平均（2次多項式適用、21点）し、解析結果を平滑化した。

### 2.3 含水率測定

XRD-DSC測定時には試験片の含水率を直接測定することができない。そこで、別の実験系によって湿度変化に対する試験片の含水率変化を確認した。測定装置は、熱重量測定装置(SII製TG/DTA6200)に、XRD測定に使用した湿度発生装置(リガク製HUM-1A)を設置し、同様の温湿度、ガスフロー制御を行いながら熱重量(TG)測定を行った。測定終了後、装置内で試験片温度を $105^\circ\text{C}$ まで昇温させ、その重量が恒量に達したときを全乾重量として含水率を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 含水率変化と水分吸着熱

Fig. 3(A)にTG測定で得られた試験片の含水率の変化を示す。測定開始300分後から吸湿(20→80% RH)、600分後から放湿(80→20% RH)の湿度変化を与えている。この結果から、含水率は、相対湿度の変化にもなるとほとんど時間遅れなく変化したことがわかる。本実験の測定スケールから考えると、湿度変化の終了時には含水率の変化はほぼ終了しており、比較的短時間でマクロな水分状態は平衡に達していると考えられた。なお、20% RH、80% RHの湿度状態において重量がほぼ一定になったときの木材試験片の含水率は、それぞれ5.6%、18.9%であ

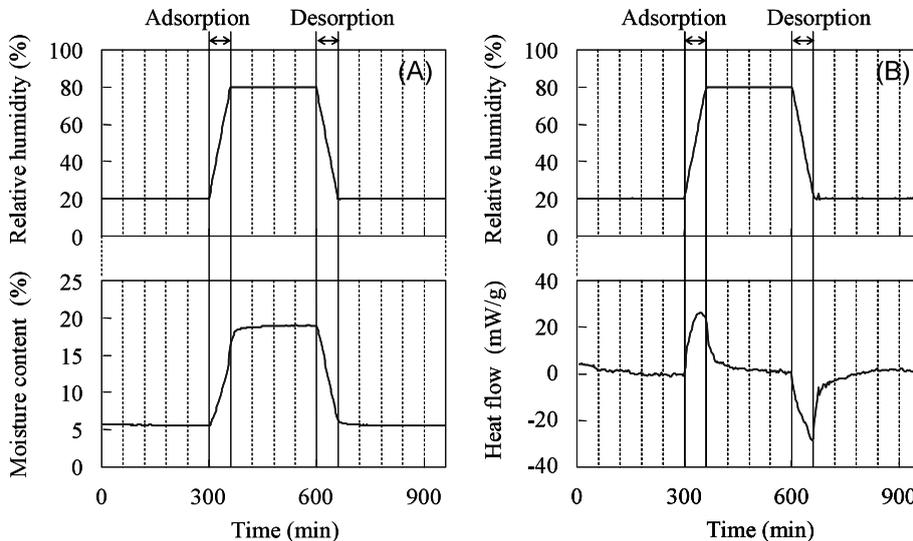


Fig. 3. Changes of moisture content and heat flow during changing humidity.

Note: (A): moisture content measurement, (B): heat flow measurement.

った。

一方, Fig. 3 (B)に, DSC 測定で得られた湿度変化過程における熱流の変化を示す。熱流は湿度変化に対応して変化しており, 吸湿過程では発熱, 放湿過程では吸熱を示した。その発熱量および吸熱量は, 湿度変化が終了する付近で最大となった。この発熱・吸熱現象は, 主に木材への水分の吸脱着によるものと考えられる。しかし, 湿度変化終了後, 試験片の含水率はほぼ平衡に達しているにも関わらず, 発熱および吸熱は60分以上続いた。このことは, 微細構造が即座に平衡状態に移行できない可能性があると考えられた。

### 3.2 ピーク角度の変化

Fig. 4に, 湿度変化に対するセルロース結晶(200)面および非晶領域の $2\theta_{\max}$ の変化の一例を示す。結晶ピークの結果については, ピーク強度が高く精度の高い波形分離が可能である(200)面についてのみ述べることにした。(200)面および非晶領域の $2\theta_{\max}$ は, とともに測定時間300分からの吸湿により高角度側へ, 測定時間600分からの放湿により初期の角度へ移動する傾向がみられた。湿度変化に対する $2\theta_{\max}$ の変化を詳細に見ると, 吸湿過程における(200)面と非晶領域, および放湿過程における非晶領域の $2\theta_{\max}$ は湿度変化に追従して変化した。放湿過程における(200)面の $2\theta_{\max}$ は湿度変化から遅

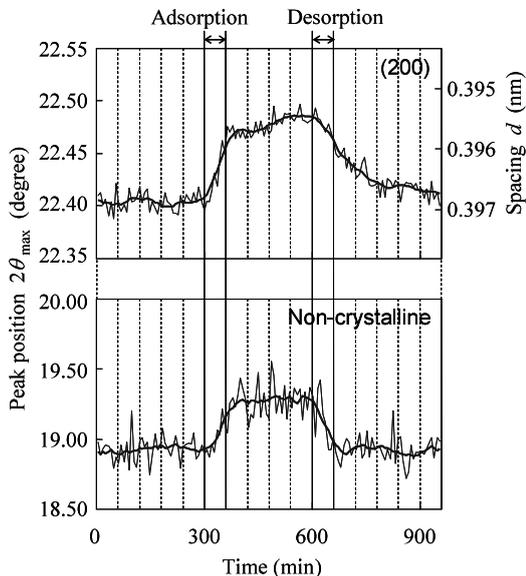


Fig. 4. Changes of peak position and lattice spacing during changing humidity.

Legend: — : measured value, - - - : moving average value (2nd order polynomial 21 points).

れて変化を開始する傾向が見られた。この遅れの影響は, 湿度変化が終わった後も数時間にわたって続いた。試験片の含水率は, Fig. 3(A)で示したように湿度変化にともなって時間遅れなく変化していたことを考えると, (200)面の $2\theta_{\max}$ 変化の遅れは, 水分非平衡状態における特徴的な現象であるといえる。

さらに, この現象を含水率の変化と関連付けて検討するため, Fig. 3(A)より得た含水率と(200)面の $2\theta_{\max}$ の関係を Fig. 5に整理した。含水率変化過程の $2\theta_{\max}$ の値をみると, 同じ含水率であっても吸湿時と放湿時で異なった値をとりながら変化したことがわかる。水分状態によって $2\theta_{\max}$ が変化する現象は, 水分平衡状態で実験を行ったAbeら<sup>2)</sup>やNishimuraら<sup>3)</sup>も報告していたが, 湿度変化すなわち含水率変化に対して $2\theta_{\max}$ の変化が遅れる現象を見出したのは本研究が初めてである。

このように湿度変化に対して(200)面の $2\theta_{\max}$ 変化が遅れる現象は, 他の8点の試験片を測定した結果からも同様に観測されており, 再現性のある現象であるといえる。

### 3.3 半価幅の変化

(200)面および非晶領域について, 湿度変化にともなう $B$ の時間変化を Fig. 6に示す。(200)面ピークの $B$ の値は, 高湿時に小さくなる傾向であったが, その変化はわずかであった。 $B$ は回折の $2\theta$ 方向の広がりであり, 結晶の乱れにより変化するため, Scherrerの式(4)から結晶領域の大きさ $D$ を求めることができる。 $D$ は格子面に垂直な方向の結晶子の寸法である。

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_{\max}} \quad (4)$$

(200)面ピークの $B$ に対して式(4)を適用すると $D$

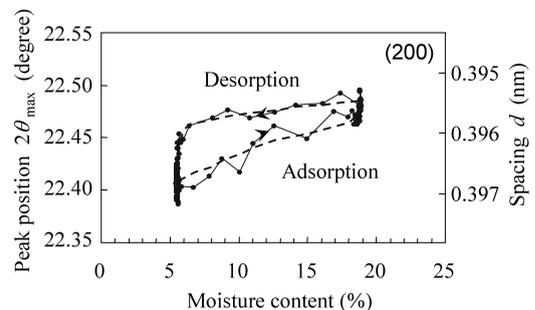


Fig. 5. Influence of moisture content on the peak position in the process of changing humidity.

Legend: —○— : measurement value, - - -□- - - : moving average value (2nd order polynomial 21 points).

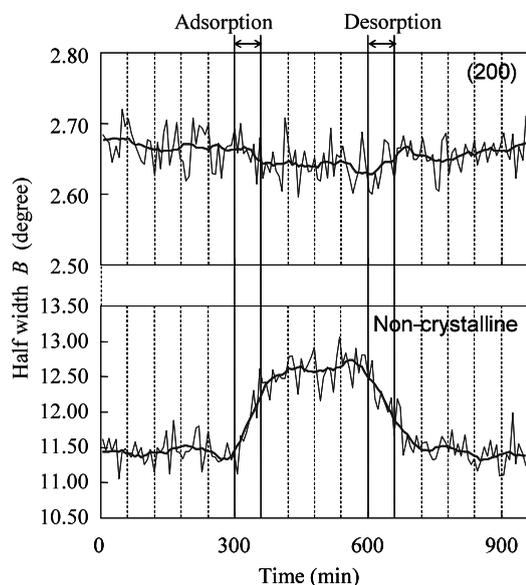


Fig. 6. Changes of half width during the process of changing humidity.

Legend: — : measured value, — : moving average value (2nd order polynomial 21 points).

は約3.0 nmであった。この値は木材の結晶領域の幅の文献値<sup>12)</sup>とほぼ一致しており、XRD測定結果は妥当であるといえる。一方、非晶領域ピークの $B$ は、吸湿により増大し放湿により減少する傾向があった。また、(200)面ピークの $2\theta_{\max}$ の変化で見られた湿度変化に対する時間遅れは、 $B$ の変化では確認できなかった。

### 3.4 相対結晶化度の変化

Fig. 7に、湿度変化に対する $Cr$ の変化を示す。 $Cr$ は、吸湿により高くなり放湿により低くなる傾向であった。一方、水分非平衡状態に着目して湿度変化に対する $Cr$ の変化を見ると、明瞭ではないが、(200)面の $2\theta_{\max}$ の放湿過程で見られたのと同様の時間遅れが確認できた。この結果からも、水分非平衡状態において木材細胞壁の微細構造は特異的な構造をとっていると考えられた。

### 3.5 微細構造の変化

水分非平衡状態におけるXRD測定によって得られた結果により、含水率変化にともなう微細構造の変化機構を2つの理論から推測した。

まず、(200)面の $2\theta_{\max}$ の変化が、水分変化で発生した応力にともなう結晶格子歪みの変化による<sup>13)</sup>ものと捉えた場合について示す。水分子の吸脱着は、主に親水基の活性が高い非晶領域で選択的に行われる。非晶領域ピークの $2\theta_{\max}$ は吸放湿に追従して変

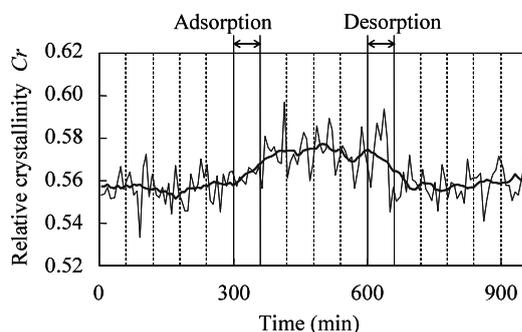


Fig. 7. Changes of relative crystallinity during the process of changing humidity.

Legend: — : measured value, — : moving average value (2nd order polynomial 21 points).

化していたことから、水分子は非晶領域に即座に浸入し、同時に非晶領域は体積膨張を開始すると考えられる。このとき、細胞壁の二次壁の最外層 $S_1$ と最内層 $S_3$ に存在する傾斜角度の大きいマイクロフィブリルは膨潤を抑制する効果<sup>14)</sup>を有しており、二次壁中層 $S_2$ のマイクロフィブリルは拘束された状態であると推測される。そのため、 $S_2$ 層マイクロフィブリルには $L$ 方向に垂直な方向に圧縮応力が生じ、(200)面の $2\theta_{\max}$ は $d$ が小さくなる方向に変化すると考えられる。吸湿過程における(200)面ピークの $B$ のわずかな減少と $Cr$ の増加は、非晶領域が膨張することによって生じた結晶領域の圧縮応力により、結晶中に含まれる乱れが一時的に小さくなったことによるものと考えられる。続いて、放湿過程に移ったときには水分子の脱着が優勢となり、高湿時の非晶領域の膨張した構造が解消される方向に変化が始まる。それと同時に(200)面の $2\theta_{\max}$ は $d$ が大きくなる方向に変化を開始するはずであるが、含水率の変化に対して $2\theta_{\max}$ の変化に遅れが生じていたことから、結晶領域に生じた圧縮応力は即座には解消されないと考えられる。このとき、結晶領域と非晶領域の応力がつりあうためには、放湿過程において水分子が離脱する際に非晶領域は何らかの一時的な構造をとる必要がある。

一方、(200)面の $2\theta_{\max}$ の変化が、Wallnerの方法により導かれた結晶の大きさとの関係により影響を受けていると考えた場合について示す。この関係は、逆格子空間における結晶ピークの構造因子2乗値の傾きから導かれたもので、結晶が小さくなるほど(200)面のピーク位置が低角側へ移動することを意味している<sup>15)</sup>。本研究の結果から得られた(200)面ピークの $B$ と $2\theta_{\max}$ の相関性を確認したところ、相

関係数-0.49という負の相関が認められた。したがって、微細構造の変化を Wallner の理論によって議論することも可能である。その場合、(200)面ピークの移動の原因は単純に結晶の大きさの変化として考えることになり、前述したような結晶領域に発生する応力を考慮する必要はない。綿セルロースを対象とした研究<sup>16)</sup>において、含水率0~20%の範囲では含水率の増加によって(200)面ピークの半価幅が減少し、結晶化度は増加するという報告がある。木材と綿では細胞の構造が異なるため一概に述べることはできないが、木材と比較してマトリックス成分の割合が少ない綿においても回折ピークが木材と類似した変化を示すということは、微細構造変化に対するマトリックス成分の影響は小さい可能性がある。この場合、セルロースの結晶性の変化が(200)面の $2\theta_{\max}$ の変化に重要な役割を果たしていることになるが、セルロースの結晶性が変化する要因は明らかになっていないため、含水率変化に対する $2\theta_{\max}$ 変化の遅れの原因にまで言及することができない。

これら2種類の理論により推測された微細構造変化は、両者でマトリックス成分の影響が異なることに注意しなくてはならない。本研究の結果では、後者の理論における(200)面ピークの $B$ と $2\theta_{\max}$ の相関はあまり高いとは言えず、現時点でどちらの理論が適切かを述べることは難しい。また、どちらの理論を採用するにしても、放湿時の(200)面の $2\theta_{\max}$ 変化の遅れといった水分非平衡状態における特徴的な変化の原因を十分に説明することはできておらず、放湿時に著しくクリープが進行するというメカノソープティブ現象との関連性も不明である。しかし、これまでの理論では説明が難しい現象を見出したことに本研究の意義があり、今後、他の水分非平衡下で起こる現象を含め、すべての現象を統一的に説明できる微細構造モデルの構築が必要である。

#### 4. 結 論

湿度変化過程において、XRD測定によるミクロな構造変化、TGおよびDSC測定によるマクロな物性変化を検討し、以下のことが明らかとなった。

1) TG測定から得られた試験片含水率は湿度変化に追従したが、DSC測定から得られた熱流の変化は湿度変化終了後も継続して観測された。  
2) XRD測定によるセルロース結晶の(200)面および非晶領域のピーク位置は吸湿にともない高角度側に移動したが、放湿過程における(200)面の低角度側への移動は時間的遅れが存在した。この(200)面

のピーク位置は、同一含水率においても、吸放湿で異なっていた。

3) (200)面ピークの半価幅は湿度変化に対してほとんど変化を示さず、非晶領域ピークの半価幅は吸湿にともない一時的に増大した。半価幅の変化に、湿度変化に対する時間遅れは見られなかった。  
4) 相対結晶化度は吸湿によって増大し、放湿によって減少した。この放湿過程における変化には、(200)面のピーク位置の変化と同様の時間遅れが見られた。

以上の結果より、マクロな現象である含水率変化は、湿度変化に対して速やかに平衡に達したとしても、XRDで見られる微細構造は、水分変化に対して追従できない状態にあると考えられた。本研究によって得られた知見のみでは、メカノソープティブクリープを始めとする水分非平衡状態における諸現象を説明することは難しいが、それらの現象の発現機構を解明しようとするときには、本研究で得られた結果を考慮に入れたモデルを構築する必要があると思われる。

#### 謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の産業技術フェローシップ事業により行われた。ここに記して謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 祖父江信夫, 柴田芳孝, 水沢 武: 木材学会誌 **38**(4), 336-341 (1992).
- 2) Abe, K., Yamamoto, H.: *J. Wood Sci.* **51**(4), 334-338 (2005).
- 3) Nishimura, H., Okano, T., Asano, I.: *Mokuzai Gakkaishi* **27**(8), 611-617 (1981).
- 4) Armstrong, L. D., Christensen, G. N.: *Nature* **191**, 869-870 (1961).
- 5) Grossman, P. U. N.: *Wood Sci. Technol.* **10**, 163-168 (1976).
- 6) 中野隆人: 木材学会誌 **50**(4), 203-213 (2004).
- 7) 岡野 健: 木材学会誌 **15**(2), 62-66 (1969).
- 8) 佐々木美穂: リガクジャーナル **36**(1), 43-46 (2005).
- 9) 祖父江信夫, 平井信之, 浅野猪久夫: 木材学会誌 **20**(7), 297-305 (1974).
- 10) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: “化学者のための多変量解析”, 講談社, 東京, 2002, p. 96.
- 11) Savitzky, A., Golay, M. J. E.: *Anal. Chem.* **36**(8), 1627-1638 (1964).

- 12) 原田 浩：“木材の構造”，原田 浩編，文永堂出版，東京，1985，p.130.
- 13) 後藤 徹，大谷真一：材料 **47**(11)，1188-1194 (1998).
- 14) Nakano, T.: *Holzforchung* **57**(2)，213-218 (2003).
- 15) Nishimura, H., Okano, T., Asano, I. : *Mokuzai Gakkaishi* **27**(10)，709-715 (1981).
- 16) Nakamura, K., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. : *Proceedings of the International Symposium on Fiber Science and Technology*, Hakone, 1985, p. 271.