



HAL
open science

セルロースおよび木材膨潤の原動力としての分子バネ
Yoshiharu Nishiyama

► **To cite this version:**

Yoshiharu Nishiyama. セルロースおよび木材膨潤の原動力としての分子バネ. Cellulose Communications, 2024, 31 (4), pp.131-134. <hal-04875981>

HAL Id: hal-04875981

<https://hal.science/hal-04875981v1>

Submitted on 9 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

セルロースおよび木材膨潤の原動力としての分子バネ

Molecular spring as the driving force of cellulose and wood swelling

フランス科学研究センター 植物高分子研究所 西山義春

CNRS-CERMAV (France) Yoshiharu Nishiyama

Dry cellulose and wood undergo exothermal swelling by water, which is problematic for conventional material but also confers potential for actuating material. In the early 20th century, colloid chemists established the potential work of such swelling, which attains the order of kilo Joules per kg dry material, experimentally and theoretically. The origin of this swelling is not due to sorption sites or strong interaction between water and cellulose. Instead, semi-rigid polymers such as cellulose store internal energy as conformational energy during the drying as they reduce the surface energy. Sorption would reduce the surface energy, allowing the release of some of this stored internal energy to exert the swelling pressure. The conversion between surface energy and internal stress depends on the spatial arrangement of molecules, which is crucial in controlling the swelling behavior of cellulosic materials.

セルロースは水に溶けないが、しばしば親水性であると考えられている。実際に水分の吸着の効用は私たちがセルロース繊維の着衣を通して日々肌感覚で実感することである。また木材の膨潤や乾燥にともなう応力は極めて大きい。例えば乾燥割れはその応力により材そのものが破壊される現象である。また木材の膨潤圧力によって硬い岩が割れることも知られている。具体的には岩にスリットを穿ち、そこに乾いた木の楔を打ち込み、水を掛けるのである。ウィスコンシン大名誉教授 R. J. Rowell 氏は木材の膨潤を扱った著書¹⁾の中で、2001年のエジプト旅行でその実演を目撃したとしている。実際にこの手法が古代エジプトで用いられたかどうかは定かではない²⁾が、端的に木材の膨潤圧力の威力を表している。水分の吸・脱着にともなう寸法変化は従来の工業材料としては不都合な特性であるが、自律的な駆動装置としての可能性を秘めている。膨潤異方性を利用した変形のメカニズムは植物にしばしば見られ³⁾、それに見習った建築材料も提案されている⁴⁾。あえて反りを織り込んだ材料設計をすれば良いのである。これは膨潤・収縮の制御の発想であるが、その前提となる原理についての理解はしばしばあいまいである。本稿では、セルロースなど非イオン性の半剛直分子が水などの溶媒によって膨潤する現象をミクロな観点から考えてみたい。一部は前報⁵⁾と重複する。

1. 吸着ではなく膨潤

セルロース系材料の平衡含水率を説明する多くの理論式が提案されている。そして実験データに対して理論式を使った曲線近似をすることによって、しばしば単分子層吸着量といった物理的に意味がありげなパラメータが報告されている。しかし多くの数値モデルは前提条件と現実の構造やセルロースの挙動に大きな乖離がある⁶⁾。そもそも単分子層吸着層や吸着サイトの存在は多くのセルロース材料について当てはまらない。ところが、吸着等温線の形状そのものは窒素吸着の場合と非常に似ているため、固体への気体吸着を出発点とすることがしばしばある。しかし Brunauer、Emmet と Teller が検討した金属触媒への窒素の吸着⁷⁾と異なり、セルロースへの水分吸着は膨潤、すなわち試料自体の変形を伴う。湿度に依存する平衡含水率を水の吸着挙動と捉えると、窒素の等温吸着線と同じ扱いをすることができる。窒素の場合は沸点における相対気圧に対して試料に吸着した量を標準状

態における窒素体積に換算して表示することが多い。文献データ⁸⁾から相対湿度に対して平衡含水量を標準状態のガス体積に換算し、片対数で表現して窒素吸着等温線と重ねてみたのが図1である。水分子の体積は窒素分子のほぼ半分だが、水で濡れた状態から直接乾燥した微結晶性セルロースについては吸着量は二桁の開きがある。つまり、露出した表面に吸着した分は吸着量のせいぜい1%程度であり、大部分は構造を押し広げて挿入されたのである。ただしシオグサ細胞壁のセルロースについてはむしろ窒素吸着と水の吸着挙動に大きな開きはない。この点については後にまた触れる。

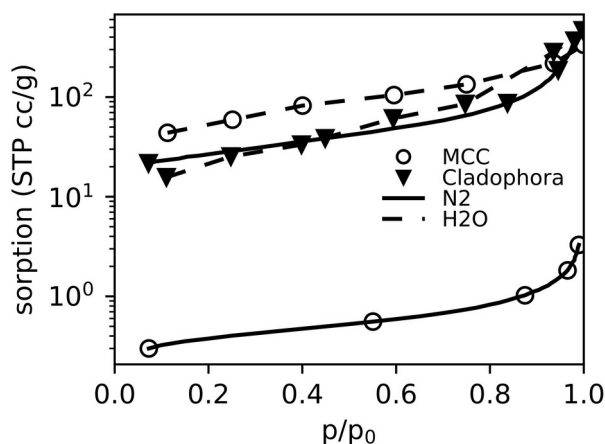


Fig. 1. Water and Nitrogen sorption isotherm of air-dried microcrystalline cellulose (MCC) and *Cladophora* cellulose. Data taken from ref 8.

2. 膨潤熱と膨潤仕事と圧力

ところで、膨潤熱は単純に断熱カップの中で試料と水を混ぜて温度変化を測定することにより調べることができる。古くは1802年にスコットランドのLeslie⁹⁾が毛細管現象を解説する中で、毛細管現象と異なる現象として水によるセルロース繊維や木粉の膨潤について触れており、試料が乾燥していればいるほど顕著な温度上昇がみられることを報告している。また、繊維が軟化することからこれは毛細管現象とは全く異なる現象であることも喝破している。

19世紀中に同様の測定はフランスのPouillet¹⁰⁾が木粉や澱粉について、ドイツの植物学者Reinke¹¹⁾が褐藻について行い、一般的に不溶性の多糖の膨潤が発熱を伴うことを示している（褐藻そのものの膨潤を見ると吸熱だが、水溶解成分を除去した後には発熱であった）。豆など他のバイオマスの膨潤も一般的に発熱反応である。Reinkeはさらに重りを乗せて膨潤量を測定することで膨潤と圧力の関係を調べ、これによって膨潤による外部への仕事を計算し、褐藻1 kgあたりの膨潤による潜在的な外部仕事を2 kJとした。

では理想的な外部仕事および膨潤圧力はどれだけのなか。第一次世界大戦前夜、モスクワでゴムの有機溶媒による膨潤やゼラチンの水膨潤における蒸気圧と膨潤圧を測定したPosnjak、それを共に説明しようとしたベルリンのFreundlichの考察¹²⁾を経て阿姆斯特ル大のKatz¹³⁾は乾燥により収縮した固体が液体によって膨潤する圧力として

$$P = \frac{1}{v} RT \ln h \quad (1)$$

とする式を提案した。ここで h は乾燥の際の平衡蒸気圧、 v は液体のモル体積である。この平衡蒸気圧から飽和蒸気圧まで温度一定条件で 1 モルの気体を圧縮するのに必要な仕事は $RT \ln h$ であり、一方で、1 モルの液体を挿入して固体の体積が v だけ増加するとすると、そこで得られる膨潤の外部仕事 Pv が釣り合うはずだと考えるのである。とすると、単純に吸着等温線（より正確には含水率に対する平衡相対湿度曲線）を得られれば、含水率に応じた膨潤力を理論的に算出することができる。これは実験的には平衡含水率測定に他ならないが Katz は平衡蒸気圧を含水率の関数として表現し、私たちが現在慣れている平衡含水率曲線の横軸と縦軸を入れ替えたものを用いている。図 2 に、4 - 70 °C における木材の平衡含水率の文献値(A, B)¹⁴⁾から求められる圧力 (C) および膨潤仕事の理論値 (D)を示す

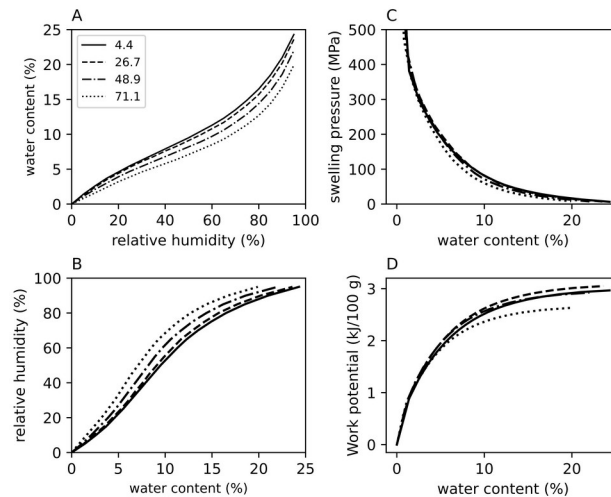


Fig. 2. A: Equilibrium moisture content as function of relative humidity for different temperatures from ref 13). B: Same as A but inverting abscissa and ordinate. C: Swelling pressure calculated according to equation (1), D: External work potential by integrating the swelling pressure with water content considering the water content to be equivalent to cubic centimeter expansion per 100 g of dry material.

ちなみに、Katz は同論文で膨潤熱 H についても、膨潤熱が温度にあまり依存しないとする

$$H = RT^2 \frac{d \ln h}{dT} \quad (2)$$

としている。これは $G = H - TS$ の両辺を温度で微分することによって導出できる⁵⁾。一般的にセルロースや木材の平衡含水率は温度とともに下がる傾向があるので同じ含水率では平衡相対湿度は上がる。したがって右辺は正で膨潤が発熱を伴うことと一致する。

理想的にはこの膨潤圧力は完全に乾燥した材では無限に発散することになるが、実際には極限まで乾燥すると空隙を生じて理想通りの収縮はしない。またわずかな吸着によって圧力は急速に下がるので、仕事は常に有限である。含水率（水の比重を 1 とすると 100 g あたりの ml 体積に相当）に対して積分すれば、乾燥材 100 g あたりの膨潤仕事が計算できる（図 2D）。これは乾燥試料 1 kg あたりにすると 10 kJ のオーダーとなり Reinke の実測値とおよその桁数は一致する。1 kJ というのは、およそ 100 kg の重さのモノを 1 m 持ち上げる仕事に相当するわけだから膨潤による仕事の潜在力はかなり大きい。大事なのはこれをうまく伝達する材料設計である。

3. 膨潤の分子的起源

膨潤が発熱反応であることだけを捉えれば、水とセルロースの間に極めて強い相互作用があり、水が固体に入り込むことで膨潤すると考えられなくもない。実際にそのような説明もしばしば見かけられる。しかし、具体的な分子間相互作用を考える¹⁵⁾とこれは不自然である。水とセルロースが水素結合するのは確かだが、元々セルロース同士、水同士も水素結合している。そして何よりロンドンの分散力はセルロース同士の方が大きいので、これを引き離して水和するとむしろエネルギー収支は吸熱になるはずである。実際に砂糖など水溶性の糖の水への溶解は吸熱的である¹⁶⁾。

では、発熱の元となる内部エネルギーの解放はどこから来るのか。しばしば見過ごされているのは、分子のコンフォメーションや結晶の歪みのエネルギーである。バイオマス高分子は一般的に乾燥によって大きく縮むが、それによって表面エネルギーは小さくなる一方で、分子内の個々の二面角や結合角は理想状態から離れていく。分子内の全ての自由度は一種のバネとして働き、歪みエネルギーを蓄えることができるのである。屈曲性の高分子であれば、内部エネルギーの上昇を伴わずに変形し表面積を最小化することができる。しかしバイオマス高分子は一般的に半剛直性であり、ほぼ普遍的に乾燥収縮により歪みエネルギーを蓄積すると考えられる。

もちろんこの乾燥に伴う歪みエネルギーの蓄積はもとの構造に大きく依存する。一般的に平衡含水率はセルロースの結晶性が低いほど高いが、結晶サイズが大きければそもそも表面エネルギーが小さいのだから、変形するまでもないし、変形もしにくいのである。実際に、先のシオグサ細胞壁のセルロースでは通常の乾燥を経ても水と窒素の吸着量に大きな開きがない。表面積が元々小さい上、セルロースマイクロフィブリルの断面モーメントが大きく、表面張力によって変形しにくいであろう。また、仮に表面エネルギーが高くても、収縮する経路がなければ歪みエネルギーは蓄えられない。例えば水より表面張力の低い液体と溶媒置換して乾燥すると界面張力による変形が生じにくくなり、表面積の大きいままの固体が得られる。ただしこれは、水分に接すれば溶媒置換の履歴は失われるので安定な材料とはならない。

セルロース材料の膨潤・収縮挙動を制御するためには、ナノメートルレベルでの分子の充填と膨潤状態でのセルロースの隙間をどう埋めるか・埋めないかがカギになると思われる。

文献：

- 1) Rowell, R. M., "4. Moisture Properties" in Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, CRC Press, 2005, p. 88
- 2) Harrell, J., Storemyr, P. "Ancient Egyptian quarries – An illustrated overview." in QuarryScapes: Ancient Stone Quarry Landscapes in the Eastern Mediterranean, Geological Survey of Norway 12, 2009, p. 7
- 3) Eder, M., Schäffner, W., Burgert, I., Fratzl, P. *Adv. Mater.*, **33**, 2001412 (2021).
- 4) Fratzl, P., Sauer, C., Razghandi, K., *Bioinspir. Biomim.* **17**, 040401 (2022).
- 5) Nishiyama, Y. *Carbohydr. Polym.* **320**, 121227 (2023)
- 6) Thybring, E. E., Boardman, C. R., Zelinka, S. L., Glass, S. V., *Colloid Surf. A*, **627**, 127214 (2021).
- 7) Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- 8) Strømme, M., Mhramyan, A., Ek, R., Niklasson, G. A., *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 14378 (2003).

- 9) Leslie, J., *Philos. Mag*, **14**, 193 (1802).
- 10) Pouillet, C., *Annal. Chim. Phys.* **20**, 141 (1822).
- 11) Reinke, “Untersuchungen über die Quellung einiger vegetabilischer Substanzen“, De Gruyter, 1879.
- 12) Freundlich, H., Posnjak, E., *Kolloidchem. Beih.* **3**, 442, (1912).
- 13) Katz, J. R., *Kolloidchem. Beih.*, **9**, 1 (1917).
- 14) Glass, S.V., Zelinka, S.L. Wood Handbook, Wood as an Engineering Material. USDA, 2010, pp. 4.1–4.15.
- 15) Nishiyama, Y., *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **376**, (2017)
- 16) Hendricks, B. C., Jr., Steinbach, W. H., Jr., LeRoy, R. H., Moseley, A. G., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 99 (1934).

著者紹介：フランス植物高分子研究センター、住所：CS40700, 38041 Grenoble cedex 9, France、研究員、2000年東大博士課程終了、東大助手を経て2004年より現職、セルロース科学、趣味：散歩。