

モウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の
成長に伴う物性発現機構

2017 年
桐生 智明

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 既往の研究	
第 1 節 竹の組織構造と力学的性質	4
第 1 項 竹材の組織構造	4
第 2 項 柔細胞および繊維細胞の壁構造	5
第 3 項 力学的性質に影響する竹材構成要素	5
第 2 節 竹齢の増加と細胞組織構造や構成成分，物性に関する研究	6
第 1 項 力学的性質に関する研究	6
第 2 項 細胞・組織構造と成分に関する研究	6
第 3 節 木竹材の物理的性質と構成成分の関係	8
第 4 節 木化植物の内部応力に関する研究	9
第 1 項 竹の内部応力に関する研究	9
第 2 項 樹木の成長応力に関する研究	9
第 3 章 竹齢の増加に伴う物理的性質の変化	
第 1 節 力学的性質の変化	11
第 1 項 曲げ弾性率	11
第 2 項 動的粘弾性	18
第 2 節 残留応力解放時の変形量の変化	22
第 1 項 解放ひずみ	22
第 2 項 熱回復ひずみ	27
第 3 節 要約	32

第4章 竹齡の増加に伴う細胞壁実質の量と構成成分の変化

第1節 細胞壁実質量の変化	34
第1項 容積密度	34
第2項 内・外皮側の細胞壁厚と壁率	36
第2節 構成成分の変化	40
第1項 主要構成成分の含有割合	40
第2項 結晶性構成要素	46
第3項 赤外分光法を用いた検討	53
第4項 動的粘弾性の温度依存性からの検討	60
第3節 要約	68

第5章 総合考察

第1節 力学的性質に対する竹材構成要素の関与	70
第2節 竹における成長応力の発生機構	75

第6章 総括

文献	87
----	----

出版リスト	97
-------	----

謝辞	98
----	----

第 1 章 緒言

竹稈の構造に着目してみると、中空円筒構造によって大きな断面係数を確保したうえで、節や隔壁をある程度の間隔を空けて配置することで曲げ座屈を防ぐなど、より少ない構成材料で竹稈を支持する、つまり、効率的に自身を生存させるという生物としての目的に対して、竹は非常に合理的な構造であるといえる¹⁾。また、竹稈を構成する細胞や組織に着目すると、強靱な繊維が軸方向に配列することで、繊維方向において、木材よりも高い曲げ弾性率、曲げ強度、引張強度を有している。更に、この繊維細胞は、竹稈の外皮側により多く存在しており、竹稈に曲げ荷重がかかった際により大きな応力が発生する箇所高密度に配置されている¹⁾。また、竹材は、そのような繊維質の構成要素とともに、大きな細胞内腔を有する柔細胞も豊富に含み、材が変形する際には、その細胞内腔が潰れることで折れることなく大きな変形を許容できる。そのような細胞・組織構造を有することで、竹材は柔軟性に富み、強靱な力学的性能を有している²⁾。このような、竹稈支持に対する稈の構造や、細胞や組織構造といった比較的大きな竹材構成要素の寄与については、これまでも多数の検討や考察が行われてきている。

竹材の力学的性質は、竹稈が伸長成長する過程だけでなく、それ以降も向上することが知られている³⁻⁵⁾。竹齢の増加に伴う竹材の力学的性質の発現機構に関しては、特に細胞壁実質の量に着目した検討が多く行われており、試験片全体の密度や、竹材のある一部分の細胞壁厚にのみ着目しているものがほとんどである。しかしながら、Nakajima ら⁶⁾は、竹材を曲げた際に発生する細胞の変形の様態が、内皮側と外皮側で、また、柔細胞と繊維細胞で異なることを明らかにしており、この結果は、竹材を構成する細胞の種類と存在位置について、より詳細に区別したうえで、細胞壁実質と曲げ特性との対応を議論する必要があることを示していると考えられる。また、細胞よりも更に微細な要素である細胞壁構成成分と

力学的性質の関わりについては、リグニンの含有割合についての多少の議論はある^{2,7)}ものの、リグニンの他にも、セルロースやヘミセルロースが竹材の細胞壁を構成する成分として存在し、また、それらの配向や重合度といった質的な違いなど、力学的性質に関与していると考えられる要素は無数に存在するにも関わらず、成分の質にまで着目した研究例はあまり見られない。更に、材の力学的性質が大きく変化する期間である発筍直後から一年が経過するまでの竹稈を用いた検討例が少ないことも課題であろう。成長過程において、竹が、このような各種オーダーの竹材構成要素をどのように変化させることで、先に示したような優れた力学的性質を発現させるのかを解明することは、生物としての竹が成長する中で自らの材質を向上させる方法、つまり、竹がいかにして自らを生き残らせてきたかを知ることにも繋がると考えられ、非常に興味深い研究課題である。また、その知見は、素材をデザインする際に、より優れた力学的性能を付与させるためのヒントにもなり得る。

また、竹材を研究対象として得られた知見は、木材について考える際にも役立つと考えられる。木材の効率的な利用を目指した研究として、伐採後の反りの原因となる成長応力の発生機構を明らかにするために、細胞の形成や肥大成長を行う過程で材内に蓄積する応力、いわゆる成長応力に関する研究が盛んに行われており⁸⁻¹¹⁾、樹木の細胞の形成や木化の進行と応力発生の機構について議論が行われている。それとともに、木材の物性と構成要素の関係を解明しようと試みた研究も行なわれており、木材に化学的な処理を施して特定の成分を除去もしくは低分子化させた試験片や¹²⁻¹⁴⁾、正常材とは異なる組織構造や成分を有する根や枝、あて材などの特殊部位を対象とする¹⁵⁻¹⁷⁾ことで、木材構成要素と物性の関わりについて様々な議論がなされている。しかしながら、無処理の通常材を対象とし、樹木の自然な成長過程の中での物性発現機構を明らかにした例は、ほとんどみられない。その理由の一つとして、樹木は、春から夏にかけての数か月の間に形成

層や成長点などのわずかな部位で肥大成長や伸長成長を行うため、樹木中の同一の成熟段階にある細胞が数細胞しか存在せず、目的の達成に必要な検討を行なうために十分な大きさの試験片を得ることが困難であることが挙げられる。それに対して、竹は、数十日の間に竹稈の伸長成長を終了し、その後に木化や細胞壁を肥厚させ^{2, 7)}ながら、力学的性質などの物性を刻一刻と変化させていく。つまり、竹を研究対象とすれば、成長や成分の堆積段階などが同じ段階にある試験片をより大きな寸法で容易に得ることができ、その過程で変化する竹材構成要素と物理的な性質を関連付けて検討することで、生物としての竹がたどる自然な過程での物性発現機構を知ることが出来る。また、主要構成成分の種類や割合¹⁸⁾、結晶化度^{2, 19)}についても木材と似ている部分があり、木材を対象とした研究に対しても、何らかのヒントを与えることが可能であると期待される。それに加えて、異なった竹稈を用いる場合でも、地下茎で繋がっているものは遺伝情報的には同一であるので、そのような点も含めて、竹を研究対象とすることには多くの有利な点が存在すると考えられる。

本研究では、先に示したような竹材自体への興味を満足させるとともに、木質植物全般に対しても適用できるような知見の獲得を目指して、発筍から36日から9年の期間において成長段階の異なるモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の竹稈を採取し、竹材の力学的性質や各種構成要素に関して様々な検討を行ない、そうして得られた結果を総合的に考察することで、竹材の成長過程における物性発現機構について解明を試みた。

上記で簡単に紹介したものをはじめとした、本研究に関係する過去の研究例については、次の第2章「既往の研究」において、より詳細に記した。

第 2 章 既往の研究

第 1 節 竹の組織構造と力学的性質

日本においては、竹は、極端に寒冷な場所を除いて広い地域に分布しており、木材と並んで身近な植物由来の材料として利用されている。日本に分布し利用されている主な種は、竹稈の稈壁が厚く大型であることから可食部が多く、筍として食されることの多いモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*)、モウソウチクと比較して繊維の走行がより通直であり、材を割裂する際にまっすぐ裂き易いことから工芸品によく用いられるマダケ (*Phyllostachys bambusoides*)、やや小ぶりではあるが姿形がマダケと似ており、加工性もよいハチク (*Phyllostachys nigra* var. *henonis*) などが挙げられ、それらの組織構造²⁰⁻³⁶⁾ や力学的性質³⁷⁻⁴¹⁾ に関しては、数多くの報告が存在する。

第 1 項 竹材の組織構造

竹材を構成する主な組織としては、竹稈の外側から順に、ケイ酸を含む硬い細胞を有する皮層部、柔細胞から構成される柔組織と繊維細胞から構成される維管束が混在する中心柱、そして竹稈の中空部に面する髓層が挙げられる²¹⁾。その中でも、中心柱は竹材の大部分を占める組織である。

中心柱を構成する組織の中で、維管束とそれを取り囲む靱皮繊維細胞からなる維管束鞘は、外皮側ほど密に存在し、その横断面積も外皮側のものほど小さく扁平になる。高さ方向の分布に着目すると、稈の上方ほど維管束と維管束鞘の占める横断面積の割合は大きくなり²²⁾、材としても高密度となる。このような繊維質の組織以外の部分は、基本組織もしくは柔組織と呼ばれ、柔細胞で構成されている。これらの維管束や柔細胞といった組織や細胞が、稈の軸方向に対して平行に配列していることで竹の節間部材は割裂しやすくなっている²³⁾。それに対し

て、節周辺では、一部の維管束が節の隔壁部に入り網目のような複雑な配向となり、その後、再び節間部に入り稈軸方向に走るものと、節の外側の、稈鞘が付着していた部分に繋がるものに分かれるなど、繊維走行が複雑になっており²¹⁾、節を含む竹材の割裂をやや難しくしている。

第2項 柔細胞および繊維細胞の壁構造

繊維細胞は、直径が10～25 μm 、長さが1～2 mmの細長い細胞であり、道管や師管を取り囲むように存在する維管束鞘を構成する。その細胞壁は厚く、ミクロフィブリル傾角が小さく厚い壁層と、ミクロフィブリル傾角が大きく薄い壁層が交互に積層した多層構造であり^{28, 29)}、竹材に弾性や割裂性を与えている。

柔細胞は、直径が20～70 μm のやや縦に長い俵型の細胞で、靱皮繊維細胞と同様に細胞壁が多層構造である。その壁層構造は、ミクロフィブリル傾角が大きな壁層と小さな壁層が交互に積層している。細胞内向は、繊維細胞に比べて非常に大きく、竹材に柔軟性や変形許容性を与えている。また、細胞内腔にデンプン粒を貯蔵しているものも存在する^{23, 30, 31)}。

第3項 力学的性質に影響する竹材構成要素

竹材の力学的性質を大きく左右する要素としては、密度や繊維率などが挙げられるとされている³⁷⁻³⁹⁾。外皮側と内皮側の力学的性質を比較すると、組織構造の項で述べたように維管束が多く含まれる外皮側で、より高い機械的性能を有している⁴⁰⁾。竹稈の高さ方向においても、上方ほど維管束鞘の占める割合が大きく、より高強度になるなど、基本的に竹材の稈軸方向の機械的性質は、試験片中に含まれる維管束鞘の割合に依存するとされる³⁷⁾。節周辺では維管束の走行が乱れていることから、節を含む竹材は、節間部の材に比べて稈軸方向の荷重に対して弱い⁴¹⁾。

第 2 節 竹齡の増加と細胞組織構造や構成成分，物性に関する研究

竹は発筍してから成竹の稈高になるまでに著しい速度で伸長成長を行い，伸長成長中はもちろん，伸長成長終了後にも弾性率や熱軟化温度などが変化することが知られている。また，竹齡の増加に伴い，竹材を構成する各要素がどのように変化しているのかについても，これまでに多くの検討がなされている^{3, 4, 7, 42-49)}。

第 1 項 力学的性質に関する研究

野村³⁾は，当年生から 12 年生までの期間で繊維方向の引張弾性率を測定し，大内ら⁴⁾は，1 年生から 7 年生の期間で繊維方向の曲げ強度を測定し，両者ともに，発筍から 3～4 年が経過するまでの間の各力学値が顕著に増大することを報告している。これら以外にも，様々な力学試験の結果から，同様の報告は多数なされている⁴²⁻⁴⁵⁾。

第 2 項 細胞・組織構造と成分に関する研究

細胞壁の厚さに関して，竹内⁴⁶⁾は，顕微鏡的手法により，ヤダケ (*Phyllostachys japonica*) の細胞壁厚，特に繊維細胞の壁厚が 1 年生から 3 年生の期間で増加することを示した。マダケにおいては，2 年生ないし 3 年生までの期間に密度が増加することが報告されており⁴⁷⁾，この期間で繊維細胞の厚壁化は終了するものと考えられている。

繊維の長さに関して，野村³⁾は，繊維細胞の軸方向の長さについて，筍から成長したものではなく，実生から育てたモウソウチクでは，5 年生までの間に繊維長が長くなると報告している。

柔細胞と繊維細胞の壁構造に関しては，竹齡の増加に伴う壁層数の増加が認められており，細胞壁厚の増加は壁層数の増加によるものであることが示されている²³⁾。

結晶性の構成成分に関して、野村³⁾は、X線回折により、筍の段階ではほぼ存在しない結晶性セルロースの割合が、節間の伸長成長が進むにつれて増加し、伸長成長が終了した以降では一定の値を示すことを明らかにした。また、同一節間内では、上部から下部へと結晶化が進行することも明らかにした。これらの結果について、石田⁴⁸⁾や谷口ら⁴⁹⁾も、化学的手法を用いて検討を行い、ほぼ同様の結果を示している。Tobaら¹⁹⁾は、より若年の筍を試料とし、X線回折法を用いて検討を行い、同様の結果を導きだしている。井口ら⁴²⁾は、FE-SEMを用いて、モウソウチクの繊維細胞を観察し、細胞壁厚が0.5年生～4年生の期間で増加することや、ミクロフィブリル傾角が変化しないことを示している。

竹材構成成分の割合に関して、宇野⁷⁾は、顕微鏡的手法を用いて、一本の竹稈内では伸長成長を終えた節間から順次リグニンが堆積すること、また、一つの節間内では上部から下部に向けて、半径方向では、外皮側の繊維細胞からリグニンの堆積が進み、次に、内皮側の繊維細胞にリグニンが堆積した後、柔細胞において一斉にリグニンの堆積が起こると報告している。また、野村³⁾は木質化が進行しつつある竹ノコの成分分析を行い、リグニンの含有量と、リグニンの前駆物質であるクロシンの含有量との間に負の相関があることを示している。

第3節 木竹材の物理的性質と構成成分の関係

木竹材の物理的な性質と材を構成する要素の関わりについては、以下の研究において興味深い検討結果が示されている。

細胞壁構成成分の量との関わりについて、佐藤ら⁵⁰⁻⁵²⁾は、様々な樹種の木材を試料とし、曲げ特性や熱軟化特性といった物理的な性質に対する、結晶化度やリグニン含有量といった構成因子の影響を線形重相関分析により検討し、それらの因子が曲げ特性の向上に寄与することや、熱軟化特性に及ぼすそれぞれの因子の影響度の違いなどを示している。

細胞壁構成成分の質との関わりについて、古田ら⁵³⁻⁵⁵⁾は、脱リグニン処理をしたカツラと、ほとんどリグニンが堆積していないモウソウチクを試料として、熱軟化温度について検討した結果、軟化の程度にはリグニンの含有率が影響することを明らかとした。また、軽度の脱リグニン処理によって、リグニンの縮合度を低下させたカツラ材を試料として、熱軟化温度について検討を行った結果、リグニンの縮合度が飽水木材の軟化温度に影響することを明らかにした。

また、岡田⁵⁶⁾は、1～10年生の竹を用いて、曲げ弾性率と成分組成を測定し、その関係について考察している。その中で、1年生から4年性に成長する過程で、繊維方向の曲げ弾性率が上昇することを明らかにし、その変化が脱リグニン速度から予想される縮合度と高い相関があることを見出した。この結果から、1年目以降の構成成分比が変化しない段階での竹の物性の変化に、リグニンの縮合度が影響を及ぼしていると推察した。

第 4 節 木化植物の内部応力に関する研究

第 1 項 竹の内部応力に関する研究

野村³⁾は、節間から節を切除した際に、節間中空部に発生する解放ひずみを測定しており、その結果から、内部応力によって節間が膨らむような変形が発生していると推察した。Kiryu⁵⁷⁾は、発筍から約 40 日から半年程度の期間に竹稈を数本採取し、同様の手法を用いて節間から節を切除した際に発生する解放ひずみを節間の中空部や節の周辺等の様々な箇所測定し、内部応力によって発生している節間がタル型に膨らむような変形は、節間中空部が膨らもうとするのに対して、上下両端の節がそれを拘束することによって発生していることや、竹齢の増加に伴いそのような変形を発生させる応力が減少することを示すと共に、内部応力の発生要因が竹稈の自重以外の因子であると考察している。また、Kiryu⁵⁸⁾らは、立竹を曲げた際に節間中空部に曲げ座屈が発生しうることとを別途確認しており、竹稈内に存在する内部応力が、この曲げ座屈による円筒断面の扁平化を防ぐ役割を担っているのではないかと推論を述べている。

第 2 項 樹木の成長応力に関する研究

樹木における成長応力の発生機構については、Munch⁵⁸⁾や Boyd^{59, 60)}、渡辺⁶¹⁻⁶³⁾らの研究によって発展してきたリグニン膨潤説 (Lignin swelling hypothesis) と、Bamber^{64, 65)}によって支持されるセルロース引張説 (Cellulose tension hypothesis) の 2 つが有力な説として存在していた。そのような 2 つの説が存在する中で、奥山⁸⁾は、正常材や圧縮あて材の解放ひずみの測定結果と細胞壁構造のモデルから、細胞の膨圧やリグニンの堆積によってセルロースミクロフィブリルに応力が発生し、それが何らかの拘束力により固定されることで成長応力が蓄積されるという、リグニン膨潤説とセルロース引張説の折衷案を総説内で提案

している。

Sasaki ら⁶⁶⁾は、生材試料を用いて、飽水状態で室温から約 100℃まで昇温した際に、80℃付近で温度に依存しない不可逆な変形が表れることを示しており、それを熱回復と称している。更に、周辺組織から切り離した際に弾性的に現れる変形である解放ひずみが、そのような熱回復に移り変わっていくと仮定すれば、細胞形成過程において形成層で発生する応力と樹幹内に残留している応力の対応について説明が可能であることを示している。しかしながら、細胞壁形成過程において弾性的に発生した変形が、生材を過熱時に発生する変形に移り変わる機構については明確な説明はなされていない。

第 3 章 竹齡の増加に伴う物理的性質の変化

第 1 節 力学的性質の変化

竹齡の増加に伴うモウソウチク材の弾性率の変化に関する報告は第 2 章「既往の研究」でも述べたように多数存在する。しかしながら、それらの研究において研究対象とされているのは、発筍後 1 年から数年が経過した竹稈がほとんどであり、発筍から 1 年未満のものについて短い間隔で竹齡の増加に伴う力学的性質の変化を検討した例は少ない。また、次章以降で検討する様々な竹材構成要素と対応させて考察を行うことを目的として、本節では竹材の力学的性質の測定を行う。

第 1 項 曲げ弾性率

竹が生育している状態を考えた場合、風や雪といった自然現象による外力を受けると考えられ、微小な領域に着目しなければ、そのほとんどは竹稈とそれを構成する竹材を曲げるよう働いていると考えられる。そこで、本研究では測定する力学的性質のひとつとして、曲げ弾性率を採用した。また、竹材の曲げ試験に関して、Nakajima ら⁶⁾は、マダケ材を曲げた際の細胞の変形を観察し、内皮側から負荷した場合には内皮側に存在する柔細胞の内腔がつぶれるように変形するのに対して、外皮側から負荷した場合には柔細胞がせん断変形して偏平になるなど、負荷方向によって細胞の変形様式が異なることを報告している。この報告を受け、本研究における曲げ試験では、内皮側負荷と外皮側負荷の 2 種類の負荷方向で試験を行った。

第 1 目 試料

供試竹稈には、京都府立大学附属鷹峰演習林産の当年生（平成 21 年 4 月 17 日発筍）のモウソウチク（*Phyllostachys pubescens*）の竹稈を、5 月 29 日、6 月

11 日，7 月 9 日，7 月 30 日，8 月 24 日，10 月 2 日に各 1 本ずつ，さらに，1 年生（平成 20 年発筍），4 年生（平成 17 年発筍），9 年生（平成 12 年発筍）の竹稈を，5 月 29 日に各 1 本ずつ採取して用いた。このとき，竹稈の胸高直径がおおよそ 10 cm であり，竹稈ができるだけ通直であるものを選択した。当年生の竹稈も含め，採取した竹稈の稈高は，概ね 16 m 前後であり，その竹林の平均的な稈高とほぼ同じ高さであったことから，既に伸長成長がほぼ完了した竹稈であると考えられる。また，7 月 9 日以降に採取した当年生の竹稈と数年生の竹稈は葉を展開していた。それぞれの竹稈の地際の節間を第 1 節間とし，概ね胸高位置に存在する第 9 節間およびその上下の 2 節間より，本研究の各測定に用いる試料を作製した。

本研究の実験において使用した試験片は，全て以上の竹稈から採取したものであり，以降，本文中では，それぞれの試料を発筍からの経過日数もしくは年数で表記する（例えば，5 月 29 日に採取した当年生の試料は，発筍から 43 日の試料，1 年生の試料は，発筍から 1 年の試料などと表記する）。

曲げ弾性率測定用の試験片は，生材状態の第 9 節間から，以下のように作製した。すなわち，節間の上下端の節および節周辺の湾曲部を切り落とした後，接線方向が約 15 mm の繊維方向試験片をナタで切り出し，外皮および内皮をサンダーで削り取り，直方体形状の試験片を各竹齢につき 10 本ずつ作製した。このとき，サンダーによる内外皮の切削は，試験片形状を直方体にするための最小限に止めた。試験片の切り出し方については図 3-1 も参照のこと。試験片の作成に際し，個体ごとに第 9 節間の長さや稈の厚みが異なったため，試験片の繊維方向および半径方向の寸法は，試験片毎に異なるが，竹齢の増加に伴って増減するような傾向は見らなかった。なお，試験片の半径方向寸法は，概ね 8～10 mm の間に分布した。作成した試験片は，生材状態を維持したまま腐敗しないように低濃度のホルムアルデヒド水溶液中で低温保存するとともに，竹稈の採取から出来る限

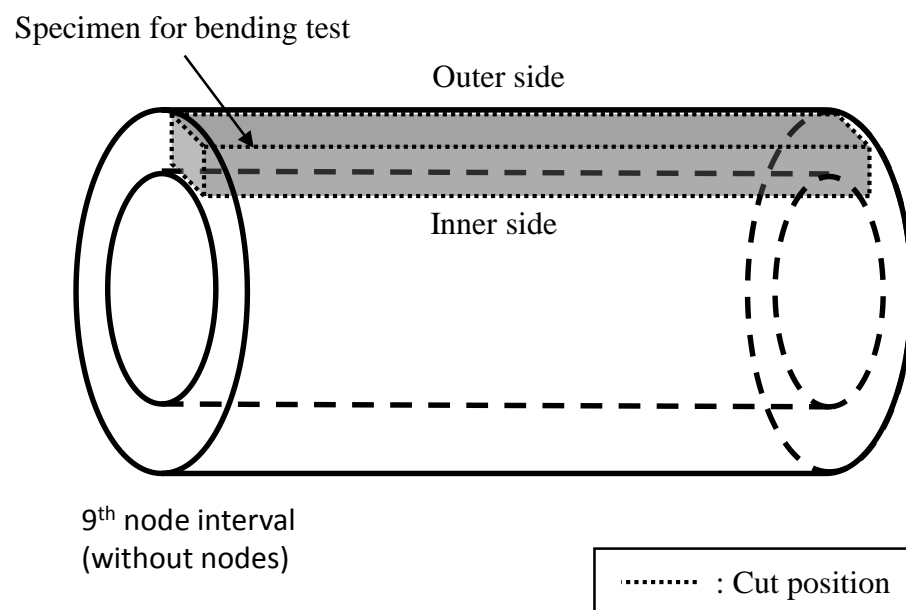


図 3-1 曲げ試験片の切り出し位置

り期間を空けずに測定に用いた。

第 2 目 実験方法

曲げ試験は、万能試験機（島津製作所製オートグラフ）を用い、3 点曲げの中央集中荷重方式、クロスヘッド速度 5 mm/min、板目面負荷で行った。なお、試験片ごとに厚さ（半径方向寸法）が異なるため、スパンはそれぞれの試験片の半径方向寸法の 14 倍の長さとした。先述のように、Nakajima ら⁶⁾は、負荷方向によって繊維細胞と柔細胞の曲げ性能への影響の仕方が異なる可能性を示している。そこで、試験片 10 本のうちの 5 本については内皮側から負荷し、残りについては外皮側から負荷を行った（図 3-2）。以上の実験操作は、試験片の乾燥を防ぐために速やかに行い、測定終了時には、試験片表面に付着した水が消失していないことを確認した。この試験で得られた荷重－たわみ線図と試験片寸法およびスパンから、曲げ弾性率を算出した。

第 3 目 結果と考察

曲げ弾性率の測定結果を図 3-3 に示す。内皮側負荷、外皮側負荷ともに、竹齢の増加に伴い曲げ弾性率が増加した。特に発筍後 43 日から 84 日までの約 40 日間で著しく増加し、それ以降の期間では 9 年までに徐々増加したが、内皮側負荷では発筍後 169 日から 1 年までの約 200 日間の間で再び大きな増加が認められた。このような、竹齢の増加に伴う竹材の弾性率の増加は、例えば、野村³⁾により、当年生から 12 年生までの期間で認められており、大内⁴⁾も、1 年生から 7 年生の期間で同様の結果を示すなど、多数の報告があり、本結果もそれらと同様の結果であった。

内皮側負荷と外皮側負荷で比較すると、本実験に用いた竹齢の範囲の全域にわたって外皮側負荷での弾性率が高かった。Nakajima ら⁶⁾は、マダケ材を曲げた

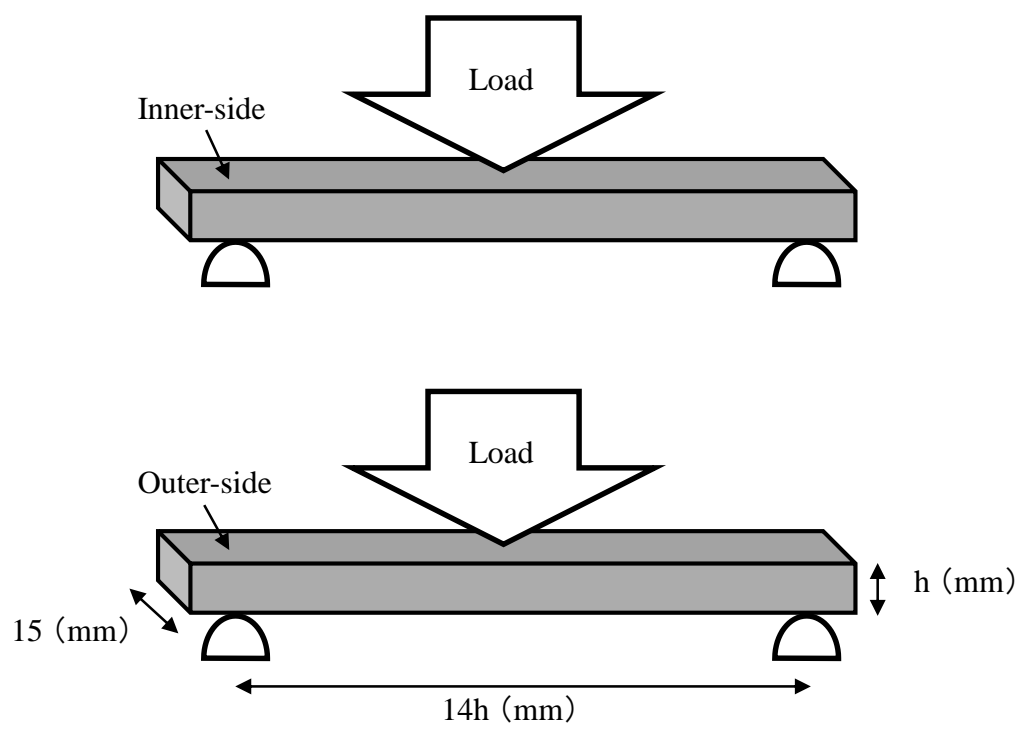


図 3-2 曲げ試験の模式図

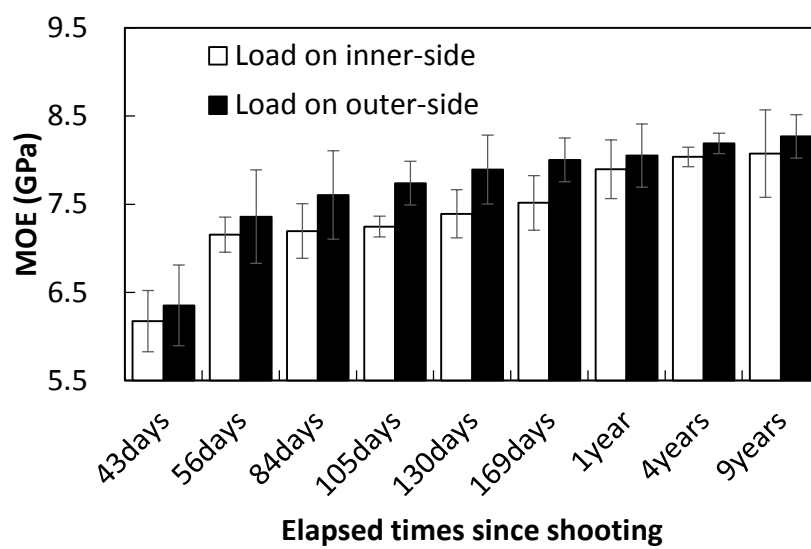


図 3-3 各竹齡ごとの曲げ弾性率
(エラーバーは 95%信頼区間)

際の細胞の変形を観察し、内皮側から負荷した場合には内皮側に存在する柔細胞が顕著に圧縮変形するのに対して、外皮側から負荷した場合には柔細胞がせん断変形し、軸方向に引っ張られたような形状になることを報告している。中馬ら⁶⁷⁾や井口ら⁶⁸⁾は、モウソウチクを用いて力学試験を行い、試験片に占める維管束鞘の割合から複合則を用いて繊維細胞と柔細胞それぞれの引張弾性率や動的曲げ弾性率を算出し、柔細胞の弾性率が繊維細胞に比べて著しく低いことを報告している。竹材は、内皮側に柔細胞が、外皮側に繊維細胞が多く存在する傾斜材料であり、曲げ変形の際の中立軸は外皮側に寄ることによって内皮側での負荷が大きくなる。つまり、内皮側負荷時には、細胞内腔が大きく、また、変形が容易な柔細胞が圧縮されるような負荷が大きくなることによって曲げ変形が容易になり、それに対して外皮側負荷時には、柔細胞の細胞壁が軸方向に引っ張られるような負荷がなされることで、内皮側負荷時の曲げ弾性率が比較的小さくなったと考えられる。

第 2 項 動的粘弾性

本研究では、第 4 章 第 2 節 第 4 項「動的粘弾性の温度依存性からの検討」において、竹材を構成する成分の質を評価するために動的粘弾性の温度依存性を測定している。その中で得られた室温（25℃）における動的弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）および損失正接（ $\tan\delta$ ）の値を力学的性質の値として本節でまとめて示す。本章の第 1 節で述べたように、自然界には竹稈を曲げるような作用をもたらす要因が多く存在するが、そのような作用が働いた場合、竹稈内の微小部に負荷がかかることから、微小な試験片を用いて力学的性質を抑えることは、竹稈の折損を防ぎ生存するという竹自身の目的に対する材質の寄与を考えるうえで意味のあることである。

第 1 目 試料

供試竹稈には、本章の第 1 節と同じ竹稈に加えて、発筍から 37 日が経過した京都府立大学附属鷹峰演習林産のモウソウチク（*Phyllostachys pubescens*）の竹稈を採取し用いた。発筍年月日については、第 1 節の竹稈と同様である。

動的粘弾性測定用試験片は、第 9 節間より、以下の通り作製した。竹稈の外皮側から 25 mm（接線方向）×2～3 mm（放射方向）×1 mm（繊維方向）の寸法で、内皮側からは、30 mm（接線方向）×2～3 mm（放射方向）×1 mm（繊維方向）の寸法で作製した。内皮側、外皮側とは、稈壁の木口断面の半径方向寸法を三等分したうちの内皮側と外皮側の範囲を意味する（図 3-4）。また、各竹齢の内皮側から採取した試験片どうし、もしくは外皮側から採取した試験片どうしを比較したときに、試験片の内に含まれる維管束の割合に大きな差が出ないように目視で確認した。作製後の各試験片は、生材状態を維持したまま腐敗しないように冷水中に保存するとともに、竹稈の採取から出来るだけ期間を空けずに測定に供した。

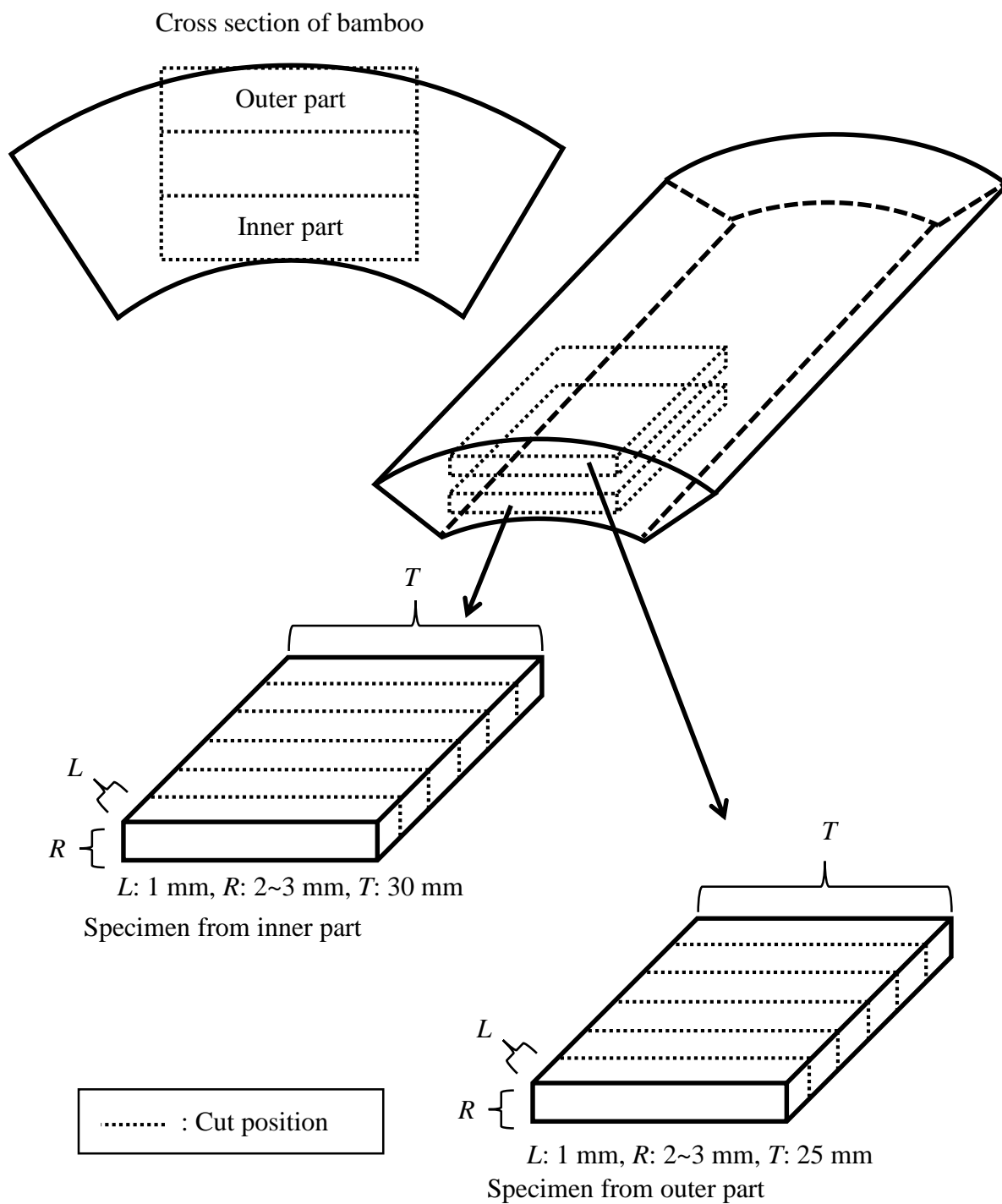


図 3-4 動的粘弾性測定用試験片の切り出し位置

第 2 目 実験方法

測定には、動的粘弾性測定装置（セイコーインスツルメンツ株式会社製 DMS6100）を用い、引張振動により、昇温過程（昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）で行った。負荷方向は、接線方向とし、スパン長は 10mm、測定温度範囲は $5\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、測定周波数は 0.5Hz とした。過去の検討により、生材状態からの 1 度目の昇温過程では、成長応力の回復や、熱水に可溶な抽出成分の溶脱によって、2 度目以降の昇温過程とは異なる測定結果が得られるという報告が存在する^{66, 69)}。したがって、それらの影響を除するために、動的粘弾性の測定を行う前に試験片を十数分間煮沸した後、全試験片とも同様の冷却速度で冷却してから測定に供した。

第 3 目 結果と考察

25°C における、動的弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') および損失正接 ($\tan\delta$) の測定結果を図 3-5 に示す。全体的な傾向としては、 E' と E'' は竹齢の増加とともに増加し、 $\tan\delta$ については発筍後 36 日から 84 日の期間に低下し、その後は大きな変化はみられなかった。 E' と E'' についてより詳細にみれば、内皮側においては、発筍後 130 日から 169 日の期間で顕著に増加しており、外皮側においては発筍後 56 日から 84 日の期間および 4 年から 9 年の期間で顕著に増加している。このように内皮側と外皮側で動的粘弾性的性質が大きく変化する時期が異なる原因は、組織構造や成分の変化と関連があると考えられる。

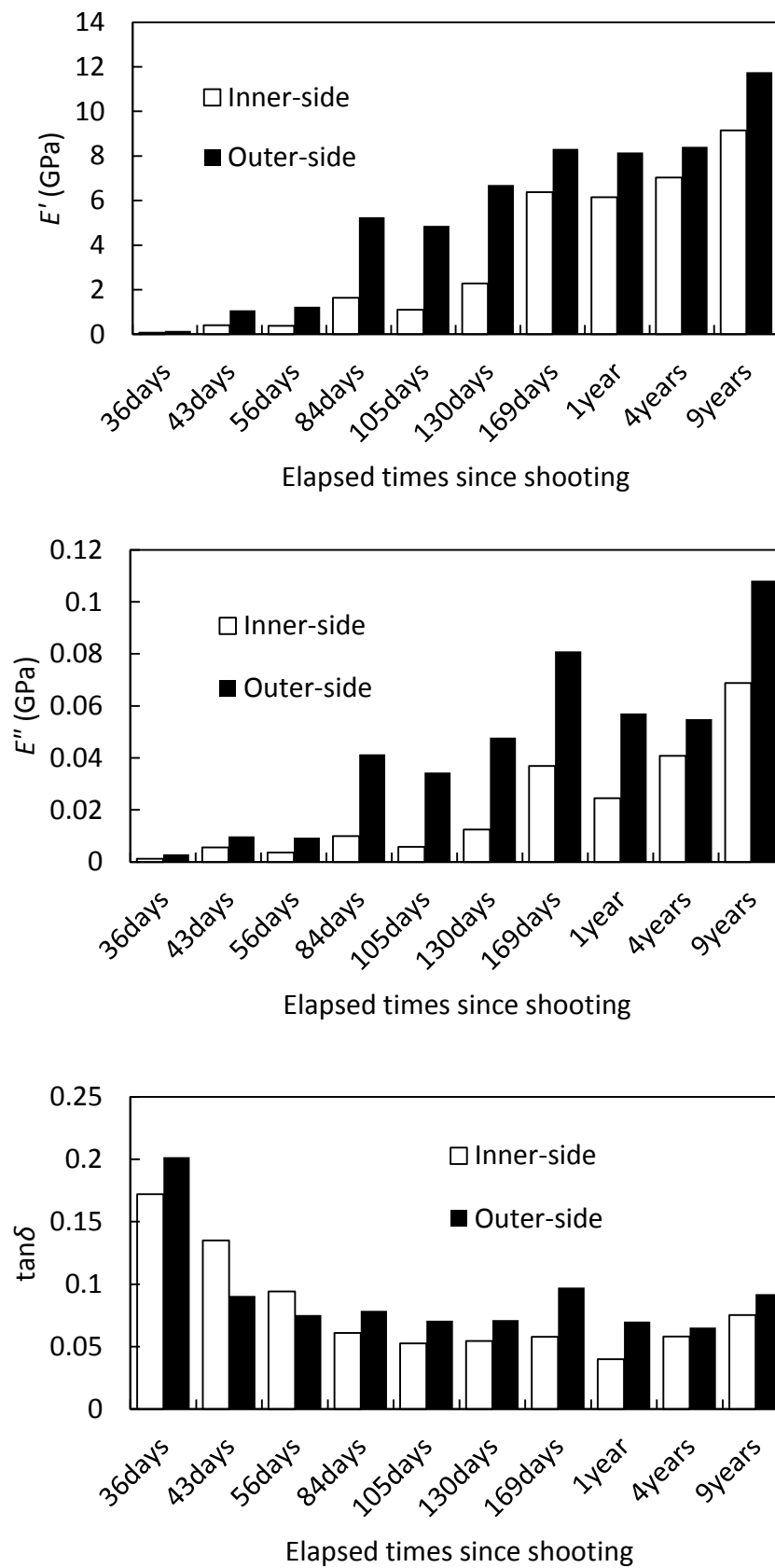


図 3-5 各竹齡ごとの動的粘弾性的性質

第 2 節 残留応力解放時の変形量の変化

樹木においては、成長の過程で材内に発生する成長応力や、成長応力が解放された際に発生する寸法変化について様々な検討が行われており、細胞壁構成成分の堆積と関連付けて成長応力の発生機構について議論が行われていることは、第 2 章「既往の研究」において示した通りであり⁸⁻¹⁰⁾、樹木の成長応力の蓄積には細胞壁構成成分の堆積が関与していると考えられている^{8, 58-66)}。また、細胞壁の形成後にも応力の変化が観測されていることから、竹材においても、成長応力に関して検討を行うことで、竹材内での変化に関して知見の獲得が期待される。

細胞壁形成過程で材内のある部位に残留している応力は、細胞壁形成過程で発生しようとした変形が、その部位の周辺組織によって固定されることで発生している弾性的な応力と、周辺組織から解放された後に、湿潤状態で熱を加えることで解放される応力の二種類として材内に残留し、それらは総称して残留応力や、成長過程で発生することから成長応力と呼ばれている。本節では、この応力が解放された時にあらわれる材の変形について検討する。

第 1 項 解放ひずみ

細胞壁が形成される過程で発生した応力により発生する変形は、周囲の材により固定されることで残留応力として材内に貯蔵され、伐採や製材されるときに周囲の材が切り取られることで、応力が解放され、変形としてあらわれる。このような様式で現れるひずみは通称「解放ひずみ」と呼ばれており、竹稈を対象とした研究も少数であるが報告が存在する^{3, 57)}。

本節の内容は、引用文献 57 において Kiryu らが行った検討に、本研究で扱った竹齢の竹稈での測定結果を加えたものである。

第 1 目 試料

曲げ弾性率や動的粘弾性の試験片を採取する前の竹稈を用い、第 9 節間の上下に 2 節間以上が残った状態で実験に供した。測定は、各竹稈を採取したその日のうちに生材状態で行った。

第 2 目 実験方法

竹稈の表面の汚れを、エタノールを染み込ませたキムワイプでふき取った後、第 9 節間の中央部の、稈を挟んで 2 か所に瞬間接着剤を用いて繊維方向および接線方向にひずみゲージを貼り付けた。その後、ひずみゲージを貼り付けた位置から、繊維方向にそれぞれ 5 cm 離れた箇所で上下の節をノコギリで切断し、その際に解放されたひずみを測定した。ひずみゲージの貼り付け位置や方向、節の切断箇所については図 3-6 に示した通りである。

第 3 目 結果と考察

図 3-7 に各竹稈の稈を挟んだ 2 か所で測定された解放ひずみの値の平均値を示す。本論文内では、伸び変形をした場合のひずみを正の値で、縮み変形をした場合のひずみを負の値で表している。すべての竹齢において、繊維方向の縮みに対して接線方向の縮みが大きく、これは、Kiryu ら⁵⁷⁾の報告や野村³⁾の報告と同様の結果であり、節間の中空部を風船のように膨らませるような応力が発生していたと考えられている。この結果から、Kiryu ら⁵⁷⁾は、竹稈内の応力は節間中空部に曲げ座屈が発生する際の円筒断面形状の扁平化に対抗するように働き、竹稈が折れにくいよう作用していると考察している。また、発筍後 43 日から 169 日が経過するまでの期間における解放ひずみの変化についても、Kiryu ら⁵⁷⁾の既往の報告とほぼ同様の結果が得られており、発筍後 43 日から 169 日の間に接線方向において発生するひずみの絶対値が減少し、繊維方向においては、やや減

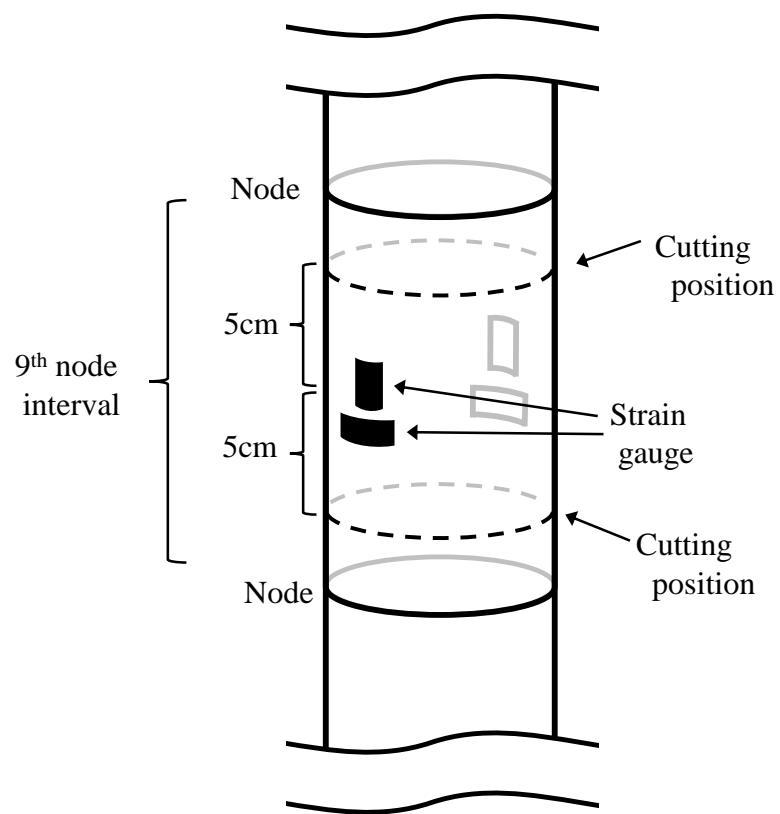


図 3-6 解放ひずみ測定の様式図

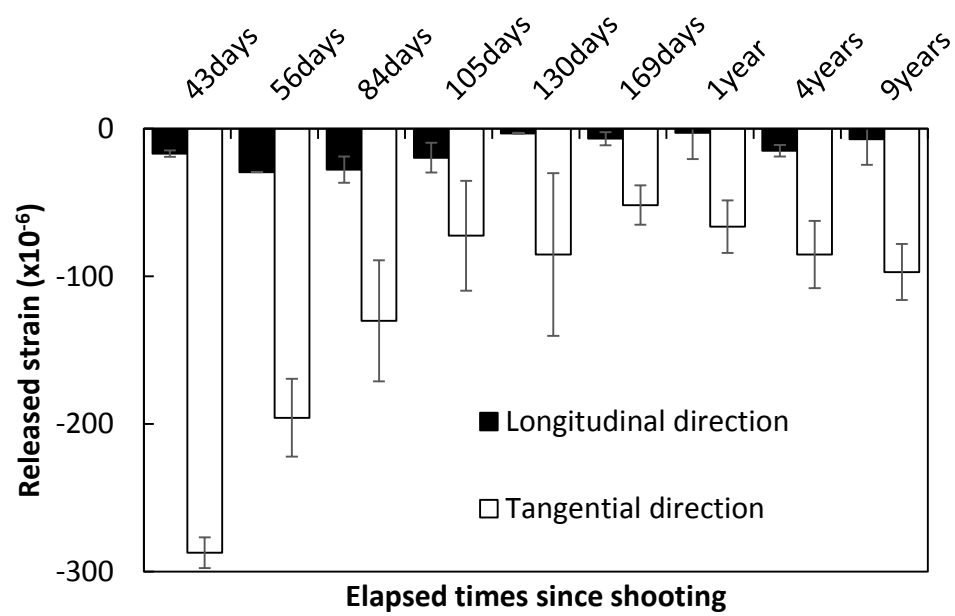


図 3-7 各竹齡ごとの解放ひずみ
(エラーバーは 95%信頼区間)

少傾向とも判断できるが明確な傾向は認められなかった。

第 2 項 熱回復ひずみ

細胞壁が形成される過程で発生した成長応力により材内に発生していた弾性的な変形は、時間経過と共に、熱を与えることで解放される塑性的な変形として残留するようになると言われており⁷⁰⁾、この塑性的な残留応力が、生材を加熱することで解放される際に発生する寸法変化を、熱回復⁶⁶⁾や湿熱回復⁷¹⁾と呼んでいる。

第 1 目 試料

曲げ弾性率や動的粘弾性の測定に用いたものと同じ竹稈の第 9 節間より、熱回復測定用試験片を以下の通り作製した。竹稈の内皮側および外皮側から、繊維方向試験片として、20 mm（繊維方向）×1 mm（放射方向）×2.5 mm（接線方向）の寸法で、接線方向試験片として、2.5 mm（繊維方向）×1 mm（放射方向）×20 mm（接線方向）の寸法で作製した。内皮側、外皮側とは、稈壁の木口断面の半径方向寸法を三等分したうちの内皮側と外皮側の範囲を意味する。試験の採取位置と試験片寸法については、図 3-8 も参照のこと。また、各竹齢の内皮側から採取した試験片どうし、もしくは外皮側から採取した試験片どうしを比較したときに、試験片の内に含まれる維管束の割合が同程度になるように目視で確認した。作製後の各試験片は、生材状態を維持したまま腐敗しないように冷水中に保存するとともに、竹稈の採取から出来るだけ期間を空けずに測定に供した。

第 2 目 実験方法

測定には、熱機械試験機（TMA-6100、セイコーインスツルメンツ株式会社製）を用い、水中で測定を行った。温度スケジュールは 30℃→95℃（25 分保持）→30℃（25 分保持）→95℃（25 分保持）とし、昇降温速度は 1℃/min で昇降温させたときの変位を各方向につき 3 つの試験片にて測定した。その後、各時間において

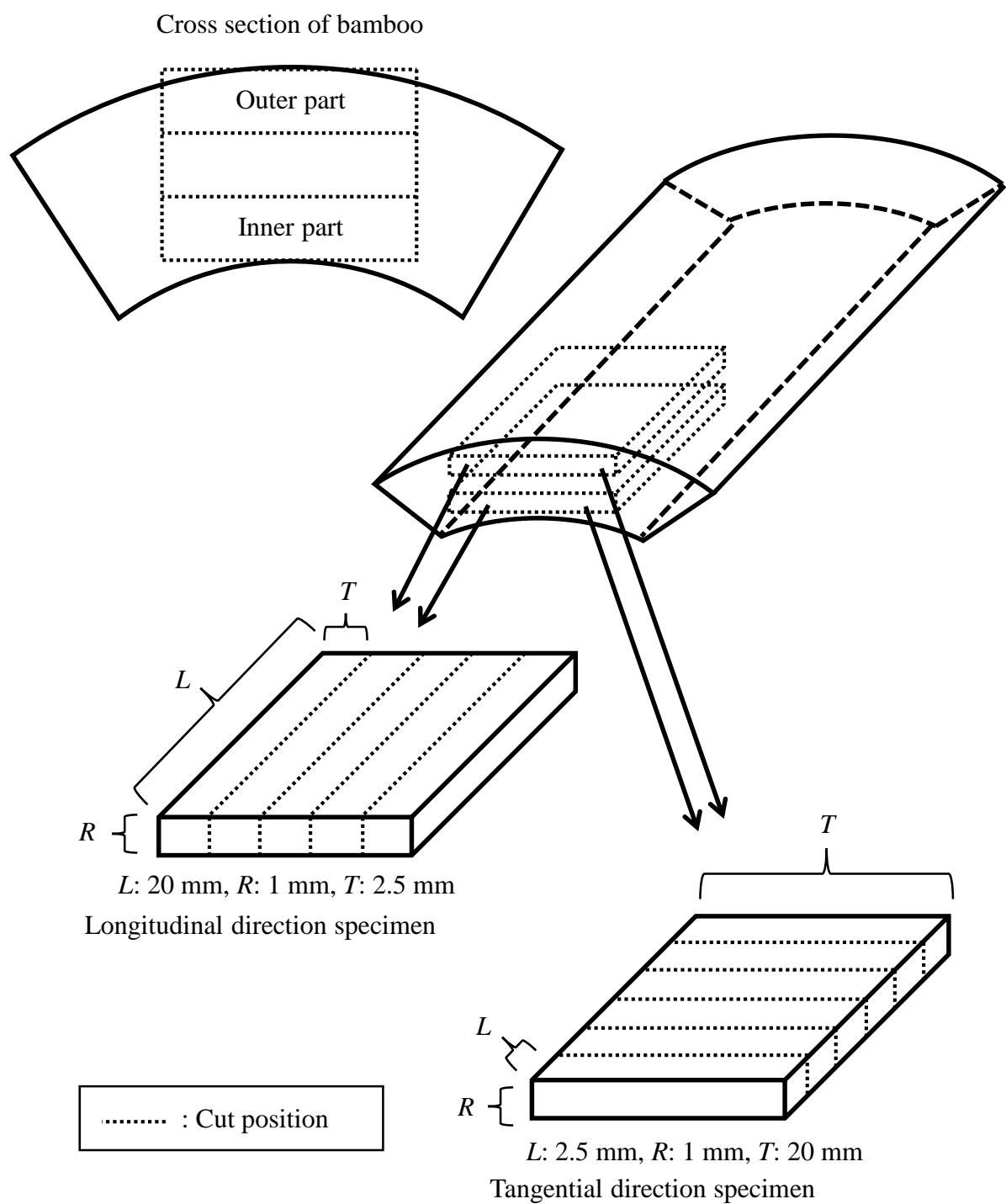


図 3-8 熱回復測定用試験片の切り出し位置

測定された変位を，試験開始時のチャック間距離で除することで，時間-ひずみ線図を得た。

第 3 目 結果と考察

図 3-9 には，熱回復試験において得られた結果の中から，発筍後 130 日が経過した試料の接線方向の測定結果を代表的な時間-ひずみ線図および時間-温度線図として示す。温度が 70℃付近に達すると伸び変形が観測され，その後の降温時には縮み変形が観測されるが，温度が 40℃付近まで低下しても昇温前の 40℃時点の寸法には戻らず，変形が残存し，降温後の二度目の昇温過程では，一度目の昇温時に現れたような顕著な伸び変形は発生せず，一度目の昇温後の降温時に生じた縮み変形と同程度の伸び変形が発生したのみであった。つまり，一度目の昇温過程では，温度に不可逆な，Sasaki ら⁶⁶⁾がいうところの熱回復による寸法の増加と，熱膨張による寸法の増加が発生しており，二度目の昇温過程では，熱膨張による寸法の増加のみが発生していると考えられる。そこで，降温後の最低温度(T_{ac})におけるひずみの値($\epsilon_{T_{ac}}$)を一度目の昇温過程における同一温度(T_{bh})におけるひずみの値($\epsilon_{T_{bh}}$)から差し引くことで，熱回復時に発生したひずみを算出した(図 3-9 参照)。

図 3-10 は，各試料において熱回復時に発生したひずみの大きさであり，正の値は伸び変形を，負の値は縮み変形を表す。繊維方向の寸法変化については，竹齢と共に値が増減するような傾向は認められなかった。接線方向については，内皮側で発筍後 43 日から 84 日までの期間で，外皮側では発筍後 43 日から 56 日までの期間で熱回復時の縮み変形の大きさが増大した。その後，内皮側では発筍後 84 日から 9 年までの期間で，外皮側では発筍後 130 日から 4 年までの期間で，熱回復時の変形は縮み変形から徐々に伸び変形に移り変わり，その後，竹齢の増加に伴い伸び変形の大きさが増大した。

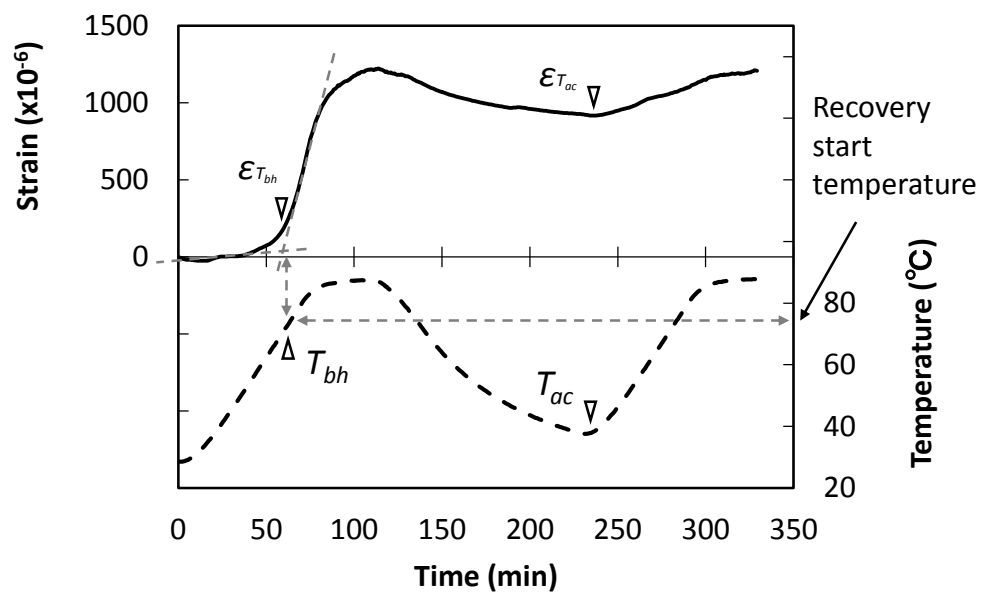


図 3-9 時間-熱回復ひずみおよび温度曲線からの各変数の読み取り方

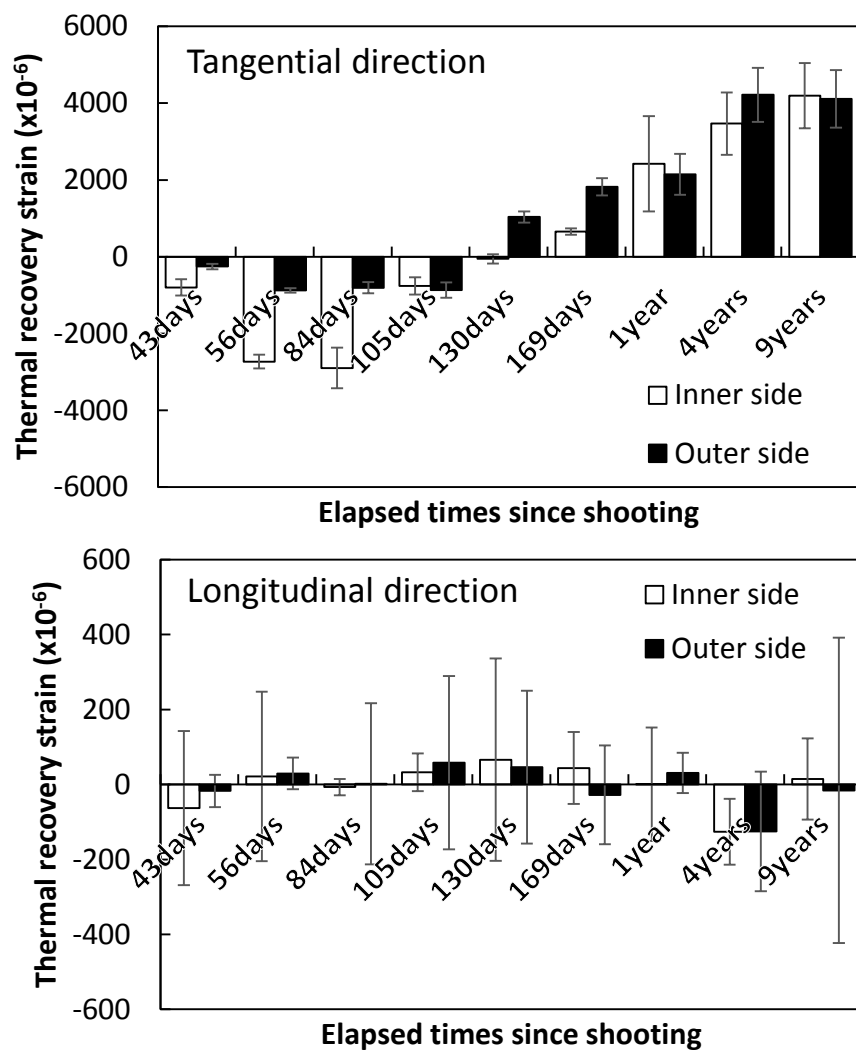


図 3-10 各竹齡ごとの熱回復ひずみ
(エラーバーは 95%信頼区間)

第 3 節 要約

本節では、竹齡の増加に伴う室温での力学的性質の変化と残留応力解放時に発生する変形について検討を行った。

力学的性質については、一般的に知られているように、竹齡の増加に伴って、曲げ弾性率や動的弾性率 E' が増加することが示された。また、比較的報告例が少ない結果として、損失弾性率 E'' が増加すること、発筍後 84 日までの期間において損失正接 $\tan\delta$ が低下することなどが明らかになった。また、その増加の程度についてみてみると、曲げ弾性率が比較的若い段階で顕著に増加するのに対して、動的弾性率や損失弾性率の値は広い竹齡の範囲において増加することが示された。動的粘弾性には密度が影響するのはもちろん、測定方向が接線方向であったことから、細胞壁や細胞間層のマトリクス構造が大きく影響すると考えられるため、非晶性構成成分の変化が、実験に供した竹齡の範囲において終始変化し続けている可能性が示された。

このような、力学的性質と構成成分に関する更なる考察は、第 4 章 第 2 節 第 4 項「動的粘弾性の温度依存性からの検討」および第 5 章「総合考察」の項で述べる。

残留応力に関しては、木材での研究で確認されていた結果と同様に、竹材においても熱回復ひずみが竹齡と共に増減することが確認された。しかしながら、解放ひずみと熱回復ひずみの対応をみてみると、木材において言われているような、解放ひずみとしてあらわれる弾性的な残留応力が減少し、熱回復ひずみとしてあらわれる塑性的な残留応力が増加する、という単純な移り変わりではなかった。特に、解放ひずみについては、単純に弾性率の増加による変形の減少とも捉えられる結果であった。それに対して、熱回復ひずみについては、竹齡の増加とともに一度、負の方向に増大してから、正の方向に増大するという特殊な推移が観測されており、弾性率の増加にのみ依存しているものではないと考えられる。

樹木において解放ひずみを測定する際には、表皮や形成層と共に分化中のゲル状の細胞を除去するのが常法⁷²⁾となっており、この時にリグニンがあまり堆積していない柔らかい細胞も分化中の細胞とともに取り除かれている可能性が高い。それに対して、今回行った実験では、分化中の細胞や成分堆積が完了していない細胞は取り除く操作は行っていない。第4章 第2節 第1項「主要構成成分の含有割合」にて詳細を示すが、測定対象とした竹稈のうち、比較的若い竹稈には、リグニンの堆積過程の細胞も含まれていると考えて間違いない。これは、つまり、成分の堆積が完了していないことが明確な木質植物細胞を含む材において、内部応力に関する検討が行われた新規の結果が得られたとともに、竹材の解放ひずみや熱回復に対しても、木材で考えられているのと同様に、成分が影響を及ぼした可能性が示唆されたということである。

以上のような、解放ひずみや熱回復ひずみの変化と竹材構成要素の変化の関係については、第5章「総合考察」の項で更に詳細に述べる。

第4章 細胞壁実質の量とその構成成分の変化

第1節 細胞壁実質量の変化

第1項 容積密度

材料の密度が弾性率や強度などの力学的性質に大きく影響する因子であることは、広く知られている。本研究においては、生物としての竹の生存戦略に関わる要因を明らかにしたいという意図から、力学試験等の実験は出来る限り生材状態で行っているため、それらの結果に対応させるために、生材状態での体積に対する乾燥重量の値である容積密度を測定した。

第1目 試料・測定方法

曲げ弾性率の測定後の試験片から、各竹齢につき比較的体積の大きい1本を選択し、105℃送風乾燥機内での恒量を測定し、その重量を生材時の寸法で除すことによって容積密度を算出した。

第2目 結果と考察

容積密度の測定結果を、図4-1に示す。竹齢の増加と共に、容積密度の値も増加することが明らかとなった。

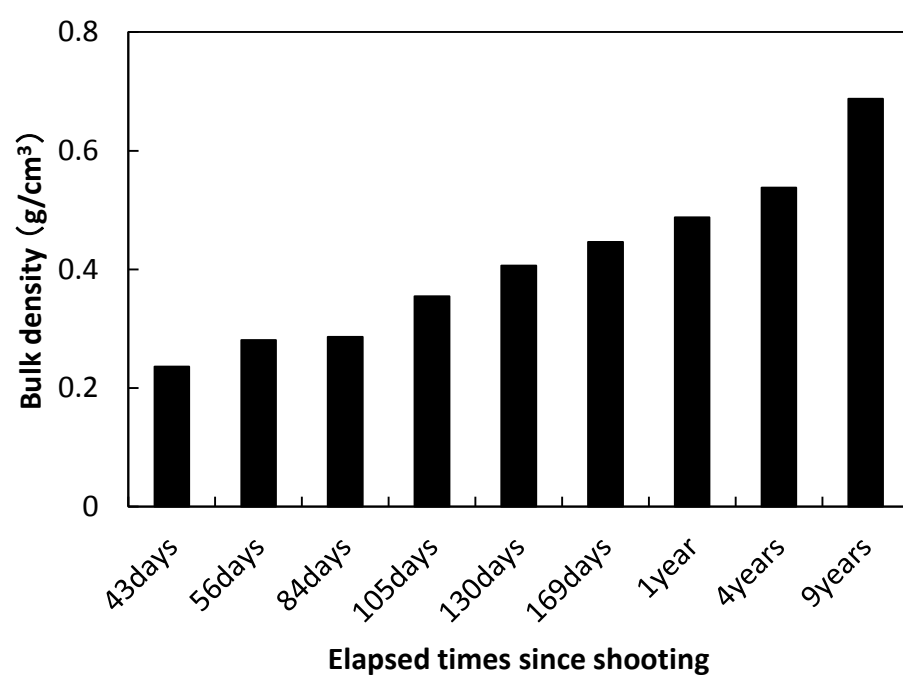


図 4-1 各竹齡ごとの容積密度

第 2 項 内・外皮側の細胞壁厚と壁率

上記の容積密度は、竹材全体の平均的な構成要素のパラメータであるが、第 1 章 緒言や第 3 章 第 1 節 第 1 項「曲げ弾性率」の項で述べたように、柔細胞と繊維細胞で、また、それらの細胞が内皮側に存在するのか、外皮側に存在するのかによって、曲げ性能への寄与の仕方が異なる可能性が Nakajima らによって示唆されている⁶⁾。これを受けて、本節では、内皮側、外皮側、柔細胞、繊維細胞をそれぞれ区別した細胞壁実質の量の因子として、細胞壁厚と細胞壁率を測定した。

第 1 目 試料

曲げ弾性率や動的粘弾性の測定に用いたものと同じ竹稈から試験片を採取した。細胞壁厚および細胞壁率測定のための木口面観察用薄切片は、第 9 節間中央部から、以下のように作成した。すなわち、稈壁の木口断面の半径方向寸法を三等分したうちの内皮側と外皮側それぞれから、剃刀を用いて、径が概ね 3 mm の薄切片を切り出した。それらは、生材状態を維持したまま測定に用いた。

第 2 目 実験方法

内皮側および外皮側の切片をそれぞれ顕微鏡で観察し、平均的な形状を持つ維管束を 3 つずつ選び出し、維管束とその周辺に存在する柔組織が映るようにデジタル写真を撮影した。細胞壁厚および細胞壁率の測定には、画像解析ソフト Image-J を用いた。

細胞壁厚については、隣接する 2 つの柔細胞もしくは 2 つの繊維細胞の、細胞壁と内腔の境界面間の距離（細胞壁 2 枚分の厚さ）を測定し、その半分の値をそれぞれ柔細胞と繊維細胞の細胞壁厚とした。距離の測定は、1 つの維管束内および柔組織内で 10 箇所ずつ測定箇所を選択し、各竹齢で計 30 箇所ずつ行った。

細胞壁率の測定は以下のように行った。デジタル写真をトリミングし、柔組織のみ、もしくは維管束鞘のみを含むデジタル写真を得た。その後、細胞内腔および細胞間隙を赤色で、それ以外の細胞壁実質部を白色で塗りつぶした。そうして得られた二色の画像全体の面積に対する白色部分の面積の割合を細胞壁率とした。

上記の繊維細胞の細胞壁厚および細胞壁率の測定は、師部の維管束鞘を対象として行った。また、維管束の中心側と外側で細胞壁の肥厚の時期が異なることが明らかとなっていることから²³⁾、細胞壁厚の測定では測定箇所が維管束鞘内に偏りなく分布するように注意し、細胞壁率の測定ではトリミング後の画像内に維管束の中心側から外側までの繊維細胞が含まれるように注意した。

第3目 結果と考察

細胞壁厚の測定結果を図4-2に示す。竹齡が小さい段階では、柔細胞と繊維細胞の双方において、内皮側と外皮側の差は小さかったが、竹齡が大きくなると、柔細胞では外皮側、内皮側の順で細胞壁の肥厚が進み、最終的には外皮側に比べて内皮側で細胞壁が厚くなること、また、繊維細胞では内皮側に比べて外皮側での細胞壁の肥厚が顕著であることが、明らかとなった。

細胞壁率の測定結果を図4-3に示す。柔組織では、若年時においては内皮側と外皮側の差が大きいが、発筍から169日経過した以降はその差が小さくなり、発筍後169日から1年の期間で顕著な増大が認められた。維管束では、内・外皮側の差は、本研究の期間において総じて小さく、発筍後43日から56日の期間に顕著に増大し、その後、発筍から1年までの間に徐々に増大していた。

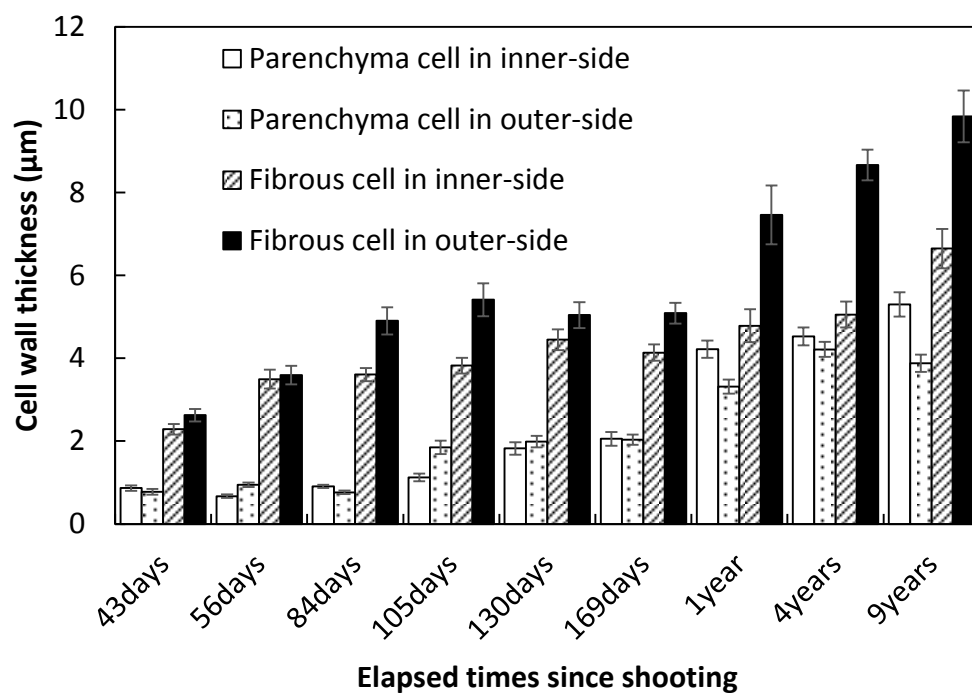


図 4-2 各竹齡ごとの細胞壁の厚さ

(エラーバーは 95%信頼区間)

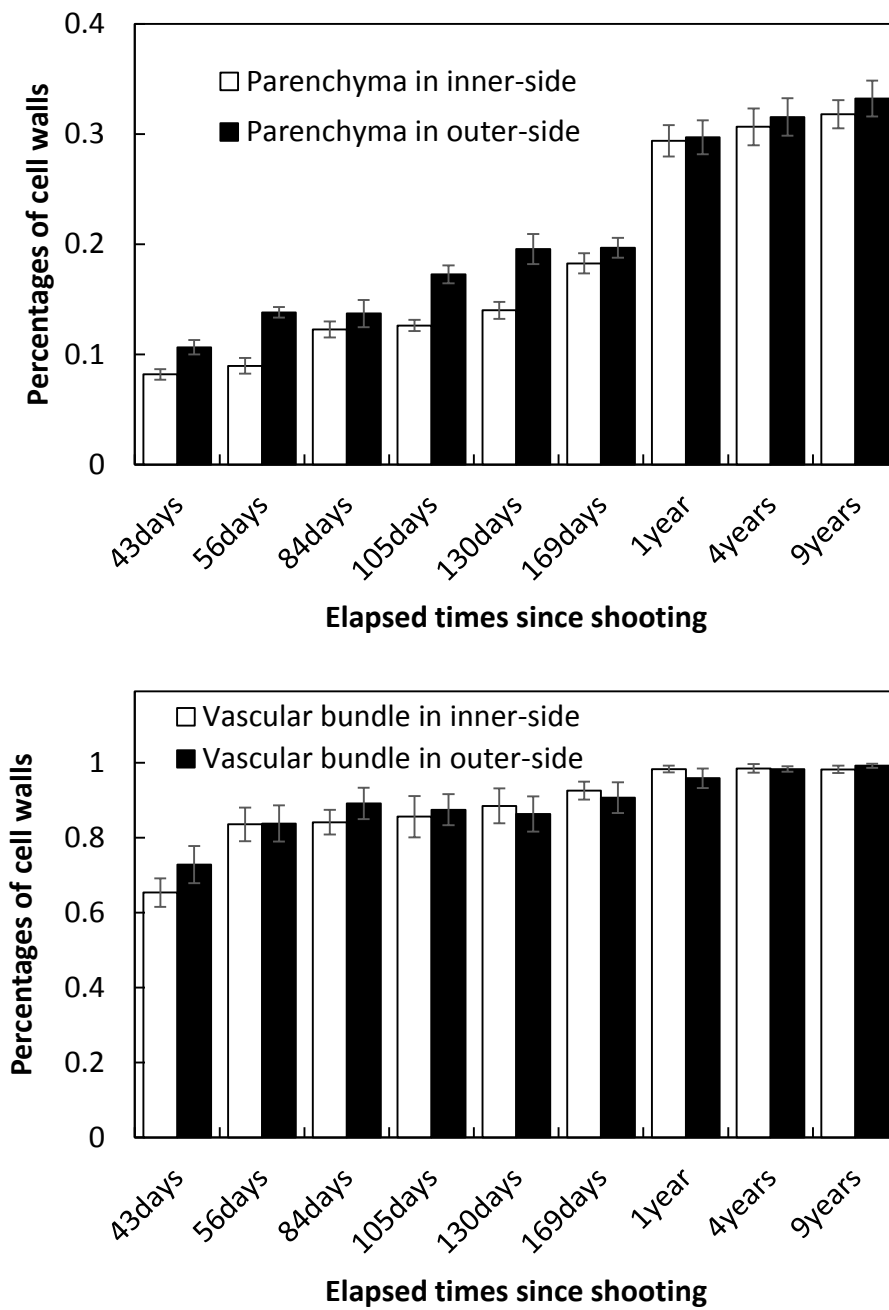


図 4-3 各竹齡ごとの細胞壁率
(エラーバーは 95%信頼区間)

第 2 節 構成成分の変化

第 1 項 主要構成成分の含有割合

木材や竹材の細胞壁を構成する主要な成分としては、セルロースやヘミセルロース、リグニンが挙げられる。樹種によって含有率に多少の差はあるが、針葉樹、広葉樹、竹ともにその細胞壁がほぼこれらの成分から構成される点は同様である^{73, 74)}。これらの成分と物性の関係については、これまでに多数の研究例が存在する⁵⁰⁻⁵⁶⁾。また、竹に特徴的な事項として、若年時に多量の低分子糖類が含まれることがあり、それらは抽出成分として定量される⁷⁵⁾。

第 1 目 試料

曲げ弾性率や動的粘弾性の測定に用いたのと同じ竹稈から試験片を採取した。第 7, 8, 10 および 11 節間の竹材をウイリーミルで粉砕し、ふるいを用いて粒径 180~250 μm に分離した竹粉を用いた。ホロセルロースおよびクラソンリグニン測定用の竹粉は、エタノール・ベンゼン (1:2) で 8 時間ソックスレー抽出を行い脱脂した。

第 2 目 実験方法

主要構成成分の定量分析は、日本木材学会・化学編編集委員会編「木材科学実験書 II. 化学編⁷⁶⁾」および中野準三著「リグニンの化学—基礎と応用— 増補改訂版⁷⁷⁾」に記載された方法に従って行った。

1. 温水抽出物の測定

105°C 送風乾燥により全乾状態とした竹粉約 2g を量り取って蒸留水 100 ml に加え、3 時間煮沸処理した。試料を温水で濾過洗浄した後、恒量になるまで 105°C 乾燥させ、処理前後の重量減少分を温水抽出物量とした。

2. α -セルロースおよびヘミセルロースの測定

脱脂竹粉約 2.5 g を量り取って、蒸留水 150 ml 中に加え、亜塩素酸ナトリウム 1.0 g, 氷酢酸 0.2 ml を加え、70~80℃の湯浴中で攪拌しながら 1 時間加熱した。その後、1 時間毎に亜塩素酸ナトリウム 1.0 g, 氷酢酸 0.2 ml を加え、湯浴中で攪拌する処理を 4 回繰り返した。この操作により得られた白色残渣を、冷水およびアセトンで濾過洗浄した後、恒量になるまで 105℃乾燥させた後に重量を測定し、全乾ホロセルロールを得た。

上記の操作で得た全乾ホロセルロース約 1 g を量り取り、17.5%水酸化ナトリウム水溶液を加えて試料を均一に湿潤させてから 4 分間放置した後、ガラス棒で試料を押しつぶした。17.5%水酸化ナトリウム水溶液を加えてから 30 分後、ガラス棒で攪拌しながら蒸留水を 25 ml 加え、1 分間攪拌した。その 5 分後に濾過、続けて濾液を用いて再濾過した後、ガラス棒で圧搾しながら蒸留水で濾過洗浄した。洗浄した残渣に 10%酢酸 40 ml を注ぎ、5 分間放置し、蒸留水 1 l で洗浄した。その後、恒量になるまで 105℃乾燥させた後の重量を α -セルロース量とし、処理前後の重量減少分をヘミセルロース量とした。

3. クラーソンリグニンの測定

脱脂竹粉約 0.5 g を量り取り、72%硫酸 7.5 ml を加えて十分攪拌し、約 20℃の湯浴中に 4 時間放置した後、蒸留水 280 ml とともに三角フラスコに移し、リービッヒ冷却管を取りつけ、ホットプレートで 4 時間加熱還流し、炭水化物を加水分解した。その後、内容物を熱水で濾過洗浄した後、恒量になるまで 105℃乾燥させた後の重量をクラーソンリグニン量とした。

4. 酸可溶性リグニンの測定

クラーソンリグニンの測定の際に得た加水分解後の濾液を吸光度が 0.3~0.7 の範囲になるように希釈し、280 nm 付近の最大吸収波長の吸光度を測定し、次

式により酸可溶性リグニン量を算出した。

$$\text{式 4-1 : } AL(\%) = \frac{DV(As - Ab)}{aW} \times 100$$

ここで、 AL ：酸可溶性リグニン量（％）， D ：濾液の希釈倍率， V ：濾液量（l）， As ：希釈後の濾液の吸光度， Ab ：ブランクの吸光度， a ：リグニンの吸光係数（l/g/cm）， W ：試料の重量（g）である。

第 3 目 結果と考察

成分分析の結果を表 4-1 に示す。発筍後 36 日から 84 日の期間で、クラーソンリグニンの割合が増加するとともに、温水抽出成分および酸可溶性リグニンの割合が減少し、その後、各成分の比はほぼ一定となった。クラーソンリグニンと酸可溶性リグニンの和をリグニンの全量とすると、リグニンの割合は発筍後 36 日から 84 日の期間で増加した。クラーソンリグニンは、比較的高分子のリグニンであり、酸可溶性リグニンは、比較的低分子のリグニンであると考えられることから、発筍後 36 日から 84 日の期間においては、リグニンの堆積と高分子化が同時に進むことが示された。

図 4-4 に、本章の第 1 節 第 1 項で測定した各竹齢の容積密度に、その竹齢における各成分の割合を乗じることで単位生材体積当たりの各成分量（容積密度の内訳に相当する値）を算出した結果を示した。ただし、発筍後 37 日の試料に関しては、容積密度の測定を行っていないため図 4-4 にデータを記載していない。図から、竹齢の増加と共に各成分の量が増えていることは明らかである。ただし、酸可溶性リグニンの量については発筍後 43 日から 4 年までの期間でほぼ変化はないが、9 年のもので増加している。リグニンの堆積の過程は、先に低分子のも

表 4-1 各竹齡ごとの各成分の含有割合

Times since shooting	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Klason lignin (%)	Acid-soluble lignin (%)	Hot-water extractives (%)
36 days	43.25	27.53	6.28	8.76	23.28
43 days	51.81	23.77	12.92	8.22	10.38
56 days	47.38	28.47	17.51	7.25	8.00
84 days	47.32	23.67	23.65	6.09	6.56
105 days	50.35	21.73	23.28	6.15	6.62
130 days	51.96	20.55	24.50	6.28	7.09
169 days	45.32	23.79	25.52	5.63	8.07
1 year	45.95	25.93	26.84	4.85	8.93
4 years	42.40	25.62	24.37	5.13	8.33
9 years	44.30	27.30	25.60	5.58	8.21

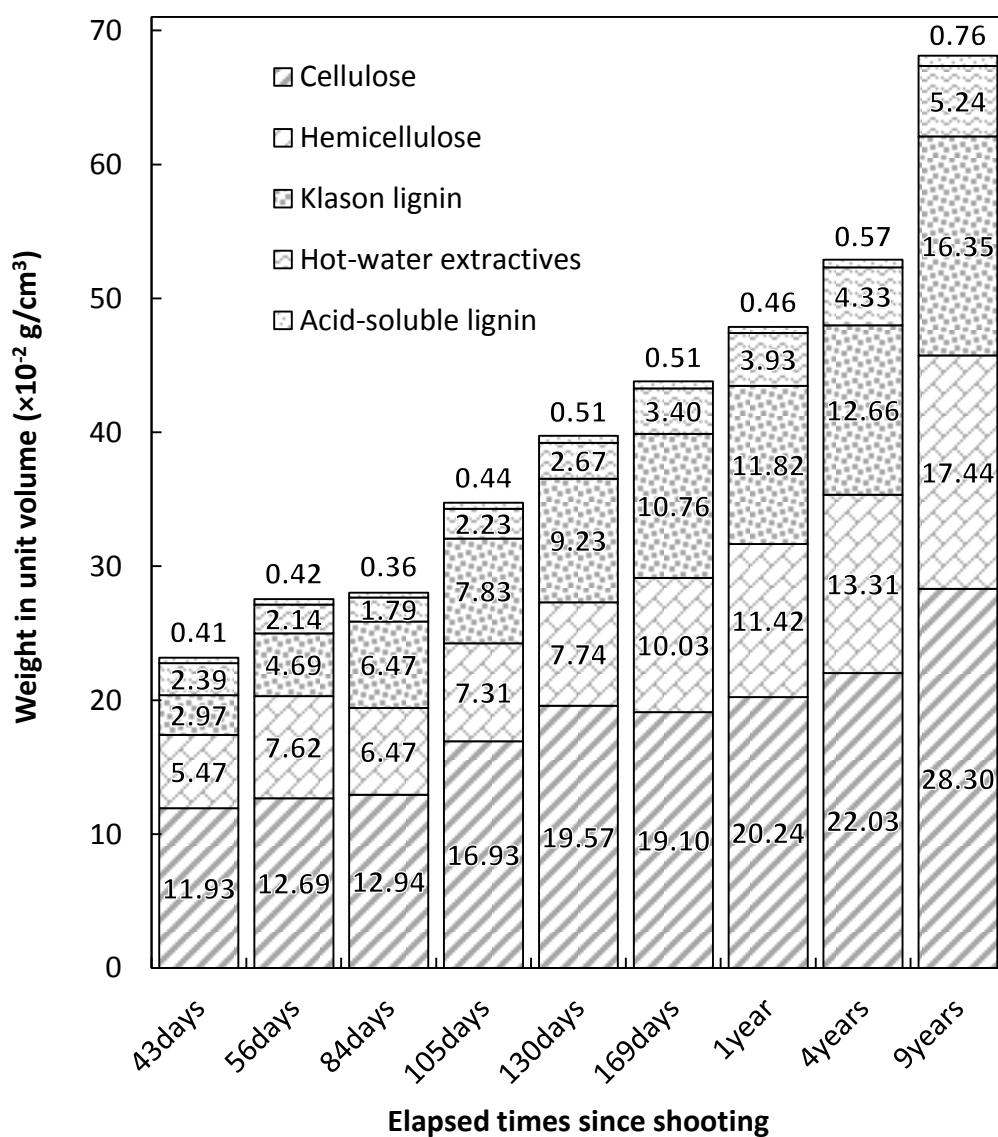


図 4-4 各竹齡ごとの単位生材体積に占める各成分の乾燥重量

のが作られ、後に高分子化していくだろうということが表 4-1 から予想できる。発筍後 84 日が経過した以降は、成分比はほぼ一定であり、各成分が全体的に増えていることがわかるが、発筍後 9 年が経過した竹稈では、その過程において、低分子のリグニンは合成されるがリグニンの高分子化が進まなくなった、もしくは、リグニンの低分子化が進行した可能性がある。

第 2 項 結晶性構成成分

木材や竹材に含まれる結晶性構成成分は、結晶性セルロースである。分子構造などの詳細については他の書籍に譲る⁷⁸⁾が、結晶化度と木材の力学的性質との関係⁵⁰⁻⁵²⁾や、ミクロフィブリル傾角 (Micro Fibril Angle: MFA) と含水率変化に伴う材の収縮挙動の関係^{79, 80)}、MFA と力学的性質の関係^{81, 82)}などについては数多くの検討がなされており、結晶性構成成分と木材の物性との間には密接な関係があることが広く知られている。一方、竹の成長過程における結晶性構成成分に関する研究報告もいくつか存在し^{3, 42, 49)}、本研究で用いたような若年のモウソウチクを用いた報告としては、Toba ら¹⁹⁾による結晶化度と MFA に関する詳細な報告が存在する。しかしながら、結晶子寸法や格子面間距離といったそれ以外の情報については、未解明な部分も多い。そこで、本項では、X 線回折法^{83, 84)}を用いて得られた結晶性構成成分に関する情報をまとめた。

第 1 目 試料

曲げ弾性率や動的粘弾性の測定に用いたものと同じ竹稈の第 9 節間から、以下に示したように X 線回折法用試験片を作製した。まず、外皮をベルトサンダーで削り取り、竹稈の外皮側から 20 mm (繊維方向) × 1 mm (放射方向) × 18 mm (接線方向) の寸法で、木口断面を目視で確認し各竹齢の試験片中の繊維の割合が出来るだけ一定になるように作成した。外皮側とは、稈壁の木口断面の半径方向寸法を三等分したうちの外皮側の範囲である。

第 2 目 実験方法

結晶子寸法 ($L_{hkl}=200$)、格子面間距離 ($d_{hkl}=200$)、MFA、そして、結晶化度を測定した。測定には、X 線回折装置 (RINT-Ultimo II (株)リガク製) を用い、日本木材学会・物理・工学編編集委員会編「木材科学実験書 I. 物理・工学編⁸⁵⁾」

に従って各数値の算出を行った。実験に用いる X 線の波長は、0.154 nm (X 線源は Cu-K α , 照射強度は 30 kV, 30 mA) とし, 結晶子寸法, 格子面間距離および結晶化度の測定は反射法で, MFA の測定は対称透過法で行った (図 4-5)。反射法では, 発散スリットの幅は 1 mm, 受光スリットおよび散乱スリットは解放とした。また, 走査速度は 6°/min とし, 5.0°~40°の範囲で X 線回折強度スペクトルを得た。対照透過法では, X 線のビーム径は 4.55 mm とした。また, 試験片の回転角 φ の範囲を -180~180°とし, その回転速度は 72°/min, その時の X 線に対する試験片の傾斜角は 34.7°とした。反射, 対照透過の両測定法において, X 線は, 接線断面に照射した。

X 線回折強度スペクトルの測定結果から, 結晶子寸法を式 4-2 (Scherrer の式) から, 格子面間隔を式 4-3 (Bragg の式から導出した式) から, MFA を式 4-4 から, 結晶化度を式 4-5 から算出した⁸⁵⁻⁸⁷⁾。ただし, MFA の算出については, 「 $\varphi=0\sim90$ 」の区間ではなく, 「 $\varphi=0\sim (f_{(\varphi)} \text{ が } 0 \text{ のときの } \varphi=\varphi_0)$ 」までの区間で積分した。以下の各式中の値については, 図 4-5 および図 4-6 も参照のこと。

$$\text{式 4-2 : } L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

ここで, L_{hkl} : 結晶子の寸法 (m), K : 定数 (今回は半価幅を用いたので 0.9 とした), λ : 実験に用いた X 線の波長 ($=1.54 \times 10^{-10}$ m), $\beta_{1/2}$: 半価幅, θ : 回折強度がピーク時の θ である。

$$\text{式 4-3 : } d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

ここで, d_{hkl} : 格子面間隔 (m), λ : 実験に用いた X 線の波長 ($=1.54 \times 10^{-10}$ m), $n: 1$ (定数), θ : 回折強度がピーク時の θ である。

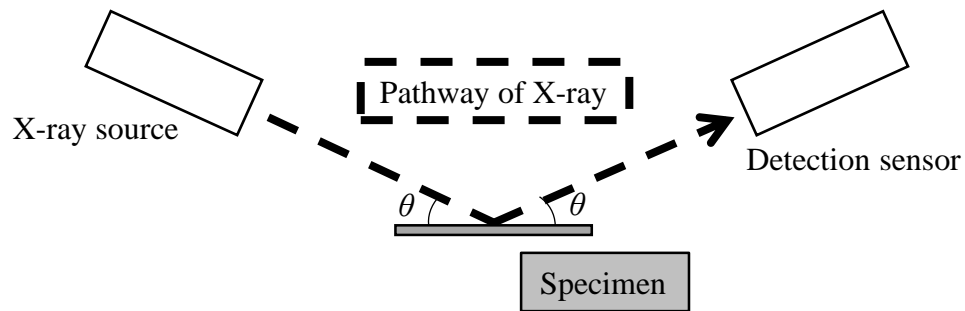


Fig. 4-5a Schema of reflection method.

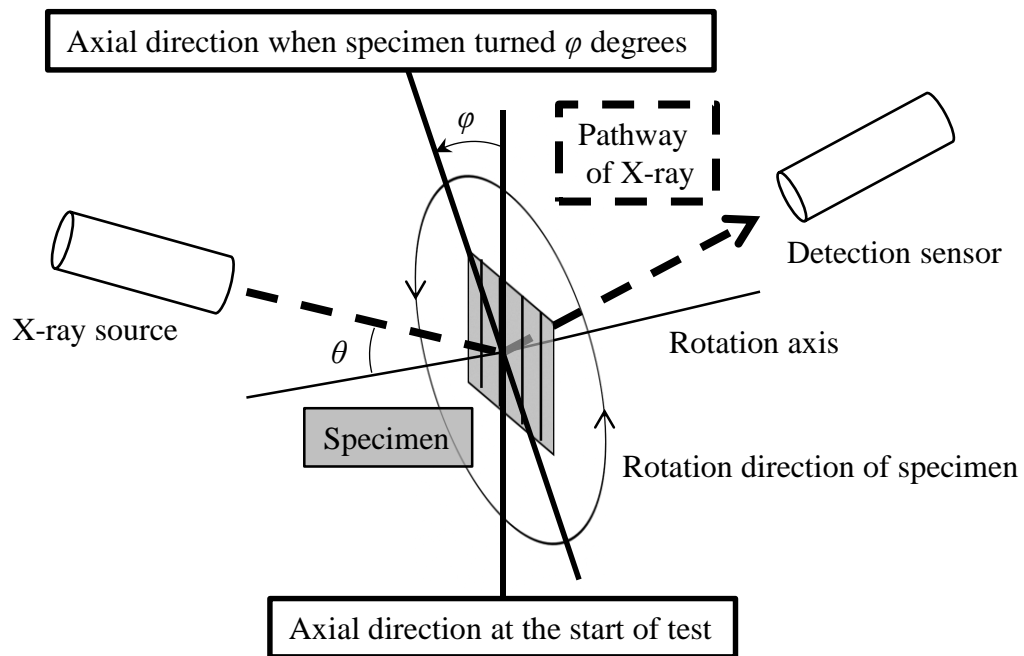


Fig. 4-5b Schema of transmission method.

図 4-5 X 線回折実験の模式図

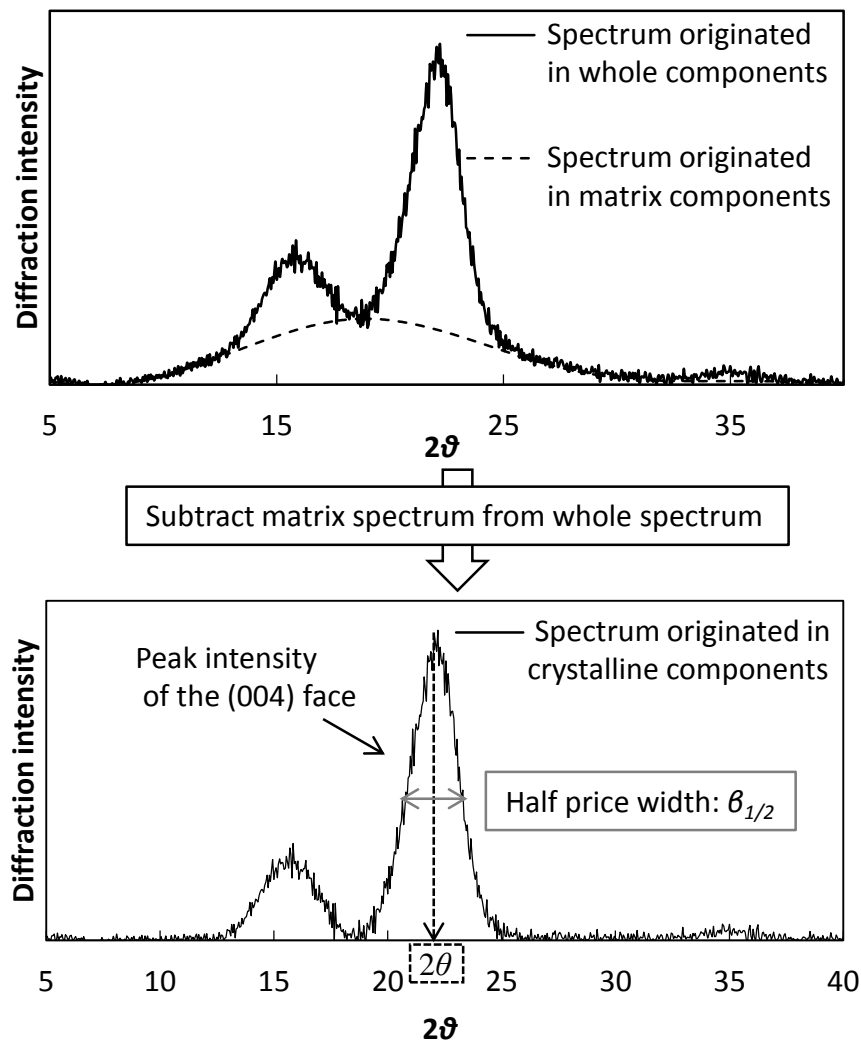


Fig. 4-6a For derivation the crystal size and the lattice spacing.

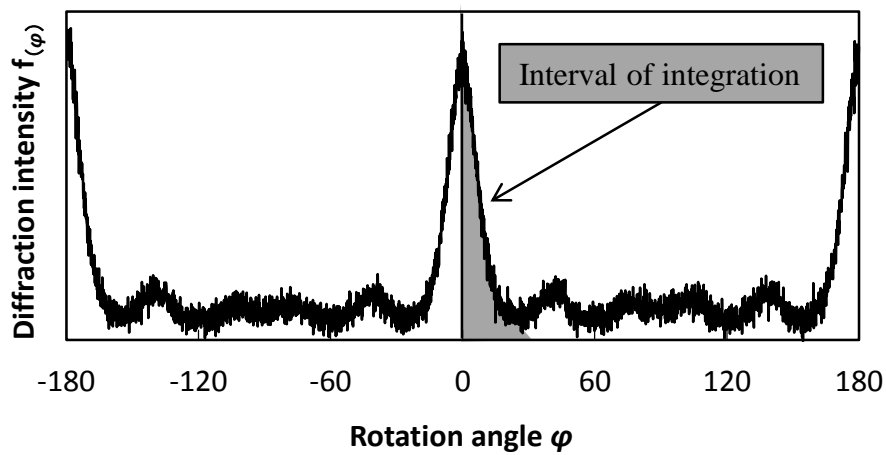


Fig. 4-6b For derivation the MFA.

図 4-6 X 線回折強度曲線からの各変数の読み取り方

$$\text{式 4-4 : } \varphi_{mfa} = \frac{\int_0^{\varphi_0} \varphi f(\varphi) d\varphi}{\int_0^{\varphi_0} f(\varphi) d\varphi}$$

ここで、 φ_{mfa} ：平均マイクロフィブリル傾角（MFA）である。

$$\text{式 4-5 : } Cr = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \text{ (\%)}$$

ここで、 Cr は相対結晶化度、 I_c は結晶構造に由来する回折強度曲線と $y=0$ で囲まれた範囲の面積、 I_a は非晶構造に由来する回折強度曲線と $y=0$ で囲まれた範囲の面積である。

第 3 目 結果と考察

表 4-2 に、各竹齢の竹材の結晶子寸法、格子面間距離、マイクロフィブリル傾角（MFA）および相対結晶化度を示す。結晶子寸法および格子面間距離は、樹木で報告されている値とほぼ同様であり^{88, 89)}、竹のマイクロフィブリルの結晶自体の構造は木材と大差ないことが示された。また、MFA や結晶化度については、成竹における既往の研究結果^{3, 19, 90)} とほぼ同様の値であった。

ただし、結晶化度の値の絶対値は Toba らによって示された値¹⁹⁾ と比較して、10%程度小さい値となっている。これは、結晶化度を算出するのに Toba らが用いた方法が、回折強度スペクトルのピーク高さを参照する Seagal 法⁹¹⁾ であるのに対して、本報告で用いた方法が面積法⁸⁷⁾ である点に由来すると考えられる。実際、Toba らは、別の論文⁹²⁾ にて、両方法で木材の結晶化度を算出し、Seagal 法で算出される結晶化度の値が、面積法で算出される値に比べて 10%程度大きいことを示している。

また、結晶性構成要素の質を表すどの値も竹齢と共に増減する傾向はなく、本

表 4-2 各竹齡ごとの結晶性構成要素の測定値

Times since shooting	Crystal size (nm)	Lattice spacing (nm)	Micro fibril angle (°)	Crystallinity (%)
43 days	3.2	0.403	5.33	52.13
56 days	3.3	0.403	4.36	53.01
84 days	3.3	0.402	5.09	54.88
105 days	3.3	0.402	5.50	55.04
130 days	3.2	0.403	4.80	49.93
169 days	3.2	0.403	5.04	51.61
1 year	3.3	0.403	5.10	55.49
4 years	3.3	0.403	4.94	53.61
9 years	3.2	0.403	5.04	52.63

研究の期間において、竹材中の結晶性成分の構造やその配列には大きな変化はないことが示された。

本節の第 1 項において、成分の量が竹齢と共に増加することは既に示されている。竹を構成する細胞の内、繊維細胞はミクロフィブリル傾角が小さい厚い壁層と、ミクロフィブリル傾角が大きい薄い壁層が交互に重なる壁層構造を持ち²⁷⁾、²⁸⁾、柔細胞はややミクロフィブリルが軸方向に配向しながら網目状に存在する壁層が複数層重なった壁層構造を持っている²³⁾、⁴²⁾。また、竹の細胞壁の厚さが竹齢と共に増加することもすでに第 4 章 第 1 節 第 2 項「内・外皮側の細胞壁厚と壁率」において示されており、竹の細胞壁の壁層数と壁厚の間に相関関係があるとの報告もある²³⁾ことから、本研究での竹齢の増加期間において、壁層数が増加していると考えられる。その中で、ミクロフィブリル傾角をはじめとした、結晶性構成要素の質にほぼ変化がみられなかったことから、形成される結晶性構成要素は、竹齢によってほとんど変わらないことが明らかになった。ただし、各壁層の厚さについては、不明である。

第 3 項 赤外分光法を用いた検討

赤外域の長い波長をもつ光は、分子の官能基中の結合を振動させることで吸収されるが、その官能基を形成する原子の種類や振動の様式によって、吸収される波長が異なる。この性質を利用して、ある物質において赤外光の吸収や反射のスペクトルを得ることで、その物質が持つ官能基の種類を特定し、吸収ピークの高さなどの情報から官能基の存在比などを分析するのが、赤外分光法である⁹³⁾。また、ある波数の赤外光を吸収する官能基を形成する原子が、他の官能基と水素結合を形成した場合、水素結合によって官能基中の結合が引き伸ばされることで結合強度が低下し、吸収する波数が低波数側に移動することもよく知られており、この現象は赤方偏移（Red-shift）と呼ばれている^{94, 95)}。

木材に関する研究では、Saito⁹⁶⁾ は、木材を繊維方向に引張変形させたときに、セルロースおよびヘミセルロースの C_4-O-C_1 の伸縮に由来するとされている 1160 cm^{-1} 付近に現れる吸収ピークが、低波数側に移動し、引張変形の大きさとピークの移動に相関があることを示している。これは、木材が引張変形した際に、木材構成分子の官能基のうち、特に軸方向に配列している結晶性セルロースの C_4-O-C_1 結合が引き伸ばされた状態、つまり、引張変形していない状態と比較して結合力が弱い状態になり、結果として小さなエネルギーで結合が振動するようになったためであると考えられる。赤外吸収スペクトルの吸収ピークの移動に関しては、「木質の形成（海青社）⁹⁷⁾」にも紹介されており、ある官能基が他の官能基と水素結合を成した場合、官能基を形成する結合の強度が弱くなることで、吸収波数が低波数側に移動するとされている。このような原理を利用して、本項では、赤外分光測定により得られる各官能基の吸収ピーク位置の変化から、竹の成長に伴う構成成分分子の存在状態に関して検討を行った。

第 1 目 試料

曲げ弾性率や動的粘弾性の測定に用いたものと同じ竹稈の第 9 節間から、以下に示したように赤外分光分析用の試料を作製した。内皮および外皮が付着したままの飽水状態の竹材の繊維-放射方向断面から、スライディングマイクロームを用いて厚さ約 30 μm の薄切片を作製し、室温で表面の水滴がなくなるまで乾燥させた後に 5 酸化 2 リンを入れたデシケータ内で更に乾燥させ、試験に供した。測定後、各試料の含水率を全乾法で求めたところ、試料の含水率は 1~2% であった。

第 2 目 実験方法

赤外吸収スペクトルの測定には、顕微赤外分光光度計（Nicolet 6700 FT-IR, Nicolet 6700 Continuum）を用いた。赤外線照射範囲は 0.5 mm（繊維方向） \times 0.3 mm（放射方向）とし、不整中心柱の中で最も外皮側に存在する柔細胞もしくは繊維細胞のみが入るように顕微鏡で観察しながら照射位置を調節した。照射する赤外線の波数の範囲は 1100-1800 cm^{-1} 、分解能は 4 cm^{-1} とし、積算回数は 20 回で透過吸収スペクトルを得た。測定位置や範囲については図 4-7 も参照のこと。

第 3 目 結果と考察

図 4-8 に柔細胞のスペクトルを、図 4-9 に繊維細胞のスペクトルを示す。以下の議論において、各吸収ピークがどの成分の官能基に由来するかについては、片岡⁹⁸⁾の報告を参考にした。

柔細胞と繊維細胞に共通した顕著な変化としては、1425 cm^{-1} および 1470 cm^{-1} 付近のヘミセルロースやリグニンの官能基に由来するピークが発筈後 43 日から 105 日にかけて明瞭になるとともに、繊維細胞においては、発筈後 169 日から 9 年にかけて 1470 cm^{-1} 付近のピークが低波数側に広がり、やや不明瞭になった。また、1510 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 付近のリグニンの官能基に由来するピークは、

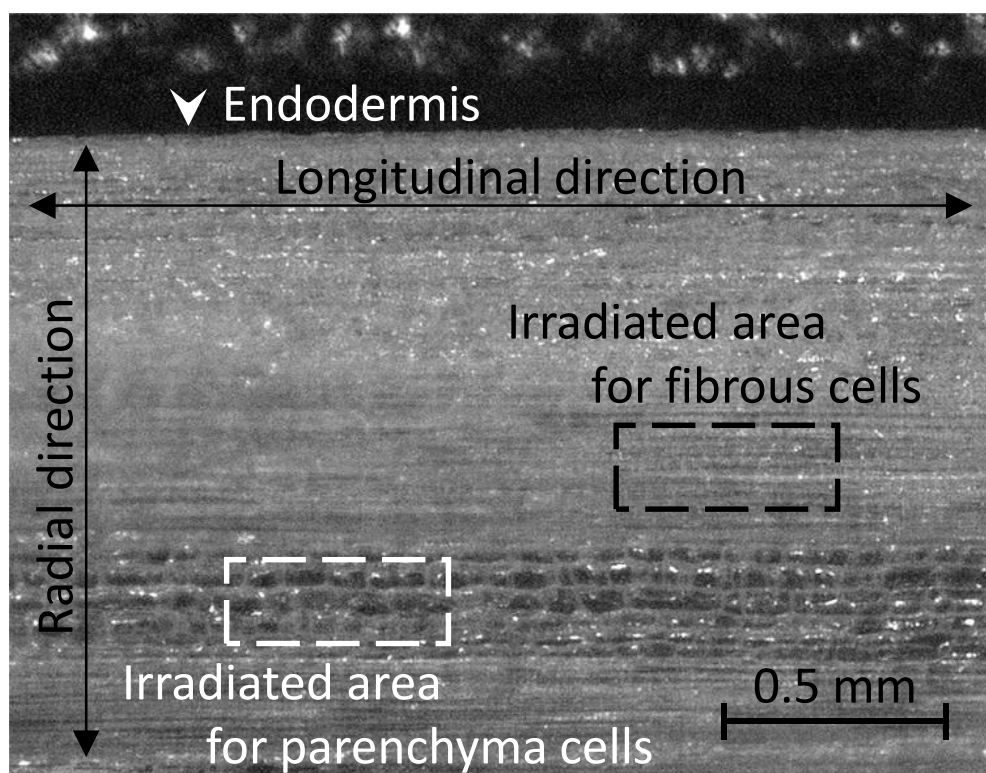


図 4-7 顕微赤外分光法における赤外線照射範囲および照射位置

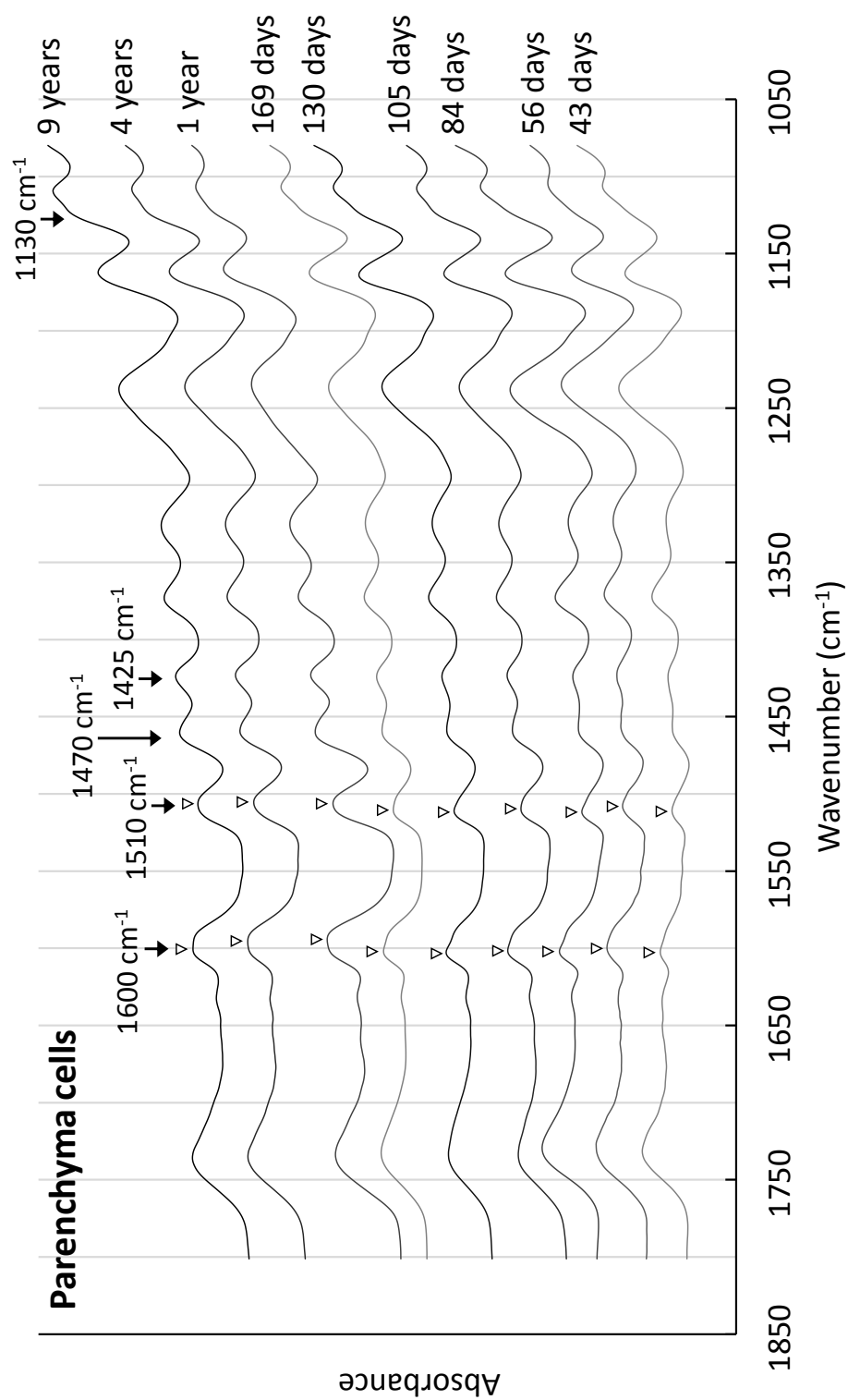


図 4-8 各竹齡ごとの柔細胞の赤外吸収スペクトル

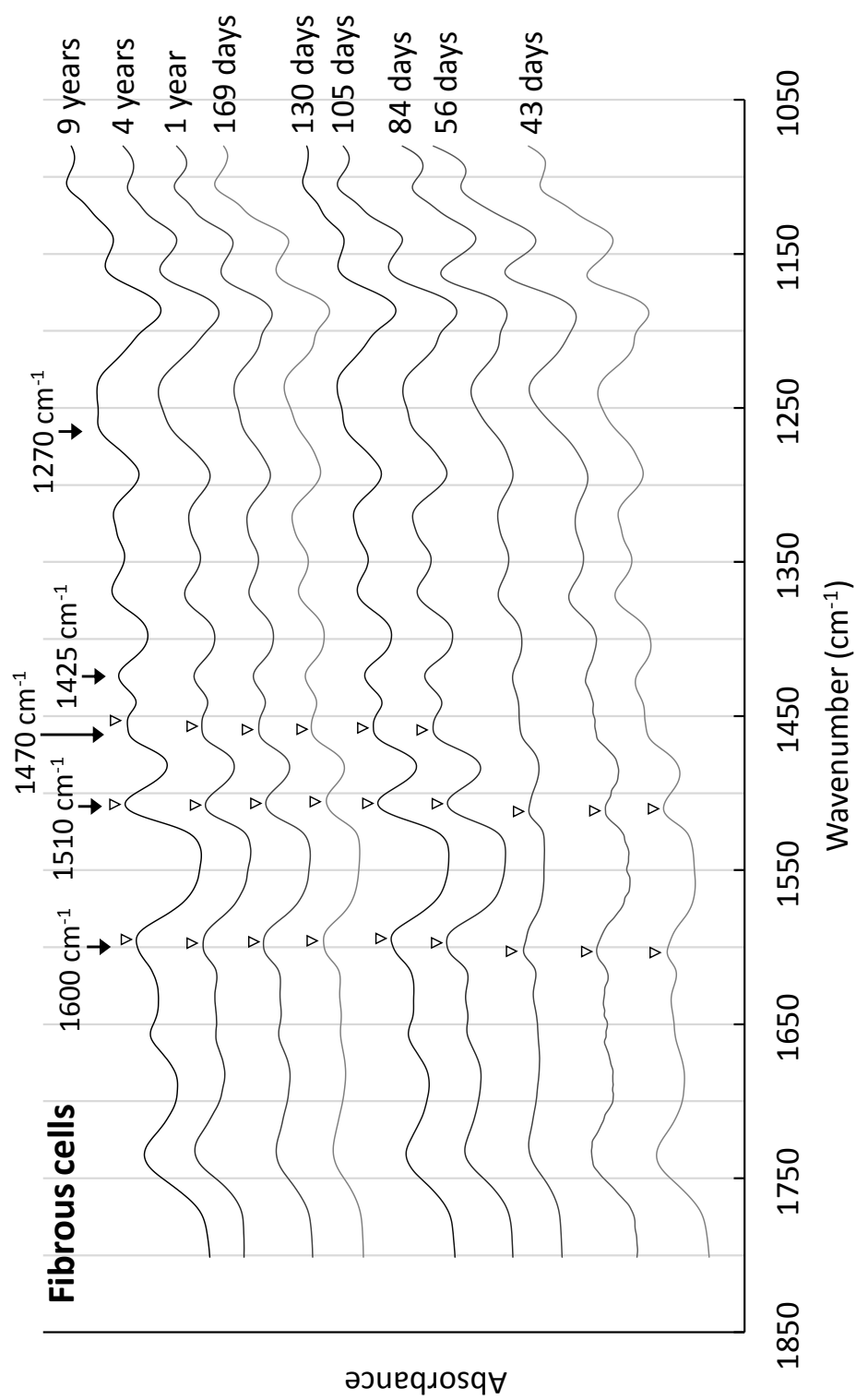


図 4-9 各 竹 齡 ぞ と の 繊 維 細 胞 の 赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

柔細胞では発筍後 130 日から 1 年にかけて、繊維細胞では発筍後 84 日から 130 日にかけてピークが大きくなるとともに吸収が最大となる波数が低波数側へ広がった。このようなピークの明瞭化は、リグニン量が増加し（本章の第 1 節）、それが繊維細胞において先に起こること⁷⁾に起因すると考えられる。

また、本節の冒頭で述べたように、赤外吸収によって振動する官能基中の結合が弱くなった場合、吸収する赤外光の波数は低波数側へ移動することが知られている^{96, 97)}。このことから考えると、ピークが低波数側へ広がった原因は、官能基とその周辺の何かしらの構造との距離が小さくなったことで、水素結合などの官能基への干渉が大きくなったことであると考えられる。つまり、リグニンとその周囲の構造の距離の短距離化していることが示唆された。また、繊維細胞の 1470 cm^{-1} の吸収ピークに見られた CH_2 や CH_3 の変角を伴うピークの不明瞭化からも、それらの結合が減少していると予想され、リグニンとその周辺構造の距離が短距離化していると考えて問題のない結果も得られている。しかしながら、当該ピークにはリグニンとヘミセルロースの官能基に由来する吸収が含まれるため、この変化がどちらの竹材構成成分において起こっているかについては、明言することが出来ない。

柔細胞に特徴的な変化としては、 1130 cm^{-1} 付近のヘミセルロースの官能基に由来するピークが発筍後 169 日から 9 年までの間で竹齢の増加と共にやや明瞭になり、 1110 cm^{-1} 付近に存在するグルコース環由来のピークを埋没させている。同様の変化は繊維細胞においてもわずかながらに観測された。当該期間においてヘミセルロース含有割合の増大は、本節の第 1 項においては報告されておらず、ヘミセルロースの質の変化や、ヘミセルロースとその周辺の分子構造との相互作用の変化が起こっていると予想される。

繊維細胞に特徴的な変化としては、 1270 cm^{-1} に存在するグアイアシル核の官能基に由来するピークの明瞭化が挙げられる。このピークは柔細胞の吸収スペク

トルにおいても非常にわずかであるが観測された。樋口⁹⁹⁾によれば、成竹のモウソウチクでは繊維細胞において全リグニンに占めるグアイアシルプロパン単位の含有割合が柔細胞よりもやや大きいことが示されており、そのためにピークが明瞭に表れたと予想されるが、柔細胞にもグアイアシル核は含まれており、それがほぼピークとして検出されていないことから、単に含有割合の違い以外にも差異が存在する可能性がある。これについて、隣接する 1240 cm^{-1} に存在するヘミセルロースのアセチル基に起因する吸収ピークは、柔細胞において比較的大きく、つまり成分割合の違いが、柔細胞におけるグアイアシル核に由来するピークの変化を不明瞭にしたと考えられる。ただし、ピークの高さが成分の含有量に由来するとした場合、この結果は、柔細胞の多い内皮側と、繊維細胞の多い外皮側で成分割合が変わらないという既往の報告¹⁸⁾に反するものである。

第 4 項 動的粘弾性の温度依存性からの検討

木材を対象とした研究においては、動的粘弾性の温度依存性に関する様々な検討から、セルロースやヘミセルロース、リグニンといった細胞壁構成成分の含有率、リグニンの重合度や架橋密度といった微細な構成要素が木材の力学的性質やその温度依存性を左右するという多数の報告が存在する^{12, 50-52, 100)}。これは、つまり、同様の構成成分を有する材料が対象であれば、動的粘弾性やその温度依存性から、細胞壁構成成分の量や質に関して予測することが可能であるということである。本論文内では、先述したように、主要構成成分の含有割合と容積密度から各構成成分の含有量を既に明らかにしており、本項の実験の目的は、モウソウチクの成長に伴う成分の質の変化について知見を加えることにある。

第 1 目 試料

本論文の第 3 章 第 1 節 第 2 項「動的粘弾性」に記載した試料の作成方法と同様であるので参照されたい。

第 2 目 実験方法

測定装置や周波数等については、本論文の第 3 章 第 1 節 第 2 項「動的粘弾性」に記載した実験方法と同様であるので参照されたい。温度依存性の測定は、昇温過程（昇温速度 1°C/min）で行った。

第 3 目 結果と考察

動的弾性率 (E') および損失弾性率 (E'') の温度依存性を図 4-10 に示す。 E' は、竹齢の増加に伴って増加しており、特に内皮側では発筍後 36 日から 169 日の期間に、外皮側では発筍後 36 日から 130 日の期間に顕著な E' の増加が確認され、いずれの成長段階でも、 E' の値は外皮側において内皮側より高いことが明ら

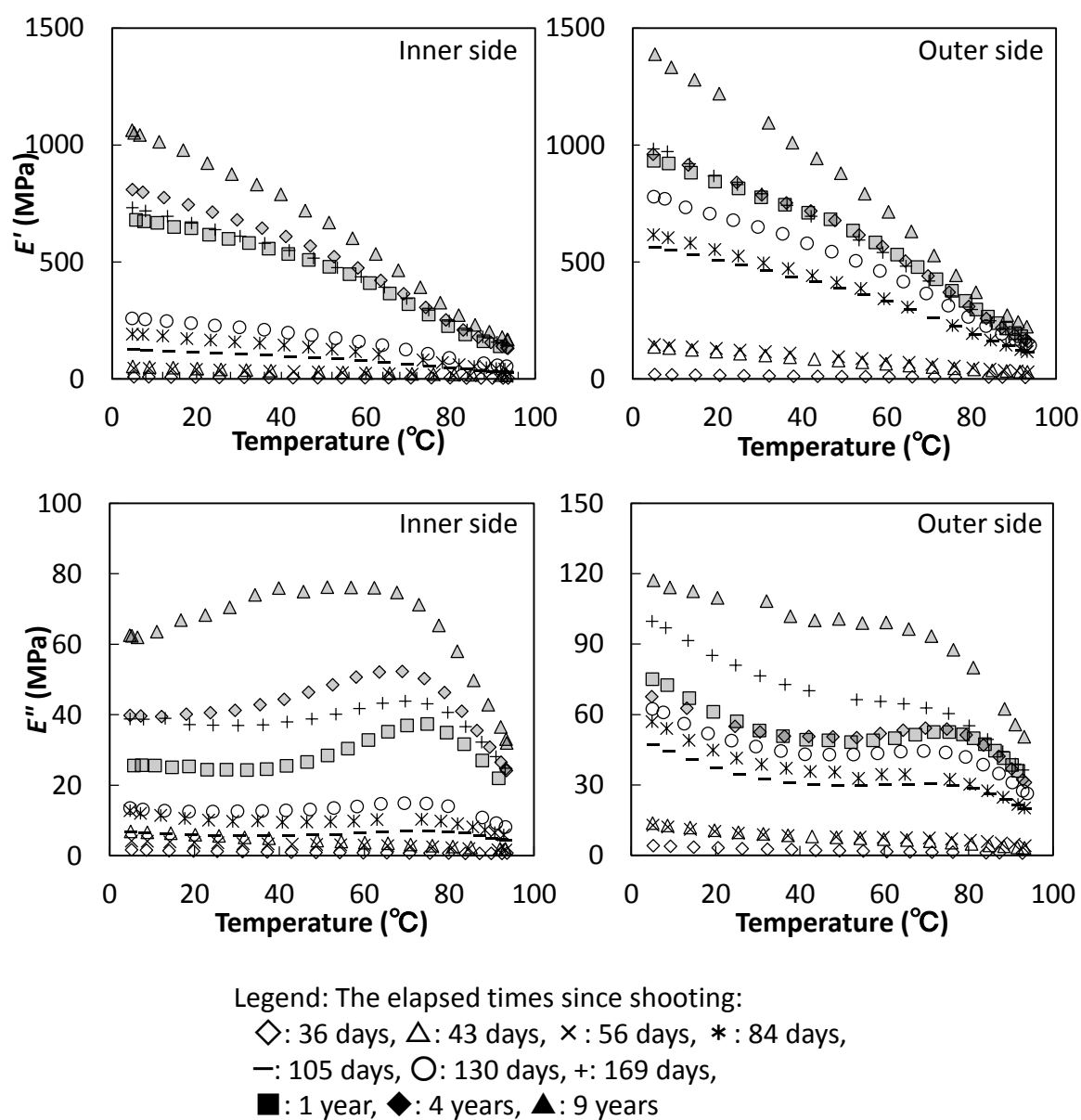


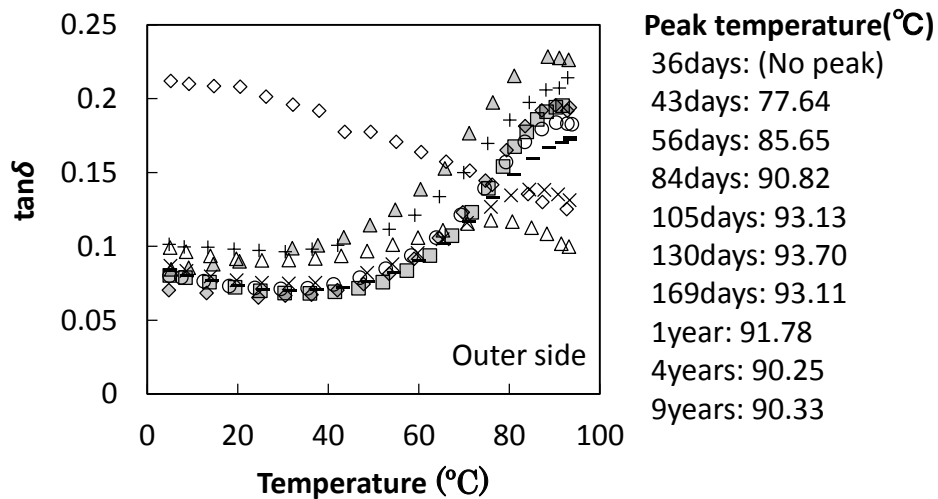
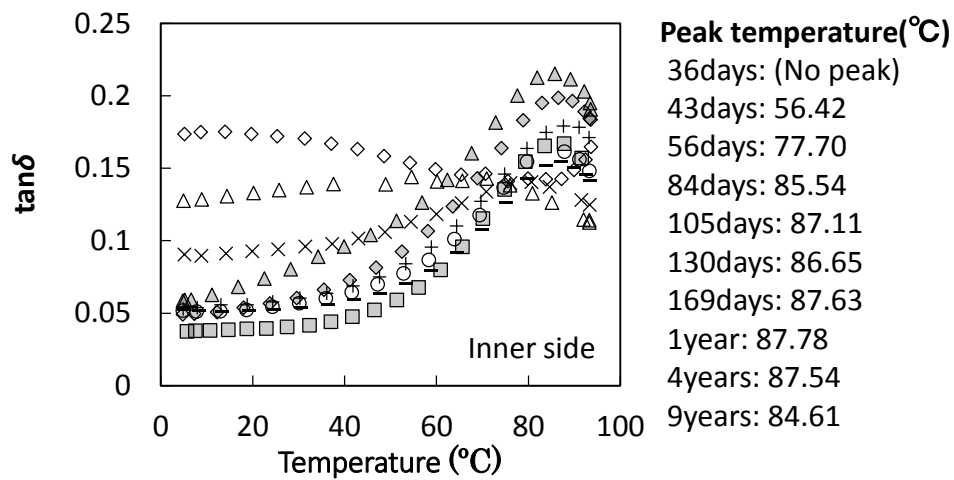
図 4-10 各竹齢ごとの動的弾性率および損失弾性率の温度依存性

かになった。また、竹齢間の E' の値の差が、温度の上昇に伴って小さくなっている。飽水状態の木材において、 80°C 付近で軟化するのは主にリグニンであることが知られている^{100, 101)} ことから、その軟化によって各竹齢の E' の差が小さくなるということは、竹齢の増加に伴う E' の増加にリグニンが大きく関与することを示していると判断される。

E'' についても E' と同様に、竹齢の増加に伴って増加する傾向が認められ、外皮側において内皮側よりも高い値を示し、値が顕著に増加する時期もほぼ同様であった。 80°C 付近には、 E'' のピークが認められた。これについて、古田ら¹⁰⁰⁾ は、飽水木材の熱軟化について検討を行い、同温度域にリグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和現象によると考えられるピークが存在することを示しており、本研究において観測された E'' のピークも同様にリグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和現象によるピークであると考えられる。このピークの形状は、発筍から 1 年が経過するまでの期間で竹齢の増加に伴ってやや明瞭になったが、その後、4 年、9 年と経過するにつれてピークがなだらかになり、 E'' が大きな値となる温度域が低温側に広がった。このようなピーク形状の変化には、成長過程におけるリグニンの堆積が関与していると考えられる。

損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性を図 4-11 に示す。グラフの右側には、それぞれの試験片において $\tan\delta$ のピークが現れた温度を示した。竹齢と $\tan\delta$ のピークが現れる温度の関係について見てみると、発筍から 36 日経過した時点では明瞭なピークは認められなかったが、その後は竹齢の増加に伴って、内皮側で 56 日、外皮側で 43 日が経過した以降でピークが明瞭になるとともに、ピークが現れる温度が、発筍から 105 日までの間で顕著に高温側へ移動した。

以上のように、内皮側と外皮側で E' や E'' の絶対値に差が現れた原因としては、外皮側、内皮側の順にリグニンの沈着^{7, 18)} や細胞壁の肥厚⁴³⁾ が起こることが挙げられる。また、3 年生のモウソウチクでは、内皮側と外皮側で主要構成成分の



Legend: The elapsed times since shooting:
 ◇: 36 days, △: 43 days, ×: 56 days, *: 84 days,
 —: 105 days, ○: 130 days, +: 169 days,
 ■: 1 year, ◆: 4 years, ▲: 9 years

図 4-11 各竹齢ごとの損失正接の温度依存性

比はほぼ同様である¹⁰²⁾ことから、ある程度竹齢が増加した以降は、動的粘弾性的性質には成分比以外の因子が影響するものと予想される。 E'' や $\tan\delta$ のピーク出現温度といった温度依存性の変化についても、外皮側で内皮側よりも先に進行していることから、細胞壁実質の形成に伴う成分の堆積や、堆積後の成分の質の変化によって内外皮に差が現れたと考えられる。

動的粘弾性の温度依存性に及ぼす成分の影響から、成長に伴う竹材構成成分の質の変化について考察する。本節の第2項の図4-2や表4-1、図4-4から、発筍後84日が経過した以降では、竹齢の増加と共に各成分の量が成分比一定のまま増えていることは既に明らかである。また、多数の既往の報告^{3, 43, 49)}や表4-2に示された結果も併せて考えると、本研究で取り扱った竹齢の範囲では、結晶性構成要素は随時生合成され量は増えるものの、結晶化度やマイクロフィブリル傾角といったその質については、ほぼ一定であるといえる。

結晶性構成要素以外の成分に着目すると、表4-1に示した通り、発筍後36日から84日の期間で、リグニン含有比の増加と高分子化が進行しており、第3章の図3-2の $\tan\delta$ や本章の図4-10、図4-11によると、同時期に室温での $\tan\delta$ の値の低下、 E' の増加、 E'' および $\tan\delta$ のピークの出現、ピーク出現温度の高温側への移動が認められていることから、リグニンの堆積とその重合度の増加が竹材の力学的性質の上昇や、動的粘弾性の温度依存性の変化に関与していることが示された。特に発筍後56日から84日の間では、図4-1や図4-4に示された通り、実質の全量はあまり増加していないにもかかわらず、 E'' や $\tan\delta$ の温度依存性が変化していることから、成分比や成分の質の変化が動的粘弾性の温度依存性に大きな影響を与えと考えられる。これに関して、佐藤ら⁵⁰⁾は、木材のリグニン含有量と弾性率に正の相関があることを示しており、古田ら^{12, 100)}は、飽水木材を用いた検討において、リグニンの存在により80℃付近に $\tan\delta$ のピークが出現すること、木材に軽度の脱リグニン処理を施してリグニンの架橋密度を低下させる

と $\tan\delta$ のピークが現れる温度が低温側へ移動することを報告している。また、比較的単純な組成を持つ高分子材料では、ある程度までは架橋密度が増加するほど軟化温度が高温側へ移動することが確認されており¹⁰³⁾、これらの既往の報告内の結果は本考察と矛盾しない。

しかしながら、表 4-1 において成分比がほぼ一定である発筍後 84 日以降においても、竹齡の増加に伴う E' および E'' の増加や、微小ではあるが $\tan\delta$ のピーク出現温度の移動、 E'' および $\tan\delta$ の温度依存性の変化が確認された。 E' や E'' の単純な増加については、図 4-2 や表 4-1、図 4-4 に示されたような各細胞壁構成成分量、つまり、細胞壁実質の全量の増加によっても説明できるが、実質量は増加する一方であるのに対して、 $\tan\delta$ のピーク出現温度の移動については顕著に移動する期間や、移動が非常に小さくなる期間が存在するなど、温度依存性の変化の全てについて説明できない。これに関して、図 4-10 に示したように、リグニンの熱軟化に伴って E' の各竹齡間の差が小さくなることや、 E'' や図 4-11 に示された $\tan\delta$ の温度依存性に変化すること、また、軟化温度が飽水木材におけるリグニンの軟化温度である 80°C ¹⁰⁰⁾ と一致することから、竹齡と共にリグニンの質が変化することによって、熱軟化していないリグニンが力学的性質に及ぼす寄与の度合いが増大していると推測され、これが、成分比が一定になった以降の動的粘性やその温度依存性、ひいては力学的性質の変化にも関わった可能性が高い。それに加えて、先に示した高分子材料の例⁷⁰⁾ においても、ある程度以上に架橋密度が大きくなると、軟化温度の移動が観測されづらくなることが示されている。本研究においては、成分分析の結果からリグニンの重合度が増加していると裏付けられた期間、すなわち発筍後 36 日から 84 日の期間で $\tan\delta$ のピークが高温側へ顕著に移動し、その後、成分比が一定となった発筍後 84 日以降でもピークの高温側への移動が認められ、発筍から 105 日が経過した以降ではピークの移動が非常に小さくなった。このように、竹材の竹齡増加に伴う $\tan\delta$ の温度依存性の

変化と高分子材料の架橋密度増加に伴う $\tan\delta$ の温度依存性の変化との間に多くの類似性がみられることから、成分比が一定になった以降にリグニンで発生した変化は、硫酸法で定量される程度以上に分子量の大きいリグニン分子間の架橋や、リグニン分子内での架橋といった、重合度や架橋密度の増加である可能性が高いと考えられる。また、同様の成分量や成分比を有する竹材であっても、成分分子の重合度や架橋密度が大きければ、より高い弾性率や強度といった力学的性質を有するようになることも十分に起こりうると考えられる。

ここで、図 4-10 において認められた 80°C 付近にある E'' のピークが、発筍後 1 年から 9 年にかけてなだらかになり、 E'' が大きな値となる温度域が低温側に広がった原因について考察を行う。 E'' の温度依存性をより詳しくみると、発筍から 9 年が経過した試料の E'' は、内皮側では 40°C 付近から 70°C 付近にかけて大きな値となっており、外皮側では発筍から 4 年が経過するまでの期間において認められた 5°C から 40°C 付近までの E'' の低下の程度が小さくなっている。一方で、図 4-11 に示された $\tan\delta$ の曲線においては内皮側の 40°C 付近や、外皮側の 40°C 以下の温度域に構成成分の熱軟化を示すピークが存在していないことから、竹材を構成する成分のガラス転移といった顕著な熱軟化を伴う現象ではないと判断できる。また、発筍後 1 年から 9 年にかけては、 80°C 付近にある $\tan\delta$ のピーク温度がやや低くなっており、古田らの報告¹²⁾や高分子の例⁷⁰⁾から考えると、リグニンの架橋密度が低下している可能性がある。架橋密度が低下すれば分子運動が容易になり、 E'' もより低温域で増大するようになると考えられ、発筍後 1 年から 9 年の期間にかけて E'' が増大する温度域が低温側へ拡大する現象についても説明できる。しかしながら、 $\tan\delta$ のピーク温度の低下の優位性については保証できないため、断定はできない。しかしながら、このような発筍から 4 年目以降において、それまでと逆方向の変化を示す例は、本節、第 3 項の図 4-8 における 1600 cm^{-1} 付近のリグニンの官能基に由来するピークでも確認されており、竹齢が大き

くなりすぎると竹材が劣化するという竹材利用現場における伝承の科学的根拠になり得るデータかもしれない。

第 3 節 要約

本章においては、竹材の細胞壁を構成する要素が、竹齡の増加に伴いどのように変化するかについて検討を行った。

容積密度については、竹齡の増加に伴い線形に増加することが確認された。

竹稈の外皮側と内皮側の細胞壁厚については、竹齡が小さい段階では、柔細胞と繊維細胞の双方において、内皮側と外皮側の差は小さいが、竹齡が大きくなると、柔細胞では、外皮側に比べて内皮側で、繊維細胞では、内皮側に比べて外皮側で、細胞壁の肥厚が顕著であることが明らかとなった。

細胞壁率については、柔組織では、若年時においては内皮側と外皮側の差が大きいが、発筍から 169 日経過した以降はその差が小さくなり、発筍後 169 日から 1 年の期間で内皮側、外皮側の両方において顕著な増大が認められた。維管束では、内・外皮側の差は、本研究の期間において総じて小さく、発筍後 43 日から 56 日の期間に顕著に増大し、その後、発筍から 1 年までの間に徐々に増大することが示された。

主要構成成分の割合については、発筍から 84 日が経過するまでの期間においてリグニンが増加するが、それ以降では大きな割合の変化は観測されなかった。

結晶性構成要素については、結晶子寸法（セルロースミクロフィブリル自体の幅）、格子面間距離（セルロースミクロフィブリル内の構成単位間の距離）、ミクロフィブリル傾角、結晶化度について検討を行ったが、竹齡の増加に伴う増減は認められなかった。

赤外分光法を用いて、構成成分分子の存在状態について検討を行った結果、成分比がほぼ一定である発筍後 84 日以降においても、吸収スペクトルに変化が認められた。変化しているのは、主にリグニンが有する官能基に由来するピークであり、竹齡の増加と共にリグニンの官能基に対する周囲の分子構造からの干渉が強くなっていることや、一部のリグニンの官能基の吸収ピークがブロードになっ

ていることから、リグニンの重合の進行や架橋密度が増加している可能性が示された。

動的粘弾性の温度依存性から検討を行った結果、成分割合がほぼ一定である発筍後 84 日以降においても、リグニンの熱軟化温度の上昇が認められた。また、竹齢の増加に伴う動的粘弾性の温度依存性の変化と、高分子の架橋密度の増加に伴う動的粘弾性の温度依存性の変化との間に似ている点があることから、成分割合一定の期間においても、リグニンの重合度や架橋密度が増加している可能性が示された。同様の結論は、赤外分光法を用いた検討でも得られており、リグニンにおいて、少なくとも官能基間の距離が小さくなるような、つまり、分子構造の緊密化するような現象が起こっている可能性は高いものと考えられる。しかしながら、緊密化が単純に架橋の進行を示すのか、例えば、分子配列の安定化等に起因する体積の減少、つまり、架橋を伴わない単なる近距離化に起因する変化なのかについては断言できない。

第 5 章 総合考察

第 1 節 力学的性質に対する竹材構成要素の関与

本節では、第 3 章 第 1 節「曲げ弾性率」、第 4 章 第 1 節「細胞壁実質の変化」において得られた結果から考察を行う。

図 5-1 に、各竹齢について、曲げ弾性率を容積密度で除して算出した比曲げ弾性率を示す。比曲げ弾性率は、発筍後 43 日から 84 日にかけては大差がなく、比較的高い値を示しているが、発筍後 84 日以降では竹齢の増加とともに明らかな低下を示している。この結果は、弾性率の増加が、密度増加によって説明できるという既往の報告に反する新たな結果と言える。更に、比曲げ弾性率の値の大小から、発筍後 43 日から 84 日にかけて形成される竹材実質は、曲げ弾性率に大きく寄与するが、それ以降に形成される竹材実質の寄与は比較的小さいことを示唆すると解釈できる。このことについて、更に検討するために、図 5-2 に、試料を採取した各期間における曲げ弾性率の増加量を対応する期間の容積密度の増加量で除した値を示す。つまり、各期間に竹材が得た単位密度が増加させた曲げ弾性率の大きさであるが、発筍後 43 日から 84 日では比較的高い値を示しているのに対して、発筍後 84 日から 105 日以降で低い値を示すなど、この結果は、図 5-1 に示された結果から得られた密度と曲げ弾性率の関係に対する解釈をより明確に示すものと言える。

また、図 5-2 において、発筍後 56 日から 84 日の外皮側負荷時の値と発筍後 169 日から 1 年の内皮側負荷時の値が、外皮側負荷時に比べて特になくなっていく。図 4-1、図 4-2 および図 4-3 によると、材全体の容積密度が増加している中で、顕著な細胞壁実質の増加が認められたのは、発筍後 56 日から 84 日での外皮側の繊維細胞と、発筍後 169 日から 1 年での内皮側の柔細胞においてであり、図 3-1 によると、発筍後 56 日から 84 日には外皮側負荷時の曲げ弾性率が上昇し、

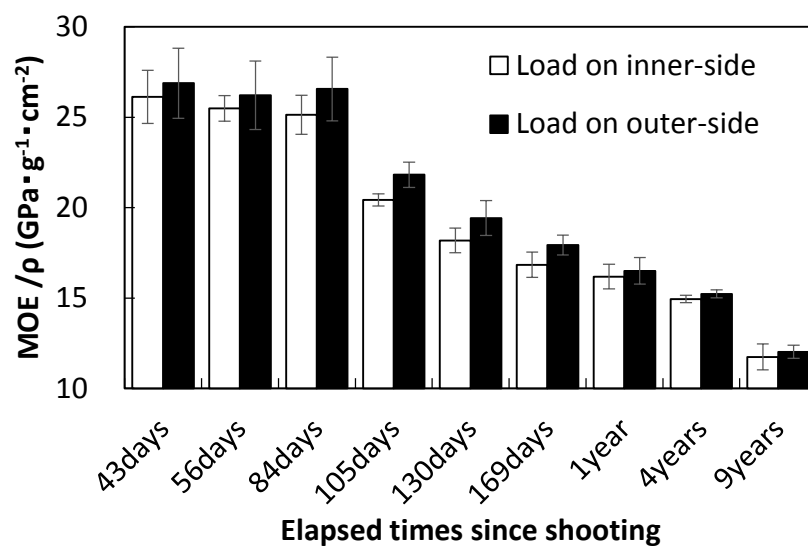


図 5-1 各竹齡ごとの比曲げ弾性率
(エラーバーは 95%信頼区間)

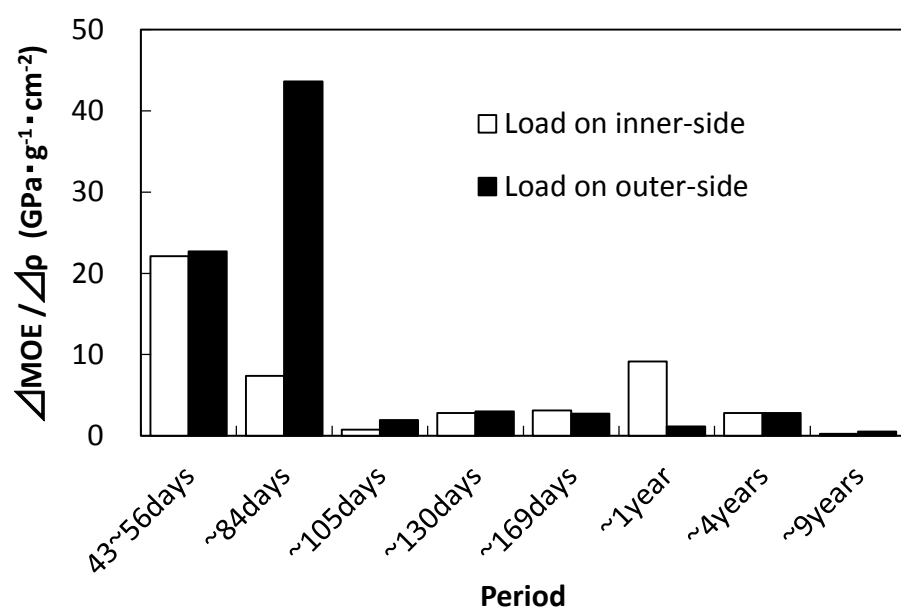


図 5-2 各竹齢ごとの単位密度増加量あたりの弾性率増加量

発筍後 169 日から 1 年には内皮側負荷時の曲げ弾性率が上昇している。この結果と Nakajima ら⁶⁾の竹材の曲げ変形時に内皮側の柔細胞と外皮側の繊維細胞で変形の様態が異なるという報告内容とを併せて考えると、外皮側負荷時の曲げ弾性率には外皮側の繊維細胞の細胞壁実質量が大きく関与し、内皮側負荷時には内皮側の柔細胞の細胞壁実質量が大きく関与する、つまり、曲げの圧縮側に多く存在する細胞が材全体の曲げ弾性率に大きく影響していると考えられる。

動的粘弾性的性質と細胞壁実質量の関係もよく対応している。図 3-5 に示されたように、内皮側の E' と E'' は、発筍後 130 日から 169 日の期間で顕著に増加しており、図 4-2 より、内皮側の柔細胞の細胞壁厚も同期間に顕著に増加している。同様に、外皮側の E' と E'' は、発筍後 56 日から 84 日の期間および 4 年から 9 年の期間で顕著に増加しており、細胞壁厚も同時期に増加している。つまり、竹材の微小部の力学的性質を考える場合には、実質量が単純に力学的性質を支配していると考えて大きな問題はないと考えられた。

竹材の利用を考える場合、これらの検討結果を考慮したうえで、その利用目的に合わせて伐採する竹齢を選択する必要があると考えられる。これに関して、「竹材としては 4 年生のものが良質であり、それ以上の年数を経ると材質は劣化する」と言われているが、曲げ弾性率については、本研究の結果、少なくとも発筍から 9 年までの期間において増加することが確認された。ただし、材質の良し悪しは、曲げ弾性率によってのみ決まるものではないことに注意しながら、今後の研究が進められるべきである。

ここで、竹の成長と力学的性質の発現機構と、その生物としての合理性について考察を行う。本研究で竹稈を採取した全期間において、竹材の弾性率と容積密度は竹齢の増加とともに上昇していたが、その中でも伸長成長を終了した直後の期間において、主に繊維細胞の細胞壁を内・外皮側の双方で肥厚させることで、竹材は効率よく曲げ弾性率を獲得していた。その後は、外皮側に存在する柔細胞

や繊維細胞の細胞壁を肥厚させており、円筒構造である竹稈が曲がった際に、より大きく圧縮や引張の力のかかる外縁部が優先的に強化されている。竹は、この期間に葉を展開するが、同時に風による曲げの力がより竹稈に大きく作用するようになり、竹稈が折れる危険が増加すると考えられる。つまり、発筍からできるだけ早い段階で効率よく竹稈を支える組織構造を得ることは、竹が早期にかつ安全に炭素固定を開始できるという点でも合理的であると解釈できるだろう。また、その後の期間において細胞壁の肥厚が顕著なのは、図 4-2 に示された通り、内皮側の柔細胞と外皮側の繊維細胞であり、それぞれの場所に多く存在する細胞をより大きく肥厚させている点も理にかなった細胞壁実質の形成であると考えられる。

また、竹稈支持と、竹材の曲げ圧縮側の細胞壁実質が曲げ弾性率に大きく寄与することの関わりについても考える。竹稈の曲げ圧縮側の竹材は外皮側負荷時と同様の変形を示し、竹稈の曲げ変形が大きくなると、圧縮側の竹材が竹稈の中空部側に折れ曲がり、円筒構造の弱点である曲げ座屈を起こしてしまう。それに対して、組織配置や細胞壁の肥厚の順は、外皮側を優先的に強化している。つまり、外皮側を優先的に強化するということは、竹稈を曲げた際に圧縮および引張の力が大きくかかる外縁部を強化することに加えて、曲げ座屈を防ぐという意味でも効果的な戦略であると考えられる。これは、既往の検討において証明されていた竹の効率的な生存戦略に、新たな説を加えたものである。

第 2 節 竹における成長応力の発生機構

本節では、第 3 章 第 2 節「残留応力解放時の変形量の変化」において得られた結果および第 4 章で得られた竹材の各構成要素の測定結果から考察を行う。

まず、解放ひずみについて考察を行う。単位重量の竹材における解放ひずみについて検討するために、解放ひずみを第 4 章 第 1 節 第 1 項「容積密度」において測定した容積密度の値で除して算出した、比解放ひずみの値を図 5-3 に示した。繊維方向の比解放ひずみについては、元々の解放ひずみの値が小さいことが原因であると思われるが、やはり竹齢に伴って変化するような傾向は確認できない。接線方向の比解放ひずみについては、発筍後 43 日から 169 日が経過するまでの期間において減少し、その後、ほぼ一定の値となっている。つまり、単位重量の竹材構成因子における変形量は、169 日以降ではほぼ不変であることを示している。しかしながら、竹材構成因子そのものの弾性率やポアソン比が不明であることから、この値からだけでは、竹材の内部応力に関しての議論はできず、竹に関する今後の研究に対して、何らかのヒントとなるようなデータが得られたことに意味があると考ええる。

次に、熱回復ひずみについて考察を行う。熱回復によってひずみが現れ始める温度（図 3-9 に示した **Recovery start temperature** の値）を各接線方向の測定結果から求め、図 5-4 に示した。発筍後 43 日から 169 日が経過するまでの期間において、熱回復が現れ始める温度は、内皮側よりも外皮側で高く、発筍後 169 日が経過した以降では、内皮側と外皮側でほとんど差がなくなった。第 4 章 第 2 節 第 4 項「動的粘弾性の温度依存性からの検討」においても、竹材の動的粘弾性的性質の温度依存性は、細胞壁の肥厚⁴³⁾や成分の堆積^{7, 18)}と同様に、内皮側よりも外皮側で先に変化することが示されており、本結果についても、同様に竹材の部位による成分的な因子の差が熱回復時の寸法変化が現れ始める温度に影響を与えたと考えられる。第 4 章の図 4-11 によれば、接線方向試験片の $\tan\delta$ のピーク

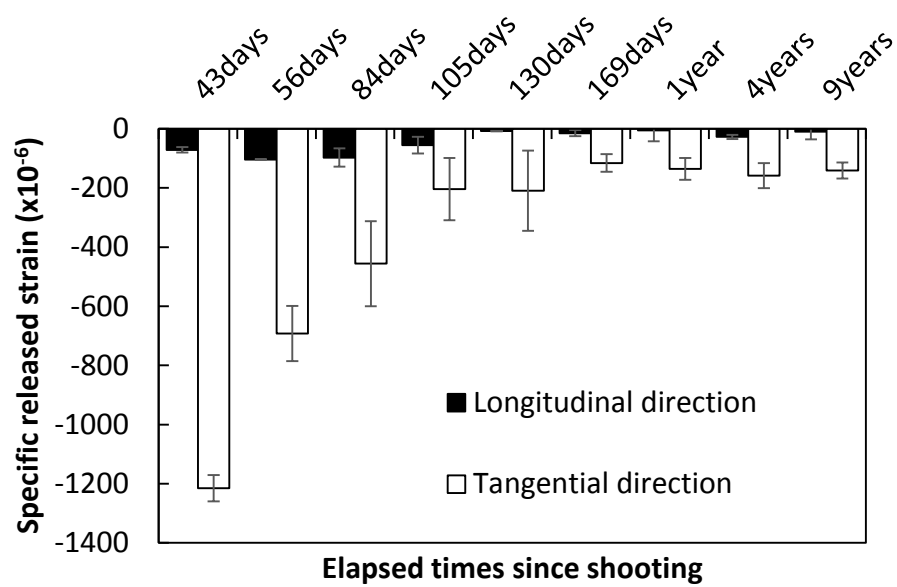


図 5-3 各竹齢ごとの単位密度あたりの解放ひずみ

(エラーバーは 95%信頼区間)

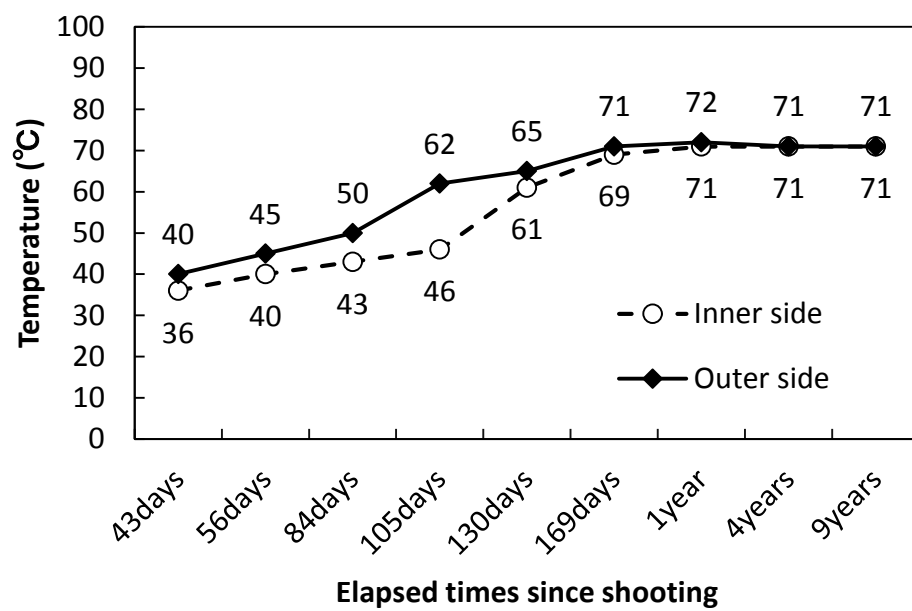


図 5-4 各竹齡ごとの熱回復ひずみ発生開始温度

温度から求められる竹材の軟化温度は、熱回復が現れ始める温度より 10～20℃ 程度高い温度である。つまり、熱回復による変形は、竹材を構成するリグニンの内、比較的 low 分子のリグニンが軟化した時点で発生するものであると考えられる。ただし、熱回復による変形は、図 5-4 に示された熱回復の現れ始める温度から 80℃ 付近までの温度範囲において観測されていることから、低分子のリグニンのみが熱回復の発生因子であるということではない。これについては、熱回復が現れ始める温度以上、80℃ 以下のある一定温度で保持した際に、熱回復の変形がどのように表れるかで更なる知見が得られると期待される。

単位重量の竹材における熱回復ひずみについて検討するために、熱回復時に発生したひずみを各試験片の容積密度で除して算出した、比熱回復ひずみの値を図 5-5 に示した。容積密度は、熱回復の測定に用いた各試験片の全乾重量を生材時の体積で除すことで算出した。繊維方向の比熱回復ひずみについては、熱回復ひずみと同様に、竹齢の増加に伴う変化は認められなかった。接線方向の比熱回復ひずみ量については、発筍後 43 日から 84 日の期間で縮み変形が増大し、発筍後 84 日から 4 年の期間で伸び変形が増大していく傾向が認められたことから、熱回復ひずみの大きさは、実質量の増加以外に、細胞壁実質の構成要素の変化に影響を受けていると考えられた。

第 4 章 第 2 節 第 2 項「結晶性構成要素」において、結晶の大きさや MFA は竹齢の大小によらずほぼ一定であることが既を示されており、発筍後 43 日が経過した時点から、成分が堆積していく場であるセルロースミクロフィブリルの質には変化がないといえる。東野ら^{27,28)}は、繊維細胞の細胞壁は MFA がほぼ 0℃ の厚い壁層と、MFA がほぼ 90℃ の薄い壁層が交互に重なった構造であることを報告し、井口ら⁴²⁾は柔細胞の MFA はやや軸方向に配向した網目構造であることを報告しており、竹材内のミクロフィブリルは竹稈の長軸方向に配向しているものが多いと判断できる。また、外皮側のみの測定結果ではあるが、MFA の平

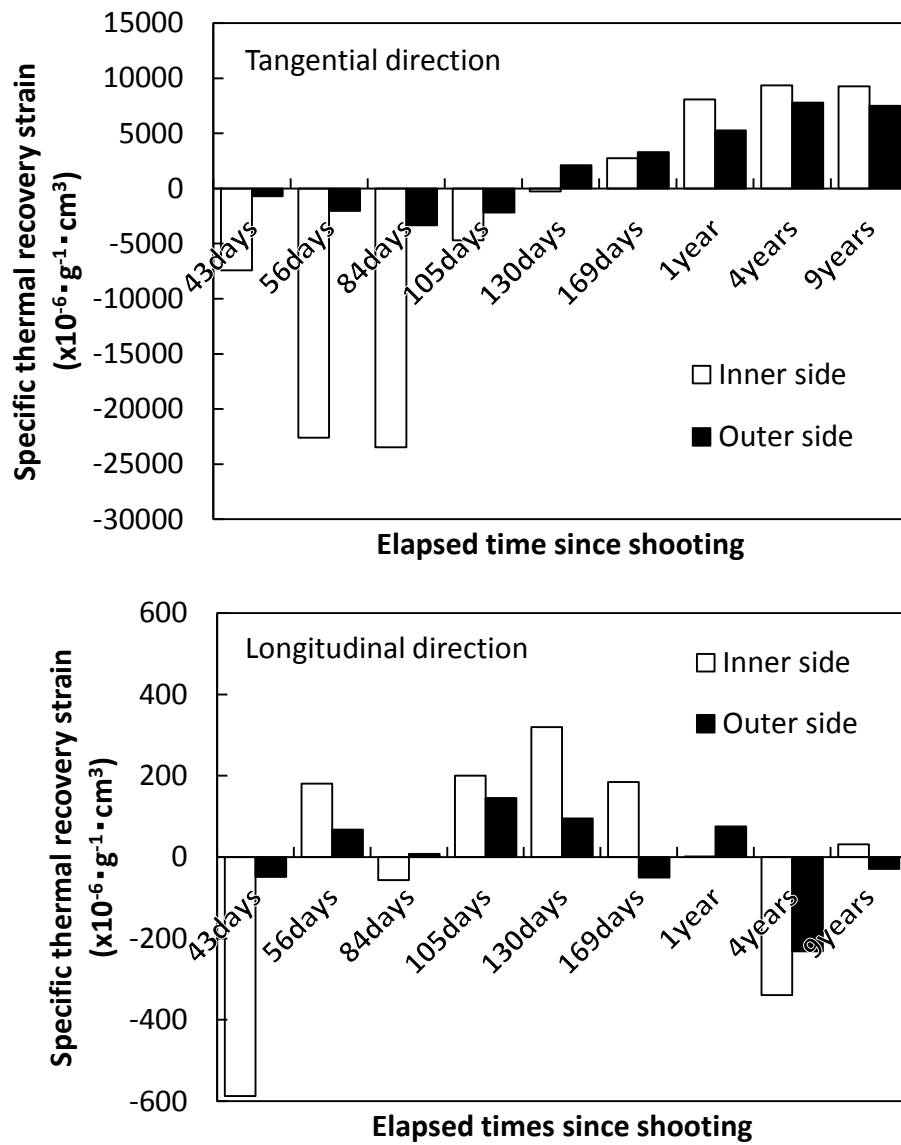


図 5-5 各竹齡ごとの単位密度あたりの熱回復ひずみ

均値が 5° 前後であることも第 4 章 第 2 節 第 2 項「結晶性構成要素」において確認されており¹⁰⁴⁾、ミクロフィブリルの大部分が稈の長軸方向に平行に近い角度で配向していることを裏付けている。繊維方向において、熱回復時のひずみの大きさが小さく、竹齢と熱回復ひずみの間に明確な傾向が認められなかったのは、結晶性構成要素においては、セルロースミクロフィブリルの非常に大きな弾性率や結晶構造における分子配列の安定性に起因して、熱回復の原因となる変形が蓄積されにくいためであると考えられる。

発筍後 43 日から 84 日が経過するまでの、熱回復ひずみが負の値となる機構について考察を行う。リグニンの含有割合は、発筍後 43 日から 84 日が経過するまでの期間において増大していることが第 4 章 第 2 節 第 1 項「主要構成成分の含有割合」において明らかにされており、先に示したような軸方向に配列したミクロフィブリルの隙間にリグニンが堆積すれば、ミクロフィブリルが押し広げられ、材全体でみると横方向に寸法が増大すると考えられる。このようなミクロフィブリル間隙へのリグニンの堆積については、竹の種類は異なるが、Suzuki ら¹⁰⁵⁾によっても観察され報告されている。リグニンによってミクロフィブリル間隙が押し広げられた状態で、リグニンが軟化温度に達した場合、図 5-5 の発筍後 43 日から 105 日までの期間で確認された接線方向の寸法の減少が起こりうると考えられる。また、内皮側と外皮側の結果を比較すると、外皮側で発筍後 43 日から 84 日の期間で縮み変形の大きさが徐々に増大したのに対して、内皮側で発筍後 43 日から 56 日の期間で縮み変形が顕著に増大した。内皮側には外皮側より後にリグニンが堆積することが知られており(7)、本研究で取り扱った竹試料においても、発筍後 43 日が経過した時点で外皮側ではリグニンが既にある程度堆積しており、内皮側へのリグニンの堆積がその後の発筍後 43 日から 56 日の期間で起こっていたとすれば、リグニンによってミクロフィブリル間隙が拡張することで熱回復ひずみの原因となる変形が発生するという考察に大きな問題はなく、内

外皮での熱回復時の寸法変化の差についても説明できる。リグニンの堆積のタイミングについては、松田⁵⁾が本研究と同様の竹齢のモウソウチクを対象としてフロログルシン染色法を用いて検討し、上記の予想に反しない結果を報告していることから、このように考察して大きな問題はないと考える。また、以上の考察は、樹木における成長応力の発生機構を説明する説のひとつであるリグニン膨潤説⁸⁾の内容とも大きな相違のないものである。

発筍後 84 日から 9 年にかけては、成分比に大きな変化はなく、各主要構成成分の量が全体的に増加していくことが第 4 章 第 2 節 第 1 項「主要構成成分の含有割合」において示されている。また、第 4 章 第 2 節 第 4 項「動的粘弾性の温度依存性からの検討」では、発筍後 84 日が経過した以降の成分比が一定となった後の期間でも、竹材の重合度や架橋密度が増加している可能性を示している。また、第 4 章 第 2 節 第 3 項「赤外分光法を用いた検討」では、発筍後 130 日から 9 年の期間におけるリグニンの官能基に由来する吸収ピーク形状の変化から、リグニン分子同士もしくはリグニンとその他の分子構造間の距離が小さくなっていること、一部の官能基で化学結合が形成された可能性も示唆されている。この期間では、図 5-5 に示された比熱回復ひずみは縮み変形から伸び変形に移行している。第 4 章 第 2 節の第 3 項や第 4 項において、その現象の存在が示唆された、リグニンとその周辺構造の近距離化が、発筍後 84 日が経過した以降で徐々に進行し、そうして蓄積した変形がリグニンの熱軟化によって解放され寸法の増大としてあらわれたと考えれば、熱回復時に伸び変形が発生することや、その伸び変形が竹齢の増加と共に大きくなる現象について説明できる。

ここで、図 5-5 に示されたように、内皮側と外皮側の比熱回復ひずみに差が生じた原因について考察を加える。竹の内皮側には柔細胞が多く存在し、外皮側には繊維細胞が多く存在することはよく知られている。これについて、発筍から 3 年が経過したモウソウチクにおいて、内皮側と外皮側で成分比に大きな差がない

ことが示されている¹⁰²⁾ことから、少なくとも3年生以降のモウソウチクでは、柔細胞と繊維細胞の間にも主要構成成分の割合の大きな差はないと考えられる。また、3年生および4年生のモウソウチクにおいて、複合則を用いた計算により、柔細胞の弾性率が繊維細胞の弾性率より小さいことが明らかにされている^{67, 68)}。ミクロフィブリルの配向についても、繊維細胞では、繊維方向にほぼ平行に配列したミクロフィブリルとほぼ直行に配列したミクロフィブリルで、お互いを拘束しあうような構造をとっている^{27, 28)}のに対して、柔細胞ではやや繊維方向に配向した網目状構造であり⁴²⁾、ミクロフィブリル間隙の広がりやすさにも差があると予測される。つまり、細胞の弾性率の差や、ミクロフィブリルの配向の差によって、成分の堆積や成分分子間の距離の縮小による柔細胞での変形の発生が比較的容易になり、結果、柔細胞の多い内皮側で比熱回復ひずみが大きくなることも、以上に示したいいくつかの既往の報告内容から十分に起こりうると思われる。

これまでに示した熱回復時に生じる寸法変化の発生機構について、図 5-6 に示した簡略な模式図を用いて補足説明を行う。細胞の形成を順に追うと、柔細胞と繊維細胞のそれぞれの細胞壁にリグニンが堆積する前に、セルロースミクロフィブリルが形成される⁴⁴⁾ (図 5-6a)。第4章第2節や既往の報告内容から判断すると、竹材全体の MFA の平均値は小さい値であり^{19, 27, 28, 42)}、その値は竹齢の増加に伴って大きく変化しない¹⁰⁴⁾。その後、図 5-6 の左端から発筍後約 80 日経過までの期間において、ミクロフィブリル間隙にリグニンが堆積していく^{44, 105)}と、横方向の寸法が増大していく (図 5-6a-b)。このような状態でリグニンが軟化すれば、押し広げられたセルロースミクロフィブリルは元の状態 (図 5-6a) に戻ろうとして、図 5-5 の発筍後 43 日から 130 日までの期間における接線方向の実験結果にあらわれたように、横方向の寸法が減少する。その後の発筍後 130 日から 4 年までの期間では、リグニンとその周辺の分子構造の近距離化^{44, 104)}により横方向寸法の減少が進行していく (図 5-6b-d)。このような状態のときに

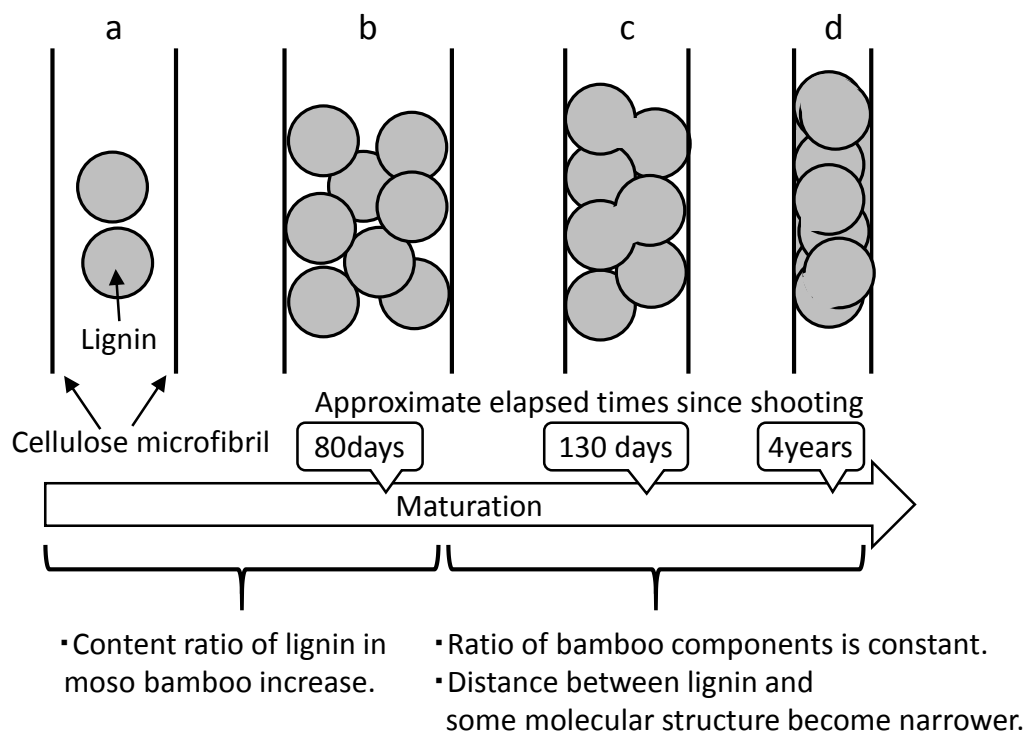


図 5-6 竹齡の増加に伴う細胞壁内での成分および寸法の変化の模式図

リグニンが軟化すれば、セルロースミクロフィブリルは元の状態（図 5-6a）に戻ろうとして、図 5-5 の発筈後 130 日から 4 年までの期間において接線方向の試験結果にあらわれたように、横方向の寸法が増大すると考えられる。ヘミセルロースに関しては、飽水状態の軟化温度が -40°C 付近であることが知られており¹⁰⁰⁾、室温以上で発生している熱回復時の変形発生の原因になりうるとは考えにくいことから図では省略しているが、リグニン-炭水化物複合体（Lignin-carbohydrate complexes: LCC）に関する研究¹⁰⁶⁾で示唆されているように、リグニンと結合するなど、他の成分と結合することで変形時の力の伝達役として関与していると予想される。

第 6 章 総括

本研究では、竹齡の増加に伴うモウソウチクの物性の発現機構についての知見を得ることを目的として、伸長成長が終了した直後から発筍後 9 年が経過した比較的古い竹稈を試料とし、種々の検討を行い、竹材の構成要素と物性の関わりについて考察した。

比較的大きな竹材構成要素である細胞壁実質の量が、曲げ弾性率の増加に及ぼす影響は、細胞壁実質の量が増加するのが竹材の内皮側か外皮側か、また、柔細胞と繊維細胞のどちらの細胞壁かによって、寄与の大きさが異なることが明らかになった。また、負荷方向によっても、その寄与の程度は異なり、曲げの圧縮側に多く存在する細胞の細胞壁実質が曲げ弾性率の増加により大きく寄与することが示唆された。これは、材全体の密度が曲げ弾性率の増加に寄与する、というこれまでの考え方に問題があることを示す新規の結果である。ここで、竹稈支持と、この新たな知見との関わりについて考える。竹稈の曲げ圧縮側の竹材は外皮側負荷時と同様の変形を示し、竹稈の曲げ変形が大きくなると、圧縮側の竹材が竹稈の中空部側に折れ曲がり、円筒構造の弱点である曲げ座屈を起こしてしまう。それに対して、組織配置や細胞壁の肥厚の順は、外皮側を優先的に強化している。つまり、外皮側を優先的に強化するということは、竹稈を曲げた際に圧縮および引張力の大きくかかる外縁部を強化することに加えて、曲げ座屈を防ぐという意味でも効果的な戦略であると言えよう。

細胞壁実質を構成する要素の内、結晶性構成要素については、発筍後約 40 日が経過した以降で含有量以外に大きな変化はないことが示された。また、非晶性構成要素については、リグニン含有率の増加という成分割合の増加に加えて、成分比がほぼ一定の期間におけるリグニンの縮合度や架橋密度の増加といった質の変化も竹材の物性を変化させる原因であると考えられた。この質の変化につい

ては、直接的にリグニンの高分子化を観測したわけではなく、いくつかの実験と考察において、同様の結論に至ったことから、そのような変化が起こっている可能性が高いと判断したものである。

更に、樹木でも多くの検討が行われている成長応力の発生機構についても検討を行い、上記の成分の質の変化と成長応力が解放される際の寸法変化とが良く対応していることが示された。更に、本研究の様々な実験や考察の結果と、既往の研究の報告内容を総合して考えたうえで、成長応力の発生とその遷移の機構を図示的に提案した。樹木における成長応力についての研究では、成分堆積過程における検討は例を見ないものであり、そのような中で本研究において得られた結果は、新規かつ貴重な知見である。ただし、本研究では、解放ひずみや熱回復ひずみといった寸法のデータから応力の単位まで換算しておらず、成長応力を直接的に議論できていないことは、今後の課題である。

本研究では、モウソウチクの竹齢増加に伴う構成要素の変化について広く検討を行い、竹自身の物性発現機構に関して多くの重要なデータと考察を加え、竹がこれまでに生きてきた中で培った、竹稈を効率的に強化する方法について、一部ではあろうが明らかにすることが出来た。また、それらの知見は木材の研究においても生かしうるものであると考えられ、広い分野に対して寄与することのできる結果である。今後、本研究で示した結果が、既に存在する竹材利用方法の効率化や新規の竹材利活用方法の提案、そして、竹材の利用促進に繋がれば、また、後進の竹研究者の助けとなれば、筆者にとってこの上ない幸せである。

文献

- 1) 尾田十八：竹材の力学的構造と形態，日本機械学科論文集 46(409), 997-1006 (1980)
- 2) 石丸 優，古田裕三，杉山真樹：木材科学講座 3 物理 [全訂第 3 版]，海青社，巻末付章，176-186 (2017)
- 3) 野村隆哉：竹の生長について，木材研究・資料 15, 6-33 (1980)
- 4) 大内成司，中原 恵，阿部 優，寒竹愼一：大分県産業科学技術センター研究報告，108-111 (2002)
- 5) 松田尚子：タケの成長に伴う物性発現機構ーモウソウチクの化学成分と動的粘弾性の関係ー，京都府立大学修士論文 (2009)
- 6) Nakajima, M., Furuta, Y., Ishimaru, Y., Ohkoshi, M.: Cooling set and its recovery in water-saturated bamboo under large bending deformation. *J. Wood Sci.* 55(2), 100-106 (2009)
- 7) 宇野昌一：竹稈の成立と木質化の推移. “竹材の性質とその適用”，西ヶ原刊行会，1-10 (1939)
- 8) 奥山 剛：樹木の成長応力，木材学会誌 39(7), 747-756 (1993)
- 9) Timell, T. E.: Compression wood in gymnosperms 3. *Springer-Verlag* (1986)
- 10) Archer, R. R.: Growth stresses and strains in trees. *Springer-Verlag* (1986)
- 11) Kubler, H.: Growth stresses in trees related wood properties. *Forest products Abstracts*, 10(3), 61-119 (1987)
- 12) 古田裕三，中嶋聖充，中新絵里，大越 誠：飽水木材の熱軟化特性に及ぼすリグニンおよびヘミセルロースの影響．木材学会誌 56(3), 132-138 (2010)
- 13) 中谷丈史，石丸 優，飯田生穂，古田裕三：リグニンが有機液体の吸着に及ぼす寄与，木材学会誌 54(1), 17-23 (2008)

- 14) 鈴木 容: 木材の横圧縮挙動に及ぼすリグニンおよびヘミセルロースの影響, 京都府立大学卒業論文 (2013)
- 15) Furuta, Y., Okuyama, T., Keisuke, K., Miyoshi, Y., Kiryu, T.: Temperature dependence of the dynamic viscoelasticity of bases of Japanese cypress branches and the trunk close to the branches saturated with water. *J. Wood Sci.*, 60(4), 249-254(2014)
- 16) 山中 望: 生育場所の異なるスギ根材の力学的性質, 京都府立大学修士論文 (2013)
- 17) 鈴木 容: 樹木の枝付け根の力学的性質, 京都府立大学修士論文 (2015)
- 18) Itoh, T.: Lignification of bamboo (*Phyllostachys heterocycla* Mitf.) during its growth. *Holzforschung* 44(3), 191-200 (1990)
- 19) Toba, K., Nakai, T., Shirai, T., Yamamoto, H.: Changes in the cellulose crystallinity of moso bamboo cell walls during the growth process by X-ray diffraction techniques. *J. Wood Sci.*, 61, 517-524 (2015)
- 20) 日本材料学会木質材料部門委員会: 木材工学辞典, 工業出版株式会社, 371-373 (1982)
- 21) 杉山 滋: 竹材の顕微鏡的構造 —とくに, モウソウチクの節部稈壁および隔壁における維管束の配列状態を中心として, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, No.34, 89-109 (1983)
- 22) 今井友也, 間島重道, 藤田 稔, 佐伯 浩: マダケ, ハチクおよびモウソウチクの稈の細胞構造(1), 京大農演林報, No.67, 147-157 (1995)
- 23) 福島和彦, 船田 良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅澤俊明, 山本浩之: タケ細胞壁の形成過程. “木質の形成 バイオマス科学への招待 第2版”, 海青社, 81-84 (2011)
- 24) 小栗捨藏, 奈良正章: 竹材の研究 (第一報) 竹材の組織及成分に関する研究,

工業化学雑誌, 33(6), 691-698 (1930)

- 25) Wolfram, Schott.: Bamboo under the microscope, *Loose Leaf*, 1-24 (2012)
- 26) W. Liese.: Anatomy and properties bamboo. Proceedings of the International Bamboo Workshop, 196-393 (1985)
- 27) 東野哲三, 大野一月: 製紙原料としての竹繊維の形態的構造と物理的性質に関する研究(第1報)膨潤機構と形態的構造との関係, 木材学会誌 8(6), 238-244 (1962)
- 28) 東野哲三, 大野一月: 製紙原料としての竹繊維の形態的構造と物理的性質に関する研究(第2報)層状構造とその酸処理による変化, 木材学会誌 8(6), 245-249 (1962)
- 29) N. Parameswaran., W. Liese.: On the fin structure of bamboo fibers. *Wood Sci. Technol.* 10(4), 231-246 (1976)
- 30) 平野陽子, 信田 聡, 有馬孝禮: 伐採時期がマダケの生物的劣化に及ぼす影響, 木材学会誌, 49(6), 437-445 (2003)
- 31) 森田慎一: 竹材の成分分析試験 (V) —材中の抽出成分量と虫害との関連について—, 鹿児島県木材工業試験場業務報告書, 26-28 (1985)
- 32) W. Liese., U. Schmitt.: Development and structure of the terminal layer in bamboo culms. *Wood Sci. Technol.* 40(1), 4-15 (2006)
- 33) W. Liese.: Research on bamboo. *Wood Sci. Technol.* 21(3), 189-209 (1987)
- 34) Ray, A. K., Das, S. K., Mondal, S., Ramachandrao, P.: Microstructural characterization of bamboo. *J. Mater. Sci.* 39(3), 1055-1060 (2014)
- 35) S. Satnaun., S. Srisuwan., P. Jindasai., B. Cherdchim., N. Matan., B. Kyokong.: Macroscopic and microscopic gradient structure of bamboo culms. *Walailak Sci. Tech.* 2(1), 81-97 (2005)
- 36) D. Grosser., W. Liese.: On the anatomy of Asian bamboo, with special reference

- to their vascular bundles. *Wood Sci. Technol.* 5(4), 290-312 (1971)
- 37) 太田 基：竹材の性質に関する研究（第 7 報）竹片の構成因子と比重及び圧縮強度，九州大学農学部演習林報告，19 巻，25-47（1951）
- 38) C. S. Verma, V. M. Chariar: Study of some mechanical properties of bamboo laminae. *International Journal of Material & Material Science and Engineering*, 2(2), 20-37 (2012)
- 39) P. G. Dixon, L. J. Gibson: The structure and mechanics of moso bamboo material. *J. R. Soc. Interface.* 11(99), 1-29 (2014)
- 40) 佐藤庄五郎：図説 竹工芸，共立出版，p.14 (1974)
- 41) 中元藤英：竹の利用と其の加工，丸善出版，360-361 (1942)
- 42) 井口よう子，外崎真理雄，黒田克史，阿部 久：若竹および成竹の竹稈内における動的粘弾性の変動. *Bamboo J.* 23, 8-14 (2006)
- 43) 桐生智明，三好由華，古田裕三：成長に伴うモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の物性発現機構（第 1 報）一曲げ弾性率と柔細胞および繊維細胞の細胞壁厚・壁率の関係ー，木材学会誌 62(3), 61-66 (2016)
- 44) 桐生智明，松田尚子，神代圭輔，古田裕三：成長に伴うモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の物性発現機構（第 2 報）ー動的粘弾性と細胞壁構成成分の関係ー，木材学会誌，63(1), 14-20 (2017)
- 45) 北村博嗣：竹材の物理的性質に関する研究（第 9 報）繊維率について，木材学会誌 8(6), 249-251 (1962)
- 46) 竹内叔雄：“竹の研究” 養賢堂 (1932)
- 47) 資源局資源統計課試料第 19 号，東南アジアの竹資源の活用 (1968)
- 48) 右田伸彦：リグニンの研究（第 9 報）各種試料に於ける硫酸リグニン A 及び B の収量(2)，東大演習林報 35, 139-145 (1947)
- 49) 谷口栄一：繊維素物質の結晶領域に関する化学的研究（第 14 報）アカマツ

- 並びに筍の生長過程に於ける微細構造の変化について，木材学会誌 2(4), 152-157 (1956)
- 50) 佐藤快信，伏谷賢美，久保隆文：熱と水分による木材の軟化におよぼす構造因子の影響，木材学会誌 33(12), 921-928 (1987)
- 51) 佐藤快信，伏谷賢美，久保隆文：水分と熱による木材の曲げ特性の変化率と構造因子の関係，木材学会誌 36(9), 709-716 (1990)
- 52) 佐藤快信，伏谷賢美，久保隆文：飽水木材の熱による曲げ特性の変化率と構造因子の関係，木材学会誌 36(12), 1027-1034 (1990)
- 53) 古田裕三，小原光博，金山公三：膨潤状態における木材の熱軟化特性（第 6 報）モウソウチクをモデル材料とした木化に伴う熱軟化特性変化，木材学会誌 45(3), 193-198 (1999)
- 54) 古田裕三，今西祐志，小原光博，横山 操，小畑良洋，金山公三：膨潤状態における木材の熱軟化特性（第 7 報）リグニンの影響 46(2), 132-136 (2000)
- 55) 古田裕三，中嶋聖充，中谷丈史，神代圭輔，石丸 優：飽水木材の熱軟化特性に及ぼすリグニンの影響，材料 57(4), 344-349 (2008)
- 56) 岡田暁子：モウソウチクの成長過程における物性及び成分分析の変化，京都府立大学修士論文（2004）
- 57) Kiryu, T., Miyoshi, Y., Furuta, Y., Ohkoshi, M.: Study on internal stress of bamboo. Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, 49-52 (2014)
- 58) Munch, E.: Statics and dynamics of the cell wall's spiral structure, especially compression wood and tension wood. *Flora* 32, 357-424 (1938)
- 59) Boyd, J. D.: Tree growth stress. I. Growth stress evaluation. *Aust. J. of Applied Sci.* 1(3), 296-312 (1950)
- 60) Boyd, J. D.: Tree growth stress. V. Evidence of an origin in differentiation and

- lignification. *Wood Sci. Technol.* 6, 251-262 (1972)
- 61) 渡辺 治人：樹幹の成長応力，材料 12(121), 709-713 (1963)
- 62) Watanabe, H.: A study of the origin of longitudinal growth stresses in tree stems. Proc. IUFRO-41 Meeting, Melbourne, Australia 3, p.17 (1965)
- 63) 渡辺 治人：樹幹丸太の特性，九大・農・木材理学教室研究資料, No. 67-1 (1967)
- 64) Bamber R. K.: The origin of growth stresses. Proc. IUFRO Conference, Laguna, Philippines, p.7 (1978)
- 65) Bamber R. K.: The origin of growth stresses: a rebuttal, IAWA Bull. 8, 80-84 (1987)
- 66) Sasaki, Y., Okuyama, T.: Residual stress and dimensional change heating green wood. *Mokuzai Gakkaishi* 29(4), 302-307 (1983)
- 67) 中馬 丞，広橋光治，大釜敏正，笠原康弘：モウソウチクの複合構造と引張特性，材料 39(442), 847-851 (1990)
- 68) 井口よう子，伏谷賢美，中馬 丞，小澤雅之，久保隆文，佐藤敬一：竹材の振動特性に及ぼす維管束鞘の体積率の影響，木材学会誌 43(3), 391-398 (1997)
- 69) 古田裕三，矢野浩之，梶田 熙：膨潤状態における木材の熱軟化特性（第 1 報）乾燥履歴が飽水材の熱軟化特性に与える影響，木材学会誌 41(8), 718-721 (1995)
- 70) Gril, J., Thibout, B.: Tree mechanics and wood mechanics: relating hygrothermal recovery of green wood to the maturation process. *Annales des science forestiere* 51(3), 329-338 (1994)
- 71) Clair, B.: Evidence that release of internal stress contributes to drying strains of wood. *Holzforschung* 66(3), 349-353 (2012)
- 72) 日本木材学会：“樹木の成長応力” 木質の物理，文英堂出版，184-185 (2007)
- 73) 原口隆英，寺島典二，臼田誠人，越島哲夫，坂井克己，諸星紀幸，寺谷文之，

- 甲斐勇二，志水一允，榊原 彰：“木材の組成” 木材の化学，文英堂，1-5 (1985)
- 74) 西田屹二：“木材の組成分” 木材化学工業 上巻，株式会社 朝倉書店，30-171 (1946)
- 75) 芝本武夫，庄司竜史，久保田澄子：モウソウチク材の性質に関する研究（第 2 報）－生長に伴う化学的組成の変化－，東大演習林報 48, 203-207 (1955)
- 76) 日本木材学会・化学編編集委員会：木材分析“木材科学実験書 II. 化学編”，有限会社 中外産業調査会，145-161 (1985)
- 77) 中野準三：第 4 章 定量法“リグニンの化学－基礎と応用－ 増補改訂版”，ユニ出版株式会社，50-63 (1990)
- 78) 原口隆英，寺島典二，臼田誠人，越島哲夫，坂井克己，諸星紀幸，寺谷文之，甲斐勇二，志水一允，榊原 彰：セルロースの化学構造“木材の化学”，文英堂，36-46 (1985)
- 79) Meylan, B. A.: Cause of high longitudinal shrinkage in wood. *Forest Prod. J.* 18, 75-78 (1986)
- 80) Meylan, B. A.: The influence of microfibril angle on the longitudinal shrinkage-moisture content relationship. *Wood Sci. Technol.* 6, 293-301 (1972)
- 81) Cave, I. D.: The anisotropic elasticity of the plant cell wall. *Wood Sci. Technol.* 2, 268-278 (1968)
- 82) 太田貞明，渡辺治人，松本 昂，堤 寿一：未成熟材の力学的特性に関する研究（第 2 報）ヒノキ樹幹における材質判定因子の変動と力学的特性について，木材学会誌，14(5)261-268 (1968)
- 83) 岡野 健：X 線回折による木材細胞膜中の微結晶配列に関する研究，木材学会誌 14(3), 148-154 (1968)
- 84) 祖父江信夫，平井信之，浅野猪久夫：X 線による木材構造の研究（第 3 報）各種測定条件が対象反射法による木材の X 線測定結果におよぼす影響とその

- 補正方法について，木材学会誌 20(7), 297-305 (1974)
- 85) 日本木材学会・物理・工学編編集委員会：X線回折“木材科学実験書 I. 物理・工学編”，有限会社 中外産業調査会，113-122 (1985)
- 86) Alexander LE: X-ray diffraction in polymer science. Wiley-Interscience, New York, pp. 423-424 (1969)
- 87) Isogai A, Usuda M: Crystallinity indexes of cellulosic materials. Sen' i Gakkaishi 46(8), 324-329 (1990)
- 88) 原田 浩：木材の細胞壁の構造，木材学会誌 30(7), 513-521 (1984)
- 89) Toba, K., Yamamoto, H., Yoshida, M.: Mechanical interaction between cellulose microfibrils and matrix substances in wood cell walls induced by repeated wet-and-dry treatment. *Cellulose* 19(4), 1405-1412 (2012)
- 90) XQ Wang, XZ Li, HQ Ren: Variation of microfibril angle and density in moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). *J. Tropical Forest Sci.* 22(1), 88-96 (2010)
- 91) Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM: An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. *Text Res J* 29(10), 786-794 (1959)
- 92) Toba K, Yamamoto H, Yoshida M: Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment, using X-ray diffraction technique. *Cellulose* 20(2), 633-643 (2013)
- 93) 中西香爾：赤外吸収スペクトルー定性と演習ー，南江堂（1960）
- 94) Jorly J, Eluvathingal DJ: Red-, Blue-, or No-shift in hydrogen bonds: a unified explanation. *J Am Chem Soc* 129(15), 4620-4632 (2007)
- 95) Beining N, Jerrod S, Aihua X: A vibrational spectral maker for probing the hydrogen-bonding status of protonated Asp and Glu residues. *Biophys J* 88(4), 2833-2847 (2005)

- 96) Saito Y: Atomic-level strain sensing using FT-IR to determine the load-carrying groups of wood. *Pro Ligno* 7(4), 3-10 (2011)
- 97) 福島和彦, 船田 良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅澤俊明, 山本浩之: 水素結合“木質の形成 バイオマス科学への招待 第2版”, 海青社, 169-172 (2011)
- 98) 片岡 厚: 木材の組織構造を区別した赤外分光分析ー顕微 FT-IR の有用性と応用例ー, *木材保存* 26(6), 255-265 (2000)
- 99) 樋口隆昌, 木村長治, 川村一次: 竹の維管束および柔細胞リグニンの化学的性質の差異, *木材学会誌* 12(4), 173-178 (1966)
- 100) 古田裕三, 相澤秀雄, 矢野浩之, 則元 京: 膨潤状態における木材の熱軟化特性 (第4報) 木材の熱軟化特性に与える細胞壁成分の影響, *木材学会誌* 43(9), 725-730 (1997)
- 101) Salmen, N. L.: Viscoelastic properties of in situ lignin under water-saturated condition. *J. Materials Sci.* 19, 3090-3096 (1984)
- 102) X. B. Li, T. F. Shupe, G. F. Peter, C. Y. Hse, T. L. Eberhardt: Chemical changes with maturation of the bamboo species *Phyllostachys pubescens*. *J. Tropical Forest Sci.* 19(1), 6-12 (2007)
- 103) L.E.Nielsen 著, 小野木重治 訳: 動力学的性質 “高分子と複合材料の力学的性質”, 株式会社 化学同人, p.112 (1976)
- 104) Kiryu, T., Miki, T., Seki, M., Kojiro, K., Furuta, Y.: Changes in the crystalline and amorphous components of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) with increasing age as determined by X-ray diffraction and microscopic Fourier-transform infrared spectroscopy. *J. Biodivers. Manag. & Forestry* 5(4), DOI: 10.4172/2327-4417.1000172 (2016)
- 105) Suzuki, K., Itoh, T.: The changes in cell wall architecture during lignification of bamboo, *Phyllostachys aurea* Carr., *Trees* 15(3), 137-147 (2001).

- 106) Azuma J., Nomura T., Koshijima T.: Lignin-carbohydrate complexes containing phenolic acids isolated from the culms of bamboo., *Agric. Biol. Chem.* 49(9), 2661-2669 (1985)

出版リスト

本研究の内容は，下記の通り発表を行った。

1. 桐生智明，三好由華，古田裕三：成長に伴うモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の物性発現機構（第 1 報）－曲げ弾性率と柔細胞および繊維細胞の細胞壁厚・壁率の関係－，木材学会誌 62(3), 61-66 (2016)
2. 桐生智明，松田尚子，神代圭輔，古田裕三：成長に伴うモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の物性発現機構（第 2 報）－動的粘弾性と細胞壁構成成分の関係－，木材学会誌, 63(1), 14-20 (2017)
3. Kiryu, T., Miki, T., Seki, M., Kojiro, K., Furuta, Y.: Changes in the crystalline and amorphous components of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) with increasing age as determined by X-ray diffraction and microscopic Fourier-transform infrared spectroscopy. *Journal of Biodiversity Management & Forestry* 5(4), DOI: 10.4172/2327-4417.1000172 (2016)
4. 成長に伴うモウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の物性発現機構（第 3 報）－生材加熱時の熱回復からの検討－，Vol.64, No.2, p.59-65 (2018)

謝辞

本研究を始めるにあたり、竹を研究対象とすることを快諾して頂き、研究が進む中でも数多くのアドバイスや、沢山の人たちと出会う機会を下さった京都府立大学大学院生命環境科学研究科 古田裕三教授に感謝の意を表します。また、本論文の作成にあたりご指導を頂いた京都府立大学大学院生命環境学研究科 川田俊成教授，同 宮藤久士教授，同 上田正文准教授に心より感謝致します。

研究の進行に際して、考えるより先に動いてしまう私の足りない部分を補うような精緻なご意見を下さった京都府立大学大学院生命環境科学研究科 大越誠名誉教授，研究の取りまとめに際して、多大なるご助力を頂いた同 石丸優名誉教授に心よりの御礼を申し上げます。また、学生生活の様々な場面で数多くのご指導を頂いた京都府立大学森林科学科の教員の皆様に深く感謝致します。

本研究に必要不可欠であった鷹峯演習林の竹林の管理にご尽力頂いた京都府立大学附属演習林の歴代事務長，事務員の皆様，そして、竹試料の採取に際してご協力頂いた植苗幸司専門員，徳田利春専門員，小林敏二専門員に深く感謝申し上げます。X線回折装置や赤外分光装置をお貸し頂き，実験を行う際，結果をまとめる際にもご助力を頂きました京都大学生存圏研究所 金山公三教授，国立研究開発法人産業技術総合研究所構造材料研究部門循環材料グループ 三木恒久主任研究員，同 関雅子研究員，静岡大学大学院農学部 祖父江信夫名誉教授に御礼を申し上げます。

研究室配属時から様々な面でご指導頂き，研究者としての私の基礎を作って頂いた伊田純一郎氏，三好由華氏，佐々木ふみ氏，三浦晃氏をはじめとする諸先輩方には，深く感謝致します。共に学生生活を送る中で切磋琢磨しあった生物材料物性学研究室同期生の山中望氏，井手友海氏，東田実希氏，神林真理子氏，木原真梨英氏，奥村昇司氏，楽しかったです，ありがとう。科学全般への造詣の深さ

とその性格から、私の研究の進行にも大きく貢献してくれた研究室の後輩である宮内康平氏、本当に助かりました。私と同じく博士課程に進学し、その折々で話し相手になってくれた東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所田中宏樹氏には、心より感謝の意を表します。そして、三十路も目前になるまで学生であることを許し、支えてくれた家族に心よりの感謝の意と敬意を表します。

最後になりましたが、着任されてすぐの多忙な時期にも関わらず、各投稿論文や本論文のとりまとめに際し、相談に乗って頂き、面倒を見て下さった京都府立大学大学院生命環境科学研究科 神代圭輔助教に深く感謝の意を表します。