木材表層における気象劣化の顕微ラマン分光法による深さ分析

（森林総研）○神林徹、片岡厚、石川敦子、松永正弘、小林正彦、木口実

国立研究開発法人森林総合研究所 木材研究部門 木材改質研究領域 機能化研究室
Tel: 029-829-8295, Fax: 029-874-3720, E-mail: kanbayashi@ffpri.affrc.go.jp

木材をエクステリア資材として使用する場合、太陽光や雨などによる気象劣化を抑制するため、塗装や樹脂処理など何らかの耐候化処理を施す必要がある。しかし、耐候化処理の効率化・高度化を図る際に重要となる木材の気象劣化メカニズムに関しては不明な点が多い。
本研究では、高い空間分解能を有する分光法の一つである顕微ラマン分光法を用い、細胞壁構成成分の促進耐候性試験における劣化挙動を壁層レベルで検討することを試みた。

実験方法

スギ辺材（*Cryptomeria japonica*）

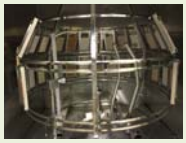
- まさ目試験片の切り出し (140×25×9 mm³, L×R×T)
- プレーナーで表面を平滑化
- 促進耐候性試験 100時間*
  (キセノンランプ法、JIS K5600-7-7に基づく)
  *南向き傾斜45度の屋外暴露で約1ヵ月分に相当
- ミクロトームにより薄切（15μm 厚）

薄切片（木口面）

↑

顕微ラマン分光分析

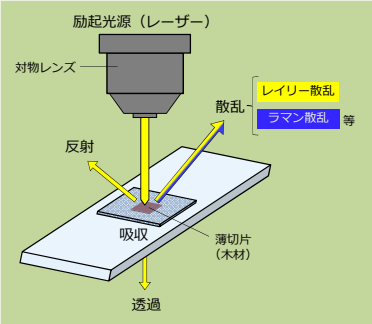
【 分析条件 】
光源：ダイオード励起固体レーザー（λ=532nm）
コンフォーカルピンホール径：300μm
分光器スリット：100μm
回折格子：300, 600 lines/mm
対物レンズ：×100 (NA=0.9)
スポット径：約0.5μm



キセノンウェザーメーター
【 Atras、Ci4000 】

顕微レーザーラマン分光装置
【 Horiba Jobin Yvon、LabRAM ARAMIS 】

顕微ラマン分光法について



ラマン散乱光

物質に光を照射した際に、物質中で振動する原子や分子の影響によりエネルギーが変化し、入射光と周波数がわずかにずれて放出される非弾性散乱光

（周波数の変化幅は物質固有であり、ラマン散乱光を検出・分光することで、物質がもつ様々な情報を得ることが可能）

ラマン分光計 ＋ 光学顕微鏡
↓
顕微ラマン分光法

― 利点 ―

- 前処理が不要で、試料をそのままの形で測定可能
- 気体、液体、固体など物質の状態に関係なく測定可能
- ガラスなどの透明な容器に入れた物質の測定
- 空間分解能が高く（1μm以下）、微小領域の分析が可能
- 水の影響をほとんど受けない

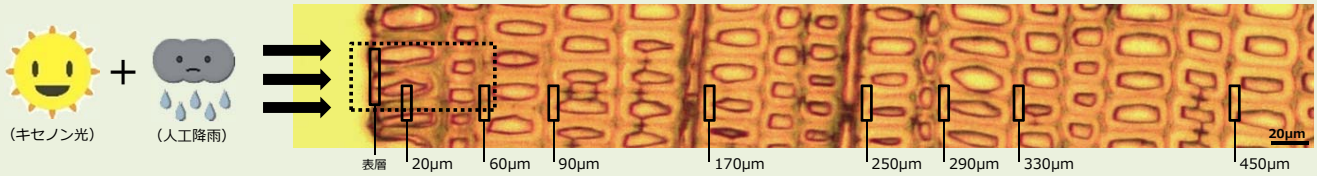
― 欠点 ―

- 有機物の中には蛍光発光する物質があり、分析が難しいことがある
- レーザー光の熱により照射部が損傷することがある
- 赤外分光法に比べてスペクトルデータベースが少ない

結果と考察

光学顕微鏡画像（促進耐候性試験100時間後）

※ 実線はポイント分析、破線はマッピング分析を行った部位を示す



ポイント分析

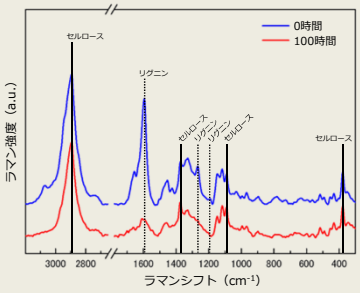


図1．促進耐候性試験前後における木材表層のラマンスペクトル

- 表層付近ではリグニンに由来するラマン散乱強度が著しく低下

（例）
ベンゼン環の対称伸縮・・・・・・・（1596cm⁻¹）
グアイアシル核のCO伸縮・・・・・（1272cm⁻¹）
グアイアシル核のCOH面内変角・・・（1193cm⁻¹）

- セルロースに由来するラマン散乱強度は変化が小さい

（例）
CH、CH_2伸縮・・・・・・・・・・・（2984cm⁻¹）
HCC、HCO、HOC変角・・・・・・・（1377cm⁻¹）
CC、CO、COC伸縮等・・・・・・・（1093cm⁻¹）

➡ 木材表層において、リグニンはベンゼン環の分解または溶脱を伴い著しく劣化するが、セルロースは劣化しにくい。

データの掲載を差し控えさせていただきます。

図2．促進耐候性試験100時間後の木材において深さ別に取得したラマンスペクトル（ベースライン未補正）

- 促進耐候性試験により細胞壁から発生するレーザー誘起蛍光が増大し、ベースラインが大きく湾曲

➡ リグニンが変質したことで、蛍光を発する分子構造が増加した。

- 蛍光の強度は表層から深さ方向にかけて減少し、深さ300μm程度で一定

➡ 促進耐候性試験100時間では、晩材の深さ約300μm（10～11細胞）までリグニンの分子構造に何らかの影響が及んだ。

マッピング分析

データの掲載を差し控えさせていただきます。

- 表層から１つ目の細胞壁において、二次壁の内腔付近でリグニンのベンゼン環由来のラマン散乱強度が著しく減少

➡ リグニンの分解および溶脱は細胞壁の内腔側からも進むことが示唆された。

図4．促進耐候性試験100時間後の木材表層付近における細胞壁構成成分のラマンマッピング

データの掲載を差し控えさせていただきます。

- ベンゼン環の対称伸縮振動に由来する1600cm⁻¹のバンド幅が増大

➡ リグニンが変質し、分子構造がより複雑化したことによる。

- 深部から表層にかけて、コニフェリルアルデヒドのC=O伸縮やコニフェリルアルコールのC=C伸縮が減少。一方でキノン類や何らかのC=O伸縮が増加

➡ 木材細胞壁において、気象劣化によるC=O伸縮の増加およびキノン類の生成を顕微ラマン分光法で検出することができた。

図3．促進耐候性試験100時間後の木材において深さ別に取得したラマンスペクトル（1600cm⁻¹の散乱を内部標準とした）

まとめ

- 促進耐候性試験100時間において、晩材では深さ約300μmまで劣化する
- リグニンの劣化は細胞壁の内腔側からも進行する
- 顕微ラマン分光法を用いることで、従来の顕微赤外分光法に比べてはるかに高い分解能で気象劣化木材の深さ分析が可能となる

本報告の顕微ラマン分光分析は、京都バイオ計測センターの機材、技術支援により実施した。