

セルロース結晶の寸度

— 木材の基礎研究 —

山 田 正*

Crystallite Diameter of Cellulose

Tadashi YAMADA*

(昭和60年9月19日受理)

1. 木材の基礎研究

主題に関する A. J. Stamm の論文¹⁾において、基礎条件に疑問を生じたので検討した結果を報告するとともに、応用研究に広く活躍された同博士がなおこの基礎的な課題に情熱をもたれたこと、又、本報告の機縁となった総合研究「木材の結晶非晶構造モデルの構築、代表者 原田 浩」に謝意を表しつつ、木材学会がこのような基礎的研究を重視したことに深い感銘を覚える。もとより、基礎研究と応用研究との協調は科学技術の進歩に必須であり、特に他材料に見られぬ特徴をもつ木材においてこそ、基礎研究を軽視することは革新の障害となり産業の衰退をますます早める。例えば、当所木材物理研究部門内で開発された木材のマイクロ波加工法は、木材のレオロジー的挙動の本質を求める純粋な知的欲求にもとづく自由研究の過程で見出された木材ならではの成果であって、決して、加工のためにプロジェクトを設定した応用研究による成果ではないのである。この点を深く思わぬ人々の中には、自らの今日や学会の今日に思を至さず、まして、他人の洞察と配慮に思が至らぬ人がある。そのような未熟さは、ともすれば、偏った狭い視野からいたずらに他を批判して自らの責任の転化をはからせがちである²⁾。その、総合的、革新的な発展を願う意識の欠落とそれに伴う怠慢は、アカデミックな研究の場においては勿論、ひいては学会の将来に重大な障害ともなりかねない。特に産学協同の風潮のたかまりを見る昨今、林産研究教育におけるアカデミズムにつき、学官産の各界において、多くの視点からの検討が緊要と考える。

2. 吸 湿 率

木材の主成分の一つであるリグニンの吸着点となる OH 基の吸着熱は大きく、例えば、吸着理論の BET 式における吸着熱に関するリグニンの常数は木材のその二倍に達する。木材における状態は不明であるが、比重より推してリグニン分子のネットワークには H₂O 分子が動きうる空隙が存在し、かつ吸着点では、比較的低湿度域においても、そのまわりにいくつかの水分子が吸着して aggregate を形成し、その空隙内を充填していることも考えられる。又、膨張収縮について考えても、収縮率—含水率曲線の直線部分より求めた収縮率について比重依存性を求め、その外挿値として得た含水率変化1%当りの細胞壁の体積収縮率は0.81%となって(図1)、吸着水の体積1.43%よりはるかに小さい。このことは、木材の吸湿は充填効果を含め、高次構造の拘束下で行われていることを示す。すなわち、結晶、非結晶の構造を吸湿率より考察するには、複雑な因子が介在している木材を試料とするよりは、木綿、木材パルプなどを用いる方が適当

* 木材物理研究部門 (Research Section of Wood Physics)

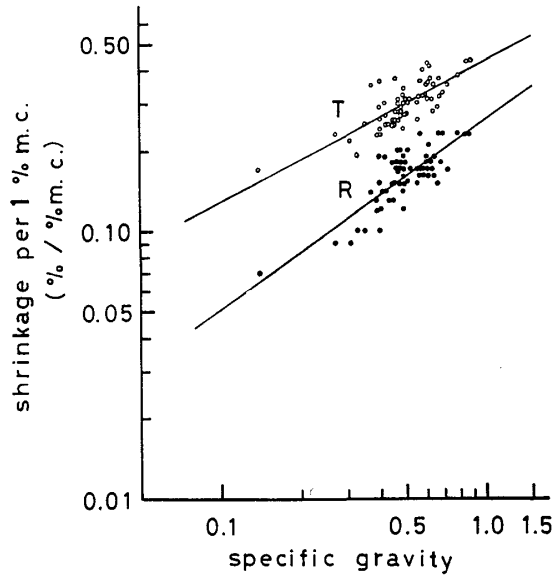


図1 T, R 各方向の収縮率—比重曲線³⁾ (比重1.45に対する外推値の和が0.81%となる)

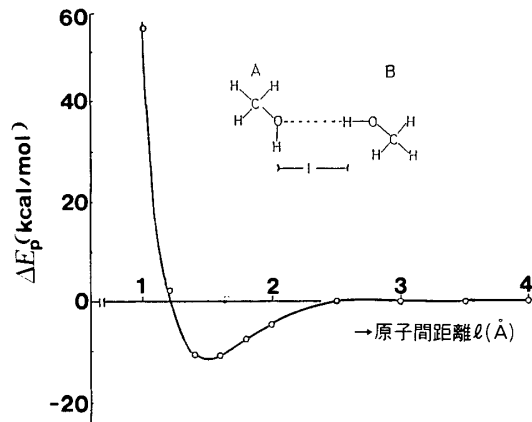


図2 水素結合のポテンシャル曲線⁵⁾

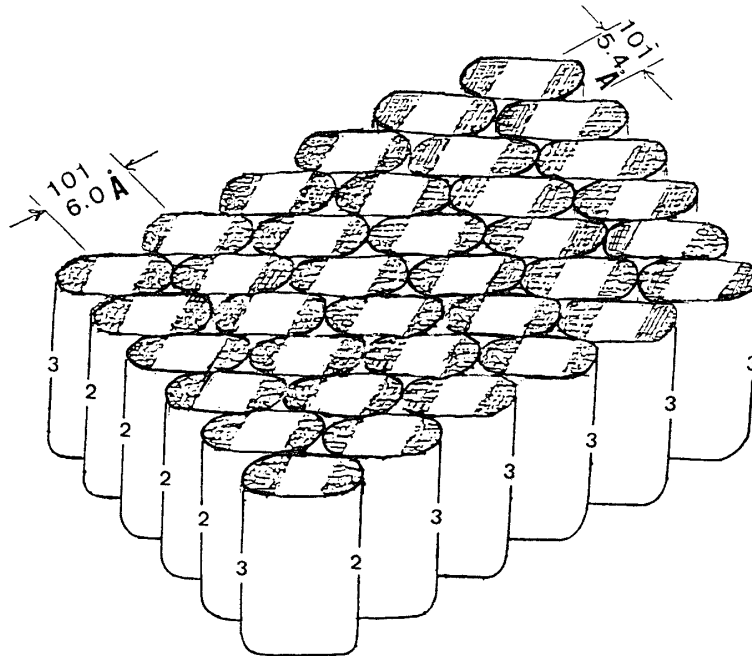
と判断される。これらの吸湿については、Stamm の報告¹⁾に詳しいので、今それにもとずいて非結晶域の構造及び結晶の寸度について考察する。

グルコース残基の寸度と分子量から結晶の比容積は0.629と計算され¹⁾、又、セルロース非結晶部分のそれは0.680とされている⁴⁾ので、非結晶領域の体積は結晶領域より8%大きいことになる。非結晶領域において分子が結晶しないためには、分子間力を水素結合と仮定するとき、分子間距離は平衡位置より $S=1.0 \text{ \AA}$ 以上大きく保たれている必要がある(図2)。したがって、図3のように結晶状態で $(8.20 \text{ \AA} \times 3.95 \text{ \AA})$ の断面をもつグルコース残基が、相互間に分子間力を生じない自由な状態(非晶状態)になるためには、見かけ上、残基の断面が $(8.20 S + 3.95 S)$ だけ増加しなければならない。しかし、いわゆる非晶領域は全分子が非晶状態にあるわけではないので、その中で、自由な残基が占める割合を f とするとき、長さ L のセルロース分子について容積率を考えると、

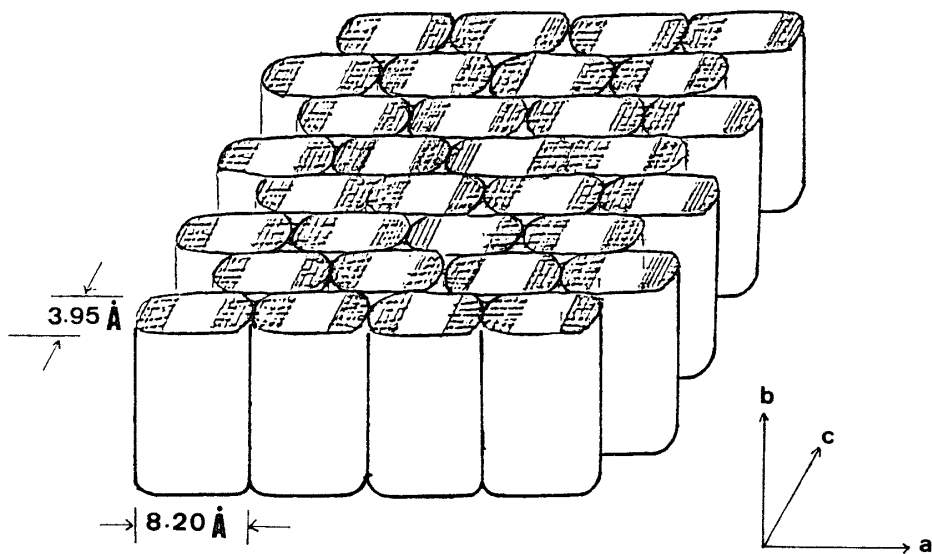
$$(8.20 S + 3.95 S) f L / (8.20 \times 3.95 L) = 0.08$$

となり、 $S=1\text{ \AA}$ とすれば $f=0.22$ である。

セルロースが吸湿する際に、水分子は OH 基に 1個吸着すると仮定すると、グルコース残基には 3個 OH 基が存在するので、セルロース分子を単分子層でおおうときの吸着量は $(3 \times 18)/162=0.333$ すなわ



(A) 木材セルロース 1 結晶断面の 1 例としてセロビオース単位がそれぞれ 101, 10 $\bar{1}$ 面に沿って $n=6$ 個ずつ配列している場合を示す。斜線の領域に OH 基が存在する。数値は遊離基の数を示す。



(B) 断面 $8.20\text{ \AA} \times 3.95\text{ \AA}$ の鎖状分子が a 軸方向に $n=4$ 個、c 軸方向に $2n=8$ 個整列して、辺長、ほぼ 32 \AA の結晶を形造っている。斜線の領域に OH 基が存在する。($n=5$ 個の場合の辺長はほぼ 41 \AA 、木綿で $n=9$ 個のときはほぼ 73 \AA となる。)

図 3 木材繊維の結晶切片模型の一例

ち33.3% となる。一方、木綿と木材パルプの吸湿等温線より単分子層吸着量(ϕ_0)は、結晶量(C)が70%の木綿で2.82%、Cが65%の木材パルプで3.77%と報告されている¹⁾。

結晶内の分子間結合は、格子の対角線方向にあると仮定する説²⁾と、a軸方向のみに残査当り1個存在すると考える説³⁾とがある。夫々について図3のようなモデルにつき考察しよう。(A)の場合、(101), (10 $\bar{1}$)各結晶表面上にセロビオース単位当り図中に示す数のOH基の遊離を仮定すると、結晶表面のOH基数の結晶全体のOH基数に対する割合Fは $F=(5n-2)/3n^2$ となりn=1のときF=1となる。Stammの模型ではn=1のときF=4/3となり矛盾を含む。又、図3(B)ではA面で0個、C面で $3n \times 2 \times 2$ 個の遊離基が存在して、 $F=1/n$ となり、やはりn=1のときF=1となる。が、これが全部 ϕ_0 に関与するとは限らない。実際に ϕ_0 に関与するOH基の数の結晶表面の有効OH基数に対する割合をf、又、非結晶域においても同様に考えて関与するOH基の割合をfとおくと、結晶表面に吸着された単分子層吸着量 ϕ_{0c} は、結晶量をCとすると $\phi_{0c}=0.333FfC$ となり、また、非結晶域のそれは $\phi_{0a}=0.333f(1-C)$ となる。ただし $\phi_0=\phi_{0c}+\phi_{0a}$ 、計算結果が表1に示されている。水素結合についてf=0.22とする

表 1

	coton	wood pulp
C(%)	0.70	0.65
f	0.22	0.22
ϕ_0 (%)	2.82	3.77
ϕ_{0a} (%)	2.24	2.61
ϕ_{0c} (%)	0.58	1.16
n(101)*	13.3	6.1
n(002)**	8.9	4.1

* 図3(A)参照

** 図3(B)参照

と、木綿では一辺が10 $\bar{1}$ 面に沿う配列のとき(A図)、n=13、又002面に沿う配列のとき(B図)、n=9、即ち断面がほぼ正方形を仮定した結晶の一辺の長さは70数Å、又、木材繊維では10 $\bar{1}$ 面配列のとき(A図)、n=6、002面配列のとき(B図)、n=4、即ち辺長は30数Åと算出されることとなる。セルロース非結晶領域においては、分子間距離が大きいため、分子間結合をもたないグルコース残基が分布して存在する。分子鎖方向を考えると、上述のように比容積が0.680の場合、その数は非晶域の全残基数の20%余りに相当する。即ち、80%近い数の残基は分子間結合により相互に拘束し合って結晶状態に近い配置をとる中に、20%余りのfreeな残基が局所的な乱れを生じさせながら非結晶領域に均一に近い状態で分布しているという模型が考えられる。又、非晶域の分子鎖は木綿ではほぼ1層(一部では2層)を形成して結晶をとりまくことが考えられる。パルプでは1つの結晶のまわりの大部分に漸く1層を形成している程度となる。今、水分子の径を3Åとすると、木材セルロースに12%の線膨張を生ずるとき、結晶と結晶の間に約2分子吸着層を形成していることになる。木材ではセルロース結晶及び非晶域とそのまわりをとりまく比較的粗なリグニンのネットワークとの境界層の辺りの所々方々にヘミセルロースが介在していると考えられる。したがって、木材の吸湿には低湿域から空隙充填の吸着層と内部表面を拡大する単分子吸着層との混合模型⁴⁾を考慮する必要がある。

3. 弾 性 率

細胞壁は複合細胞間層 (M+P), 二次壁の外層(S₁), 中層(S₂), 内層(S₃) で構成されている。各壁層はセルロースからなるマイクロフィブリル (framework) とヘミセルロースとリグニンとよりなるマトリク

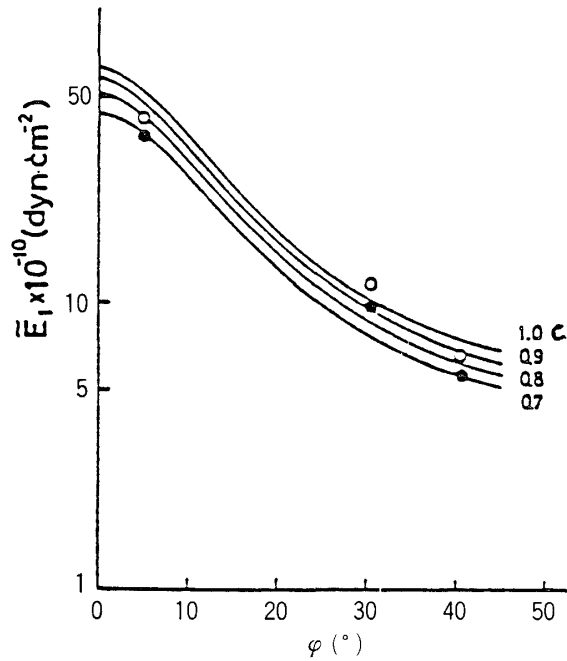


図4 \bar{E}_1 と ϕ と C の関係 実線：計算値，丸印：実測値

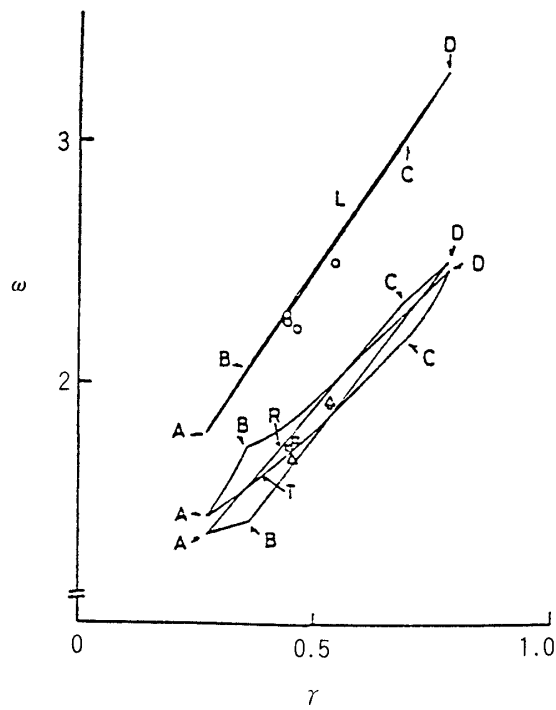


図5 誘電率と比重の関係

ス (matrix) の 2 相系で構成され、正方形断面を有する骨格に等厚でマトリクスが取り巻いている細胞壁要素が壁層面に平行に整然と配列していると仮定する。S₁ 層は綱目構造をしているので、傾角が繊維方向に対して対称な 2 相の積層よりなると考える。細胞壁要素のマイクロフィブリルとマトリクスの体積割合、弾性常数、各壁層のマイクロフィブリル傾角、各壁層の体積分率を用い、細胞壁の木材の弾性主軸に関する弾性常数を計算する。得られた繊維方向の弾性率 \tilde{E}_4 は図 4 にみられるように、実測値とよく一致し⁹⁾、用いたモデルには目立った矛盾はみられない。

4. 誘電率

細胞壁モデルとして上と類似のモデルを考える。即ち、マイクロフィブリルはセルロース、非晶域はセルロースとマンナン、マトリクスはリグニンとペントザンで構成されていると仮定する。各構成成分の固有誘電率を算出し、それらの値を用いて混合則によりマトリクスおよび細胞壁の誘電率を算出する。さらに、針葉樹について細胞が半径方向には整列し、接線方向には乱列しているモデルを考える。既往の諸研究などから、各数値を定めて、早晚材の誘電率を算出し、それらの積層模型から 20°C, 1 MHz における木材の誘電率を算出すると、図 5 の実線のようになり¹⁰⁾、実測されたヒノキ及びアカマツの軸方向(○)、半径方向(△)、接線方向(□)の値とよく一致する。

5. 結 び

木材繊維の細胞壁の結晶モデルとしては、図 3 に例示するような断面形状のものが考えられ、吸湿率に関する考察からその辺長は 30 数 Å と推定され、かつ長軸方向には Ivanov の引張実験の報告より推して非結晶部分を含む。このようなマイクロフィブリルの周辺にマトリクスが非結晶状態として存在しているモデルより弾性率、誘電率を算出すると、実測値との間に大差はないので、モデルは妥当なものとする。

文 献

- 1) STAMM, A.J.: Wood Sci. Tech. **11**, 939 (1977)
- 2) 例えば 佐々木 光: 木材研究資料 No. 19, 27 (1984)
- 3) 松原 修: 未発表
- 4) KAST, W.: Z. Elektrochemie, **57**, 525 (1953)
- 5) 橋田紘洋: 直流電界下におけるセルロースの誘電特性に関する研究 (1985)
- 6) JASWON, M.A., GILLIS, P.P. and MARK, R.E.: Proc. Roy. Soc. (London)A, **306**: 389~412 (1968)
- 7) GARDNER, K.H. and BLACKWELL, J.: Biopolymers **13**, 1975 (1974)
- 8) 山田 正, 梶田 茂: 科学 **23**, 312 (1953)
- 9) 原田浩編 木材の結晶, 非結晶構造に関する研究 (1982) P.36
- 10) 山田正編 木材物性における複合理論の研究 (1979)