

## 木材の非結晶構造について

則元 京\*・高部 圭司\*\*

### On Noncrystalline Structure of Wood

Misato NORIMOTO\* and Keiji TAKABE\*\*

(昭和60年9月19日受理)

#### 1. 緒 言

近年の電子顕微鏡観察技術の目覚ましい発展に伴って、木材細胞壁の構造は、かなり明確になってきた。現在のところ、細胞壁が、層構造をしていて、標準的な細胞では、細胞の外側から、細胞間層 (I 層)、一次壁 (P 層)、二次壁の外層 (S<sub>1</sub> 層)、中層 (S<sub>2</sub> 層)、内層 (S<sub>3</sub> 層) に分けられること、各壁層は、セルロースの分子が集合して結晶した細長い糸状のマイクロフィブリルという構造物と、それらの間を埋めているヘミセルロースとリグニンよりなるマトリックスで構成されていることが知られている。木材のマイクロフィブリルの横断面の形状と寸法については、いまだ正確には明らかにされていないが、ホモジナイザーにより解体したアカマツホロセルロースの高分解能透過電子顕微鏡負染色写真から、マイクロフィブリル幅の最頻値は 4.0 nm<sup>1)</sup>、スギ、アカマツおよびスプルー材仮道管の壁孔膜のマルゴのマイクロフィブリルの幅の最頻値は、4.0~5.0 nm であることが明らかにされている<sup>2)</sup>。また、広角 X 線回折図より、SCHERRER 式を用いて求められたセルロース結晶幅は、1.8~2.8 nm と報告されている<sup>3)</sup>。さらに、ポプラの引張あて材のゼラチン層では、マイクロフィブリルの形状は、ほぼ正方形で、一辺が約 4 nm であることが知られている<sup>4)</sup>。これらのことから、木材マイクロフィブリルの形状は、正方形に近く、辺長は 2~4 nm 程度と推定される。なお、緑藻類のパロニアのマイクロフィブリルの横断面は、矩形あるいはほぼ正方形で、一辺が細胞壁面に完全に平行であることが、電子顕微鏡観察から明らかにされ<sup>5)</sup>、さらに、X 線回折によって、セルロース結晶の (101) 面が細胞壁面に平行であることが示されている<sup>6)</sup>。これらのことより、パロニアでは、マイクロフィブリル横断面の相隣る辺が、(101) および (10 $\bar{1}$ ) 面に一致していること、すなわち FREY-WYSSLING や PRESTON によって提案されているモデルのように、セルロース結晶格子が、マイクロフィブリル内で配置していることが明らかにされている。パロニアマイクロフィブリルから類推すると、木材マイクロフィブリルにおいても、相隣る辺が (101) および (10 $\bar{1}$ ) 面に一致している可能性は高いと考えられる。一方、マイクロフィブリルの長さ方向については、たとえば、アカマツホロセルロースの解体試料の負染色写真において、長さ方向に染め分けされた部分はないが、シャドウイング写真には、マイクロフィブリルの折れた部分が認められ、折れた部分の長さの最頻値は、55 nm であることが示されている<sup>7)</sup>。また、パロニアの解体試料の負染色写真においても、マイクロフィブリルの長さ方向に染まった部分は認められていない<sup>1)</sup>。一方、各種天然セルロースは、加水分解によって、急速に 200 程度のレベルオフ重合度を示すことから、マイクロフィブリルの長さ方向に潜

\* 木材物理部門 (Research Section of Wood Physics)

\*\* 京都大学農学部林産工学科 (Department of Wood Science and Technology, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto 606)

在的に何らかの長周期構造を持つことが示唆されている<sup>1)</sup>。現在のところ、マイクロフィブリルの長さ方向に、MÜHLETHALER のモデルに示されているように、分子鎖の末端やディスロケーションがある頻度で存在しているらしいことや、林らのモデルによって示されているように、ほぼ 20 nm 間隔で結晶ひずみの集中した領域が存在しているらしいことが推定されている<sup>2)</sup>。いずれにしても、総状ミセルモデルのように、吸湿に際して、水分子が浸入し得るような非結晶領域と見做せる領域は、存在しないことは確かであろう。

マイクロフィブリルの周囲や、それらの間を埋めているマトリックスについての知見は、極めて少ない。WARDROP が未処理木材と脱リグニン処理木材についてX線回折を行なって、後者の結晶幅が前者のそれに比べて約18%大きいことを示していることや<sup>3)</sup>、木材からパルプを製造する過程で、木材セルロースの結晶性が増加することが明らかにされてきていること<sup>4)</sup>等から、木材マイクロフィブリルの周囲には、結晶していない領域の存在することが推定されている。また、最近、木材を爆砕処理することによっても、セルロースの結晶幅が増大することが示されている<sup>5)</sup>。これらのことから、木材マイクロフィブリルの周囲には、セルロースの結晶していない領域の存在することは確かなようである。

マトリックスは、リグニンとヘミセルロースによって構成されているが、それらは物理的に混合しているのではなく、両者の間に化学結合の存在することが明らかにされてきている。なお、木材を脱リグニン処理した後の化学分析や電子顕微鏡による観察から、ヘミセルロースの一部は、マイクロフィブリルの表面を覆っていることも推定されている<sup>6)</sup>。

ここでは、現在までに得られている以上の知見をもとに、木材マイクロフィブリルの結晶断面の形状と寸法を仮定し、木材の構成化学成分割合と木材の水分吸着測定結果を用いて、マイクロフィブリルの周囲に、結晶の乱れた非結晶領域が存在するかどうか、存在するとすればどの程度あるか、各細胞壁層において、マイクロフィブリルが面配向して均一に分布していると仮定した場合に、マイクロフィブリルの結晶と結晶の間隔はどの程度であるかについて推定する。

## 2. ミクロフィブリル横断面における非結晶領域

MEYER-MISCH によるセルロース I の単位胞モデルで、a 軸と c 軸の長さを、それぞれ 0.835 nm、0.790

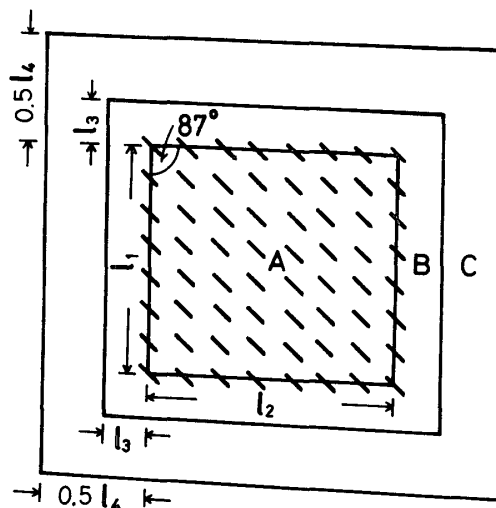


図1 木材細胞壁の結晶・非結晶モデル

A：セルロースの結晶領域， B：セルロースの非結晶領域  
C：マトリックス，  $l_1$ ：(10 $\bar{1}$ )面方向の結晶幅，  
 $l_2$ ：(101)面方向の結晶幅，  $l_3$ ：非結晶幅，  
 $l_4$ ：結晶間の距離

表1 図1における  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$ ,  $l_4$  の値

[単位: nm]

n	$l_1$	$l_2$	$l_3$	$l_4$			
				1 + P	$S_1$	$S_2$	$S_3$
4	2.176	2.416	0.427	4.0	2.6	2.1	3.5
5	2.720	3.020	0.533	5.0	3.3	2.7	4.4
6	3.264	3.624	0.640	6.0	3.9	3.2	5.3
7	3.808	4.228	0.746	7.0	4.5	3.7	6.1

表2 セルロースおよび木材の重量割合, 真比重, 吸湿比

試料		重量割合(%)	真比重	吸湿比
木材	セルロース	49.6		
	ヘミセルロース	19.7	1.47	
	リグニン	30.7	1.34	
結晶セルロース			1.59	
非結晶セルロース			1.47	3.1
天然セルロース			1.55	1.00

nm, a軸とc軸のなす角を  $84^\circ$  とすると, 余弦定理を用いて, (101) および (10 $\bar{1}$ ) 面間隔は, それぞれ 0.604 および 0.544 nm 両面のなす角は  $87^\circ$  (または  $93^\circ$ ) と計算される。図1に示す平行四辺形断面のマイクロフィブリルの結晶領域を仮定し,  $l_1$  と  $l_2$  をそれぞれ (10 $\bar{1}$ ) および (101) 面方向の結晶幅とする。 $l_1$  と  $l_2$  として, 0.604 および 0.544 nm の整数倍の長さを仮定すると, 整数 n が 4, 5, 6, 7 の場合,  $l_1$  と  $l_2$  は表1に示す値となる。結晶の断面積は,  $l_1 l_2 \sin 87^\circ (=l_1 l_2 \sin 93^\circ)$  で求められる。

木材の化学成分割合とそれらの真比重, 結晶セルロース, 非結晶セルロース, 天然セルロースの真比重および吸湿比として, 表2に示す値を用いる。化学成分割合は, 佐伯がアカマツおよびスギ早材について実測したものの平均値である<sup>8)</sup>。結晶の真比重は, MEYER-MISCH モデルの単位胞より計算されたものであり, 比容を  $\varphi_c$  とすると, 0.628 となる。非結晶セルロースの真比重は, KAST がX線法によって求めた比容  $\varphi_a = 0.680$ <sup>9)</sup> の逆数より求めたものである。天然セルロースの真比重としては, ラミーとコットンの平均値を採用する。比容を  $\varphi_n$  とすると, 0.645 となる。天然セルロースの吸湿比は定義により 1.00 であり, 非結晶セルロースのそれは, 3.1 となる<sup>\*1)</sup>。リグニンの真比重は, 佐伯が実測したものであり<sup>12)</sup>, また, ヘミセルロースのそれは, 非結晶セルロースのそれに等しいと仮定している。

図2に  $20^\circ\text{C}$  における天然セルロース, リグニンおよび非結晶セルロースの吸湿等温線を示す。天然セル

\* 天然セルロースは, 結晶セルロースと非結晶セルロースの2相で構成されているものと考えられる。天然セルロースで, 非結晶セルロースの占める重量割合を  $\delta_a$  とすると,

$$\varphi_n = \varphi_a \delta_a + (1 - \delta_a) \varphi_c$$

天然セルロースの吸湿比は, 1.00 と定義されているので, 非結晶セルロースの吸湿比  $SRa$  は,

$$SRa = \frac{1}{\delta_a} = \frac{\varphi_a - \varphi_c}{\varphi_n - \varphi_c} = \frac{0.680 - 0.628}{0.645 - 0.628} \approx 3.1$$

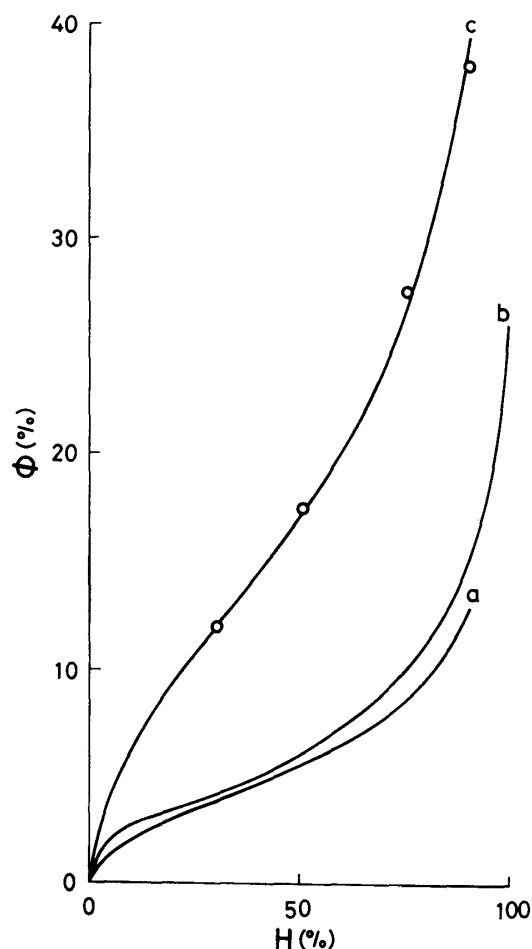


図2 天然セルロース(a), リグニン(b), 非結晶セルロース(c), ヘミセルロース (丸印) の 20°C における吸湿等温線

ロースのそれは, HERMANS が実験的に求めた結果を<sup>10)</sup>, リグニンのそれは, 著者らの求めた実測値を<sup>11)</sup>, 非結晶セルロースのそれは, 吸湿比3.1を用いて求めたものである。また, 図中の丸印は, CHRISTENSEN らが, *Eucalyptus regnans* のヘミセルロースについて求めた実測値を示すが<sup>12)</sup>, 非結晶セルロースの値と一致していることは, 興味深い。これらの吸湿等温線と木材の化学成分割合とから, 木材の吸湿等温線が計算できる。図3に, 木材セルロースの結晶化度を変化させた時の木材の吸湿等温線を示す。図中の丸印は, CHRISTENSEN らが, white spruce について求めた実測値を示す<sup>12)</sup>。図より, 木材セルロースが完全に結晶していると考えると, 実測値と著しく異なり, 不合理である。HERMANS が求めた<sup>10)</sup> 木材セルロースの結晶化度58%を用いて計算した値は, 実測値と非常に近いが, 木材セルロースの結晶化度を55%とした時, 最も実測値と一致する。木材セルロースの結晶化度を55%とした時, 結晶領域の占める体積割合は,  $\varphi_a$  と  $\varphi_c$  の値を用いて, 0.51と計算される。

図1に示すモデルで, 非結晶セルロースが結晶セルロースを等厚でとりまいていると仮定すると, その幅  $l_3$  は,  $l_1$  と  $l_2$  の寸法に応じて計算できる。 $\Delta_1$  を結晶が占めている体積割合,  $1-\Delta_1$  を非結晶が占めている体積割合とすると, 次の方程式の正根として求められる。

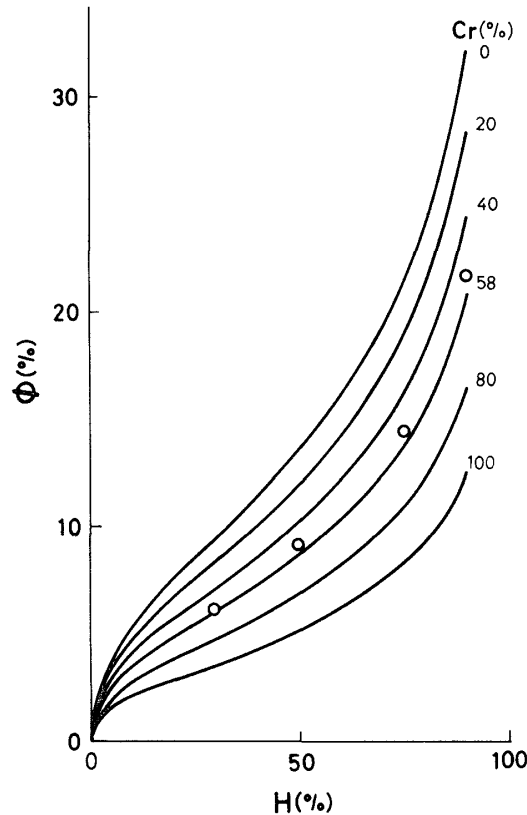


図3 セルロースの各結晶化度における木材の20°Cにおける吸湿等温線、実線：計算値、丸印：実測値

$$(1_1 + 21_3) (1_2 + 21_3) \sin 87^\circ = \frac{1_1 1_2 \sin 87^\circ}{d_1}$$

$$1_3 = \frac{-(1_1 + 1_2) + \sqrt{(1_1 + 1_2)^2 + 4k_1 1_1 1_2}}{4}, \quad \frac{1 - d_1}{d_1} = k_1$$

n を 4, 5, 6, 7 とした時の  $1_3$  の値を表 1 に示す。たとえば、マイクロフィブリルが一辺 4 nm の正方形に近い四辺形だと、ここで用いたモデルでは n = 7 に相当し、非結晶領域の幅は、0.746 nm 程度となるが、この幅は、セルロース分子鎖が 1 本入る程度である。なお、図 1 で、実線で示した結晶領域の表面につき出ている部分は、計算に際し、結晶の領域として実線の領域を考えたことと、結晶は水分子を吸着しないと仮定したことから、非結晶領域に含まれる。

### 3. ミクロフィブリルの結晶間の間隔

細胞壁の各壁層において、マイクロフィブリルとマトリックスがどのように分布しているかについては、現在のところ明らかにされていない。各壁層において、マイクロフィブリルが整然と均一に分布していると仮定した場合、すなわち、均一に面配向していると仮定した場合に、マイクロフィブリルの結晶間の間隔を求めてみよう。X線回折の結果から、木材の細胞壁においては、マイクロフィブリルは、完全には面配向していないことが推測されているので<sup>13)</sup>、マイクロフィブリルが均一に面配向しているとして求めたマイクロフィブリル結晶間の間隔は、平均値を与えるものと考えてよいであろう。

SAKA らは、*Pinus taeda* の仮道管の各壁層におけるリグニン分布を<sup>14)</sup>、高部らは、*Cryptomeria japonica* の仮道管の各壁層におけるセルロースとヘミセルロースの分布を求めている<sup>15)</sup>。両者の早材についての結果

表3 木材の各壁層における化学成分の重量割合

	セルロース	ヘミセルロース	リグニン
I + P	0.27	0.24	0.49
S <sub>1</sub>	0.44	0.31	0.25
S <sub>2</sub>	0.53	0.27	0.20
S <sub>3</sub>	0.31	0.41	0.28

から、I + P, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>におけるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの重量割合を求めると、表3に示すかうになる。セルロースの結晶化度を55%とし、各化学成分の真比重の値を用いて、セルロース結晶とそれ以外の体積割合を計算することができる。マトリックスが、マイクロフィブリルを等厚でとりまいていてと仮定すると、マイクロフィブリルの結晶間の距離  $l_1$  は、 $d_2$  を結晶が占めている体積割合、 $1-d_2$  をセルロースの非結晶とマトリックスが占める体積割合とすると、次式で求められる。

$$l_1 = \frac{-(l_1 + l_2) + \sqrt{(l_1 + l_2)^2 + 4k_2 l_1 l_2}}{2}, \quad \frac{1-d_2}{d_2} = k_2$$

表1にnが4, 5, 6, 7に対する各壁層での  $l_1$  の値を示している。

#### 4. 結 言

現在までに得られている知見を総合することにより、木材の結晶・非結晶構造として、図1に示すものを推定する。木材の化学成分割合と木材への水分吸着の測定結果より、セルロースの非結晶幅およびセルロースの結晶間の平均的な距離として、表1に示す値が得られる。なお、マトリックスの構造については未知の点が多く、今後、物性測定より得られる知見を参考にして、化学的手法による解明が望まれる。

本研究は、文部省科学研究費総合研究A（代表者：京都大学農学部 原田 浩，課題番号5936 0017）「木材の結晶・非結晶構造モデルの構築」により行ったものである。

#### 文 献

- 1) 昭和57年度科研費（総研A「木材の結晶・非結晶構造に関する研究」代表者：原田 浩）報告書（1983）
- 2) 坂 志郎他3名：京大農演習林報 No.48, 192（1976）
- 3) 島地 謙，須藤彰司，原田 浩：木材の組織，森山出版，（1976）
- 4) 原田 浩：木材誌，30, 313,（1984）
- 5) GOTO, T., HARADA, H. and SAIKI, H.: Mokuzai Gakkaishi, 19, 463（1973）
- 6) TANAKA, T. and OKAMURA, K.: J. Poly. Sci., 15, 897（1977）
- 7) TANAHASHI, M. et al.: Wood Research, No.69, 36（1983）
- 8) 佐伯 浩：京都大学学位論文（1968）
- 9) KAST, W.: Z. Elektrochemie, 57, 525（1953）
- 10) HERMANS, P.H.: Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, Elsevier Pub. Co., Inc., New York（1949）
- 11) 則元 京，山田 正：木材誌，23, 99（1977）
- 12) CHRISTENSEN, G.N. and KELSEY, K.E.: Holz-Roh-Werkst., 17, 189（1959）
- 13) 昭和58年度科研費（一般B「木材セルロースの結晶構造ならびに木材細胞壁中の微結晶配向に関する研究」代表者：岡野 健）報告書（1984）
- 14) SAKA, S. and THOMAS, R.J.: Wood Sci. Techn., 16, 167（1982）
- 15) 高部圭司：未発表