

木材主要成分の X 線回折とセルロース成分の結晶性の評価

後 藤 俊 幸^{*1}・棚 橋 光 彦^{*2}
原 田 浩^{*3}・樋 口 隆 昌^{*2}

X-ray Diffraction Analysis of Main Components of Wood and Evaluation for Crystallinity of Cellulose Component

Toshiyuki GOTO^{*1}, Mitsuhiko TANAHASHI^{*2},
Hiroshi HARADA^{*3} and Takayoshi HIGUCHI^{*2}

(昭和60年9月19日受理)

序

木材は、多くの化学成分よりなるが、その主なものは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの3種からなり、それらが木材細胞壁中で結晶あるいは非晶の状態で存在していることが知られている。またその大半をしめるセルロースは大部分結晶状態にあり、他のものは非晶状態にあるといわれている(原田, 1985)。しかしながら、木材中の各成分がそれぞれどのような状態にあるかを実際に検討した報告は未だない。これは木材各成分が、自然のままの状態で取り出すことが困難なためである。最近、爆砕法により木材成分が水やメタノールなどで容易に抽出可能となってきた(MARCHESSAULT と St-PIERRE 1980, TANAHASHI ら 1983)。そこでその方法を用い、木材の各成分をとり出し、各成分のX線回折図を得ることにより、木材中の各成分の存在状態を知ろうとした。またさらに木材のX線回折図よりセルロースのみの結晶化度を推定する方法も示す。

方 法

材料はシラカンバ (*Betula platyphylla*) を用い、まずその材をチップ(約50×50×3 mm)にして、爆砕法(TANAHASHI ら, 1983)により木材を木粉化処理した。次に、ジオキサン-水(9:1)抽出し、抽出物は水可溶部と不溶部に分別した。この分離抽出法及び各画分については図1に示す。また爆砕材の抽出物収量と残存リグニン量については表1に示す。次に KBr 錠剤成型器により各凍結乾燥試料 500 mg を 200 kg/cm², 3 分で錠剤を作り、X線回折図をX線回折装置(理学電機製 Rigaku Geigerflex 2011 B 型)で、CuK α 線を用いて反射法で得た。測定条件は加速電圧: 35 KV, 電流: 20 mA, Ni フィルター, 時定数: 4, スリット幅 (DS: 1/6°, RS: 0.60 mm, SS: 1°), 走査速度: 1°/minで行なった。得られたX線回折曲線より回折角 $2\theta=0.2$ 度ごとに強度を読みとり、パーソナル・コンピュータ(富士通 FM-8 または FM-7)で計算及び図式化した。また相対結晶化度は次のようにして求めた。

1. 面積法

*1 大阪医科大学・微生物教室 (Department of Microbiology, Osaka Medical College)

*2 リグニン化学部門 (Research Section of Lignin Chemistry)

*3 京都大学・農学部 (Department of Agriculture, Kyoto University)

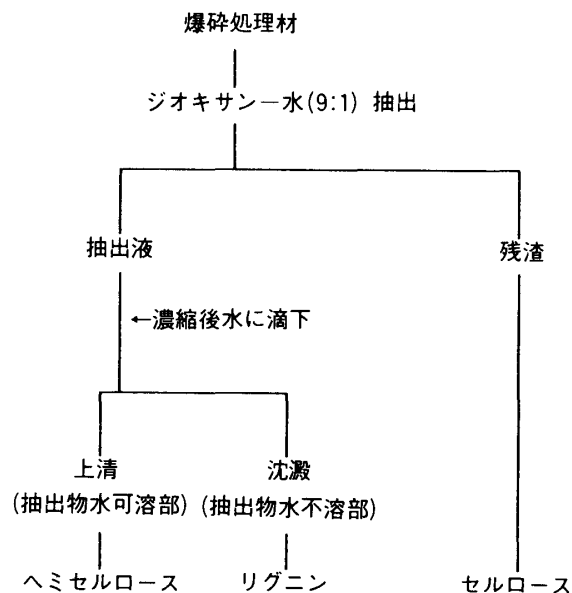


図1. 爆砕処理材の抽出処理法

表1. シラカンバ爆砕材の抽出物量及び残存リグニン量

試料 圧力 時間 kg/cm ² min	爆砕材に対する抽出物量			ジオキサン抽出物の成分			残存リグニン量 %
	水抽出物 %	メタノール抽出物 %	ジオキサン抽出物 %	爆砕リグニン %	水可溶リグニン %	水可溶物 %	
20—1	27.9	8.5	27.1	8.1	1.6	84.2	15.1
24—1	25.8	10.8	41.2	12.2	1.2	86.6	12.8
28—1	29.3	13.7	47.1	19.8	1.2	80.4	12.2
28—2	29.2	18.3	58.7	25.7	1.5	74.7	9.7
28—4	29.4	23.7	58.1	40.1	1.9	58.0	5.0
28—8	18.8	29.2	56.0	48.5	1.8	50.1	5.0
28—16	22.0	26.2	54.8	44.9	1.9	53.8	2.7
未処理							22.3

a. ベース・ラインを回折角 2θ が 10° と 18° 付近の極小値, その極小値と 30° の強度値間に線を引き, その上を結晶領域とし, 下を非結晶領域として回折角 2θ が $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ の範囲の面積で比較した (10—18—30)。

b. ベース・ラインを回折角 2θ が 10° と 30° の強度値間に線を引き, その上を結晶領域とし, 下を非結晶領域として, 回折角 2θ が $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ の範囲の面積で比較した (10—30)。

2. 高さ法

a. Crystallinity Index (CrI) (Segal ら, 1959)

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

I_{002} : (002) 面でのX線強度

I_{am} : $2\theta = 18^\circ$ でのX線強度

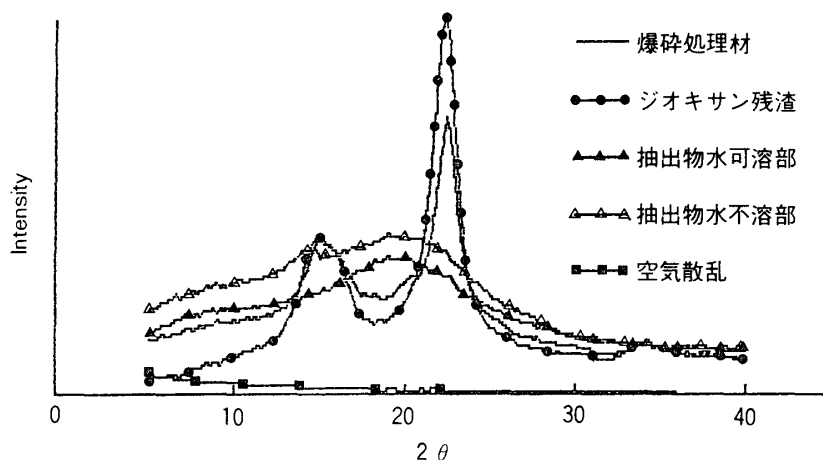


図2. 爆砕処理材, ジオキサナー水抽出残渣, 抽出物水可溶部, 抽出物水不溶部および空気散乱のX線回折図

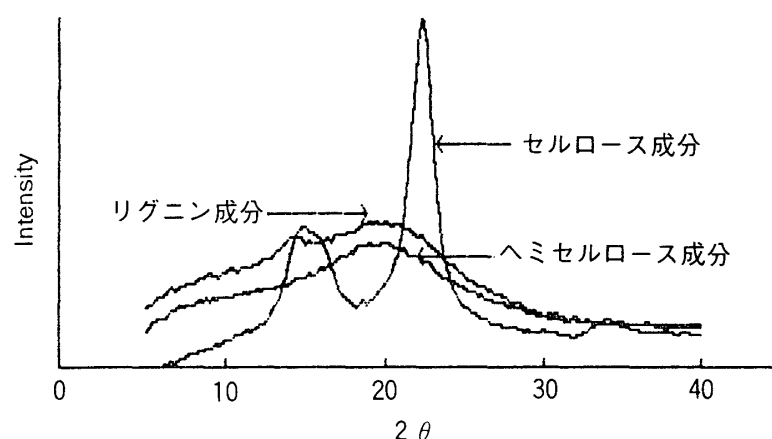


図3. 各木材成分のX線回折図。シラカンパ爆砕材のジオキサナー水抽出残渣（セルロース成分），この抽出物の水可溶部（ヘミセルロース成分），および水不溶部（リグニン成分）とした。なおX線図において空気散乱は補正してある。

b. 1a. のベース・ラインを用いて，(002)面に相当する回折角 2θ におけるベース・ラインより上の強度値 (I_{002}) を結晶領域とし，下を非結晶領域として長さで比較した (002)。

結 果

今ジオキサナー水 (9 : 1) 抽出残渣はセルロース，その抽出物を水中に滴下して沈澱させると，その水可溶部はヘミセルロース，その沈澱はリグニンに相当し (棚橋, 1983)，それぞれのX線回折図をとると，図2のようになった。なおX線図には空気散乱も同時に測定した。次に空気散乱を補正し，図1にならい各化学成分で表わしたのが，図3である。このように実際，各成分をX線回折法でみると，図3のごとく結晶性のものは，セルロース成分と考えられ，他の2成分は 20° 付近に極大をもった非結晶性のものであった。ただ他の成分でも微量の結晶状態で存在するものもあるかもしれない。次に表1の爆砕時 28 Kg/cm^2 ，2分保持の条件での結果よりセルロース53%，ヘミセルロース29%，リグニン18%を仮定し，図3の各成分のX線回折曲線に重みをつけたX線強度 $F(\theta)$ を次式 (1) のように計算して，合成すると，図4のように

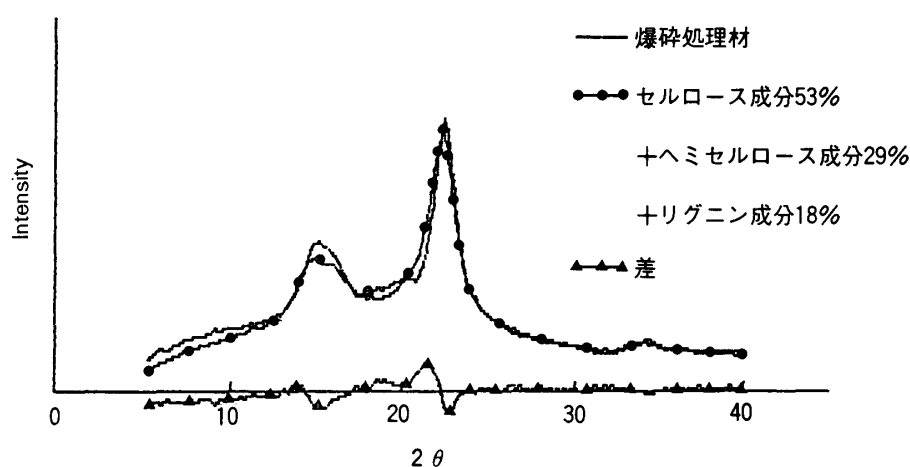


図4. 爆砕処理材とジオキサンー水抽出残渣53%, 抽出物水可溶部29%, 抽出物水不溶部18%とした時のX線回折図及び両者の差。なおX線図において空気散乱は補正してある。

表2. 爆砕材とセルロースの種々の方法による相対結晶化度

	爆 砕 材		未 処 理 材	
	凍結乾燥材	抽出残渣セルロース*	木 粉	セルロース成分**
1. 面積法				
a. 10—18—30	27%	47%	22%	39%
b. 10—30	45	64	40	45
2. 高さ法				
a. CrI	66%	82%	49%	66%
b. (002)	72	85	60	77

* ジオキサン抽出残渣

** 未処理材よりヘミセルロース29%, リグニン18%として計算した

なった。

$$F_{all}(\theta) = 0.53 \times F_{cell}(\theta) + 0.29 \times F_{hemi}(\theta) + 0.18 \times F_{lig}(\theta) \dots \dots (1)$$

ただし

$F_{all}(\theta)$: 回折角 θ での総X線回折強度

$F_{cell}(\theta)$: セルロースのX線回折強度

$F_{hemi}(\theta)$: ヘミセルロースのX線回折強度

$F_{lig}(\theta)$: リグニンのX線回折強度

図より, もとの抽出前の爆砕処理材と計算した強度曲線が大部分のところでよい一致をみているが, さらにその一致の程度を知るため次のような式(2)で平均誤差を算出すると8.2%となり, もとの爆砕処理材と計算値とがよい一致をみたと考えた。

$$\text{平均誤差} = \frac{\sum |F_{EXW}(\theta) - F_{all}(\theta)|}{\sum F_{EXW}(\theta)} \times 100 (\%) \dots (2)$$

ただし

$F_{EXW}(\theta)$: 爆砕処理材のX線回折強度

次に爆砕処理材での結晶化度とその材よりセルロース成分だけを取り出した時の結晶化度を各方法により比較したものの結果を表2に示す。面積法、高さ法ともにとり出したセルロース成分だけの方が高い値を示した。さらに、未処理材だけでも同様に測定し、爆砕処理材から得られたヘミセルロース、リグニンのX線解折強度曲線を利用して、未処理材中のセルロース成分のみの相対結晶化度も算出した。それらの結果も表2に示した。

考 察

セルロースの結晶と非結晶のX線回折強度曲線は HERMANS ら (1948) により示されているが、木材の各成分を分離したデータは未だない。爆砕法により比較的容易に木材各成分のX線回折図が得られ、今回の結果より木材中の大部分の結晶はセルロースによるものであることが図3より示唆される。またセルロース、ヘミセルロース、リグニンは各重量%で重みをつけてX線図を再構築すると元のX線図と比較的よい一致をみ (図4)、すなわち、木材のX線強度 $F(\theta)$ は、一般に、次式 (3) のように表わすことができる。

$$F_{all}(\theta) = W_{cell} \times F_{cell}(\theta) + W_{hemi} \times F_{hemi}(\theta) + W_{lig} \times F_{lig}(\theta) \dots\dots\dots (3)$$

ただし W_{cell} : セルロースの重量比

W_{hemi} : ヘミセルロースの重量比

W_{lig} : リグニンの重量比

X線回折強度曲線から結晶化度を求める方法には、HERMANS ら (1948) の方法、SEGAL ら (1959) の方法や、さらに一般的な木粉による相対結晶化度の求め方として岡野の方法 (1985) などがあるが、それらの方法或いはそれらの方法を参考にして面積法と高さ法で図3のような「セルロース」成分だけよりの結晶化度を求めると、表2のようになった。その結果より、もとの爆砕材の測定では抽出残渣のセルロースに比較して小さな値となり、このように混合物よりセルロースの結晶性を評価する場合、セルロースの結晶性を少なく見積ってきたことを示唆している。

さらに (3) 式は爆砕処理材について求めた式で、セルロースは結晶化度は上がっている (Goto ら, 1983) が、他の成分は変化しないと仮定すると、この式より未処理材中のセルロース成分のみのX線解折強度曲線を算出することが可能である。今、この (3) 式を利用して、爆砕材の水およびメタノール抽出物量より得られたヘミセルロース29%、リグニン18%の値を代入した時の未処理材中のセルロース成分だけの結晶化度を求めた結果を表2に示した。このように未処理木材のX線強度だけから木材中のセルロース成分の結晶化度が算定でき、この表より、今まで木材のみでのセルロースの結晶化度の測定結果は本来のセルロースの結晶化度を表わしていない。すなわちセルロースの結晶化度は CrI で1.3倍以上あると推定される。また表2の結果から爆砕処理により木材の結晶化度が CrI で49%から66%に増加するが、これはヘミセルロース等の非晶成分の除去によるものではなく、セルロース成分の結晶化度が未処理材中のその成分に比べ CrI で66%から82%に増加していることが明らかになり、電子顕微鏡による観察結果 (TANAHASHI 等 1983) と良い一致をみた。しかし、現在どの結晶化度を求める方法が最もよいか判断し難い。この点について今後検討する必要があるように思われる。

以上のことは、パーソナル・コンピュータで計算可能であり、将来種々のデータの蓄積で木材の構成割合が解れば、逆に木粉のX線回折曲線からその材のセルロース結晶領域が推定できるようになるだろう。またX線回折装置より直接オンラインで入力すれば、容易に処理が可能となろう。なおここではX線回折時での種々の因子 (偏光因子、ローレンツ因子など) については考慮していないが、今後さらにこのような因子についての厳密に検討していかなければならないだろう。

結 語

1. 木材主要成分 (セルロース、ヘミセルロース、リグニン) の個々のX線図を得た。

2. 木材中の結晶性のものは大部分セルロースであり、セルロースの結晶化度は今までの評価値よりも大きな値である。

3. 爆砕材及びその各成分のX線図よりパーソナル・コンピュータを使って、木材そのままの状態での結晶化度が測定可能になる。

謝 辞

この研究の一部は昭和59年度文部省科学研究費による。

文 献

- 1) 後藤俊幸, 原田 浩, 佐伯 浩: 京大農演報, **44**号, 176~182 (1972)
- 2) 後藤俊幸, 原田 浩, 棚橋光彦, 樋口隆昌, 高田信輔: 第 33 回日本木材学会大会研究発表要旨 p. 38 (1983)
- 3) HARADA, H., GOTO, T.: "Cellulose and other natural polymer systems", ed. BROWN, R. M., Plenum Press 1982, p. 383~401
- 4) 原田 浩編, 「木材の結晶・非晶構造モデルの構築」, 昭和59年度科学研究費補助金(総合研究A) 研究成果報告書 p. 1~154 (1985)
- 5) HERMANS, P.H., WEIDINGER, A.: J. Appl. Phys., **19**, 491~506 (1948)
- 6) MARCHESSAULT, R.H. and St-PIERRE, J.: in "Future Sources of Organic Raw Materials-CHEMR-AWN I" edited by L.E. St-PIERRE, G.R. BROWN, Pergamon Press, p. 613~625 (1980)
- 7) 岡野 健: 日本木材学会(編), 木材科学実験書 I 物理・工学編, 中外産業, 東京 p. 102~103 (1985)
- 8) SEGAL, L., CREELY, J.J., MARTIN, Jr., A.E. and CONRAD, C.M.: Textile Res. J., **29**, 786~794 (1959)
- 9) 棚橋光彦: パイオマスとバイオテクノロジー' 83, 日本能率協会, **4**, 1, (1983)
- 10) TANAHASHI, M., TAKADA, S., AOKI, T., GOTO, T., HIGUCHI, T., HANAI, S.: Wood Res., **69**, 36~51 (1983)