

## 線の木材科学への応用(2)

北村 維朗

### 木材の微細構造を探る

写真4のような回折像(デパイ環)を精密に解析すると、木材組織学上の微細構造の解明に役立つ。たとえば、植物繊維の微結晶(ミセル)の軸は繊維軸に対して一定の角度を持つ、いわゆるらせん繊維構造を持つが、赤道面(h 0 1)および頂面(0 k 0)の干渉像の位置から、ミセルの繊維軸に対するらせん角が計算出来る。またこの弧状の回折像の部位による干渉強度の相違は、立体幾何学的に計算出来るが、現実には得られる弧の干渉強度分布はこの理論的強度分布とは、一般にかけ離れている。それは微結晶の配列が完全に一定したものではなく、ある範囲で分布しているからである。

岡野<sup>12)</sup>は最も強い干渉像を与える(002)面の干渉の強さをデパイ環に沿って測定し、木材細胞膜中の微結晶の配列分布はコサイン級数で表わせる事を示し、針葉樹5種の春材、夏材、アテ材について、コサイン級数の係数をそれぞれ与え、微結晶の配向性は春材より夏材の方が良いこと、微結晶は春材では柾目面内に多く、夏材では板目面内に多いことを報告している。同氏はまた平均ミセル傾角は(002)面による干渉環の半価巾と高い相関関係があり、半価幅から容易に平均ミセル傾角を求めることが出来る<sup>13)</sup>と報告している。

渡辺、林<sup>14)</sup>は線回折法を工業的に応用する可能性を示した。すなわち新聞紙抄紙の工程の各部におけるパルプ繊維の圧縮度、配列度を(002)の干渉強度分布から求め得ることを明らかにし、この方法によって低速マシン、高速マシンのいずれも第1プレスで配列度が急増し、高速マシンでは更にドライヤー、カレンダーで急激にこの値が大となる。これに対して、低速マシンでは第1プレス以後変の化は小である。圧縮度はこれに反し、各マシンパートで次第に僅かずつ上昇すると報告している。

一般の線回折法の研究対象となるのは数Å程度の

大きさの微結晶単位胞の領域であるが、この単位胞が単位となってどのような構造を作るかということは更に未知の分野である。こう言ったより大きな構造については線小角散乱法が用いられる。この方法は特殊な付属装置によって1度以下の小さな角の散乱精度良く測定する方法であり、Heyn<sup>15)</sup>はこの方法によってセルロースミセルの巾を測定し、植物の種類によって40~150の値を報告している。彼はまたこの小角散乱図から微結晶のらせんのピッチを求めている。これら繊維の微細構造と木材の諸性質との関係についての研究はまだ殆んどなされていないが、いずれはこの方面から木材の諸特性が解釈されるようになるであろう。

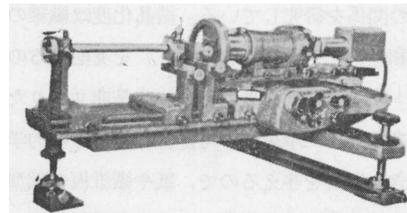


写真 7 小角散乱測定装置

### ミクロの世界の物差し

線回折法は結晶面間隔といったオンGSTローム単位の距離を求めることが出来るので、言い換えればミクロの世界の物差しである。

物体は力を受けるとその力に応じて変形するが、結晶とてもその例外ではなく、力に応じた変形をする。鈴木<sup>16)</sup>は引張荷重を受けて変形した木材に線を投射し、セルロース微結晶のb軸方向(長さ方向)の結晶面(040)の間隔を測定したところ、荷重に従って間隔は広がり、木材の巨視的な変型と同じ様な応力-ひずみ関係を得た。同様な研究は高分子材料や金属材料の方面で盛んになされ、金属材料表面の残留応力を短時間に、非破壊的に自動記録測定する現場用装置も売り出されている。

木材科学には木材切削加工といった金属と関係の深い分野もあり、この方面での線回折法の応用も期待される。

### 結晶化度の問題

結晶は分子間力で引き合った比較的強固な構造を持っているので、その物理・化学的な挙動が非結晶のものとは異なる。したがってその物の何パーセントが結晶状態であるかによって、その物の物理、化学的な性質が異なるのは当然である。セルロースを含む高分子物質の結晶化度は古くから問題にされ、Hermans, Weidinger<sup>17)</sup>はセルロースの結晶化度を線写真の回折像の黒化度をマイクロホトメーターで測定、積分して求めている。これはディフラクトメーター法によればより容易に求めることが出来る。鈴木<sup>16)</sup>、平井ら<sup>18)</sup>はディフラクトメーターの積分強度から木材の結晶化度を求めている。平井らは木材が結晶体に特有な圧電効果を示すことを認め、その圧電効果と線による結晶化度との関係を研究している。結晶化度は繊維の試薬との親和性(アクセシビリティ)を支配するので、グラフト化等の化学処理の研究には是非共知りたい特性値である。また単繊維の可撓性や強度等の力学的性質に大きな影響を与えるので、紙や繊維板の紙型機構や力学的諸特性に強く影響していると思われる。

### 分析化学的応用

結晶型は物質に固有なものであるから、その線回折パターンによって物質の定性、定量分析が出来る。この分析法の特徴は他の化学分析や蛍光線分析が、鉄、アルミと言った元素を分析するのに対して、 $\text{FeO}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  といった化合物の状態での定性、定量分析し得ることである。また同一化合物の変態を別個に分析出来るのはこの方法の大きな特徴と言える。まったく非破壊で直接化合物が分析出来るので、工業分析に利用出来る。

石井、河村<sup>19)</sup>はオオウズラタケに対して、銅塩を含む防腐剤が効力を失う事に対して、オオウズラタケが生産するシュウ酸が銅に作用してシュウ酸銅を集積させるためである事を、線回折法でシュウ酸銅を確

認して証明している。

### 蛍光線分析法

原子核の周辺を運動している電子は、その量子条件によって規定されたエネルギーによって原子核と結び付いているが、これに線を当てた場合、入射線のエネルギーが電子の結合エネルギーより大きくなれば、殻から電子を叩き出すために用いられることになる。この際、叩き出された電子の空席に他の軌道からの電子が落ち込んで来て、軌道を変えたためのエネルギー差が線として放出される。この2次線が蛍光線である。蛍光線はそれぞれの元素に特有であるので、この線を分光室に導き、波長を分析することによって含有元素の存在がわかる。また特性線の強度から含有量を求めることが出来る。極めて迅速に、非破壊的に元素を分析出来るので、現場分析には大変適しており、金属、窯業関係では盛んに利用されている。小沢ら<sup>20)</sup>はこれを用いて針葉樹、広葉樹、竹等の灰分を分析し、K, Ca, Fe, P, Mn, Cl, Si, S, Zn, Rb, Sr, Ni, Mo, Cu, を得、木材はCaが主成分で、竹はKが主成分であると報告している。但しTiより原子番号の若いいわゆる軽元素は、そこから発生する蛍光線のエネルギーが小さく強度が小さいために、定量には線回折法を用いている<sup>21)</sup>。

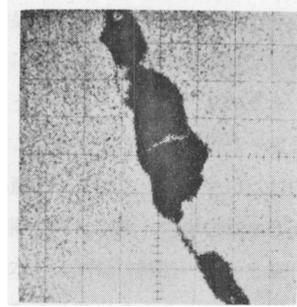
近年、木質材料は高分子、金属等の材料との競合に打ち克つために、従来の欠点の克服に、防火、防腐、寸度安定等を目的とした各種の処理が加えられることが多くなっているが、これらの方面の研究に蛍光線が利用される可能性がある。半沢<sup>22)</sup>は湿式ハードボードの抄造工程で添加された $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ や $\text{KH}_2\text{PO}_4$ が製品ボードにどの程度添着されたかを、蛍光線法で求めている。石井、河村<sup>23)</sup>はAs, Cu, Cr系等の無機水溶性防腐剤の丸太中での分布状況を知るために、処理丸太中の各部位のAs, Cu, Cr, 等の定量を蛍光線法によって行ない、極めて容易に、単時間に、精度良く分析が行なえることを証明している。同氏らはまた、クレオソート油にトリブチルスズ誘導体を溶解して、木材に注入し、スズをトレーサーと考え、蛍光線法でスズの分布を求め、クレオソート油の浸透状態を

知った。木材のように軽元素で構成された基質内での金属成分は、共存元素による妨害が少ないために、相当微量まで容易に定量分析出来るので、高分子材料の添加剤の分析やトレーサーとして添加した特定成分元素の追跡などに、広く応用出来ると報告<sup>24)</sup>している。

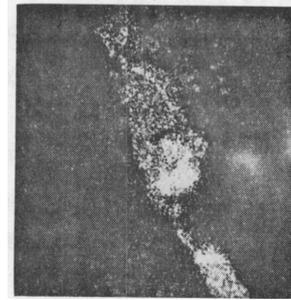
蛍光線と同質な原理による分析器機に線マイクロアナライザがある。試料に非常に細く絞った電子線を当て、その微小領域より発生する特性線を結晶を用いて分光し分析する。また電子線を走査することによって元素の分布状態をオシロスコープブラウン管上に直視することが出来るので、試料中の微小介在物、析出物などを容易に分析し、それらの分布の状態を定量すると共に目で確かめることが出来るので、冶金学、地質学、生物学、セラミック、等の研究に広く有用である。

石井、河村<sup>23)</sup>はこれを用いて無機防腐剤の木材中での分布の有様を観察している。

元素に一次線が照射されたとき、どの軌道の電子が放出され、どの軌道から電子が補充されるかによって、多数の蛍光線に区別される。例えば、K<sub>1</sub>蛍光線はL<sub>1</sub>軌道からK軌道へ、L<sub>2</sub>はM軌道からL軌道に電子が移動して発生した蛍光線であり、その軌道エネルギーの差が蛍光線の持つエネルギーである。元素が化合状態にあれば、その原子の電子は分子軌道を運動し、原子の状態の電子の軌道とは僅かながら異なる筈である。従ってこの場合発生する蛍光線は元素の化学状態によって、換言すれば、電子の軌道状態によってエネルギー（波長）が異なる筈である。化学状態による蛍光線の波長の僅かな移動をケミカルシフトと呼び、この移動を精密に測定して元素の化学状



鋼中非金属介在物 Fek の特性線像 (360×390 μ)



鋼中非金属介在物 SiI の特性線像 (360×360 μ)

写真9 線マイクロアナライザーによる分析例

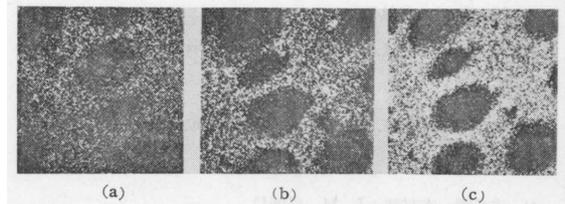


写真10 線マイクロアナライザーによる木材中の水溶性無機防腐剤の分布<sup>23)</sup> (a) CrK<sub>2</sub>, (b) CuK<sub>2</sub>, (c) AsK<sub>2</sub>

態を知ろうという試みが、浅田<sup>25)26)</sup>、合志<sup>27)</sup>等によってなされている。これはすなわち、原子または分子軌道法の分析化学的側面であり、これが実用化すれば、もちろん木材化学にもいろいろ応用されることが期待出来る。たとえば、木材に添加した試薬が化学的に反応しているのか、単に添着しているのか、どのような力で作用し合っているのか、を分析するのは今のところ大変困難であるが、この研究はこの問題の解決の希望を与えるものである。

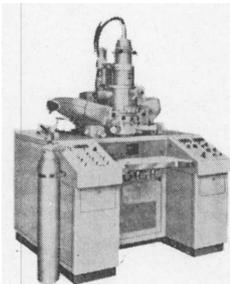


写真8 線マイクロアナライザ

以上、木材研究にたずさわる者の立場から線を概観して見たが、筆者にとっては、線を通して、木材

研究, 木材工業を改めて観察しなおす結果となった。木材はいわゆる「材料」の範疇に属しながら, 合成高分子, 金属, セラミック, コンクリートと言った他材料とはずいぶん違った行き方をしている。ここに紹介したX線の利用は, いずれも他の材料では極めて普遍的程度である。しかし木材の場合, 漸く, その萌芽が現れた程度である。レオロジーが材料科学から木材研究に取り入れられ, 現在非常に多くの研究がなされていること, 光弾性法でひずみ分布を求めたりしていること等は, 木材を広く「材料」の中に置き, 他材料との比較の上で, 木材の長所を伸ばし, 欠点を補なうという考えが支配して来た結果であろうと思う。

このような思想のもとで, X線の木材研究への応用は当然, 非常に期待が大きく, また諸々記述したように, 工業方面への応用の可能性もあり, 来るべきX線時代を期待したいものである。 [完]

## 文 献

- 1) 西川正治, 小野澄之助, *Phys. Math. Soc. Japan* : 20, Sept, (1913)
- 2) H. Mark, K. H. Meyer : *Z. Phys. Chem.* ; 2B115 (1929)
- 3) K. H. Meyer, L. Misch : *Helv. Chim. Acta.* ; 20, 232 (1937)
- 4) 古谷剛, *木材誌* ; 7, 24 (1961)
- 5) Anon, *Wood and Wood Products* ; 73, No. 2, 28 (1968)
- 6) 石田茂雄, 大谷諒, 黒沢厚基 ; 日本林学会北海道支部講演集 ; 14, 137 (1966)
- 7) 又木義博, *木材誌* ; 14, 368 (1968)
- 8) K. G. Borchgrevink, K. H. Bassett. : *F. P. J.* ; 18, 31 (1968)
- 9) T. Kubo *Z. Phys. Chem.* : A187, 5, 297 (1940)
- 10) W. A. Sisson, W. R. Saner : *J. Phys. Chem.* ; 45, 717 (1941)
- 11) 平井信之, 私信
- 12) 岡野 健, *木材誌* ; 14, 149 (1968)
- 13) 岡野 健, *木材誌* ; 14, 358 (1968)
- 14) 渡辺貞良, 林治助, *工化* ; 64, 51 (1916)
- 15) A. N. J. Heyn : *Textile Research*, 19, 163 (1949)
- 16) 鈴木正治, *木材誌* ; 14, 268 (1968)
- 17) P. H. Hermans, A. Widinger : *J. Polymer Sci.* ; 4, 135 (1949)
- 18) 平井信之, 伊達宗宏, 深田栄一, *木材誌* ; 14, 247 (1968)
- 19) 石井羊子, 河村 肇, *材料* ; 16, 741 (1967)
- 20) 小沢一郎, プサルスバギヨ, 前田偕一, 第77回日本林学会大会講演集 ; 424 (1966)
- 21) 小沢一郎, 私信
- 22) 半沢道郎, 昭和42年度北海道立林産試験場委託研究報告書
- 23) 石井羊子, 河村 肇, *木材誌* ; 12, 192 (1966)
- 24) 石井羊子, 河村 肇, 清水敬二, *工化* ; 70, 445 (1967)
- 25) 滝口利通, 浅田栄一, *工化* ; 70, 214 (1967)
- 26) 鈴木良子, 浅田栄一, *工化* ; 70, 652 (1967)
- 27) 合志陽一, *分析機器* ; 5, 9 (1967)