

# 線の木材科学への応用（1）

北村 維朗

線が1895年レントゲンによって発見された事は有名である。それ以後 線はその強力な透過性が医学方面を中心に盛んに応用され、現代医学に測り知れない貢献をしている。1912年、ラウエは 線の回折現象を発見した。この発見は、線が光と同じように波動の性質を持つ事を証明すると同時に、物質中の原子の配列という極微の世界を観察する手段を人類に与えた。さらに10年後の1922年、ニールス・ボーア門下のヘヴェシーは、線の照射を受けた元素が別の線（蛍光線）を発生する事を見出し、これが発端となって新元素ハフニウムを発見し、1943年ノーベル化学賞を受けた。この蛍光線は原子核を取巻く電子の量子条件の変化が発生の原因であるので、原子中の電子の配置といった更にミクロの世界を我々に紹介したわけである。

さて、線が木材の研究に利用された事となると、その歴史はかなり古いと言える。木材の主要成分であるセルロース繊維が微細な結晶から成っているとの考えは、1858年すでにネーグリーによって提案されていたが、ラウエの発見は待っていたかのように、ただちにこの証明に応用された。すなわち、ラウエの発見の翌年1913年、我が国の西川、小野<sup>1)</sup>はセルロースに線を当て、回折像を得、セルロースが結晶構造を持つ事を確認した。これを嚆矢として1920年以後、セルロースの結晶構造の解明に盛んに線回折法が用いられた結果、Mark<sup>2)</sup>、Maye、Misch<sup>3)</sup>等によってセルロースの結晶構造についてのイメージが確立されるに至った。ここで面白いことは、この時代、線結晶学の仁田勇、無機化学の久保輝一郎、高分子化学の桜田一郎等の各界の権威が、それぞれセルロースを研究対象としてもちい、やがてセルロースから離れ、それぞれの分野で活躍したことである。

これはあたかもスタウディングーやフロイデンベル

グが初めセルロース化学者として大きな業績を残した後、セルロースから離れて、それぞれの分野を開拓して行ったのと軌を一にしている。これ等の大家が転向してセルロースから去った後、線は木材にとって、ほとんど無縁のものとなっていた。その空白の期間は永かったが、最近漸やく、線が木材科学者の手に戻って来るような気運が感じられる。ここ数年来の木材学会誌上の論文を見ると、線に関係のある研究論文は、1961に古屋<sup>4)</sup>が木材中での線の散乱状態を研究したものがあがるが、それ以後は絶えて無かったが、1966年に1件、1968年に4件が発表され、線時代の幕明けが始まったような感を与える。これはエレクトロニクスの輝かしい進歩によって線機器が改良され、精度と安全度が極めて高くなり、一般の分析機器と同じように取り扱えるようになった為である。線はかつてはその放射能の医学的障害が恐れられ、その使用を敬遠されていたが、最近の線回折機では、機体テーブルの外は総て労働基準法に規定された放射線量（1時間当り0.6ミリレントゲン）以下であり、正常な運転条件下でオペレーターが障害を受けることは絶対にあり得ない。こう言った趨勢から今後線が木材科学技術に大いに利用されることが充分に考えられる。ここでひとつ、現在の線技術が木材科学にどのうに應用されているかを概観し、その将来を予測して見たい。

## 線は物質を良く透過する

線は可視光線や紫外線と同じように電磁波の一種である。その波長は大略0.01～100でガンマ線と遠紫外線との間の領域のものである。エネルギーで言うと100eVから1MeVの程度で、紫外線の10倍から10万倍程度で極めてエネルギーが大きく、物質を良く透過する。しかも写真作用があるので、生体や物体の内

部に隠され、眼に見えないものも、線によって写真撮影することが出来るわけである。この線写真は現代医学に不可欠のものとなっていることは周知の通りであるが、金属の探傷のような工業材料試験にも盛んにもちいられている。これは当然木材や木材製品にも応用されるべきものであり、現にスエーデンの或る工場では製材原木の内部の節や腐朽を線によって検出しているという<sup>5)</sup>。古屋<sup>4)</sup>は早くからこの方面の応用に着目し、木材中での線の散乱状態を波高分析機によって求め、木材中では純粋なコンプトン散乱が起ることを確認しているこれは探傷の為に投射する線よりも波長の長い別の線が発生することを意味し、波高選別機によって正しい透過線を把まなければ探傷に誤差を与えることを示唆するものである。波長の短い、いわゆる硬線は透過力が非常に大きく、木材組織や腐朽部のような軽元素から成るものは一様に透過してしまう。そこで透過力を適当に弱め、木材の組織によっては一部吸収されるような、エネルギーの小さい(波長の長い)軟線が木材研究には適当である。石田<sup>6)</sup>は波長0.5~2.5Åといういわゆる超軟線

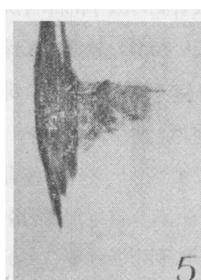


写真1 エゾイタヤの断面。ミネラルストリークと入皮の状態。



写真2 3-プラインのラワン合板。コアベニアに節その他の欠点あり、その為の著しい接着不良がある。

写真1,2 木材の超軟線写真(6)

によって厚さ5mm以上の木材試料の内部を写真撮影し、木材組織や入皮、節等の欠点が容易に観察されること、合板、集成材等の接着の様子がよくわかること等を発表している。

又木<sup>7)</sup>は繊維板の賦形機構の解明に、プレス工程各段でのマットの断面を軟線写真撮影し、マット組織が膨潤状態から接着乾固して行き、材質が形成される過程を写真にとらえて確認している。Borchgrevink Bassett<sup>8)</sup>は製品ハードボードの厚さ方向の密度むらを、線写真によって観察している。

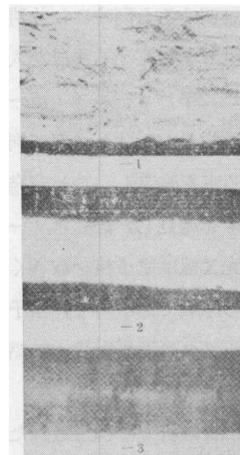


写真3 プレス工程各段のハードボードの断面軟線写真(7)

- 1ホットプレス 45秒
- 2 " 3.0分
- 3 " 5.0分

以上の応用方法の他、線の透過性の利用法は無限に考えられ、殊に工業的な利用においてはその実現の可能性は極めて高い。透過性の違いを利用すれば水分や比重の測定、原木や製品のサイズの測定に応用することは容易であり、現に前に述べたスエーデンの工場では製材品の品等と寸法を線装置によって測定し85%の精度を得ているという。ちなみに熟練した作業員を使つての肉眼の検査では55%の精度しか得られない。

### 物質の極限構造を見る 線回折法

線は光と同じように反射をする。しかしこれは鏡面による反射ではなく、原子の規則的な配列が作る面によるのであって、プラグの反射条件

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

: 原子網面の間隔

: ブラッグ角で 入射角 = 反射角 =

: 使用した 線の波長

n: 反射回数

を満足する時にのみ反射が起る。光を投射して、そこにキラリと光るものがあれば、鏡があることがわかるように、単色 線を投射して反射 線を把めば、そこにブラッグ条件を満足する原子の規則的な配列が存在することがわかるわけである。すなわち投射 線に対して何度か向きに、面の間隔が幾ら、原子の規則的な配列による面が存在することが、わかるわけである。線の投射角を色々変えてコンピューターで計算すると、物質の立体的な原子構造が決定出来る。これによって最近、生体高分子を含む高分子物質の構造が次々に解決されている。

原子の規則的な配列、すなわち「結晶」であり、線の反射（回折）現象を利用して結晶の確認、構造の決定を行なう技術を 線回折法と言う。

### 木材の 線回折特性

純粋なセルロース繊維に、繊維方向に直角に単色線を当てると、背面の乾板に写真4のような回折像が得られる。Mayer, Mark<sup>2)</sup>, Misch<sup>3)</sup>らによってこの回折像は解析され、セルロースの微結晶（ミセル）の構造は第1図のごとき単位胞で成り立っているものとしてほぼ確定している。

その後、セルロース化学の分野で 線回折法は盛んに利用され、マーセル化等によるセルロース結晶構造の変態<sup>9)</sup>セルロース付加化合物、セルロースエステル等の構造が解明され、再生セルロース工業の発達に大きく貢献した。木材（ミズナラ）の繊維束を取り出して同様に 線回折像を撮影したところ写真5のような像が得られる。

木材繊維は化学成分的にも複雑であり、セルロースも木材中では非晶状態から連続的に結晶状態に至る巾広い状態で存在するので、現われる干渉孤は極めて漠然としたものとなるが、赤道線上には(002)面の干渉像、子午線上には(040)の干渉象がはっきりと

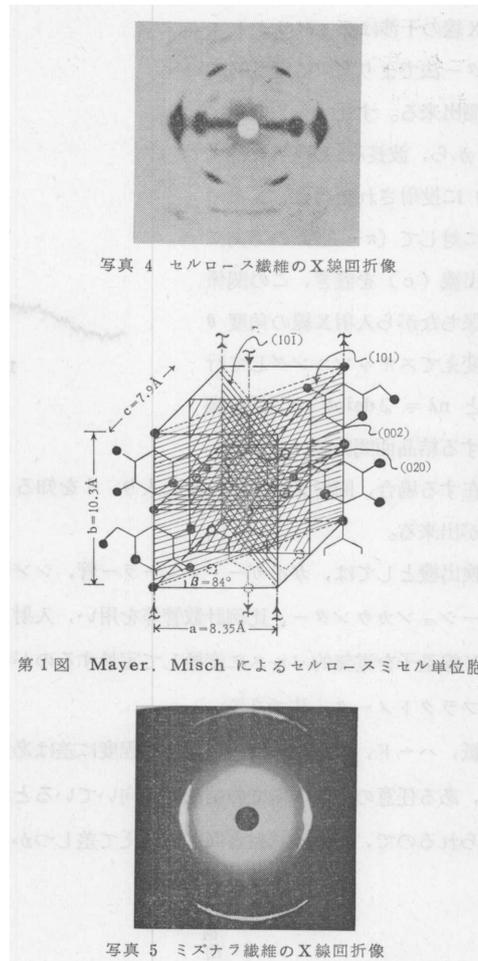


写真 4 セルロース繊維の X 線回折像

第 1 図 Mayer, Misch によるセルロースミセル単位胞

写真 5 ミズナラ繊維の X 線回折像

現われている。干渉孤の半径Rと試料と乾板の距離Lとから

$$\tan 2\theta = R/L$$

によって回折角  $\theta$  が計算され、からブラッグ条件

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

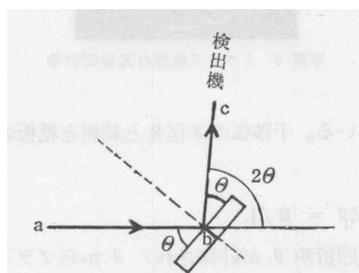
によって結晶面の間隔dが求まる。

写真5から求めたミズナラ繊維セルロースの(002)の面間距離は3.90 Å, (040)のそれは2.68 Åであった。またこのミズナラ繊維をセルロースに準じて<sup>10)</sup>30%の濃力性ソーダ溶液に5分程浸漬して水洗すると、(040)の間隔は変わらないが(002)の面間隔は4.50 Åに広がった。これはセルロースがセルロースに変態したことを意味し、木材繊維も単離セルロースと同じ条件で容易に変態することが確かめられた。

線の干渉はディフラクトメーター法でより簡単に定量的に観測出来る。すなはち線源(a)から、波長の線が試料(b)に投射された場合、線の軸に対して(θ)の方向に検出機(c)を置き、この関係を保ちながら入射線の角度を変えてスキミングして行くと  $n = 2d \sin \theta$  の関係を満足する結晶面間距離dの結晶が存在する場合、回折線は検出機に入り、dを知ることが出来る。

検出機としては、ガイガー・ミュラー管、シンチレーションカウンター、比例計数管等を用い、入射した線量子を電気的パルスに変換して定量するのがディフラクトメーター法である。

紙、ハード、ボード等はその配向の程度に差はあるが、ある任意の方向に総ての結晶面が向いていると考えられるので、粉末法試料と同じに考えて差しつかえ



第2図 X線回折の原理

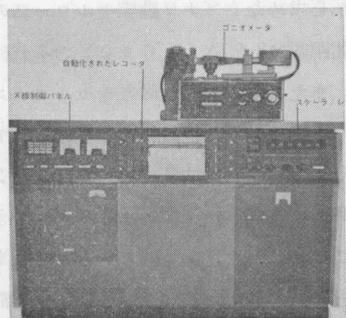
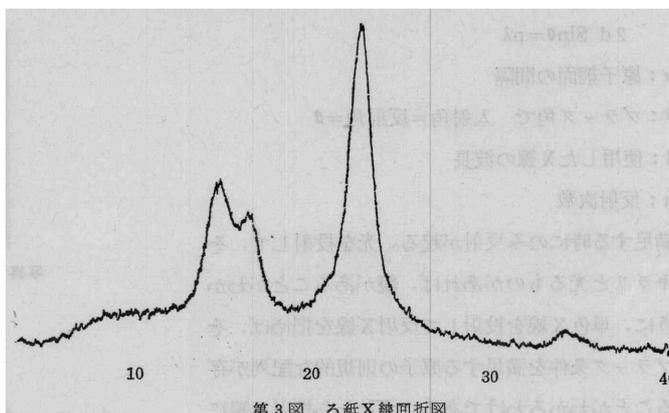


写真6 X線ディフラクトメーター全景



第3図 ろ紙X線回折図

ない。単、合板もまた繊維が複雑に交錯しているのと同様なことが言える。そこでこれらの試料を粉末法に準じて板正面から線を照射しディフラクトメーターで線回折特性を測定すると第3図から第7図のようなチャートが得られる。

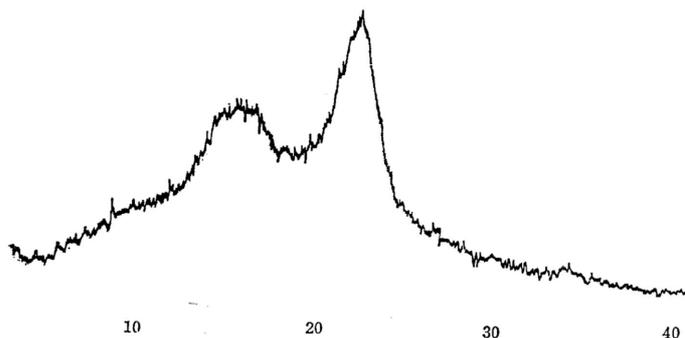
大部分がセルロース繊維であると考えられるろ紙の線回折図は第3図ごときであり、2θで14.9°, 61.4°, 22.8°, 34.2°に4つのシグナルを与える。

これらは面間隔d( )で表わすと、それぞれd<sub>1</sub> = 5.9454( ), d<sub>2</sub> = 5.4090( ), d<sub>3</sub> = 3.9001( ) d<sub>4</sub> = 2.6217( )であり、いずれもASTMカード3-0291 N<sub>ATIVE</sub> C<sub>ELLULOSE</sub> やその他の多くの文献のセルロースのデータと良く一致している。文献を参照し、d<sub>1</sub>は(101), d<sub>2</sub>は(101), d<sub>3</sub>は(002)であることがわかる。d<sub>4</sub>は写真法で子午線上に現われた孤とdが一致するので(040)であると思われる。

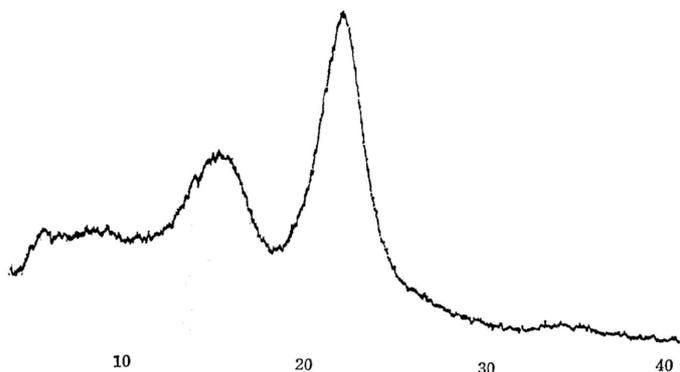
セルロースミセルの単位胞はMayer, Mischらによって、第1図のような構造が提唱され、格子定数a = 8.35, b = 10.3, c = 7.9, β = 84°の単斜晶系であるとされている。ミラー指数(h, k, l)と結晶面間距離dとの間に単斜晶系の場合、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

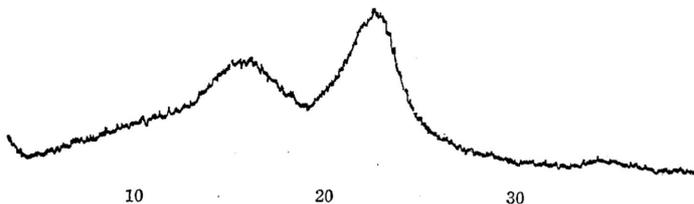
の関係があり、上に与えたd<sub>1</sub> ~ d<sub>4</sub>のd値は格子定数から上式によって求めたものとよく一致している。



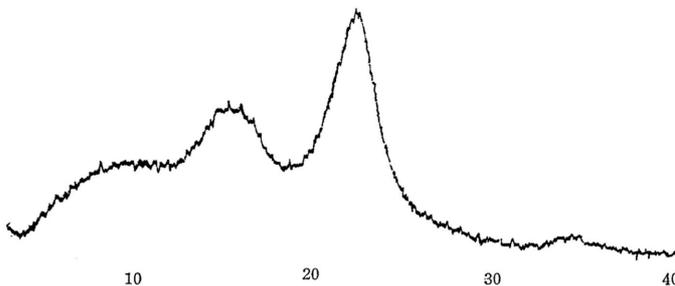
第4図 更紙のX線回折図



第5図 ラワン合板のX線回折図



第6図 ミズナラハードボード・パルプのX線回折図



第7図 ミズナラハードボードのX線回折図

更紙、合板、ハードボード等はいずれのシグナルも多少ブロードになり、(101)と(101)が重なり合ってしまう。これは木材質の複雑さを表わすもので、成分の複雑さも考えられるし、結晶構造自体がしっかりと固まったものでなく、或る範囲で、分布しているためでもあろう。ハードボードと合板には2θが4度から12度にかけてブロードなショルダー状のシグナルが現われる。これはろ紙、更紙、未熱圧のハードボード用パルプには認められず、ハードボードや合板の熱圧工程によって生成した2次的な配列構造によることも考えられ、ハードボード成形のメカニズムに関連して大変興味ある事実である。平井<sup>(1)</sup>は木材の圧電効果が温度と共に著るしく変化することを認め、木材の結晶的性質が加熱によって変化することを予想している。(次号につづく)

- 林産化学部 繊維化学科 -