

木材—合成高分子界面の構造 (第4報)^{※1}

Wood-Plastic Combination (WPC) の走査電子顕微鏡による観察

古野^{※2} 毅・後藤輝男^{※3}

Takeshi FURUNO^{※2} and Teruo GOTO^{※3}

Structure of the Interface between Wood and Synthetic Polymer. IV.^{※1}

An Observation on Wood-Plastic Combination (WPC)

by Scanning Electron Microscope

1 はじめに

近年、走査電子顕微鏡はその出現、発達とともに木材の組織構造の観察にも適用され、多くの研究成果が得られている。走査電子顕微鏡は、試料を破損させることなく、ほとんどそのままの状態、直接しかも立体的に観察することができるという大きな利点がある。透過電子顕微鏡に比べて、分解能は劣るが、超薄切片法やレプリカ法などのような試料作成上の処理とか煩さな手間がかからず、非常に容易に試料作成ができ、観察視野を広範囲に連続的にとれるという強みがある。

そこでこの有力な手段を木材とポリマーの界面構造の研究に適用することを試みた。

木材中にビニルモノマーを注入、重合した、いわゆるWPC (Wood-Plastic Combination) について走査電子顕微鏡で観察した報告はほとんどみられず、ただTimmons^らが細胞膜内のポリマーの存在を調べるにあたり、それが破壊形態に及ぼす影響をみるために、補助的に観察したにすぎない。また木材接着層について観察したものに原田^ら²⁾、Koran^ら³⁾の報告がある。

ビニルポリマーは、電子顕微鏡レベルではそれ自体構造性のない物質である。透過電子顕微鏡で観察する場合染色などの処理を施さなければ、ポリマーの存在を、特に細胞膜中において探知することができない。同様にこの構造性のないことが、木材中のポリマーの観察に走査

電子顕微鏡を適用するのに、大きな障害になると考えられる。

本研究はWPCを半径方向に割裂した面を走査電子顕微鏡で観察し、得られた二、三の知見を記述して、木材—ポリマー界面の構造研究への適用性を試みたものである。また一段レプリカ法による透過電子顕微鏡観察もあわせて行なった。

2 試料および方法

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) 辺材にメタクリル酸メチル(MMA)モノマーを注入、重合して、その浸透状況を蛍光顕微鏡で観察した際に用いた³⁾、次の4種の試料を供試した。

試料I MMA (100%)、木口面注入、ポリマー量 128%

試料II MMA-ジオキサン系 (75 : 25)、木口面注入、ポリマー量 146%

試料III MMA-メタノール系 (50 : 50)、木口面注入、ポリマー量 47%

試料IV MMA-メタノール系 (50 : 50)、柎目面注入、ポリマー量 7%

蛍光顕微鏡観察によれば、試料I、試料IIではブロック(20×20×40mm)全域に浸透し、ほとんどの細胞内腔にポリマーが充てんしていた。試料IIIではブロック全域に浸透が及んでいたが、ポリマー保有の細胞は散在していた。また試料IVでは注入面から約5mmの深さまでしか浸透しなく、ポリマー保有の細胞は試料IIIと同様に散在していた。これらの各試料からカミソリの刃で柎目

※1 前報 木材学会誌投稿中

※2 演習林産加工場 Division of Wood Science and Technology

※3 改良木材学研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood.

面を割裂させ、大きき約 5mm 平方、厚さ数 mm の試片を採取した。試片表面に常法により真空中でカーボンを蒸着したのち金を蒸着し、走査電子顕微鏡（日本電子KK製JSM-U3型）で観察した。

また試料I、試料IIIについては割裂あるいは削り取った柀目面の一段レプリカ（直接木材表面に白金パラジウムをシャドウイングし、カーボン蒸着する）を作成して透過電子顕微鏡（KK明石製作所製TRS-80WDC型）で観察した。なお、一段レプリカはCôtéら⁵⁾の方法を改良した今村法⁶⁾に準拠した。

3 結果と考察

試料I、試料IIのようにポリマー量が高い試料では容易に割裂し、その破断面を走査電子顕微鏡で観察してみるとPhoto. 1のように、木材構造とポリマーの区別が明確でない場合が多かった。Photo. 1では、わずかに仮道管2次膜中層(S_2)のフィブリルと膜孔、それに内腔中にあるポリマーの断片が認められるだけである。Photo. 2, Photo. 3は、破断がおもに2次膜外層(S_1)または S_2 で生起していることを示すが、有縁膜孔内にポリマーが充てんし、その破断面が見られるのが注目される。膜孔内のポリマーの破断面はぶつぶつした荒い表面を示すが、一段レプリカで観察したのがPhoto. 4である。Photo. 5は試料IIの場合で、大部分 S_1 で破壊しているが、ここで注目されるのは仮道管の先端部分が切開されて、内腔に存在しているポリマーが見られることである。Photo. 6はその部分を拡大した写真で、明らかに内腔を充てんしていたポリマーが切断されて、取り去られたことを示し、しかも露出したイボ状構造がはっきり見られることは、内腔上においては木材とポリマーとの間に化学的あるいは物理的な結合力がほとんどないか、またあっても非常に小さく、ポリマーが剝離しやすいことを示すものである。この現象からWPCの改良は、ほとんどポリマーの充てん効果によるものであることが推測される。Photo. 7は拡大した膜孔の部分で、破断されたポリマーの荒い断面と、周囲に露出した膜層面が認められる。一般に無処理の試片では、Photo. 8のように細胞間層に近い部分で有縁膜孔は分断されるのであるが^{7,8)}、膜孔内にポリマーが存在すると、Photos. 2, 3, 7, 8, 9, 10のように、膜孔の破壊形態に影響を与えらると思われる。Photo. 9, Photo. 10においては膜孔膜の部分でポリマーが剝離され、マルゴが認められることは、膜孔膜を形成するフィブリル構造ともポリマーが完全に付着しえないものと解釈されるであろう。

Photos. 11~13は一段レプリカで膜孔内に存在する

ポリマーを観察した例である。Photo. 11は膜孔膜上を、Photo. 12は膜孔縁上をコーティングした状態を示す。Photo. 13は膜孔内に充てんしているポリマーを内腔側から観察したものである。このように膜孔中のみポリマーが存在することは蛍光顕微鏡ではしばしば観察された。またPhoto. 14は内腔上をコーティングしたポリマーで、膜孔部分で盛り上がっている。さらに内腔上を薄くコーティングされた状態を示したのがPhoto. 15である。この写真では膜孔口とイボ状構造が認められるが、同一内腔の他の部分ではコーティングによってイボ状構造は隠されていた。Photos. 11~15に示されたように、コーティングしたポリマーの表面は非常に滑らかである。

Photo. 16はたまたま放射組織（5柔細胞）の断面が現われたもので、上から二番目の細胞と、一番下側の細胞には充てんしたポリマーの破断面、一番上側の細胞にはポリマーのコーティング、下から二番目の細胞には凹面のメニスカスを形成したポリマーが観察される。コーティングやメニスカスの表面は、レプリカで観察されたように滑らかである。細胞間隙が認められ、4ヶ所の細胞間隙にポリマーの存在が認められるのは非常に注目し得る（Photo. 17は拡大図）。これは放射組織の細胞間隙もモノマーの浸透経路になることを如実に示すものである。

Photos. 18~21は放射柔細胞内におけるポリマーを示す。Photo. 18は内腔上をコーティングした状態、Photo. 19は3細胞に充てんしている状態を示す。Photo. 19においては中央の細胞にメニスカスが見られる。また円形の凸状物が見られるのは、破断によって剝離された柔細胞膜に膜孔があって、それがレプリカされたものと思われる。このようなレプリカは、原田ら²⁾が接着剤と道管要素の膜孔との間にも見いだしている。Photo. 20は充てんしていたポリマーが破断されたもので、その破断面は膜孔内のポリマーが破断された（Photo. 7）のと同じような荒い面を示している。ポリマーが破断、剝離し、内腔表面を露出した（膜孔が見られる）ということは、仮道管の場合と同じように（Photo. 6）、細胞内壁とポリマーとの間に付着力がないことを示す。なぜならばPhoto. 19, Photo. 20において、露出したポリマーの表面が滑らかであることは、柔細胞膜が破断によって剝離したことを示すものである。もしポリマー自体に破壊が起るならば、その破壊面は、Photo. 7, Photo. 20に示されたような荒い面を呈し、また木材自体に破壊すれば、細胞膜のフィブリル構造が見られるはずである。Photo. 21において、膜孔口にポリマー

がラッパー状に付着しているのが観察されるのは、放射組織へのモノマーの浸透が、仮道管から半縁膜孔を通して進行することを明白に示すものである。

以上の観察結果から走査電子顕微鏡の使用によって明らかにされたことは、仮道管あるいは放射柔細胸の内腔にポリマーが充てんしていても細胞内壁との間に一般に付着力が余らないと考えられること、内腔をコーティングあるいはメニスカスを形成したポリマーの表面は非常に滑らかで、破断されたポリマーは荒い面をもつことなど、その他二、三の知見らが得れたが、最も大きな収穫は細胞間隙にポリマーの存在が示されたことである。

細胞膜中のポリマーの存在は、オートラジオグラフィあるいは蛍光顕微鏡などのテクニックによって明らかにされたが¹⁰⁾、走査電子顕微鏡についてはその能力の限界を越え、細胞膜内にあるポリマーを直接そのものとして識別、観察することは無理である。一段レプリカにおいても S_1 などのマイクロフィブリル構造がはっきりしなく、ポリマーがつまっている感じを受けることがあるが、それかどうかは判断できない。割裂した柱目面の破壊面であるが、一般に、無処理材の破壊(柱目面)は、細胞間層付辺の1次膜または S_1 で起り、 S_2 で生起しないことを考えれば、本実験で破壊面が S_1 以外に S_2 にも認められたことから、Timmonsら¹¹⁾ が言うように、細胞膜中のポリマーの存在が破壊形態に影響を及ぼすと解してもいいが、これについてはもっと検討する余地があると思われる。

以上の記述より、木材中のポリマーの存在、分布や形態を調べたり、木材とポリマーとの界面の問題を考える場合に、走査電子顕微鏡の適用はある程度有用である。一段レプリカはより詳細な観察が得られるが、ポリマーが介在していると試料作成が一層困難である。

4 摘 要

木材とポリマーの界面構造の研究への走査電子顕微鏡の適用を試みた。ヒノキ辺材中にMMAモノマーを重合化したWPCについて、その割裂柱目面にカーボンと金を蒸着して観察した。また一段レプリカを作成して透過

電子顕微鏡による観察もあわせて行なった。

走査電子顕微鏡は、木材中のポリマーの存在、分布や形態を調べるのにはかなり有用である。得られた知見の中で最も大きなものは、放射組織の細胞間隙にポリマーの存在が明らかに示されたことである。また細胞内腔に充てんしているポリマーは細胞内壁との間に一般に付着力が余らないと考えられること、内腔をコーティングあるいはメニスカスを形成したポリマー表面は非常に滑らかであるが、破断されたポリマーは荒い面をもつこと、その他膜孔中のポリマーの存在形態などが示された。一段レプリカは微細な観察が得られるが、試料作成が非常に困難であった。

謝 辞

本研究の遂行上、走査電子顕微鏡使用にあたり、ご援助とご助言をいただいた京都大学農学部木材構造学研究室教授原田浩氏、観察に際し多大な労とご指導をいただいた同研究室助教佐伯浩氏、試料作成に協力していただいた同研究室古川郁夫氏、一段レプリカについてご指導をいただいた同研究室今村祐嗣氏ならびに透過電子顕微鏡使用にあたり、ご指導ご便宜をいただいた島根大学文理学部生物学教室教授大氏正巳氏に深く感謝の意を表する。

引 用 文 献

1. Timmons, T. K., Meyer, J. A. and Côté, W. A.: *Wood Science*: **4**, 13—24, 1971.
2. 原田浩・古川郁夫: 京都大学農学部演習林報告: No.43, 320—327, 1972.
3. Koran, Z. and Vasishth, R. C.: *Wood and Fiber*: **3**, 202—209, 1972.
4. 古野毅・後藤輝男: 木材学会誌: **16**, 201—208, 1970
5. Côté, W. A., Korán, E. and Day, A. C.: *Tappi*: **47**, 477—484, 1964.
6. 今村祐嗣・佐伯浩・原田浩: 京都大学農学部演習林報告: No.43, 303—308, 1972.
7. Korán, E.: *Tappi*: **50**, 60—67, 1967.
8. 石田茂雄・藤川清三: 北海道大学農学部演習林報告: No.27, 355—372, 1970.
9. 古野毅・後藤輝男: 木材学会誌投稿中。

Summary

In this paper, it has been attempted to apply a scanning electron microscope to an investigation of the structure of the interface between wood and polymer. Hinoki sapwood-PMMA (methyl methacrylate polymer) composites were split along a radial line and the radial surfaces fractured were coated with carbon and gold under high vacuum prior to examination. In addition, the radial surfaces were also examined using transmission electron microscope by means of direct carbon replica technique.

It was found that the scanning electron microscope becomes a useful method of examining the existence of polymer in wood, its distribution and form. One of the

most important informations obtained is that polymer was clearly observed in the intercellular space of the ray ; and it is considered that the polymer filled in the lumen of tracheid or ray parenchyma cell has generally not much adhesion to the inner surface of the cell wall, and therefore the polymer is easy to peel off from the latter by fracture ; the polymer surface coating on the cell lumen or forming meniscus is very smooth but the fractured polymer has a coarse surface ; the existence and form of polymer in the pit and so forth are shown. A direct carbon replica provides more detailed examination but its preparation was very difficult.

Explanation of photographs (1-21)

- Photo. 1 In the case of samples with high polymer content, the fracture surfaces show in general that the distinction between polymer and wood substance is not clear. S_2 fibrils, pits and fragments of polymer are merely recognized (sample I*).
- Photos. 2 & 3 The fibrillar structure of S_1 or S_2 can be seen. Note the fracture of polymer filling in bordered pits and their coarse surfaces (sample I).
- Photo. 4 A direct carbon replica of a bordered pit, showing a coarse fractured surface of polymer as shown in photos. 2 & 3 (sample I).
- Photo. 5 Other wall layers besides S_1 can be seen. Note that the polymer filling in a cell lumen is exposed to the surface by the rupture of the cell wall (sample II).
- Photo. 6 A detail of photo. 5. It is recognizable that the polymer filling in the cell lumen was fractured and peeled off from the warty layer, showing a poor adhesion to wood substance.
- Photo. 7 A detail of photo. 5, showing a coarse fractured surface of polymer in a bordered pit and the fibrillar orientation of S_1 and S_2 around the pit.
- Photo. 8 A typical bordered pit of earlywood tracheid in non-impregnated area as seen from the vicinity of the intercellular layer (sample IV).
- Photos. 9 & 10 The polymer filling in the bordered pit was fractured on the pit membrane and the fibrillar structure of margo can be recognized, showing a poor adhesion between polymer and fibrils (photo. 9 ; sample II, photo. 10 ; sample III).
- Photos. 11-15 Direct carbon replicas of the areas of bordered pits in tracheids (sample III).
- Photo. 11 Polymer coating on the pit membrane.
- Photo. 12 Polymer coating on the warty layer of outer surface of the pit border.
- Photo. 13 A front view of a pit aperture as seen from the cell lumen, showing polymer filling in the pit.
- Photo. 14 Polymer coating on the cell lumen, showing a round shaped rising on the area of a pit.
- Photo. 15 Thin coating on a part of the lumen. On the other part of the same lumen, the warty layer is entirely concealed by coating. In photos. 11-15, the coating surfaces of polymer are very smooth.
- Photo. 16 A transverse section of a ray, showing two fractured surfaces of polymer filling in ray parenchyma cells, a coating and a meniscus of polymer. It is very noticeable that the polymer exists in four intercellular spaces (sample IV).
- Photo. 17 A detail of photo. 16.
- Photo. 18 Polymer coating on the lumen of ray parenchyma cells (sample III).
- Photo. 19 The polymer filling in three ray cells is exposed by the rupture of the cell wall and its surface is smooth. In the center cell, a meniscus can be seen (sample II).
- Photo. 20 The polymer filling in a ray cell was fractured and peeled off from the inner surface of the cell wall as shown in photo. 6. The fractured surface is also coarse (sample II).
- Photo. 21 Trumpet-shaped polymer attaches to a pit aperture, apparently showing that the monomer flows through a half bordered pit from a tracheid to a ray cell (sample II).
- *Sample I : longitudinally impregnated with non-solvent system (MMA 100%), containing 128% polymer content.
- Sample II : longitudinally impregnated with dioxane system (MMA : dioxane = 75 : 25), containing 146% p. c.
- Sample III : longitudinally impregnated with methanol system (MMA : methanol = 50 : 50), containing 47% p. c.
- Sample IV : tangentially impregnated with methanol system (MMA : methanol = 50 : 50), containing 7% p. c.







