

低温領域における  
木材の誘電緩和に関する研究

横山 操

2000

低温領域における  
木材の誘電緩和に関する研究

横山 操

2000

# 目 次

	頁
序 -----	1
第1章 メチロール基の運動に基づく誘電緩和と力学緩和 -----	5
1-1 緒言 -----	5
1-2 実験 -----	6
1-2-1 試料 -----	6
1-2-2 誘電測定 -----	7
1-2-3 動力学測定 -----	7
1-3 結果と考察 -----	8
1-3-1 メチロール基の運動に基づく誘電緩和 -----	8
1-3-2 メチロール基の運動に基づく誘電緩和と力学緩和の比較	23
1-4 結論 -----	33
1-5 文献 -----	34
第2章 メチロール基の運動に基づく誘電緩和のアセチル化による変化	36
2-1 緒言 -----	36
2-2 実験 -----	36
2-2-1 試料 -----	36
2-2-2 誘電測定 -----	37
2-3 結果と考察 -----	37
2-3-1 メチロール基の運動に基づく誘電緩和スペクトル ----	37
2-3-2 メチロール基の運動に基づく誘電緩和強度 -----	47
2-3-3 メチロール基の運動に基づく誘電緩和の活性化エネルギー -----	49
2-4 結論 -----	52
2-5 文献 -----	53
第3章 取着水に関する誘電緩和と力学緩和 -----	55

3-1	緒言	55
3-2	実験	55
3-2-1	試料	55
3-2-2	誘電測定	56
3-2-3	動力学測定	56
3-3	結果と考察	57
3-3-1	収着水に関する誘電緩和	57
3-3-2	収着水に関する力学緩和	61
3-3-3	収着水に関する誘電緩和と力学緩和の比較	63
3-4	結論	71
3-5	文献	72
第4章 細胞壁における収着水の存在状態		74
4-1	緒言	74
4-2	実験	75
4-2-1	試料	75
4-2-2	誘電測定	76
4-3	結果と考察	77
4-3-1	細胞壁における水分収着モデル	77
4-3-2	収着水に関する誘電緩和への sech 則の適用	82
4-3-3	Aセチル化による収着水に関する誘電緩和の変化	89
4-4	結論	103
4-5	文献	105
第5章 収着水の誘電特性		107
5-1	緒言	107
5-2	実験	107
5-2-1	試料	107
5-2-2	誘電測定	108
5-3	結果と考察	108

5-3-1	細胞壁と収着水の誘電率と緩和強度	108
5-3-2	収着水の誘電特性と水および氷の誘電特性の比較	115
5-3-3	収着水に基づく誘電緩和機構	121
5-4	結論	128
5-5	文献	129
	総括	131
	謝辞	137

## 序

物体に刺激が与えられたとき、物体の応答が刺激に対して時間遅れを生じることがある。この現象を緩和現象と呼んでいる。誘電体に電場が作用したとき、電気変位が生じるが、電場の変化に対し電気変位の変化に時間遅れを生じる現象が、誘電緩和現象である。誘電体の緩和現象は、実験的には、誘電体を特徴づけている誘電率や誘電損失などの物理定数の周波数や温度による変化を測定して調べられる。そして、誘電率や誘電損失の測定結果から、緩和スペクトルを決定できれば、誘電緩和現象は、現象論的には記述できたことになる。一方、粘弾性体に応力が作用したとき、ひずみが生じるが、応力の変化に対しひずみの変化に時間遅れを生じる現象が、力学緩和現象である。この現象は、粘弾性体を特徴づけている貯蔵弾性率や損失弾性率などの物理定数を測定することによって調べられる。誘電緩和現象や力学緩和現象は、種々の原因によって起こることが明らかとなっているが、高分子物体では、それを構成している分子の運動に関係する場合が多い。その場合には、誘電測定と力学測定の結果には、多くの類似点が認められる。木材は、高分子物体で、誘電体であると同時に粘弾性体でもあり、誘電緩和現象や力学緩和現象が認められる。

-150℃~100℃の温度領域に限れば、木材が全乾状態のとき、1つの誘電緩和および力学緩和が存在することが明らかとなっている。両者の緩和が木材を構成する分子に含まれるメチロール基の運動に関係していることについては、一致した見解となっている。しかし、緩和について測定されている周波数範囲および温度範囲が断片的であり、また、報告されている結果を相互に比較すると、両緩和の現われる温度・周波数位置および見かけの活性化エネルギーの値に相違点が認められる。したがって、広い温度・周波数範囲にわたり測定を行なって、緩和についての分散地図を作成し、また、緩和スペクトルを求めて、この緩和の全貌を明らかにするとともに、両緩和についての厳密な比

較を行なうことが必要である。一方、木材が水分を吸着すると、新たに別の誘電緩和および力学緩和が現われる。細胞壁が水分で飽和している状態では、力学測定では、3つの緩和が存在することが明らかとなっている。例えば、一定の低周波数において、温度を変化させて求めた損失弾性率の結果では、それらは、 $20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $-80^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、 $-100^{\circ}\text{C}\sim -80^{\circ}\text{C}$ の範囲に認められる。これらを便宜的に、それぞれ、 $\alpha$ 緩和、 $\beta$ 緩和、 $\delta$ 緩和と呼ぶことにする。なお、全乾状態で認められる緩和は、 $\beta$ 緩和と $\delta$ 緩和の間の温度領域に現われ、これを $\gamma$ 緩和と呼ぶことにする。 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\delta$ 緩和は、全乾状態では観測されず、細胞壁が水を吸着することによって現われる。それらは、それぞれ、水を吸着して可塑化したリグニン分子のミクロブラウン運動、水を吸着して可塑化したヘミセルロースのミクロブラウン運動および吸着水に関係した緩和に帰属されている。一方、誘電緩和については、細胞壁が水を吸着すると、電気伝導に基づく大きな誘電損失が現われるため、 $\delta$ 緩和に対応する緩和のみが観測される。吸着水に係する緩和については、木材以外の物質を含めて、諸説が提案されていて、一致した見解には至っていない。誘電測定の結果では、この緩和を吸着水単独の運動に基づくとする報告が多く、力学測定では、物質を構成している分子とそれに吸着した水とのコンプレックスの運動とする報告が比較的多い。この場合も、力学測定と誘電測定の結果を厳密に比較した報告はなく、両測定についての比較を行なうことが必要である。

力学測定では、広い周波数にわたって、同一形状の試料を用いて同一の測定形式によって厳密に測定することは、測定機の制約から困難であり、したがって、緩和の全貌を実験的に明らかにすることは難しい。一方、誘電測定は、力学測定に比べると、かなり広い周波数範囲において、同一形状の試料を用いて同一の測定形式によって、広い温度範囲にわたって、容易に精度よく測定が可能である。また、極性の高い分子の運動を検知する場合には、有利な測定手段となる。

本論文では、全乾状態の木材に唯一存在するメチロール基の運動に基づく緩和について、緩和スペクトルを決定して、その全貌を現象論

的に明らかにすることと、木材の物性を考える場合に基本的問題となる木材と水との関係、特に、細胞壁中における収着水の存在状態を解明し、収着水に係る緩和の機構を推定することなどを目的としている。メチロール基および水分子は、ともに極性が高く、それらの運動について研究する場合には、誘電測定は、非常に有効な手段となる。メチロール基の運動に基づく緩和および収着水に係る緩和は、測定周波数として、50Hz~1MHz を用いると、-150℃~0℃の温度領域に現われるため、本論文では、主として、測定温度範囲をこの領域に限定し、この温度範囲を低温領域と呼ぶことにした。

木材は、細胞で構成されているが、細胞を構成する細胞壁と内こうの存在様式をみると、繊維方向では、両者は並列に存在し、放射方向と接線方向では、両者が直列で存在する部分と並列で存在する部分が混在する。細胞壁の構造における異方性に加えて、細胞壁と内こうの存在様式によって、木材の誘電特性には異方性が現われる。この異方性は、細胞壁と内こうの存在様式に大きく依存する。細胞壁の誘電率および誘電損失は、木材の繊維方向については、細胞壁と内こうの並列モデルを用いて容易に推定することができる。しかし、繊維に直交する方向については、それらを求めるためには、個々の試料についての細胞配列や晩材率などの情報が必要となる。本論文では、細胞壁の誘電率および誘電損失を求める必要があるため、主として、繊維方向に限定して測定を行なった。

本論文は、5章で構成されている。第1章と第2章は、主として、メチロール基の運動に基づく緩和の問題を、第3章~第5章は、収着水に係る緩和の問題を取上げている。第1章では、全乾状態の木材について、5つの周波数で誘電率、誘電損失および誘電正接の温度依存性を測定し、得られた結果にCole-Coleの円弧則を適用して、円弧則に含まれる定数を決定し、それらを用いて、各温度において、周波数  $10^{-5}$ Hz~ $10^{12}$ Hz の広い範囲にわたり、誘電率、誘電損失および誘電正接の周波数依存性を推定し、緩和スペクトルを決定している。また、メチロール基の運動に基づく緩和について、誘電測定および力



学測定で観測される緩和の温度・周波数位置を厳密に比較するとともに、両緩和における見かけの活性化エネルギーの比較を行なっている。また、定説を見ていない含水率が3%以下におけるごく微量の収着水の存在によって現われる緩和について、誘電測定および力学測定の結果を比較し、その機構について考察している。第2章では、細胞壁の結晶していない領域のメチロール基の一部をアセチル基で置換した場合、メチロール基の運動に基づく緩和に認められる変化を、測定結果に **sech** 則を適用して求めた緩和スペクトルを用いて考察している。第3章では、木材の含水率を変化させて誘電測定および力学測定を行い、収着水に関する緩和について、両測定で得られた緩和の現われる温度・周波数位置および見かけの活性化エネルギーの含水率依存性などについて比較している。第4章では、木材の収着等温線に **Hailwood-Horrobin** 式を適用し、収着状態の異なる2種類の収着水量を求め、それらが、細胞壁の基本単位モデルの結晶していない領域に存在する様子を相対湿度ごとに図式化し、モデルに含まれる水分子の数を推定している。また、メチロール基の一部をアセチル基で置換した場合、収着水の誘電緩和に認められる変化を、緩和スペクトルを求めて考察している。第5章では、木材の誘電率および誘電損失についての含水率依存性の測定結果から、収着水の緩和強度、平均緩和時間、緩和時間の分布の程度を求め、それらの温度依存性を、水および氷の結果と比較し、相互の類似点や相違点を明らかにしている。また、水および氷について提案されている誘電緩和の機構を参考にして、木材に収着している水の緩和機構を推定している。

## 第1章 メチロール基の運動に基づく誘電緩和と力学緩和

### 1-1 緒言

Trappらは、全乾状態における接線方向のFichte材について、温度20℃で周波数約10MHzを中心に、一つの誘電緩和が認められることを示した<sup>1)</sup>。Ishidaらは、セルロース繊維について、全乾状態における繊維方向の誘電率および誘電損失を、500Hz~3MHz、-60℃~20℃の範囲で測定し、この領域に、一つの誘電緩和が認められることを示した。得られた結果に Cole-Cole の円弧則を適用して求めた緩和強度が、-20℃で最大値を示すことから、この温度近辺に二次転移点が存在すること、見かけの活性化エネルギーが約10kcal/molであることから、この緩和がメチロール基の運動に関係していることを推定した<sup>2)</sup>。Mikhailovらも、全乾状態のセルロースについて、一つの誘電緩和を認め、それがメチロール基の運動に関係していること、また、パルス法による18.6MHzでのNMR測定で、65℃において格子緩和時間に認められる極小と関連があることを報告した<sup>3)</sup>。佐渡らおよびHagiwaraらは、低温領域でセルロースに認められる誘電緩和が、全ての1級水酸基をトリチル基で置換すると、完全に消失することを明らかにした<sup>4,5)</sup>。則元らは、30Hz~1MHz、-60℃~20℃の範囲で、木材の化学成分および関連物質について、誘電特性を測定し、セルロースについて、誘電損失のピークが、結晶化度の増大とともに減少すること<sup>6)</sup>、リグニンについて、フェニルプロパンの側鎖γ位の1級水酸基をアセチル基で置換すると、この緩和が消失すること<sup>7)</sup>、また、フェニルプロパンのγ位に1級水酸基をもつp-クマールアルコールの脱水素重合体では、リグニンと類似の緩和が認められるのに対し、1級水酸基をもたないp-クマール酸やイソオイゲノールの脱水素重合体では、その緩和が認められないこと<sup>7)</sup>、ヘミセルロースについて、マンナンでは、この緩和が認められるが、キシランでは、認められないこと<sup>8)</sup>などを明らかにした。これらの結果から、全乾状態において木材に認められる誘電緩和は、細胞壁の結晶していない領域（以下では、非晶領域と呼ぶ）に存在するメチロール基の運動に基づくことを示した<sup>8)</sup>。

一方、全乾状態および低い含水率のセルロースには、2Hz以下で、-120℃~

-100°Cと -50°C~-20°Cの領域に、それぞれ力学緩和が認められ<sup>9~13)</sup>、後者の現われる温度領域は、含水率の増加とともに低温側に移動することが知られている<sup>11)</sup>。Kimuraらは、前者がメチロール基の運動に、後者が水を吸着したメチロール基の運動に起因すると推察した<sup>13)</sup>。全乾状態の木材について、Jamesは、2kHz~3kHzで-18°C以下の温度領域に<sup>14)</sup>、北原らは、110Hzで-40°C付近に<sup>15)</sup>、それぞれ力学緩和を認め、吸湿に伴って、緩和の認められる温度領域が低温側に移動することを明らかにした。半田らは、木材が吸湿したときに現われる力学緩和と誘電緩和を、吸着水と木材実質との共同運動としての局所運動によるものと考えた<sup>16)</sup>。また、含水率の増加に伴って、緩和の現われる温度領域が低温側に移動するのは、吸着水によって分子鎖間の水素結合が切断されることにより、局所運動に要するエネルギーが低下するためと述べた<sup>16)</sup>。さらに、含水率0.7%におけるメチロール基に基づく誘電損失のピーク位置が、全乾状態でのそれに比べて高温側にあることから、吸着水がメチロール基の運動を阻害していると論じた<sup>16)</sup>。しかし、吸湿によって現われる力学緩和が、どのような共同運動に基づくのか、含水率の増加に伴う緩和の低温側への移動が、どのような機構に基づくのかについては、明らかにされていない。また、全乾状態で認められる力学緩和の温度・周波数位置が、誘電緩和のそれらと一致しないことについても、説明は与えられていない。

この章では、全乾状態のシトカスプルス材の繊維方向および接線方向における誘電特性を、-150°C~0°Cの範囲で測定し、得られた結果に Cole-Cole の円弧則を適用して、円弧則に含まれる定数を求め、それらの温度依存性を考察するとともに、広い周波数範囲における木材および細胞壁の誘電率、誘電損失および誘電正接の値を推定し、緩和スペクトルを決定した<sup>17,18)</sup>。また、シトカスプルス材の繊維方向における動力学的測定を行ない、誘電測定の結果と比較しながら、全乾状態で認められる緩和と、含水率3%以下において吸着水の存在によって現われる緩和のそれぞれについて考察を行なった<sup>19)</sup>。

## 1-2 実験

### 1-2-1 試料

誘電特性の測定には、シトカスプルス(*Picea sitchensis*)の心材を用いた。同

一個体の近接部位より、厚さ約 5mm(繊維(L)方向および接線(T)方向)、直径約 50mm の円板状の試料を作製した。試料をアルコール・ベンゼン混液(容積比 1:1)で約 24 時間、熱水で約 15 時間抽出した。一方、動力学測定用として、シトカスブラス材の同一個体のほぼ同一部位から、70mm(L 方向)×4mm(放射(R)方向)×1mm(T 方向)の寸法の試料を作製した。105℃で 1 昼夜熱気乾燥後、105℃で 1 昼夜減圧乾燥した状態を試料の全乾状態とした。全乾密度は、0.37g/cm<sup>3</sup>であった。

### 1-2-2 誘電測定

誘電特性の測定には、(株)安藤電気製 TR-10C 型ブリッジ、WBG-9 型発振器、BDA-9 型平衡点検出器、SE-30 型電極(実効直径 38mm)および TO-4 型恒温槽を用いた。全乾状態、含水率 1.4%および 3.5%に調節した試料を電極に挿入し、試料が測定中に吸湿しないように密封した。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を入れた恒温槽中に電極を装着した後、液体窒素を恒温槽の冷却部に投入して試料を冷却した。-160℃～20℃の温度範囲において、昇温の過程(昇温速度:0.5℃/min 以下)で、50Hz、110Hz、1kHz、10kHz、100kHz の周波数における試料の L 方向および T 方向の電気容量 C(pF)とコンダクタンス G(Ω<sup>-1</sup>)を測定し、次式を用いて、誘電率 ε'、誘電損失 ε'' および誘電正接 tan δ を算出した。

$$\epsilon' = \frac{C \cdot t}{0.0885 \cdot A},$$

$$\tan \delta = \frac{G}{2\pi \cdot f \cdot C} \times 10^{12},$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta.$$

ここに、t (cm)および A(cm<sup>2</sup>)は、試料の厚さおよび電極の実効面積である。

試料の温度は、試料下部の電極に装着した安立計器(株)製デジタル温度計 HL-300E 型 を用いて測定した。

### 1-2-3 動力学測定

(株)オリエンテック社製レオバイブロン DDV-25FP を用いて、温度を一

150℃から 0℃まで変化させる過程で、L 方向の貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  を 2℃間隔で測定した。冷却は、測定炉内に、液体窒素を滴下して行なった。試料の湾曲を避けるため、測定中に常時 800g の静荷重を試料の L 方向に加えた。試料は、トルクレンチにより一定のトルクを与えてチャックに締め付けた。静荷重および締め付けトルクの値は、測定値に影響が現れない範囲に設定した。測定周波数は、3.5Hz, 11Hz, 33Hz, 1kHz であった。また、全乾状態の試料を用い、昇温速度を 1℃/min, 1.5℃/min, 2℃/min, 4℃/min と変えて測定した結果、2℃/min 以下の昇温速度では、測定値がほぼ一致し、試料内の温度勾配による影響が僅少であると判断されたので、昇温速度は、1℃/min とした。

測定中に試料が吸湿する量と、それが測定値に及ぼす影響について、次の方法で調べた。全乾状態にした 15 本の試料を、装置に速やかに取り付け、1) そのまま測定した場合、2) -150℃までの降温過程中測定炉内に乾燥窒素を送り込んだ場合、3) 測定中常時炉内に乾燥窒素を送り込んだ場合について、測定前後の試料質量を測定した。測定直後、約 0℃に冷却した試料表面には、炉を開けると同時に水分が凝結するため、測定前後の試料の質量変化には、凝結水分による質量増加が含まれていた。そこで、乾燥窒素置換下で 0℃に冷却した乾燥試料を測定周囲と同じにした雰囲気中に 1sec~2sec の間曝した場合の質量増加を各試料につき 3 回測定し、その増加量の平均値を測定前後の質量変化から差し引いた値を測定中の吸湿量とみなした。また、同一試料について、全乾状態の  $E'$  および  $E''$  を 5 回繰返し測定することにより、測定値の再現性についても調べた。次に、21 本の試料について、常圧下において 105℃で 1 昼夜乾燥し、 $E'$  および  $E''$  を測定した。この時の試料の含水率は、0.3%~0.8%であった。続いて、試料を 105℃で 1 昼夜減圧乾燥して全乾状態とし、測定を行なった。これらの測定の際には、いずれも、降温時のみ乾燥窒素を炉内に送込んだが、その理由については、後述する。

### 1-3 結果と考察

#### 1-3-1 メチロール基の運動に基づく誘電緩和

5つの周波数について、全乾状態における試料の L 方向の  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  および  $\tan\delta$  と温度の関係を、図 1-1の(a)~(c)にそれぞれ示す。いずれの周波数においても、

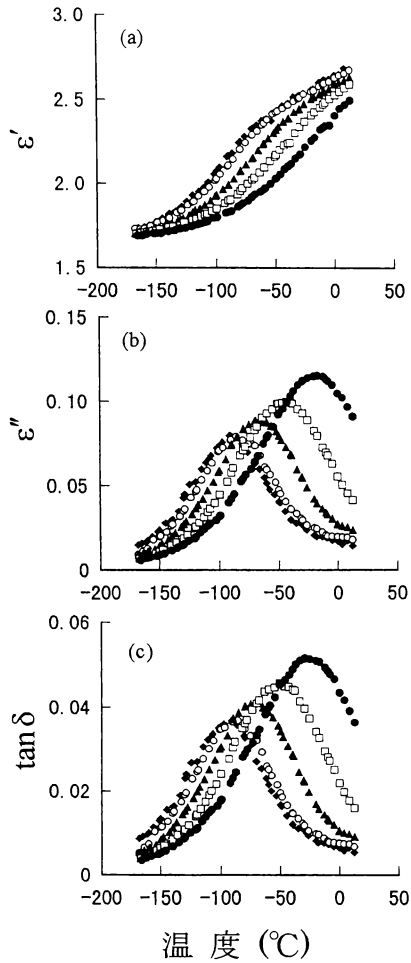


図 1-1 全乾スプルース材の繊維方向における誘電特性と温度の関係  
 (a) 誘電率  $\epsilon'$ , (b) 誘電損失  $\epsilon''$ , (c) 誘電正接  $\tan \delta$   
 測定周波数 ◆ : 50Hz, ○ : 110Hz, ▲ : 1kHz, □ : 10kHz, ● : 100kHz

測定温度範囲に、 $\epsilon''$  に1つのピークが認められ、その近辺で $\epsilon'$  の急激な変化が認められた。 $\epsilon''$  と同様、 $\tan\delta$ にも1つのピークが認められた。 $\epsilon''$  および $\tan\delta$ のピークは、周波数の増加とともに、値を増大させながら高温側に移動した。このピークに寄与している緩和は、緒言で述べたように、細胞壁の非晶領域に存在するメチロール基の配向分極に基づくものである。

Coleらは、一定の温度で測定した種々の周波数における $\epsilon'$  と $\epsilon''$  の組について、 $\epsilon''$  を縦軸に、 $\epsilon'$  を横軸に目盛ったとき、その軌跡が円弧を描くことを示した<sup>20)</sup>。この関係は、Cole-Coleの円弧則と呼ばれ、次式で表される。

$$\begin{aligned}\epsilon' - \epsilon_\infty &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^\beta}, \\ \epsilon' - \epsilon_\infty &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{1 + (\omega\tau_m)^\beta \cdot \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_m)^{2\beta} + 2 \cdot (\omega\tau_m)^\beta \cdot \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \left\{ 1 - \frac{\sinh(\beta x)}{\cosh(\beta x) + \cos\left(\frac{\beta x}{2}\right)} \right\}, \\ \epsilon'' &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{(\omega\tau_m)^\beta \cdot \sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_m)^{2\beta} + 2 \cdot (\omega\tau_m)^\beta \cdot \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \\ &= \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\cosh(\beta x) + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}, \\ x &= \ln\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right).\end{aligned}$$

ここに、 $\epsilon_0$  は、緩和が消失する最小の周波数における誘電率を表す。全乾状態の木材には、1つの緩和しか認められないので、 $\epsilon_0$  は、静的誘電率と考えてよい。ただし、 $\epsilon_0$  には、木材に微量に含まれるイオンの伝導に関係するものは、含まれていない。また、 $\epsilon_\infty$  は、緩和が消失する最大の周波数における誘電率

を表す。 $\epsilon_{\infty}$ は、原子核に対し電子が変位するために生じる光学的分極と、原子間隔や原子価角の変化に伴って生じる赤外分極など、変位分極の寄与のみが関係する最大の周波数、すなわち  $10^{12}$  Hz 付近における誘電率である。 $\epsilon^*$ は、複素誘電率で、 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  である。 $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ は、緩和の大きさを表し、緩和強度と呼ばれる。 $\omega$  (rad/sec)は、角周波数で、周波数を  $f$  (Hz) とすると、 $\omega = 2\pi f$  である。 $\tau_m$  (sec)は、平均緩和時間を表す。 $\beta$  ( $0 \leq \beta \leq 1$ )は、緩和時間が分布している程度を表す定数である。全ての双極子の配向による緩和時間が等しいとき、 $\beta = 1$  となり、 $\epsilon^*$ の軌跡は、半円となる。緩和時間に分布があり、その幅が広いほど  $\beta$  は小さい値となり、 $\epsilon^*$ の軌跡は、円の劣弧を示す。 $\omega_m$  および  $\tau_m$  は、 $\epsilon''$  が極大となる時の角周波数および緩和時間である。

$\epsilon'' / \epsilon''_m$  は、次式で求められる。

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon''_m} = \frac{1 + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\cosh(\beta x) + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}$$

また、緩和スペクトル  $H(s)$  は、次式で求められる。

$$H(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin(\beta\pi)}{\cosh(\beta s) + \cos(\beta\pi)},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(s) \cdot dS = 1, \quad s = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right).$$

本実験では、昇温過程で5つの周波数の測定を順次行なったため、各温度での5つの周波数の値は、得られていない。そこで、 $-160^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の値をそれぞれ平均化し、それらが正しく平均化されているかどうかを実測値と厳密に比較した上で、 $10^{\circ}\text{C}$ ごとの  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の値を決定した。このようにして求めた値を用いて、 $-100^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 $10^{\circ}\text{C}$ ごとに Cole-Cole プロットを行なった。その結果を図 1-2に示す。 $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ で、50Hz と 110Hz の値が円弧から若干ずれているのを除けば、測定結果は、Cole-Cole の円弧則によく適合した。低周波数、高温度領域において、メチロール基の配向に基づくものとは別の誘電損失が観察される。その領域で、 $\log \epsilon'' - \log f$



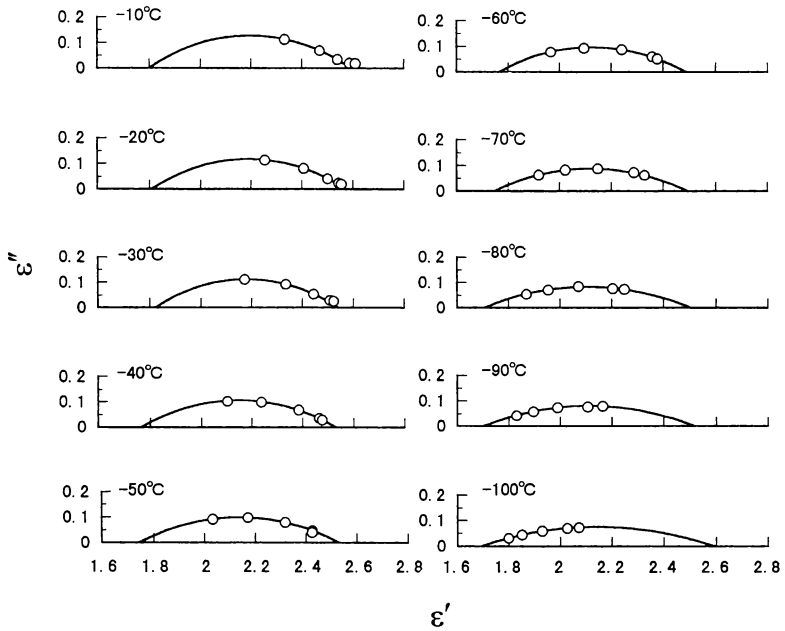


図 1-2 全乾スプルース材の繊維方向における Cole-Cole プロット

の関係は、勾配-1 の直線となり、電気伝導率が周波数に依存しないこと、抽出処理を行なうと、その程度に応じて  $\epsilon''$  の値が減少することから、これは、木材に含まれるイオン伝導に基づく  $\epsilon''$  と考えられている。本研究では、あらかじめ抽出処理を行なって、含まれるイオンの除去を行なったが、短時間の抽出では完全な除去はできず、そのため、低周波数・高温度領域で、イオン伝導に基づく  $\epsilon''$  が若干現われ、円弧からのずれが生じたものと考えられる。

Cole-Cole プロットより、各温度における  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_\infty$ 、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ 、 $\tau_m$  および  $\beta$  を求め、それらの値と温度の関係を図 1-3 の(a)~(c)に示す。(a)に示すように、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_\infty$  および  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  は、ほとんど温度に依存せず、 $\epsilon_0=2.54$ 、 $\epsilon_\infty=1.75$ 、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)=0.78$  の値を示した。 $\epsilon_\infty$  は、変位分極のみが寄与する周波数での

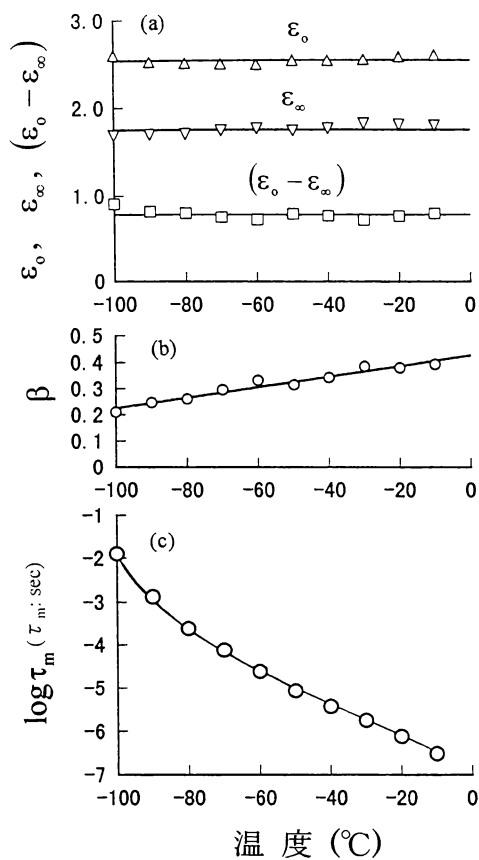


図 1-3 全乾スプルース材の繊維方向における Cole-Cole の円弧則の定数と温度の関係

$\epsilon'$  であるから、 $-160^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$  程度の温度範囲では、温度に依存しない量と考えてよい。Maxwell の関係式より、屈折率を  $n$  とすると、 $\epsilon_\infty = n^2$  であるから、 $n=1.32$  の値が得られる。 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  は、物質に含まれる双極子の濃度あるいは

数に比例する量と考えてよい。細胞壁成分分子の主鎖の運動が凍結されている温度領域では、メチロール基の配向は、主鎖の配座にほとんど影響されないと考えられる。試料の熱膨張による寸法変化が小さく、単位体積に含まれるメチロール基の数は、変化しないと考えてよいので、各双極子の緩和時間がそれぞれ異なる温度依存性を示したとしても、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ は、温度に依存しないはずである。一方、 $\log \tau_m$ は、温度の上昇とともに、曲線的に小さくなった。 $\tau_m$ は、 $-100^\circ\text{C}$ で  $1.27 \times 10^{-2} \text{sec}$ 、 $-10^\circ\text{C}$ で  $3.05 \times 10^{-7} \text{sec}$ であった。このことは、各メチロール基の双極子が、温度の上昇とともに運動が容易になり、短時間で配向が可能となることを示している。図 1-3 (b)に示すように、 $\beta$ は、温度の上昇とともにゆるやかに直線的に増加した。温度が増加するにつれて、各双極子の運動が活発になることによって、周囲との相互作用も少なくなり、緩和時間の分布も、狭くなっていくためである。しかし、たとえば、 $-80^\circ\text{C}$ で 0.26、 $-10^\circ\text{C}$ で 0.39 の非常に小さい値を示した。一定温度で測定したとき、木材から分離した MWL とセルロースの  $\epsilon''$  がピークを示す周波数は、前者に比べ後者でかなり大きいことが明らかとなっている<sup>7,8,21)</sup>。したがって、同じメチロール基でも、セルロース、ヘミセルロース、リグニン分子における緩和時間は、相互にかなり異なるため、木材細胞壁におけるメチロール基の緩和時間は、広い分布を示す。綿セルロースでは、 $\beta$ の値は、たとえば、 $-80^\circ\text{C}$ で 0.32、 $-10^\circ\text{C}$ で 0.54 の値を示し<sup>2)</sup>、木材細胞壁の値に比べて大きく、緩和時間の分布は、比較的狭い。

Cole-Cole プロットより得られた  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ ,  $\beta$ ,  $\tau_m$  の値を用いて求めた  $-100^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$  における  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  および  $\tan\delta$  と  $\log f$  の関係を、図 1-4 の(a)~(c)に示す。 $0^\circ\text{C}$ と  $20^\circ\text{C}$ の計算に用いた  $\beta$ の値は、 $\beta$ と温度の関係を  $-50^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲において直線で近似し、また、 $\tau_m$ の値は、 $\log \tau_m$ と絶対温度の逆数の関係を直線で近似し、外挿によって求めた。これらの図から、実験で得られなかった周波数における値を予測することができる。 $\epsilon'$ は、 $-100^\circ\text{C}$ では、周波数の対数で 10 以上の領域にわたって変化しているが、 $20^\circ\text{C}$ では、対数で 5 の領域で変化する。それに対応して、 $\epsilon''$  および  $\tan\delta$ では、温度が増大するにつれて、平坦なピークから鋭いピークへと変化し、ピークとなる周波数が高い周波数領域に移動していく。

全乾状態における木材の L 方向についての  $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  と密度  $\gamma$  の関係に

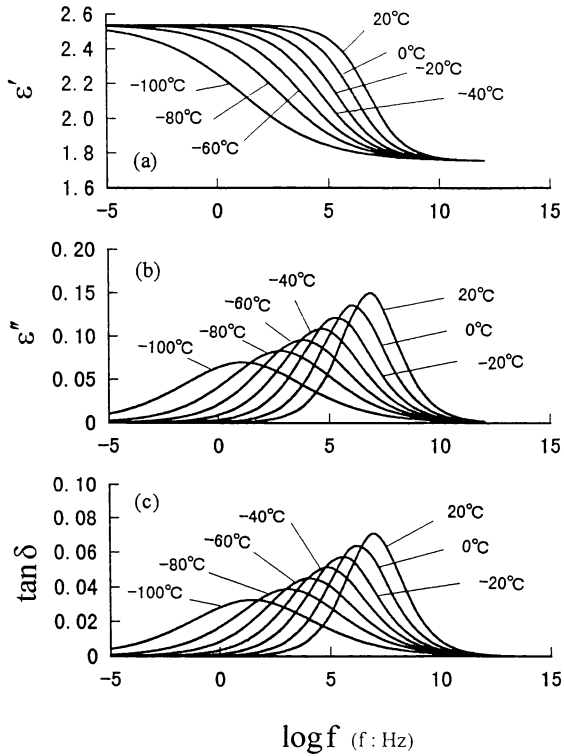


図 1-4 全乾スプルース材の繊維方向における Cole-Cole プロットより推定した誘電率  $\epsilon'$ 、誘電損失  $\epsilon''$  および誘電正接  $\tan \delta$  と周波数の対数  $\log f$  の関係

ついでの実験結果は<sup>22~24)</sup>、木材の誘電特性が、細胞壁と空気の 2 層並列モデルを用いて表現できることを示している。したがって、細胞壁の平均的な誘電率  $\epsilon'_{cw}$ 、誘電損失  $\epsilon''_{cw}$  および誘電正接  $\tan \delta_{cw}$  は、試料の密度を  $\gamma$ 、細胞壁のそれを  $\gamma_{cw}$  とすると、それぞれ次式で求められる。

$$\epsilon'_{CW} = \frac{\gamma_{CW}}{\gamma} \cdot (\epsilon' - 1) + 1,$$

$$\epsilon''_{CW} = \frac{\gamma_{CW}}{\gamma} \cdot \epsilon'',$$

$$\tan \delta_{CW} = \tan \delta = \frac{\epsilon''_{CW}}{\epsilon'_{CW}}.$$

$\gamma_{CW}$  と  $\gamma$  をそれぞれ  $1.45\text{g/cm}^3$  と  $0.37\text{g/cm}^3$  として、上式を用いて、温度  $20^\circ\text{C}$ 、周波数  $10^5\text{Hz} \sim 10^{12}\text{Hz}$  における  $\epsilon'_{CW}$ 、 $\epsilon''_{CW}$  および  $\tan \delta_{CW}$  の値を推定した。結果を図 1-5 の(a)~(c)に示す。 $\tan \delta_{CW}$  は、 $10\text{MHz}$  より若干高い周波数においてピークを示す。緒言にも述べたように、Trapp らは、全乾状態の Fichte 材の接線方向における  $\tan \delta$  が、 $20^\circ\text{C}$  でほぼ同じ周波数でピークを示すことを報告している<sup>1)</sup>。Ishida らは、綿の繊維方向の誘電特性を、温度  $-68^\circ\text{C} \sim 13^\circ\text{C}$ 、周波数  $500\text{Hz} \sim 3\text{MHz}$  の範囲で測定している<sup>2)</sup>。 $20^\circ\text{C}$  の値が得られていないので、外挿によって求め、その値を図 1-5 の(a)に○印で示している。木材に比べ、綿については、メチロール基の緩和時間の分布が狭いために、 $10^3\text{Hz} \sim 10^7\text{Hz}$  の領域での綿の  $\epsilon'$  の変化は急激であるが、木材細胞壁と綿の誘電率の値は、大略等しいことが分かる。赤外領域における細胞壁の誘電率  $\epsilon_\infty$  は 3.96、したがって屈折率  $n$  は 1.99、静的誘電率  $\epsilon_0$  は 7.02、メチロール基の配向分極に基づく緩和強度 ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) は 3.06 と推定された。Cole-Cole プロットより求められた  $13^\circ\text{C}$  における綿の  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_\infty$  および ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) は、それぞれ 7.0、4.0 および 3.0 であり、木材細胞壁の値とほぼ等しかった。

図 1-6 に、Cole-Cole プロットより求めた、誘電損失が最大値をとるときの周波数  $f_m (2\pi f_m = 1/\tau_m)$  の対数  $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係を○印で示す。また、図 1-1 の(b)における  $\epsilon''$ -温度曲線で、 $\epsilon''$  がピークを示すところの温度より求めた関係を同図に比較のため●印で示している。両者が一致する必然性はないが、お互いに近い位置に存在した。誘電緩和に絶対反応速度論を適用し<sup>25)</sup>、 $\tau_m$  の逆数を速度定数と見なすと、 $\log f_m - T^{-1}$  曲線の勾配を  $m$ 、気体定数を  $R$  とすれば、緩和の見かけの活性化エネルギー  $\Delta E$  は、 $\Delta E = 2.303 \cdot R \cdot m$  によって求められる。Cole-Cole プロットより得られた  $\log f_m$  と  $T^{-1}$  の関係を直線で近似し、その勾配  $m$  を用いて求めた  $\Delta E$  は、 $9.8\text{kcal/mol}$  であった。一方、形式的に  $\epsilon''$ -温度曲線から得られた●印から  $\Delta E$  を求めてみると、 $9.7\text{kcal/mol}$  となり、ほぼ

等しい値が得られた。

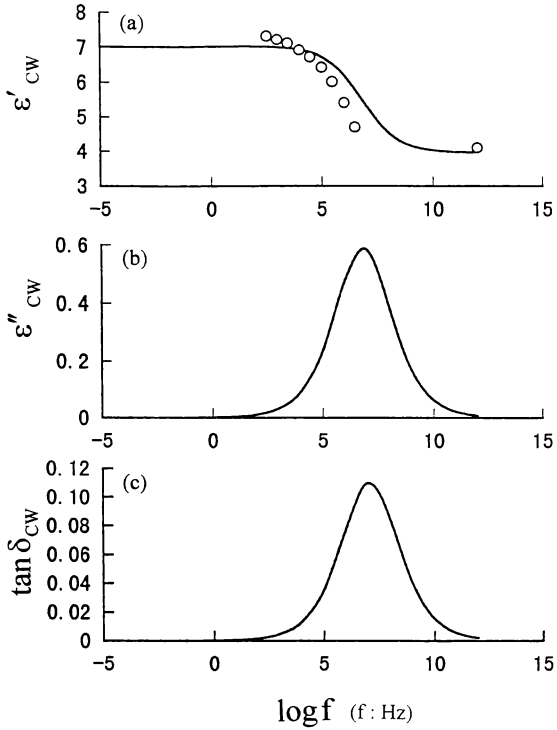


図 1-5 全乾状態の細胞壁の繊維方向における 20°Cでの誘電率  $\epsilon'_{CW}$ 、誘電損失  $\epsilon''_{CW}$  および誘電正接  $\tan \delta_{CW}$  と周波数の対数  $\log f$  の関係  
○：綿の繊維方向についての実験値<sup>2)</sup>

木材のメチロール基の運動に基づく緩和について、L方向と繊維に直角方向で異方性が存在するかどうかについては、詳しい報告はない。図 1-7 の(a)～(c)に、50HzにおけるL方向とT方向の  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  および  $\tan \delta$  と温度の関係を、それぞれ示している。いずれの温度においても、 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  および  $\tan \delta$  の値は、T方向に比べL方向で大きい、 $\epsilon''$  および  $\tan \delta$  のピークの温度位置は、両者で一致して

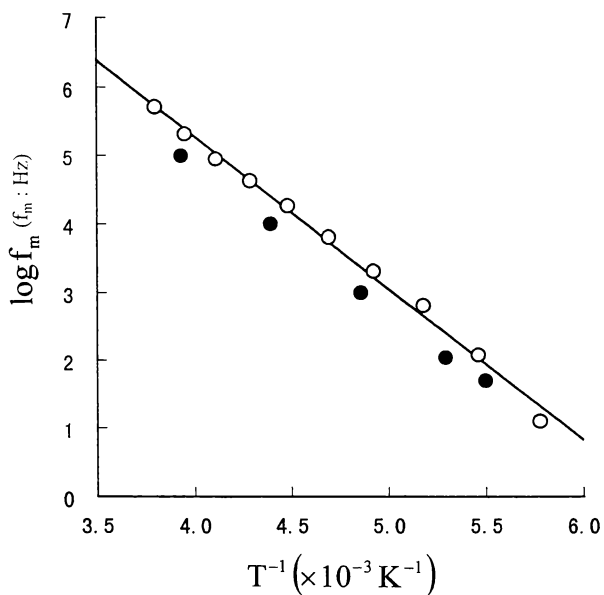


図 1-6 全乾スプルース材の繊維方向における誘電損失が最大値となるところの周波数の対数  $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係  
 ○ : Cole-Cole プロットより求めた値  
 ● : 一定周波数での誘電損失の温度依存性より求めた値

いる。他の周波数においても同様の結果が得られた。両方向における誘電特性の違いは、細胞壁における構造にも関係するが、主として、細胞壁と内こうの空気の配列様式によって生じる<sup>22)</sup>。T 方向における  $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  と  $\gamma$  の関係は、直線とならず、上に凹の曲線となる。両者の関係は、細胞配列のみだれの程度や晩材率に強く依存するので、複雑である。それらの値が正確に求まれば、細胞壁の値を推定することは可能であるが<sup>22)</sup>、それらの量を決定していないので、T 方向については、細胞壁の値は、算出してない。

L 方向について行なったように、 $-100^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で、5 つの周波

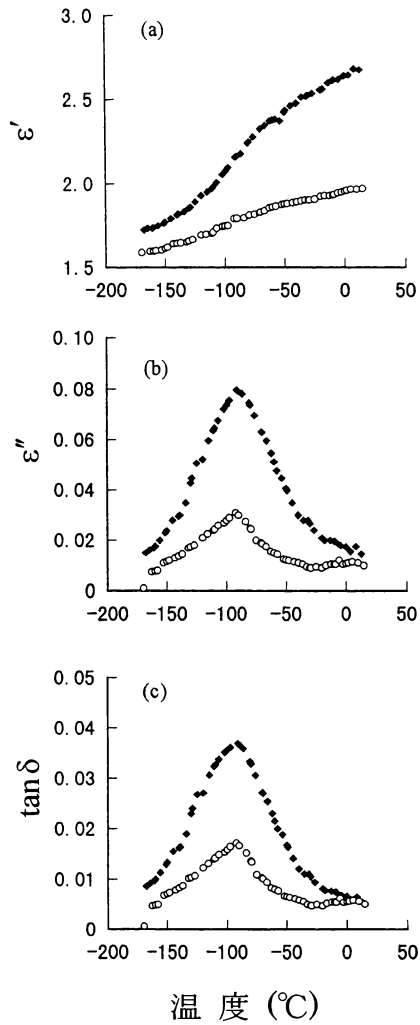


図 1-7 全乾スプルース材の繊維方向および接線方向の 50Hz での誘電率  $\epsilon'$ 、誘電損失  $\epsilon''$  および誘電正接  $\tan \delta$  と温度の関係  
 ◆：繊維方向，○：接線方向



数における 10℃ごとの T 方向についての  $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  を求め、Cole-Cole プロットを行なった。-20℃および-10℃では、イオン伝導に基づく損失の影響が大きかったため、円弧則を適用することができなかつたので、-100℃～-30℃の結果を図 1-8 に示す。Cole-Cole プロットより求めた  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_\infty$  および  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  の値は、ほとんど温度に依存せず、それぞれ 1.90、1.58 および 0.32 であった。 $\beta$  と温度の関係は、直線で表わされ、L 方向の結果とほとんど一致した。 $\log \tau_m$  と温度の関係では、同じ温度で比べると、その値は、L 方向より若干小さかつたが、差異は少なく、また、その温度変化も両方向で類似した。以上の結果より、メチロール基の運動に基づく緩和には、異方性は存在しないものと考えてもよいであろう。

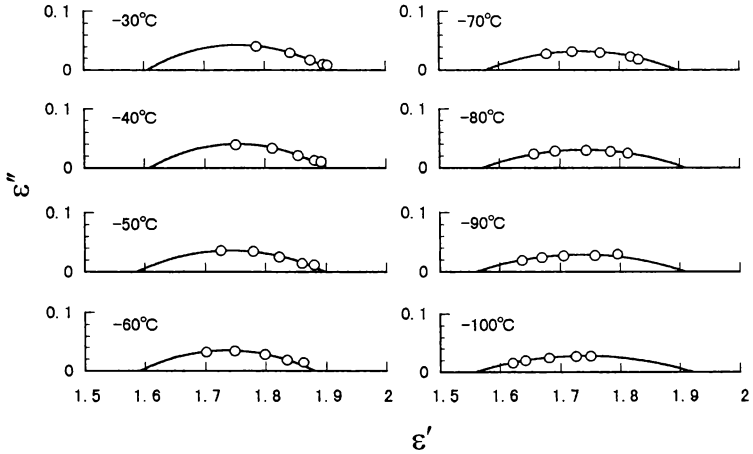


図 1-8 全乾スプルース材の接線方向における Cole-Cole プロット

-  $\epsilon_\infty$ ),  $\tau_m$  および  $\beta$  と温度の関係を図 1-9 に示す。L 方向の結果と同様、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_\infty$  および  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  の値は、ほとんど温度に依存せず、それぞれ 1.90、1.58 および 0.32 であった。 $\beta$  と温度の関係は、直線で表わされ、L 方向の結果とほとんど一致した。 $\log \tau_m$  と温度の関係では、同じ温度で比べると、その値は、L 方向より若干小さかつたが、差異は少なく、また、その温度変化も両方向で類似した。以上の結果より、メチロール基の運動に基づく緩和には、異方性は存在しないものと考えてもよいであろう。

外挿によって、-20℃～20℃における  $\tau_m$  および  $\beta$  を求め、-100℃～20℃の温度範囲で、20℃ごとの温度について、 $10^5$  Hz～ $10^{12}$  Hz の周波数範囲における  $\epsilon'$ 、

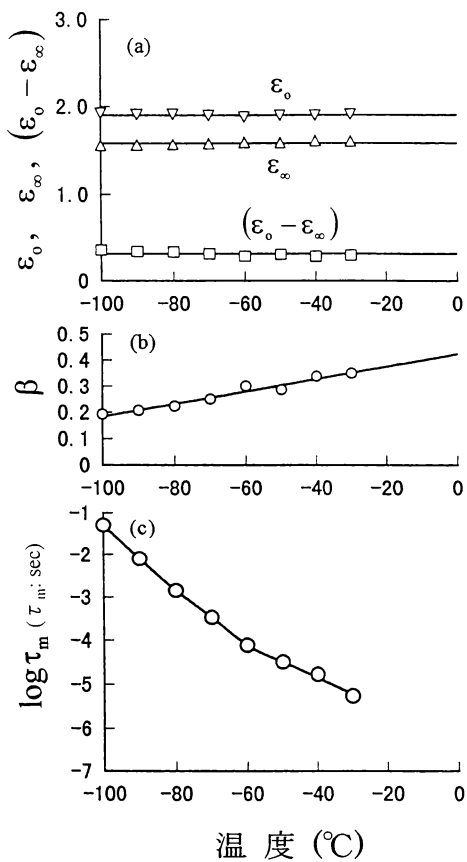


図 1-9 全乾スプルース材の接線方向における Cole-Cole の円弧則の定数と温度の関係

$\epsilon''$  および  $\tan \delta$  の値を推定した。その結果を図 1-10 の(a)~(c)に示す。

L 方向について、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で、 $20^{\circ}\text{C}$  間隔で緩和スペクトルを計算した。計算には、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  の値として 0.783, 各温度における  $\beta$  および  $\log \tau_m$

として図 1-3 に示す値を用いた。ここに、 $H(\log \tau) = 2.303 \cdot H(\ln \tau)$  の関係がある。結果を 図 1-11 に示す。温度が低下するにつれて、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H(\log \tau)$  のピークは減少していき、緩和時間の分布が広くなり、 $\log \tau_m$  が大きくなっていくことが分かる。

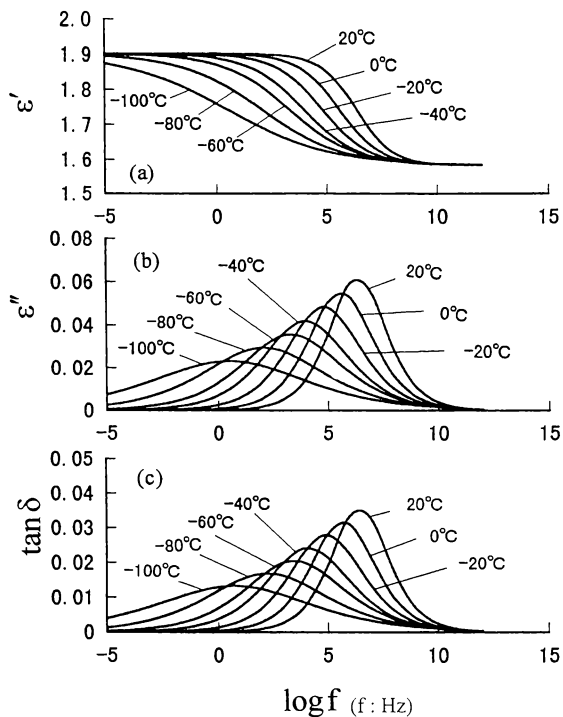


図 1-10 全乾スプルース材の接線方向における Cole-Cole プロットより推定した誘電率  $\epsilon'$ 、誘電損失  $\epsilon''$  および誘電正接  $\tan \delta$  と周波数の対数  $\log f$  の関係

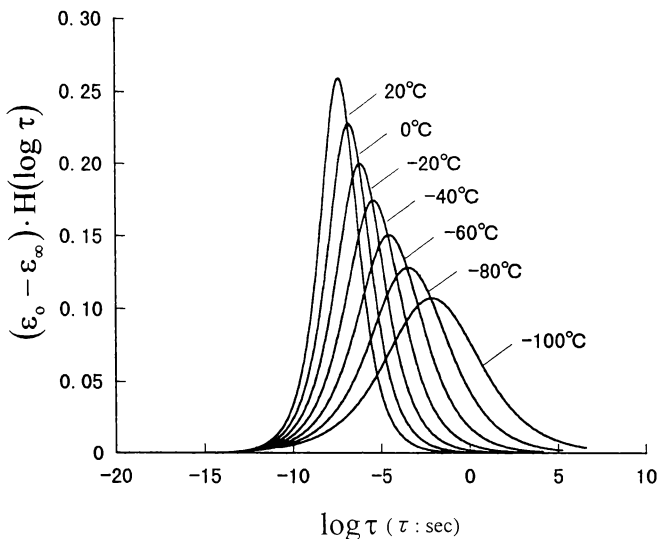


図 1-11 全乾スプルース材の繊維方向における各温度での緩和スペクトル  
 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H(\log \tau)$

### 1-3-2 メチロール基の運動に基づく誘電緩和と力学緩和の比較

測定前後の試料の質量変化から、炉開放時の凝結水分の質量を差引くこと  
 によって推定した測定中の吸湿量は、乾燥窒素を送り込まない場合では、含水  
 率にして平均 0.85%(95%信頼区間は 0.76%~0.94%)、常時乾燥窒素を送り込  
 んだ場合では、0.69%(0.58%~0.79%)、降温時のみ乾燥窒素を送り込んだ場合  
 では、0.38%(0.28%~0.48%)であった。降温時に乾燥窒素を送り込むことにより、  
 測定時の試料の吸湿を抑制することができた。常時乾燥窒素を送り込んだ場合  
 に、降温時のみ送り込んだ場合に比べて、吸湿量が増加したのは、降温時に炉  
 の内壁に凝結した水分の一部が、窒素ガス流によって融解、蒸発し、試料に再  
 凝結するものと推定された。以上の結果から、測定中の吸湿量を最小限に抑え  
 るには、降温中に乾燥窒素を送り込む方法が望ましいと判断された。

全乾状態の試料について、測定中の吸湿量が異なる場合の E'および E''の測定

値を比較したところ、 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下では、測定中の吸湿量とは無関係であった。 $-60^{\circ}\text{C}$ 以上では、測定中の吸湿量が多い場合に、 $E''$ の値が一様に高くなる傾向が認められたが、この温度域に新たな緩和が現われることはなかった。後述するが、0.5%~1.0%の水分を含んだ状態で平衡に達した試料には、この温度域に明確な $E''$ のピークが観測される。それに対して、測定前に全乾状態であった試料には、測定中の吸湿量が1.0%を越える場合でも、この温度域に $E''$ のピークが観測されなかった。このことから、測定中の吸湿は、試料表面などの局部にとどまり、緩和の観測にほとんど支障を及ぼさないと推察された。

同一試料について、測定後、乾燥して再び測定するという方法で、5回繰返して測定したときの結果を図1-12に示す。測定値は、ほとんど一致した。この場合の測定中の吸湿量は、含水率にしていずれも0.3%であった。測定の再現性は高く、同一試料を用いた測定繰返しが十分可能であると思われた。

以下では、測定前の含水率を試料の含水率として記述する。全乾状態および含水率0.5%、0.7%、3.2%のときの33Hzにおける $E'$ および $E''$ と温度の関係を図1-13に、全乾状態における5つの周波数での $\epsilon'$ および $\epsilon''$ と温度の関係を図1-14に、全乾状態、含水率1.4%および3.5%における50Hzでの $\epsilon'$ および $\epsilon''$ と温度の関係を図1-15にそれぞれ示す。全乾状態において、力学測定では、33Hzで $-100^{\circ}\text{C}$ 付近に、誘電測定では50Hzで $-95^{\circ}\text{C}$ 付近に、それぞれ一つの緩和が認められた。緩和の現われた温度領域は、既往の研究で報告されている力学緩和および誘電緩和のそれらに近かった。この緩和を $\gamma_m$ 緩和と呼ぶことにする。誘電緩和 $\gamma_m$ については、上述したように、 $\epsilon''$ のピークがセルロースの結晶化度の増加あるいは木材のアセチル化処理によって低下し、キシランやトリチルセルロースには、この緩和が存在しないことから<sup>4,5,8)</sup>、木材の非晶領域におけるメチロール基の配向に基づくものと考えられている。また、力学緩和 $\gamma_m$ についても、それらが現われる温度・周波数位置が誘電緩和のそれらに近く、キシランやトリチルセルロースには、この緩和が存在しないことから<sup>12)</sup>、メチロール基の運動に基づくものと考えられている。

$\gamma_m$ 緩和について、 $E''$ の温度依存性から求めた緩和周波数 $f_m$ の対数 $\log f_m$ と絶対温度の逆数 $T^{-1}$ との関係を、図1-16に示す。力学緩和については、21本の試料についての測定結果のうち、最大値、最小値および平均値(○印)を示した。

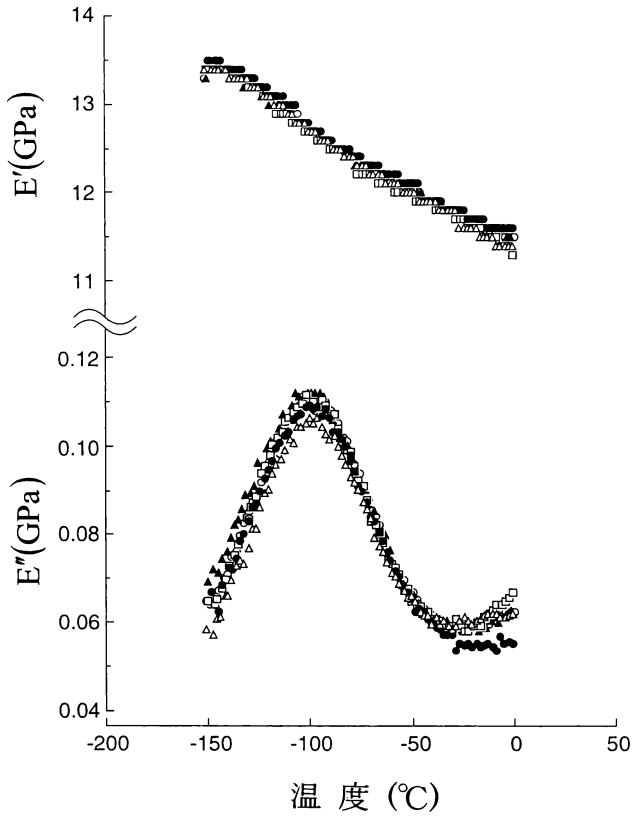


図 1-12 全乾スプルース材について繰返し測定により求めた繊維方向における 33Hz での貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  と温度の関係  
 ○ : 1 回目, ▲ : 2 回目, □ : 3 回目,  
 ● : 4 回目, △ : 5 回目

誘電緩和については、 $\epsilon''$  の温度依存性より求めた値(◇印)と、各温度の Cole-Cole プロットより求めた値(□印)を示した。また、既往のセルロースおよ

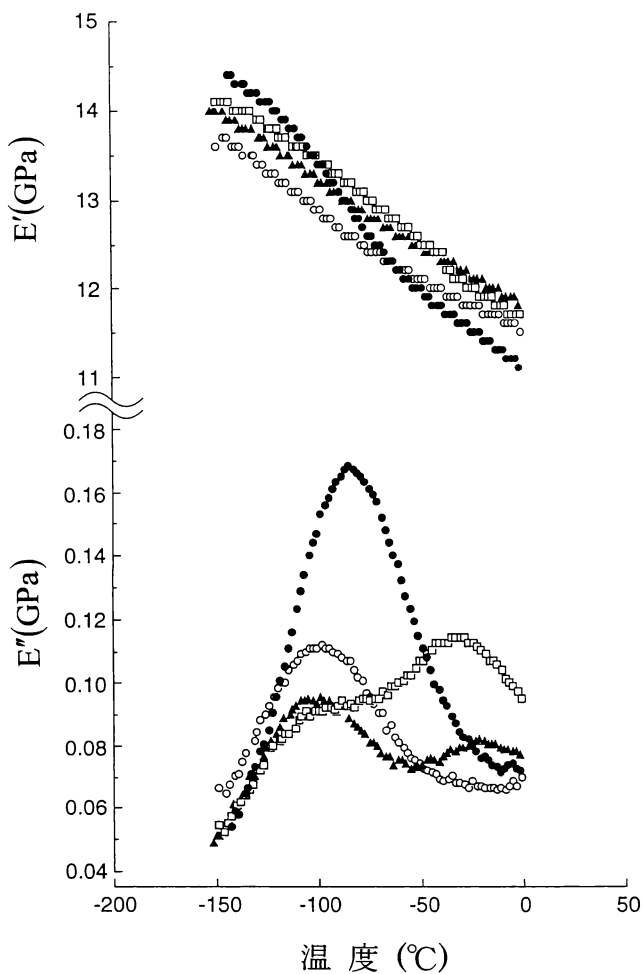


図 1-13 スプルース材の繊維方向における 33Hz での貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  と温度の関係

○ : 含水率 0%, ▲ : 0.5%, □ : 0.7%, ● : 3.2%

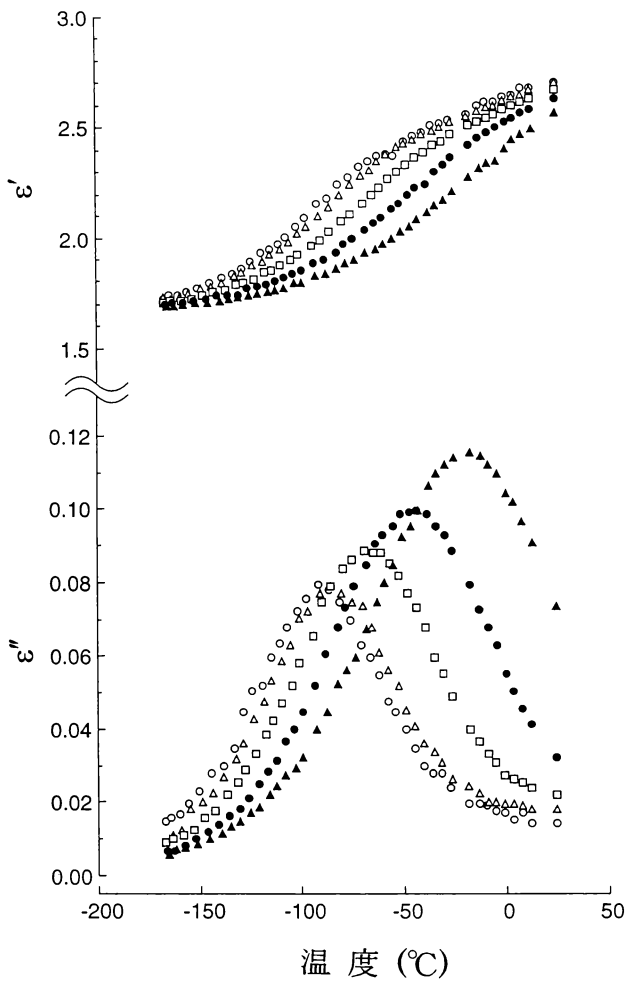


図 1-14 全乾スプルース材の繊維方向における誘電率  $\epsilon'$  および誘電損失  $\epsilon''$  と温度の関係

○ : 50Hz, △ : 110Hz, □ : 1kHz, ● : 10kHz,  
▲ : 100kHz



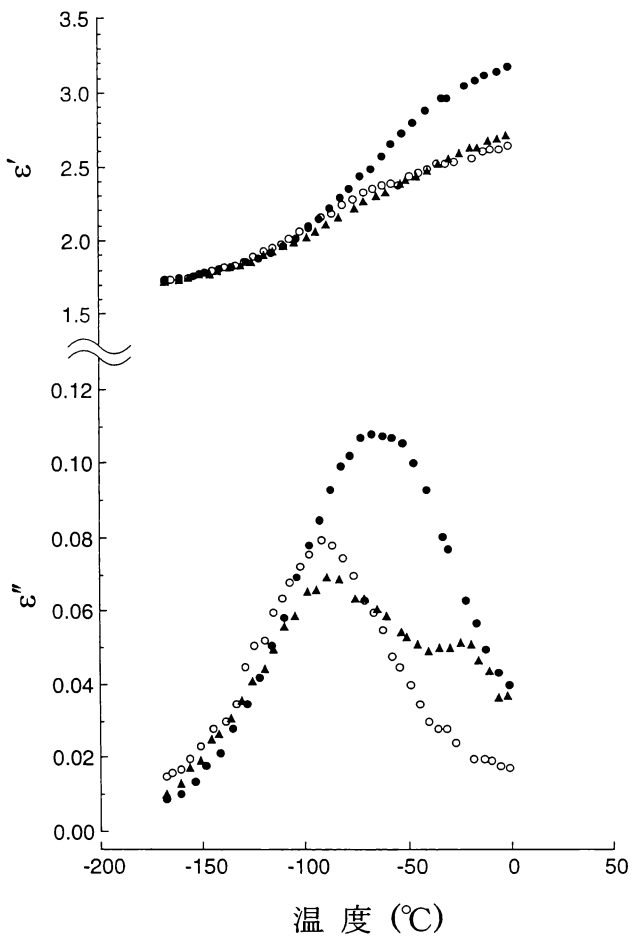


図 1-15 スプルース材の繊維方向における 50Hz での誘電率  $\epsilon'$  および誘電損失  $\epsilon''$  と温度の関係

○ : 含水率 0%, ▲ : 1.4%, ● : 3.5%

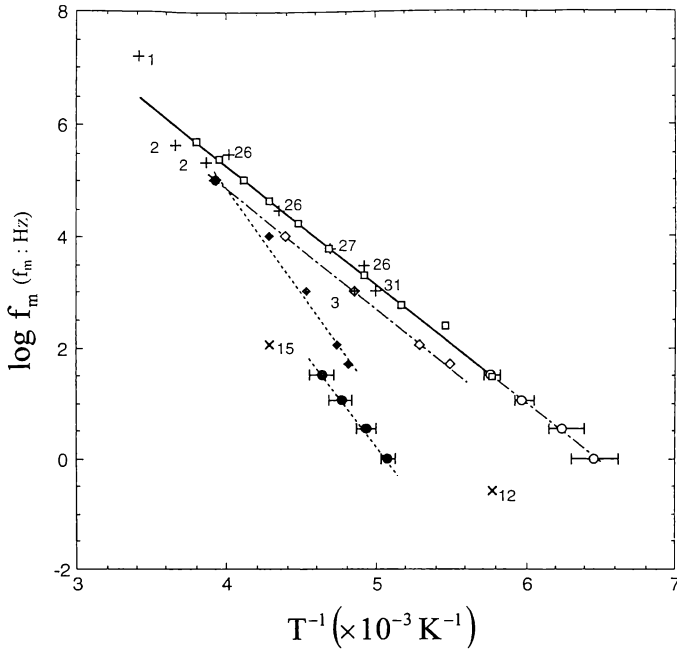


図 1-16 木材およびセルロースについての損失が最大となる周波数の対数  $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係

(f) は一定温度での実験における損失が最大値となる周波数を表わし、  
(T) は一定周波数での実験における損失が最大値となる温度を表わす。

○：全乾スプルース材の損失弾性率  $E''(T)$  より求めた値、

□：全乾スプルース材の誘電損失  $\epsilon''(T)$  より求めた値、

◇：全乾スプルース材の誘電損失  $\epsilon''(f)$  より求めた値、

×12：全乾セルロースの損失弾性率  $E''(T)$  より求めた値、

×15：全乾トドマツ材の損失弾性率  $E''(T)$  より求めた値、

+1：全乾 Fichte 材の誘電正接  $\tan \delta(T)$  より求めた値、

+2,26,31：全乾セルロースの誘電損失  $\epsilon''(f)$  より求めた値、

+3：全乾セルロースの誘電正接  $\tan \delta(T)$  より求めた値、

+27：全乾スプルース材の誘電損失  $\epsilon''(f)$  より求めた値、

●：含水率 3.2% のスプルース材の損失弾性率  $E''(T)$  より求めた値、

◆：含水率 3.2% のスプルース材の誘電損失  $\epsilon''(T)$  より求めた値。

エラーバーは 95% 信頼区間を示す。プロットの横の番号は引用文献番号を表わす。

び木材についての誘電測定<sup>1~3,26,27)</sup>および力学測定<sup>12,15)</sup>によって得られた結果も併せて示した(+および×印)。本実験で得られた力学緩和 $\gamma_m$ の $\log f_m - T^{-1}$ プロットは、誘電測定で Cole-Cole プロットより求めたものと同一直線上にならない。また、 $\epsilon''$ の温度依存性より求めたものとも非常に近い位置にあった。回帰直線の傾きから求めた見かけの活性化エネルギー $\Delta E$ は、力学緩和で 9.8kcal/mol、誘電緩和で Cole-Cole プロットより求めたものは 9.8kcal/mol、 $\epsilon''$ の温度依存性より求めたものは 9.7kcal/mol で、互いによく一致した。

全乾状態における $\gamma_m$ 緩和の温度・周波数位置については、図 1-16 における 12 および 15 のプロットからわかるように、これまで、力学測定の結果と誘電測定の結果が対応しない場合が多かった。この理由について考察する。本実験で用いた試料は、寸法が比較的大きく、測定中の吸湿による影響が小さかった。しかし、厚さ 0.1mm といった薄い試料の場合には、測定中の吸湿が無視できないと思われる。この場合、周波数が 100Hz 以下と低い場合でも、試料が吸湿することにより、 $\gamma_m$ 緩和における $E''$ のピーク温度よりも高温側に、別の緩和に基づくピークが現われ、それがメチロール基に起因するものと見なされる恐れがある。また、メチロール基によるピークに、新たに現われたピークが重なって、 $\gamma_m$ 緩和のピーク温度が高く見積もられる可能性もある。したがって、同一周波数で比べた場合に、図 1-16 における既往の力学測定によるプロットが、誘電測定および本実験の結果から得られたプロットよりも高温側に位置する理由の一つとして、試料の吸湿の影響が考えられる。

図 1-13 には、全乾状態に加え、含水率 3% までのわずかな水分を含んだ試料についての 33Hz における $E'$ および $E''$ の温度依存性も示している。含水率が 0.5% と 0.7% の場合には、測定温度範囲に明らかに 2 つの緩和が存在した。低温側のそれは、全乾状態の $\gamma_m$ 緩和に対応するものと考えられる。新たに現われた高温側の緩和を $\gamma_w$ 緩和と呼ぶことにする。 $\gamma_w$ 緩和は、脱湿によって消失し、吸湿によって出現することから、吸着水が関与した緩和と考えられる。含水率約 3% で、 $-90^\circ\text{C}$  付近に現われる大きな $E''$ のピークは、 $\gamma_m$ 緩和と、低温側にシフトしてきた $\gamma_w$ 緩和が重なったものと思われる。図 1-15 には、全乾状態に加え、含水率 1.4% および 3.5% における 50Hz での $\epsilon'$ および $\epsilon''$ の温度依存性も示している。力学測定の場合と同様、含水率 1.4% の場合には、2 つの緩

和が認められた。また、含水率 3.5%では、2つの緩和が重なったと思われる 1つの  $\epsilon''$  のピークが認められた。力学測定の場合と同様に、含水率 1.4%の結果で認められる高温側の緩和を  $\gamma_w$  緩和と呼ぶことにする。

含水率 3.2%における力学緩和の  $\log f_m - T^{-1}$  プロットを、図 1-16 に●印で示している。この緩和について、形式的に求めた  $\Delta E$  は、16kcal/mol であった。また、含水率 3.5%における誘電緩和の結果を、同様に図 1-16 に◆印で示している。 $\Delta E$  は 17kcal/mol であった。これらは、 $\gamma_m$  緩和と  $\gamma_w$  緩和が重なった緩和についての値であるが、 $\gamma_m$  緩和に比べて、 $\gamma_w$  緩和の寄与が大きいため、 $\Delta E$  としては、 $\gamma_w$  緩和のものに近い値を示していると考えられる。ちなみに、含水率 1.4%の誘電測定の結果について、 $\gamma_m$  緩和と  $\gamma_w$  緩和を分離し、 $\gamma_w$  緩和について  $\Delta E$  を求めると、17kcal/mol の値が得られた。

$\gamma_w$  緩和に類似した力学緩和については、Illers と Woodward がポリアミドで<sup>28,29)</sup>、Bernier がポリイミドで<sup>30)</sup>、それぞれ  $-30^{\circ}\text{C}$  と  $-40^{\circ}\text{C}$  付近に認めており、Bernier は、この緩和について、水を吸着した高分子鎖の運動によるものと述べた。木村らは、セルロースにおける同様の緩和を、水を吸着したメチロール基の運動に基づくとして推察した<sup>12)</sup>。しかし、メチロール基を持たず、全乾状態で測定温度範囲内に緩和が認められないトリチルセルロースにおいても、1%以下のわずかな水の存在により、 $\gamma_w$  緩和とほぼ同じ温度領域に誘電緩和が現われる<sup>31)</sup>。また、 $\gamma_w$  緩和より高い温度領域にアセチル基に基づく緩和のみを示す 3 置換体のアセチルセルロースにおいても、わずかの水の存在によって、 $\gamma_w$  緩和とほぼ同じ温度領域に誘電緩和が現われる<sup>31)</sup>。さらに、シリカゲル<sup>32)</sup>、 $\gamma$ -アルミナ<sup>33)</sup>、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>34)</sup>、合成鉱物ゼオライト<sup>35)</sup>、粘土鉱物モンモリロライト<sup>36)</sup>、パーミキュライト<sup>36)</sup>など、この温度領域に緩和を示さない無機物や酸化金属にも、わずかの水分の存在によって、ほぼ等しい温度領域に緩和が現われる。これらのことから、 $\gamma_w$  緩和は、吸着水単独によって生じる緩和であると推察され、水を吸着したメチロール基の運動が、メチロール基自体の運動と異なる温度領域において、独立した緩和を生じることは考えにくい。なお、誘電緩和  $\gamma_w$  は、物質に水素結合により吸着している水によってのみ現れ、ポリビニリデンクロライド<sup>33)</sup>、活性炭<sup>33)</sup>、 $\alpha$ -アルミナ<sup>33)</sup>などに吸着している水は、この緩和を示さない。誘電緩和  $\gamma_w$  は、氷 I の緩和と非常に類似している。この緩

和に対し、水分が木材成分の水酸基や酸素原子との間に形成されている水素結合の切断に伴って回転配向するという機構が考えられる。力学測定により認められた  $\gamma_w$  緩和が、誘電測定で認められた  $\gamma_w$  緩和ときわめて類似することから、両者は同一の機構によるものと考えられる。

図 1-13 および図 1-15 に示しているように、わずかな水の存在によって、力学緩和および誘電緩和ともに、 $\gamma_m$  緩和における E'' および  $\epsilon''$  のピークは低下した。これが、 $\gamma_w$  緩和がメチロール基と吸着水の共同運動に起因するという説の根拠の一つともなっている。Kimura らは、セルロースにおける同様の現象について、吸着水によって一級水酸基の運動が拘束されたためと述べた<sup>13)</sup>。また、半田らは、わずかな吸湿により、力学測定、誘電測定いずれにおいても、 $\gamma_m$  緩和のピーク温度が高温側に移動すると述べ、吸着水によるメチロール基の運動が阻害されたためと解釈した<sup>16)</sup>。しかし、2 つ以上の緩和の温度領域が接近している場合には、ピークの温度位置のわずかな移動を、分子運動の阻害と単純に結びつけることはできない。なぜなら、吸湿によって、 $\gamma_m$  緩和の温度領域よりも高温側に大きな損失ピークが現われた場合、緩和の損失ピークが、見かけ上高温側に移動するからである。

一方、わずかな水の存在によって、全乾状態に比べて、 $\gamma_m$  緩和における E'' および  $\epsilon''$  の値が減少することに加え、 $-100^\circ\text{C}$  以下では E'' の値が増加した。これに類似した現象は、室温でも認められている。乾燥過程で、木材細胞壁の各壁層、さらに、各壁層内のマイクロフィブリルとマトリックスが、それぞれ異なる収縮を示す結果、全乾状態の細胞壁には内部応力が残留し、細胞壁内では、マトリックス分子が不規則に屈曲した状態で水素結合網が形成されているであろう。一方、含水率約 5% 以下において、マイクロフィブリルの表面やマトリックス内では、水素結合していない複数の裸の吸着点に水分子が吸着し、若干の膨潤が生じると同時に、木材成分どうしの間に形成されていた水素結合の一部が切断されて、分子の不規則な屈曲が減少し、力を受け持つ有効鎖が増加するであろう<sup>37~39)</sup>。この領域での吸着水は、氷 I と類似の環境に置かれ、一吸着水分子は、周囲の木材成分分子の水酸基や酸素原子と最高 4 個の水素結合が可能である。このような構造変化によって、 $\gamma_m$  緩和の温度領域で、運動可能なメチロール基の量がわずかに減少するであろう。微量の水の存在によって E'' や

$\epsilon''$ の値が全乾状態での値に比べ減少するのは、このためと考えられる。

#### 1-4 結論

シトカスプルー材のL方向およびT方向の $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ および $\tan\delta$ を、50Hz、110Hz、1kHz、10kHz、100kHz、温度 $-150^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ の範囲で、また、L方向のE'とE''を1Hz、3.5Hz、11Hz、33Hzにおいて、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ で求めた。得られた結果は、次のように要約される。

- 1) 全乾状態における $\epsilon'$ および $\epsilon''$ の測定結果に対し、Cole-Coleの円弧則がよく適合した。円弧則より求めた $\epsilon_{\infty}$ および $\epsilon_0$ は、温度に依存せず、L方向で1.75および2.54、T方向で1.58および1.90であった。メチロール基の配向分極に基づく緩和の( $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ )は、L方向で0.78、T方向で0.32であった。 $\beta$ は小さな値であったが温度ともに増大した。また、L方向とT方向で、メチロール基に基づく緩和には、異方性が認められなかった。
- 2) Cole-Coleの円弧則より、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の各温度において、 $10^5\text{Hz}\sim 10^{12}\text{Hz}$ にわたって、L方向およびT方向の $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ および $\tan\delta$ の値を推定した。また、L方向について、 $20^{\circ}\text{C}$ における細胞壁のそれらの値を推定し、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ において、 $20^{\circ}\text{C}$ 間隔で緩和スペクトルを計算した。
- 3) 全乾状態において、一つの力学緩和が認められた。緩和周波数の対数と絶対温度の逆数の関係は、一つの直線で表された。 $\Delta E$ は、 $9.8\text{kcal/mol}$ で、誘電緩和より求められた値と一致した。この緩和は、細胞壁の非晶域におけるメチロール基の回転運動に基づくものと考えられた。既往の研究では、低温領域での木材の全乾状態における力学緩和と誘電緩和の対応が不明確であったが、本実験において、両者がきわめてよく対応していることが示された。
- 4) 低含水率域において、メチロール基の緩和と別に、一つの力学緩和と誘電緩和が認められた。含水率の増加とともに、E''および $\epsilon''$ のピークは増大し、ピークの現われる温度位置は、低温側に移動した。含水率約3%で、 $\Delta E$ は、力学緩和において $16\text{kcal/mol}$ 、誘電緩和において $17\text{kcal/mol}$ であった。両者の緩和は、吸着水の運動によるものと推定された。
- 5) 1%以下の水分の存在によって、全乾状態に比べ、メチロール基の運動に基づくE''および $\epsilon''$ のピーク値は若干減少し、E'は測定温度範囲で増加した。こ

これらの結果から、低温度領域においては、1%以下のわずかな吸着水が、木材成分分子鎖間の凝集力を高め、メチロール基の運動に若干の影響を与えるものと考えられた。

#### 1-5 文献

- 1) W. Trapp und L. Pungs: *Holzforsch.*, **10**, 144-150 (1956)
- 2) Y. Ishida, M. Yoshino and M. Takayanagi: *J. Appl. Poly. Sci.*, **1**, 227-235 (1959)
- 3) G. P. Mikailov, G. P. Arthyukhov and A. I. Shevelev: *Poly. Sci. USSR*, **11**, 628-640 (1969)
- 4) 佐渡 篤, 山田俊次, 高島藤順: *紙パ技協誌*, **29**, 84-88 (1975)
- 5) I. Hagiwara, N. Shiraishi, T. Yokota, M. Norimoto and Y. Hayashi: *J. Wood Chem. Tech.*, **1**, 93-109 (1981)
- 6) M. Norimoto and T. Yamada: *Wood Research*, No.54, 19-30 (1973)
- 7) 則元 京, 中坪文明, 山田 正: *材料*, **22**, 937-942 (1973)
- 8) M. Norimoto: *Wood Research*, No.59/60, 106-152 (1976)
- 9) J. Kubat, C. Pattranie: *Nature*, **215**, 390-391 (1967)
- 10) S. Nakamura, J. K. Gillham, A. V. Tobolsky: *Rept. Progr. Poly. Phys. Japan*, **13**, 89-90 (1970)
- 11) R. A. Stratton: *Poly. Chem. Edition*, **11**, 535-544 (1973)
- 12) 木村 実, 白田誠人, 門屋 卓: *繊維学会誌*, **30**, T-221-227 (1974)
- 13) M. Kimura, J. Nakano: *Poly. Letters Edition*, **14**, 741-745 (1976)
- 14) W. L. James: *Forest Prod. J.*, **11**, 383-390 (1961)
- 15) 北原龍二, 松本 昴, *木材学会誌*: **20**(8), 349-354 (1974)
- 16) 半田 隆, 福岡正芳, 吉澤秀二, 橋爪吉則, 鈴木昌明: *高分子論文*, **36**(10) 703-711 (1979)
- 17) M. Yokoyama, M. Norimoto: *Wood Research*, No.83, 37-39 (1996)
- 18) 横山 操, 則元 京: *木材研究・資料*, No.33, 71-82 (1997)
- 19) 小幡谷英一, 横山 操, 則元 京: *木材学会誌*, **42**, 243-249 (1996)
- 20) K. S. Cole and R. H. Cole: *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351 (1941)
- 21) 則元 京, 山田 正: *木材学誌*, **23**, 99-106 (1977)
- 22) M. Norimoto, S. Hayashi and T. Yamada: *Holzforsch.*, **32**, 167-172 (1978)

- 23) C. Skaar: New York State College of Forestry at Syracuse Univ. Tech. Pub., No.68, 1-36 (1948)
- 24) M. Norimoto and T. Yamada: Mokuzai Gakkaishi, **16**, 364-369 (1970)
- 25) W. Kauzmann: Rev. Mod. Phys., **14**, 12-44 (1942)
- 26) M. Norimoto, T. Yamada: Wood Research, No.52, 31-43 (1972)
- 27) 趙 広傑, 則元 京, 山田 正, 師岡淳郎: 木材学会誌, **36**(4), 257-263 (1987)
- 28) K. H. Illers: Macromol. Chem., **38**, 168-188 (1960)
- 29) A. E. Woodward, J. M. Crissman, J. A. Sauer: J. Poly. Sci., **44**, 23-34 (1960)
- 30) G. A. Bernier, D. E. Kline: J. Appl. Poly. Sci., **12**, 593-604 (1968)
- 31) 則元 京, 趙 広傑: 木材学会誌, **39**(3), 249-257 (1993)
- 32) S. Kurosaki: J. Phys. Chem., **58**, 320-324 (1954)
- 33) 小野見晃, 工藤明夫, 神吉寛一: 東北大学科学計測研報, **23**(2,3), 133-151 (1974)
- 34) E. McCaffwrtly, V. Pravidic: A. C. Zettemoyer: Trans. Frad. Soc., **66**, 1720-1731 (1970)
- 35) 小野見晃, 工藤明夫, 神吉寛一: 東北大学科学計測研報, **23**(2,3), 169-174 (1974)
- 36) 小野見晃, 工藤明夫, 神吉寛一: 東北大学科学計測研報, **23**(2,3), 153-167 (1974)
- 37) F. Kollmann, H. Krech: Holz als Rho-und Werkstoff, **18**, 4-54 (1960)
- 38) 梶田 茂, 山田 正, 鈴木正治: 木材学会誌, **7**(1), 29-33 (1961)
- 39) H. Wakeham, E. Honold: J. Appl. Phys., **17**, 698-711 (1946)



## 第2章 メチロール基の運動に基づく誘電緩和のアセチル化による変化

### 2-1 緒言

木材のアセチル化は、細胞壁成分の親水性の水酸基を疎水性のアセチル基で置換する処理である。処理により、細胞壁成分の水分吸着能が減少するとともに、バルキング効果によって、水分に対する寸法安定性が付与され、耐生物劣化性が向上する。無水酢酸を用いた無触媒アセチル化では、重量増加率は、25%以上に増加することはなく、材色の顕著な変化や強度低下は、ほとんど生じない<sup>1)</sup>。また、反応は細胞壁のマイクロフィブリルの結晶領域には及ばず、非晶領域で起こることが知られている<sup>2)</sup>。アセチル化による木材の粘弾性変化については、詳細な研究が行われており<sup>3~5)</sup>、また、粘弾性を変化させることにより、音響的性質を向上させる研究もなされている<sup>6,7)</sup>。

セルロースの水酸基をアセチル基で置換すると、メチロール基の運動に基づく力学的損失正接および誘電損失は消失し、アセチル基の運動に基づく緩和がメチロール基の運動に基づく緩和より低周波数・高温領域に現われることが知られている<sup>8~11)</sup>。また、木材についても、セルロースに生じる変化と類似の変化の生じることが報告されている<sup>5,12)</sup>。

この章では、木材の粘弾性や誘電性が、細胞壁の非晶領域の構造変化によって顕著に変化することに注目し、アセチル化処理程度の異なるそれぞれの試料について誘電測定を行なった。その結果から、アセチル化によるメチロール基の運動に基づく緩和の変化を調べ、木材細胞壁の非晶領域に生じる構造変化について考察した<sup>13)</sup>。

### 2-2 実験

#### 2-2-1 試料

5mm(L方向)×50mm(T方向)×50mm(R方向)の寸法のヒノキ(*Chamaecyparis obtusa*)心材を試料として用いた。試料は、メタノール・ベンゼン混液(容積比1:1)で24時間抽出した後、送風乾燥機を用い、105℃で24時間乾燥し、さらに、

50℃で24時間減圧乾燥した。全乾状態における密度は、0.355g/cm<sup>3</sup>であった。

全乾状態にした試料を無水酢酸((株)ナカライテクス製、特級試薬)に浸漬し、1時間減圧して、試料に無水酢酸を注入した。ついで、無水酢酸を入れた還流冷却器付のセパラブルフラスコ中に試料を投入し、120℃一定でアセチル化を行った。処理時間を変化させることにより、処理程度の異なる試料を得た。反応後、試料を流水で10時間以上洗浄した。続いて、試料を徐々に風乾して気乾状態にした後、送風乾燥機を用い、105℃で24時間乾燥し、さらに、50℃で24時間減圧乾燥して、全乾状態とした。アセチル化による試料寸法の変化を測定するため、木口面のT方向とR方向に均等に3本ずつ標線を引き、反応前後において、各直線の末端間距離を、読取り顕微鏡を用いて測定した。L方向の寸法は、標線の5交点を選び、ダイヤルゲージを用いて測定した。全乾状態における反応前の重量 $W_0$ (g)と反応後のそれ $W$ (g)から、重量増加率WPG(%)を $100 \times (W - W_0) / W_0$ により求めた。誘電測定には、WPGが0%(無処理)、5.4%、9.7%、22.5%の試料を直径48mmの円盤状に加工して用いた。

## 2-2-2 誘電測定

誘電測定には、日本ヒューレット・パカード(株)製4284A-PRECISION-LCRメーター、(株)安藤電気製3E-30型電極(実効電極直径38mm)およびTO-4型恒温槽を用いた。試料のL方向における $\epsilon'$ と $\epsilon''$ を、1kHz~1MHz(31段階)、-150℃~0℃(5℃間隔、昇温速度0.5℃/min以下)の範囲で測定した。試料を電極内に挿入後密封し、それを恒温槽内に装着して測定に供した。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 メチロール基の運動に基づく誘電緩和とスペクトル

図2-1および図2-2に、-150℃~0℃、1kHz~1MHzの範囲において、無処理試料およびWPGが5.4%、9.7%、22.5%のアセチル化試料についての全乾状態における $\epsilon'$ および $\epsilon''$ と $\log f$ の関係(誘電分散地図)を示す。測定範囲に、1つの緩和が認められた。これは、前章で示したように、細胞壁の非晶領域に存在するメチロール基の運動に基づくものである。アセチル基の運動に基づく緩和は、3置換体のアセチルセルロースについて測定した結果では、同一温度で

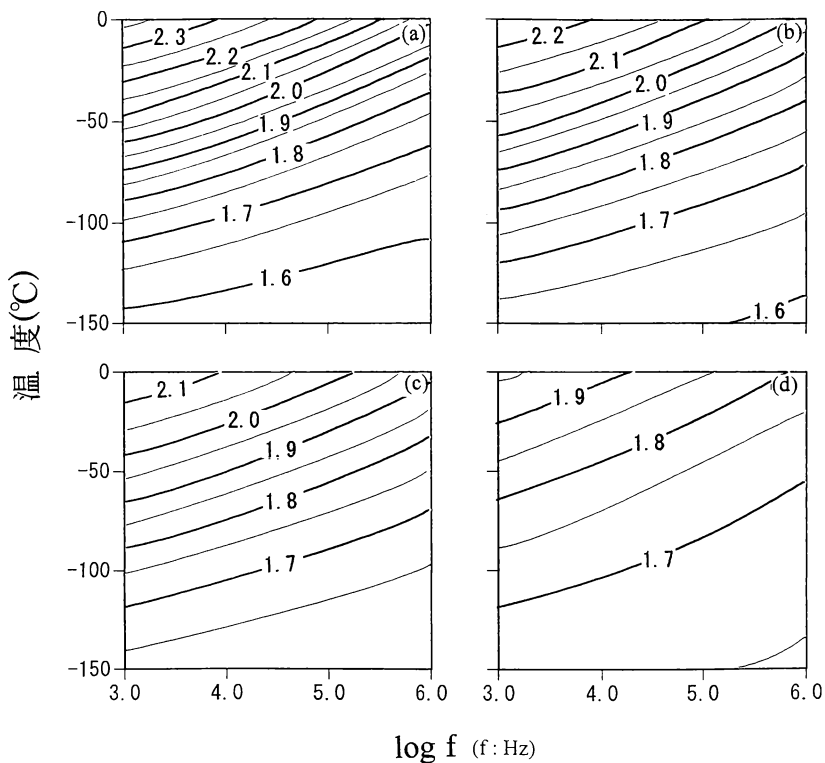


図 2-1 全乾状態におけるヒノキ無処理材およびアセチル化処理材の繊維方向の誘電率についての温度と周波数の対数  $\log f$  の関係  
 (a) : WPG0%, (b) : WPG5.4%, (c) : WPG9.7%, (d) : WPG22.5%

比較すると、メチロール基に基づく緩和よりかなり低い周波数領域に現われ、しかも、緩和の強度はかなり小さいことが明らかとなっている<sup>10,11)</sup>。WPG が 22.5%の結果で、詳細に調べると、温度が高く周波数の低い領域に、この緩和がメチロール基に基づく緩和に重なって現われる。しかし、これがメチロール基の緩和に与える影響はわずかであった。以下では、アセチル基に基づく緩和の影響が入らない範囲のデータについて考察を行なった。WPG が 5.4% および

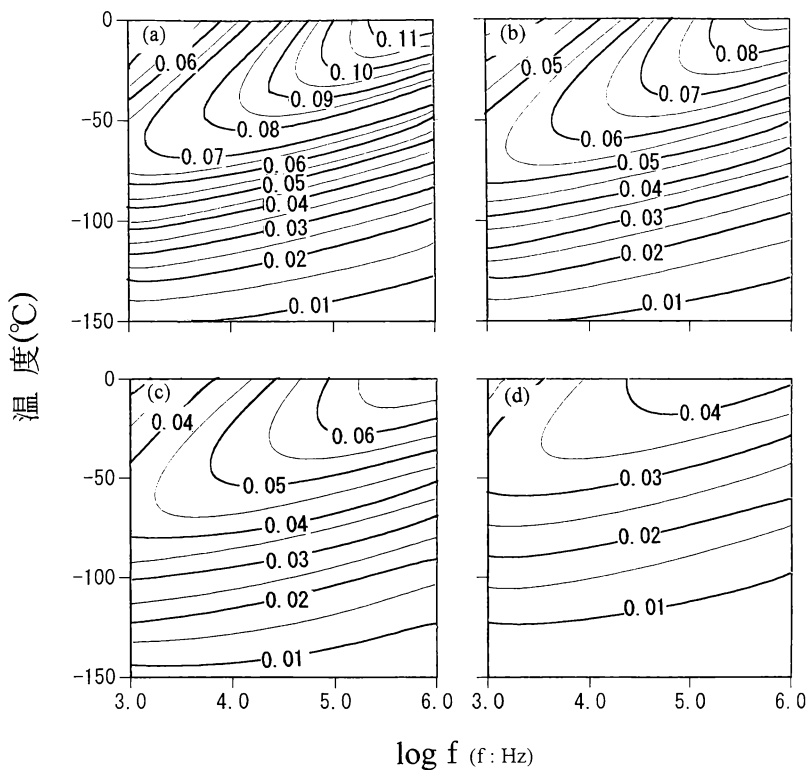


図 2-2 全乾状態におけるヒノキ無処理材およびアセチル化処理材の繊維方向の誘電損失についての温度と周波数の対数  $\log f$  の関係  
 (a) : WPG0%, (b) : WPG5.4%, (c) : WPG9.7%, (d) : WPG22.5%

9.7%の結果では、アセチル基に基づく緩和は、測定範囲において確認できなかった。

誘電体論によると、角周波数を  $\omega$ ，緩和時間を  $\tau$ ，緩和強度を  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ ，緩和スペクトルを  $H(\log \tau)$  とすると、 $\epsilon''(\omega)$  は、次式で示される。

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\log \tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot (d \log f),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\log \tau) \cdot (d \log \tau) = 1.$$

Fuoss と Kirkwood は、多くの誘電体について、 $\epsilon''(\omega)$  が次式で表されることを示した<sup>14)</sup>。これは、sech 則と呼ばれている。

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_m'' \cdot \operatorname{sech} \left( 2.303 \cdot \alpha \cdot \log \frac{f}{f_m} \right).$$

ここに、 $\epsilon_m''$  は、 $\epsilon''$  の極大値、 $f_m$  は、そのときの周波数である。 $\alpha$  は、緩和時間の分布の程度を示す係数である。この関係を用いると、緩和スペクトル  $H(s)$  は、次式で厳密に求められる<sup>14)</sup>。

$$H(s) = \frac{\alpha}{\pi} \cdot \frac{\cos \left( \frac{\alpha \pi}{2} \right) \cdot \cosh(\alpha s)}{\cos^2 \left( \frac{\alpha \pi}{2} \right) + \sinh^2(\alpha s)},$$

$$s = \ln \frac{\tau}{\tau_m}, \quad \tau_m = \frac{1}{2\pi f_m}, \quad H(\log \tau) = 2.303 \cdot H(\ln \tau)$$

$\cosh^{-1}(\epsilon_m'' / \epsilon'')$  を  $\log(f/f_m)$  に対して目盛ったとき、直線関係が得られれば、sech 則が成立つ。得られた全ての結果について、直線関係が認められた。一例として、図 2-3 に、 $-40^\circ\text{C}$  における無処理試料の結果を示す。sech 則を適用すると、 $\cosh^{-1}(\epsilon_m'' / \epsilon'')$  と  $\log(f/f_m)$  との間に直線関係が得られた場合、その直線の勾配から  $\alpha$  が求められる。また、sech 則が適用できる場合には、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  は、次式で求められる。

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon''(\omega) \cdot d \ln \omega = \frac{2\epsilon_m''}{\alpha}.$$

以上により求めた  $\alpha$ 、および  $\epsilon_m''$ 、 $\log \tau_m$  と温度の関係を図 2-4 に示す。 $\epsilon_m''$  および  $\alpha$  と温度の関係は直線で近似できた。また、 $\log \tau_m$  と温度の間には直線関係が認められなかったが、 $\log \tau_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の間には、直線関係が得られた。

以上の結果から、温度  $0^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$ 、 $-40^\circ\text{C}$ 、 $-60^\circ\text{C}$  における  $\epsilon_m''$ 、 $\alpha$  およ

び( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ )を求め、緩和スペクトル( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ )・H(log  $\tau$ )を計算した。その結果を図 2-5 に示す。また、図 2-6 に、 $-20^\circ\text{C}$ における無処理試料および WPG が 5.4%, 9.7%, 22.5%のアセチル化試料の緩和スペクトルを比較している。スペクトルの最大値は、WPG の増加とともに減少し、 $\log \tau_0$ は、WPG が 9.7%までわずかに減少し、WPG が 22.5%で、逆にかなり増加した。

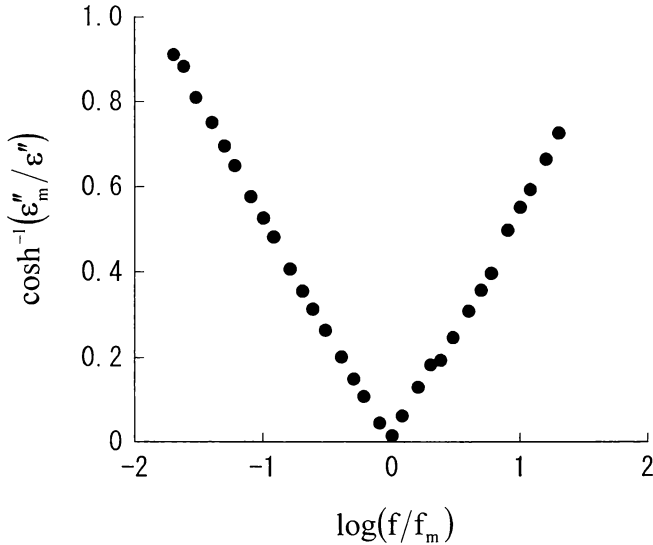


図 2-3  $-40^\circ\text{C}$ での全乾状態におけるヒノキ無処理材に対する  $\cosh^{-1}(\epsilon''/\epsilon')$ と  $\log(f/f_m)$ の関係

第 1 章では、緩和スペクトルを、Cole-Cole の円弧則を用いて、この章では、sech 則を用いて計算した。両者の関係について説明しておく必要があるので、注 1 に示している。なお、sech 則は、 $\epsilon'' - \log f$  曲線が多くの周波数について求められている場合に、一方、Cole-Cole の円弧則は、測定周波数は少なくとも、広い周波数範囲で  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の組が求められている場合に、それぞれ有効である。

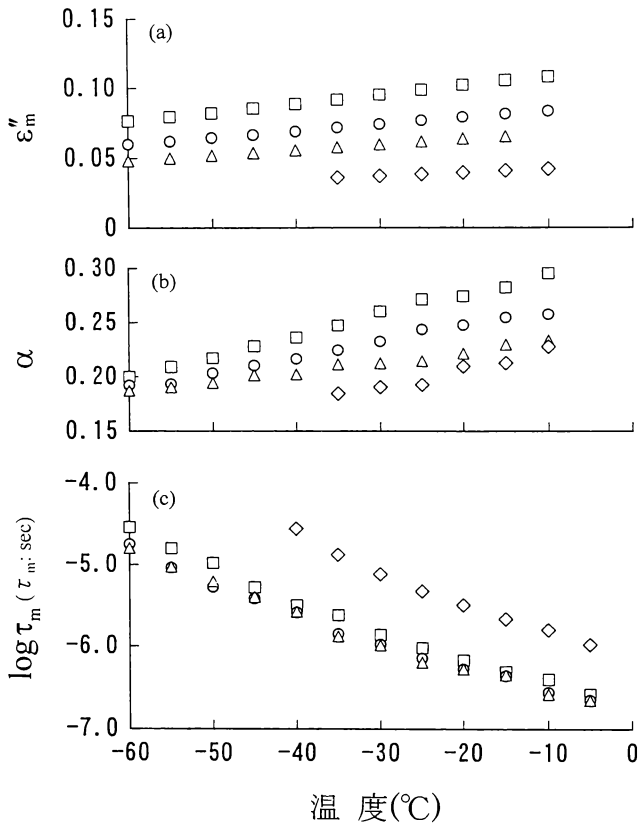


図 2-4 全乾状態におけるヒノキ無処理材およびアセチル化処理材に対する  $\epsilon_m''$ (a),  $\alpha$ (b) および  $\log \tau_m$ (c)の温度依存性  
 □ : WPG 0%, ○ : WPG 5.4%, △ : WPG 9.7%, ◇ : WPG 22.5%

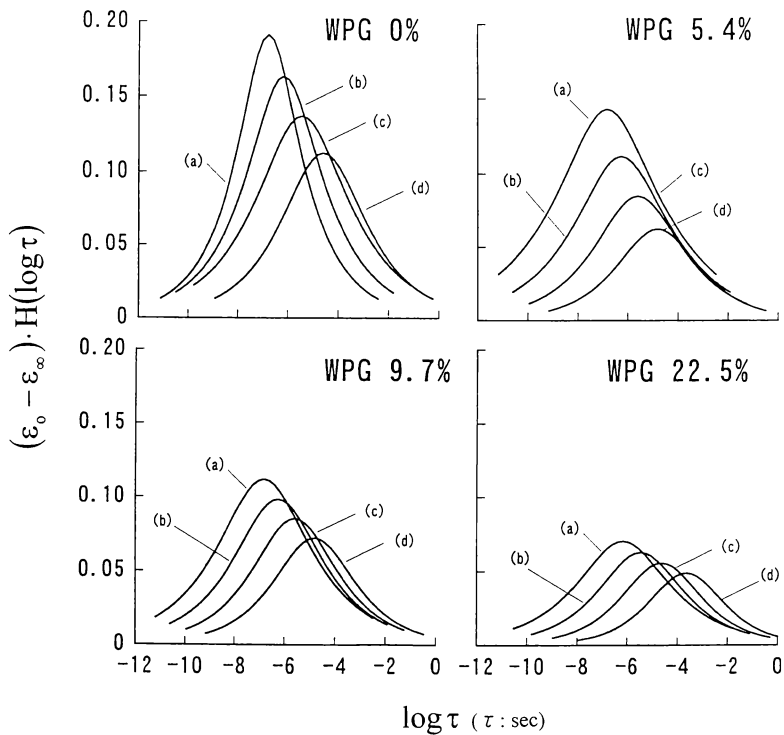


図 2-5 全乾状態におけるヒノキ無処理材およびアセチル化処理材の各温度での緩和スペクトル $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H(\log \tau)$

(a) : 0°C, (b) : -20°C, (c) : -40°C, (d) : -60°C



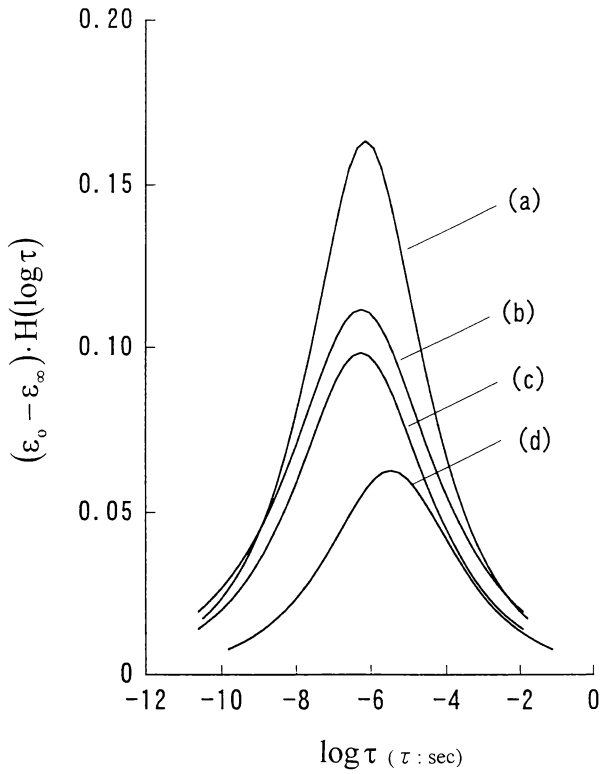


図 2-6 全乾状態におけるヒノキ無処理材およびアセチル化処理材の  
 -20°Cでの緩和スペクトル $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H(\log \tau)$   
 (a) : WPG 0%, (b) : WPG 5.4%, (c) : WPG 9.7%, (d) : WPG 22.5%

注1 Cole-Cole の円弧則と sech 則の関係について

Cole-Cole の円弧則における  $\epsilon''$ ,  $\epsilon_m''$ ,  $\epsilon''/\epsilon_m''$ , 緩和スペクトル  $H(s)$  は, 次式で示される<sup>15)</sup>.

$$\begin{aligned}\epsilon'' &= \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\cosh(\beta x) + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}, \\ \epsilon_m'' &= \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \tan\left(\frac{\beta\pi}{4}\right), \quad x = \ln\left(\frac{\omega}{\omega_m}\right), \\ \frac{\epsilon''}{\epsilon_m''} &= \frac{1 + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{\cosh(\beta x) + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}, \\ H(s) &= \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin(\beta\pi)}{\cosh(\beta s) + \cos(\beta\pi)}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} H(s) \cdot dS &= 1, \quad s = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right).\end{aligned}\tag{1}$$

一方, sech 則における  $\epsilon''/\epsilon_m''$  および  $H(s)$  は, 次式で示される<sup>14)</sup>.

$$\begin{aligned}\frac{\epsilon''}{\epsilon_m''} &= \operatorname{sech}(\alpha x), \\ H(s) &= \frac{\alpha}{\pi} \cdot \frac{\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \cdot \cosh(\alpha s)}{\cos^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \sinh^2(\alpha s)}.\end{aligned}\tag{2}$$

いま,  $\epsilon''$  の実験値が(2)式で表せ, そのときの  $\alpha$  が 0.3 であった場合を考える。一方, 同じ  $\epsilon''$  の実験値を(1)式で近似し, (2)式の  $\alpha$  が 0.3 としたときと近い結果となるように  $\beta$  を決定すると, 約 0.37 となる。両者について,  $\epsilon''/\epsilon_m''$  と  $x$  の関係を比較したのが図 2-7 である。両者の結果は, ほとんど一致している。また,  $H(s)$  と  $s$  の関係について比較したのが図 2-8 である。この場合も両者は, ほとんど一致している。他の  $\alpha$  についても同様の結果が得られる。このことから, 実験結果が sech 則に近似的に適合すれば, 同時に Cole-Cole の円弧則にも近似的に適合することになる。同じ緩和時間の分布を示すときの  $\alpha$  と  $\beta$  の値は異なり, 常に  $\beta$  の値の方が  $\alpha$  の値より若干大きい。

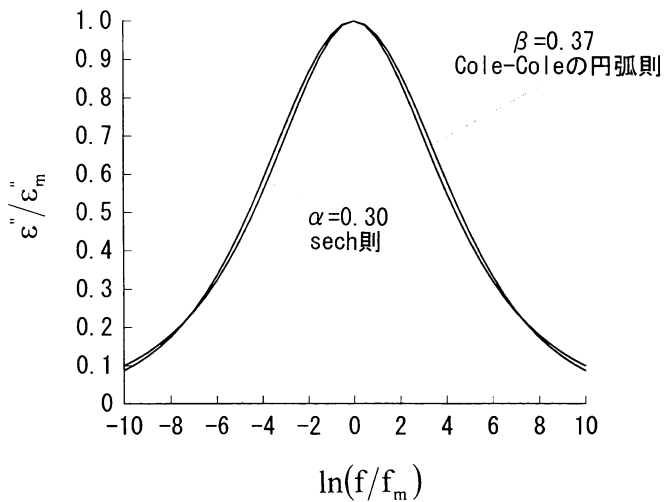


図 2-7  $\varepsilon''/\varepsilon_m'' - \ln(f/f_m)$  についての sech 則と Cole-Cole の円弧則の比較

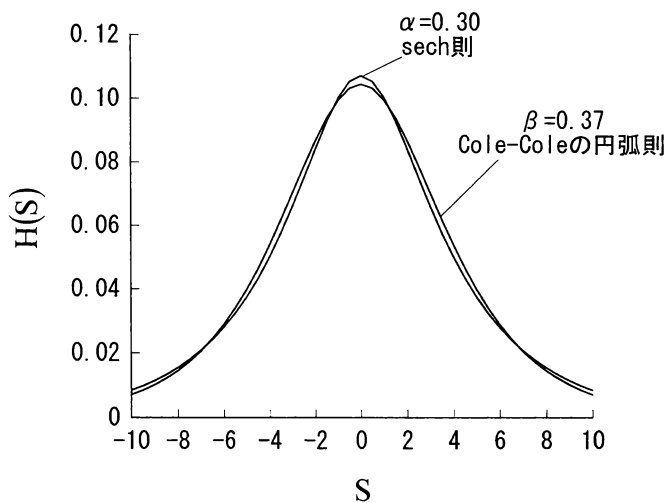


図 2-8 緩和スペクトル  $H(s)$  についての sech 則と Cole-Cole の円弧則の比較

### 2-3-2 メチロール基の運動に基づく誘電緩和強度

Sillars は, Debye 式を用い,  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  と単位体積当たりの極性分子の数  $N_0$  との間に次式が成立つことを示した<sup>16)</sup>.

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{(\epsilon_0 + 2)^2}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot N_m \propto N_m.$$

ここに,  $\mu$ ,  $k$ ,  $T$  は, それぞれ, 双極子能率, ボルツマン定数, 絶対温度である。緩和時間に分布がある場合にも,  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  と  $N_0$  の間には比例関係が成立するものと考えられる。

細胞壁内の水酸基をかき高いアセチル基で置換するため, アセチル化によって, 試料の密度および体積は増大する。木材中の水酸基(OH)がアセチル基(CH<sub>3</sub>COO)に置換されるとき, アセチル基を構成する官能基CO, CH<sub>3</sub>, Hがモル当りに占める体積は, それぞれ, 13.4cm<sup>3</sup>/mol, 23.9cm<sup>3</sup>/mol, 3.3cm<sup>3</sup>/mol であるから<sup>17)</sup>, アセチル基1molの導入によって, 細胞壁の体積は34.0cm<sup>3</sup>増加する。したがって, 試料の重量が1g増加すると, 細胞壁の体積は,  $V_A = 0.81\text{cm}^3/\text{g}$  増加する。アセチル化によって, 細胞壁の体積が増大するために, 無処理試料に比べて, 内こうに対する細胞壁の占める比率(壁率)が増大する。アセチル化による試料のL方向の寸法変化は, 極めて小さかったので, 試料の寸法変化は, ほとんどT方向とR方向とで生じたと考えられる。無水酢酸を用いた無触媒アセチル化によるスプルー材についてのX線回折の測定において, WPGが約25%までは, 結晶化度に変化が認められず, それ以上のWPGで結晶化度が減少することが示されている<sup>12)</sup>。また, マカンバ材についてのX線回折の測定においても, WPGが23%以下では, セルロースの結晶領域は反応しないことが示されている<sup>2)</sup>。これらの結果から, ここで用いた試料では, アセチル化反応は, 細胞壁の非晶領域のみで生じていると判断できる。木材のL方向の $\epsilon''$ は, 細胞壁の誘電損失を $\epsilon''_{cw}$ , 壁率を $\delta$ とすると, 細胞壁と内こうの空気は, 並列に存在しているため,  $\epsilon'' = \epsilon''_{cw} \cdot \delta$  で表せる。無処理試料の細胞壁密度 $\gamma_{cw}$ を1.45g/cm<sup>3</sup>とすると, 無処理試料の壁率 $\delta$ は, 0.245である。単位体積の細胞壁中に含まれるメチロール基の数を比較するためには, 無処理試料とアセチル化試料の $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ を, 等しい壁率での値に換算して比較する必要がある。そこで, アセチル化試料の壁率を,  $\delta$ に換算するための係数Kを求めた。Kは, 次

式によって求められる。

$$K = \frac{\delta \cdot \gamma \cdot (1+W)}{\gamma_e \cdot (\delta + \gamma \cdot V_A \cdot W)}$$

ここに、 $W=0.01 \times \text{WPG}$ 、 $\gamma_e$ は、試料の密度の実測値、 $\gamma_e$ は、アセチル化により細胞の内こう体積が変化しないものとして計算した密度で、 $\gamma_e = \gamma(1+W)/(1+\gamma V_A W)$ で求められる。WPGが5.4%、9.7%、22.5%の試料の $\gamma_e$ は、それぞれ、0.369 g/cm<sup>3</sup>、0.381 g/cm<sup>3</sup>、0.419 g/cm<sup>3</sup>で、 $\gamma_e$ は、それぞれ、0.368 g/cm<sup>3</sup>、0.379 g/cm<sup>3</sup>、0.408 g/cm<sup>3</sup>であった。これらの値を用いて得られたKは、WPGが0%、5.4%、9.7%、22.5%の試料で、それぞれ、1.000、0.954、0.918、0.821であった。また、アセチル化試料の細胞壁の密度 $\gamma_{cwA}$ は、次式で推定できる。

$$\gamma_{cwA} = \frac{\gamma_{cw} \cdot \delta + \gamma \cdot W}{\delta + \gamma \cdot V_A \cdot W}$$

上式より、WPGが5.4%、9.7%、22.5%の試料の $\gamma_{cwA}$ は、それぞれ、1.45 g/cm<sup>3</sup>、1.44 g/cm<sup>3</sup>、1.43 g/cm<sup>3</sup>、1.40 g/cm<sup>3</sup>であった。WPGが0%、5.4%、9.7%、22.5%について、-10℃、-15℃、-20℃、-25℃、-30℃、-35℃の各温度で、 $\alpha$ と $\epsilon_m''$ の値が共通して得られているので、この温度範囲で( $\epsilon_o - \epsilon_\infty$ )を求めた。WPGが0%、5.4%、9.7%、22.5%において、( $\epsilon_o - \epsilon_\infty$ )は、それぞれ0.73~0.75、0.63~0.65、0.55~0.58、0.37~0.40の範囲にあり、平均値で示すと、それぞれ0.74、0.64、0.57、0.39であった。( $\epsilon_o - \epsilon_\infty$ )は、各々のWPGでは、この温度領域において一定と見なせた。( $\epsilon_o - \epsilon_\infty$ )およびKで補正した $K \cdot (\epsilon_o - \epsilon_\infty)$ とWPGの関係を図2-9に示す。( $\epsilon_o - \epsilon_\infty$ )は、試料に含まれるメチロール基の量に、 $K \cdot (\epsilon_o - \epsilon_\infty)$ は、試料の単位体積の細胞壁に含まれるメチロール基の量に、それぞれ比例する。両者は、WPGの増加にともなって、非直線的に減少した。WPGが5.4%、9.7%、22.5%における試料の単位体積の細胞壁に含まれるメチロール基の量は、それぞれ、無処理試料のその0.83倍、0.71倍、0.43倍であった。大越らは、<sup>13</sup>C-NMR解析によって、アセチル化木材におけるアセチル基の分布を調べた結果、WPGが約20%の試料においても非晶領域に未置換の一級水酸基が存在することを示した<sup>2)</sup>。また、その理由について、アセチル基による水酸基の置換が、木材中のセルロースでは、セルロース単独の場合よりも困難であり、それは、木材中のセルロースが、細胞壁の中でリグ

ニンやヘミセルロースによって取囲まれているためと考察した<sup>2)</sup>。メチロール基に基づく誘電緩和測定からも、WPG が約 20% の試料においても、かなりの未反応の一級水酸基が残存していることが明らかとなった。

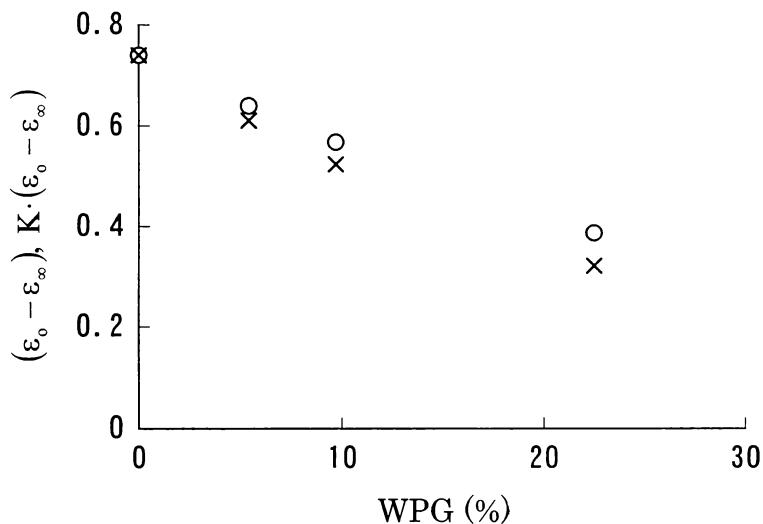


図 2-9 全乾状態におけるヒノキ無処理材およびアセチル化処理材に対する緩和強度( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ )および  $K \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  と WPG の関係  
○ : ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ), × :  $K \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$

### 2-3-3 メチロール基の運動に基づく誘電緩和の活性化エネルギー

$\epsilon'' - \log f$  の関係に sech 則を適用することによって、各温度における  $\log f_m$  を求めることができる。 $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係を各 WPG について示したのが図 2-10 である。 $\log f_m$  と  $T^{-1}$  の関係を直線式で近似し、その勾配を用いて見かけの活性化エネルギー  $\Delta E$  を求めると、WPG が 0%, 5.4%, 9.7%, 22.5% において、それぞれ、9.7kcal/mol, 8.9kcal/mol, 9.0kcal/mol, 11.2kcal/mol であった。一方、各周波数において、 $\epsilon''$  - 温度の曲線を求め、 $\epsilon''$  が極大と

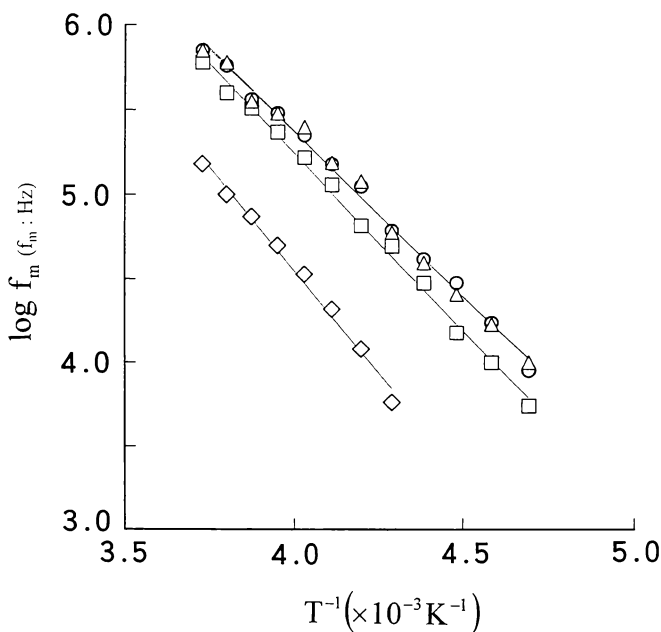


図 2-10 全乾状態における誘電損失が最大となる周波数の対数  $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係  
 □ : WPG 0%, ○ : WPG 5.4%, △ : WPG 9.7%, ◇ : WPG 22.5%

なるところの絶対温度  $T$  を求めることができる。 $\log f_m$  と  $T^{-1}$  の関係を各 WPG について示したのが図 2-11 である。 $\log f_m$  と  $T^{-1}$  の関係は、直線式で近似することができた。 $\log f_m$  と  $T^{-1}$  の直線の勾配から、しばしば、形式的に  $\Delta E$  が求められることがある。 $\Delta E$  を求めると、WPG が 0%, 5.4%, 9.7%, 22.5% において、それぞれ、10.3kcal/mol, 10.0kcal/mol, 10.1kcal/mol, 11.6kcal/mol であった。それぞれの方法により求めた  $\Delta E$  の WPG に対する値および傾向は、ほぼ類似していた。

絶対反応速度論によれば、各温度で決定した平均緩和時間  $\tau_m (=1/2\pi f_m)$  より、次式によって、緩和過程における熱力学量が求められる<sup>18)</sup>。

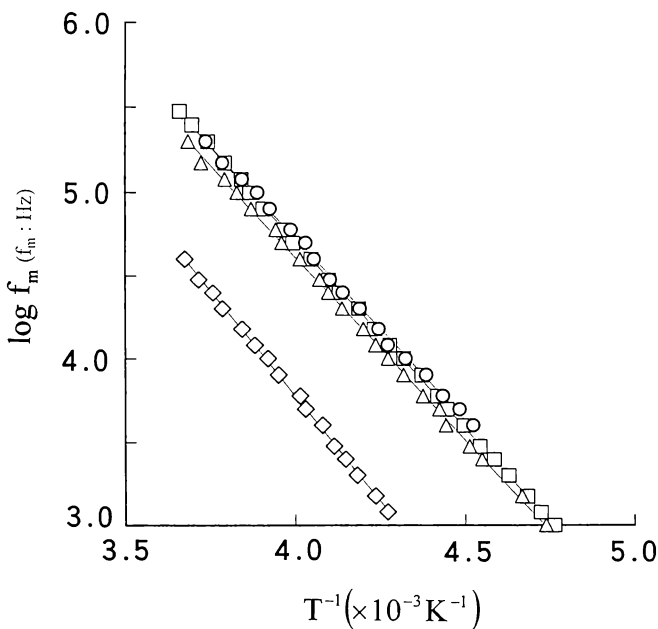


図 2-11 全乾状態における誘電損失が最大となる場所の絶対温度の逆数  $T^{-1}$  と周波数の対数  $\log f_m$  の関係  
□ : WPG 0%, ○ : WPG 5.4%, △ : WPG 9.7%, ◇ : WPG 22.5%

$$\tau_m = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right),$$

$$\Delta F = \Delta H - \Delta S \cdot T.$$

ここに、 $\Delta F$  は活性化自由エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $\Delta H$  は活性化エンタルピー、 $\Delta S$  は活性化エントロピーである。上式を用いて求めた  $-20^\circ\text{C}$  における各 WPG における  $\log \tau_m$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta F$  を表 2-1 に示す。 $\log \tau_m$  は、WPG が 0% に比べ、WPG が 5.4% と 9.7% で若干減少し、WPG が 22.5% で増加した。 $\Delta H$  と  $\Delta S$  も、WPG が 0% に比べ、WPG が 5.4% と 9.7% で若干減少し、WPG が 22.5% で増加し、 $\log \tau_m$  と類似の傾向を



表 2-1 全乾状態におけるメチロール基の運動に基づく誘電緩和に対する  
 -20℃における平均緩和時間の対数  $\log \tau_m$ , エンタルピー  $\Delta H$ ,  
 エントロピー  $\Delta S$ , 活性化自由エネルギー  $\Delta F$

WPG (%)	$\log \tau_m$	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/mol $\cdot$ °C)	$\Delta F$ (kcal/mol)
0	-6.17	9.2	6.2	7.6
5.4	-6.28	8.4	3.6	7.5
9.7	-6.28	8.5	3.9	7.6
22.5	-5.50	10.7	9.2	8.4

示した。 $\Delta F$ は、WPGが0%~9.7%で変化がなく、WPGが22.5%で増大した。これらの傾向から、かさ高いアセチル基が細胞壁に導入されると、その量が比較的少ないときには、細胞壁が膨張して、残存しているメチロール基の運動のエネルギー障壁がわずかに減少し、緩和時間が小さくなるものと考えられた。しかし、細胞壁に導入されるアセチル基の量が多くなると、 $S_2$ 層の膨張が $S_1$ 層によって強く拘束されるようになり、残存しているメチロール基の運動のエネルギー障壁が大きくなって、緩和時間が大きくなるものと考えられた。無水酢酸を用い、無触媒によってアセチル化した場合のWPGの増大は、20数%までが限度であること、WPGの増加にともなって、メチロール基の減少の割合が減少していくこと、メチロール基の緩和の緩和時間および見かけの活性化エネルギーが、無処理のそれらに比べてかなり大きくなることなどから、WPGが大きくなり、細胞壁の膨張が制限された状態でアセチル基が導入される場合に、一級水酸基へのアセチル基の導入が困難になっていくことが推察された。

#### 2-4 結論

無水酢酸を用いた無触媒アセチル化ヒノキ試料について、L方向の誘電特性を、-150℃~0℃、1kHz~1MHzの範囲で測定し、次の結果を得た。

- 1) 木材の非晶領域に存在するメチロール基の運動に基づく誘電緩和に対し、

sech 則がよく適合し、緩和スペクトルを正確に求めることができた。緩和スペクトルの最大値は、温度の低下とともに減少し、重量増加率 WPG の増加とともに、減少した。 $-35^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ において、緩和強度は、各 WPG の試料について、一定値を示した。緩和時間の分布は、温度の減少とともに、WPG の増加とともに、広がった。

2) Cole-Cole の円弧則と sech 則の関係について調べた結果、両者より得られる規格化された誘電損失  $\epsilon''/\epsilon_m'' - \log f$  曲線および緩和スペクトルは、ほとんど等しいこと、Cole-Cole の円弧則における緩和時間の分布の程度を示す定数  $\beta$  と、sech 則における定数  $\alpha$  を比べると、同じ分布の程度を示すときの前者の値は、後者の値より若干大きいことが明らかになった。

3) 細胞において細胞壁の占める割合は、WPG の増加とともに増加した。同じ壁率で比較すると、緩和強度は、WPG の増加とともに非直線的に減少し、WPG が 5.4%、9.7%、22.5%において、運動可能なメチロール基の数は、それぞれ無処理の場合の 0.83 倍、0.71 倍、0.43 倍に減少した。

4) メチロール基の運動の平均緩和時間は、無処理試料に比べ、WPG が 5.4%と 9.7%の試料で若干減少し、WPG が 22.5%の試料で増加した。緩和スペクトルより求めた活性化エンタルピーと活性化エントロピーも、無処理試料に比べ、WPG が 5.4%と 9.7%の試料で若干減少し、WPG が 22.5%の試料で増加した。この結果から、かさ高いアセチル基が細胞壁に導入されると、その量が比較的少ないときには、残存しているメチロール基の運動におけるエネルギー障壁がわずかに小さくなり、緩和時間が短くなるが、アセチル基の量が多くなると、逆にエネルギー障壁が大きくなって、緩和時間が長くなるものと考えられた。

## 2-5 文献

- 1) 則元 京：木材研究・資料，No.24，75-90 (1988)。
- 2) M. Ohkoshi, N. Kato, N. Hayashi: Mokuzaigakkaishi, 43(4), 327-336 (1997)。
- 3) M. Norimoto, J. Gril, R. M. Rowell: Wood and Fiber Sci., 24(1), 25-35 (1992)。
- 4) H. Akitsu, J. Gril, M. Norimoto: Mokuzaigakkaishi, 39(3), 258-264

- (1993).
- 5) 杉山真樹, 則元 京: 木材学会誌, 42(11), 1049-1056 (1996)
  - 6) T. Ono, Y. Kato, M. Norimoto: J. Acoust. Soc. Jpn. (E), 9(1), 25-33 (1988).
  - 7) H. Yano, M. Norimoto, R. M. Rowell: Wood and Fiber Sci., 25(3), 395-403 (1993).
  - 8) T. Morooka, M. Norimoto, T. Yamada: J. Appl. Poly. Sci., 29, 3981-3990 (1984)
  - 9) 佐渡 篤, 山田俊次, 高島藤順: 紙パ技協誌, 29, 84-88 (1975)
  - 10) T. Morooka: Wood Res., 74, 45-107 (1987)
  - 11) 則元 京, 趙 広傑: 木材学会誌, 39(3), 249-257 (1993).
  - 12) 趙 広傑, 則元 京, 田中文男, 山田 正, R. M. Rowell: 木材学会誌, 33(2), 136-142 (1987).
  - 13) 横山 操, 大前宏輔, 金山公三, 古田裕三, 則元 京: 木材学会誌, 46(5), (2000). 印刷中
  - 14) J. G. Kirkwood: "Macromolecules", Gordon and Breach Sci. Pubs., New York London Paris, 1967, p.122-138.
  - 15) K. S. Cole and R. H. Cole: J. Chem. Phys., 9, 341-351 (1941)
  - 16) R. W. Sillars: Proc. Phys. Soc., London, A169, 66-83 (1939).
  - 17) D. W. Van Krevelen: "Properties of Polymers", Elsevier, 1961, p.51-66.
  - 18) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1941, p.544-551.

## 第3章 収着水に関する誘電緩和と力学緩和

### 3-1 緒言

第1章において、全乾状態の木材には、低温領域に誘電緩和と力学緩和がそれぞれ1つ認められ、それらは、細胞壁の非晶領域に存在するメチロール基の運動に基づくことを述べた。既往の研究では、それらの緩和の現われる温度・周波数位置および $\Delta E$ の値が、測定方法によって異なっていた<sup>1)</sup>。しかし、第1章では、シトカスプルス材のL方向について誘電測定および力学測定を行なった結果から、それらの緩和の現われる温度・周波数位置がほぼ等しく、 $\Delta E$ が、ともに9.8kcal/molであることを示した。一方、一定周波数で比べた場合、メチロール基の運動に基づく緩和が現われる領域より高い温度領域に、水分が存在する場合のみ現われる誘電緩和および力学緩和が存在することが報告されてきた<sup>1-5)</sup>。第1章では、含水率4%以下の場合、含水率の増加にしたがって、この緩和における $\epsilon''$ および $E''$ のピーク値が大きくなるとともに、それらの温度位置が低温側に移動し、含水率約3%で、メチロール基の運動に起因する緩和の位置と重なること、 $\Delta E$ が、誘電測定では含水率3.5%において17kcal/mol、力学測定では含水率3.2%において16kcal/molであることを示した。そして、この緩和が、水分子と木材成分の吸着点の間に形成されている水素結合の切断に伴って、水分子が回転運動する機構に基づくことを推定した。

このように、含水率4%以下においては、誘電測定と力学測定において認められる緩和が極めて類似していることを明らかにしたが、含水率4%以上における結果については論じていない。この章では、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、含水率4%から繊維飽和点の範囲で、シトカスプルス材のL方向について、誘電測定および力学測定を行ない、両測定で観測される収着水に関する緩和について比較、検討した。

### 3-2 実験

#### 3-2-1 試料

同一個体の同一部位より作製したシトカスプルス心材を試料に用いた。全

乾状態での試料の密度は、 $0.370\text{g}/\text{cm}^3$ であった。誘電測定には、アルコール・ベンゼン抽出した厚さ5mm(L方向)、直径48mmの円盤状試料を用いた。動力学測定には、70mm(L方向)×4mm(R方向)×1mm(T方向)の寸法の試料を用いた。105°Cで一昼夜乾燥後、105°Cで一昼夜減圧乾燥した状態を全乾状態とした。試料の含水率調整は、デシケーター内でシリカゲル上、各種無機塩の飽和水溶液上、および蒸留水上に放置して行なった。用いた無機塩類は、塩化リチウム、塩化マグネシウム、炭酸カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硝酸カリウムであった。

### 3-2-2 誘電測定

誘電測定には、(株)安藤電気製 TR-10C 型ブリッジ、3E-30 型電極(実効電極径 38mm) および T0-4 型恒温槽を用い、変成器ブリッジ法により、L 方向の  $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  を 50Hz, 110Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz について、 $-150^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$  の範囲において、昇温過程(昇温速度  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  以下)で測定した。冷却には、液体窒素を用いた。所定含水率に調整した試料を電極内に挿入後密封し、それを恒温槽内に装着して測定に供した。測定前後における含水率の差はわずかであったので、含水率として、測定前の値を採用した。一方、昇温過程で各周波数の測定を順次行なったため、一定温度での各周波数における値が得られなかった。そこで、測定温度範囲で得られた  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の値を平均化し、それらが正しく平均化されているかどうかを実測値と厳密に比較した上で、温度ごとの  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の値をそれぞれ決定し、それらに Cole-Cole の円弧則を適用した。

### 3-2-3 動力学測定

動力学測定には、(株)オリエンテック社製レオパイブロン DDV-25FP を用い、引張の強制振動法によって、 $E'$  および  $E''$  を、1Hz, 3.5Hz, 11Hz, 33Hz について、 $-150^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$  (昇温速度  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) の温度で測定した。昇温速度の制御は、液体窒素およびヒーターを用いて行なった。試料の湾曲を避けるため、測定中常時 800g の静荷重を試料の L 方向に加えた。また、相対湿度 33% 以下で調湿した試料に限り、試料装着後の冷却過程で生じる吸湿を避けるため、炉内に乾燥窒素を流入させた。表 3-1 に、所定含水率に調整した 5 試料について、

測定前後の含水率の平均値を示す。装置の構造上、測定中の試料の含水率を厳密に一定に保つことは困難であった。試料装着後、炉内が測定開始温度の $150^{\circ}\text{C}$ に到達するまでの約 20 分間に起こる含水率変化と、測定中に起こる含水率変化との量的比率を厳密に求めることはできなかったが、前者が後者に比べてかなり大きいと考えられたので、含水率として、測定直後の値を採用した。

表 3-1 力学測定の前後における含水率

相対湿度 (%)	含水率 (%)		含水率変化 (%)
	測定前	測定後	
11	3.2	3.4	+ 0.2
33	6.6	6.4	- 0.2
59	10.3	9.7	- 0.7
85	14.6	12.8	- 1.8
93	18.3	15.4	- 2.9
97	25.3	21.8	- 3.5

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 収着水に関する誘電緩和

図 3-1 に、 $50\text{Hz}$  における  $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  と温度の関係を、各含水率について示す。いずれの含水率においても、 $\epsilon''$  に一つのピークが認められた。含水率が増加するにつれて、 $\epsilon''$  のピーク値は、著しく増大し、ピークを示す温度位置は、低温側に移動した。含水率が高くなると、 $\epsilon''$  がピークを示す温度位置より高い温度領域において、温度の増加とともに、 $\epsilon''$  の急激な増大が認められたが、これは、イオンの伝導に基づくものである。他の周波数における結果も、周波数によって、 $\epsilon''$  のピーク温度は変化するが、同様の傾向を示した。図 3-2 に、 $\epsilon''$  がピークを示す温度位置について、周波数の対数  $\log f_0$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係を示す。いずれの含水率についても、両者の間に直線関係が認められた。一方、 $\epsilon'$  と温度の関係については、図 3-1 に示すように、イオン伝導が認められる温度領域で、急激な増大が認められた。図 3-3 に、 $-140^{\circ}\text{C}$

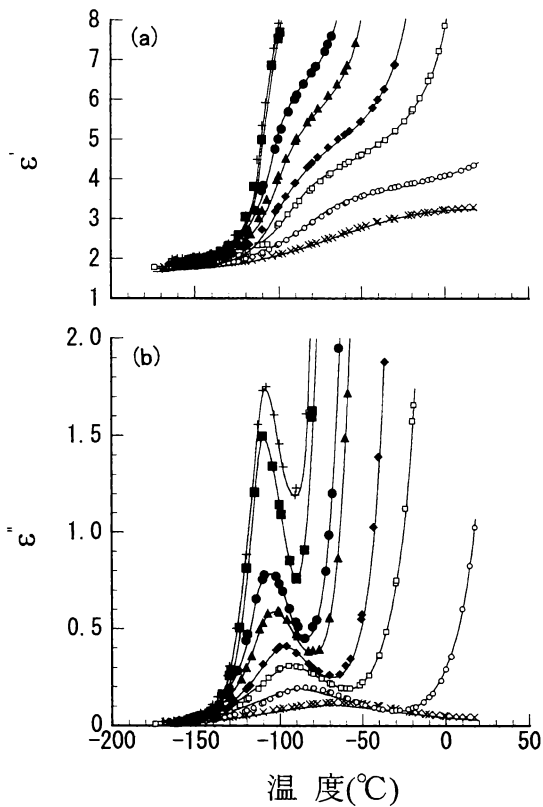


図 3-1 それぞれの含水率におけるスプルース材についての周波数 50Hz での  
 (a)誘電率  $\epsilon'$  および (b)誘電損失  $\epsilon''$  と温度の関係  
 × : 3.8%mc, ○ : 7.8%mc, □ : 10.5%mc, ◆ : 13.6%mc, ▲ : 16.3%mc,  
 ● : 18.0%mc, ■ : 27.0%mc, + : 35.2%mc

~40°Cの範囲において、20°Cごとの  $\epsilon'$  と含水率の関係を示す。なお、含水率 0%における値は、第 1 章で示した値である。 $\epsilon'$  の値は、-140°Cでは、含水

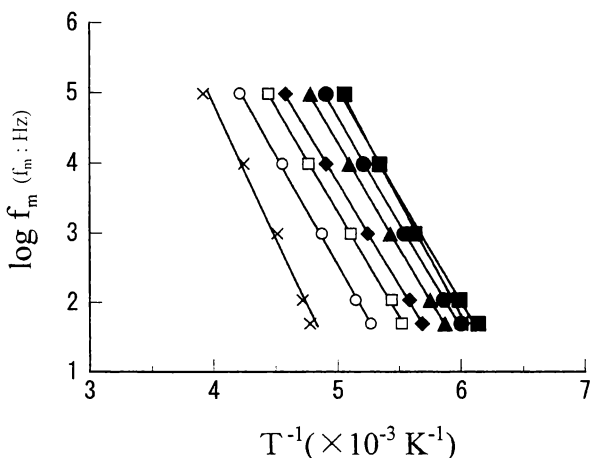


図 3-2 それぞれの含水率におけるスプルース材についての誘電損失が最大となる場所の絶対温度の逆数  $T^{-1}$  と周波数の対数  $\log f_m$  の関係  
 $\times$  : 3.8%mc,  $\circ$  : 7.8%mc,  $\square$  : 10.5%mc,  $\blacklozenge$  : 13.6%mc,  $\blacktriangle$  : 16.3%mc,  
 $\bullet$  : 18.0%mc,  $\blacksquare$  : 27.0%mc,  $+$  : 35.2%mc

率によってほとんど変化しなかったが、 $-40^{\circ}\text{C}$ では、含水率とともに急激に増大した。 $-40^{\circ}\text{C}$ で得られている  $\epsilon'$  の含水率による変化の傾向は、 $20^{\circ}\text{C}$ で得られているものと類似していた<sup>9,10)</sup>。

得られた結果に対し、 $-110^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ の温度領域において、 $10^{\circ}\text{C}$ 間隔で Cole-Cole の円弧則を適用した。 $-100^{\circ}\text{C}$ についての結果を、図 3-4 に示す。また、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_{\infty}$ 、 $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$  および緩和時間の分布の程度を示す係数  $\beta$  と含水率の関係を図 3-5 に示す。なお、含水率 0%における値は、第 1 章で示した値である。 $\epsilon_0$  および  $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$  の値は、全乾状態と含水率 3.8%でほぼ等しかったが、それ以上の含水率になると、含水率の増加とともに直線的に増加し、含水率 27%以上になると、増加の割合が小さくなった。 $\epsilon_{\infty}$  は、含水率とともに増大したが、その程度は、非常に小さかった。 $\beta$  の値は、全乾状態と含水率 3.8%では、ほとんど変化なく、約 0.2 であり、緩和時間の分布は、非常に広か



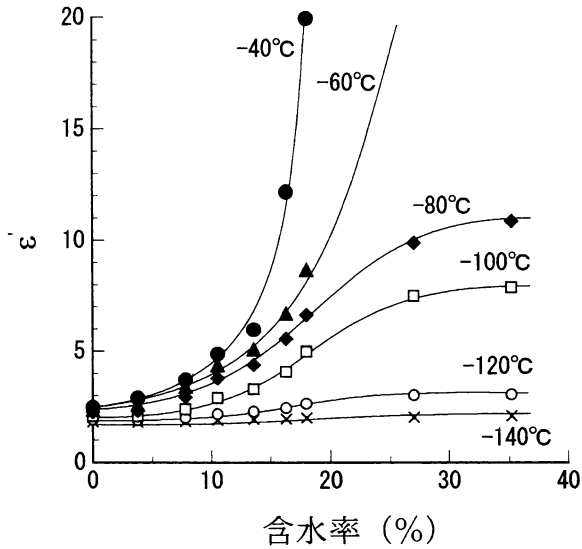


図 3-3 各温度におけるスプルース材についての周波数 50Hz での誘電率  $\epsilon''$  と含水率の関係

ったが、含水率 3.8%以上では、含水率とともに増大し、繊維飽和点に近づくと、一定値約 0.5 に近づき、緩和時間の分布は、かなり狭くなった。Cole-Cole プロットには、メチロール基の運動に基づく緩和と吸着水に関する緩和が含まれているため、前者の緩和に比べて、後者のそれが圧倒的に大きくなった場合にのみ、吸着水に関する緩和について論じることが可能である。図 3-5 の結果から、その含水率範囲は、10%以上と見なすことができるであろう。そこで、含水率 10%以上の結果について、平均緩和時間から求めた周波数の対数  $\log f_0$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係を求めた。その結果を、図 3-6 に示す。両者の間には、いずれの含水率においても直線関係が認められた。

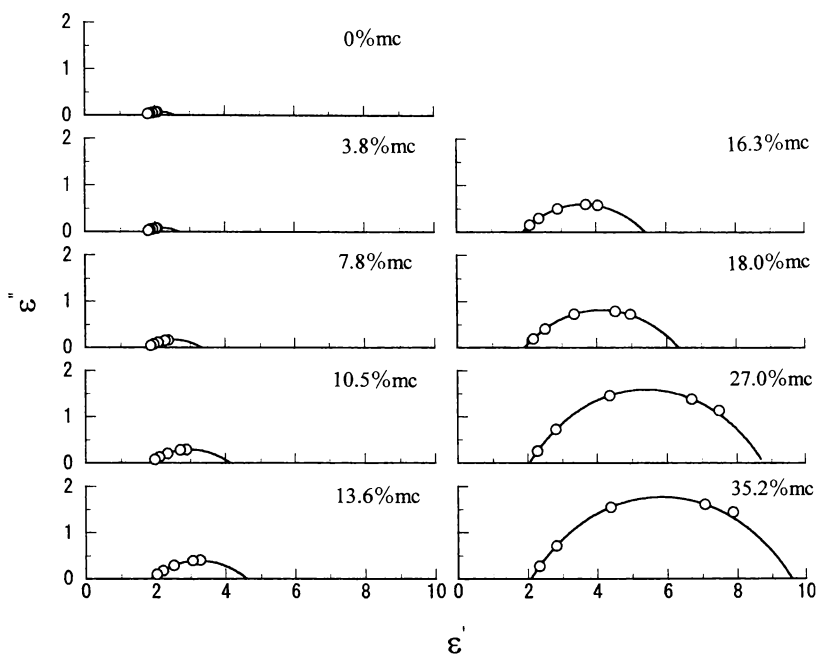


図 3-4 それぞれの含水率におけるスプルース材についての $-100^{\circ}\text{C}$ での Cole-Cole プロット

### 3-3-2 収着水に関する力学緩和

図 3-7 に、5 試料中、平均的な結果を示すものについて、33Hz における  $E'$  および  $E''$  と温度の関係を示す。3.3%以上の含水率において、 $E''$  に1つのピークが認められた。第1章において、この  $E''$  のピークは、収着水に関する緩和とメチロール基の運動に基づく緩和が重なって現われるものと考察した<sup>1)</sup>。含水率が高くなるにつれて、 $E''$  がピークを示す温度位置は、低温側に移動し、そのピーク値は、増大した。他の周波数における結果も、周波数によって  $E''$  のピーク温度は異なるが、同様の傾向を示した。各含水率において、 $E''$  がピーク

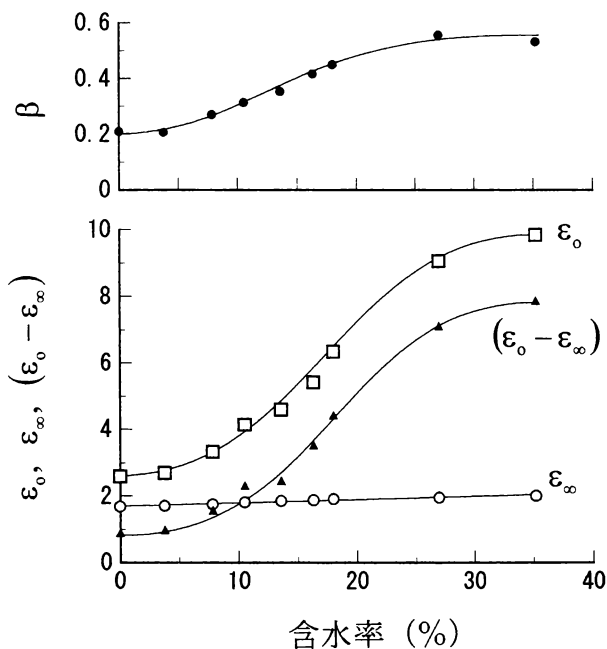


図 3-5 スプルース材についての $-100^{\circ}\text{C}$ における Cole-Cole の円弧則の定数と含水率の関係

クを示す温度位置について、 $\log f_{\omega}$  と  $T^{-1}$  の関係を示したのが図 3-8 である。いずれの含水率においても、両者の間に直線関係が認められた。図 3-9 に、 $-140^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲において、 $20^{\circ}\text{C}$  ごとの  $E'$  と含水率の関係を示す。なお、含水率 0% における値は、第 1 章で示した値である。収着水に関する緩和がほとんど生じていない  $-140^{\circ}\text{C}$  では、 $E'$  の値は、全乾状態に比べ、含水率 3.3% では増加し、それ以上の含水率では、ほぼ一定値を示した。温度が上昇するとともに、いずれの含水率においても、 $E'$  の値が低下したが、低下の程度が含水率の増加とともに大きくなった。 $E'$  の値は、収着水に関する緩和の大部分が完了したと思われる  $-40^{\circ}\text{C}$  においては、全乾状態よりも含水率 3.3% の方が若干大きか

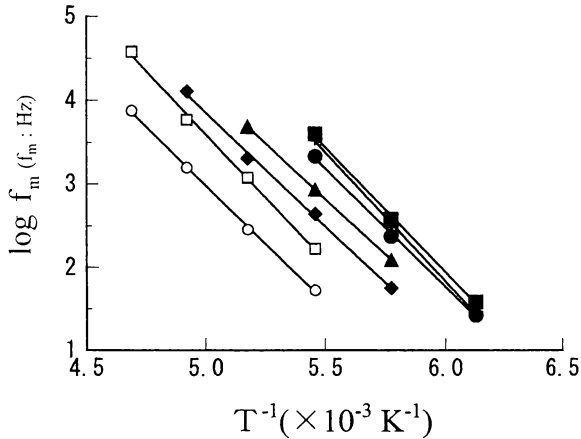


図 3-6 それぞれの含水率におけるスプルース材についての Cole-Cole の円弧則より得られた絶対温度の逆数  $T^{-1}$  と周波数の対数  $\log f_m$  の関係

○ : 7.8%mc, □ : 10.5%mc, ◆ : 13.6%mc, ▲ : 16.3%mc, ● : 18.0%mc,  
 ■ : 27.0%mc, + : 35.2%mc

ったが、それ以上の含水率では、含水率の増加とともに、急激に低下した。－40℃において認められる  $E'$  と含水率の関係は、20℃において認められているそれと類似していた<sup>7,8)</sup>。

### 3-3-3 吸着水に関する誘電緩和と力学緩和の比較

含水率 3%以上において、吸着水に関する緩和について、誘電緩和と力学緩和を比較するため、 $\epsilon''$  および  $E''$  にピークが現われる温度位置  $T_m$  および  $\Delta E$  と含水率との関係について調べた。図 3-10 は、33Hz において、 $\epsilon''$  および  $E''$  にピークが現われる温度位置  $T_m$  と含水率の関係を示す。□印は、動力学測定の結果であり、●印および▲印は、誘電測定の結果である。なお、●印および▲印で示した 33Hz における  $\epsilon''$  のピーク温度は、それぞれ、図 3-2 および図 3-6 に示した直線関係から、外挿によって求めた。誘電測定と力学測定の結果は、よく一致した。33Hz において、 $\epsilon''$  および  $E''$  がピークを示す温度は、含水率

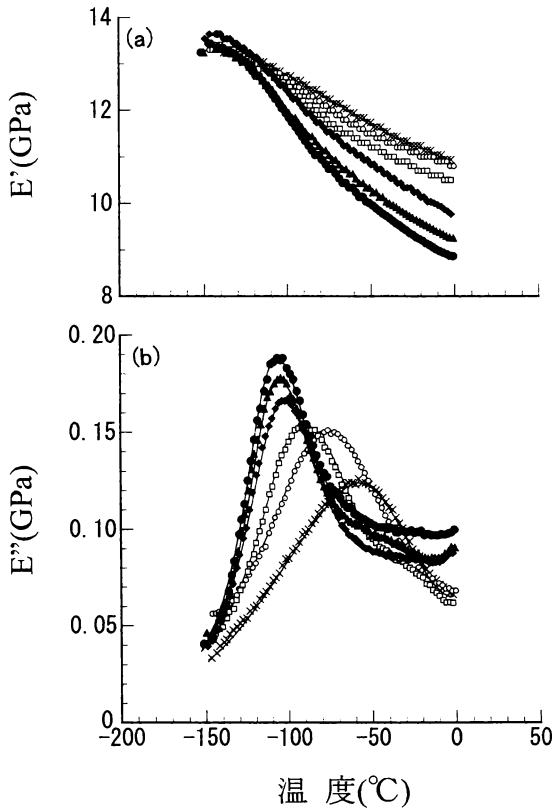


図 3-7 それぞれの含水率でのスプルース材についての周波数 33Hz における  
 (a)貯蔵弾性率  $E'$  および (b) 損失弾性率  $E''$  と温度の関係  
 × : 3.3%mc, ○ : 6.5%mc, □ : 10.1%mc, ◆ : 12.8%mc,  
 ▲ : 15.6%mc, ● : 21.1%mc

約 3% で約  $-60^{\circ}\text{C}$  であったが、含水率の増加とともに、急激に低温側に移動し、繊維飽和点に近くなると、約  $-110^{\circ}\text{C}$  になった。図 3-11 に、 $\Delta E$  と含水率の関係を示す。□印は、動力学測定の結果であり、図 3-8 に示した直線の勾配から

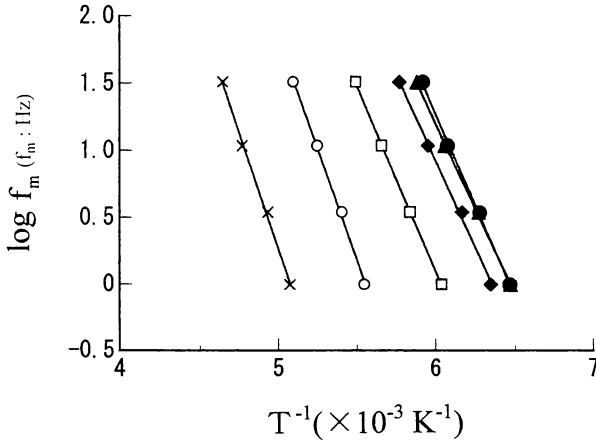


図 3-8 それぞれの含水率でのスプルース材についての損失弾性率が最大となるところの絶対温度の逆数  $T^{-1}$  と周波数の対数  $\log f_m$  の関係  
 × : 3.3%mc, ○ : 6.5%mc, □ : 10.1%mc, ◆ : 12.8%mc,  
 ▲ : 15.6%mc, ● : 21.1%mc

求めたものである。含水率が増加するにつれて、 $\Delta E$  は、含水率 3%~15%の範囲では減少し、高含水率で若干増加した。 $\Delta E$  は、含水率約 3%で 16kcal/mol 程度、含水率 10%以上で 12kcal/mol 程度であった。一方、●印および▲印は、誘電測定の結果であり、それぞれ、図 3-2 および図 3-6 に示した直線の勾配から求めたものである。 $\Delta E$  は、含水率約 4%において 17kcal/mol 程度で、含水率が増加するにつれて、一旦減少し、高含水率でやや増加した。含水率 10%以上での  $\Delta E$  は、12kcal/mol~14kcal/mol 程度であった。図 3-10 および図 3-11 より、誘電測定と動力学測定の結果は、含水率による変化の傾向および値のいずれにおいてもよく一致した。これらのことから、吸着水に関する誘電緩和と力学緩和の機構は、同じであると推定できるであろう。

シトカスプルース材について、水和物を形成する水和水と固溶体における溶解水を仮定した Hailwood-Horrobin 式<sup>11)</sup>(注 1)を適用して、それぞれの吸着水量と相対湿度の関係が求められている<sup>12,13)</sup>。その結果の一部を表 3-2 に示

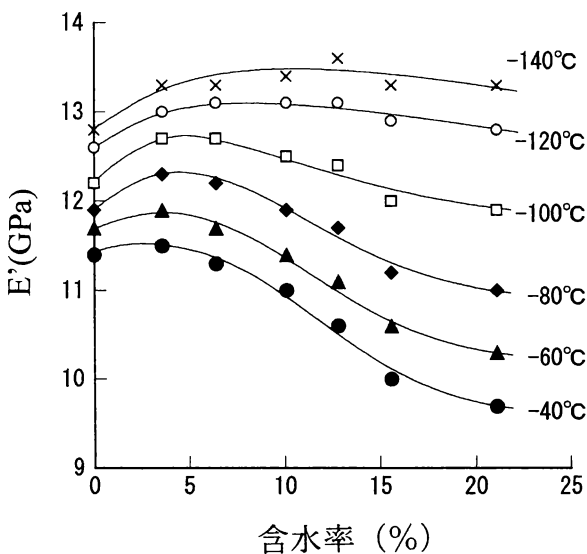


図 3-9 各温度におけるスプルース材についての周波数 33Hz での貯蔵弾性率  $E'$  と含水率の関係

す。BET 式を用いて、単分子層を形成する水分量と多分子層を形成する水分量を求めてみても、それぞれ Hailwood-Horrobin 式における水和水と溶解水とほぼ等しい量が得られる。水分の吸着点となる水酸基の水素を重水素で置換し、赤外線吸収測定によって、重水素置換量と重水素の相対蒸気圧の関係を求めた結果によると<sup>14)</sup>、重水素置換量は、相対蒸気圧 0.6 以上で一定値を示すことから、水分の単分子吸着は、相対蒸気圧 0.6 あたりで完了する。また、一つの水酸基当たり 一つの水分子が吸着すると仮定して、単分子層吸着にあずかる内部表面積を推定した場合、それが BET 式より計算される値とほぼ等しい。表 3-2 の結果から、相対湿度 60% では、水和水の量は、飽和状態に近い値となっているが、同時に、溶解水も等量存在していることになる。含水率約 3% 以下の吸着水は、木材の吸着点と複数の水素結合によって吸着しているものと考えられ、可能な水素結合の数は、最大 4 個である。このような水分子は、吸着点と

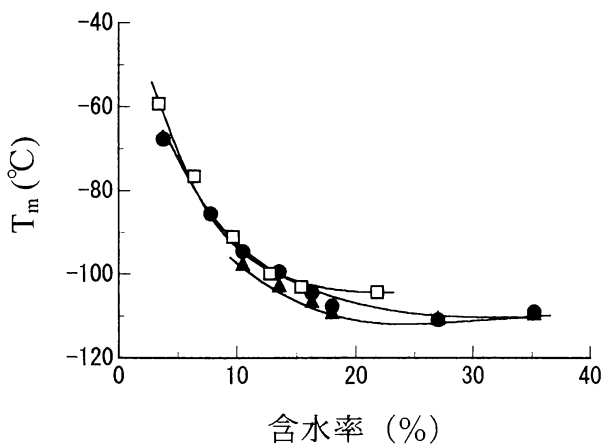


図 3-10 周波数 33Hz での貯蔵弾性率および誘電損失が最大となる  
ところの温度と含水率の関係

□ : 力学測定 ● : 誘電測定 (誘電損失の温度依存性)  
▲ : 誘電測定 (Cole-Cole プロット)

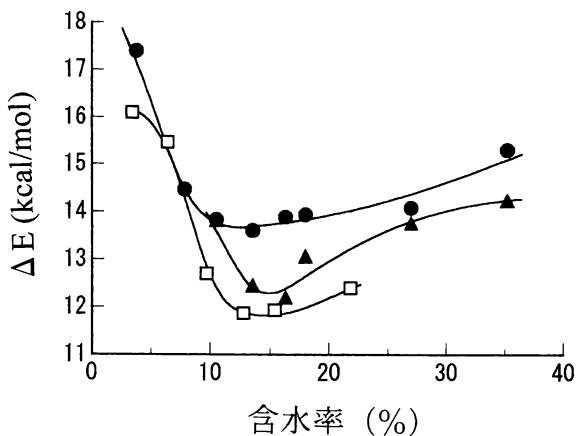


図 3-11 見かけの活性化エネルギー  $\Delta E$  と含水率の関係

□ : 力学測定 ● : 誘電測定 (誘電損失の温度依存性)  
▲ : 誘電測定 (Cole-Cole プロット)



表 3-2 各相対湿度 H におけるスプルー材の水和水量  $M_h$  ,  
溶解水量  $M_s$  および含水率 M

H (%)	$M_h$ (%)	$M_s$ (%)	M (%)
10	2.54	0.51	3.05
20	3.65	1.11	4.76
30	4.27	1.83	6.10
40	4.67	2.69	7.36
50	4.95	3.75	8.70
60	5.15	5.08	10.23
70	5.30	6.82	12.12
80	5.43	9.18	14.61
90	5.53	12.55	18.08
100	5.61	17.78	23.39

の間に形成される水素結合の切断と他の吸着点との再結合によって、囲まれた吸着点間で回転運動することが可能であろう。しかし、吸着点の位置は固定されているので、水分子の回転の自由度は、かなり低いものと思われる。含水率が 3%以上になると、水分子どうしが結合する状態が現われるものと推定される。 $\epsilon''$  および  $E''$  がピークを示す温度位置は、含水率が増加するにつれて、低温側に移動するが、吸着水の大半が水分子どうし結合していると考えられる 20%以上の高含水率になると、一定温度に収斂する。セルロースと水分子との相互作用をパルスプロトン NMR の測定で検討した結果においても、BET 式で分離した単分子層の水と多分子層を形成する水の自由度が異なり、前者に比べ後者で大きいことが示されている<sup>15)</sup>。上で示した 2 種類の吸着水が木材物性に及ぼす影響は、著しく異なっている。便宜的に、木材の吸着点と直接結合している水分子を吸着水 I、水どうしが凝集しているものを吸着水 II と呼ぶことにする。図 3-9 に示したように、吸着水の緩和の大半が完了した  $-40^{\circ}\text{C}$  において、吸着水 I は、 $E'$  を増大させるように、吸着水 II は、低下させるように働く。これは、吸着水 I が複数の吸着点と直接結合して木材成分分子間の凝集力を増大させるのに対して、吸着水 II は、木材成分分子間の間隔を増大させ、水分子ど

うしが不規則に結合することによって、木材成分分子間の凝集力を減少させるためと考えられる。また、図 3-3 から推測されるように、 $\epsilon'$  の値は、収着水 I の存在によって、あまり変化しない。一方、図 3-3 と図 3-5 より、収着水 II の増加によって、 $\epsilon'$  および  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  の値は、著しく増大する。氷 I の誘電緩和についての  $\Delta E$  として、13.25kcal/mol の値が実験的に示されている<sup>16)</sup>。既に第 1 章で述べたが<sup>15, 17, 18)</sup>、収着水 I は、複数の吸着点と水素結合して存在するものと考えられ、氷 I において緩和にあずかる水分子と類似の環境にあり、誘電緩和および力学緩和は、吸着点に囲まれた水分子が水素結合の切断によって回転運動することによって生じるものと考えられる。一方、収着水 II は、水分子どうしが弱い水素結合によって不規則に結合した水と考えられる。液体の水の誘電緩和を説明するために、水素結合の切断に伴うクラスターの揺らぎ、不規則な水素結合によって形成される格子欠陥での水分子の配向、複数の水分子の回転配向などを考慮したモデルが提案されている<sup>19)</sup>。このうち、3 番目のモデルでは、クラスターが大きくなるにつれて、一つの水分子の回転配向に加えて、徐々に複数の水分子が組みとなって、回転配向するものも現われると考えれば、含水率約 10% 以上で  $\Delta E$  が増加することが説明できる。なお、含水率が低い場合、収着水のクラスターは小さいので、収着水 I と同様、収着水 II による緩和は、1 分子の回転配向によって生じると思われる。しかし、収着水 II における水素結合のエネルギーは、収着水 I のそれに比べて小さく、 $\Delta E$  は、収着水 I のそれより小さいと考えられる。また、含水率が 3% 以上になると、収着水 I は、一方では木材成分の吸着点で、もう一方では水分子と吸着している状態のもの数が増加すると考えられる。その場合、木材成分の吸着点に囲まれて存在する場合に比べて、 $\Delta E$  は、小さくなるであろう。そのため、含水率約 10% までは、含水率の増加とともに、全体として緩和の  $\Delta E$  が減少するものと思われる。シトカスプルー材への水分収着において、微分収着熱が、水蒸気からの収着に換算して、全乾状態から含水率 3% の範囲で 15.0kcal/mol の一定値を示し、それ以上の含水率で、含水率とともに単調に減少し、含水率約 20% で 11.0kcal/mol となることが報告されている<sup>13)</sup>。そして、含水率 3% を境として、収着の挙動が異なる原因は、Hailwood-Horrobin 式における収着エネルギーの大きい水和水と、それが小さい溶解水の割合によって説明されている。

この結果は、収着水に関係する誘電緩和と力学緩和の結果と極めて類似している。しかし、含水率 3%以上において、含水率の増加とともに、微分収着熱が単調に減少し続けるのに対し、誘電緩和と力学緩和の  $\Delta E$  は、含水率 10%以上で増加する。このことは、高含水率において、緩和に複数の水分子の運動が関与していることを示唆している。この収着水が関係する緩和の機構については、第 5 章の 5-3-3 でさらに論じている。

注 1 Hailwood-Horrobin 式について

乾燥木材、水和水、溶解水からなる理想溶液を仮定する。 $X_o$  を乾燥木材のモル数、 $X_h$  を水和水のモル数、 $X_s$  を溶解水のモル数、 $W$  を水分吸着点 1 モル当りの乾燥木材の分子量とする。3 者の活量  $A_o$ 、 $A_h$ 、 $A_s$  は、モル分率に等しいから、

$$A_o = \frac{X_o}{X_o + X_h + X_s},$$

$$A_h = \frac{X_h}{X_o + X_h + X_s},$$

$$A_s = \frac{X_s}{X_o + X_h + X_s}.$$

3 者間に次の平衡関係を考える。

$$A_s + A_o \xrightleftharpoons{K_1} A_h, \quad K_1 = \frac{A_h}{A_o \cdot A_s} = \frac{X_h}{X_o \cdot X_s} \rightarrow X_h = K_1 \cdot X_o \cdot A_s,$$

$$\frac{p}{p_o} \xrightleftharpoons{K_2} A_s, \quad K_2 = \frac{A_s}{\frac{p}{p_o}}, \quad r = \frac{p}{p_o}, \quad \rightarrow A_s = K_2 \cdot r.$$

ここに、 $p/p_o=r$  は、相対蒸気圧である。上式より、

$$\frac{X_h}{X_h + X_o} = \frac{K_1 \cdot X_o \cdot K_2 \cdot r}{K_1 \cdot X_o \cdot K_2 \cdot r + X_o} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot r}{K_1 \cdot K_2 \cdot r + 1}, \quad (1)$$

$$\frac{X_s}{X_h + X_o} = \frac{K_2 \cdot r}{1 - K_2 \cdot r}. \quad (2)$$

(1) + (2) より、

$$\frac{X_h}{X_h + X_o} + \frac{X_s}{X_h + X_o} = \frac{0.01 \cdot W}{18} (M_h + M_s), \quad (3)$$

ここに、 $(X_h + X_s)$  は、木材のモル数で、(乾燥木材の質量/W)、 $X_h$  は、(水和水の質量/18)、 $X_s$  は、(溶解水の質量/18)である。 $M_h$  および  $M_s$  は、水和水および溶解水の含水率で、木材の含水率は  $M = M_h + M_s$  である。相対湿度  $H = 100 \cdot r$  であるから、(1)～(3)より、

$$\frac{H}{M} = A + B \cdot H - C \cdot H^2,$$

$$A = \frac{W}{18 \cdot K_2 (K_1 + 1)},$$

$$B = \frac{(K_1 - 1) \cdot W}{18 \cdot 10^2 (K_1 + 1)},$$

$$C = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot W}{18 \cdot 10^4 (K_1 + 1)}.$$

$H/M$  は、 $H$  の二次式となり、係数  $A, B, C$  から、 $K_1, K_2, W, M_h, M_s$  が次式により決定できる。

$$K_1 = 1 + \frac{B^2 + B\sqrt{B^2 + 4AC}}{2AC},$$

$$K_2 = \frac{50(-B + \sqrt{B^2 + 4AC})}{A},$$

$$W = 18 \cdot 10^2 \cdot \sqrt{B^2 + 4AC},$$

$$M_h = \frac{18 \cdot 10^2 K_1 \cdot K_2 \cdot H}{W(100 + K_1 \cdot K_2 \cdot H)},$$

$$M_s = \frac{18 \cdot 10^2 \cdot K_2 \cdot H}{W(100 - K_2 \cdot H)}.$$

### 3-4 結論

シトカスプルー心材のL方向について、誘電測定では、50Hz, 110Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz, 含水率 3.8%～35.2%で  $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  を、動力学測定では、1Hz, 3.5Hz, 11Hz, 33Hz, 含水率 3.3%～21.1%において、 $E'$  および  $E''$  を、 $-150^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$  の範囲で求め、次の結果が得られた。

1)  $\epsilon''$  - 温度曲線において、いずれの含水率においても、一つのピークが認められた。含水率が増加するにつれて、 $\epsilon''$  のピーク値は著しく増大し、ピー

クを示す温度位置は、低含水率では大きく低温側に移動し、高含水率になるにしたがって、移動の程度は少なくなった。

2)  $\varepsilon'$  と  $\varepsilon''$  の結果に対し Cole-Cole の円弧則を適用し、 $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ 、 $\beta$  および平均緩和時間と含水率の関係を求めた。 $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$  の値は、全乾状態と含水率 3.8% でほぼ等しかったが、それ以上の含水率では、含水率とともに直線的に増加し、含水率 27% 以上で増加の割合が小さくなった。 $\beta$  は、全乾状態と含水率 3.8% では、ほとんど変化なく、緩和時間の分布は、非常に広がった。含水率 3.8% 以上では、 $\beta$  は含水率とともに増大し、繊維飽和点に近づくと、一定値に近づき、緩和時間の分布は、かなり狭くなった。平均緩和時間から求めた  $\log f_0$  と  $T^{-1}$  の関係は、いずれの含水率においても直線となった。

3)  $E'$  - 温度曲線において、いずれの含水率においても、1 つのピークが認められた。含水率が高くなるにつれて、ピークを示す温度位置は、低温側に移動し、そのピーク値は、増大した。 $E''$  がピークを示す温度位置について、 $\log f_0$  と  $T^{-1}$  の関係は、いずれの含水率においても直線となった。

4)  $E'$  と含水率の関係は、衣着水に関係する緩和がほとんど生じていない  $-140^\circ\text{C}$  の温度では、 $E'$  の値は、全乾状態に比べ、含水率 3.3% では増加し、それ以上の含水率では、ほぼ一定値を示した。一方、衣着水に関係する緩和の大部分が完了したと思われる  $-40^\circ\text{C}$  の温度においては、全乾状態よりも含水率 3.3% の方が若干大きかったが、それ以上の含水率では、含水率の増加とともに、急激に低下した。

5) 誘電測定と動力学測定で認められる衣着水に関係する緩和について、同じ周波数で比較したとき、 $\varepsilon''$  と  $E''$  がピークとなる温度と含水率の関係は、よく一致した。また、 $\Delta E$  は、両測定の結果とも、含水率の増加とともに、含水率 12% ~ 13% まで減少し、その後増加した。両測定で認められる衣着水に関係する緩和は、それが現われる周波数と温度位置がよく一致し、 $\Delta E$  の含水率変化に対する傾向が類似したことから、同じ機構によって生じると推定した。

### 3-5 文献

- 1) 小幡谷英一，横山 操，則元 京，木材学会誌，42，243-249 (1996)
- 2) 則元 京，中坪文明，山田 正：材料，22，937-942 (1973)

- 3) 木村 実, 臼田誠人, 門屋 卓: 繊維学会誌, 30, T-221-227 (1974)
- 4) 半田 隆, 福岡正芳, 吉澤秀二, 橋爪吉則, 鈴木昌明: 高分子論文集, 36(10), 703-711 (1979)
- 5) 趙 広傑, 則元 京, 山田 正, 師岡淳郎: 木材学会誌, 33(2), 136-142 (1987)
- 6) K. S. Cole and R. H. Cole: J. Chem. Phys., 9, 341-351 (1941)
- 7) F. Kollmann, H. Krech: Holz als Roh-und Werkstoff, 18, 41-54 (1960)
- 8) E. Obataya, M. Norimoto, J. Gril: Polymer, 39, 3059-3064 (1998)
- 9) W. Trapp und L. Pungs: Holzforsch., 10, 144-150 (1956)
- 10) M. Norimoto, S. Hayashi, T. Yamada: Holzforsch., 32, 167-172 (1978)
- 11) A. J. Hailwood, S. Horrobin: Trans. Farad. Soc., 42B, 84-92 (1946)
- 12) R. Yasuda, K. Minato, M. Norimoto: Wood Sci. Tech., 28, 209-218 (1994)
- 13) R. Yasuda, K. Minato, M. Norimoto: Holzforsch., 49, 548-554 (1995)
- 14) T. Taniguchi, H. Harada, K. Nakato: Nature, 272, 230-231 (1978)
- 15) M. Fukuda, K. Kohara, H. Kawai, H. Tanaka, K. Fukumori, T. Nishi: Fiber, 44, 428-438 (1988)
- 16) R. P. Auty, R. H. Cole: J. Chem. Phys., 9, 341-351 (1941)
- 17) 則元 京, 山田 正: 木材学会誌, 23, 99-106 (1977)
- 18) 則元 京, 趙 広傑: 木材学会誌, 39(3), 249-257 (1993)
- 19) D. Eisenberg, W. Kauzmann: "The Structure and Properties of Water", Clarendon Press, London, 1969, p. 206-214

## 第4章 細胞壁における収着水の存在状態

### 4-1 緒言

第1章では、全乾状態の木材には、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度領域に、誘電緩和および力学緩和が各々1つ存在し、これらは、細胞壁の非晶領域におけるメチロール基の運動に基づくことを論じた<sup>1-3)</sup>。また、第3章では、木材が水分を収着すると、収着水に関する誘電緩和および力学緩和が認められ<sup>2,3)</sup>、含水率に応じて、それらの緩和に特徴的な変化が認められることを示した。含水率が高くなると、メチロール基および収着水の運動に加えて、新たにヘミセルローズおよびリグニンのミクロブラウン運動に帰属される力学緩和が、収着水の運動に基づく緩和より高い温度領域に認められることが報告されている<sup>4)</sup>。このように、含水率の変化によって、木材の物性には、著しい変化が認められるが、木材の物性と細胞壁中の水分状態との関係については、十分に理解されていない。

第2章では、アセチル化木材の誘電特性を、全乾状態で測定し、アセチル化処理によって、細胞壁の非晶領域に存在するメチロール基の運動に基づく緩和に生じる変化から、木材細胞壁の非晶領域に生じる構造変化について報告した<sup>5)</sup>。木材のアセチル化は、細胞壁成分の親水性の水酸基をかさ高い疎水性のアセチル基で置換し、細胞壁を膨張させるとともに、細胞壁の水分収着能を減少させ、木材に水分に対する寸法安定性を付与する処理である。この処理は、毒性が少なく、木材の優れた強度性能の低下や、材色の変化をほとんど伴うことなしに、寸法安定性の他に、耐腐朽性、耐候性を木材に付与することが可能なため、化学処理の中で、特に注目されてきたものの一つである<sup>6)</sup>。アセチル化木材については、既に、実用化された経緯もあるが、処理コストが高く、現在、広く使用されてはいない。しかし、アセチル化処理は、木材の耐久性を飛躍的に向上させて、木材を長期間にわたり利用可能にするための手段として、優れたものであり、今後、再度注目すべきであると考えている。アセチル化処理は、木材物性の研究においても、非常に興味深い。特に、無水酢酸による無触媒アセチル化処理では、かさ高い疎水性のアセチル基が細胞壁の非晶領域にのみ導

入られて、細胞壁は大きく膨張し、マトリックス成分の構造を著しく変化させる。そのため、木材細胞壁の非晶領域の構造と物性の関係を解明する上で、注目すべき処理であると考えている。

この章では、細胞壁のモデルを仮定し、水分収着等温線から、各相対湿度における細胞壁中での収着水の存在状態を推定するとともに、収着水に関する誘電緩和における熱力学量と含水率との関係を求め、その機構を収着水の存在状態と関連づけて考察した。また、アセチル化木材の誘電特性を、種々の相対湿度で調湿した試料について測定し、同時に水分収着等温線および抗膨潤能を測定して、アセチル化によって木材に生じる水分収着の変化についても考察した。

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料

5mm (L方向) × 50mm (R方向) × 50mm (T方向) の寸法のヒノキ心材に、メタノール・ベンゼン混液 (容積比 1:1) で抽出処理を施し、試料に用いた。105℃で一昼夜乾燥後、一昼夜減圧乾燥した状態を、試料の全乾状態とした。全乾状態における試料の密度は、0.355g/cm<sup>3</sup>であった。全乾状態にした試料に無水酢酸を減圧注入後、120℃で所定時間アセチル化処理を行なった。反応後、試料を流水で10時間以上洗浄後、気乾状態まで徐々に風乾し、105℃で一昼夜乾燥、さらに、一昼夜減圧乾燥して、全乾状態とした。アセチル化処理による試料寸法の変化と全乾状態から飽水状態までの試料寸法の変化を測定するため、木口面のT方向とR方向に均等に3本ずつ標線を引き、反応前後および飽水状態において、各直線の末端間距離を、読取り顕微鏡を用いて測定した。L方向の寸法は、標線の5交点を選び、ダイヤルゲージを用いて測定した。全乾状態における反応前後の重量  $W_0$  と  $W$  から、重量増加率 WPG (%) を  $100 \times (W - W_0) / W_0$  により、また、抗膨潤能 ASE (%) を、次式により求めた。

$$ASE = \left( \frac{S_U - S_A}{S_U} \right) \times 100.$$



ここに、 $S_U$ および $S_A$ は、無処理およびアセチル化試料の全膨潤率である。R方向、T方向、体積についてASEを求める場合には、 $S_U$ と $S_A$ に、それぞれ、R方向、T方向、体積の膨潤率を用いる。ASEの測定には、WPGが0%（無処理）、13.7%、15.9%、17.8%、19.9%のものを用いた。

誘電測定には、WPGが0%、5.4%、9.7%、22.5%の試料を直径48mmの円盤状に加工して用いた。試料の含水率調整には、無機塩類の飽和水溶液を用いた。試料を20℃で、全乾状態から、順次高い相対湿度雰囲気に移し、その間、各相対湿度における試料の平衡含水率と誘電測定を行なった。表4-1に、WPGが0%、5.4%、9.7%、22.5%の試料についての20℃における各相対湿度での含水率の値を示す。

表4-1 無処理材およびアセチル化処理材についての  
20℃における相対湿度と含水率の関係

相対湿度 (%)	含水率 (%)			
	0% WPG	5.4% WPG	9.7% WPG	22.5% WPG
11	3.4	2.3	1.8	1.3
33	6.3	5.0	4.3	2.3
43	7.4	6.1	5.3	2.9
58	9.5	8.0	6.9	3.8
75	13.5	11.6	10.2	5.7
85	17.5	14.3	12.7	7.2
94	21.5	19.6	16.7	9.1

#### 4-2-2 誘電測定

誘電測定には、日本ヒューレット・パッカーード（株）製 4284A-PRECISION-LCRメーター、（株）安藤電気製 3E-30 型電極（実効電極直径 38 mm）および T0-4 型恒温槽を用いた。試料のL方向における $\epsilon'$ と $\epsilon''$ を、1kHz～1MHz（31段階）、-150℃～0℃（5℃間隔、昇温速度 0.5℃/min 以下）で測定した。平衡含水率に達した試料を電極内に挿入後密封し、それを恒温槽内に装着して測定に供した。測定前後の試料含水率差は、わずかであったので、含水率として、測定前の値を採用した。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 細胞壁における水分収着モデル

細胞壁の大半を占める二次壁中層の基本単位モデルを仮定し<sup>7)</sup>、収着等温線の結果から、単位モデル中に平均的に含まれる水分子数を推定した。モデルでは、セルロース結晶の芯の周囲に非晶部分をもつマイクロフィブリルを、ヘミセルロースとリグニンより構成されるマトリックスが等厚で取巻いている。ただし、マトリックスは、ヘミセルロースとリグニンが均一に混ざり合ったものではなく、ヘミセルロースの一部は、マイクロフィブリルの表面に沈着していると推定されている<sup>8)</sup>。このモデルで、水分が収着できる領域は、セルロース結晶の表面と非晶セルロース、マトリックス領域である。このモデルを、水の収着できない結晶領域と水を収着できる領域の2相に分けて単純化したモデルを図4-1に示す。マイクロフィブリルの結晶領域の断面を、隣りあう辺がセルロース結晶の(110)および(1 $\bar{1}$ 0)面となっている平行四辺形とすると、結晶領域の2辺のなす角は、87度と93度となる。結晶領域を取巻く非晶セルロース、ヘミセルロース、リグニンの占める厚さをL/2とすると、Lは、隣りあう結晶間隔を示す。結晶領域の長さ方向には、非晶領域は、存在しないものとする。針葉樹材を考え、モデルを構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンの重量割合を、それぞれ53%、27%、20%とした<sup>8)</sup>。セルロースの結晶化度として、55%を用いた<sup>7)</sup>。また、結晶セルロース、非晶セルロース、ヘミセルロース、リグニンの密度として、それぞれ1.59g/cm<sup>3</sup>、1.47g/cm<sup>3</sup>、1.47g/cm<sup>3</sup>、1.34g/cm<sup>3</sup>を用いた<sup>7)</sup>。これらの値を用いて、全乾状態での成分のモデルに占める面積比率を求め、水の密度を1.00g/cm<sup>3</sup>、水分子の断面積を10.53×10<sup>-2</sup>nm<sup>2</sup>として<sup>9)</sup>、モデルにおいて収着している水分子の占める面積比率を計算した。なお、マイクロフィブリルの断面は、正方形に近い平行四辺形で、辺長が2nm~4nm程度と推定されていることから<sup>7)</sup>、単位モデルの結晶領域の一辺に含まれるセルロース分子鎖数Nを5~8本とした。このモデルでは、水の収着できる領域と吸着できない領域がマイクロフィブリルの長さ方向に対し並列に配置しているので、モデルのマイクロフィブリルの長さ方向をも考慮した3次元モデルにおける結晶領域、それ以外の領域、収着した水の占める領域の比率は、ここに提案した2次元モデルにおける3者の比率と等しくなる。図4-2の(a)に示す20℃で求めた無処理試料の収着等温線と、図

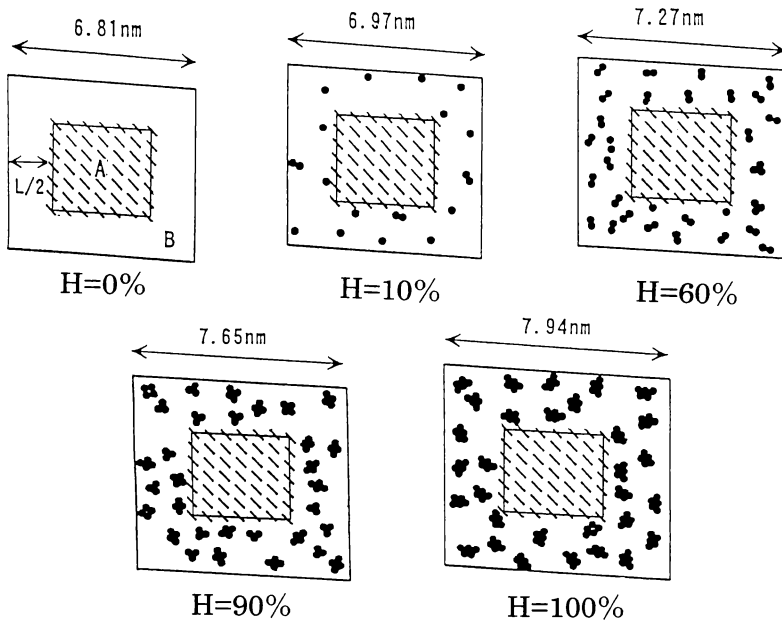


図 4-1 それぞれの相対湿度における細胞壁単位モデル  
 A : セルロースマイクロフィブリルの結晶領域,  
 B : 非結晶領域,  
 L : 隣接した結晶領域間の距離,  
 ● : 水分子

4-1 のモデルから推定した単位モデル中に含まれる水分子数  $N_t$  およびマイクロフィブリル間隔  $L$  を、各  $N$  および相対湿度  $H$  について、表 4-2 に示す。また、図 4-1 に、 $N$  が 7 の場合について、単位モデル中に含まれる吸着水の状態を示す。図中で、水分子は、その断面形状を円形と仮定し、断面の大きさを考慮して、黒丸で示している。水分子は、非晶領域に均一に分布しているとして描いているが、実際には、マイクロフィブリルの結晶領域の表面近傍には、非晶セルロー

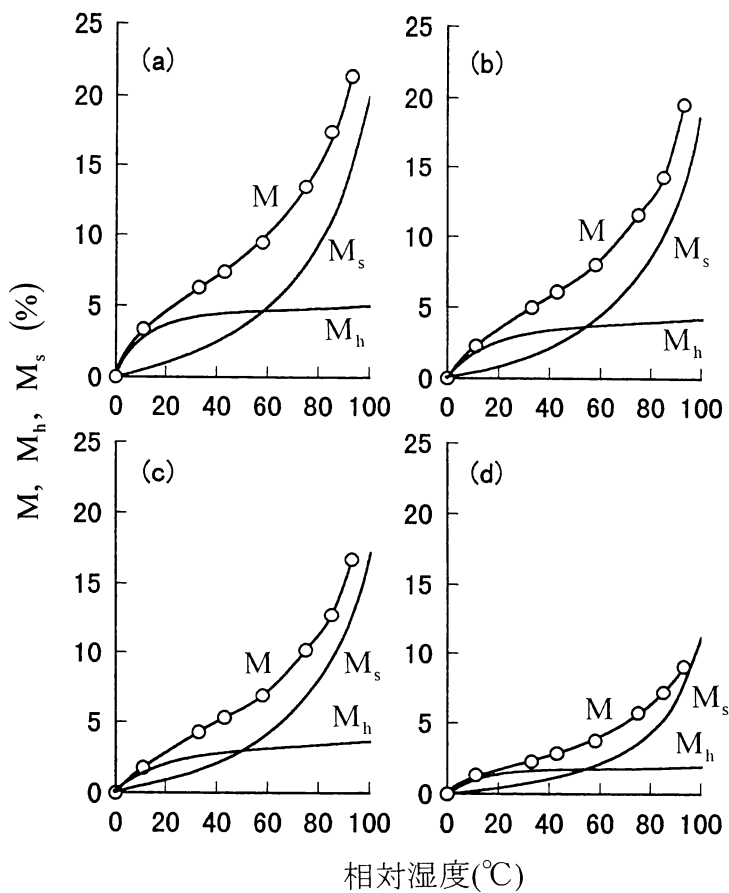


図 4-2 無処理材およびアセチル化処理材についての  
20°Cにおける水分吸着等温線

○ : 実験値, M : 含水率,

$M_h$  : 水和水の含水率,  $M_s$  : 溶解水の含水率

(a)無処理, (b) 5.4% WPG, (c)9.7% WPG, (d)22.5% WPG

表4-2 それぞれの相対湿度において細胞壁単位モデルに含まれる水分子の数

N <sup>a)</sup>	H.(%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
5	L (nm) <sup>b)</sup>	2.13	2.23	2.28	2.32	2.35	2.39	2.43	2.49	2.57	2.69	2.88
	N <sub>w</sub> <sup>c)</sup>		8	10	11	12	12	13	13	13	14	14
	N <sub>s</sub> <sup>d)</sup>		1	3	5	7	10	14	19	26	36	55
	N <sub>t</sub> <sup>e)</sup>		9	13	16	19	22	27	32	39	50	69
6	L (nm)	2.66	2.79	2.85	2.89	2.94	2.98	3.04	3.11	3.21	3.36	3.60
	N <sub>w</sub>		12	16	18	19	20	20	21	21	21	22
	N <sub>s</sub>		2	4	7	11	15	21	29	40	57	85
	N <sub>t</sub>		14	20	25	30	35	41	50	61	78	107
7	L (nm)	3.19	3.35	3.42	3.47	3.52	3.58	3.65	3.74	3.86	4.03	4.32
	N <sub>w</sub>		17	23	25	27	28	29	30	30	31	31
	N <sub>s</sub>		3	6	11	15	22	31	42	58	81	124
	N <sub>t</sub>		20	29	36	42	50	60	72	88	112	155
8	L (nm)	3.72	3.91	3.99	4.05	4.11	4.18	4.26	4.36	4.50	4.70	5.04
	N <sub>w</sub>		23	31	35	37	39	40	41	42	42	42
	N <sub>s</sub>		4	9	14	21	30	41	56	78	111	169
	N <sub>t</sub>		27	40	49	58	69	81	97	120	153	211

- a) セルロース鎖の数,
- b) 隣接する単位モデルの結晶間の距離,
- c) 水和水分子の数,
- d) 溶解水分子の数,
- e) 全水分子の数

スやヘミセルロースのような吸湿性の高い成分が分布していると考えられているので<sup>7)</sup>, 均一に分布しているとは限らない。

誘電特性や粘弾性に関する測定結果から, H が約 60%を境として, 低いHで収着してくる水と高いHで収着してくる水の性格が著しく異なることが認められる<sup>2,3)</sup>。この結果から, 収着水には2種類が存在し, それらを木材の吸着点と直接吸着している水と, 水分子どうしが吸着している水と考える。前者の水においては, 吸着点と全て等しいエネルギーで吸着しているのではなく, エネルギーに分布が存在するものと考えられる。また, 後者においては, 水分子どうしが凝集している分子数や状態が全て等しいとは考え難い。このことは, これ

らの水それぞれが示す誘電緩和や力学緩和における緩和時間（または活性化自由エネルギー）、活性化エンタルピー、エントロピーがHの変化に応じて変化することから推察できる<sup>2,3)</sup>。しかし、2種類の水は、お互いに性格が異なる。

木材のように、収着等温線が逆S字型を示す物質の収着を説明する多くの理論では、2種類の収着状態、存在状態の異なる水を仮定しているものが多い。同じ種類の水どうしに違いがないと仮定した理論の一つに、第3章の注1に示したHailwood-Horrobin式<sup>10)</sup>がある。ここでは、2種類の水の量的割合を近似的に知ることを目的に、Hailwood-Horrobin式の適用を試みた。

Hailwood-Horrobin式では、収着水が、収着質と水和物を形成している水和水 $M_h$ と、収着質に溶解している溶解水 $M_s$ の2種類から構成されていると仮定し

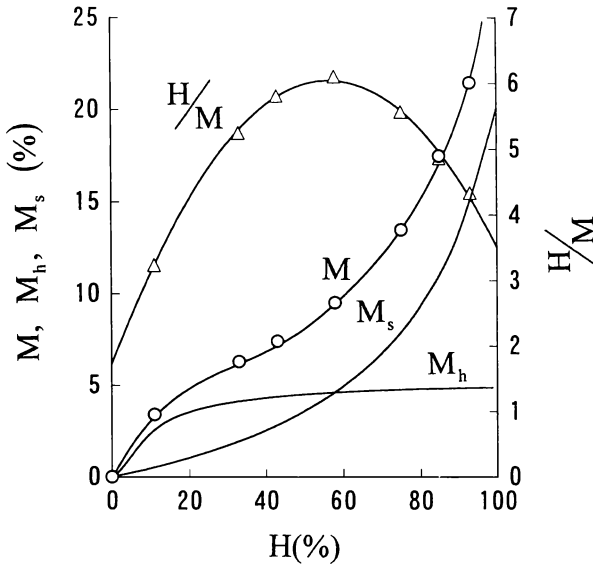


図 4-3 ヒノキ無処理材についての 20℃における水分収着等温線  
 ○,△: 実験値, M: 含水率, H: 相対湿度  
 $M_h$ : 水和水の含水率,  $M_s$ : 溶解水の含水率

ている。図 4-3 に、無処理試料について、実測値の  $M$  に対する  $H$  の比  $H/M$  と  $H$  の関係を  $\Delta$  印で示しているが、両者の関係は、理論式が予測している実線で示す二次式で近似できた。また、同図に、 $M_h$  および  $M_s$  と  $H$  の関係を示す。 $H$  の増加とともに、 $M_h$  は低い  $H$  の領域で急激に増大し、高い  $H$  の領域で飽和した。 $H$  の増加とともに、 $M_s$  は急激に増大した。 $H$  が 60% 付近で、 $M_h$  と  $M_s$  は、等量となった。図 4-1 には、ここで分離した 2 種類の水の量的比率を参考にして、高い  $H$  では、水和水に溶解水が吸着すると考えて、吸着水の存在状態を示した。ミクロフィブリルの長さ方向のどの断面においても、各  $H$  において、図 4-1 に示す程度の水分子が存在していると推定できる。表 4-2 の  $N_h$  および  $N_s$  は、それぞれ水和水および溶解水の分子数を示す。

#### 4-3-2 吸着水に係する誘電緩和への sech 則の適用

-150°C~0°C, 1kHz~1MHz, 7 段階の  $H$  で求めた  $\epsilon''$  について、温度と  $\log f$  の関係（誘電分散地図）を図 4-4 に示す。全乾状態において、右上方に向かって  $\epsilon''$  が増大し、緩和の存在が認められた。第 1 章で詳しく論じたように<sup>1)</sup>、この緩和は、細胞壁の非晶領域に存在するメチロール基の運動に基づく。吸着水が存在すると、メチロール基の緩和に重なって、吸着水に係する緩和が認められた。 $H$  が増大するにつれて、吸着水に係する緩和の領域は、低温側に移動し、 $\epsilon''$  は著しく大きくなっていった。一方、 $H$  が増大するにつれて、高温・低周波数領域で、イオンの伝導に基づく誘電損失が認められ、 $\epsilon''$  は著しく増大した。

吸着水に係する誘電緩和は、メチロール基の運動に基づくそれと接近した温度・周波数位置に認められ、非常に低い  $M$  の場合を除き、両者は重なって観測される<sup>2,3)</sup>。したがって、両者を分離して、吸着水に係する緩和について考察する必要がある。そこで、各  $H$  で調整した試料の  $\epsilon''$  の測定値から全乾状態におけるそれを引いて、吸着水のみに基づく  $\epsilon''$  を近似的に求めた。図 4-5 に、一例として、-60°C における吸着水に係した  $\epsilon''$  と  $\log f$  の関係を示す。 $M$  が 3% 以上になると、 $\epsilon''$  にピークが認められ、その周波数は、 $H$  が高くなるとともに高周波数側に移動し、ピーク値は、著しく増大した。図 4-6 に、-80°C~-45°C,  $M$  が 13.5% における吸着水のみに基づく  $\epsilon''/\epsilon''_m$  と  $\log(f/f_m)$  の関係を示す。

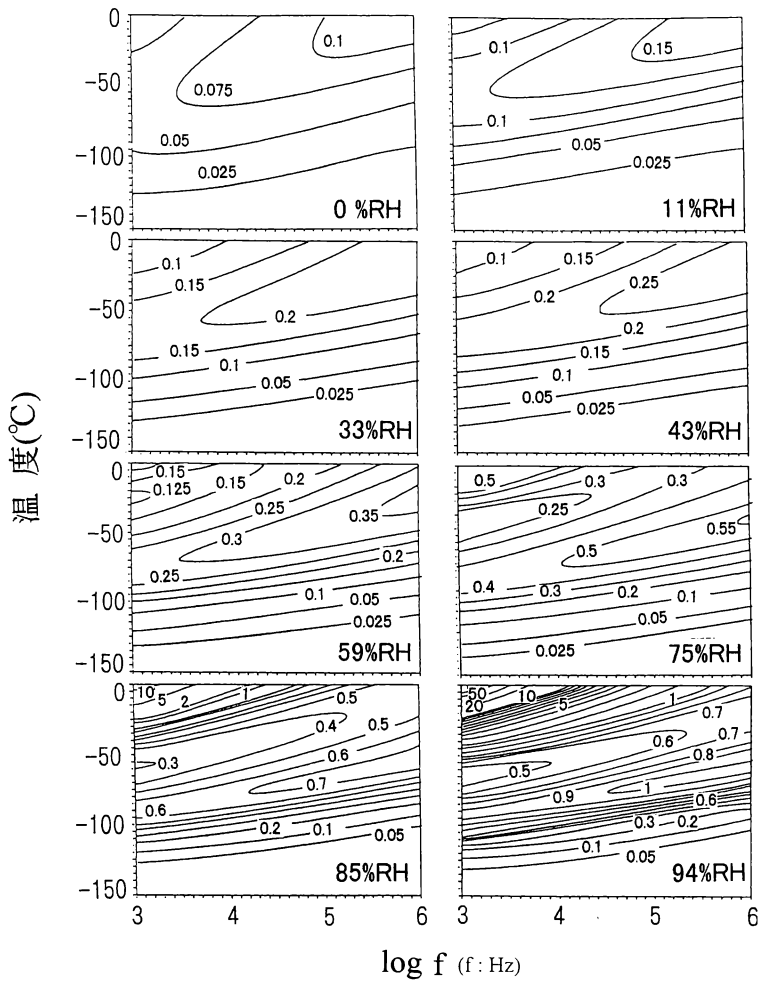


図 4.4 ヒノキ無処理材の誘電損失についての温度と周波数の対数  $\log f$  の関係



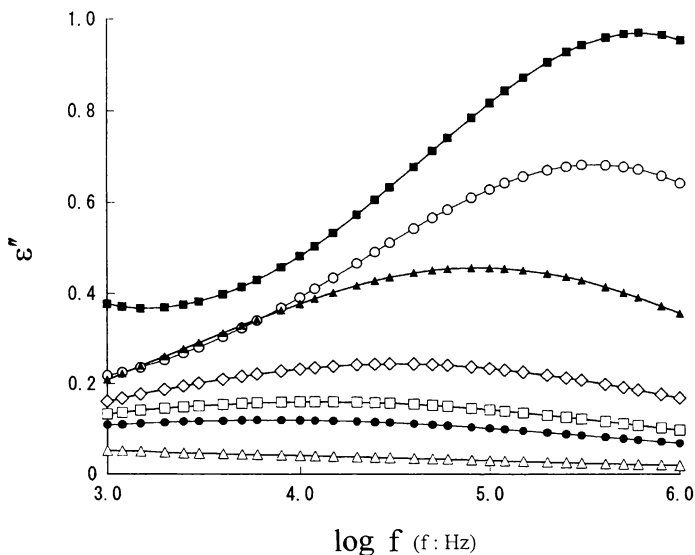


図 4-5 ヒノキ無処理材の-60°Cにおける誘電損失  $\epsilon''$  と  
周波数の対数  $\log f$  の関係  
 ■ : 21.5%mc, ○ : 17.5%mc, ▲ : 13.5%mc, ◇ : 9.5%mc,  
 □ : 7.4%mc, ● : 6.3%mc, △ : 3.4%mc

$f_m$  と  $\epsilon''_m$  は、 $\epsilon''$  がピークとなる周波数とピーク値である。各温度における  $\epsilon''/\epsilon''_m$  は、一本の曲線に重なった。

第 3 章では、スプルース材について、Cole-Cole の円弧則を適用して、収着水に関係する誘電緩和について考察した<sup>3)</sup>。円弧則では、収着水のみを緩和を分離して考察できなかった。ここでは、各温度において、多くの周波数における  $\epsilon''$  の測定値が得られているので、収着水のみを緩和を分離して、 $\text{sech}$  則<sup>11)</sup>を用いて考察を行なった。 $\text{sech}$  則が適用できる場合、第 2 章で示したように、 $\cosh^{-1}(\epsilon''_m/\epsilon'')$  と  $\log(f/f_m)$  の間に直線関係が得られ、その勾配から緩和時間の分布の程度を示す係数  $\alpha$  が求められる。図 4-6 の結果を用い、 $\cosh^{-1}(\epsilon''_m/\epsilon'')$  と  $\log(f/f_m)$  の関係を調べたのが図 4-7 である。横軸の原点の左右で、直

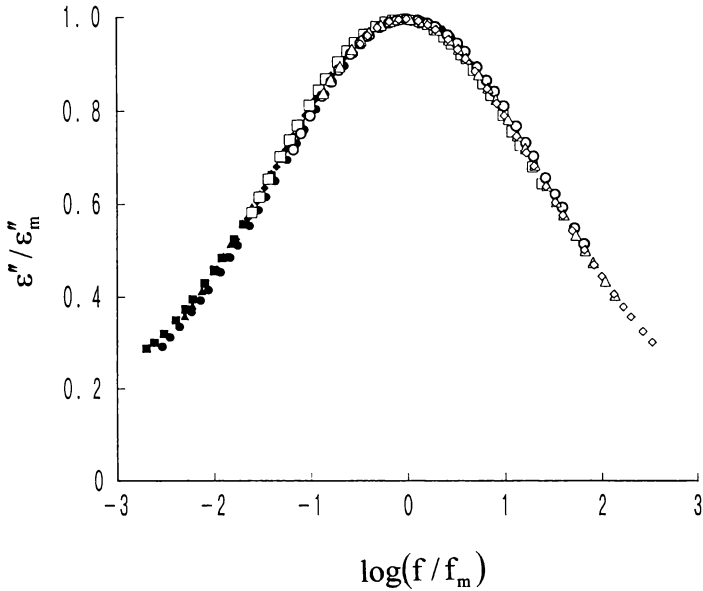


図 4-6 含水率 13.5%におけるヒノキ無処理材に収着した水についての規格化された誘電損失  $\varepsilon''/\varepsilon_m''$  と規格化された周波数の対数  $\log(f/f_m)$  の関係  
 ■ : -45°C, ● : -50°C, ▲ : -55°C, ◆ : -60°C,  
 □ : -65°C, ○ : -70°C, △ : -75°C, ◇ : -80°C

線関係が得られ、sech 則の適用が可能であった。他の H の結果についても適用が可能であった。左右の直線の勾配から  $\alpha$  を求めた。表 4-3 に、各温度、M における  $\alpha$  を示す。含水率 M が 0% における  $\alpha$  は、メチロール基の緩和についての結果である。 $\alpha$  は、M が増加するとともに大きくなり、緩和時間の分布が狭くなることが明らかとなった。M が 9.5% 以上では、 $\alpha$  は、温度によってあまり変化せず、時間—温度重ね合わせの原理が成立した。全乾状態および低い M では、 $\alpha$  は、温度に依存し、温度が高くなるにつれて大きな値となり、時間—温度の重ね合わせの原理は成立しなくなった。

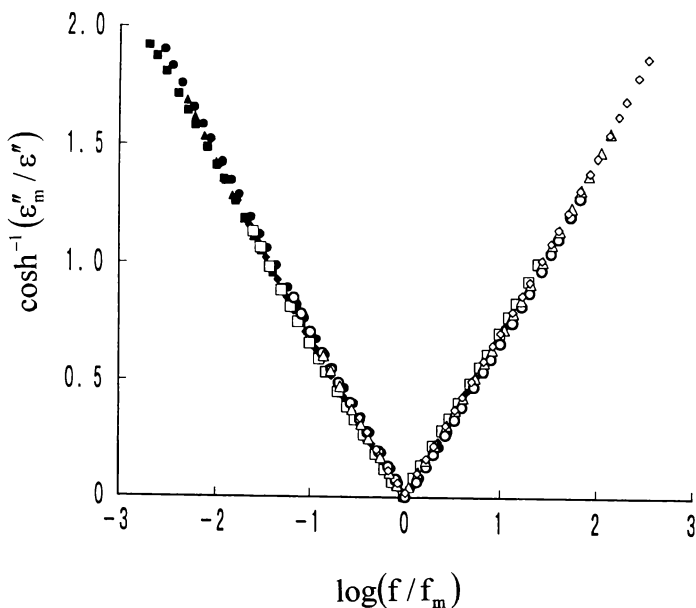


図 4-7 含水率 13.5%におけるヒノキ無処理材に到着した水についての  $\cosh^{-1}(\epsilon_m''/\epsilon_m')$  と規格化された周波数  $\log(f/f_m)$  の対数の関係  
 ■ : -45°C, ● : -50°C, ▲ : -55°C, ◆ : -60°C,  
 □ : -65°C, ○ : -70°C, △ : -75°C, ◇ : -80°C

図 4-8 に、全乾状態におけるメチロール基に基づく緩和および各 M における到着水に関する緩和についての  $\log \tau_0$  と  $T^{-1}$  の関係を示す。いずれの M についても、両者に直線関係が得られた。第 2 章 2-3-3 で示した式を用いて求めた  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  を表 4-4 に示す。メチロール基に基づく  $\Delta H$  は、9.2kcal/mol であった。  $\Delta E$  と  $\Delta H$  の関係は、  $\Delta E = \Delta H + RT$  で示されるので、  $\Delta E$  は、9.6kcal/mol となり、第 1 章で示したスプルース材のその 9.8kcal/mol と近い値が得られた<sup>2)</sup>。到着水に関する緩和の  $\Delta H$  は、M が 6.3%~9.5%の範囲で、M の増加とともに減少したが、M が 9.5%以上で増加した。  $\Delta S$  の含水率変化も、  $\Delta H$  と同

表4-3 ヒノキ無処理材に収着した水についての緩和時間の分布の程度を示すパラメータ  $\alpha$  の温度と含水率の関係

温度(°C)	含水率(%)						
	0	6.3	7.4	9.5	13.5	17.5	21.5
-90							0.38
-85						0.35	0.38
-80					0.31	0.34	0.38
-75				0.27	0.31	0.34	0.37
-70				0.27	0.31	0.34	0.36
-65			0.24	0.27	0.30	0.34	0.36
-60	0.23	0.23	0.25	0.27	0.31	0.33	
-55	0.23	0.23	0.25	0.28	0.31		
-50	0.23	0.24	0.25	0.28	0.30		
-45	0.23	0.25	0.26	0.28	0.31		
-40	0.24	0.26	0.27				
-35	0.25	0.26	0.27				
-30	0.25	0.27					

様の傾向を示した。 $\Delta F$  は、 $\epsilon''$  がピークとなる周波数  $f_m$  と関係し、値が小さくなるにつれて、 $f_m$  は高くなり、 $\tau_m$  が小さくなることを示す。第3章では、スプルー材について、一定の周波数における  $\epsilon''$  と温度の測定結果から、 $\log f_m$  と  $T^{-1}$  の関係を求めて、その勾配から形式的に  $\Delta E$  を算出し、 $\Delta E$  と  $M$  の関係を調べた<sup>3)</sup>。絶対反応速度論に従えば、 $\Delta E$  あるいは  $\Delta H$  は、種々の一定温度で測定した  $\epsilon''$  と周波数の関係から求めるべきものである。しかし、一定の周波数で  $\epsilon''$  と温度の関係から形式的に求めた結果と、ここで示した結果は、定性的に類似した。

これまで細胞壁中の水分子数や存在状態については具体的に示された例が少なく、粘弾性や誘電特性と  $M$  の関係についてイメージを抱くことが困難であった。図4-3と表4-2に示した結果から、 $H$  が60%では、水和水と溶解水は等量存在し、水和水は、ほぼ飽和状態になっていることがわかる。 $H$  が60%以下では水和水が、それ以上では溶解水が相対的に多く存在する。表4-4から明らかのように、 $H$  が60%を境に、収着水に関する誘電緩和の  $\Delta H$  および  $\Delta S$  は、異

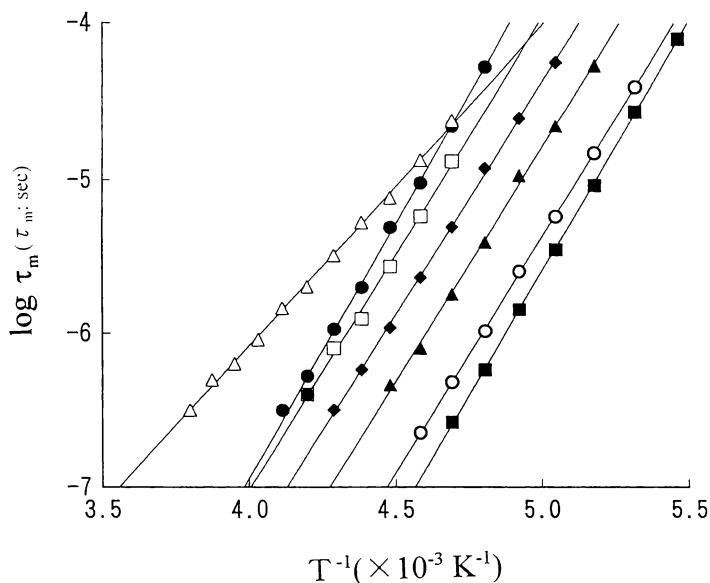


図 4-8 それぞれの含水率でのヒノキ材についての緩和時間の対数  $\log \tau_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係

■ : 21.5%mc, ○ : 17.5%mc, ▲ : 13.5%mc, ◇ : 9.5%mc,  
□ : 7.4%mc, ● : 6.3%mc, △ : 0%mc

なる傾向を示した。このことは、水和水と溶解水の緩和機構が異なることを示唆している。H が 60% 以上になると、溶解水が急激に増大し、水分子どうしが凝集する。図 4-1 に示すように、H が 90% では、マイクロフィブリルの長さ方向に沿う断面上においても、2 次元的にみると、平均して 4 個程度の水分子が凝集している可能性が高い。したがって、3 次元で考えると、かなりの数の水分子が凝集している。したがって、非晶領域において、マトリックスを構成しているリグニンおよびヘミセルロース分子は、温度が高くなると、これらの水分子によって、十分に可塑化される。全乾状態では認められなかったリグニンやヘミセルロースのミクロブラウン運動による力学緩和が、高い M になると認めら

表4-4 それぞれの含水率M（相対湿度H）におけるヒノキ無処理材に吸着した水の誘電緩和についての-60℃におけるエンタルピー  $\Delta H$ , エントロピー  $\Delta S$ , 活性化自由エネルギー  $\Delta F$

相対湿度 (%)	含水率 (%)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/mol $\cdot$ °C)	$\Delta F$ (kcal/mol)
94	21.5	14.4	40	5.9
85	17.5	13.7	35	6.2
75	13.5	13.5	32	6.7
59	9.5	13.4	29	7.2
43	7.4	13.7	29	7.6
33	6.3	14.4	31	7.8
0	0.0	9.2	6	7.8

れることは<sup>4)</sup>、このことから理解できる。Hが60%以上になると、水和水に比べて自由度の大きいと考えられる溶解水の量が増加するにもかかわらず、 $\Delta H$ の値は、増大する。水和水の場合には、木材の複数の吸着点と単分子の状態で吸着し、回転配向には1個の水分子が関与していたのが、溶解水が増加して、分子どうしが凝集するようになると、複数の水分子が共同で回転配向に関与する機会が多くなる。溶解水間に形成されている1個の水素結合エネルギーは、Mの増大とともに平均して減少していくと考えられるが、複数の水分子が同時に回転配向するためには、同時に多くの水素結合の切断が必要となる。Hが60%以上で $\Delta H$ が大きくなるのは、このためと推察される。 $\Delta S$ は、活性化状態と配向前におけるエントロピーの差を表している。複数の分子が配向する過程で、それらの分子によって拘束されていた周囲の水分子の配置に変化が生じ、エントロピーが増大する。Mが増大するにつれて、 $\Delta S$ が増大するのは、回転配向に同時に関与する水分子の数が増加するためと考えられる。

#### 4-3-3 アセチル化による吸着水に係る誘電緩和の変化

重量増加率WPGが0%（無処理）、5.4%、9.7%、22.5%の試料の吸着等温線を図4-2の(a)～(d)に示した。いずれも逆S字型曲線を示したが、同じHで比べると、WPGの増加とともに、Mは減少した。図4-2の(a)～(d)には、水和水量 $M_w$ および溶解水量 $M_s$ とHの関係も示している。また、表4-5に、各Hにおける $M_s/M_w$ を示

表4-5 それぞれの相対湿度Hにおける 水和水 $M_h$ に対する溶解水 $M_s$ の比 $M_s/M_h$

H (%)	$M_s/M_h$			
	0 %WPG	5.4 %WPG	9.7 %WPG	22.5 %WPG
10	0.2	0.2	0.3	0.2
20	0.3	0.4	0.4	0.3
30	0.4	0.5	0.6	0.5
40	0.6	0.7	0.8	0.6
50	0.8	0.9	1.0	0.9
60	1.0	1.2	1.3	1.2
70	1.4	1.6	1.7	1.7
80	1.9	2.1	2.3	2.3
90	2.7	3.0	3.2	3.5
100	4.0	4.5	4.7	5.9

す。 $M_s/M_h$ は、Hが60%以下では、WPGによる差はほとんどなかったが、60%以上になると、WPGの増加にともなって増加した。1molの $M_h$ と水とする試料質量は、WPGが0%、5.4%、9.7%、22.5%で、それぞれ、323g、364g、464g、860gであった<sup>14)</sup>。

表4-1に示した各WPGおよびMにおける10kHzでの $\epsilon'$ および $\epsilon''$ と温度の関係を図4-9-(1)の(a)~(d)および図4-9-(2)の(a)~(d)に示す。無処理の $\epsilon''$ の結果をみると、全乾状態において、ブロードな1つのピークが認められた。このピークは、細胞壁の非晶領域に存在するメチロールの運動に基づくものである<sup>1,2)</sup>。Mが増加すると、ピーク値は増大し、ピーク温度は、低温側に移動した。この傾向は、他の周波数においても、同様に認められた。ピーク温度の移動量は、Mが高くなるほど少なくなった。全乾状態に比べ、ピークが増大するのは、収着水に関する $\epsilon''$ がメチロール基の運動による $\epsilon''$ に重なって現われるためである<sup>2,3,13)</sup>。Mが高くなると、ピーク温度より高い領域で、温度の上昇とともに電気伝導に基づく $\epsilon''$ が増大した。WPGが5.4%、9.7%、22.5%についても、無処理と類似の傾向が認められたが、WPGの増加とともに、ピーク値は順次減少した。

第2章では、全乾状態の無処理およびアセチル化試料について、sech則が成り立つことを示したが<sup>5,13)</sup>、任意のHで調湿したアセチル化試料の結果につい

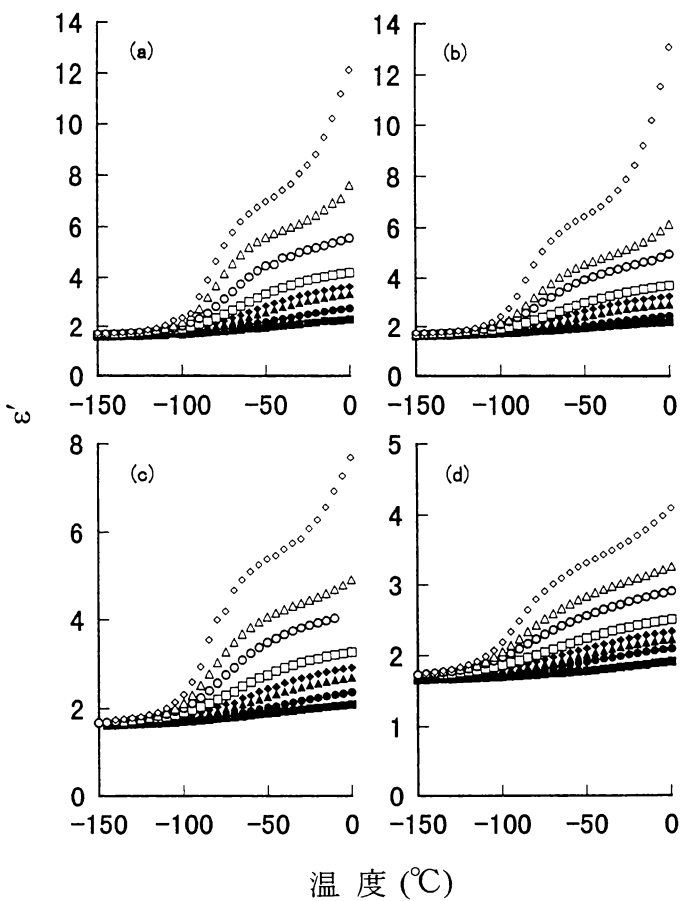


図 4-9(1) 無処理材およびアセチル化処理材についての  
 10kHz における誘電率  $\epsilon''$  と温度の関係  
 ■ : 0%RH, ● : 11%RH, ▲ : 33%RH, ◆ : 43%RH,  
 □ : 58%RH, ○ : 75%RH, △ : 85%RH, ◇ : 94%RH,  
 (a) 無処理, (b) 5.4% WPG, (c) 9.7% WPG, (d) 22.5% WPG



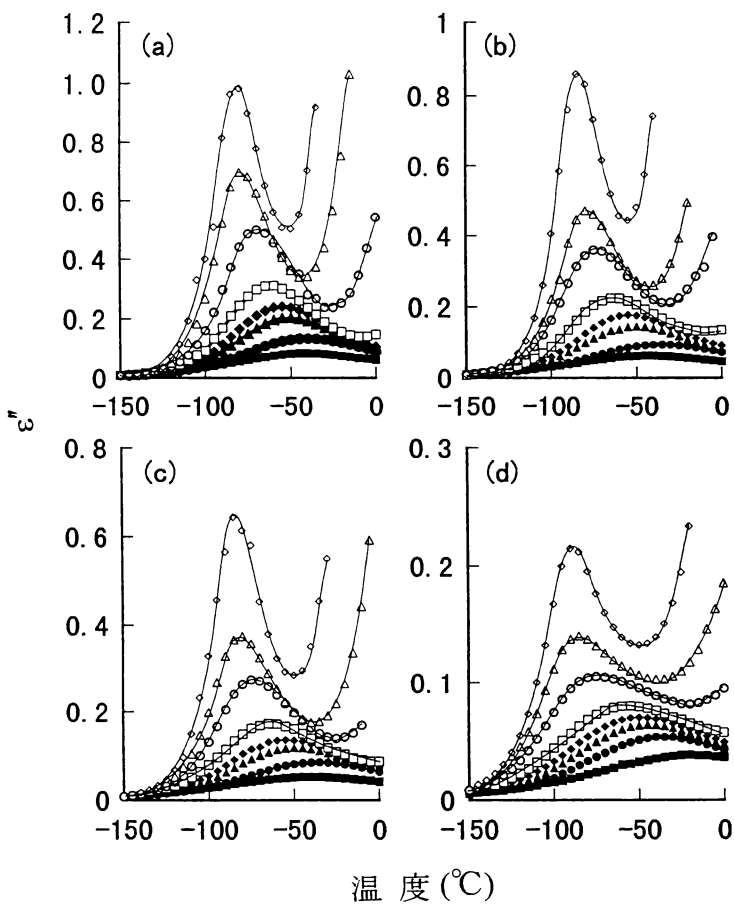


図 4-9(2) 無処理材およびアセチル化処理材についての  
 10kHz における誘電損失  $\epsilon''$  と温度の関係  
 ■ : 0%RH, ● : 11%RH, ▲ : 33%RH, ◆ : 43%RH,  
 □ : 58%RH, ○ : 75%RH, △ : 85%RH, ◇ : 94%RH,  
 (a) 無処理, (b) 5.4% WPG, (c) 9.7% WPG, (d) 22.5% WPG

でも、電気伝導に基づく誘電損失が含まれない温度・周波数領域では、sech 則が適用できた。H が 94% で調湿した試料について求めた  $\epsilon''_m$ , ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) および  $\alpha$  と温度の関係を図 4-10 の (a)~(c) に示す。( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) と  $\epsilon''_m$  については、温度の増加とともに、WPG が 0%, 5.4%, 9.7% では、直線的にゆるやかに増加したが、WPG が 22.5% では、ほとんど変化が認められなかった。また、それらの値は、WPG の増大とともに減少した。 $\alpha$  については、温度の増大とともに、WPG が 0%, 5.4%, 9.7% では、直線的にゆるやかに減少したが、WPG が 22.5% では、増加した。また、 $\alpha$  は、WPG が 0%, 5.4%, 9.7% では、ほとんど変化がなく、WPG が 22.5% では、前者に比べ減少した。これらの値を用いて求めた緩和スペクトル ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ )  $\cdot$  H (log  $\tau$ ) を図 4-11 の (a)~(d) に示す。いずれの WPG においても、緩和スペクトルは、温度の上昇とともに、ピーク値をわずかに増大させながら、緩和時間が短い領域に移動した。また、WPG が大きくなるにつれて、緩和スペクトルのピーク値は減少し、緩和時間の分布は、広がった。

アセチル化によって、試料の密度および体積は増加した。細胞壁の体積が増加するために、無処理試料に比べて、内こうに対する細胞壁の占める比率（壁率）が増大した。無処理試料の全乾状態における密度は、0.355g/cm<sup>3</sup> であったので、細胞壁の密度を 1.45g/cm<sup>3</sup> とすると、壁率は、0.245 となった。WPG が 5.4%, 9.7%, 22.5% の試料の全乾状態での密度は、それぞれ、0.369g/cm<sup>3</sup>, 0.381g/cm<sup>3</sup>, 0.419g/cm<sup>3</sup> であった。アセチル化によって、試料の重量が 1g 増加するときの細胞壁の体積増加  $V_A$  は、0.81cm<sup>3</sup>/g と推定できるので<sup>5)</sup>、WPG が 5.4%, 9.7%, 22.5% の試料で、細胞壁の密度は、それぞれ、1.44g/cm<sup>3</sup>, 1.43g/cm<sup>3</sup>, 1.40g/cm<sup>3</sup>、壁率は、それぞれ、0.256, 0.266, 0.299 となった。水分吸着によって、無処理試料では、内こう面積にほとんど変化が認められなかった。アセチル化試料においても、内こう面積に変化がないと仮定すると、M における壁率  $\delta_{cw}(M)$  は、次式で推定できる。

$$\delta_{cw}(M) = \frac{\delta_{cw}(0) + 0.01 \cdot M \cdot \gamma(0)}{1 + 0.01 \cdot M \cdot \gamma(0)}$$

M における L 方向の木材の誘電損失を  $\epsilon''(M)$ 、細胞壁のそれを  $\epsilon''_{cw}(M)$  とすると、

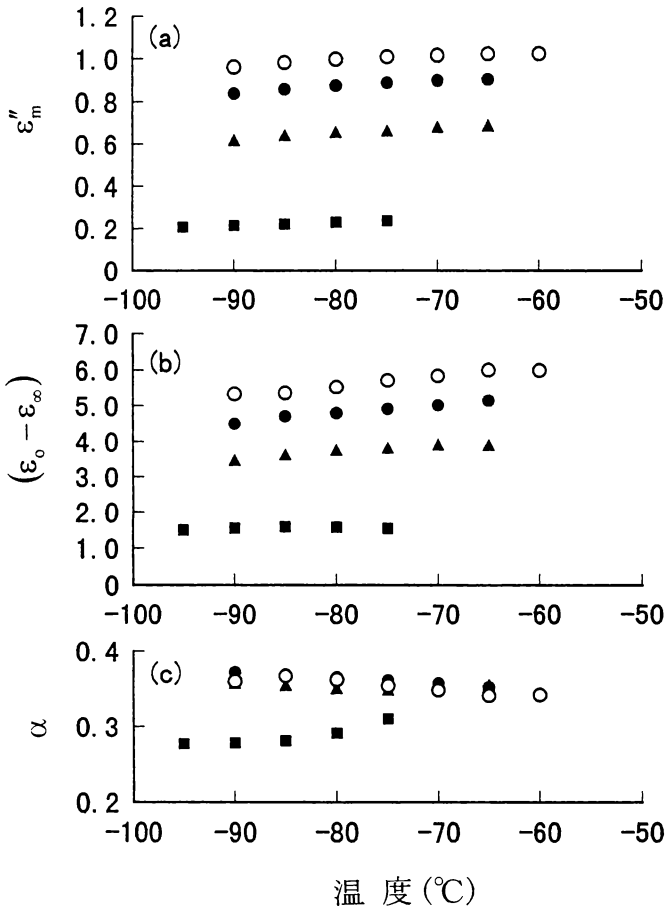


図 4-10 相対湿度 94% で調湿した無処理材およびアセチル化処理材  
 についての  $\epsilon_m''$  (a),  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  (b) および  $\alpha$  (c) と温度の関係  
 ○ : 無処理, ● : 5.4% WPG, ▲ : 9.7% WPG, ■ : 22.5% WPG

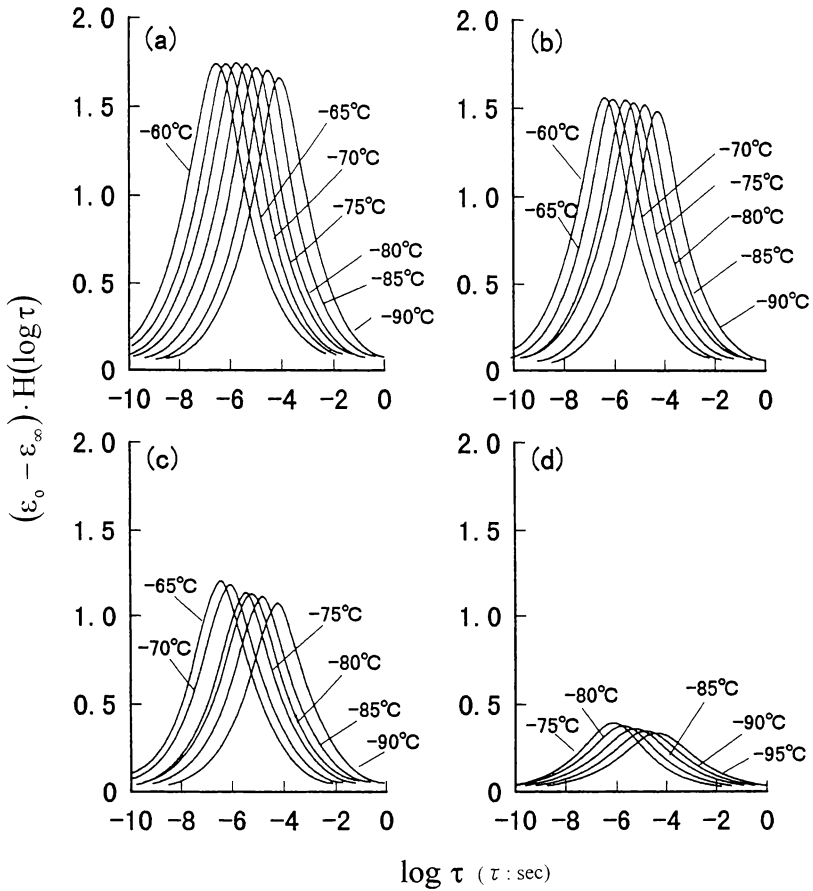


図 4-11 相対湿度 94%で調湿した無処理材およびアセチル化処理材についての各温度での緩和スペクトル  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H(\log \tau)$   
 (a) 無処理, (b) 5.4% WPG, (c) 9.7% WPG, (d) 22.5% WPG

細胞壁と内こう（空気）は、並列に存在しているため、 $\epsilon_{cw}''(M)$ は、次式で求められる。

$$\epsilon_{cw}''(M) = \frac{\epsilon''(M)}{\delta_{cw}(M)}$$

したがって、細胞壁の緩和スペクトル $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H_{cw}(\log \tau)$ は、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H(\log \tau) / \delta(M)$ で求められる。図 4-12 に、図 4-11 の $-80^\circ\text{C}$ の結果を用いて求めた $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H_{cw}(\log \tau)$ を示す。WPG の増加とともに、スペクトルのピーク

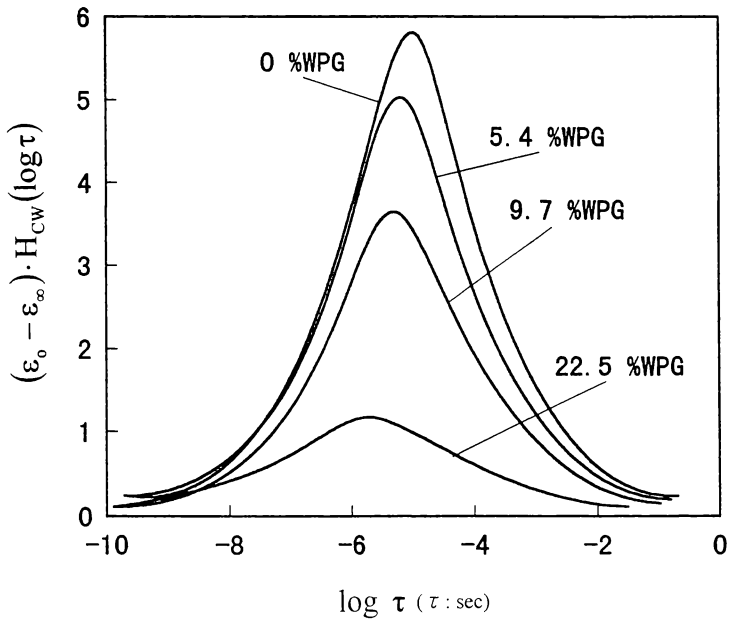


図 4-12 相対湿度 94%で調湿した無処理材およびアセチル化処理材の細胞壁についての $-80^\circ\text{C}$ における緩和スペクトル $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot H_{cw}(\log \tau)$   
 (a) 無処理, (b) 5.4% WPG, (c) 9.7% WPG, (d) 22.5% WPG

値は減少し、平均緩和時間は、短くなった。細胞壁の緩和強度 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{cw}$ は、WPGが0%, 5.4%, 9.7%, 22.5%で、それぞれ、18.4, 15.6, 12.1, 4.9となった。図4-12に示す緩和スペクトルには、収着水に関係する緩和のほか、わずかではあるが、メチロール基の運動に基づくものが含まれる。第2章で、全乾状態における $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ が、WPGが0%, 5.4%, 9.7%, 22.5%の試料において、それぞれ、0.74, 0.64, 0.57, 0.39であることを示した<sup>5)</sup>。これらの値を壁率で除して、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{cw}$ を求めると、それぞれ、2.9, 2.5, 2.1, 1.3となる。これらの値を差引くことによって、収着水に関係する緩和のみを含む細胞壁の緩和強度 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{cww}$ は、それぞれ、15.5, 13.1, 10.0, 3.6となった。

一方、Mにおける細胞壁の誘電率 $\epsilon'_{cw}(M)$ は、試料の誘電率を $\epsilon'(M)$ とすると、次式で求められる。

$$\epsilon'_{cw}(M) = \frac{\epsilon'(M) - 1}{\delta_{cw}(M)} + 1$$

図4-13に、Hが94%で調湿した試料についての $-80^\circ\text{C}$ , 1kHzでの $\epsilon'(M)$ および $\epsilon'_{cw}(M)$ とMの関係を示す。Mの増加に伴う $\epsilon'(M)$ および $\epsilon'_{cw}(M)$ の増加の割合は、Mが増大するにつれて、著しく大きくなった。このことから、水和水の分極に比べ、溶解水のそれが非常に大きいことが明らかである。水和水は、細胞壁の非晶領域に存在する水酸基や酸素原子と複数の水素結合によって結合している水であって、吸着サイトによって、配向の自由度が限定されるため小さいと考えられる。溶解水は、水分子どうしが凝集してクラスターを形成している水で、比較的自由な方向に配向が可能のため、分極が大きいと考えられる。Mおよび $M_s/M_h$ の量によって、 $\epsilon'(M)$ および $\epsilon'_{cw}(M)$ のMによる変化が説明できる。

WPGが0%, 13.7%, 15.9%, 17.8%, 19.9%について、R方向、T方向、体積に対する抗膨潤能 $ASE_R, ASE_T, ASE_v$ とWPGの関係を示したのが図4-14である。両者の関係は、ほぼ原点を通る直線で近似できた。同じWPGで比べたとき、 $ASE_R$ と $ASE_T$ に差があり、異方性が認められた。 $ASE_T/ASE_R$ は、WPGによって若干異なるが、1.22~1.27の範囲にあった。図4-15に、Stammらがスプルース材について求めた $ASE_v$ と、ヒノキ材のそれを比較しているが<sup>15)</sup>、両者の結果は、比較

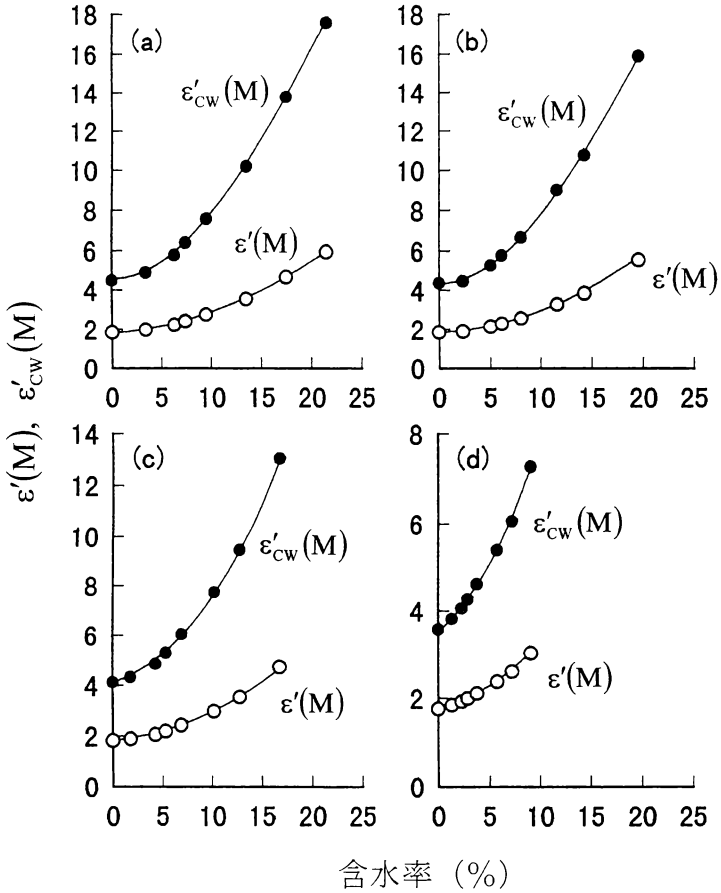


図 4-13 無処理材およびアセチル化処理材の誘電率  $\epsilon'(M)$  および細胞壁についての 1kHz,  $-80^{\circ}\text{C}$  における誘電率  $\epsilon'_{cw}(M)$  と含水率 M の関係

(a) 無処理, (b) 5.4% WPG, (c) 9.7% WPG, (d) 22.5% WPG

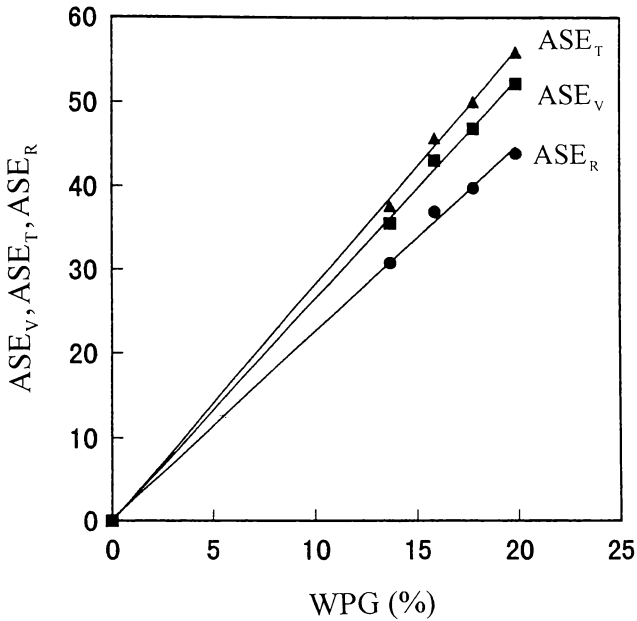


図 4-14 抗膨潤能 ASE とアセチル化処理による重量増加率 WPG との関係  
 ASE<sub>R</sub>: 放射方向, ASE<sub>T</sub>: 接線方向, ASE<sub>V</sub>: 体積抗膨潤能

的類似した。ASE<sub>V</sub> と WPG の関係は、原点を通る直線  $ASE_V = 2.64WPG$  で近似できた。この式を用い、WPG が 5.4%、9.7%、22.5% の ASE<sub>V</sub> を推定すると、それぞれ、14.3%、25.6%、59.4% となった。無水酢酸を用いた無触媒アセチル化処理では、WPG の増加は、25% 程度が限度であるので、WPG が 0%～22.5% の範囲で、H が 94% で調湿した試料についての  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  および  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{cww}$  と ASE<sub>V</sub> の関係について調べた。結果を、図 4-16 に示す。両者の間に、ほぼ直線関係が認められた。

H が 94% で調湿した試料について、収着水に関する緩和の  $\Delta E$  を求めるため、各温度における  $\epsilon'' - \log f$  曲線において、 $\epsilon''$  がピークを示す周波数の対



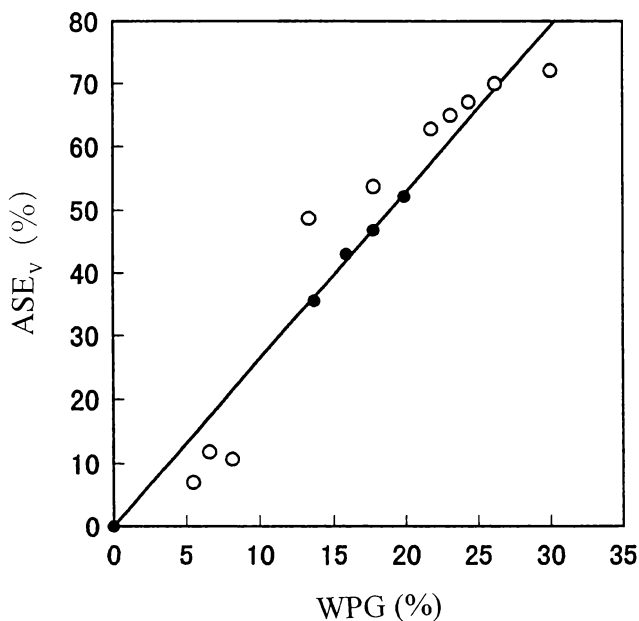


図 4-15 抗膨潤能 $ASE_v$ とアセチル化処理による重量増加率 WPG との関係  
 ● : ヒノキ材, ○ : スプルース材<sup>10)</sup>

数 $\log f_a$ を決定し、 $\log f_a$ と $T^{-1}$ の関係を調べた。結果を図 4-17 に示す。 $\log f_a$ と $T^{-1}$ の関係は、いずれの WPG についても、直線で近似することができたが、WPG に応じて、異なる直線となった。一方、各周波数において、 $\epsilon''$ と温度の関係から、 $\epsilon''$ が極大となるところの $T$ を決定し、 $\log f_a$ と $T^{-1}$ の関係を求めることができる。結果を図 4-18 に示す。図 4-17 と類似の傾向が認められた。図 4-17 の直線の勾配より、 $\Delta E$ を求めると、WPG が 0%、5.4%、9.7%、22.5%において、それぞれ、14.8kcal/mol、14.7kcal/mol、14.5kcal/mol、14.2kcal/molであった。また、図 4-18 から、形式的に $\Delta E$ を求めると、それぞれ、14.8kcal/mol、14.8kcal/mol、15.0kcal/mol、13.9kcal/molであった。 $\Delta E$ は、WPG が 0%、5.4%、

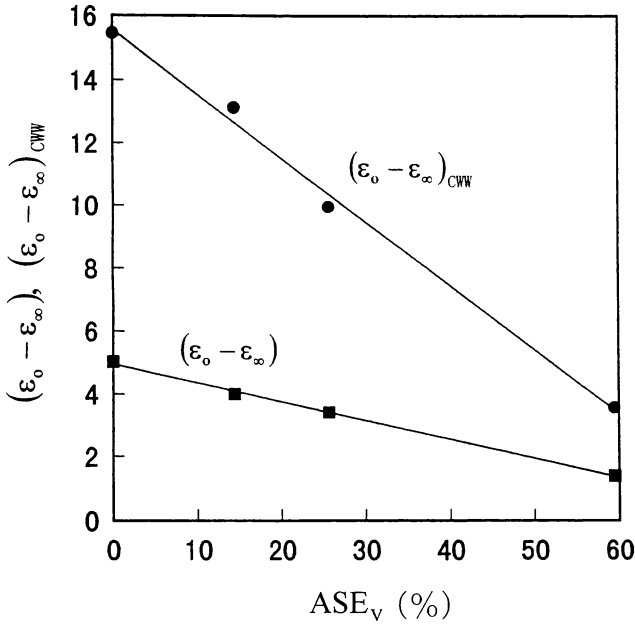


図 4-16 緩和強度 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ および細胞壁の緩和強度 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{CWW}$ と抗膨潤能 ASE との関係

9.7%では、ほぼ等しく、WPGが22.5%では、他に比べて小さかった。WPGが22.5%では、他に比べ、吸着水の $\tau_w$ も、若干小さかった。以上は、同じHで調湿した試料どうしの比較であったが、同じMで比較するため、Mが9.5%の無処理試料とMが9.1%のWPGが22.5%の試料について $\log f_w$ と $T^{-1}$ の関係について調べた。結果を図4-19に示す。同図に、Hが94%で調湿した無処理試料の結果も示している。WPGが22.5%と無処理を同じHで調湿した結果について比較したのが、(a)と(b)であり、ほぼ同じMで比較したのが、(a)と(c)である。(a)と(c)の結果の比較から、無処理に比べ、WPGが22.5%についての $\tau_w$ は、約1/100になった。また、Mが9.5%における無処理の $\Delta E$ は、13.2kcal/molであった。

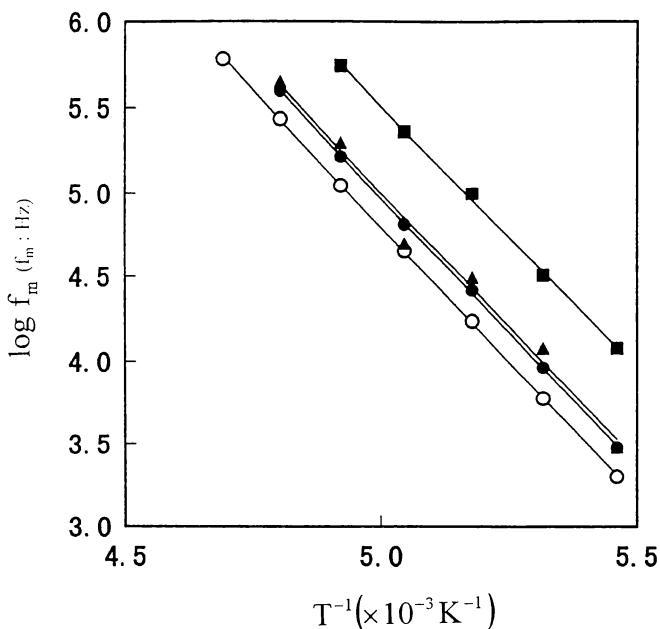


図 4-17 ヒノキ無処理材およびアセチル化処理材についての誘電損失が最大となるところの周波数の対数  $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係  
 ○ : 無処理, ● : 5.4% WPG, ▲ : 9.7% WPG, ■ : 22.5% WPG

無処理と WPG が 22.5% において、H が 94% で調湿した場合、同じ温度で比べると、後者の  $\tau$  は、前者のそれよりかなり短くなり、 $\Delta E$  も小さくなる。その理由として、 $M_s/M_h$  の値が大きいことが考えられる。WPG が増加すると、M は減少するが、 $M_s/M_h$  は増加する。溶解水は、水和水の周りに凝集して形成されると考えると、溶解水を形成しているクラスターの分子数は増加することになる。クラスターの分子数が多くなるほど、細胞壁実質分子によって拘束される程度が減少し、水分子の運動は容易となることが推察される。例えば、図 4-19 において、無処理の (b) と (c) を同一温度で比較すると、(b) は (c) に比べ、 $\tau_a$  が非常に短くなっている。これに対応して、 $M_s/M_h$  は、表 4-5 より、H が 58% での値に比べ

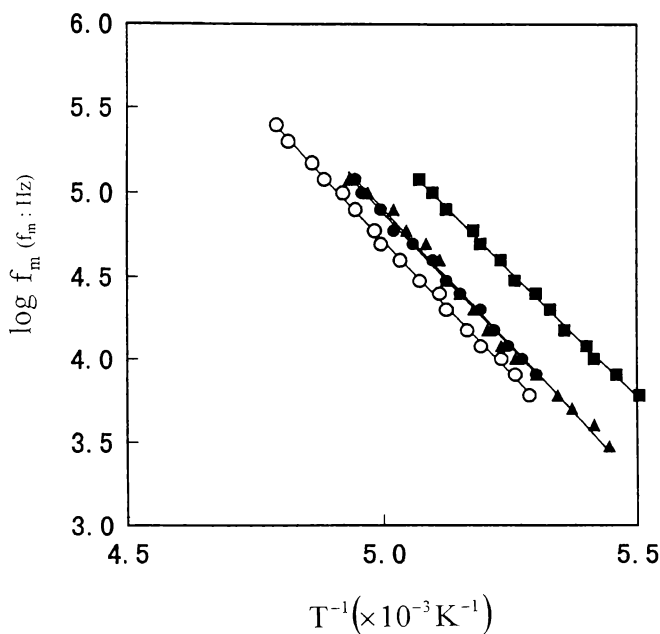


図 4-18 ヒノキ無処理材およびアセチル化処理材についての周波数の対数  $\log f_m$  と誘電損失が最大となるときの絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係  
 ○ : 無処理, ● : 5.4% WPG, ▲ : 9.7% WPG, ■ : 22.5% WPG

H が 94% の値がかなり大きくなっていると考えられる。以上の結果から、WPG が大きくなると、M は減少する。しかし、高い H では、かさ高いアセチル基の導入によって、多くの水分子が凝集できる構造が形成されると推察される。

#### 4-4 結論

ヒノキ材について、20℃における収着等温線と、種々の含水率において、L 方向の  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  を、-150℃~0℃、1kHz~1MHz で測定した。また、無水酢酸を用いてアセチル化したヒノキ試料について、収着等温線、L 方向の  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$

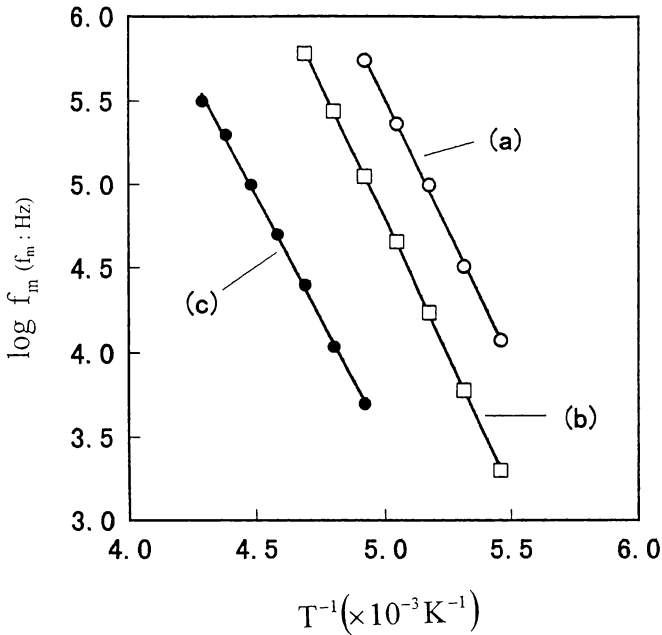


図 4-19 ヒノキ無処理材およびアセチル化処理材についての誘電損失が最大となるところの周波数の対数  $\log f_m$  と絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係  
 (a) 22.5%WPG (9.1%mc), (b) 無処理 (21.5%mc), (c) 無処理 (9.5%mc)

および抗膨潤能を測定し、アセチル化処理による木材の水分収着の変化について調べた。得られた結果は、次の通りである。

- 1) 細胞壁の基本構造モデルを仮定し、各相対湿度において、モデルに含まれる水和水と溶解水の分子数を推定した。
- 2) 収着水に基づく誘電損失と周波数の関係に対し、 $\text{sech}$  則がよく適合した。緩和時間の分布の程度を示す係数  $\alpha$  は、含水率が増加するとともに大きくなり、緩和時間の分布は、狭くなった。含水率 9.5%以上では、 $\alpha$  は、温度にほとんど依存せず、規格化した誘電損失に対し、時間-温度の重ね合わせの原理が成

立した。

3) 絶対反応速度論を適用し、吸着水に基づく誘電損失と周波数の関係より求めた平均緩和時間と絶対温度の逆数の関係から、熱力学量を求めた。活性化エンタルピーおよびエントロピーは、含水率が增大すると、含水率が9.5%までは減少し、それ以上の含水率で上昇した。これらの傾向を、細胞壁中における吸着水の存在状態と関連づけて考察した。

4) 吸着等温線に Hailwood-Horrobin 式を適用し、水和水量  $M_h$  および溶解水量  $M_s$  を求めた。 $M_s/M_h$  は、相対湿度 60%以下では、重量増加率 WPG による差はほとんどなかったが、60%以上では、WPG の増加とともに、大きくなり、吸着水の中で溶解水の占める量が多くなった。

5) 無処理試料およびアセチル化試料の誘電損失と周波数の関係に対し、sech 則がよく適合した。得られた結果から、相対湿度 94%で調湿した試料について、吸着水の運動に基づく緩和スペクトルを求めた。緩和スペクトルは、いずれの WPG においても、温度の上昇とともに、ピーク値をわずかに増大させながら、緩和時間が短い領域に移動した。また、WPG が大きくなるにつれて、緩和スペクトルのピーク値は減少し、緩和時間の分布は、広くなった。

5) R 方向, T 方向, 体積に対する抗膨潤能  $ASE_R$ ,  $ASE_T$ ,  $ASE_V$  と WPG の関係を求めた。抗膨潤能と WPG の関係は、原点を通る直線で近似できた。同じ WPG で比べたとき、 $ASE_T/ASE_R$  は、1.22~1.27 の範囲にあった。相対湿度 94%で調湿した試料についての緩和強度と  $ASE_V$  の間に、WPG が 0%~22.5%の範囲で、直線関係が認められた。

6) 相対湿度 94%で調湿した試料についての吸着水の運動に関係する平均緩和時間および見かけの活性化エネルギーは、WPG が 0%, 5.4%, 9.7%では、ほぼ等しく、WPG が 22.5%では、他に比べてともに小さかった。WPG が大きくなると、含水率は減少するが、かさ高いアセチル基の導入によって、多くの水分子が凝集できる構造が形成されると推察された。

#### 4-5 文献

- 1) 横山 操, 則元 京: 木材研究・資料, No. 33, 71-82 (1997)
- 2) 小幡谷英一, 横山 操, 則元 京: 木材学会誌, 42(3), 243-249 (1996)

- 3) 横山 操, 小幡谷英一, 則元 京: 木材学会誌, 45(2), 95-102 (1999)
- 4) 古田裕三, 則元 京, 矢野浩之: 木材学会誌, 44(2), 82-88 (1998)
- 5) 横山 操, 大前宏輔, 金山公三, 古田裕三, 則元 京: 木材学会誌, 46(5), (2000). 印刷中
- 6) 則元 京: 木材研究・資料, No.24, 75-90 (1988)
- 7) 則元 京, 高部圭司: 木材研究・資料, No.21, 96-101 (1985)
- 8) 原田浩: 木材学会誌, 30, 513-521 (1984)
- 9) T. Taniguchi, H. Harada, K. Nakato: Nature, 272, 230-231 (1978)
- 10) A. J. Hailwood, S. Horrobin: Trans. Rarad. Soc., 42B, 84-92 (1946)
- 11) R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood: J. Am. Chem. Soc., 63, 385 (1941)
- 12) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Company, Inc, N. Y., 1941, p.544-551
- 13) 横山 操, 金山公三, 古田裕三, 則元 京: 木材学会誌, 46, 173-180 (2000)
- 14) 横山 操, 大前宏輔, 則元 京: 木材学会誌, 46(6), (2000). 印刷中
- 15) A. J. Stamm, H. Tarkow: J. Phys. & Colloid Chem., 31, 493-505 (1947)

## 第5章 収着水の誘電特性

### 5-1 緒言

木材の収着等温線が逆 S 字型を示すことから、細胞壁内における収着水は、低い相対湿度では単分子の状態、高い相対湿度では、複数の分子が凝集した状態で存在していると考えられているが、その詳細は未だ明らかではない。第3章では、木材の誘電緩和と力学緩和の含水率依存性を測定し、収着水に基づく緩和と収着水の存在状態を関連づけて、緩和の生じる機構について検討してきた<sup>1~3)</sup>。その結果、収着水に基づく誘電緩和と力学緩和は同じ機構によるものであると考えられた。つまり、低い相対湿度において単分子で存在している収着水は、木材の水酸基や酸素原子との間で複数個の水素結合によって、また、高い相対湿度において多くの水分子が凝集して存在している収着水は、複数の水分子が同時に回転配向することによって、それぞれ、緩和を起こすものと推察された<sup>1~6)</sup>。また、第4章では、水分収着の具体的なイメージを得るため、収着等温線を Hailwood-Horrobin の収着式を用いて解析し、細胞壁の単位モデルを用いて、各相対湿度におけるモデル中に含まれる水分子の数を求め、細胞壁内での収着水の存在状態について考察した<sup>1)</sup>。その結果、相対湿度 0%~30%では、収着水が単分子で存在し、60%以上では、水分子が複数個凝集して存在し、その中間の 30%~60%では、両者が混在していると考えられた。

この章では、収着水の性格を明らかにするために、細胞壁内での収着水自身の誘電率や緩和強度を求め、水および氷のそれらと比較した。さらに、水および氷との類似点や相違点について検討し、その結果に基づいて、収着水の誘電緩和の機構について検討した。

### 5-2 実験

#### 5-2-1 試料

5mm (L 方向)×50mm (T 方向)×50mm (R 方向)の寸法のヒノキ心材を、メタノール・ベンゼン混液 (容積比 1:1) で 24 時間抽出処理したものを試料として用いた。105℃で一昼夜乾燥後、一昼夜減圧乾燥した状態を、試料の全乾状態



とした。全乾密度は、 $0.355\text{g/cm}^3$ であった。試料の含水率調整には、無機塩類の飽和水溶液を用いた。

一部の試料について、水分吸着による寸法変化を調べるため、 $20^\circ\text{C}$ で、全乾状態から、順次高い相対湿度雰囲気中に移し、その間、各相対湿度におけるそれらの平衡含水率と寸法の測定を行なった。R方向とT方向の寸法変化を測定するため、木口面のR方向とT方向に均等に3本ずつ標線を引き、所定相対湿度で調湿後、各直線の端末間距離を、読取り顕微鏡を用いて測定した。L方向の寸法は、標線の5交点を選び、ダイヤルゲージを用いて測定した。寸法測定は、含水率6.2%、10.7%、17.1%、21.1%、25.9%で行なった。一方、誘電測定には、厚さ5mm(L方向)、直径48mmの円盤状の試料を用い、含水率0%、3.4%、6.3%、7.4%、9.5%、13.5%、17.5%、21.5%で測定を行なった。

## 5-2-2 誘電測定

誘電測定には、日本ヒューレット・パッカード(株)製4284A-PRECISION-LCRメーター、(株)安藤電気製3E-3O型電極(実効電極直径38mm)およびTO-4型恒温槽を用いた。試料のL方向における $\epsilon'$ と $\epsilon''$ を、 $1\text{kHz}\sim 1\text{MHz}$ 、 $-150^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$ (昇温速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下)で測定した。平衡含水率に達した試料を電極内に挿入後密封し、それを恒温槽内に装着して測定に供した。測定前後の試料含水率差はわずかであったので、含水率として測定前の値を採用した。

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 細胞壁と吸着水の誘電率と緩和強度

各含水率M(%)におけるヒノキ材L方向における細胞壁の $\epsilon'$ および $\epsilon''$ を求めるため、水分吸着に伴う試料寸法の変化について調べた。図5-1に、全乾状態における試料体積を1.000に規格化した試料体積Vと含水率Mの関係を示す。実測で求めた試料体積 $V_e$ を○印で示す。 $V_e$ は、Mの増加に伴って、0%~25.9%の範囲で、ほぼ直線的に増加した。また、同図に、水分吸着によって、細胞内この体積は変化せずに、吸着された水の体積だけ細胞壁が膨潤すると仮定して、計算により求めた試料体積 $V_c$ を●印で示す。この場合、吸着水の密度を $1.000\text{g/cm}^3$ とした。△印で示した、計算値に対する実測値の比 $V_e/V_c$ は、1.000

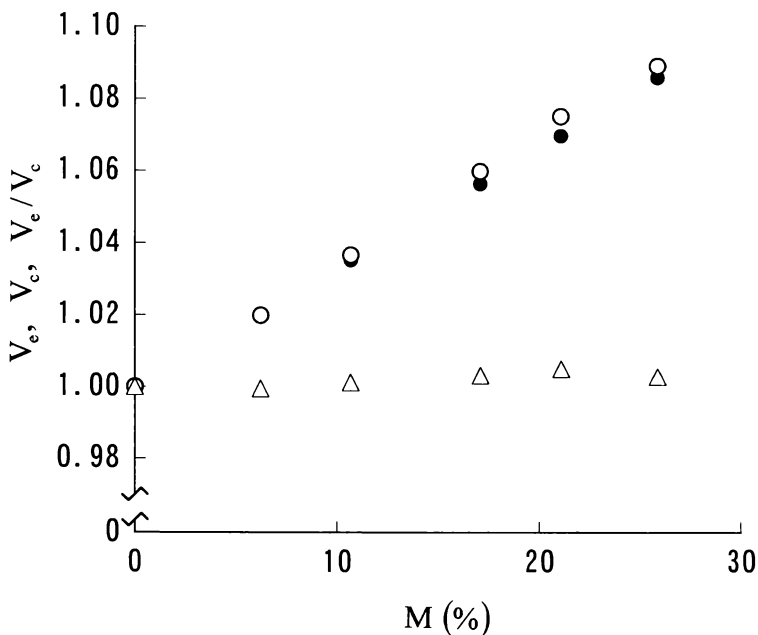


図 5-1 体積  $V_e$ (○),  $V_c$ (●) および体積比  $V_e/V_c$ (△)と試料の含水率  $M$  の関係  
 $V_e$ (○): 実験値,  $V_c$ (●): 計算値,  
 $V_e/V_c$ (△): 計算値に対する実験値の比

~1.005 の範囲にあり、ここで用いた試料については、水分収着による細胞内こ  
う体積の変化は、非常に小さいことが確認された。そこで、以下の考察では、  
水分収着によって、細胞内この体積は変化しないものとした。また、L 方向  
の寸法変化は、繊維に垂直方向のそれに比べて極めて小さかったので、水分収  
着による試料寸法の変化は、繊維に垂直方向でのみ生ずるものと考えた。

全乾状態における細胞壁の密度については、樹種による差異は少なく、ほぼ  
1.43~1.47 の範囲にあることが報告されている。そこで中間値の 1.45 を採用す  
ると、全乾状態における試料の密度  $\gamma$  が  $0.355\text{g/cm}^3$  であるから、全乾状態にお

ける細胞壁率  $\delta_s(0)$ は、0.245 となる。ここで、試料における細胞壁率を  $\delta_{cw}(M)$ 、壁実質および収着水の占めるそれぞれの比率を  $\delta_s(M)$ 、 $\delta_w(M)$ とすると、 $\delta_{cw}(M)$  は、次式で求められる。

$$\delta_{cw}(M) = \delta_s(M) + \delta_w(M),$$

$$\delta_s(M) = \frac{\delta_s(0)}{1 + 0.01M \cdot \gamma}, \quad \delta_w(M) = \frac{0.01M \cdot \gamma}{1 + 0.01M \cdot \gamma}.$$

日本産針葉樹の材部の約 96%は、仮道管で占められている。仮道管の幅は、4~90  $\mu\text{m}$ 、長さは1,000~6,700  $\mu\text{m}$ であるので、幅に対する長さの比は、非常に大きい。したがって、仮道管の先端が木口断面に現われる頻度は非常に小さいため、ヒノキ材のL方向の誘電特性を解析するために、仮道管の細胞壁と内こうが、電場の方向に対し並列となっているモデルを用いることができる。このモデルを用いると、Mにおける試料の誘電率  $\varepsilon'(M)$ は、細胞壁の誘電率を  $\varepsilon'_{cw}(M)$  とすると、次式であらわされる。

$$\varepsilon'(M) = 1 + \delta_{cw}(M) \cdot (\varepsilon'_{cw}(M) - 1).$$

細胞壁において、マイクロフィブリルの表面には、非晶性セルロースのほか、吸湿性に富むヘミセルロースの一部が沈着していると考えられている<sup>9)</sup>。したがって、高いMの領域では、水分子は、マイクロフィブリルの表面の長さ方向に沿って、収着していると思われる。また、マイクロフィブリル間を埋めているヘミセルロースの一部とリグニンより成るマトリックス内においても、複数の水分子が、L方向に連なって凝集して収着しているものと思われる。これらのことは、水分の収着によって、繊維に垂直方向にのみ膨潤が生じていることから推察できる。したがって、高いMの領域では、細胞壁のモデルとして、第一次近似として、細胞壁実質と収着水よりなる並列モデルを用いることができるであろう。第4章において、細胞壁の単位モデルを用いて、各相対湿度H(%)において、モデルに含まれる水分子の個数を推定した<sup>1)</sup>。その結果によると、Hが90%以上になると、細胞壁の非晶領域には、かなりの水分子が凝集した相が

形成されていることが明らかである。そこで、Mにおける収着水の誘電率を $\epsilon_w'(M)$ とすると、 $\epsilon_{cw}'(M)$ および収着水による細胞壁の誘電率の増分 $\Delta \epsilon_{cw}'(M)$ は、次式で求められる。

$$\epsilon_{cw}'(M) = \frac{\delta_s(M)}{\delta_{cw}(M)} \cdot \epsilon_{cw}'(0) + \frac{\delta_w(M)}{\delta_{cw}(M)} \cdot \epsilon_w'(M),$$

$$\Delta \epsilon_{cw}'(M) = \epsilon_{cw}'(M) - \frac{\delta_s(M)}{\delta_{cw}(M)} \cdot \epsilon_{cw}'(0)$$

ここに、収着水の誘電率は、収着水どうしが凝集し、相を形成している場合に定義できる。

一方、木材試料、細胞壁および収着水のMにおける誘電損失 $\epsilon''(M)$ 、 $\epsilon_{cw}''(M)$ および $\epsilon_w''(M)$ 、収着水による細胞壁の誘電損失の増分 $\Delta \epsilon_{cw}''(M)$ は、次式で求められる。

$$\epsilon''(M) = \delta_{cw}(M) \cdot \epsilon_{cw}''(M),$$

$$\epsilon_{cw}''(M) = \frac{\delta_s(M)}{\delta_{cw}(M)} \cdot \epsilon_{cw}''(0) + \frac{\delta_w(M)}{\delta_{cw}(M)} \cdot \epsilon_w''(M),$$

$$\epsilon_w''(M) = \frac{1}{\delta_w(M)} \cdot \left( \epsilon''(M) - \frac{\delta_s(M)}{\delta_s(0)} \cdot \epsilon''(0) \right),$$

$$\Delta \epsilon_{cw}''(M) = \left( \epsilon_{cw}''(M) - \frac{\delta_s(M)}{\delta_{cw}(M)} \cdot \epsilon_{cw}''(0) \right).$$

また、細胞壁および収着水の緩和強度 $(\epsilon_o - \epsilon_\infty)_{cw}$ および $(\epsilon_o - \epsilon_\infty)_w$ 、収着水による細胞壁の緩和強度の増分 $\Delta(\epsilon_o - \epsilon_\infty)_{cw}$ は、次式で求められる。

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{CW} = \frac{2}{\pi} \cdot \int_{\infty}^{\omega} \varepsilon_{CW}''(M, \omega) \cdot d \ln \omega,$$

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_W = \frac{2}{\pi} \cdot \int_{\infty}^{\omega} \varepsilon_W''(M, \omega) \cdot d \ln \omega,$$

$$\Delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{CW} = \frac{2}{\pi} \cdot \int_{\infty}^{\omega} \left( \varepsilon_{CW}''(M, \omega) - \frac{\delta_s(M)}{\delta_{CW}(M)} \cdot \varepsilon_{CW}''(0, \omega) \right) \cdot d \ln \omega. \quad (1)$$

木材においては、低い周波数領域に、電気伝導に基づく大きな誘電損失が現われる。それは、Mが大きくなるにつれて、低い温度から認められるが、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下の温度では、電気伝導に基づく誘電損失は、測定周波数領域には認められなくなる。一例として、各Mにおける $-80^{\circ}\text{C}$ での試料の $\varepsilon'$ および $\varepsilon''$ と $\log f$ の関係を図5-2(a)および図5-2(b)に示す。ここでは、電気伝導に基づく誘電損失が含まれない周波数、温度、含水率の範囲で考察を行なった。図5-2(b)から明らかかなように、Mが大きくなると、測定周波数範囲に大きな誘電損失のピークが観測される。Mの減少とともに、ピーク高さが小さくなり、ピーク位置は、測定範囲より低い周波数側に移動する。 $\varepsilon'$ および $\varepsilon''$ と温度、周波数、含水率の関係については、第3章および第4章で示した。この緩和は、極めて低い含水率から現われ、また、動的粘弾性測定においても認められることから、不均質誘電体に生じることのあるMaxwell-Wagner型の緩和ではなく、分子の運動によって生じるDebye型の緩和で、主に、収着水の緩和に基づくものである。神吉らは、樹木を含む植物組織に収着した水の誘電特性の測定結果について、電気的等価回路を用いた考察により、観測される緩和がMaxwell-Wagner型の緩和ではなく、水によるDebye型の緩和であることを示している<sup>10)</sup>。図5-2(b)から明らかかなように、Mが21.5%、10kHzにおいては、収着水に基づく緩和のかなりの部分は、完了している。図5-2(a)から、上式を用いて、 $-80^{\circ}\text{C}$ 、10kHzにおける $\varepsilon_{CW}'(M)$ および $\Delta \varepsilon_{CW}'(M)$ とMの関係について求めた結果を、それぞれ、○印と●印で図5-3に示す。Mによる $\varepsilon'$ の増加の割合は、Mが5%を境に著しく異なる。Mが約5%以下では、収着水の分極は、極めて小さい。低含水率と

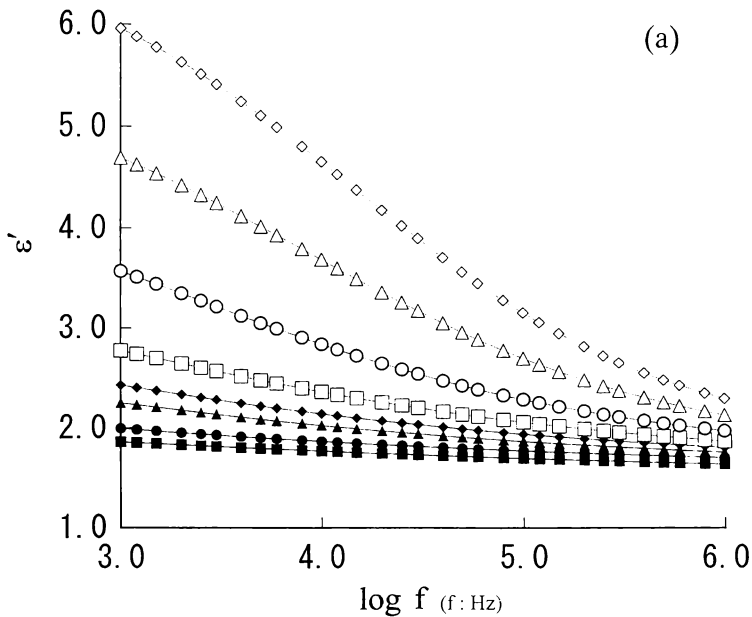


図 5-2 (a) それぞれの含水率における $-80^{\circ}\text{C}$ での繊維方向の誘電率  $\epsilon''$  と周波数の対数  $\log f$  の関係

■ : 0%mc, ● : 3.4%mc, ▲ : 6.3%mc, ◆ : 7.4%mc, □ : 9.5%mc,  
○ : 13.5%mc, △ : 17.5%mc, ◇ : 21.5%mc.

高含水率の領域で、M による  $\epsilon'$  の変化の傾向が異なることについては、多くの報告があり<sup>8, 11)</sup>、その機構については、第 3 章および第 4 章で若干触れた<sup>1~6)</sup>。

$\epsilon''$  の周波数依存性の測定結果について、 $\text{sech}$  則が適合する場合には、 $\cosh^{-1}(\epsilon''_m / \epsilon'')$  と  $\log(f/f_m)$  の関係が直線となることを第 2 章および第 4 章で示した。一例として、図 5-4 に、M が 13.5%、 $-60^{\circ}\text{C}$  (○印) と  $-80^{\circ}\text{C}$  (●印) における  $\cosh^{-1}(\Delta \epsilon''_{cw} / \Delta \epsilon''_{cw})$  と  $\log(f/f_m)$  の関係を示す。両者に良好な直線関係が得られ、 $\Delta \epsilon''_{cw}$  に対し、 $\text{sech}$  則がよく適合した。また、 $\cosh^{-1}(\epsilon''_{cwm} / \epsilon''_{cw})$  と  $\log(f/f_m)$  の間にも、良好な直線関係が得られた。 $\text{sech}$  則を適用し、式(1)の、

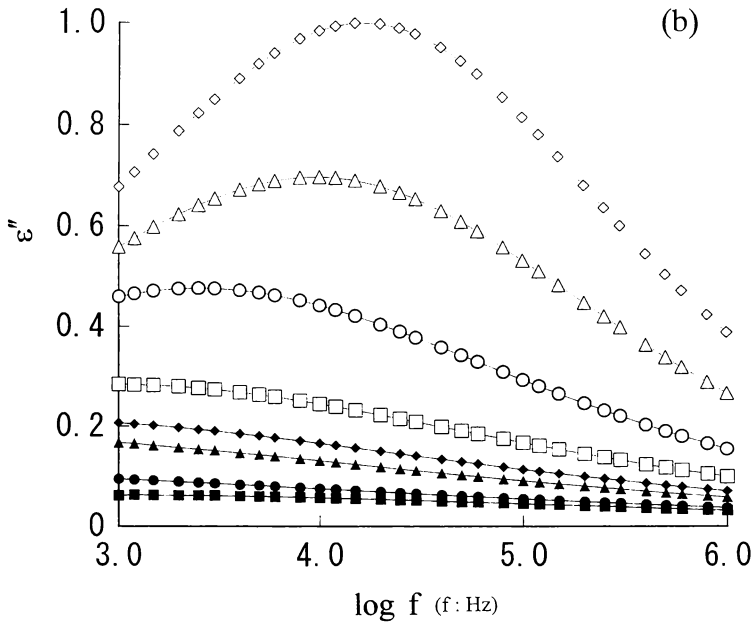


図 5-2 (b) それぞれの含水率における $-80^{\circ}\text{C}$ での繊維方向の誘電損失  $\varepsilon''$  と周波数の対数  $\log f$  の関係

■ : 0%mc, ● : 3.4%mc, ▲ : 6.3%mc, ◆ : 7.4%mc, □ : 9.5%mc,  
○ : 13.5%mc, △ : 17.5%mc, ◇ : 21.5%mc.

積分を行なうことにより,  $\Delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_{cw}$  および  $(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_w$  が, 次式で求められる。

$$\Delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_{cw} = \frac{2 \cdot \Delta \varepsilon_{cw}^*}{\alpha},$$

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_w = \frac{\delta_{cw}(M)}{\delta_w(M)} \cdot \Delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_{cw}.$$

図 5-5 に,  $(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_{cw}$  および  $\Delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_{cw}$  と  $M$  の関係を示す。なお,  $M$  が

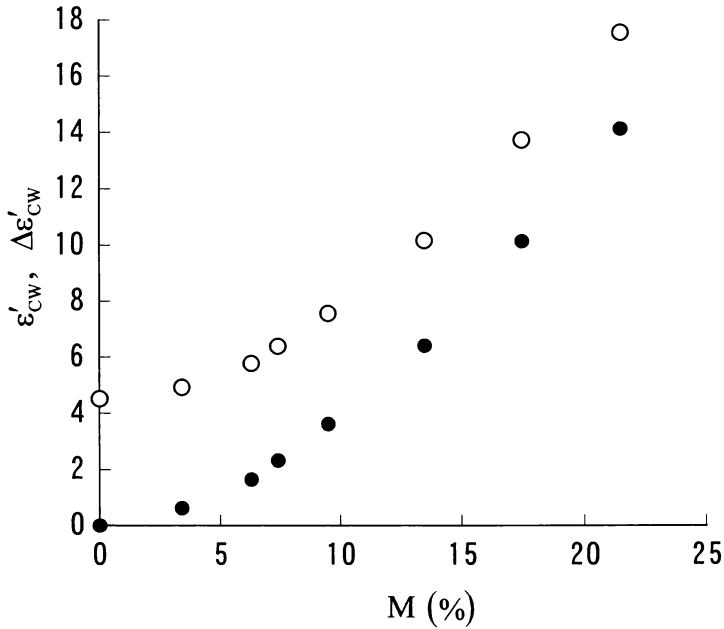


図 5-3  $-80^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{kHz}$  における細胞壁の誘電率  $\epsilon'_{CW}$  および収着水による細胞壁の誘電率の増分  $\Delta\epsilon'_{CW}$  と含水率  $M$  の関係  
○:  $\epsilon'_{CW}$ , ●:  $\Delta\epsilon'_{CW}$

13.5%以下では、図 5-2 (b)からも明らかなように、 $-80^{\circ}\text{C}$ において、 $\epsilon''$ のピークは、測定周波数の範囲外にあるため、緩和強度を求めることができなかった。以上の結果を用いて、 $M$  が 13.5%、17.5%、21.5%、 $-80^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{kHz}$  における収着水の誘電率  $\epsilon'_w$  を求めると、それぞれ、39、50、60であった。また、 $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})_w$  は、それぞれ、58、65、71であった。

### 5-3-2 収着水の誘電特性と水および氷の誘電特性の比較

水、氷 I および収着水は、いずれも水分子より成るが、3者の物性は著しく



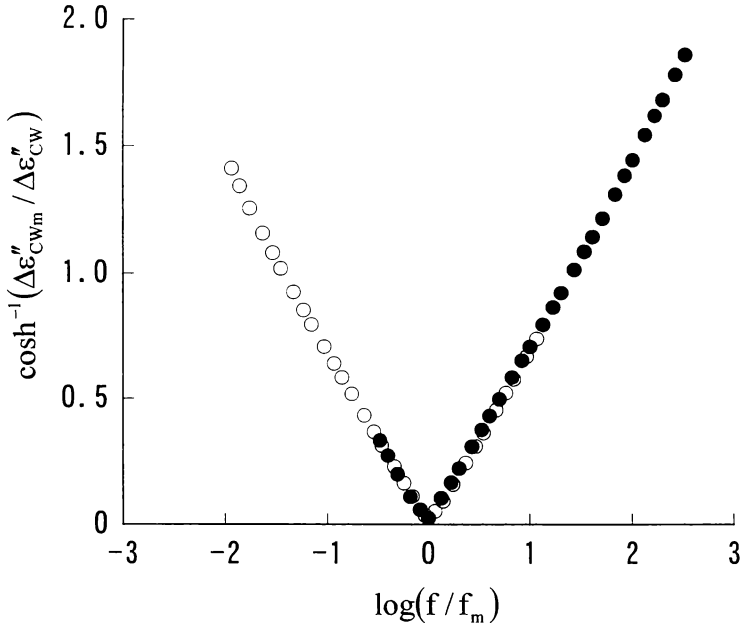


図 5-4 含水率 13.5%mc における  $\cosh^{-1}(\Delta\varepsilon''_{CWm} / \Delta\varepsilon''_{CW})$  と  $\log(f / f_m)$  の関係  
 ○:  $-60^{\circ}\text{C}$ , ●:  $-80^{\circ}\text{C}$ .

異なる。これらの誘電特性を比較し、類似点と相違点を調べることにより、収着水の性格を知ることができる。ここでは、緩和強度、 $\tau_m$ 、緩和時間の分布の程度、 $\Delta E$ 、 $\varepsilon_{\infty}$ について検討した。収着水としては、主に、 $20^{\circ}\text{C}$ において H が 94%で調湿した、M が 21.5%におけるものを比較の対象とした。

収着水、氷、水の緩和強度と温度の関係を比較したのが、図 5-6 である。水と氷の緩和強度は、Cole-Cole の円弧則から求められたものである<sup>13, 14)</sup>。収着水の緩和強度は、 $-90^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ で、温度の上昇とともに約 60 から 80 まで増加した。これに対し、氷および水の緩和強度は、温度が上昇するにつれて減少し、氷においては、 $-66^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ で約 130 から 88 に減少し、水においては、 $20^{\circ}\text{C}$

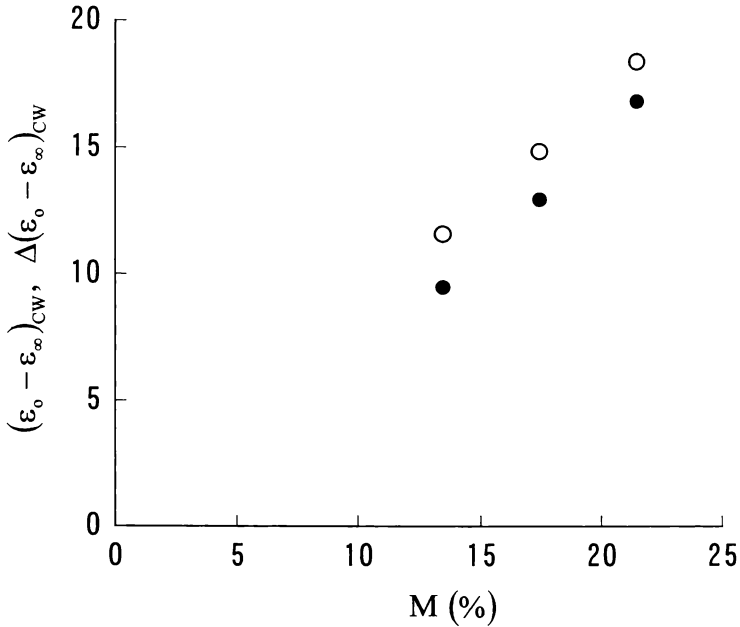


図 5-5 細胞壁の緩和強度  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{CW}$  および収着水による細胞壁の緩和強度の増分  $\Delta(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{CW}$  と含水率 M の関係  
 ○:  $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{CW}$ , ●:  $\Delta(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)_{CW}$

～50℃で約 76 から 66 に減少した。しかし、3 者の値は、0℃付近でほぼ同程度となることが予想された。水や氷の緩和強度が温度依存性を示し、温度の低下にしたがって、その値が増加する機構については、明らかにされていない。しかし、収着水の緩和強度が温度の上昇とともに増加する機構については、細胞壁実質の分子運動が温度の増加によってより活発になるため、細胞壁内で凝集している収着水の配向がより自由になるためと考えられる。

$\tau_m$  と温度の関係を比較したのが、図 5-7 である<sup>13, 14)</sup>。同じ温度で比較すると、M が 21.5%における収着水の  $\tau_m$  は、氷のその 1/10<sup>4</sup>以下である。このこ

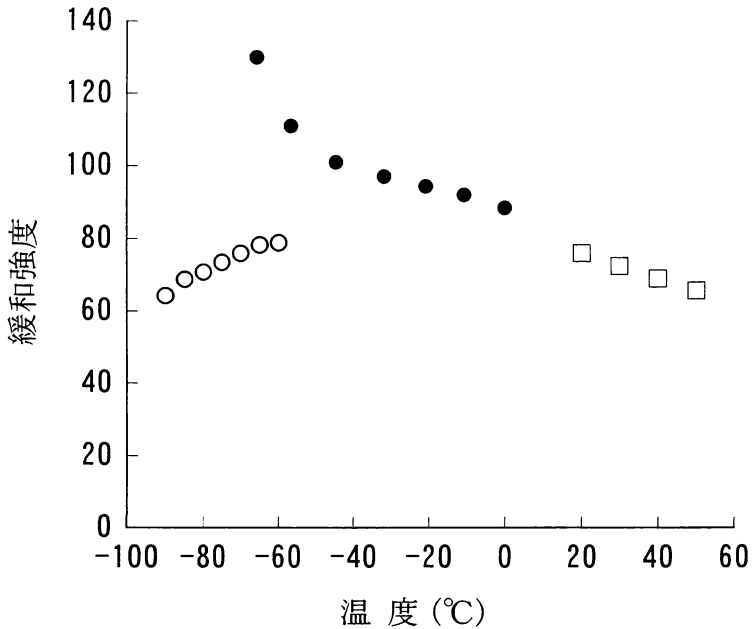


図 5-6 含水率 21.5%mc における吸着水、氷、および水の緩和強度と温度の関係  
 ○: 含水率 21.5%mc における吸着水, ●: 氷, □: 水.

とから、吸着水における水分子の配向運動は、氷におけるそれに比べて、非常に頻繁に生じていることがわかる。第 3 章において、 $-100^{\circ}\text{C}$  以上では、木材の L 方向の  $E'$  は、全乾状態に比べて低含水率では増加し、高含水率では低下することを示したが<sup>3)</sup>、これは、細胞壁内で頻繁に生じている吸着水の運動によるものと考えられる。

一方、同図には、比較のため、M が 6.3% における吸着水の  $\tau_m$  を示している。M が 21.5% における吸着水の  $\tau_m$  と M が 6.3% におけるそれとを、同じ温度で比較すると、約 100 倍大きいことがわかる。M が 21.5% における吸着水の  $\tau_m$

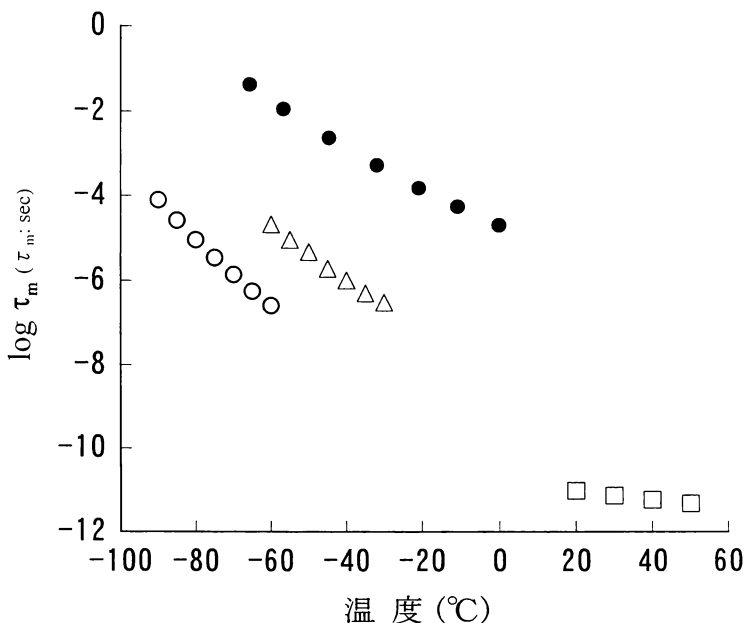


図 5-7 含水率 21.5%mc における収着水、氷、および水の緩和時間の対数  $\log \tau_m$  と温度の関係  
 ○: 含水率 21.5% における収着水, △: 含水率 6.3% における収着水,  
 ●: 氷<sup>13)</sup>, □: 水<sup>14)</sup>

を高温側に外挿していくと、水のそれに近くなる。また、 $M$  が 0% に近づくと、 $\tau_m$  は氷の値に近づくことを前章で示した<sup>2)</sup>。以上の結果から、 $\tau_m$  については、極めて低い含水率 ( $M$  が 1% 以下) では氷に、高い含水率では水に類似するといえる。前章において、 $M$  が 0%~5% の領域では、 $M$  の増加とともに  $L$  方向の  $E'$  が増加することを示したが<sup>3)</sup>、これは、この領域における収着水は、単分子の状態では細胞壁実質の吸着点と複数の水素結合によって結合しており、 $\tau_m$  が非常に大きく、配向運動の頻度も少ないため、細胞壁実質の非晶領域の凝集力を増大させる働きをするためであると考えられる。

緩和時間  $\tau$  の分布の広さについて比較すると、 $\beta$  は、水では 0°C~60°C で

0.99<sup>15)</sup>, 氷では $-70^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ で $0.78\sim 1^{16)}$ , 収着水では,  $\alpha$ は,  $-90^{\circ}\text{C}\sim -60^{\circ}\text{C}$ で $0.40\sim 0.35$ であった。また, 収着水については,  $M$ の減少に伴なって,  $\tau$ の分布はさらに広くなる傾向が認められた。収着水の $\tau$ の分布が, 氷および水のそれよりも広いことから, 細胞壁中に形成される収着水の凝集相の大きさには分布があり, それらと実質との相互作用に差異があるものと推察される。

収着水の $\Delta E$ を求めるため,  $\Delta \varepsilon''_{\omega} (M) - \log f$ でピークが認められる周波数の対数 $\log f_m$ と絶対温度の逆数 $T^{-1}$ の関係と,  $\log f$ における $\Delta \varepsilon''_{\omega} (M) -$ 温度でピークが認められる絶対温度の逆数 $T^{-1}$ の関係を,  $M$ が6.3%および21.5%のそれぞれの場合について求めたのが図5-8である。 $M$ が21.5%において, それぞれの方法で求めた $\log f_m - T^{-1}$ の回帰直線は, ほとんど一致した。直線の勾配より,  $\Delta E$ を求めると, 両者ともに,  $14.8\text{kcal/mol}$ であった。同様にして,  $M$ が6.3%における $\Delta E$ は, 周波数依存性から求めたものは $14.9\text{kcal/mol}$ , 温度依存性から求めたものは $15.1\text{kcal/mol}$ となり, 両者はほぼ等しくなった。水の $\Delta E$ は,  $20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ で $4.1\text{kcal/mol}\sim 3.4\text{kcal/mol}^{13)}$ , 氷では,  $-66^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ で $13.2\text{kcal/mol}$ と報告されており<sup>14)</sup>, 収着水のそれは, いずれの $M$ においても, 氷の値にほぼ等しかった<sup>17)</sup>。

$\varepsilon_{\infty}$ については, 収着水に関しては,  $-150^{\circ}\text{C}$ ,  $1\text{MHz}$ では, 収着水の緩和がほとんど生じていないと考えられるので, 細胞壁の誘電率が含水率に依存して増加する量から, 収着水の誘電率を求め, その値を $\varepsilon_{\infty}$ とみなした。 $M$ が13.5%, 17.5%, 21.5%における収着水の $\varepsilon_{\infty}$ は, それぞれ, 3.77, 3.66, 3.70であった。一方, 水と氷については, Cole-Coleの円弧則を用いて,  $\varepsilon_{\infty}$ の値が求められており, 水では,  $20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ で,  $4.3\sim 4.4^{13, 15)}$ , 氷では,  $-66^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ で,  $3.0\sim 3.1$ と報告されている<sup>14)</sup>。いずれの $M$ においても, 収着水の $\varepsilon_{\infty}$ は, 水と氷の間の値を示すが, 3者の $\varepsilon_{\infty}$ は, ほぼ等しい値となった。

また, この $\varepsilon_{\infty}$ に収着水の緩和強度 $(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})_{\omega}$ を加えると, 緩和が完了する最大の周波数における誘電率 $\varepsilon_0$ が求められる。 $\varepsilon_{\infty}$ を約4とすると,  $M$ が13.5%, 17.5%, 21.5%における収着水の $\varepsilon_0$ は,  $-80^{\circ}\text{C}$ において, それぞれ, 62, 69, 75となった。図5-2(b)において,  $M$ が21.5%,  $10\text{kHz}$ では, 緩和のかなりの部分が完了していることを述べた。 $\varepsilon_0 = 75$ から $10\text{kHz}$ での $\varepsilon'_w = 60$ を引いた部分が緩和の完了していない誘電率の部分であるので,  $-80^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{kHz}$ に

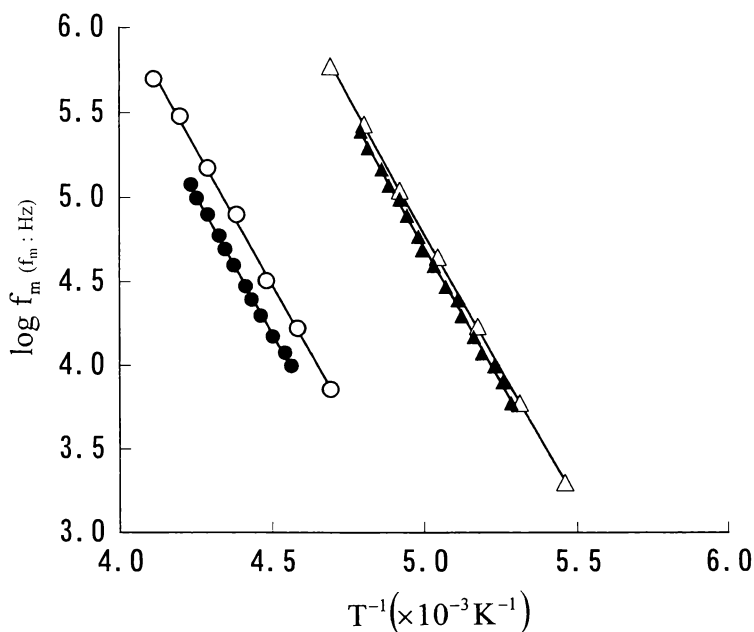


図 5-8 周波数の対数  $\log f_m$  と誘電損失が最大となるところの絶対温度の逆数  $T^{-1}$  の関係

- , ●: 含水率 6.3%mc, △, ▲: 含水率 21.5%mc.
- , △: 一定温度における周波数依存性より得た値
- , ▲: 一定周波数における温度依存性より得た値

においては、緩和の約 80%が完了しているものと考えられる<sup>17)</sup>。

### 5-3-3 収着水に基づく誘電緩和機構

1%よりさらに低い  $M$  における収着水に基づく誘電緩和の現われる温度・周波数位置は、氷 I のそれに非常に近い。 $\Delta E$  は、収着水では、含水率に依存するが、14kcal/mol~17kcal/mol 程度で、氷 I では、13.25kcal/mol である。したがって、 $M$  が非常に低く、単分子の状態で木材の吸着点に吸着している場合の水分

子の誘電緩和機構を推定する際に、氷 I について考えられている誘電緩和の機構を参考にすることは重要である。氷は、Debye 型の誘電分散を示し、誘電分極は、分子回転に基づくものと考えられている。しかし、完全な結晶格子では、各分子は、4 個の最近接分子と水素結合をつくっているため、2 個の酸素原子の間には、必ず 1 個の水素原子が位置することになり、各分子が他と独立に回転を行なうことはできない。氷 I の誘電緩和の機構については、Bjerrum によって提案されているものが、現在最も確からしいと考えられている。Bjerrum は、氷において水分子の再配列を説明するために、氷中に低い濃度で欠陥が存在していることを仮定した。図 5-9 に、氷 I のモデルを示している。熱的揺らぎによって、一つの水分子が、 $O-H \cdots O$  軸の周りに 120 度回転すると、(a) から (b) に示すようになり、酸素原子どうしおよび水素原子どうしが隣接する欠陥が形成される。前者は、L-欠陥、後者は D-欠陥と呼ばれている。この回転に続いて、隣接の分子が同様の回転を起こすと、(c) に示すように、これらの二つの欠陥は、離れてしまうことになる。水分子の回転は、これらの欠陥で起こり、各々の分子の回転は、欠陥位置を 1 格子位置だけ動かすことになる。一つの欠陥の近くに存在する分子の実際の配置については知られていないが、図 5-9 に示しているものとは異なるであろう。D-欠陥において向かい合う水素原子は、反発力によって、お互いを引き離すに違いない。Eisenberg らの計算によると、水素原子どうしの反発力と水素結合のゆがみによる歪エネルギーとのバランスによって、各々の水分子は、約 0.05nm だけ離れることになる。これらの欠陥があることは、実証されていないが、信じていることができるいくつかの理由が存在していることが示されている。Bjerrum によると、このような格子欠陥をつくるに要するエネルギーは、11.9kcal/mol と推定され、また、欠陥の場所で分子回転を起こすためのエネルギーは、2.5kcal/mol と推定されるから、分子の回転に要する全活性化エネルギーは、14.4kcal/mol となる。これは、実験で得られている 13.25kcal/mol と近い値である。この氷 I の欠陥に関するモデルを念頭に置いて、低含水率において単分子で木材細胞壁中に存在する水分子について考える。木材細胞壁を構成している分子には、水分子の吸着点となる水酸基や酸素原子などが多く存在する。したがって、ごく低い含水率領域では、単分子で木材細胞壁中に存在する水分子は、これらの吸着点に囲まれて存在していると推察され

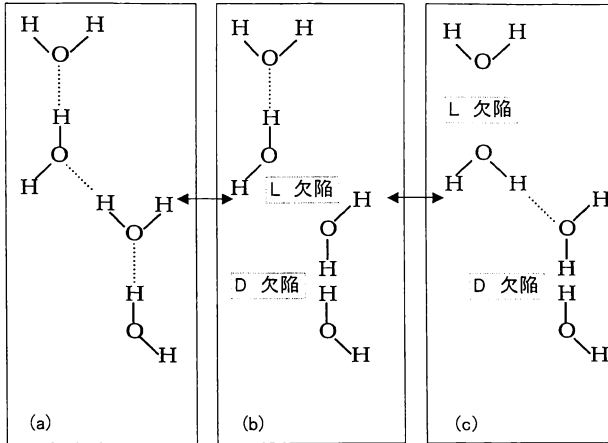


図 5-9 氷における格子欠陥形成モデル<sup>18)</sup>

る。すなわち、吸着エネルギーが大きい水分子のみが、滞留時間が長く、統計的に吸着状態を保っている確率が高いと見なすことができる。吸着エネルギーが高い理由として、一つの水分子が複数の吸着点と水素結合していることが考えられる。水素結合の数は、氷における水分子のように、最高で4つが可能である。実際には、これよりも少ないことが予想される。図 5-10 の(a)は、一つの水分子が3つの吸着点と結合している場合を示している。水分子の酸素原子と水素結合している水素原子が、熱的ゆらぎによって、水素結合が切断され、別の安定位置に回転し移動した場合、(b)に示すように、酸素原子どうしが向かい合う氷 I における L-欠陥と類似の状態が形成される。続いて、この欠陥に水分子の水素原子が回転移動する場合を考えると、(c)を経て、(d)に至り安定化する場合、(e)を経て、(f)に至り安定化する場合など、色々の場合が存在する。電場が作用している場合に、電場に向かう配置に存在する確率が増加することによって、配向分極が生じ、誘電緩和が現われるものと推察されるが、このような



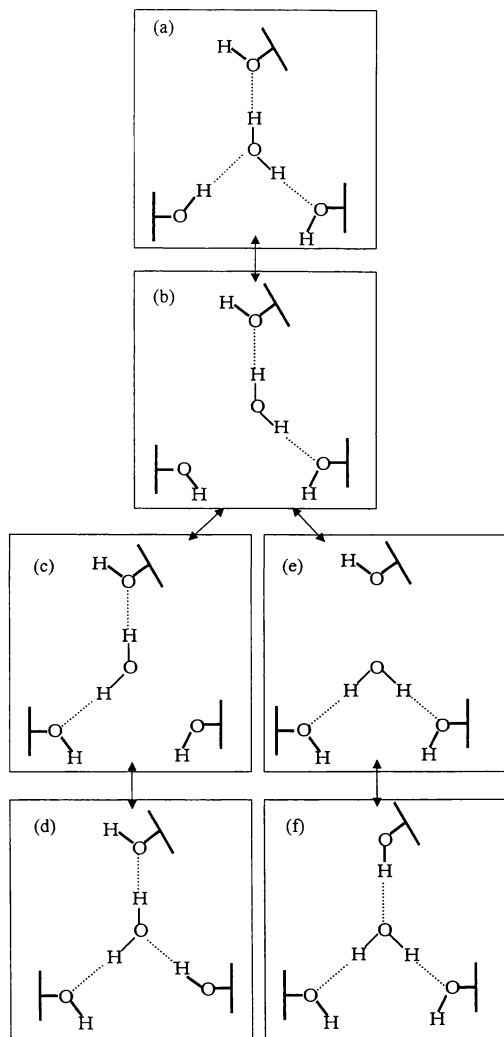


図 5-10 低含水率における収着水の誘電緩和の機構を説明するためのモデル

デルを仮定すると、収着水の運動は、氷 I の欠陥を介しての水の運動と類似していることになる。氷の場合と異なり、水分子と関係する吸着点の数や、吸着点相互の存在位置などによって、吸着点と水分子との間に形成される水素結合の数や、水素結合の強さなどに分布が存在するものと推察される。氷がほぼ単一の緩和時間を示すのに対し、収着水がかなり広い緩和時間の分布を示すのは、このためと考えられる。このような機構を考えると、氷 I の誘電緩和との類似性も理解できる。ちなみに、収着水の誘電緩和が観測されるのは、収着水が水素結合によって吸着している物質に限られることが報告されている。

含水率が増加していくと、水分子が単分子で吸着点と結合しているとしても、水素結合の数は、減少していくことが考えられる。このことは、微分収着熱が含水率の増加とともに減少していくことから想像できる。含水率が増加していくと、運動の平均緩和時間が著しく短くなっていき、また、 $\Delta E$  は減少していくことが説明できる。しかし、相対湿度が60%以上になり、水分子どうしがお互いに凝集し、平均緩和時間は、ますます短くなるとともに、 $\Delta E$  は若干増加の傾向を示す。多分子収着するようになると、活性化状態に至る過程で、 $\Delta E$  は若干の増加の傾向を示す。また、活性化エントロピーも増加の傾向を示し、緩和に関与する分子の配置に大きな変化が生じることが推察される。これらの現象は、緩和に複数の水分子の配向が関与していると考えれば、理解しやすい。すなわち、多くの水分子が凝集する場合、微分収着熱が含水率の増加とともに、繊維飽和点に至るまで減少していくことから、個々の水素結合エネルギーは小さくなっていくこと、別の表現をすれば、平均緩和時間は短くなっていくことが考えられる。しかし、緩和に複数の水分子の運動が関与していると考えれば、 $\Delta E$  が増加することは、理解できる。

Hが90%以上になると、第4章で示したように、かなり多くの水分子によってクラスターが形成されていると推察される。このような状態になると、緩和の平均緩和時間は、極端に短くなり、水のそれに近づいていく。水について提案されている機構を参考にして、このような状態における収着水の緩和機構を考える。現在のところ、水の誘電緩和の機構については、定説はない。Eisenbergらは、図5-11に示す4つの機構を述べている。(a)は、水分子に形成されているクラスターの消滅と再形成に基づく緩和機構を示している。このようなクラスター

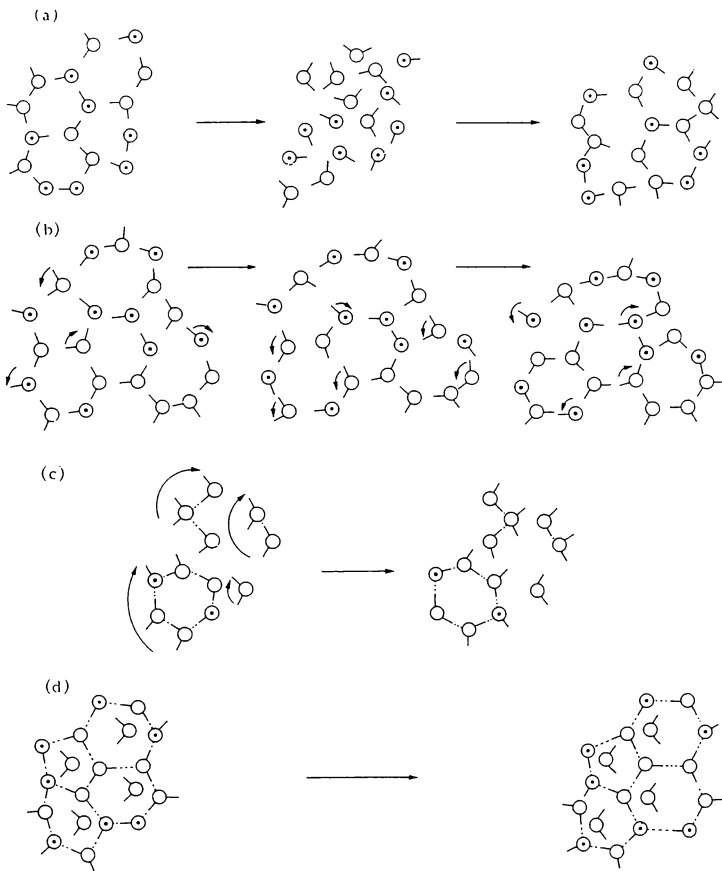


図 5-11 水の誘電緩和の機構を説明するためのモデル<sup>18)</sup>

の形成と消滅は、緩和時間に相当し、これが繰返されている過程で、電場が作用していると、クラスターの形成時に分子の配向を伴い、分極が生じる。しかし、木材細胞壁内で制限された空間において、形成されているクラスターが水素結合の失われるような消滅とクラスターの再形成を繰返すと考えることには、無

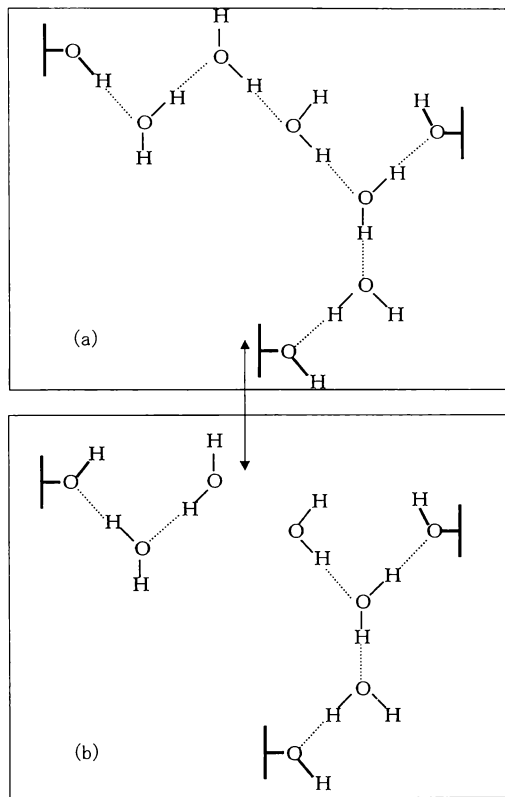


図 5-12 高含水率における収着水の誘電緩和の機構

理があるように思われる。(b)は、氷 I と同様の欠陥における水分子の回転による緩和機構を示している。水では、水素結合エネルギーが氷の場合に比べて小さいので、平均緩和時間が短く、 $\Delta E$  が非常に小さいことは、この機構によって説明できると思われる。しかし、収着水の場合には、平均緩和時間は、水のそれに近くなっていくが、 $\Delta E$  は、14kcal/mol~15kcal/mol 程度で、水の 4kcal/mol に比べて非常に大きい。したがって、緩和に一分子のみしか関与していないとは考え難い。(c)は、色々の大きさのクラスターが形成されていて、それらが単位となって、回転配向が生じる緩和機構を示している。収着水の場合には、種々の大きさのクラスターが一团となって配向すると考えるのには無理があり、むしろ、個々の水分子が回転し、その場合、複数の組が同時に回転すると考えた方が自然である。(d)は、クラスターに閉じ込められている回転可能なものが配向する緩和機構を示している。細胞壁内でこのような収着水の構造が形成されるとは考え難い。以上の機構を参考にして、高含水率域の収着水の誘電緩和を説明するモデルを図 5-12 に示している。(a)には、木材の吸着点 3 つに囲まれて 5 つの水分子が収着している様子を示している。水素原子の移動によって、水分子は様々な配向運動が可能である。(a)において複数の水分子の回転が生じた場合に、(b)に示す状態となる。複数の水分子の配向には、様々な場合が考えられ、その結果、水の場合に比べてかなり広い緩和時間の分布をもつこと、 $\Delta E$  が水のそれに比べてかなり大きいことが説明できる。水分子の配向は、あくまで一分子が単位として起こるので、緩和時間が水のそれに接近していることも説明できる。

#### 5-4 結論

ヒノキ材について、種々の含水率において L 方向の  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  を、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、1kHz~1MHz で測定し、次の結果を得た。

1) 水分収着による細胞内こうの体積変化は、ほとんど起こらなかったことから、各含水率における細胞壁率と細胞内こう、細胞壁実質、収着水の比率を求めた。これらの結果と、細胞壁と細胞内こうが並列となっているモデルを用い、細胞壁の L 方向の誘電率および緩和強度を求めた。また、含水率が高い領域では、細胞壁実質と収着水は、並列に存在すると仮定して、収着水の誘電率およ

び緩和強度を推定した。

2) 含水率21.5%における収着水と氷および水の誘電特性を比較した。同じ温度で比べると、収着水の緩和強度は、氷および水にほぼ等しい値であることが推定された。緩和強度は、温度の上昇とともに、氷と水では、減少することが報告されているのに対し、収着水では増大した。収着水の極限の高い周波数における誘電率は約4で、氷および水のそれにほぼ等しかった。収着水の緩和時間は、同じ温度で比較すると、含水率が極めて高い場合には水のそれに、含水率が極めて低い場合には氷のそれに類似した。緩和時間の分布は、氷と水では、非常に狭いことが報告されているが、収着水では、かなり広がった。また、収着水の見かけの活性化エネルギーは、水に比べてかなり大きく、氷とほぼ等しかった。

3) 氷および水の誘電緩和に対して提案されている機構を参考にして、収着水の誘電緩和における緩和時間および見かけの活性化エネルギーの含水率変化を説明できる機構について推察した。

## 5-5 文献

- 1) 横山 操, 金山公三, 古田裕三, 則元 京: 木材学会誌, 46, 173-180 (2000)
- 2) 小幡谷英一, 横山 操, 則元 京: 木材学会誌, 42, 243-249 (1996)
- 3) 横山 操, 小幡谷英一, 則元 京: 木材学会誌, 45, 95-102 (1999)
- 4) 則元 京, 山田 正: 木材学会誌, 23, 99-106 (1977)
- 5) 趙 広傑, 則元 京, 山田 正, 師岡淳郎: 木材学会誌, 36, 257-263 (1990)
- 6) 則元 京, 趙 広傑: 木材学会誌, 39, 249-257 (1993)
- 7) 則元 京, 大釜敏正, 小野晃明, 田中文男: 日本レオロジー学会誌, 9, 169-175 (1981)
- 8) M. Norimoto, S. Hayashi, T. Yamada: *Holzforsch.*, 32, 167-172 (1978)
- 9) 原田 浩: 木材学会誌, 30, 513-521 (1984)
- 10) 神吉寛一, 工藤明夫: 東北大学科学計測研報, 27, 171-187 (1978)
- 11) W. Trapp, L. Pungs: *Holzforsch.*, 10, 144-150 (1956)
- 12) R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 385 (1941)
- 13) H. A. Rizk, Y. M. Grgis: *Zeit. Phys. Chem. Neue Folge*, 65, 261-275 (1969)

- 14) R. P. Auty, R. H. Cole: J. Chem. Phys., 20(8), 1309-1314 (1952)
- 15) J. B. Hasted: "Aqueous Dielectrics", Chapman and Hall Ltd., London, 1973, p. 47.
- 16) K. S. Cole and R. H. Cole: J. Chem. Phys., 9, 341-351 (1941)
- 17) 横山 操, 大前宏輔, 金山公三, 古田裕三, 則元 京: 木材学会誌, 46(6), (2000). 印刷中
- 18) D. Eisenberg, W Kauzmann: "The Structure and Properties of Water", Clarendon Press, London, 1969, p. 206-214

## 総 括

全乾状態の木材には、1つの誘電緩和と力学緩和が存在する。両者の緩和が木材を構成する分子に含まれるメチロール基の運動に関係していることについては、明らかとなっているが、緩和について測定されている周波数および温度の範囲が断片的であり、また、既往の結果を比較すると、両緩和の現われる温度・周波数位置および見かけの活性化エネルギーの値が、相互に異なっている。広い周波数、温度の領域にわたり測定を行なって、緩和分散地図を作成し、また、緩和スペクトルを決定して、緩和の全貌を明らかにするとともに、両緩和についての厳密な比較を行なうことが必要である。一方、木材が水分を吸着すると、新たに別の緩和が現われる。力学測定では、3つの緩和が存在することが明らかとなっている。それらは、水を吸着して可塑化したリグニン分子のミクロブラウン運動、水を吸着して可塑化したヘミセルロースのミクロブラウン運動および吸着水に関係する緩和に帰属されている。一方、誘電測定では、木材が水を吸着すると、電気伝導に基づく大きな誘電損失が現われるため、吸着水に関係するものに対応する緩和のみが観測されている。吸着水に関係する緩和については、木材以外の物質を含めて、諸説が提案されていて、一致した見解には至っていない。誘電測定の結果では、この緩和を吸着水単独の運動に基づくとする報告が多く、力学測定では、物質を構成している分子とそれに吸着した水とのコンプレックスの運動とする報告が比較的多い。この場合も、力学測定と誘電測定の結果を厳密に比較した報告はなく、両測定についての比較を行なうことが必要である。

本論文では、全乾状態において観測されるメチロール基の運動に基づく緩和と、水分吸着によって現われる緩和について、誘電測定と力学測定で得られる結果を厳密に比較すること、誘電測定によって、メチロール基の運動に基づく緩和および吸着水に関係する緩和について、緩和スペクトルを決定して、それらの緩和の全貌を解明すること、木材と水の関係、特に、細胞壁中における吸着水の存在状態を解明し、吸着水に関係する誘電緩和の機構を推定することを目的とした。



第1章では、シトカスプルー (Picea sitchensis) 材の繊維方向および接線方向における誘電率  $\epsilon'$ , 誘電損失  $\epsilon''$  および誘電正接  $\tan\delta$  を、周波数 50Hz, 110Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz, 温度  $-150^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$  の範囲で、また、繊維方向の貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  を周波数 1Hz, 3.5Hz, 11Hz, 33Hz において、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$  の範囲で測定し、次の結果を得た。

全乾状態で得られた各周波数での  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の組に対し、Cole-Cole の円弧則がよく適合した。得られた  $10^{12}\text{Hz}$  近辺の誘電率  $\epsilon_{\infty}$  および静的誘電率  $\epsilon_0$  は、温度に依存せず、繊維方向では、それぞれ、1.75 および 2.54、接線方向では、それぞれ、1.58 および 1.90 であった。メチロール基の運動に基づく緩和強度 ( $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ ) は、繊維方向では 0.78、接線方向では 0.32 であった。緩和時間  $\tau$  の分布を示す定数  $\beta$  は、小さな値を示し、温度の上昇とともに増大した。Cole-Cole の円弧則を適用して得られた定数を用い、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$  の各温度において、 $10^5\sim 10^{12}\text{Hz}$  の領域において、繊維方向および接線方向の  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  および  $\tan\delta$  を推定した。また、繊維方向について、 $20^{\circ}\text{C}$  における細胞壁のそれらの値を推定し、 $-100\sim 20^{\circ}\text{C}$  の範囲において、 $20^{\circ}\text{C}$  間隔で緩和スペクトルを計算した。

全乾状態における力学緩和についての見かけの活性化エネルギー  $\Delta E$  は、9.8kcal/mol で、誘電緩和より求めた値と一致した。既往の研究では、木材の全乾状態における力学緩和と誘電緩和の対応が不明確であったが、本実験において、両者が極めてよく対応していることが明らかとなった。

低含水率域において、メチロール基の緩和とは別に、一つの力学緩和と誘電緩和が認められた。含水率の増加とともに、 $\epsilon''$  のピーク値は増大し、ピークの現われる温度位置は、低温側に移動した。含水率約 3% で、 $\Delta E$  は、力学緩和において 16kcal/mol、誘電緩和において 17kcal/mol であった。両者の緩和は、吸着水の運動によるものと推定された。1% 以下の水分の存在によって、全乾状態に比べ、メチロール基の運動に基づく  $E''$  および  $\epsilon''$  のピーク値は若干減少し、 $E'$  は測定温度範囲で増加した。これらの結果から、低温領域においては、1% 以下のわずかな吸着水が、木材成分分子鎖間の凝集力を高め、メチロール基の運動に若干の影響を与えるものと考えられた。

第2章では、無水酢酸を用いた無触媒アセチル化ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) 材について、繊維方向の  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  を、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ , 1kHz $\sim$ 1MHz (31

段階)で測定し、一級水酸基の一部をかさ高いアセチル基で置換した場合について、メチロール基に基づく緩和に現われる変化を調べ、次の結果を得た。

木材の非晶領域に存在するメチロール基の運動に基づく緩和に対し、sech 則がよく適合し、緩和スペクトルを正確に求めることができた。緩和スペクトルの最大値は、温度の低下とともに減少し、アセチル化による重量増加率 WPG の増加とともに減少した。

-35℃~-10℃において、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ は、各 WPG の試料について、一定値を示した。 $\tau$ の分布は、温度の低下にしたがって、WPG の増加とともに広くなった。細胞壁の占める割合は、WPG の増加とともに増加した。同じ壁率で比較すると、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ は、WPG の増加とともに非曲線的に減少し、WPG が 5.4%、9.7%、22.5% において、運動可能なメチロール基の数は、それぞれ無処理の場合の 0.83 倍、0.71 倍、0.43 倍に減少することが推定された。

メチロール基の運動の平均緩和時間  $\tau_0$  は、無処理試料に比べ、WPG が 5.4% と 9.7% の試料で若干短くなり、WPG が 22.5% の試料で長くなった。この結果から、かさ高いアセチル基が細胞壁に導入されると、その量が比較的少ないときには、残存しているメチロール基の運動におけるエネルギー障壁がわずかに低下し、 $\tau$  が短くなるが、アセチル基の量が多くなると、逆にエネルギー障壁が大きくなって、 $\tau$  が長くなるものと考えられた。

第 3 章では、シトカスプルス材の繊維方向について、 $\epsilon'$  および  $\epsilon''$  を、50Hz、110Hz、1kHz、10kHz、100kHz、含水率 3.8%~35.2% で、 $E'$  と  $E''$  を、1 Hz、3.5Hz、11Hz、33Hz、含水率 3.3%~21.1% において、-150℃~0℃ で測定し、次の結果を得た。

$\epsilon''$ -温度曲線において、いずれの含水率においても、一つのピークが認められ、含水率が增加するにつれて、ピーク値は著しく増大し、ピークを示す温度位置は、低含水率では大きく低温側に移動し、高含水率になるにしたがって、移動の程度は少なくなった。 $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の組に対し Cole-Cole の円弧則を適用し、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  および  $\tau_0$  と含水率の関係を求めた。 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$  の値は、全乾状態と含水率 3.8% でほぼ等しかったが、それ以上の含水率では、含水率とともに直線的に増加し、含水率 27% 以上で増加の割合が小さくなった。 $\beta$  の値は、全乾状態と含水率 3.8% では、ほとんど変化なく、 $\tau$  の分布は、非常に広がった

が、含水率 3.8%以上では、含水率とともに増大し、繊維飽和点に近づくと、一定値に近づき、 $\tau$ の分布は、かなり狭くなった。

いずれの含水率でも、 $E''$ -温度曲線において1つのピークが認められ、含水率が高くなるにつれて、ピークを示す温度位置は、低温側に移動し、ピーク値は、増大した。収着水に関係する緩和がほとんど生じていない-140℃では、 $E'$ の値は、全乾状態に比べ、含水率 3.3%では増加し、それ以上の含水率では、ほぼ一定値を示した。一方、収着水に関係する緩和の大部分が完了したと思われる-40℃においては、全乾状態よりも含水率 3.3%の方が若干大きかったが、それ以上の含水率では、含水率の増加とともに、急激に低下した。

誘電測定と動力学測定で認められる収着水に関係する緩和について、同じ周波数で比較したとき、 $\epsilon''$ と $E''$ がピークを示す温度と含水率の関係は、よく一致した。また、 $\Delta E$ は、両測定の結果とも、含水率の増加とともに、12%～13%まで減少し、その後増加した。両測定で認められる収着水に関係する緩和は、それが現われる周波数と温度位置がよく一致し、 $\Delta E$ の含水率変化に対する傾向が類似したことから、同じ機構によって生じ、また、その機構が収着水単独の運動に基づくものと推定した。

第4章では、ヒノキ材について、無処理試料と無水酢酸を用いてアセチル化した試料について、20℃における収着等温線と、種々の含水率において、繊維方向の $\epsilon'$ と $\epsilon''$ を、-150℃～0℃、1kHz～1MHzで測定し、また、アセチル化したヒノキ試料については、抗膨潤能ASEを測定し、次の結果を得た。

収着等温線にHailwood-Horrobin式を適用し、収着状態の異なる2種類の収着水である水和水と溶解水のそれぞれの量 $M_w$ および $M_d$ を求めた。また、セルロース結晶の芯の周囲に非晶部分をもつマイクロフィブリルを、ヘミセルロースとリグニンで構成されるマトリックスが等厚で取巻いている細胞壁の基本構造モデルを仮定し、細胞壁成分それぞれの密度、含有割合と含水率から、各相対湿度において、モデル中に含まれる水和水と溶解水の分子数を推定した。

収着水に基づく $\epsilon''$ と周波数の関係に対し、sech則がよく適合した。 $\tau$ の分布の程度を示す係数 $\alpha$ は、含水率が増加するとともに大きくなり、 $\tau$ の分布は、狭くなった。含水率 9.5%以上では、 $\alpha$ は、温度にほとんど依存せず、規格化した $\epsilon''$ に対し、時間-温度の重ね合わせの原理が成立した。絶対反応速度論を

適用し、収着水に基づく $\epsilon''$ と周波数の関係より求めた $\tau_0$ と絶対温度の逆数の関係から、熱力学量を求めた。活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーは、含水率が增大すると、含水率が9.5%までは減少し、それ以上で上昇した。これらの傾向を、細胞壁中における収着水の存在状態と関連づけて考察した。

$M_g/M_n$ は、相対湿度60%以下では、WPGによる差はほとんどなかったが、60%以上では、WPGの増加とともに、大きくなり、収着水の中で溶解水の占める量が多くなった。相対湿度94%で調湿した試料について、収着水に基づく緩和スペクトルを求めた。緩和スペクトルは、いずれのWPGにおいても、温度の上昇とともに、ピーク値をわずかに増大させながら、 $\tau$ が小さい領域に移動した。また、WPGが大きくなるにつれて、緩和スペクトルのピーク値は減少し、 $\tau$ の分布は、広がった。

放射方向、接線方向、体積に対する $ASE_r$ 、 $ASE_T$ 、 $ASE_V$ とWPGの関係を求めた。ASEとWPGの関係は、原点を通る直線で近似できた。同じWPGで比べたとき、 $ASE_T/ASE_r$ は、1.22~1.27の範囲にあった。相対湿度94%で調湿した試料についての $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ と $ASE_V$ の間に、WPGが0%~22.5%の範囲で、直線関係が認められた。相対湿度94%で調湿した試料についての収着水に関係する $\tau_0$ および $\Delta E$ は、WPGが0%、5.4%、9.7%では、ほぼ等しく、WPGが22.5%では、ともに小さかった。WPGが大きくなると、含水率は減少するが、かさ高いアセチル基の導入によって、多くの水分子が凝集できる構造が形成されると推察された。

第5章では、ヒノキ材について、種々の含水率において繊維方向の $\epsilon'$ と $\epsilon''$ を、 $-150^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$ 、1kHz~1MHzで測定し、次の結果を得た。

水分収着による細胞内こうの体積変化は、ほとんど起こらなかったことから、各含水率における細胞壁率と内こう、細胞壁実質、収着水の比率を求めた。これらの結果と、細胞壁と細胞内こうが並列となっているモデルを用い、細胞壁の繊維方向の誘電率および緩和強度を求めた。また、含水率が高い領域では、細胞壁実質と収着水は、並列に存在すると仮定して、収着水の誘電率および緩和強度を推定した。

同じ温度で比べると、含水率21.5%における収着水の緩和強度は、氷および水のそれにほぼ等しかった。緩和強度は、温度の上昇とともに、氷と水では、

減少することが報告されているのに対し、収着水では増大した。収着水の  $\epsilon_{\infty}$  は約 4 で、氷および水のそれにほぼ等しかった。収着水の  $\tau_{\infty}$  は、同じ温度で比較すると、含水率が極めて高い場合には水のそれに、含水率が極めて低い場合には、氷のそれに類似した。 $\tau$  の分布は、氷と水では、非常に狭いことが報告されているが、収着水ではかなり広がった。また、収着水の  $\Delta E$  は、水に比べてかなり大きく、氷とほぼ等しかった。

氷および水の誘電緩和に対して提案されている誘電緩和の機構を参考にして、収着水の誘電緩和における  $\tau_{\infty}$  および  $\Delta E$  の含水率変化を説明できる機構について推察した。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、ご懇篤なご指導を賜りました京都大学木質科学研究所則元 京教授に深甚なる敬意と謝意を捧げます。

また、本論文のとりまとめにあたり、多くのご教示を賜りました、京都大学木質科学研究所川井秀一教授、今村祐嗣教授に深く感謝申し上げます。

さらに、本研究について、多くのご助力と有益なご助言を頂きました、筑波大学農林学系小幡谷英一氏、朝日ウッドテック（株）大前宏輔氏に深く感謝申し上げます。そして、多大なご援助とご助言を頂きました、工業技術院名古屋工業技術研究所金山公三氏、古田裕三氏をはじめ構造プロセス部の方々に感謝申し上げるとともに、京都大学木質科学研究所師岡敏郎助教授、野村隆哉助手ならびに物性制御研究室の諸兄弟にお礼申し上げます。また、日頃の研究活動に対して多くの御激励を賜りました、京都府立大学石丸 優助教授、飯田生穂講師、浦上弘幸名誉教授、研究の遂行を陰で支えてくれた両親横山 充・葵両氏と祖父喜弘氏に心より感謝いたします。

今日までお導き下さいました則元 京教授、そして、お支え下さいました多くの皆様に心から御礼申し上げます。有り難うございました。

