

木材の湿潤性に関する研究

(第1報) 木材の湿潤性測定法

梶田 熙*・中戸 莞二**

Studies on the Wettability of Wood.

Part I. Determination of the Wettability of Wood.

Hiromu KADITA* and Kanji NAKATO**

| 目 次 | | | |
|-----------|-----|--------------|-----|
| 要 旨..... | 215 | 実験結果と考察..... | 219 |
| 緒 言..... | 216 | I 測定法の基礎的検討 | |
| 理 論..... | 216 | II 測定法の適用例 | |
| 実験方法..... | 218 | 文 献..... | 228 |
| I 毛管上昇法 | | Résumé..... | 228 |
| II 接触角測定法 | | | |

要 旨

木材の加工処理のうち、接着、塗装、注入などの溶液が木材表面上に拡がる容易さ、すなわち、湿潤性は基礎的に重要な特性の一つである。

一般に、湿潤性測定法には、直接的方法（接触角測定法、湿潤熱測定法）と間接的方法（毛管上昇法）とがある。

本報は、ヒノキ材—水系について、両測定法の基礎的な検討を加えた。その結果、

1) 毛管上昇法について、ガラス管内径の差異は、水が上昇した高さ（以後、毛管上昇高という）に影響を及ぼさず、木粉のガラス管内における充てん度は、極端に粗な場合をのぞいて毛管上昇高にほとんど影響しない。木粉粒度については、毛管上昇高は $60\sim 80\text{mesh} > 40\sim 60\text{mesh} > 20\sim 40\text{mesh}$ の順になり、温度の上昇にともなって、上昇高が高くなることが明らかになった。

2) 接触角測定法について、滴下水滴の経時変化が大きく、他の極性物質の挙動と類似していること、拡張ぬれの影響で断面の種類、材面での測定方向さらに材面仕上げの程度などによって接触角に差が認められることが明らかになった。

3) これらの結果を考慮して、それぞれの測定方法を規制し、スギ、ブナ、ホワイトラワン、レッドラワンの湿潤性を検討した。その結果、湿潤性はスギ(辺材) > ヒノキ(辺材) > スギ(心材) > ブナ > ホワイトラワン > レッドラワンの順になり、しかも、供試針葉樹材は広葉樹材よりも明らかに湿潤性が高く、スギについて検討した結果、辺材は心材よりも、心材の早材は晩材よりも湿潤性がやや高い。

* 京都府立大学農学部

** 京都大学農学部

1 緒 言

木材の光学顕微鏡可視の表面は、比重0.4の材で $2 \times 10^8 \text{cm}^2/\text{g}$ といわれる。この表面と液相他材料との湿潤性、浸透、吸着などの性質は、塗装、接着などの木材加工や防腐、難燃化、寸法安定化などの木材化学加工の基本的問題の一つである。ここに湿潤性 (Wettability, Benetzbarkeit) とは、液体が固体 (木材) 表面から気体をおしのける現象または性質をいう。いま、接着と湿潤性の関係について考えると、例えば、アカマツ、熱帯産材のように、色素、ゴム、樹脂様物質などの木材抽出物を多く含む材は、比重が大きくても接着力が低いといわれ、その原因は、抽出物の存在によって接着剤の被着材面上での拡がり¹⁾が低い¹⁾ためと考えられている。したがって、接着剤の木材への湿潤性は、使用接着剤が木材に対して適しているか否かの第1条件であり、さらに直接被着材との付着力に関係して十分な比接着を行なうために重要である。

このような接着剤の湿潤性は、接着剤の化学的組成、極性、表面張力などによって異なるばかりでなく、被着材の樹種、断面、表面のあらさ、形状、清浄度など多くの因子によって異なり、未だ明らかにされていないところが多い。これは、湿潤性に関する合理的な測定方法が確立されていないことによるものであり、理論に立脚した測定方法の確立が必要である。ここに本報における研究の目的がある。

なお、本研究にあたり、終始御指導、御援助を賜った島根大学農学部後藤輝男教授、京都府立大学農学部佐道健助教授、京都大学農学部木材工学研究室の諸氏に深く感謝の意を表する次第であります。

2 理 論 ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

木材接着は比接着であるといわれ、その中でも接着剤分子と木材分子間の Van der Waals 力による二次結合が最も大きな役割を果し、従属的に化学結合および機械的接着も与かっているといわれている。このような見地から、接着層は均一かつ連続的で薄い層であり、被着材を相互になるべく接近させる必要がある。このためには、被着材表面を十分に湿潤させる中間物質 (接着剤) を必要とする。この場合に接着剤は液体の形で介在し、その硬化により緊密な結合を得ることができる。

いま、ガラス、金属などの平滑な表面上に液滴が接触している状態 (Fig. 1) を考え、その固体の表面張力を σ_s 、液体の表面張力を σ_L 、固体と液体の界面張力を σ_{SL} とすると、

$$\sigma_s > \sigma_L + \sigma_{SL} \quad (1)$$

の場合、液体が固体表面上に拡張して一様におおってしまう。液体が固体面上で拡がる¹⁾とき (拡張ぬれ) の表面自由エネルギーの減少は、 $\sigma_s - \sigma_L - \sigma_{SL}$ である。

つぎに、

$$\sigma_s + \sigma_L \leq \sigma_{SL} \quad (2)$$

の場合には、液体は完全に球滴となり、液体と固体との接触界面を生じない、すなわち、接触角が 180° である。

$$\sigma_s + \sigma_L > \sigma_{SL} \quad (3)$$

の場合には、液体は拡張しないで固体面上にレンズ状になって平衡をたもち、表面自由エネルギーの減少は、 $\sigma_s + \sigma_L - \sigma_{SL}$ であり、接触角は 180°

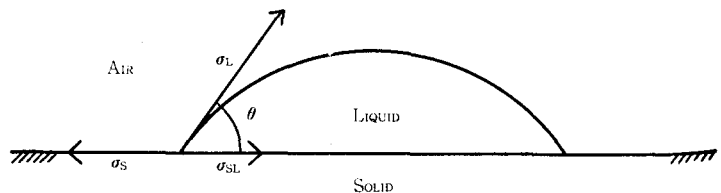


Fig. 1 Equilibrium between a liquid droplet and a solid

より小さい。

したがって、液体が固体に付着する強さは、両者間の界面張力 σ_{SL} を知ればよいことになるが、これは非常に困難である。しかし、液体が固体に付着するに要する仕事 W_{SL} は、

$$W_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL} \quad (4)$$

また、Fig. 1 より

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad (5)$$

(4)式と(5)式より

$$W_{SL} = \sigma_L (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

となり、 σ_L と θ が測定されれば W_{SL} が求められる。また、本報のように σ_L 一定の液体について付着の仕事を考えるような場合には、 θ を湿潤性の尺度としてもよいことになる。

液体が固体に付着する力が大きいほど、 W_{SL} は大きい。 θ が 0° になるのは、 $W_{SL} = 2\sigma_L$ の場合である。すなわち、液体と固体の付着力は液体自身の凝集力の2倍になっても接触角は 0° である。したがって、接触角が 0° である場合は W_{SL} は一般に決定することが困難である。

また、ぬれは固体表面が、固体と液体の界面におきかわる現象であるから、

$$A = \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos \theta \quad (7)$$

となり、 A を付着張力という。これを湿潤性の尺度とする場合もある。

その他湿潤性の尺度として、固体表面上に液滴をのせ、その表面を傾けて行き、液滴が転落する際の臨界の角（転落角）を用いる方法もある。

さて、(1)式～(7)式は、固体が平滑な場合に成り立つものであり、木材のように多孔体で表面のあらひ場合には適用できない。この場合、粗度係数 rf が併用される。すなわち、(5)式は

$$rf(\sigma_S - \sigma_{SL}) = \sigma_L \cos \theta' \quad (8)$$

ここに、 θ' は見かけの接触角である。

(8)式と(5)式とから

$$rf \cos \theta = \cos \theta' \quad (9)$$

一般に、 $rf > 1$ であるので、

$$\cos \theta' > \cos \theta \quad (10)$$

したがって、接触角が 90° 以下の場合には

$$\theta > \theta' \quad (11)$$

となる。なお、 rf と接触角の関係については後述する。

この他、湿潤性を判定する直接的な手段として湿潤熱があり、木材について $2 \cdot 3$ の研究がある。⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ これは固体を液体中に浸した時に発生する熱をカロリメーターで測定する方法であるが、発熱量が非常に小さいため精密な装置を必要とする。

液体の毛管上昇について、次式がよく知られている。

$$\sigma_L \cos \theta = r d h g / 2 \quad (12)$$

ここに、 h は上昇高、 r は管の半径、 d は液体の密度、 θ は毛管壁における液体の接触角、 g は重力の加速度である。この式は付着張力 ((7)式) および接触角の決定にも用いられ、粉体の湿潤性の検討に好都合である。

この場合、ガラス管につめられた試料木粉相互間に形成される間隙および木粉内の間隙を毛管とみなし、これらの毛管を含むガラス管全体における液体の上昇高を時間的に測定し、これを(12)式にお

ける h とする。したがって、木粉の大きさ、および形状、ガラス管内への詰め方などの規制が妥当であるとき、(12)式右辺の変数は h のみとなり、これを湿潤性の尺度として用いることができる。すでにこの方法は、H.A. FREEMAN¹¹⁾、J. BODIG¹²⁾、佐道¹³⁾、堀池ら¹⁴⁾によって用いられているが、接触角測定法の場合問題となる木材の表面あらかさなどに影響されることなく、木材の湿潤性測定法として合目的な一方法である。

3 実験方法

I. 毛管上昇法

供試材はヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) 正常材とし、これを実験室用ミルで粉砕した後 20~40mesh, 40~60mesh, 60~80mesh に篩別して試料とし、これを実験直前までポリエチレン製容器中に保存した。ガラス管は、内径 $0.33 \pm 0.01\text{cm}$, $0.53 \pm 0.03\text{cm}$, $0.71 \pm 0.03\text{cm}$ の3種、長さ約 600mm で、木粉をつめる前にこれらをクロム酸混液で洗滌、乾燥した後 $\pm 0.01\text{g}$ 精度の自動天秤で秤量した。このガラス管に後述する所定の詰め方で木粉を約 500mm まで充てんした後、再秤量しつめた木粉の重量を求めた。なお、供試木粉の含水率は10~12%である。ガラス管の底は 100mesh の円筒形金網でおおい、Fig. 2 に示した恒温器内に垂直に取付けた。その先端 15mm まで供試液体(水)中に浸漬し、ガラス管中の木粉の湿潤高さ(毛管上昇高)の経時変化を求めた。測定は、各試料5本あてのガラス管で行ない、それらの平均値で示した。なお、装置内温度と水温とが同一になるようにヒーター、サーモスタットで調節した。

II. 接触角測定法

接触角を直接測定する方法としては、¹⁵⁾¹⁶⁾ 既述のように、1) 液滴法, drop method (光反射法, 拡大映像法)、2) 傾板法, plate method¹¹⁾¹²⁾ などがある。

本報では、1)の方法によった。この方法は手軽で短時間に測定できるため、しばしば用いられる方法であるが、木材のように多孔性で表面が平滑でない材料では、厳密には、見かけの接触角を測定するにすぎない。

供試材は毛管上昇法と同じヒノキ材、試料の大きさは $5 \times 2.5 \times 0.4\text{cm}$ 、測定表面 ($5 \times 2.5\text{cm}$) は板目面、柾目面、木口面である。表面仕上げはマイターソウ、手鉋の2種とし供試直前までポリエチレン製容器内に保存した。なお、板目面の場合、測定は木表面で行なった。

測定器はゴニオメーター式接触角測定器 (Photo. 1a) を用い、Fig. 3 にその構造を模式的に示した。すなわち、光源Lからの光をフィルターFを通してレンズCで平行光線とし、これを上下、左右

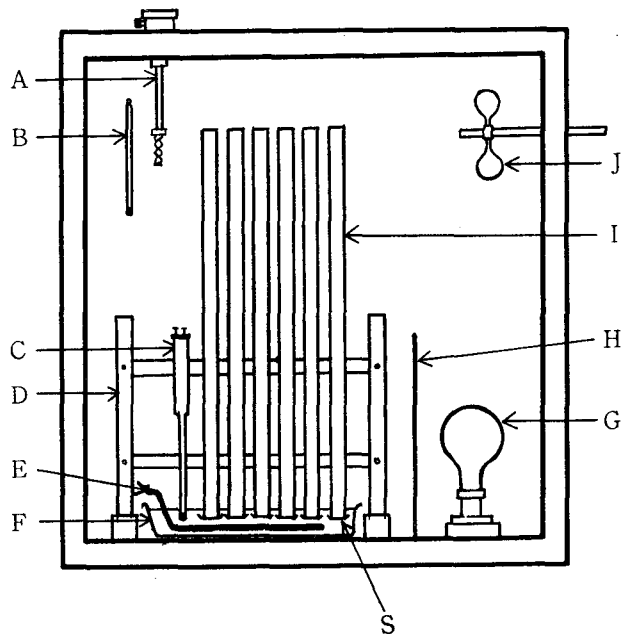


Fig. 2 Capillary rise height measurement apparatus.

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| A: Thermostat | G: Heater |
| B: Thermometer | H: Baffle |
| C: Thermo regulator | I: Glass tube |
| D: Holding stand | J: Fan |
| E: Heater (for water) | S: Screen (100mesh) |
| F: Steeping bath | |

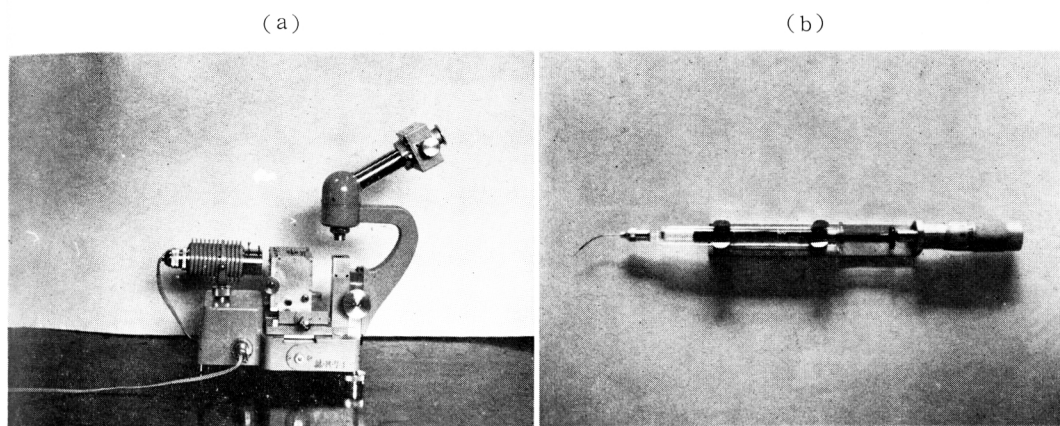


Photo. 1 Contact angle measurement apparatus

に可動の試料台 S 上の試料 T に水平にあて、試料上の液滴 D をゴニオメーター (測角接眼鏡) A で直接測角するか、または写真上で接触角を求めた。ゴニオメーターは、視野中に 180° の分度器を内蔵し、分度器固定スケールの中心を中心として自由に回転できる可動スケールを、液滴の接線にあわせて角度を直読できる。

なお、本実験では、液体として純水を用い、マイクロピペット (Photo. 1b) により 0.003cc を試料試験面上に滴下した。本実験では同一試験面上 10カ所で測角し、平均値で示した。

4 実験結果と考察

I. 測定法の基礎的検討

A 毛管上昇法

i) 測定時間

上昇高の経時変化を Fig. 4 に示した。上昇高の増加率は、測定初期では大きく、時間の経過とともに小さくなり、いずれの場合も 50~72 時間後にはほぼ平衡値に達する。しかし、測定初期では、この曲線が交錯する (例えば、Fig. 4 の曲線 A と B) 場合もあり、また気泡が充てん試料の下端に定着して液体の有効な浸入を妨げる結果、著しく低い上昇高を示す (後述のラワン類でみられた) 場合もある。これらの現象はおそらく木粉相互の間隙の不整によるものと思われる。すなわち、液体の浸入初期に大きい間隙の部分に液体が早く上昇する結果、小さい間隙の部分の空気が早く上昇した液体によって下方に押出されて気泡が大きくなるためと考えられる。

毛管中を液体が上昇する場合、上昇速度式としてよく知られている Washburn¹⁷⁾ 式は次の通りである。

$$h^2 = \left(\frac{r \sigma_L \cos \theta}{2\eta} \right) \cdot t \quad (13)$$

ここに、 h は t 時間後の上昇高、 r は毛管半径、 σ_L は液体の表面張力、 η は液体の粘度、 θ は毛管壁と液体との間の接触角である。

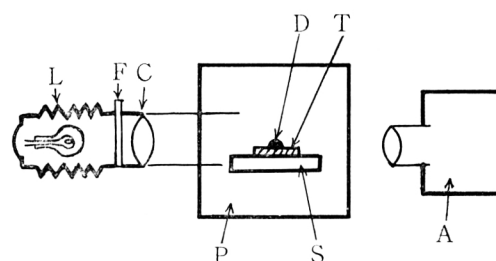


Fig. 3 Schematic diagram of contact angle measurement apparatus

- L : Light source
- F : Filter
- C : Condenser lens
- D : Droplet
- T : Test piece
- S : Stage
- P : Chamber
- A : Goniometer or Camera

実験中に液体による試料の溶出がないと仮定すると、(13)式の()内は一定となり液体の上昇高は時間の平方根に比例するはずである。Fig. 4に示したように、上昇経過曲線は放物線となり比例関係は認められず、 h は $\log t$ と比例関係が認められる(Fig. 5)。

このように(13)式が満たされない原因としては、毛管径の不整、木粉の膨潤による木粉相互の間隙(毛管径)の変化、木粉内の拡散、木材成分の溶出による液体の表面張力、粘度の変化、それに伴う接触角の変化などが考えられる。

本実験結果によると、約50時間後の上昇高の増加率は非常に小さいが、5日後でもなお上昇は停止しない。しかし、曲線が交叉することはなかった。そこで本実験では72時間後の毛管上昇高を供試材の湿潤性比較値とした。

ii) 木粉の粒度とガラス管内径

ガラス管への試料のつめ方は後述の b) の方法によって検討した結果、Fig. 4に示すように、72

時間後の上昇高は、60~80mesh>40~60mesh>20~40meshの順である。これは試料木粉の大きいもので構成される粒子間隙毛管径が、小さいもので構成されるものに比べて大きく、また木粉の小さいものは大きいものに比べて比表面積が大きいためとも考えられる。これらのことは木粉で構成される柱状集合体の多孔度(空隙率)の検討によって裏付けられる。すなわち、多孔度(Porosity)を次式で求め、Table 1に示した。

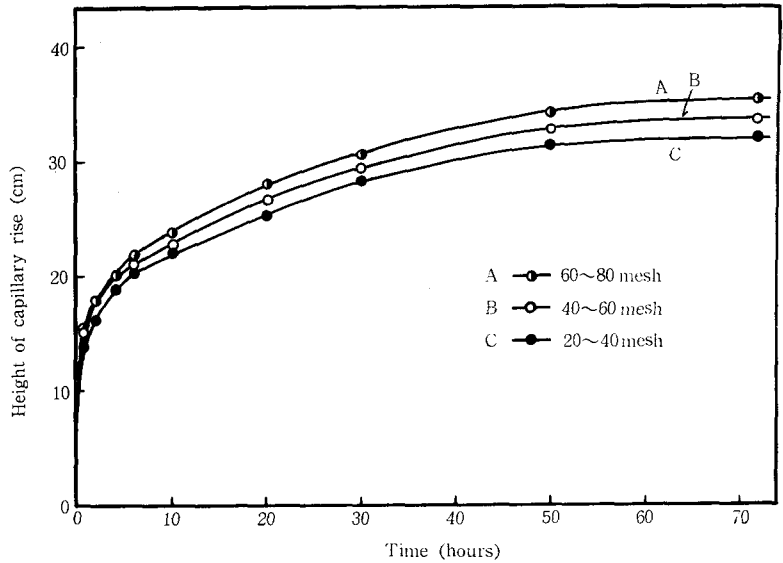


Fig. 4 Change of the height of capillary rise with time for Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.)
Inside diameter of the glass tubes : 0.53 ± 0.03 cm
Temperature : 20°C , Fill method : b) (see Table 2)

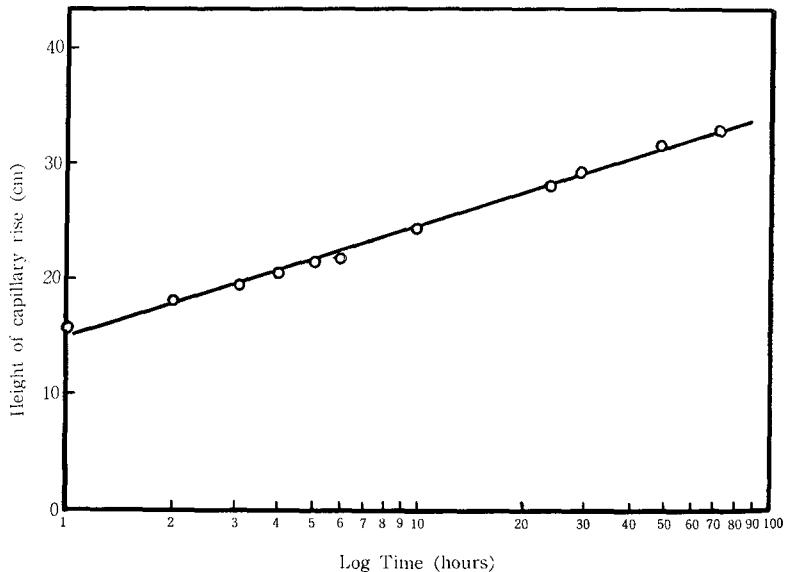


Fig. 5 Semi-logarithmic relationship between capillary rise and time in hours.

Conditions. (see Fig. 4)

Table 1 Specimen data for Hinoki, Wood flour size, Porosity, Height of Capillary rise.

| No. | Wood flour size (mesh) | Inside diameter of the glass tube (cm) | Degree of Porosity** P_0 (%) | Height of Capillary rise* (cm) |
|-----|---------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 20~40 | 0.33±0.01 | 88.1 | 31.3 |
| 2 | " | 0.53±0.03 | 88.6 | 32.2 |
| 3 | " | 0.71±0.03 | 88.3 | 32.0 |
| 4 | 40~60 | 0.33±0.01 | 85.9 | 33.2 |
| 5 | " | 0.53±0.03 | 85.3 | 33.7 |
| 6 | " | 0.71±0.03 | 85.4 | 33.8 |
| 7 | 60~80 | 0.33±0.01 | 84.1 | 35.5 |
| 8 | " | 0.53±0.03 | 84.6 | 35.4 |
| 9 | " | 0.71±0.03 | 84.7 | 34.9 |

* at the reading time of 72 hours.

** P_0 = degree of Porosity (based on oven dry weight.)

$$P_0 = \frac{V - V_0}{V} \times 100 (\%)$$

V : total wood flour volume.

$$V_0: \text{solid volume} \left(= \frac{M}{S} \right)$$

M : oven dry weight of the wood flour.

S : specific gravity of wood substance (1.5)

$$P_0 = \frac{V - V_0}{V} \times 100 (\%) \quad (14)$$

ここに、 V は試料木粉集合体が占める全体積であり、 V_0 は木粉実質だけが占める体積で、 $V_0 = M/S$ で求められる。 M は木粉集合体の重量、 S は木粉の真比重 (1.50) である。Table 1 にみられるように、多孔度は木粉の mesh が小さいものが大きいものに比べて大きく、前述したことは妥当と思われる。したがって、J. BODIG¹²⁾ も指摘しているように、測定に際しては木粉の粒度を統一する必要がある。

次に上昇高に及ぼすガラス管内径の影響をみると、ガラス管への木粉の詰め方を後述の b) の方法によった場合、ガラス管内径が変化しても多孔度および水の上昇高はともに近似している (Table 1 参照)。したがって、実験操作の容易な大きい内径のガラス管を使用することが望ましい。

iii) ガラス管への試料の詰め方

木粉粒度 40~60mesh, ガラス管内径 0.53cm のものを用いて、つぎの3種類の詰め方について検討した。

a) ガラス管中に試料木粉を自然落下して堆積する方法,

b) 試料木粉をガラス管中に 5cm まで自然落下堆積し、10cm の高さから 5 回ガラス管全体を落下させ、これを繰り返してつめる方法,

c) b) と同じ方法で堆積し、落下回数を 10 回としてつめる方法。

詰め方の度合としては、前述した多孔度を用いることができる。これらの結果は Table 2 に示すように、a) の方法によるものは b), c) によるものに比べて毛管上昇高は低い。これは、a) では空隙が多く、木粉相互間の平均毛管径が大きくなったことによるものと思われる。しかし、b), c) の方法では大きな差が認められないので、極端に粗なものを除いて詰め方は上昇高にほとんど影響を及ぼさないと結論できる。そこで本報では b) の方法によることとした。

iv) 温度

Table 3 に示すように、他の条件が等しい場合、温度が高くなるにしたがって上昇高も大きくなっているが、これは水の表面張力が低下するためと考えられる。したがって、水温および測定装置内の温度を一定にする必要がある。

以上の他、上昇高の影響因子としては、ガラス管内湿度、木粉の含水率などが考えられるが、本測定法では規制が困難であった。

以上本報での検討結果から、毛管上昇法に関して次のように結論できる。

(1) 毛管上昇高の増加率は、測定初期では大きく、時間とともに小さくなり、50~72時間後にはほぼ平衡値に達する。したがって、測定初期では値が不安定であるので、湿潤性を比較する場合には平衡値を用いるのが望ましい。本報では72時間後の値をとることとした。

(2) 木粉粒度は毛管の径に影響を及ぼすと考えられ、mesh が大きくなると上昇高が高くなる傾向があるので、木粉粒度を統一する必要がある。本報では 40~60mesh を用いることとした。

(3) ガラス管内径が 0.3~0.7cm 範囲内にある場合には、ガラス管径が変化しても、多孔度および上昇高はほぼ近似するので規制する必要はない。本報では試料し充てんが容易な 0.5cm のものを用いることにした。

(4) ガラス管内の試料の充てん度は、極端に粗なものを除いて上昇高にはほとんど影響しないが、つめ方を規制することが好ましい。本報では、試料木粉をガラス管中に 5cm まで自然堆積し、10cm の高さから 5 回ガラス管全体を落下させ、これを繰返してつめる方法に規制した。

(5) 温度は毛管上昇高に著しく影響し、温度が高くなるにしたがって上昇高も高くなる。そこで規制を要するが、本報では 20°C とした。

B 接触角測定法

液体が固体に対してぬれ易すければ、固体面上での液滴の接触角は小さく、ぬれにくければ大きい。このような接触角によって木材の湿潤性を検討する場合、測定法をどのように規制すれば再現性のよい安定した測定値が得られるかという問題がある。技術的に問題になるのは、測定法の精度、接触角のヒステレシス、測定時間、測角の方向、材面のあらさなどである。

接触角測定方法の精度については、本実験と同じ器械を用いて、浅原・後藤¹⁸⁾が検討している。これによるとゴニオメーターで測角する場合、測定者間の個人差には有意差がなく、 θ が 15° 以上では正しいと思われる値より小さく読む傾向があり、精度は誤差分散の推定値が 1° で比較的よいとしている。我々は、前述したようにゴニオメーターで直接測角する方法と、撮影した写真から求める方法の両者の比較をヒノキ材一水についてこころみた結果、Table 4 に示すように、いずれの材面においても、

Table 2 Relationship between fill method and height of capillary rise.

| Fill method | Degree of Porosity* P_0 (%) | Height of Capillary rise* (cm) |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|
| a | 92.6 | 30.3 |
| b | 85.3 | 33.7 |
| c | 84.9 | 34.2 |

* see Table 1.

Species; Hinoki 40~60mesh, Inside diameter of the glass tube; 0.53 ± 0.03 cm Temperature; 20°C

a : filled naturally by no dropping the tube.

b : filled by dropping the tube five times from a height of 10cm after every 5cm of fill.

c : filled by the same fill method with b, and by dropping the tube ten times.

Table 3 Height of capillary rise at three temperatures.

| Temperature (°C) | Surface tesnoin of water (dyne/cm) | Height of Capillary rise* (cm) |
|------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 10 | 74.2 | 31.0 |
| 20 | 72.7 | 33.7 |
| 30 | 71.2 | 38.4 |

* see Table 1.

Conditions : Species, Hinoki 40~60mesh. Inside diameter of the glass tube, 0.53 ± 0.03 cm. Temperature, 20°C. Fill method, b) (see Table 2.).

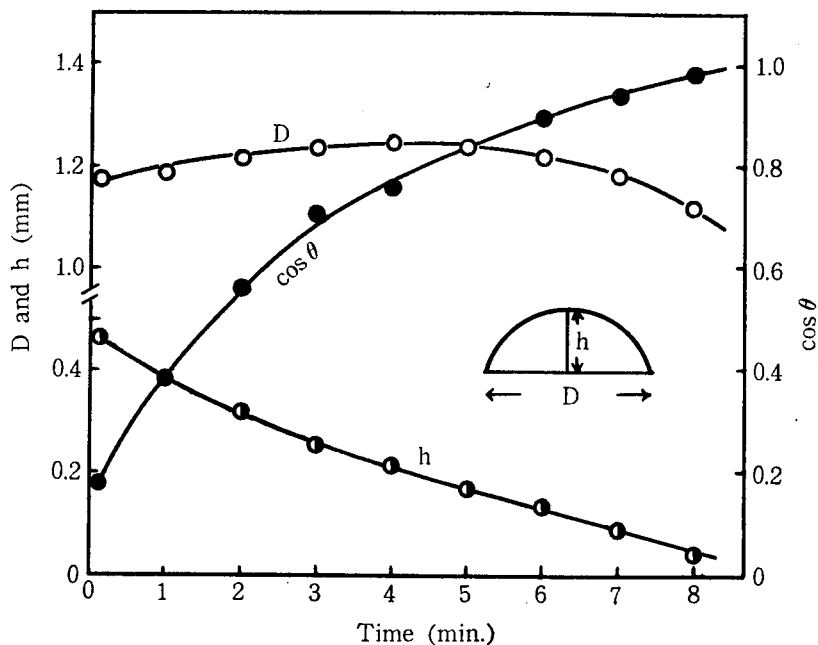


Fig. 6 Change of water droplet with time on Hinoki
Temperature; 20°C, Volume of droplet: 0.003cc, Cross
section, Measuring direction: R-direction.

前者の $\cos \theta$ は後者のそれよりも大きい。本実験では、一応ゴニオメーターで直接測角する方法を採用した。

接触角のヒステシスとは、いわゆる前進接触角と後退接触角の差であるが、これは接触角の経時変化とも関連する。そこで、比較的液滴の接触角が大きい木口表面に水滴を付着させ、その形状の経時変化を観察した。

結果は Fig. 6 に示すように、滴下当初は試料に接している水滴の径(D)はほとんど変化せず、高さ(h)のみが時間の経過とともに減少し、のち、高さとともに径も減少し、ついに消失してしまう。

川崎はエボナイト、ベークライトなどの比較的親水性の材料とパラフィン、ワセリンなどの極めて

Table 4 Difference in the cosine contact angle in the three grain directions

| Section | Measuring direction | Mean $\cos \theta$ | |
|------------|---------------------|--------------------------|----------------|
| | | Sawn surface | planed surface |
| Tangential | Long. | 0.925±0.004(0.919±0.003) | — |
| | Tang. | 0.928±0.002(0.923±0.003) | 0.944±0.002 |
| Radial | Long. | 0.911±0.003(0.910±0.003) | — |
| | Rad. | 0.916±0.004(0.914±0.003) | 0.925±0.002 |
| Cross | Tang. | 0.184±0.019(0.154±0.005) | — |
| | Rad. | 0.194±0.010(0.185±0.004) | 0.795±0.004 |

Values in brackets were obtained on the photograph of the droplet. Temperature; 20°C, Volume of droplet; 0.003cc, Water (surface tension 72.8dynes/cm) were used in all cases.

疎水性の材料について水滴の経時変化を求め、前者では木材についての本報の結果とほぼ同じような傾向を示し、後者では径も高さもともに滴下当初から減少すると報告している。したがって、木材でみられたような水滴の経時変化は親水性材料の特徴で、これは水滴の一部が固体内に浸透拡散することによるものと思われる。このことは、接触角測定上重要なことであろう。すなわち、疎水性の材料面での水滴の減少が主として水の蒸発によるものであれば滴下後の接触角の経時変化は小さく、親水性の材料上での初期の減少に水の材中への移動が与かるときは滴下後の接触角の経時変化が大きいこととなる。

滴下後測定するまでの妥当な時間は、接触角の種類、表面および液滴の性質によって異なるが、一般に金属表面などでは、水滴の場合付着後1分の値を、油滴の場合3分の値をとっている。¹⁸⁾

木材一水系の場合、Fig. 6 に示すように $\cos \theta$ の値は経過時間とともに増加するが、本実験では水滴の拡がり、浸透、蒸発および測定操作などを考慮して、滴下10秒後の角度を一応の比較値とすることとした。

木材組織の配列の方向性によって、水滴は材面上で長円となる。Table 4 に示すように、例えば板目面では材の横軸方向から求めた $\cos \theta$ は、繊維方向から求めた値に比べてやや大きい。これは水滴が繊維軸にそって拡張ぬれをおこすためと考えられる。しかし、大きい差異でないので、板目および柃目面ではそれぞれ横軸方向から、木口面では半径方向から測定することとした。

固体表面の平滑度は、接触角を測定する場合とくに注意する必要がある。マイターソウによる鋸断面と手鉋による鉋削面での接触角の測定結果を Table 4 に示した。表にみられるように、鋸断面の $\cos \theta$ は、鉋削面のそれに比べていずれの木取面においても小さい。同様のことは、J. BODIG¹²⁾ によって報告されている。すなわち、彼は南方産5樹種一水系について、無処理面（鋸断面?）、サンディング面、マイクロームカット面における接触角を測定し、5樹種の平均では、サンディング面 ($\cos \theta = 0.8051$) > マイクロームカット面 (0.5582) > 無処理面 (0.3384) と報告している。

以上の知見を参考にした、木材一水系のゴニオメーターによる接触角測定法としては、次のような

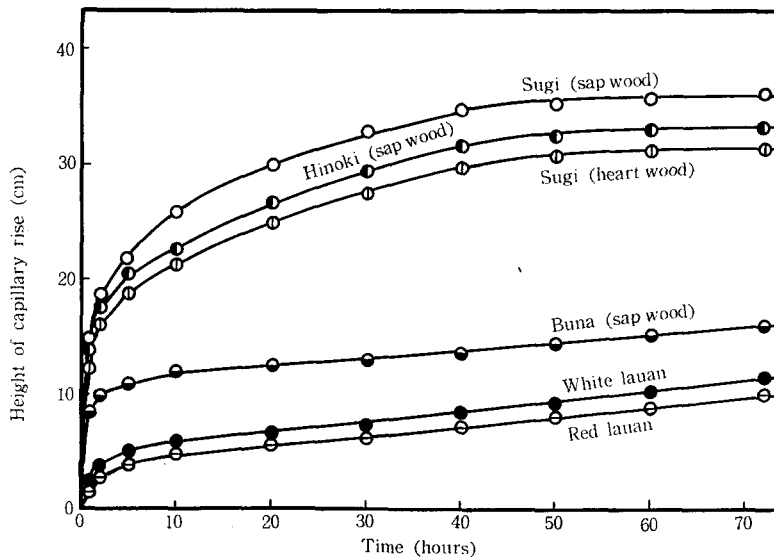


Fig. 7 Chang of the height of capillary rise with time for five species.

Inside diameter of the glass tubes : 0.53 ± 0.03 cm

Wood flour : 40~60 mesh, Fill method : b) (see Table 2)

Temperature : 20°C

点を規制するのが好ましい。

(1) 試料表面の清浄さ、平滑度は接触角に関係するので、規制する必要がある。本報では試料を調製後ポリエチレン製の容器に保存し、表面仕上げの方法を規制した。

(2) 木材表面上に、界面の長径がほぼ 1mm になる水滴 (0.003cc 程度) を、マイクロピペットなどによって静かに滴下する。

(3) 測定値のバラツキの点から、同一供試材面について多数個所 (本報では 5×2.5cm 断面に対して10点) で接触角を測定し、平均値を求める必要がある。

(4) 滴下水滴の経時変化が著しいので、滴下後測定するまでの時間を規制する必要がある。本報では10秒後として、この時点では前進接触角を示すものと思われる。

(5) 温度および木材含水率は接触角に著しく影響するので規制する必要がある。本報では 20°C, 気乾材とした。

Table 5 Wettability values of species of wood, expressed by height of capillary rise.

| Species | Wood flour size (mesh) | Degree of porosity (%) | Height of Capillary rise (cm) |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Hinoki (sapwood) | 60~80 | 84.6 | 35.4 |
| | 40~60 | 85.3 | 33.7 |
| | 20~40 | 88.6 | 32.2 |
| Sugi (heartwood) | 60~80 | 84.1 | 32.8 |
| | 40~60 | 85.0 | 31.8 |
| | 20~40 | 85.5 | 29.3 |
| spring wood | 40~60 | 83.3 | 30.5 |
| | summer wood | " | 29.6 |
| Sugi (sapwood) | 60~80 | 84.8 | 38.4 |
| | 40~60 | 85.3 | 37.3 |
| | 20~40 | 86.8 | 33.6 |
| Buna (sapwood) | 60~80 | 85.2 | 19.8 |
| | 40~60 | 86.0 | 16.2 |
| | 20~40 | 86.7 | 15.9 |
| White lauan | 60~80 | 83.0 | 12.2 |
| | 40~60 | 83.4 | 11.7 |
| | 20~40 | 85.3 | 10.2 |
| Red lauan | 60~80 | 79.3 | 11.4 |
| | 40~60 | 80.6 | 10.7 |
| | 20~40 | 81.9 | 9.8 |
| Douglas fir ¹²⁾ | 40~ | — | 27.5 |
| | 20~40 | — | 21.0 |
| Red alder ¹²⁾ | 40~ | — | 28.4 |
| | 20~40 | — | 18.5 |
| Western red cedar ¹²⁾ | 40~ | — | 19.1 |
| | 20~40 | — | 17.5 |
| Bagtican ¹²⁾ | 40~ | — | 12.0 |
| | 20~40 | — | 6.5 |
| Red wood ¹²⁾ | 40~ | — | 20.8 |
| | 20~40 | — | 17.7 |

* at the reading time of 72 hours.

** at the reading time of 48 hours.

(6) 材面の繊維方向では拡張ぬれが与かるため、接触角の測定の方法を規制することが好ましい。本報では材面が縦断面の場合横軸方向から、木口面の場合半径方向から測定することとした。

II. 測定法の適用例

以上のように規制した2方法で、次の4樹種についてそれぞれの湿潤性を検討した。

スギ (*Cryptomeria japonica* D. DON.)

ブナ (*Fagus crenata* BLUME)

ホワイトラワン (*Pentacme contorta* M. et. R.)

レッドラワン (*Shorea negrosensis* FOXW.)

A 毛管上昇法

各樹種について3種類の mesh の木粉を調製、供試し、40~60mesh を用いた場合の経時変化を Fig. 7 に示した。またそれぞれの多孔度、72時間後の毛管上昇高の値を、前述のヒノキの結果および文献値¹²⁾とあわせて Table 5 に示した。Fig. 7 に示すように、樹種によって毛管上昇高経過は著しく相違する。すなわち、スギ、ヒノキは初期の上昇速度が大きく50時間後ではほぼ平衡値に達する。これに反して広葉樹材、とくにホワイトラワン、レッドラワンは初期の上昇速度が小さいが、長時間にわたってより小さくほぼ等しい速度で上昇を継続する。しかも、供試針葉樹材は広葉樹材よりも明らかに湿潤性が高いことを示している (Table 5 参照)。ヒノキについて既述した (Table 1) 粒度と多孔度および上昇高の関係は、これら4樹種についても認められる。スギについて検討した結果、Table 5 に示すように、辺材は心材よりも、心材の早材は晩材よりも湿潤性がやや高い。

Table 6 Wettability values of species of wood, expressed by cosine-contact angle on the planed surfaces

| Species | Tangential | | Radial | | Cross | |
|---------------------------------|--|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | Spring wood | Summer wood | Spring wood | Summer wood | Spring wood | Summer wood |
| Hinoki (sap wood) | 0.944±0.002 | 0.934±0.002 | 0.925±0.002 | | 0.795±0.004 | |
| Sugi (heart wood) | 0.936±0.002 | 0.902±0.003 | 0.858±0.013 | 0.851±0.004 | 0.738±0.017 | 0.627±0.005 |
| White lauan | 0.779±0.005 (0.87 ¹²⁾ *) | | 0.788±0.002 | | 0.523±0.008 | |
| Red lauan | 0.770±0.003 (0.89 ¹²⁾ *) | | 0.768±0.002 | | 0.477±0.008 | |
| Green heart ¹⁵⁾ | 0.549±0.006** | | 0.553±0.004** | | 0.550±0.006** | |
| Douglas fir ¹⁵⁾ | 0.98** | | — | | — | |
| parana pine ²⁰⁾ | 0.70** | | — | | — | |
| European redwood ¹⁵⁾ | 0.93** | | — | | — | |
| English oak ¹⁵⁾ | 0.95** | | — | | — | |
| White oak ¹¹⁾ | 0.640 | | — | | — | |
| Red oak ¹¹⁾ | 0.643 | | — | | — | |
| Aspen ¹¹⁾ | 0.785 | | — | | — | |
| Ekki ¹⁵⁾ | 0.82** | | — | | — | |
| Teak ¹⁵⁾ | 0.85** | | — | | — | |
| Acapu ¹¹⁾ | 0.006 | | — | | — | |
| Tangile ¹²⁾ | 0.58* | | — | | — | |
| Almon ¹²⁾ | 0.85* | | — | | — | |

* microtome cut surface.

** sanded surface.

このように、湿潤性は樹種あるいは同一樹体内の部位により明らかに差が認められるが、この原因としては、個々の木粉内の毛管、木粉の化学成分などが影響しているものと思われる。

B 接触角測定法

手鉋で鉋削仕上げした各供試材面について測定した接触角を文献値¹¹⁾¹²⁾¹⁵⁾²⁰⁾とともに Table 6 に示した。なお、表においてスギ(辺材)およびブナの値が欠けているのは、これらの材面では水滴が測定時間の10秒以内に拡張、浸透が進行し、測角できなかったためである。また、供試4樹種の鋸断面¹¹⁾¹²⁾¹⁵⁾²⁰⁾についての実験値を割愛したが、ヒノキでみられたように全樹種を通じて、鉋削面での水滴の $\cos \theta$ は鋸断面でのそれに比べていずれも大きく、この傾向はとくに木口面で顕著である。供試樹種間の比較では、3断面ともに $\cos \theta$ はヒノキ>スギ(心材)>ホワイトラワン>レッドラワンであり、ヒノキ、スギは南方産材に比べて明らかに大きく、湿潤性が高いことがわかる。また、ヒノキ、スギで示されるように、早材は晩材に比べて $\cos \theta$ は大きい。表に示した値のうち、ヒノキ板目面の早材部(鉋削面)の値が最大(0.944)で、他はいずれも正值である。しかし、表示しなかったが、レッドラワンの板目面(マイターソウで表面仕上げした面)では負値(-0.348)を示した。

C 毛管上昇法と接触角測定法の比較

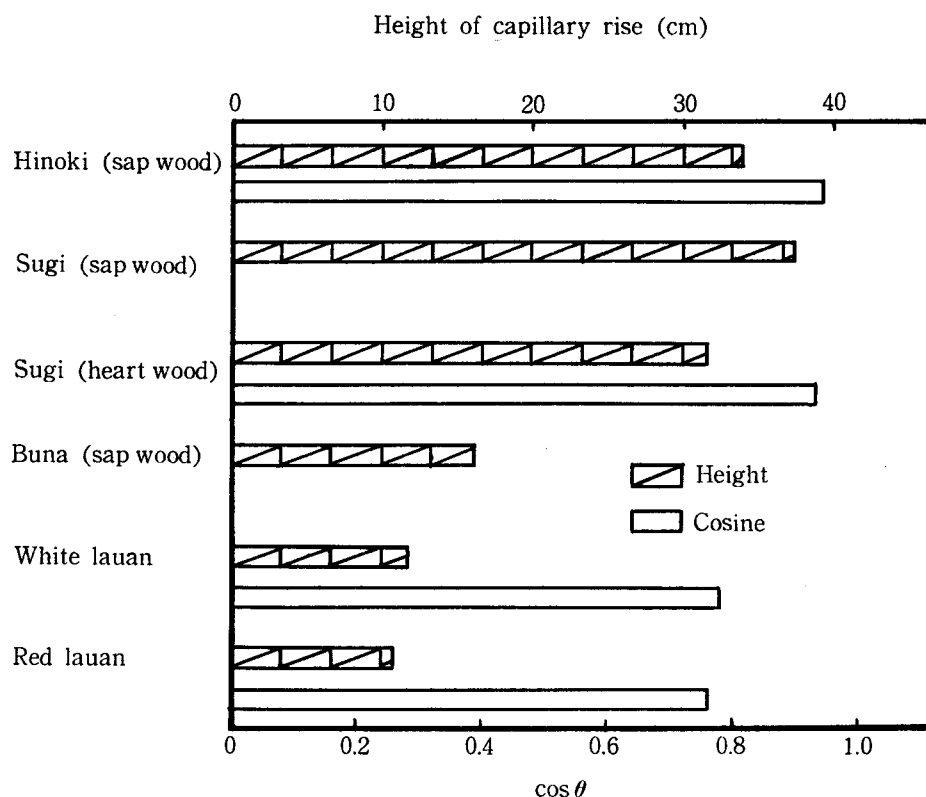


Fig. 8 Relationship between the height of capillary rise at reading time of 72hours and cosine of contact angle on the planed surfaces.

Height of capillary rise; Inside diameter of glass tubes: 0.53 ± 0.03 cm, Wood flour: 40~60mesh, Fill method: b) (see Table 2), Temperature: 20°C

Contact angle; Volume of droplet: 0.003cc, Tangential section

両方法で求めた値を比較してみると、Fig. 8 のようになる。両方法とも、湿潤性はヒノキ>スギ>(ブナ)>ホワイトラワン>レッドラワンで、一致する。なお、毛管上昇法では各樹種とも40~60meshの木粉、ガラス管内径0.5cm、つめ方は既述のb)の方法、測定時間は実験開始後72時間の値であり、接触角測定法では、板目面の鉋削面、水滴(0.003cc)滴下10秒後の接触角を横軸方向からゴニオメーターで測定した値である。

以上の検討結果からそれぞれの方法をまとめてみると次のようになる。

1) 毛管上昇法は、複雑な器具をとくに必要とせず、測定値の読みとりに主観的な要素が入らない。また、測定条件を本報に示したように規制することによって、すべての試料について湿潤性の安定した平均的比較値を得ることができる。

2) 接触角測定法は、ごく短時間に、しかも木材をブロックのまま、したがって木材の構造における方向性(断面の種類)をそのままの状態での湿潤性を、直接接触角を測定することによって決定しうる。

これらの長所を活用して、毛管上昇法を化学的性質—湿潤性の検討に、接触角測定法を材面の性状(断面の種類、平滑度および含水率)—湿潤性の検討に適用することが望ましい。

文 献

- 1) 後藤輝男：季刊接着，1，21(1960)
- 2) 佐々木恒孝：表面，1，73(1963)
- 3) 接着科学委員会編集：接着(理論と応用)，(1965)
- 4) 佐々木恒孝：実験化学講座，7，界面化学(1956)
- 5) 関根幸四郎：表面張力測定法，p.107(1957)
- 6) 山岸祥恭：木材学会誌，2，36(1956)
- 7) J.E. MARIAN & D.A. STUMBO: *Holzforschung*, 16, 168 (1962).
- 8) 堀池清・加藤昭四郎：木材学会誌，5，181(1959)
- 9) 堀池清・加藤昭四郎：木材工業，20，511(1965)
- 10) A.J. STAMM; in "Wood Chemistry" Ed. by L.E. WISE & E.C. J EAHN, Vol. 2. 750 (1952).
- 11) H.A. FREEMAN: *For. Prod. J.* 9, 451 (1959).
- 12) J. BODIG: *For. Prod. J.* 12, 265 (1962).
- 13) 佐道健：第12回日本木材学会大会要旨集，p.3 (1962)
- 14) 堀池清：第14回日本木材学会大会要旨集，p.79 (1964)
- 15) V.R. GRAY: *For. Prod. J.* 12, 452 (1962).
- 16) A. HERCZEG: *For. Prod. J.* 15, 499 (1965).
- 17) HOUWINK & SALOMON: *Adhesion and Adhesives*, Vol.1, p.29 (1965). ELSEVIER Publishing Comp.
- 18) 浅原照三・後藤建一：工化誌，58，864(1955)
- 19) 川崎弘司：応用物理，27，371(1958)
- 20) A.J. STAMM: *Wood and Cellulose Science*, p.499 (1966). Ronald Press Comp. New York.

Résumé

In such processes as adhesion, surface coating, impregnation wettability has a significant meaning. However few studies have been made on the wettability of wood. It is well known that the successful adhesion and surface coating are accomplished with the aid of the wettability of wood which depends on many factors, but this dependence has not been clearly understood yet.

The present paper is concerned with establishing the measurement method of wettability of wood, factors affecting wettability of wood, and differences in wettability among the

species of wood. Wood flours prepared from Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.), Sugi (*Cryptomeria japonica* D. DON.), Buna (*Fagus crenata* BLUME), White lauan (*Pentacme contorta* M. et R.) and Red lauan (*Shorea negrosensis* FOXW.) were used for these experiments, and water was used as a wetting liquid.

I. Factors affecting the wettability of Hinoki are at first investigated by the two method, the capillary rise method and the contact angle method.

a) The capillary rise method: The apparatus consisted of glass tubes about 600mm high with various inside diameters and a screen of 100 mesh at each bottom (Fig. 2). Wood flour was filled uniformly in the glass tubes up to the height of approximately 500mm. The tube was then immersed in water to a depth of 15mm, and the height of capillary rise of water through the wood flour was measured at appropriate intervals. Wettability of the sample is expressed by the height of capillary rise of water after 72 hours in centimeters.

The wettability defined above was affected with many factors except the inside diameter of the glass tubes (Table 1). The height of capillary rise increased with the fineness of wood flour (Table 1). It also depended slightly on the degree of filling wood flour (Table 2). For this reason it was necessary to standardise the size distribution and the degree of filling of wood flour used. An increase in temperature reduces the surface tension of water and consequently increases the height of capillary rise (Table 3).

b) The contact angle method: The contact angle between the solid-liquid interface and liquid-air surface was measured by a goniometer eyepiece (Fig. 3). Both the three section of wood and the direction of the grain affected the wettability (Table 4). It was also found that the contact angle changed with the lapse of time after dropping of water on the surface of wood (Table 6).

II. As for Sugi, there were some differences in wettability between spring and summer wood, and between sap and heart wood. The spring or sap wood was more wettable than summer or heart wood, respectively. These were confirmed by both the capillary rise and the contact angle method (Table 5. 6).

III. The height of capillary rise gave the following order of decreasing in wettability: 1) Sugi (sap wood), 2) Hinoki (sap wood), 3) Sugi (heart wood), 4) Buna (sap wood), 5) White lauan and 6) Red lauan (Fig. 8). The same order was also obtained by the contact angle method applied on the planed surfaces of wood (Fig 8). As a rule conifers are admittedly more wettable than hardwood and tropical woods. In all species examined the wettability of the planed surfaces of wood was higher than that of the sawn surfaces.

IV. It seems that the capillary rise method does not need any complicated apparatus, and that the method gives reproducible values of wettability. But the method can not distinguish the value of one section of wood from that of others, and is a time-consuming method. On the other hand, the contact angle method is a quick and simple method to conduct, although the values obtained indicate a considerable variation and are affected by the time observed.