

全乾スプルー材の誘電特性のCole-Coleプロット*

横山 操**, 則元 京**

Cole-Cole Plots for Dielectric Properties of Absolutely-dried Spruce Wood*

Msao YOKOYAMA**, and Misato NORIMOTO**

(平成9年8月31日受理)

1. はじめに

The dielectric properties in the longitudinal and tangential directions for absolutely dried Sitka spruce (*Picea sitchensis* Carr.) wood were measured at five frequencies (50Hz, 110Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz) and over a temperature range from -150°C to -10°C. From the Cole-Cole plots of the results, the dielectric properties of wood and cell wall over a frequency range from 10^5 Hz to 10^{12} Hz were estimated. The anisotropy of the relaxation due to the orientational polarization of methylol groups was not recognized. The electrical conduction in the absolutely dried wood was considered to be closely related to the orientation of methylol groups.

概 要

シトカスプルー材 (*Picea sitchensis* Carr.) 材の全乾状態における繊維方向および接線方向の誘電特性を、5つの周波数 (50Hz, 110Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz) で、-150°C~-10°Cの温度範囲にわたって測定した。結果のCole-Coleプロットより、木材および細胞壁の誘電特性値を 10^5 ~ 10^{12} Hzにわたって求めた。1級水酸基の配向分極に基づく緩和の異方性は、認められなかった。木材の全乾状態における電気伝導は、1級水酸基の配向に伴うプロトンの移動によるものと推定した。

1. 結 言

全乾状態の木材には、一つの誘電緩和が認められている。その緩和は、20°Cでは約10MHzを中心に、Hz帯からGHz帯の周波数領域にも及んでいる¹⁾。この緩和は、木材の細胞壁を構成する成分のうち、セルロース²⁾、マンナン³⁾およびリグニン⁴⁾には認められるが、キシラン³⁾には認められていない。セルロースでは、誘電損失のピーク値が、結晶化度の増大とともに減少し^{5, 6)}、全ての1級水酸基をトリチル基で置換すると、この緩和は、完全に消失する⁶⁾。リグニンでは、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⁴⁾。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

*本報の一部は、第46回日本木材学会大会 (1996年4月, 熊本)において発表した。

**物性制御分野 (Laboratory of Property Enhancement)

Keywords: dielectric constant, dielectric loss, Cole-Cole plot, conductivity, methylol group, spruce wood.

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、認められない⁴⁾。以上の結果から、この緩和は、細胞壁の非結晶領域に存在する1級水酸基の運動に帰属されている^{14, 3)}。

本研究では、全乾状態の木材の誘電特性を、広い温度範囲で測定し、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、誘電正接および電気伝導率の値を推定した。

2. 実 験

シトカスプルス (*Picea sitchensis* Carr.) の心材を試料に用いた。試料の同一個体の近接部位より、厚さ約5mm (繊維方向および接線方向)、直径約50mmの円板状の誘電特性測定用試料を作製した。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。次いで、試料を3日間風乾し、その後60°Cで24時間、105°Cで24時間乾燥して、全乾状態にした。試料の全乾状態における密度は、0.37g/cm³であった。

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。全乾状態の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。それをP₂O₅を入れた恒温槽中に装着した後、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°C~20°Cの温度範囲において、昇温の過程 (昇温速度: 1°C/min以下) で、50Hz, 110Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHzの周波数における試料の繊維方向および接線方向の容量C (pF) とコンダクタンスG (Ω⁻¹) を測定し、次式を用いて、誘電率ε', 誘電損失ε'', 誘電正接tan δおよび電気伝導率σ (Ω⁻¹cm⁻¹) を算出した。

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \frac{C \cdot t}{0.0885 \cdot A}, \quad \tan \delta = \frac{G}{2\pi \cdot f \cdot C} \times 10^{12} \\ \epsilon'' &= \epsilon' \cdot \tan \delta, \quad \sigma = \frac{C \cdot t}{A} \end{aligned} \quad (1)$$

ここに、t (cm) およびA (cm²) は、試料の厚さおよび面積である。

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。

3. 結果と考察

5つの周波数における全乾状態のシトカスプルス材の繊維方向における誘電率ε', 誘電損失ε'', 誘電正接tan δおよび電気伝導率の対数log σと温度の関係を、それぞれFig. 1の(a)~(d)に示す。いずれの周波数においても、測定温度範囲に、ε''に1つのピークが認められ、その近辺でε'の急激な変化が認められた。ε''と同様、tan δおよびlog σにも1つのピークが認められた。ε'', tan δおよびlog σ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、細胞壁の非結晶領域に存在する1級水酸基の配向分極に基づくものである。log σの値は、いずれの温度でも、周波数の増大とともに大きな値を示した。

Coleらは、一定の温度で測定した種々の周波数におけるε'とε''の組について、ε''を縦軸に、ε'を横軸に目盛った時、その軌跡が円弧を描くことを示した⁷⁾。この関係は、Cole-Coleの円弧則と呼ばれ、次式で表される。

$$\epsilon^* - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{\beta}} \quad (2)$$

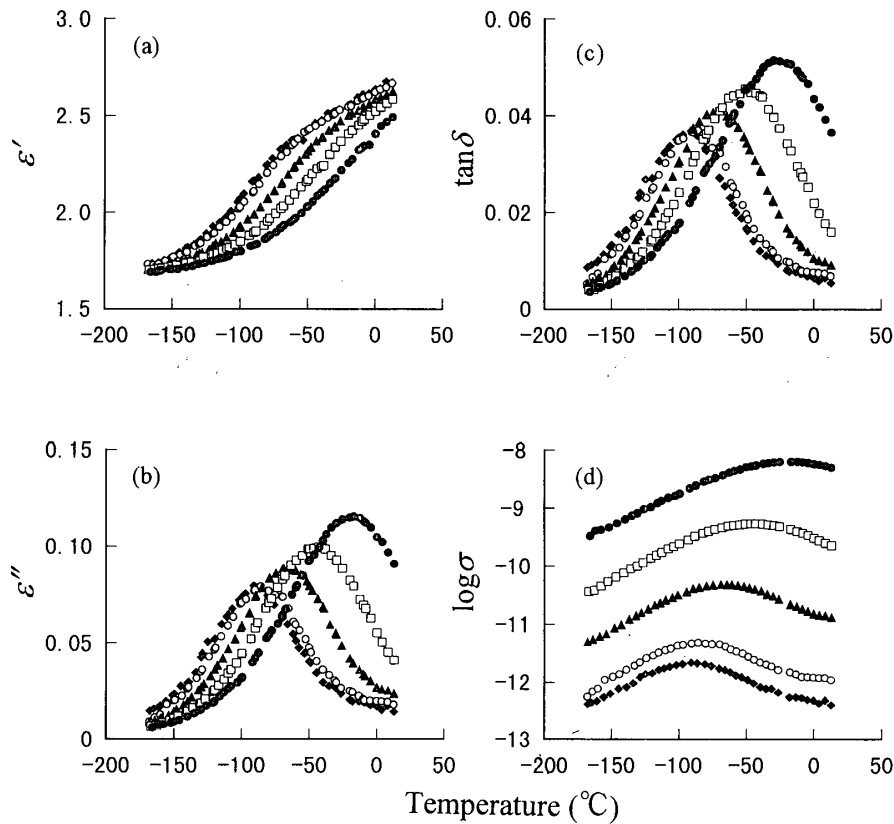


Fig. 1 Relationships between dielectric properties of spruce wood in L-direction and temperature. (a) dielectric constant ϵ' , (b) dielectric loss ϵ'' , (c) loss tangent $\tan \delta$, (d) logarithm of conductivity $\log \sigma$.
Legend : ◆ : 50Hz, ○ : 110Hz, ▲ : 1kHz, □ : 10kHz, ● : 100kHz

ϵ_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、 ϵ_0 は、静的誘電率と考えてよい。ただし、 ϵ_0 には、木材に微量に含まれる不純物イオンの伝導に関するものは、含まれていない。 ϵ_∞ は、緩和が消失する最大の周波数における誘電率を表す。 ϵ_∞ 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^{13} Hz 付近における誘電率である。 ϵ^* 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。 ω (radian/sec) は、角周波数で、周波数を f (Hz) とすると、 $\omega = 2\pi f$ である。 τ_0 (sec) は、平均緩和時間を表す。 β ($0 \leq \beta \leq 1$) 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の緩和時間が等しい時、 $\beta = 1$ となり、 $\epsilon' - \epsilon''$ の軌跡は、半円を描く。緩和時間に分布があり、その幅が広いほど β は小さい値となり、 $\epsilon' - \epsilon''$ の軌跡は、円の劣弧を示す。

本実験では、昇温過程で5つの周波数の測定を順次行ったため、各温度での5つの周波数の値は、得られていない。そこで、 $-10^\circ\text{C} \sim -160^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 ϵ' と ϵ'' 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、 10°C 毎の ϵ' と ϵ'' 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°C 毎に Cole-Cole プロットを行った。その結果を Fig. 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、高温領域において、1級水酸基の配向とは

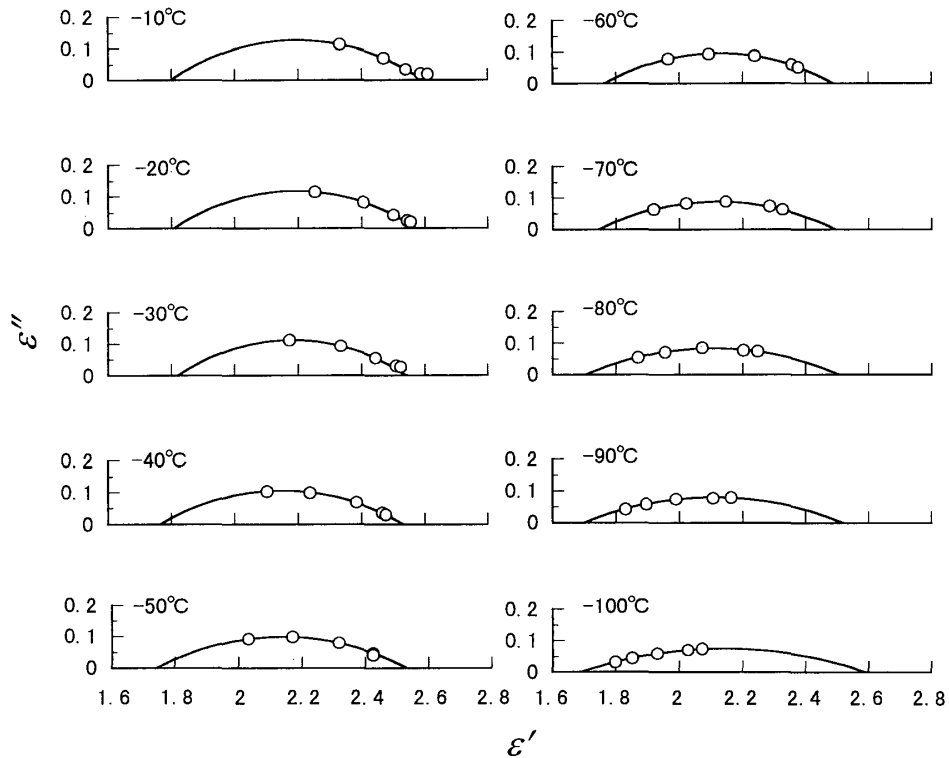


Fig. 2 Cole-Cole plots of spruce wood in L-direction.

別の誘電損失が観察される。その領域で、 $\log \epsilon'' - \log f$ の関係は、勾配-1の直線となり、 σ が周波数に依存しないこと、抽出処理を行うと、その程度に応じて ϵ'' の値が減少することから、これは、木材に含まれる不純物荷電体の伝導に基づく誘電損失と考えられている。本研究では、あらかじめ抽出処理を行って、含まれる不純物イオンの除去を行ったが、短時間の抽出では完全な除去はできず、そのため、低周波数で温度が高い領域で、不純物イオンの伝導に基づく誘電損失が若干現れ、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、 ϵ_0 、 ϵ_∞ 、 $(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ 、 τ_0 および β を求め、それらの値と温度の関係を図3の(a)~(c)に示す。(a)に示すように、 ϵ_0 、 ϵ_∞ 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。 ϵ_∞ は、変位分極のみが寄与する周波数での誘電率であるから、 $-160^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 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。細胞壁を構成する成分分子の主鎖の運動が凍結されている温度領域では、1級水酸基の配向は、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1級水酸基の数は変化しないと考えるので、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、 $\log \tau_0$ は、温度の上昇とともに、 -50°C までは曲線的に、それ以上の温度では直線的に著しく小さくなった。 τ_0 は、 -100°C で $1.27 \times 10^{-7}\text{sec}$ 、 -10°C で $3.05 \times 10^{-7}\text{sec}$ であった。このことは、各1級水酸基の双極子が、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。 β 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

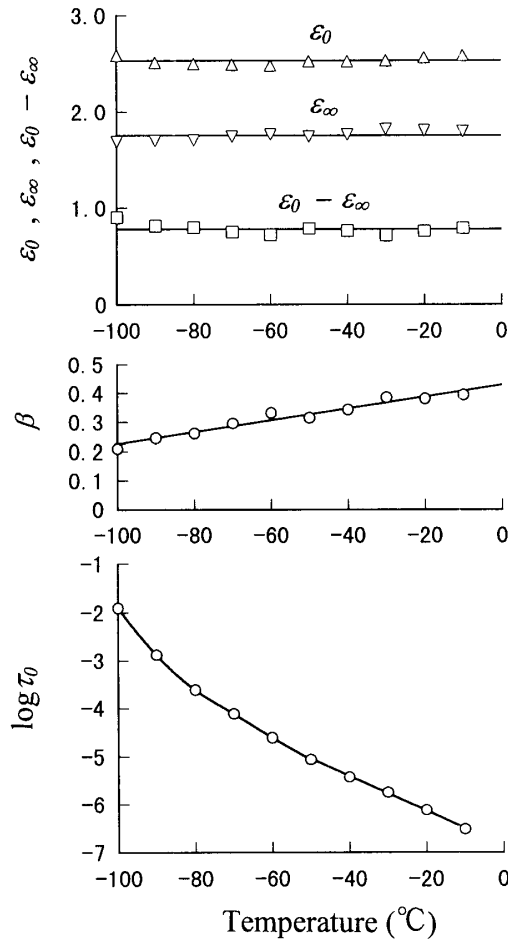


Fig. 3 Relationships between parameters of eq. (2) and temperature for spruce wood in L-direction.

間の分布も、狭くなって行くためである。しかし、たとえば、 -80°C で0.26、 -10°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時、木材から単離したMWLとセルロースの ϵ'' 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^{3, 4, 8)}。したがって、同じ1級水酸基でも、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1級水酸基の緩和時間は、広い分布を示す。綿セルロースでは、 β の値は、たとえば、 -80°C で0.32、 -10°C で0.54の値を示し²⁾、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。

(2) 式から、 ϵ' および ϵ'' をそれぞれ周波数 f の関数で表すと、次式のようになる。

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \frac{1 + (\omega \tau_0)^{\beta} \cdot \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{1 + (\omega \tau_0)^{2\beta} + 2 \cdot (\omega \tau_0)^{\beta} \cdot \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \\ \epsilon'' &= (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \cdot \frac{(\omega \tau_0)^{\beta} \cdot \sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{1 + (\omega \tau_0)^{2\beta} + (\omega \tau_0)^{\beta} \cdot \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \end{aligned} \quad (3)$$

これらの式に Cole-Cole プロットより求めた値を代入して得られた $20^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ における ϵ' , ϵ'' , $\tan \delta$ および $\log \sigma$ と $\log f$ の関係を, Fig. 4 の (a) ~ (d) に示す。 0°C と 20°C の計算に用いた τ_0 および β の値

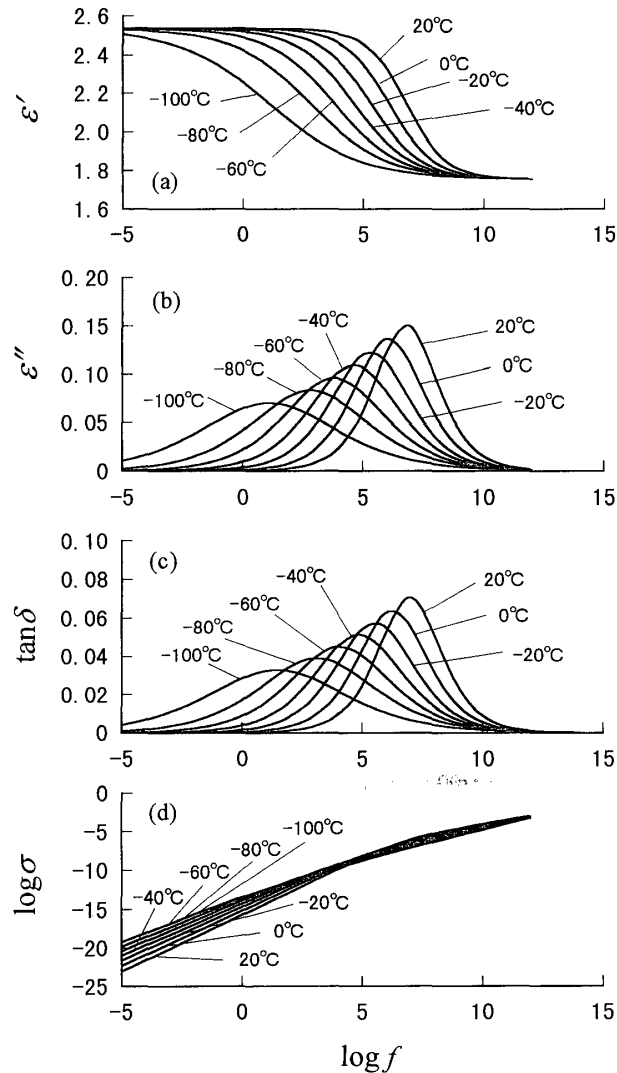


Fig. 4 Relationships between dielectric properties estimated from Cole-Cole plots for spruce wood in L-direction and frequency.

は, $\log \tau_0$ および β と温度の関係を $-50^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲で直線で近似し, 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。 ϵ' は, -100°C では, 周波数の対数で10以上の領域に渡って変化しているが, 20°C では, 対数で5の領域で変化する。それに対応して, ϵ'' 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する, ピークとなる周波数が高い周波数領域に移動していく。 $\log \sigma$ は, 周波数とともに増大していくが, 温度依存性は少ない。

全乾状態の木材の繊維方向では, ϵ' および ϵ'' と比重 γ の関係についての実験結果は^{9, 10)}, 木材の誘電特性が木材が細胞壁と空気の2層並列モデルで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 ϵ_w' , 誘電損失 ϵ_w'' , 誘電正接 $\tan \delta_w$ および電気伝導率 σ_w は, 試料の比重を γ , 細胞壁のそれを γ_w とすると, それぞれ次式で求められる。

$$\begin{aligned} \epsilon_w' &= \frac{\gamma_w}{\gamma} \cdot (\epsilon' - 1) + 1, \quad \epsilon_w'' = \frac{\gamma_w}{\gamma} \cdot \epsilon'' \\ \tan \delta &= \frac{\epsilon_w''}{\epsilon_w'}, \quad \sigma_w = \frac{\gamma_w}{\gamma} \cdot \sigma \end{aligned} \quad (4)$$

γ_w と γ をそれぞれ 1.45 と 0.37 として, 式 (2)~(4) を用いて, 温度 20°C, 周波数 $10^3 \sim 10^{12}$ Hz における ϵ_w' , ϵ_w'' , $\tan \delta_w$ および $\log \sigma_w$ の値を推定した。結果を Fig. 5 の (a)~(d) に示す。 $\tan \delta_w$ は, 10MHz より若

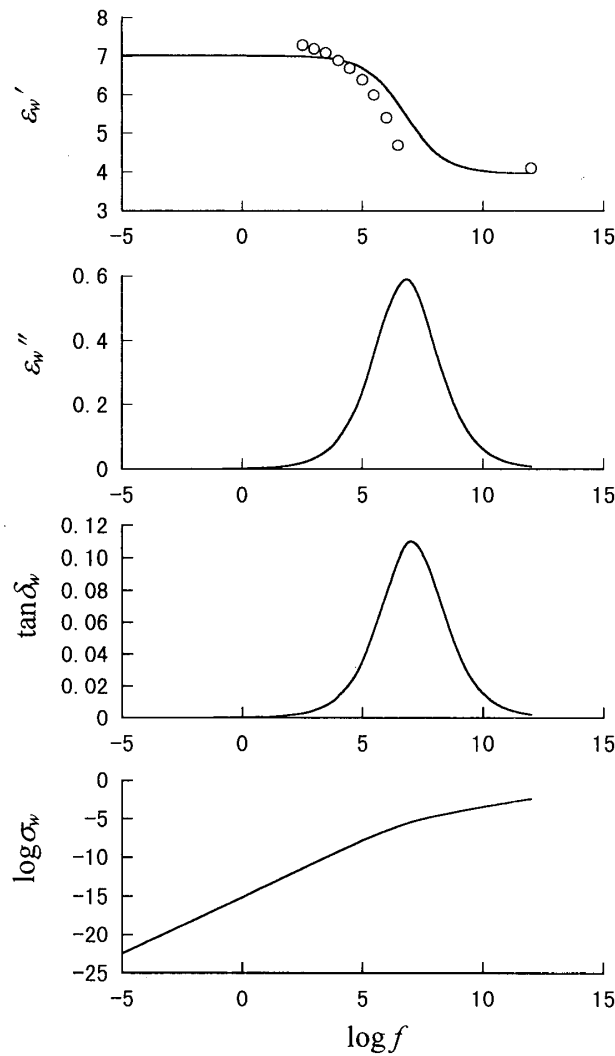


Fig. 5 Relationships between dielectric properties at 20°C for wood cell wall in L-direction and frequency. Open circles in (a) are experimental values of cotton in fiber direction⁽²⁾.

干高い周波数においてピークを示す。Trappらは, 全乾状態のFichte材の接線方向の $\tan \delta$ が, 20°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¹⁾。Ishidaらは, 綿の繊維軸方向の誘電特性を, 温度-68°C~13°C, 周波数500Hz~3MHzの範囲で測定している²⁾。20°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Fig. 5の(a)に白丸で示している。木材に比べ、綿の1級水酸基の緩和時間の分布が狭いために、 $10^3 \sim 10^7$ Hzの領域での綿の ϵ' 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 ϵ_∞ は3.96、したがって屈折率 n は1.99、静的誘電率 ϵ_0 は7.02、1級水酸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°Cにおける綿の ϵ_0 、 ϵ_∞ および($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$)は、それぞれ4.0、7.0および3.0であり、木材細胞壁の値とほぼ等しかった。 $\log \sigma_0$ は、周波数の減少とともに、 $10^{12} \sim 10^7$ Hzではゆるやかに、 10^7 Hz以下ではほぼ直線的に大きく減少した。直流で測定された全乾状態の木材の電気伝導率から、細胞壁のそれを推定すると、 $10^{-17} \sim 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度であるので^{16, 17)}、イオン伝導がある場合には、低周波数～極低周波数領域で、一定の直流伝導率に漸近していくものと思われる。 σ は、 ϵ'' と f の積に比例する。したがって、各 f における σ の値は、 ϵ'' によって決まる。全乾状態における木材の誘電損失は、細胞壁の非結晶領域に存在する1級水酸基の配向に伴って生じるため、電気伝導は、これに関連して起こるものと推察される。すなわち、非結晶領域においても、1級水酸基は、隣接分子との間に水素結合を形成しているものと考えられる。水素結合の切断によって、1級水酸基の酸素原子は、C-C回りの回転によって別のポテンシャルの安定な平衡位置に移動し、周囲の分子との間に新たに水素結合を形成するものと考えられる。電場の作用によって、1級水酸基の双極子が電場の方向に配向するような平衡位置に酸素原子が存在する確率が増えるために、分極が生じ、それに関係する緩和が生じる。一方、2級水酸基では、主鎖の運動が凍結されている温度領域では、酸素原子の移動が不可能で、配向分極による緩和は生じない。電気伝導が起こるためには、電荷の移動が必要であるが、1級水酸基の配向に伴って、水素結合を通じ電荷の担体であるプロトンの移動が生じるものと思われる。しかし、含水率が高くなると、木材に含まれている不純物の解離度と移動度が増し、解離したイオンの移動が、水酸基を通じて生じるものと考えられている¹⁸⁾。

Fig. 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_0 ($2\pi f_0 = 1/\tau_0$)の

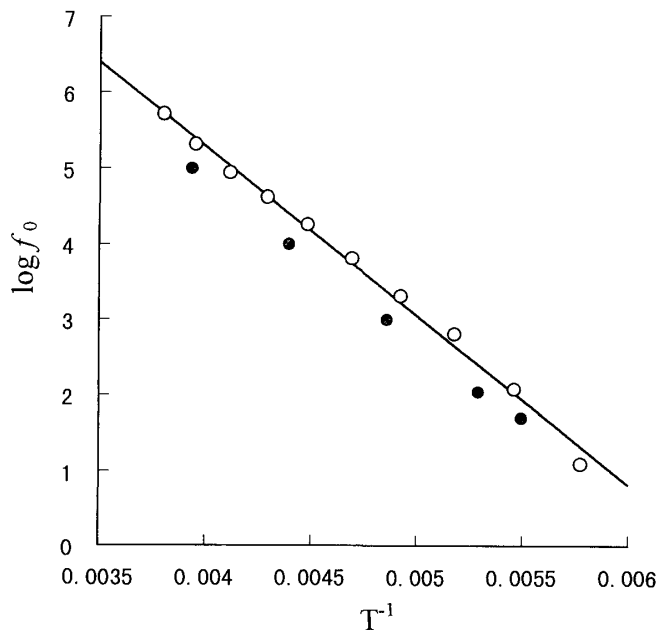


Fig. 6 Relationships between logarithm of frequency at dielectric loss maximum ($\log f_0$) and reciprocal of absolute temperature (T^{-1}) for spruce wood in L-direction.
Legend : ○ : obtained from Cole-Cole plots, ● : obtained from ϵ'' temperature curves at constant frequencies.

対数 $\log f_0$ と絶対温度の逆数 T^{-1} の関係を白丸で示す。また、Fig. 1(b)図の ϵ'' -温度曲線で ϵ'' がピークを示す所の温度より求めた関係を同図に比較のため黒丸で示している。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¹¹⁾、 τ_0 の逆数を速度定数と見なすと、 $\log f_0 - T^{-1}$ 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 ΔE は、 $2.303Rm$ によって求められる。Cole-Coleプロットより得られた $\log f_0$ 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 ΔE は、 9.8 kcal/mol であった。以前に、種々の温度で測定した $\epsilon'' - \log f$ 曲線のピーク周波数から求めた全乾状態のスギ材、ホオノキ材およびケヤキ材の繊維方向の ΔE は、それぞれ 9.6 kcal/mol 、 $8.5 \sim 10.2 \text{ kcal/mol}$ および 9.6 kcal/mol であったが、全てほぼ等しい値が得られている⁹⁾。一方、形式的に ϵ'' -温度曲線から得られた黒丸から ΔE を求めてみると、 9.7 kcal/mol となり、ほぼ等しい値が得られた。木材の動的粘弾性の測定においても、一致する温度、周波数位置に力学緩和が認められ、その ΔE は、 9.8 kcal/mol である。この緩和は、セルロースにも認められるが、キシランやトリチルセルロースには認められないことから¹⁵⁾、1級水酸基の運動に帰属されている^{12, 15)}。

木材の1級水酸基の緩和について、繊維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。Fig. 7の(a)~(d)に、50Hzにおける繊維方向と接線方向の ϵ' 、 ϵ'' 、 $\tan \delta$ および

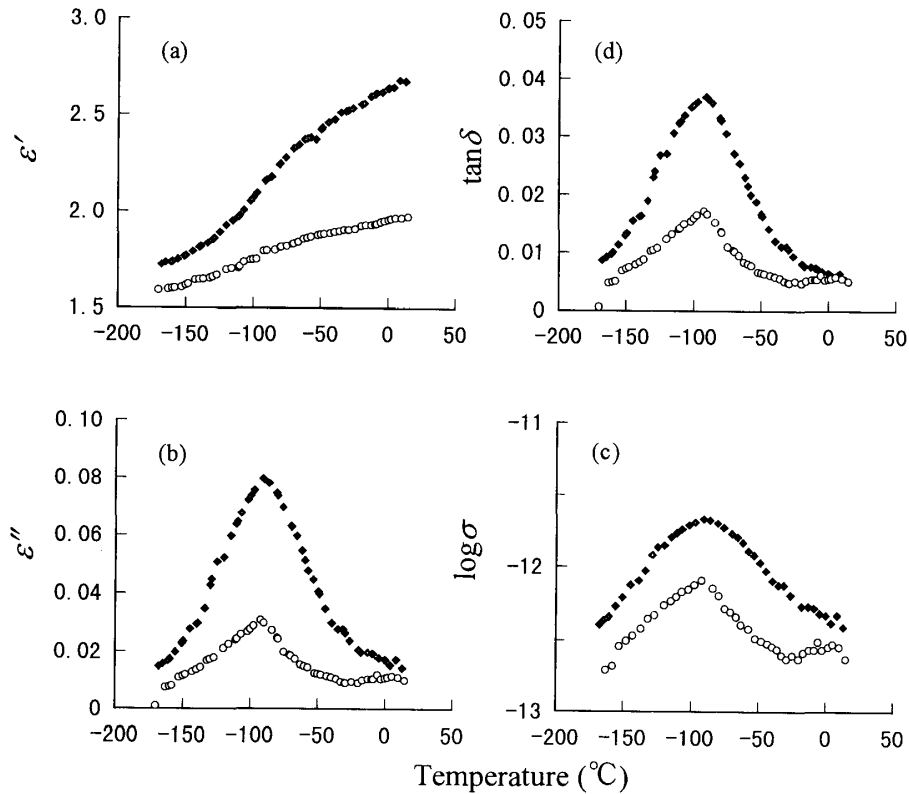


Fig. 7 Relationships between dielectric properties at 50Hz for spruce wood in L-direction and T-direction.

Legend : \blacklozenge : L-direction, \circ : T-direction.

$\log \sigma$ 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、 ϵ' 、 ϵ'' 、 $\tan \delta$ および $\log \sigma$ の値は、接線方向に比べ繊維方向で大きい。また、 ϵ'' 、 $\tan \delta$ および $\log \sigma$ のピークの温度位置は、両者で一致している。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¹²⁾。接線方向における ϵ' および ϵ'' と γ 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、細胞の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めれば、細胞壁の値を推定することは可能であるが¹²⁾、それらの量を決定していないので、接線方向については、細胞壁の値は、算出していない。

繊維方向について行ったように、 $-100^{\circ}\text{C}\sim-10^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、5つの周波数における 10°C 毎の ϵ' および ϵ'' を求め、Cole-Coleプロットを行った。 -20°C および -10°C 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、 $-100^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ の結果をFig. 8

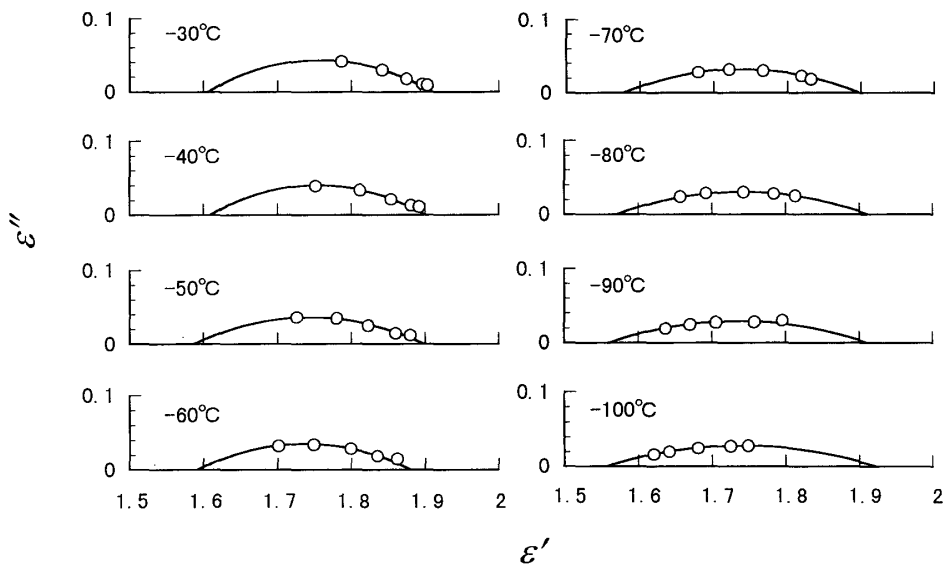


Fig. 8 Cole-Cole plots of spruce wood in T-direction.

に示す。Cole-Coleプロットより求めた ϵ_0 、 ϵ_{∞} 、 $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ 、 τ_0 および β と温度の関係をFig. 9の(a)~(d)に示す。繊維方向の結果と同様、 ϵ_0 、 ϵ_{∞} 、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。 β と温度の関係は、直線で表され、繊維方向の結果とほとんど一致した。 $\log \tau_0$ と温度の関係では、同じ温度で比べると、 $\log \tau_0$ の値は、繊維方向より若干小さかったが、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、1級水酸基の緩和には、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、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ における τ_0 および β を求め、式(3)および(4)を用いて、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 20°C 毎の温度について、 $10^5\sim 10^{12}$ Hzの周波数範囲における ϵ' 、 ϵ'' 、 $\tan \delta$ および $\log \sigma$ を推定した。その結果をFig. 10の(a)~(d)に示す。

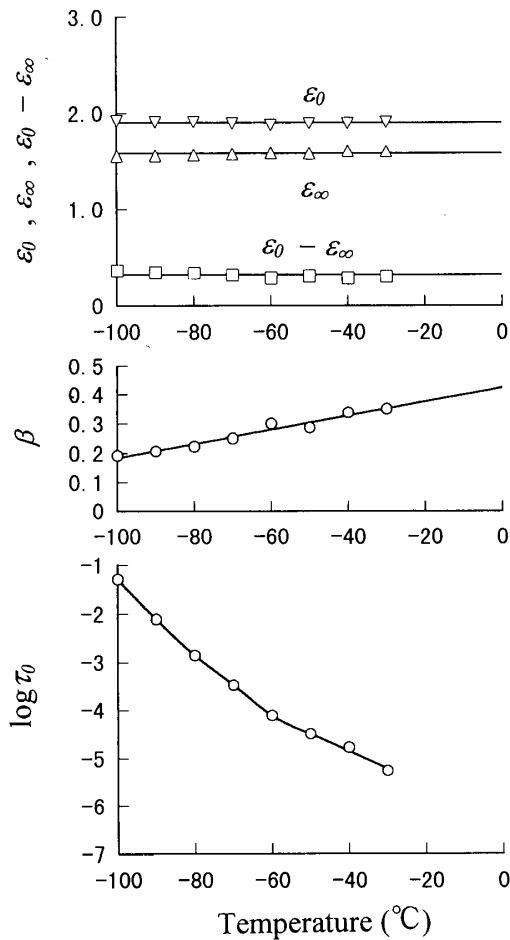


Fig. 9 Relationships between parameters of eq. (2) and temperature for spruce wood in T-direction.

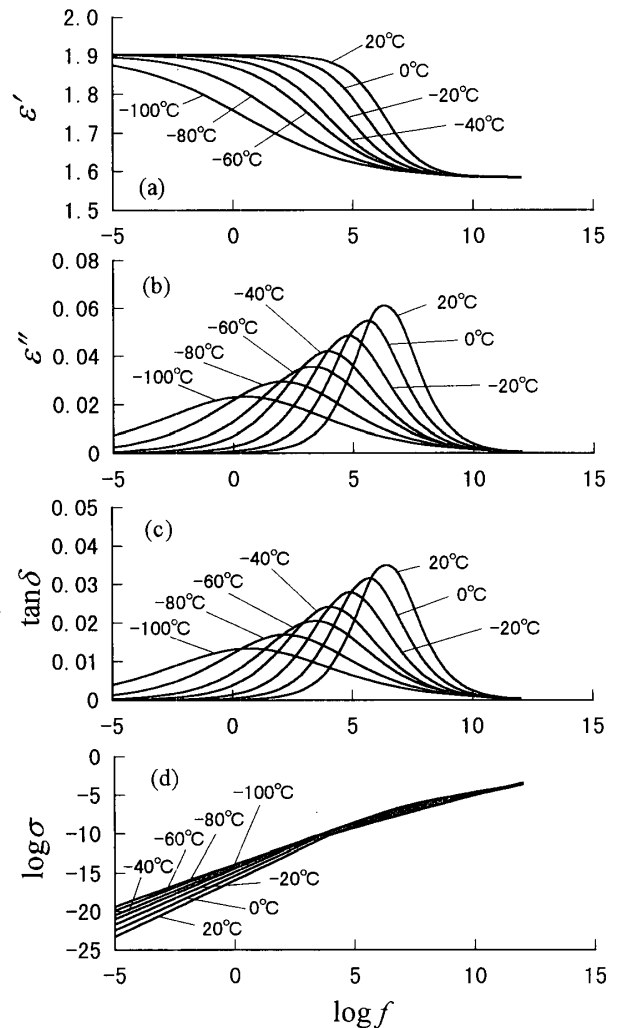


Fig. 10 Relationships between dielectric properties estimated from Cole-Cole plots for spruce wood in T-direction and frequency.

4. 結 論

全乾状態のシトカスプルース材の繊維方向および接線方向の誘電率 ϵ' 、誘電損失 ϵ'' 、誘電正接 $\tan \delta$ および電気伝導率 σ を、周波数50Hz、110Hz、1kHz、10kHz、100kHz、温度 $-150^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定し、以下の結果を得た。

(1) 測定結果は、Cole-Coleの円弧則によく適合した。円弧則より求めた 10^{12}Hz 近辺の誘電率 ϵ_{∞} および静的誘電率 ϵ_0 は、温度に依存せず、繊維方向で1.75および2.54、接線方向で1.58および1.90であった。1級水酸基の配向分極に基づく緩和の強度 $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ は、繊維方向で0.78、接線方向で0.32であった。緩和時間の分布を示す定数 β は、温度とともに増大したが、小さな値を示した。また、繊維方向と接線方向で、1級水酸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、 $10^5 \sim 10^{12}\text{Hz}$ の周波数の領域にわた

って、繊維方向および接線方向の ϵ' 、 ϵ'' 、 $\tan \delta$ および $\log \sigma$ の値を推定した。また、繊維方向について、20°Cにおける細胞壁のそれらの値を推定した。

(3) $\log \sigma$ は、周波数の減少とともに、 $10^{12} \sim 10^7$ Hzではゆるやかに、 10^7 Hz以下ではほぼ直線的に大きく減少した。 σ は ϵ'' と周波数の積に比例し、 ϵ'' には細胞壁の非結晶領域に存在する1級水酸基の配向が寄与しているため、全乾状態における木材における電気伝導には、1級水酸基の配向が関与していると考えられた。

引用文献

- 1) W. TRAPP und L. PUNGS : *Holzforsch.*, **10**, 144-150 (1956)
- 2) Y. ISHIDA, M. YOSHINO and M. TAKAYANAGI : *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 227-235 (1959)
- 3) M. NORIMOTO, *Wood Research*, No. 59 / 60, 106-152 (1976)
- 4) 則元 京, 中坪文明, 山田 正 : *材料*, **22**, 937-942 (1973)
- 5) M. Norimoto and T. Yamada, *Wood Research*, No. 54, 19-30 (1973)
- 6) I. HAGIWARA, N. SHIRAISHI, T. YOKOTA, M. NORIMOTO and Y. HAYASHI : *J. Wood Chem. Techn.*, **1**, 93-109 (1981)
- 7) K. S. COLE and R. H. COLE : *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351 (1941)
- 8) 則元 京, 山田 正 : *木材学誌*, **23**, 99-106 (1977)
- 9) C. SKAAR : *New York State College of Forestry at Syracuse Univ. Tech. Pub.*, No. 68, 1-36 (1948)
- 10) M. NORIMOTO and T. YAMADA : *Mokuzai Gakkaishi*, **16**, 364-369 (1970)
- 11) W. KAUFMANN : *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 12-44 (1942)
- 12) 小幡谷英一, 横山 操, 則元 京 : *木材学誌*, **42**, 243-249 (1996)
- 13) M. NORIMOTO, S. HAYASHI and T. YAMADA : *Holzforsch.*, **32**, 167-172 (1978)
- 14) G. P. MIKAILOV, G. P. ARTHYUKHOV and A. I. SHEVELEV : *Polym. Sci. USSR*, **8**, 628-640 (1969)
- 15) 木村 実, 臼田誠人, 門屋 卓 : *繊維学会誌*, **30**, T221-227 (1974)
- 16) J. D. CLARK and J. W. WILLIAMS : *J. Phys. Chem.*, **37**, 119-131 (1933)
- 17) A. VENKATESWARAN : *Wood Sci.*, **5**, 60-62 (1972)
- 18) R. T. LIN : *Forest Prod. J.*, **15**, 506-514 (1965)