

# 木材中の水の拡散に関する研究

1965

横田 徳郎

# 木材中の水の拡散に関する研究

1965

横 田 徳 郎

# 目 次

緒 言	1
第 1 章 既往の研究	3
1.1 概 説	3
1.2 高分子材料中の拡散	4
1.2.1 高分子材料中の拡散の特徴	4
a 高分子材料中の低分子の拡散	4
b 相互拡散係数と固有拡散係数	7
c 高分子材料中の拡散と低分子材料中のそれとの比較	9
1.2.2 高分子材料中の拡散に関連する要因	15
a 濃 度	15
b 温 度	22
c 応 力	26
d その他	26
1.3 木材中の水の拡散	27
1.3.1 木材細胞膜中の水の拡散	27
1.3.2 木材中の水の拡散	30
第 2 章 木材細胞膜中における水の拡散	39
2.1 概 説	39
2.2 実験方法	40
2.2.1 試 料	40
2.2.2 パラフィンによる細胞内腔の充填	40
2.2.3 吸湿、脱湿速度の測定	41
2.2.4 拡散係数の算定	42
2.3 吸湿過程の拡散に関連する要因	47
2.3.1 樹 種	47
2.3.2 方 向	51

2.3.3	水分濃度	54
2.3.4	温度その他	62
2.4	脱湿過程の拡散に関連する要因	68
2.4.1	樹種	68
2.4.2	方向	70
2.4.3	水分濃度	71
2.4.4	その他	75
2.5	吸湿過程の拡散と脱湿過程のそれとの比較	77
2.6	拡散係数の応用	79
2.6.1	水分分布の算定	79
2.6.2	吸湿, 脱湿曲線の算定	85
第3章	木材中の水分拡散	89
3.1	概説	89
3.2	実験方法	89
3.3	吸湿過程の拡散	94
3.4	脱湿過程の拡散	100
3.5	吸湿, 脱湿の比較	109
3.6	拡散係数の解析	113
第4章	木材細胞膜中の水の拡散と木材中のそれとの比較	123
4.1	吸湿過程	124
4.2	脱湿過程	126
4.3	水分濃度との関係	128
総括		131
結言		133
引用および参考文献		138

木材は有史以来、われわれの生活にとつて欠くことのできない必需品である。近年合成樹脂，セメント，鉄鋼，窯業製品，硝子などの化学工業製品が進出し，木材利用の分野を侵蝕しつつあるとはいえ，木材もまた過去の素朴な利用方法から脱皮して，合板，集成材，ファイバーボード，パーティクルボードなどの新しい工業製品の原料として，ますます利用の道が拡大されつつある。

木材はいうまでもなく，樹木という生物体が作り上げたもので，われわれはその木質部から大部分の水が蒸発し去つた残りを利用する。木材はその発生以来水とはきわめて深い関係にあり，木材あるいはその成分の性質は含水率によつて影響を受けることが多い。したがつて木材を利用するに当つては，乾燥，調湿などの操作によつて含水率を調節する必要を生ずる。また木材は大気中の湿度に応じて含水率に変化を生ずる。これら吸湿，脱湿，乾燥，調湿など一連の過程においては，木材内部で水分の移動が起つており，その速度は木材の利用上重要な意義をもつている。

木材中の水分の移動，とくに繊維飽和点以下の水分の移動は一般に拡散現象とみなされ，過去においても多くの研究が行なわれた。しかしながら，単一種類の分子の集合からなる化学的に純粋な物質とは異なり，遙かに複雑な組成と構造をもつ木材においては，比較的簡単と思われる湿氣的水分の移動についてすら，明快な統一的法則が見出されておらず，樹種，部位，含水率，比重による拡散係数の相違に，満足を説明を与えることができない。この点を解決しようとする努力はすでに30年の歴史をもつている。本研究の目的もこの流れに沿つており，木材中の湿氣的水分の拡散機構に対する理解を一步でも進めようとするものである。

木材は周知のようにセルロース，ヘミセルロース，リグニンなどの高分子化合物で構成される細胞膜と，細胞内腔，膜孔などの毛細管とみなされる空孔とから形成されている。木材中における水の拡散は，細胞膜中におけるものと，空孔中におけるものとに2大別して考えなければならない。細胞膜中

における水の拡散は，最近多くの研究が行なわれつゝある高分子材料中の低分子物質の拡散と類似する点が多い。そこで本論文においては，まず第1章で高分子材料中における拡散，木材および細胞膜中の拡散に関する過去の研究を概観し，ついで第2章において，本論文の主体をなす細胞膜中の水の拡散について述べ，第3，第4章においては，これと木材中における拡散との関連および比較について論ずる。

本研究の遂行に当つては，農林省林業試験場元林産化学部長故安倍慎氏，前林産化学部長田窪健次郎博士，現林産化学部長米沢保正博士，前木材部長小倉武夫博士，京都大学農学部教授中戸莞二博士，同木材研究所教授満久崇磨博士，同資島恒夫博士，同農学部助教授原田浩博士，米国 North Carolina State College 教授 A. J. Stamm 博士，米国林産研究所 H. Tarlow 博士にはそれぞれ御懇篤な御指導または有益な御助言をいただいた。さらに林業試験場木材部工作室の方々には試料の作成について一方ならぬ御尽力をわずらわし，また林産化学部員後藤君子嬢，同元部員横尾栄子夫人，ならびに同部高分子化学研究室，セルロース研究室の方々には終始実験に協力していただいた。これらの方々に対してこゝに衷心より御礼を申し上げる次第である。

# 第 1 章 既 往 の 研 究

## 1. 1 概 説

繊維飽和点以下の水分が木材中を移動する現象は多くの研究者によつて拡散によるものと考えられてきた。この拡散は木材の実質部分である細胞膜中におけるものと、細胞内腔—膜孔系を満す空気中におけるものから成り立っている。したがつて、木材中における水の拡散を理解するためには、水+空気系、すなわち低分子系の拡散と、水+細胞膜実質系、すなわち高分子系の拡散の双方の知識を必要とする。

1855年 Fick<sup>48)</sup> は熱伝導の数式<sup>50)</sup>を拡散に応用して、はじめてこれに数学的な基礎を与えた。その後 Einstein<sup>47)</sup>、Eyring<sup>55)</sup>の理論的研究、液体中の拡散に関する多数の測定、実験法の改良が行なわれた。<sup>120)</sup>

他方、高分子中における拡散の研究は、Graham の透析実験に始まり (1854年)、そののちは主として、天然高分子に対する透過現象、あるいは溶液中におけるコロイドの拡散が研究の対象とされた。やがて第2次大戦後、合成高分子の目覚ましい発展に伴つて、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、各種セルロース誘導体中における拡散が研究された。そのうちでも特に Crank とその一派の人々は、いろいろの境界条件の下に拡散方程式の解を求める数学的方法を考察し、これによつて従来非常に困難とされた濃度依存性の拡散係数の測定が容易になつた。のみならず Crank らは、膨潤性高分子中における拡散係数の定義についても理論的根拠を与え、固有拡散係数 (Intrinsic diffusion coefficient) の算定を通じて、測定値の比較に多大の便宜を与えた。1940年代の後半より約10カ年にわたる彼等の業績は Crank の名著 "Mathematics of diffusion" <sup>44)</sup> にまとめられている。

さて木材中における水の拡散の研究は、一般高分子材料の特性が明らかにされていなかつた初期の頃は、低分子系の拡散と同様の概念で研究が進められた。しかし次第に木材中の拡散が低分子系のそれと異なることが知られるようになり、それと同時に、細胞膜実質を構成する高分子中の水の拡散挙動

を把握する必要が痛感されるに到つた。そこで以下に、高分子材料中における拡散の特徴と今日までの成果の概要を述べ、次に細胞膜中の拡散に関する従来の諸研究にふれ、最後に木材中の水の拡散に関する既往の成果を概観する。

## 1. 2 高分子材料中の拡散

### 1. 2. 1 高分子材料中の拡散の特徴

#### a 高分子材料中の低分子の拡散

固体高分子内における拡散、特に低分子化合物の拡散に関しては、実用上の見地（たとえば透過速度、膨潤速度）からかなり多くの研究が行なわれてきた。しかしその多くは現象論的なもので、物性論的にはなお未解決の問題が少くない。

高分子材料の構造的特性のために、拡散係数（略号  $D$ ）は種々の因子に依存性を示す。そのうち最も著しいものは濃度（略号  $C$ ）に対する依存性である。したがって、拡散係数の実測にあたって用いられる拡散方程式も低分子系のそれとは異つたもので、それぞれの場合に応じていろいろの考案がなされてきた。そこで次にまず、拡散の基本方程式である Fick の第 1, 第 2 法則について述べ、さらに濃度依存性の拡散係数の求め方について主要な方法を概説する。

拡散とは random な分子運動の結果、物質が系のある部分から他の部分へ移動する過程をいうものである。等方性媒質中における拡散の数学的理論の基礎は次の仮定の上に立っている。すなわち次式に示すように、ある断面の単位面積を通る拡散物質の移動速度  $F$  ( $g/cm^2 \cdot sec$ ) は、断面に対して垂直に測られた濃度傾斜に比例する。

$$F = -D \partial C / \partial x \quad (1.1)$$

上式中の  $C$  は拡散物質の濃度 ( $g/cm^3$ )、 $x$  は断面に対して垂直に測られた空間座標 ( $cm$ )、 $D$  は拡散係数でその次元は  $cm^2/sec$  となる。さらにまた、等方性媒質中において  $x$  方向にのみ濃度傾斜が存在して拡散が行なわ



れる場合の基本微分方程式は (1.1) 式から容易に誘導され次式をうる。<sup>44)</sup>

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

(1.1) 式および (1.2) 式はそれぞれ Fick の第 1 および第 2 法則と呼ばれて、今日拡散研究の基礎とされており、拡散係数  $D$  を求めるには、この式、またはこの式から誘導された式の解が用いられている。

さて気体系、稀薄溶液系の拡散においては、拡散係数は一定温度の下ではほぼ一定の値を示すが、高分子系においては、濃度、応力、膨潤性、時間などによつて変化を生ずる。なかでも、濃度に対する拡散係数の依存性は著しく、系中の拡散係数は空間の各点において異なり、 $x$  方向のみの拡散を考えるには一般に次式を用いなければならない。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{(c)} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.3)$$

上式中の  $D_{(c)}$  は濃度依存性の拡散係数を意味し、 $D$  は  $c$  の関数となる。通常 (1.1), (1.2), (1.3) 式に従う拡散は Fick 型と呼ばれ、そうでないものは非 Fick 型と呼ばれる。この両者の差異については (1.2.2) 項で再び述べる。

(1.1) 式は定常状態下に拡散係数を測定する場合の基本式に用いられ、(1.2), (1.3) 式は非定常状態下の拡散を表わす式で、前者は  $D$  が一定の場合、後者は  $D$  が  $c$  の関数である場合に用いる。(1.2) および (1.3) 式に基づいて実験的に拡散係数を求めるための解法ならびに解は多くの著書<sup>35, 44, 48)</sup>に記載されている。他方、(1.3) 式の解を数学的に直接求めることは一般にきわめて困難であるため、(1.2) 式を用いてある濃度範囲の平均拡散係数 (積分拡散係数)  $\bar{D}$  を求め、これにより微分拡散係数と濃度との関係を求める方式がとられる。次に Crank ら<sup>39)</sup>に基づき、最も普通に実験に用いられる条件の下における (1.2) 式の解を示す。

今、厚さ  $l$  なる膜の両面より収着、脱着が行なわれる場合を考え、

$-\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2}$  の範囲では膜中における初期濃度  $c_0$  は均一であり、かつ膜の

表面は一定濃度  $C_0$  に保たれるものとする。(1.2) 式を解き、かつ時間  $t$  においてこの膜中に侵入した拡散物質の全量を  $M_t$  とし、無限大の時間を経たのちに侵入する物質の全量を  $M_\infty$  とすると、その比は

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / \ell^2} \quad (1.4)$$

となる。この式を実験に用いるには、膜が蒸気中におかれた瞬間に表面の濃度が、この蒸気圧の下で膜が最終的に達する平衡濃度になるものと仮定する必要がある。いま初期濃度がゼロで、 $M_t/M_\infty = \frac{1}{2}$  となるとき(このときの時間  $t$  を half-time (半減時間) という)の  $(t/\ell^2)_{\frac{1}{2}}$  の近似値は

$$(t/\ell^2)_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\pi^2 D} \ln \left\{ \frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9} \left( \frac{\pi^2}{16} \right) \right\} \quad (1.5)$$

となり、省略による誤差は 0.001% である。したがってこれにより、

$$D = 0.049 / (t/\ell^2)_{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

がえられる。収着または脱着実験でその半減時間を測定すれば、 $D$  が一定の場合にはその値は (1.6) 式を用いて容易に計算することができる。(1.6) 式はまたのちに述べるように膨潤性物質中における拡散ならびに濃度依存性の  $D_{(c)}$  の測定にも応用できる。

半減時間の測定からえられる  $D_{\frac{1}{2}}$  または  $\bar{D}_{\frac{1}{2}}$  は、さらに簡単に収着または脱着の初速度の測定からも求めることができる。 $D$  が一定で膜の厚さが  $\ell$  の場合には、

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{Dt}{\ell^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

の関係があり、 $D$  は容易に算出できる。他方  $D$  が濃度依存性である場合には、まず収着実験における初速度の測定により次式で  $R$  を求め、

$$R = d (Mt/M_0) / d (t/\ell^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

さらに次式によつて平均拡散係数  $\bar{D}$  (初速度から求めた場合  $\bar{D}_I$  の記号で表わす) を計算することができる。

$$\bar{D}_I = \frac{\pi}{16} R^2 \quad (1.8)$$

Crank<sup>4,5)</sup> は微分拡散係数  $D$  と濃度  $C$  との関係を求めるための、簡単で正確な方法を考案した。その一つは *reverting sorption experiments* であり、他の一つは *progressing sorption experiments* である。なかでも特に前者に属する *weighted mean diffusion coefficient* と呼ばれる方法は、 $D$  と  $C$  との関係が如何なる曲線型をとる場合にも用いることができるばかりでなく、数学的処理も簡単であるため、きねめてすぐれた方法といふことができる。この方法では、平均拡散係数  $\bar{D}$  に対する近似として次の式を用いる。すなわち収着過程に対しては、

$$\bar{D} = \frac{5}{3} \left\{ \frac{1}{(C_1 - C_0)^{\frac{2}{3}}} \right\} \int_{C_0}^{C_1} (C_1 - C)^{\frac{2}{3}} D dC \quad (1.9)$$

脱着過程に対しては、

$$\bar{D} = 1.85 (1/C_0)^{1.85} \int_0^{C_0} (C_0 - C)^{0.85} D dC \quad (1.10)$$

上式の  $C_0$  は初期濃度、 $C_1$  は平衡濃度である。(1.9) 式は濃度の増加により拡散係数が増加する場合に適合し、かつ半減時間、初速度のいずれから求めた平均拡散係数  $\bar{D}$  にでも適用できるといわれている。ただし(1.10) 式は初速度から求めた平均拡散係数  $\bar{D}_I$  のみに適用できることが知られている。

#### b 相互拡散係数と同有拡散係数

いま、拡散系の全容積が一定に保たれているときには、物質の移動速度を

測る面のいずれの側においても全容積は常に不変である。この場合には空間座標  $x$  の単位と、濃度の測定に用いられる長さの単位とは一致する。このように混合によつて容積変化のないときの拡散係数は相互拡散係数と呼ばれ  $D^V$  で表わされる。

一方高分子による収着、脱着の過程では、二つの成分の混合によつて全体の容積に変化を生ずるのが普通である。Hartleyら<sup>57)</sup>はこのような膨潤系に対しても通常の拡散の基本方程式を利用しうる方法を考案した。

拡散系において断面を定義する場合、その両側で容積が一定であるという条件が満たされないときには、拡散に関する2次方程式は(1.2)式のような標準型とはならない。しかしこの場合にもなお標準型の式を使うことができれば非常に便利である。この点を解決する方法としては、通常の長さの尺度、たとえば  $cm$  を空間座標  $x$  の測定に用いることをやめ、かつ濃度を別の方法で測ればよい。そこである別の長さの尺度  $\xi$  を用い、正常の拡散と同様の考え方で  $\xi$  と  $\xi + d\xi$  の2点に固定された二つの断面を考え、濃度  $C_A$  を全質量の単位量に対する拡散物質Aの量と定義すると、(1.3)式と同形の次式をうる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left( D \frac{\partial C_A}{\partial \xi} \right) \quad (1.11)$$

上式を用いる場合、 $\xi$  が長さの次元を持ち、 $D$  が (長さ)<sup>2</sup>(時間)<sup>-1</sup> の次元を持つと便利である。この点は(1.11)式の一般性と簡単さをそこなりことなく調整することができる。すなわち、高分子成分Bの質量にその比容積を乗るのである。この積は便宜上Bのその質量における基準容積 (basic volume) と呼ばれる。比容積にはどんな値を用いても構わないが、便利なのは純粋状態のBの比容積で、これを用いればある質量のBの基準容積とは、この質量のBが純粋状態で占める容積ということになる。

いま、Bの単位基準容積中にある量 of A が含まれている場合の濃度を  $C_A^B$  で表わすと、 $D_A^B$  と  $D^V$  との間には次の関係がある。<sup>67)</sup>

$$D_A^B = D^V (B \text{ の容積率} )^2 \quad (1.12)$$

Hartley<sup>57)</sup> はまた拡散の物理的意義を考察して固有拡散係数の概念を確立した。この概念は高分子中における拡散にとつてはきわめて重要な意義をもっている。すなわち、容積基準の下に規定された断面を通つて行なわれる成分Aの移動速度は、不均一に分布したA分子のブラウン運動に基づく真の拡散と、流動との総合効果として表わされる。拡散係数を分子運動のみをもつて解釈する立場からすれば、相互拡散係数 $D^V$ は流動のために複雑化されており、真の拡散係数とはいふに難い。そこで流動を含まない場合のAまたはBの移動速度を示すために新しい拡散係数 $\mathcal{D}_A$ および $\mathcal{D}_B$ を定義する必要がある。これは固有拡散係数と呼ばれ、高分子+溶剤系では、高分子の固有拡散係数が溶剤のそれに比してきわめて小さいので、 $\mathcal{D}_B = 0$ と仮定することができ、この場合には $\mathcal{D}_A$ と $D^V$ の間に次の関係のあることが理論的に導かれている。<sup>57)</sup>

$$\mathcal{D}_A = D^V / (\text{Bの容積率}) \quad (1.13)$$

さきに述べたように、もし $D^V$ が求められるならば、(1.12)、(1.13)式を用いて $\mathcal{D}_A$ を算出することができる。

#### ○ 高分子材料中の拡散と低分子材料中のそれとの比較

高分子中を低分子が拡散する機構は、気体系、溶液系の拡散ほどは明らかにされていない。前項の固有拡散係数の説明に際して述べたように、高分子の $\mathcal{D}_B$ はゼロとみなされ、実際の拡散による移動は、低分子の濃度変化、あるいは系の重量変化から決定される。いま第1.1表により、気体系の拡散係数の値をみると、おおよそ $10^0 \sim 10^2$ の範囲にある。この表からわかるように、分子量の大きいものほど拡散係数が小さくなっている。拡散係数と分子の大きさとの関係は次のEinsteinの式で示される。

$$D = \frac{RT}{N} \left( \frac{1}{6\pi\eta r_0} \right) \quad (1.14)$$

Rは気体常数、Tは絶対温度、Nはアボガドロ数、 $\eta$ は拡散媒質の粘度、 $r_0$ は拡散する粒子または分子の有効半径である。この式は稀薄溶液中における

第 1.1 表 気体相互間の拡散係数 <sup>65)</sup>

成 分		濃 度	温 度 °C	拡散係数 cm <sup>2</sup> / sec
A	B			
水 素	酸 素		0	0.697
酸 素	炭酸ガス		0	0.139
酸 素	空 気		0	0.178
水 素	窒 素		0	0.674
水	空 気		0	0.220
蟻 酸	空 気		0	0.1308
エタノール	空 気		0	0.102
酢酸エチル	空 気		0	0.0715
ベンゼン	酸 素		0	0.077
m-キシレン	空 気		0	0.059

球形粒子の拡散に対して理論的に導かれたものである。

液体系の拡散係数は気体系に比べて遙かに小さくなる。第 1.2 表には各種

第 1.2 表 低分子物の液体中における拡散

成 分		濃 度	温 度 °C	拡散係数 cm <sup>2</sup> / sec	文 献
A	B				
水 素	水		18	$3.59 \times 10^{-5}$	} 68)
塩化カリウム	水	0.20 <sup>モル</sup>	25	1.857	
塩化ナトリウム	水	0.00	18.5	1.354	
"	"	0.20	18.5	1.274	
"	"	2.00	18.5	1.273	
炭酸ガス	水		18	1.46	
窒 素	水		18	1.62	

第 1.2 表つづき

成 分		濃 度	温 度	拡散係数	文 献
A	B		°C	cm <sup>2</sup> /sec	
酢 酸	ベンゼン	1%	15	1.92 × 10 <sup>-5</sup>	67)
#	メタノール	1	15	1.54	
アセトン	水	0.5	17	1.25	
#	#	20	17	1.00	
#	#	40	17	0.88	
エタノール	ベンゼン	0.5	15	2.25	
#	#	2	15	1.67	
#	#	16	15	0.82	
#	#	50	15	0.92	
#	#	98	15	1.65	
エタノール	水	0.5	15	1.00	
#	#	5	25	1.13	
トルオール	クロルベンゼン	1.337 <sup>モル%</sup>	10	1.346	
グルコース	水	0.780 %	25	0.6728	
しよ糖	水	0.769	25	0.5209	

気体の常温における水中での拡散係数，数種の有機化合物の水および溶剤中における拡散係数をいろいろの濃度について示してあるが，その値は全て 10<sup>-5</sup> 前後である。自己拡散係数もまた同じく 10<sup>-5</sup> の値を示す（第 1.3 表）。

第 1.3 表 自己拡散係数 (7)

物質名	温 度	圧 力	拡散係数 cm <sup>2</sup> /sec
ベンゼン	15 °C	1 気圧	1.88 × 10 <sup>-5</sup>
n-ブタノール	25	1	0.54
2 硫化炭素	0	20.0	2.44
#	#	250.0	1.70
エタノール	15	1	0.80
4 塩化炭素	25	1	1.41
水	15	1	1.90
#	45	1	3.60

溶液中における高分子の拡散係数は低分子に比べるともちろん小さな値となる。第1.4表に示す数種の天然高分子の水溶液中における拡散係数は、おおむね  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  の間にある。分子量と拡散係数とが必ずしも平行しないのは、分子の形状、見かけの容積、溶媒との相互作用などが拡散速度に影響するからであろう。

第1.4表 天然高分子の水溶液中における拡散係数<sup>115)</sup>  
(200)

高分子	分子量	拡散係数
$\beta$ -Lactoglobulin	35,000	$7.82 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sec}$
Ovalbumin	45,000	7.76
Catalase	250,000	4.1
Collagen	345,000	0.69
タバコモザイクウイルス	50,000,000	0.3
DNA <sup>※</sup>	6,000,000	0.13

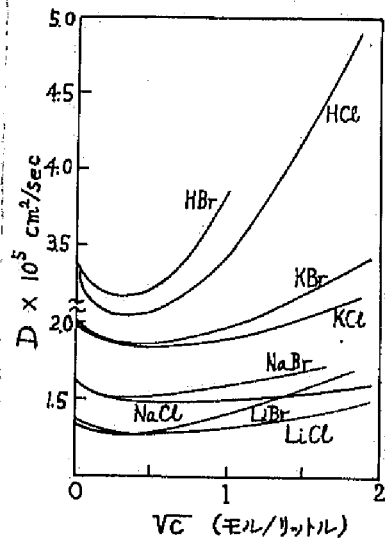
※ deoxyribose nucleic acid

さて固体高分子では分子全体のブラウン運動は低分子ほど活発には行なわれないうが、segment は比較的盛んに熱運動を行なっていると考えられ、拡散による低分子の侵入ならびにこれに伴う膨潤のいとぐちとなる。また非定常状態下の拡散は必ず膨潤、収縮を伴いその速度が拡散低分子の移動速度を大きく支配すると考えられる。第1.5表にみられるように、拡散係数の値は一部を除き、気体、液体系に比して遙かに低く、エチルセルロース+水系では  $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 、エチルセルロース+アセトン、酢酸セルロース+水ではおよそ  $10^{-8}$ 、エチルセルロース+ベンゼン、水+ナイロンでは  $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 、クロ、ホルム+ポリスチレン、ベンゼン+ポリスチレンでは  $10^{-11} \sim 10^{-12}$  という低い値が報告されている。

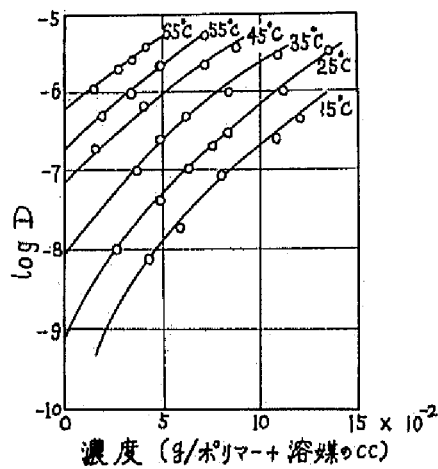


第 1.5 表 高分子中における低分子物質の拡散係数

成 分		濃 度	温 度 °C	微分拡散係数 cm <sup>2</sup> /sec	文 献	
A (低分子)	B (高分子)					
ベンゼン	エチルセルロース	モル/cc 1×10 <sup>-4</sup>	40	0.12×10 <sup>-8</sup>	24)	
"	"	4	"	0.28		
"	"	8	"	0.51		
アセトン	"	1	"	0.85		
"	"	3	"	1.25		
"	"	6	"	2.05		
メタノール	"	3	"	1.01	26)	
水	"	0.7	50	6.0×10 <sup>-7</sup>		
"	"	3	"	5.3		
"	"	10.5	"	4.1	39)	
クロ、ホルム	ポリステレン	5%	25	0.024×10 <sup>-10</sup>		
"	"	9.9	"	0.29		
"	"	15.1	"	1.6	58)	
水	ナイロン	R.H.: 40%	25	1.2×10 <sup>-9</sup>		
"	酢酸セルロース	: 40	"	31		
"	ポリエチレン	: 40	"	68		
"	ポリビニルアルコール	: 40	"	0.051	74)	
水 素	塩化ビニル酢酸	圧力 682 mm	26.5	2270×10 <sup>-9</sup>		
酸 素	ビニルコポリマー		"	23.8		12.6
"	"		504	26.3		7.02
アンモニア	"		379	26.5	0.48	
炭酸ガス	"	73	26.5	0.48	75)	
水	ポリ酢酸ビニル	1.3%	39.8	7.6×10 <sup>-8</sup>		
"	"	4.0	"	6.0		
"	硝酸セルロース	2.3	35	2.2	85)	
クロ、ホルム	ポリステレン	9.5	35	0.036×10 <sup>9</sup>		
ベンゼン	"	9.1	25	0.011	86)	



第 1.1 図 無機塩類の水における拡散係数  $D$  の濃度  $C$  による変化  
25 $\bar{\nu}$  <sup>120)</sup>



拡散係数は一般に成分の濃度によつて変化する。しかし低分子系における変化はそれほど大きくはなく、第 1.1 図に示した無機塩類の水溶液中での拡散係数を例にとるならば、最も大きな変化を示す HCl ですら、濃度 0~7% の範囲で約 2.5 倍の増加を示すに過ぎない。これに反して高分子+低分子系では第 1.2 図のポリアクリル酸メチル+酢酸エチルの例にみられるように、0~15% の範囲の濃度変化によつて、拡散係数は実に約 1000 倍も増加することが知られている。

温度が拡散係数に著しく影響することは先の (1.14) 式からも明らかであるが、有機高分子固体中での拡散では、2 次転移点  $T_g$  を境にして拡散係数が著しく異なることが多い。拡散係数の温度による変化から次式によつて拡散の活性化エネルギーが求められる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.15)$$

第 1.2 図 ポリアクリル酸メチル+酢酸エチル系の拡散係数  $D$  と濃度  $C$  との関係<sup>52)</sup>

上式の  $D_0$ ,  $E$  は温度には無関係の常数で,  $E$  が活性化エネルギーである。  
 $E$  は概略的に低分子系では  $10^0 \sim 10^1$ , 有機高分子では  $10^0 \sim 10^1$ , 溶  
 融金属では  $3 \times 10 \sim 10^2$  の範囲にあることが知られている。

### 1. 2. 2 高分子材料中の拡散に関連する要因

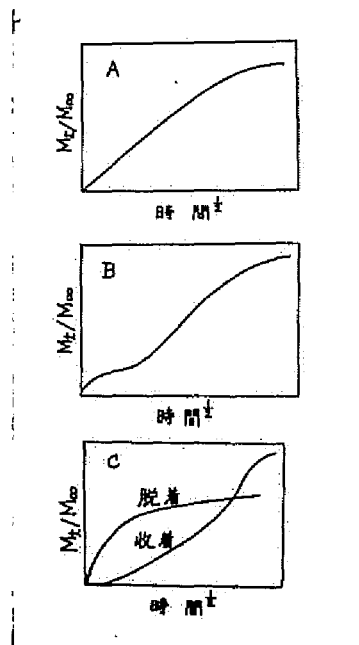
高分子+低分子系の拡散には Fick 型と非 Fick 型とがある。一言にして  
 云うならば前者は拡散係数が一定, もしくは濃度のみ依存する場合の拡散  
 であり, 後者は拡散係数が濃度以外の要因に支配される拡散で, 両者は同一  
 の拡散基本方程式を以て扱うべきものではない。両者の特徴は Fujita<sup>53)</sup>  
 により詳しく述べられている。

Fick 型と非 Fick 型 の実際の  
 測定曲線は第 1. 3 図のように  
 いろいろの型をとる。Fick  
 型に適合しない多数の例

<sup>48, 71, 78, 87)</sup> があるが, 藤田は  
 これらの例を精査した結果,  
 この現象の根底に横たわる  
 事実として, 非 Fick 型の拡  
 散が現われるのは, 高分子系  
 の拡散の測定が 2 次転移点以  
 下でなされたときに限ることを  
 結論している。しかし非  
 Fick 型拡散の原因をなす要  
 因はまだ完全に解明されてお  
 らず, 拡散係数の時間依存性,  
 表面濃度の変化, 内部応力の  
 影響などが考えられている。

#### a 濃 度

相互拡散係数  $D^V$  または固  
 有拡散係数  $D$  が濃度によつて



第 1. 3 図 Fick 型と非 Fick 型の拡散

A : Fick 型 B : 2 段階型

C : 普通の非 Fick 型  $M_t, M_{\infty}$  は  
 それぞれ時間  $t$  および無限大における  
 吸着または脱着量

変ることは高分子+溶剤系ではごく普通に見られる現象である。Fujita<sup>54)</sup>によれば非晶性高分子+溶剤系では、拡散係数Dと濃度Cとの関係は2次転移点T<sub>g</sub>（ただし無水状態における値）以上の温度においては温度の上昇に伴い一定のCにおけるDは増加し、かつCに対する依存性は減少する（第1.2図）。高分子+水系では、その高分子が水によつて膨潤を起す性質のある場合には、一般にこの系のDはCに強く依存することが知られている。その例はポリビニルアルコールやセロファンにみられる。

Rouse<sup>55)</sup>によれば、polythene中における水蒸気の拡散係数は低濃度において大きく、濃度の増大とともに急速に減少する。他方ナイロンでは濃度とともに拡散係数は増加した。Rouseはこれについて、最初ナイロンに侵入した水は比較的強く結合されているが、高濃度になるにしたがつて結合のゆるい水の量が増加することがその原因であると解釈した。Hauser<sup>56)</sup>もまたナイロン、ポリビニルアルコールでは水の濃度とともにDが大いに变化することを知つた。一方 Crank<sup>57)</sup>らは非定常状態下においてポリステレン皮膜のクロ、ホルム蒸気の収着、脱着速度を測定し、クロ、ホルムの拡散係数がポリステレン中における濃度によつて指数関数的に増加することを知り、収着-時間曲線から拡散係数と濃度との関係を求めるための方法を考案した。さらに Park<sup>58)</sup>はクロ、ホルムなどのポリステレンに対する収着速度から  $D_p = D_0 e^{\alpha V_p}$  ( $D_p, D_0$  はそれぞれ拡散剤が系中で占める容積率が  $V_p$  およびゼロのときの固有拡散係数、 $\alpha$  はパラメーター) の関係を見出し、また  $\log D_0$  と拡散物質の分子容との間には直線関係を認めた。同じころ Prager and Long<sup>59)</sup> も収着実験の結果から、ポリイソブチレン中における6種の炭化水素類の拡散係数を求めたが、その値はすべて濃度により指数関数的に増加することを知つた。他方 Kokesら<sup>71)</sup>もポリビニルアルコール+アセトン系においてアセトンの平均拡散係数 $\bar{D}$ と、濃度ゼロのときの拡散係数 $D_0$ の間には  $\bar{D} = D_0 e^{ac}$  ( $c$  は濃度、 $a$  は常数) の関係のあることを認め、Hutcheonら<sup>81)</sup>はポリ酢酸ビニル皮膜中における酢酸エステル類の30°Cにおける拡散係数を皮膜中の濃度分布から求め、拡散係数Dが中位の濃度において極大値を示すという興味ある結果をえた。同氏らはさらに Hartley and Crank<sup>57)</sup>の方法を用いて固有拡散係数 $\bar{D}$ とCとの関

係を求めたところ、 $D - C$  関係において認められた極大値はあらわれず、 $\bar{D}$  は  $C$  の増加とともに指数関数的に増加する結果がえられた。Kokes ら<sup>72)</sup> はさらに平均拡散係数  $\bar{D}$  と拡散剤の高分子中における容積率  $v_1$  との間には、すでにしばしば述べた  $\bar{D} = \bar{D}_0 \exp(\alpha v_1)$  の関係のあることを見出し、測定された濃度範囲 ( $0 \sim 0.12$  g/g) では、 $\bar{D}$  は約 1000 倍の変化を示した。

一方、酢酸セルロース皮膜中におけるアセトンおよびメタノールの収着速度を研究していた Bagley ら<sup>13)</sup> は、いわゆる two-stage 収着 (第 1.3 B 図) と称する異常性を見出し、緩速度段階の律速因子は普通の拡散と違って鎖間の結合破壊であると考えたのである。また Hayes ら<sup>40)</sup> は非極性系、すなわちゴム中におけるベンゼンの低濃度での拡散係数を  $0^\circ \sim 90^\circ$  の範囲にわたって測定した。固有拡散係数は濃度とともに増加するが、ポリ酢酸ビニル+ベンゼンの場合<sup>72)</sup> に比べるとはるかに緩やかであつた。同氏ら<sup>40)</sup> はさらに  $25^\circ$  におけるゴム+ベンゼン系の拡散を全濃度領域にわたり micro-interference 法によつて測定し、相互拡散係数がベンゼンのゴム中における容積率 0.6 付近で極大値を示すことを知つた。これは収着による膨潤のため、拡散距離 (試料の厚さ) が変化することによるものである。

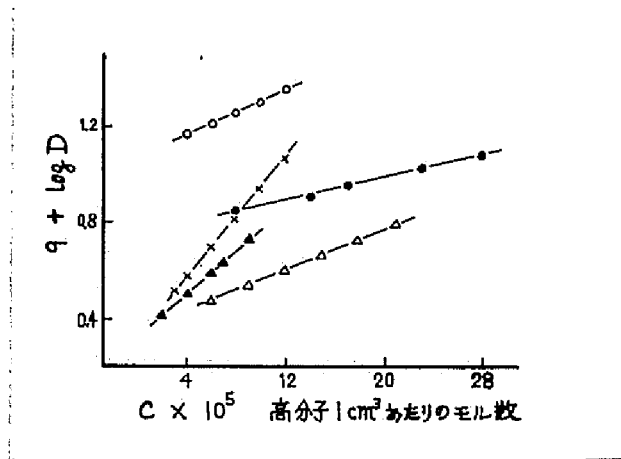
木材の分野で多くの業績を残している Stamm<sup>107)</sup> は高分子材料としてセロファン皮膜を用い、これに対する液体の水および水蒸気の収着速度、ならびに皮膜の膨潤速度から、収着量-時間 <sup>$\frac{1}{2}$</sup>  の関係が平衡値に達する <sup>$\frac{2}{3}$</sup>  の範囲まで直線となることを示し、この系の拡散が Fick 型であることを知つた。また同氏<sup>108)</sup> は定常状態下にセロファン中における水蒸気の拡散係数を求め、水の移動が蒸気圧傾斜に基づくとした場合、あるいは結合水の濃度傾斜に基づくとした場合のいずれでも、微分拡散係数は水のセロファン中における容積率とともに指数関数的に増加することを見出した。

非Fick型の拡散についてもいろいろの知見がえられた。Crank ら<sup>41)</sup> はいろいろの高分子中の拡散にみられる異常現象について論じ、Mandelkern ら<sup>78)</sup> もまた、酢酸セルロース+塩化メチレンまたはアセトン系に、Drechsel ら<sup>46)</sup> はニトロセルロース+アセトン系に、Park<sup>87)</sup> は酢酸セルロースまたはポリスチレン+塩化メチレン系に非Fick型の拡散を認めた。

他方, Long ら<sup>25)</sup> によれば, ポリ酢酸ビニル+水系の拡散は2次転移点22%以下においてもなお Fick の法則に従うことが知られた。また珍しいことに, ポリ酢酸ビニル, 酢酸セルロース, 硝酸セルロース, 6, 10 ナイロンなどの拡散係数は水の濃度に依存しないことが知られた。

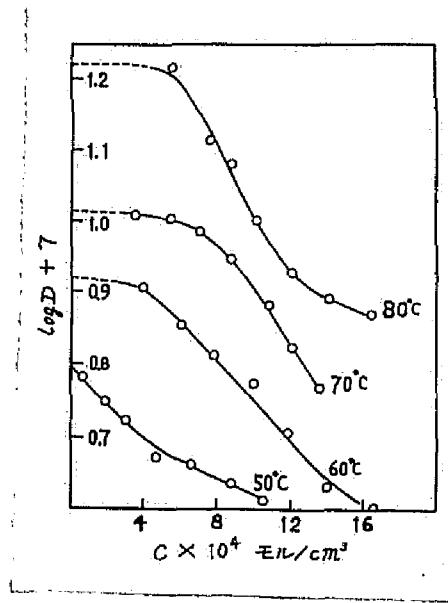
Barrer ら<sup>24)</sup> はエチルセルロース+ベンゼン, アセトン, メタノール系について拡散係数-濃度-温度の関係を求め, 拡散係数はおよそ  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  の範囲にあり,  $D = D_0 \exp(\alpha, c)$  の関係があることを知った。

定常状態下における拡散では1958年頃からtime-lag法が現われ, Barrer ら<sup>27)</sup> は天然加硫ゴムおよび polythene 皮膜中における拡散係数をこの方法で測定し, 拡散係数に濃度依存性のあること, time-lag 法の拡散係数が定常法に比べて小さくなることを知り, その原因について考察した。さらに同氏は, エチルセルロース皮膜中の  $C_4$ ,  $C_5$  炭化水素の拡散を透過法によつて研究し, 拡散係数の対数と濃度との間に直線関係を認め (第1.4図), また水の場合には拡散係数が濃度とともに減少するという興味ある事実を見出した<sup>25, 26)</sup> (第1.5図)。



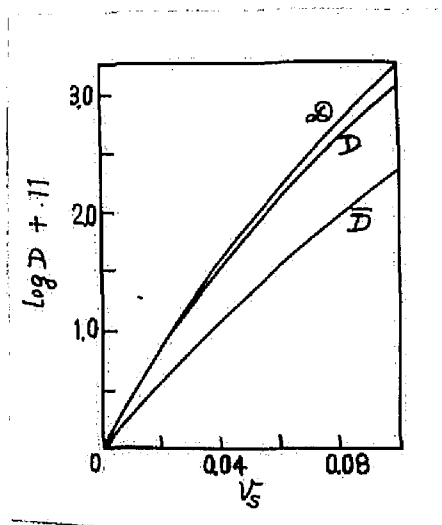
第1.4図 拡散係数Dの濃度依存性<sup>25)</sup>

○ : n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>    ▲ : I<sub>50</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
● : n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>    × : N<sub>90</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>



第 1.5 図 拡散係数  $D$  の濃度  $C$  依存性 (エチルセルロース + 水)<sup>20)</sup>

1958年 Meares<sup>80, 81)</sup> はポリビニル中における塩化アリルの拡散を定常状態下に測定し、平均、微分、固有拡散係数  $\bar{D}$ ,  $D$ ,  $\mathcal{D}$  と濃度との関係がおおむね直線となること (第 1.6 図) を知り、拡散係数の濃度依存性が



第 1.6 図 ポリ酢酸 ビニル + 塩化アリル系における平均、微分、固有拡散係数  $\bar{D}$ ,  $D$ ,  $\mathcal{D}$  の対数と容積率  $v_2$  との関係<sup>80)</sup>

Bueche<sup>31)</sup>のsegmentの易動度の理論に適合することを述べた。1960年に至つてFujitaら<sup>32)</sup>は拡散係数と濃度との関係について重要な理論的寄与をおこなつた。同氏らはDoolittleの粘度式と同型の摩擦係数方程式を用いて、ゴム状高分子中における固有拡散係数 $D$ の絶対温度 $T$ 、および $C$ に対する依存性に関する次の理論式を提出した。

$$\ln(D_T/D_0) = \beta' B d v_1 / [f(0, T)]^2 \quad (1.16)$$

上式中の $D_T, D_0$ はそれぞれ熱力学のおよび濃度ゼロにおける固有拡散係数、 $v_1$ は拡散低分子の容積率、 $f(0, T)$ は絶対温度 $T$ 、容積率ゼロのときの自由容積率、 $Bd$ は恒数、 $\beta'$ は自由容積の増加に対する低分子の寄与を表わすパラメーターである。この式によれば $\log D_T$ は $v_1$ に対して直線となる。

(1.16)式は $\beta' v_1 / f(0, T)$ が小さな値の場合の式で一般的には

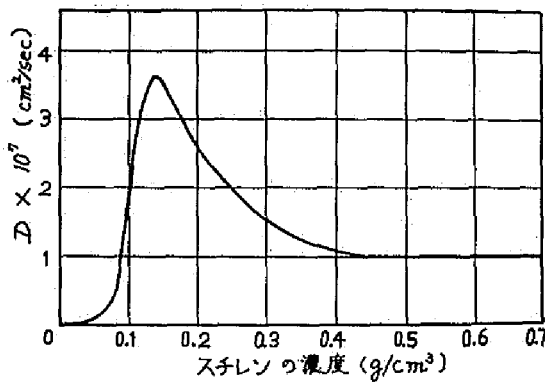
$$\frac{1}{\log(D_T/D_0)} = \frac{2.303f(0, T)}{Bd} + \frac{2.303[f(0, T)]^2}{Bd\beta'} \frac{1}{v_1} \quad (1.17)$$

となるが、この式によれば $1/\log(D_T/D_0) - \frac{1}{v_1}$ の関係は、一定温度においては直線となるべきで、 $1/v_1 = 0$ の点ならびに曲線の傾斜から $2.303f(0, T)/Bd$ 、および $2.303[f(0, T)]^2/Bd\beta'$ が求められる。非晶性物質の $f(0, T_g)$ は $0.025^{123)}$ であることが知られている。

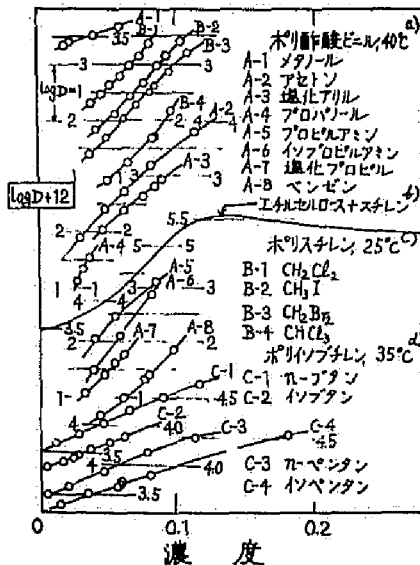
1960年にRichman and Long<sup>32)</sup>は拡散によつてポリ酢酸ビニル皮膜中に生じた沃化メチルの濃度傾斜をマイクロラジオグラフィーによつて測定するという注目すべき研究を發表した。この実験でえられた表面濃度はこの蒸気の平衡濃度とよく一致し、皮膜中の濃度分布から求めた拡散係数は、他の方法、すなわち半減時間や吸着初速度の測定から求めた値とよく一致した。同氏ら<sup>36)</sup>は上記の方法を用いて、沃化メチルのポリ酢酸ビニル皮膜への吸着を20°Cで、また酢酸セルロース皮膜への吸着を40°Cで測定した。



最近 Yasuda ら<sup>124)</sup> はポリエチレンフタレート、エチルセルロースなどにおける水の拡散係数を、また Vanderkool ら<sup>121)</sup> はエチルセルロース皮膜に対するスチレン蒸気の透過速度から拡散係数と濃度との関係を求め、0~0.7 g/cc の範囲では、拡散係数は濃度によつて最初急激に増加し、やがて最大値に達したのち再び減少することを知つた(第 1.7 図)。同氏はいろいろの場合の拡散係数を第 1.8 図にまとめているが、低分子の濃度が低い範囲では拡散係数の対数と濃度との関係は直線的である。



第 1.7 図 エチルセルロース中のスチレンの拡散係数  $D$  と濃度との関係 (50%)<sup>121)</sup>



第 1.8 図 高分子中における有機化合物の蒸気の拡散係数

文献 a) : 121), b) : 121), c) : 85), d) : 91)

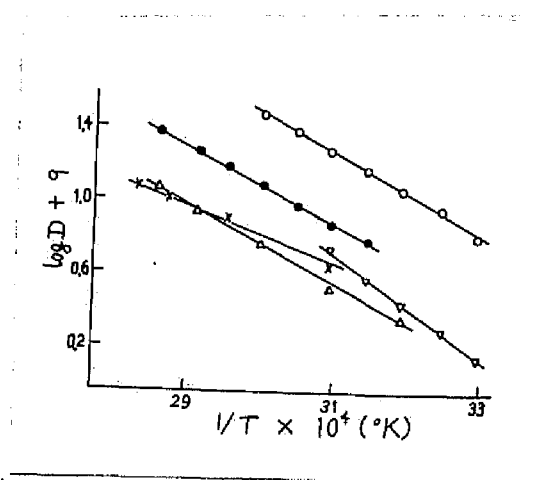
以上高分子材料中における低分子の拡散係数と濃度との関係について述べたが、総括的にいいうることは、一般に濃度  $C$  が増すとともに拡散係数  $D$  もまた増加することである。  $\log D$  と  $C$  の関係は直線になることが多いが、極大値を示す場合、あるいは  $D$  が  $C$  に無関係に一定となる場合も稀にみられている。 Fick 型と非 Fick 型 とが現われる原因はおそらく 2 次転移点の存在に基づくものである。

### b 温 度

高分子中の拡散に対して温度は大きな影響を与える。拡散係数の温度による変化は多くの系について測定され、次式によつて活性化エネルギーが求められている。

$$D = A e^{-E/RT} \quad (1.17)$$

この式から明らかなように、  $\log D$  と  $\frac{1}{T}$  とは直線関係にあり、この直線の傾斜から  $E$  が求められる。その 1 例を第 1.9 図に示す。第 1.6 表は主として



第 1.9 図 拡散係数の温度依存性<sup>25)</sup>

- : n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>    ▽ : イソ-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>
- : n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>    △ : イソ-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>
- × : ネオ-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

合成高分子材料中における各種低分子物質の拡散の活性化エネルギーを示したものであるが、この値は高分子の分子相互間に働く力の様相を伝えるもので、おおむね10~40 Kcal/モルである。

第1.6表 高分子材料中における拡散の活性化エネルギー

高分子材料	低分子	活性化エネルギー Kcal/mol	文献
ポリ塩化ビニル	水	10.0	45)
ナイロン	水	13.3	} 58)
polyvinyl butynal	水	10.9	
酢酸セルロース	水	12.0	
塩化水素ゴム	水	17.2	
ポリエチレン	水	8.0	
ポリビニルアルコール	水	14.3	
ポリステレン	CH <sub>3</sub> I	14.1~18.3	} 39)
ポリステレン	CHCl <sub>3</sub>	13.2~26.2	
ポリ酢酸ビニル	アセトン	25.6~38.3	71)
ポリ酢酸ビニル	アセトン	1~10	64)
ポリ酢酸ビニル	水	15	} 72)
ポリ酢酸ビニル	メタノール	21	
ポリ酢酸ビニル	アセトン	39	
ポリ酢酸ビニル	1-プロパノール	41	
ポリ酢酸ビニル	ベンゼン	37	
ゴム	ベンゼン	6~20	60)
エチルセルロース	ベンゼン	11.6~13.4	} 24)
エチルセルロース	アセトン	1.00~1.05	
エチルセルロース	メタノール	7.8~8.5	

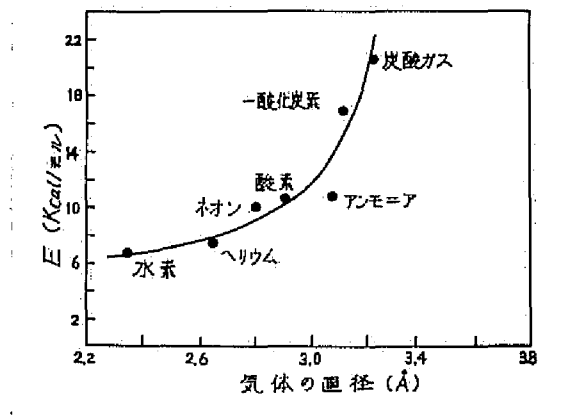
(第 1.6 表 つづき)

高分子材料	低分子	活性化エネルギー Kcal/mol	文献
エチルセルロース	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10.4	25)
エチルセルロース	イソ-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	12.5	
エチルセルロース	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10.2	
ゴ ム	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	9.9	
ゴ ム	イソ-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10.2	
ゴ ム	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	9.8	
エチルセルロース	水	7.0~10.0	26)
ポリイソブレン	オクタデカン	8.8	19)
ポリブタジエン	オクタデカン	9.3	
バラ タ	オクタデカン	16.3	
ネオブレン W	オクタデカン	12.7	
ポリイソブチレン (L-100)	ステアリン酸	7.0	
ポリイソブチレン (L-100)	オクタデカノール	8.8	
polyvinyl butyral	N <sub>2</sub>	8.6	30)
ポリエチレン	CO <sub>2</sub>	8.8	
66-ナイロン	CO <sub>2</sub>	6.7	
ポリプロピレン	CO <sub>2</sub>	12.6	
ポリ塩化ビニル— <u>ポリ酢酸ビ</u> ニル の コポリマー	{ H <sub>2</sub> He Ne O <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> CO CO <sub>2</sub>	6.84	74)
		7.58	
		10.19	
		10.63	
		10.53	
		17.05	
	5.62 (30°C以下)		
	20.56 (30°C以上)		

※ 活性化エネルギー値に範囲があるのは、主として濃度差によるものである。

高分子系の拡散に対する温度の影響としてとくに注目になるのは2次転移点である。すでに度々指摘したように、2次転移点の上下においては拡散の挙動が大いに異なり、例えば Kokeff ら<sup>71)</sup>によれば、ポリ酢酸ビニル+アセトン系の拡散が2次転移点である30℃以上では Fick 型となるが、それ以下の温度では非Fick型となる。この問題は Long ら<sup>70, 72)</sup>によつて、2次転移点以下の温度において、表面の濃度が平衡に達するのに時間のかかることが実験的に証明されるに及んで、非Fick型の曲線の生ずる原因は一応説明された。

拡散の活性化エネルギーは高分子の種類よりもむしろ拡散する低分子の種類によるといわれるが、<sup>19)</sup>、第1.6表によれば必ずしも断定できない。高分子内で低分子が拡散するには、高分子 segment または高分子鎖が移動して拡散分子の入ることができる新しい空間を生ずる必要があると考えられているが、拡散に必要なエネルギーはおそらく、分子間の結合력에打ちかつて、高分子ならびに拡散する低分子の移動を起させるのに使われるであろう。最近 Kumin ら<sup>74)</sup>はポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル・コポリマー系における拡散係数と2次転移点との関係を研究し、活性化エネルギーは拡散気体の分子直径と指数的關係にあることを知つた(第1.10図)。



第 1.10 図 活性化エネルギー  $E$  と分子の直径  
 高分子はポリ塩化ビニル・ポリ酢酸  
 ビニル のコポリマー<sup>74)</sup>

## ○ 応 力

膨潤性物質の平衡収着量に対する外部からの応力の影響に関してはすでにいくつかの研究がある<sup>22, 119)</sup>。Treloar によれば、セルロースフィラメント（ビスコース）は引張り応力によつて含水率を増すことが熱力学的に予測され、かつ実験的にも証明されている。

高分子中を低分子が拡散する過程においては、濃度分布の変化に伴い、高分子中に内部応力が発生するであろうことは当然予想されることである。Crank ら<sup>41)</sup>は高分子表面の平衡収着量が内部応力によつて時間的に変化するものと考えて、これが非Fick型拡散の原因となるものと推察した。さらに同氏ら<sup>42)</sup>は高分子中における拡散に対する分子の弛緩作用、内部応力の影響を理論的に考察し、高分子+低分子系の拡散係数にしばしばみられる時間への依存性を明らかにしようとした。他方 Newns<sup>83)</sup>は再生セルロースの水の収着、脱着速度を2次転移点以下の温度で測定して、えられた非Fick型の曲線を内部応力をもつて説明した。最近 Rosen<sup>84)</sup>もフェノール・ホルマリン樹脂+水系の非Fick型の異常収着曲線を内部応力の見地から論じた。

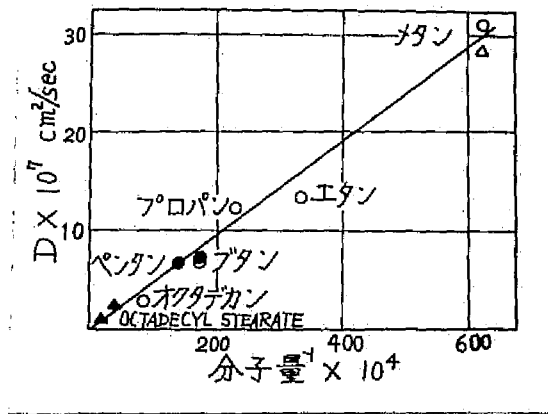
## d そ の 他

Park<sup>86)</sup>はポリスチレン+ハロメタン系の拡散に関し、分子の形状が拡散係数に影響することを知り、次式でその関係を表わした。

$$D = K \left\{ \exp - (A' V_M + B' d) \right\} \quad (1.18)$$

$D$ は固有拡散係数、 $A'$ 、 $B'$ はそれぞれ $0.078 \text{ cm}^3$ 、 $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ の値をもつ定数、 $V_M$ は分子の容積、 $d$ は拡散分子を通過させるに必要な最小の空隙の大きさである。

Auerbach<sup>19)</sup>によれば、天然ゴム中における直鎖炭化水素の拡散係数は、炭化水素の分子量の逆数に比例する（第1.11図）。Barrieら<sup>28)</sup>は天然ゴムの延長によつて結晶性が増加し、その結果拡散係数が減少することを見出した。Michaelisら<sup>82)</sup>も非晶性ポリエチレンでは、結晶性のものにおけるよりも拡散係数が大きいことを報告している。他方 Hayesら<sup>80)</sup>は分子



第 1.1.1 図 拡散係数と分子量との関係<sup>19)</sup>

量が約 10 倍異なるゴム中におけるベンゼンの拡散係数を測定したが差異はみられなかつた。これに対して交叉結合は拡散係数を減少せしめ、拡散係数の濃度依存性を強める結果となつた。Auerbach<sup>18)</sup>によれば、天然ゴム中におけるオクタデカンの拡散係数と交叉結合密度との間には顕著な極大値がある。矢野<sup>15)</sup>もまた、高分子および気体分子の構造と拡散係数、混合蒸気の拡散、高分子固体+液体溶媒系の拡散を総説的に論じた。

### 1.3 木材中の水の拡散

#### 1.3.1 木材細胞膜中の水(結合水)の拡散

木材の吸湿、乾燥を研究した人々のうちで、木材中の水分、とくに繊維飽和点以下の水分の移動に関して、これを細胞内腔や膜孔中における気相の水の移動と、細胞膜中における水の移動とに区別して研究しようとした人は少くない。しかしこの両者を実験的に区別して測定することは容易ではなく、最近まで見るべき成果がなかつた。

木材の細胞膜中の水は結合水とも呼ばれ、木材が繊維飽和点以下において保有する水分である。気相の水が木材に吸着されるときに発生する吸着熱<sup>20,6)</sup>

木材の吸湿熱<sup>13)</sup>，あるいは本研究で求められた拡散係数などから考えて，結合水は液相の水とみなされるべき性質のものである。

細胞膜中における水の移動に関してはすでに1931年に Hawley が " Wood-liquid relation " という論文の中で，繊維飽和点以下の水分を含む木材の乾燥に際しては，疑いなく水蒸気の拡散と結合水の拡散が同時に行なわれることを述べ，かつその拡散は水の濃度によつて左右されることを結論した。Buckman ら<sup>12)</sup>も Hawley と同じく，繊維飽和点以下における水分の移動は，もつばら気相で細胞内腔を通るものと，液相で細胞膜を通るものことからなることを結論した。さらにまた同氏らは針葉樹材仮導管の直径，長さ，細胞膜の厚さ，各方向における水分移動速度の相対値などを用いる理論的計算により，細胞内腔中における水蒸気の移動速度と，細胞膜中における結合水の移動速度との比率はおよそ100対1であることを見出した。その後 Bateman ら<sup>20)</sup>は細胞膜中の水の移動ならびに水蒸気の移動はいずれも拡散現象とみなすべきであると述べた。また Voigt ら<sup>122)</sup>は Egner, Ludwig, Martley らの結果を検討し，" Diffusionszahl " が含水率とともに増加する事実から，水蒸気の拡散以外に何らかの現象が起つているとの結論に達した。そこで同氏らは細胞膜毛細管中における " Feuchtigkeitsleitzaahl "  $k_f$  と，木材中の粗毛細管中における水蒸気拡散に対する " Diffusionswiderstandszahl "  $\mu\phi$  を定義して，木材の乾燥データからこの両者を別々に測定した。

米国林産試験場の Stamm<sup>105)</sup>は1946年に針葉樹材の乾燥における拡散の理論式を導いた。この式は木材中の水の拡散に対して，木材を構成する組織的要素がいかなる寄与をなしているかを示すものである。この式から拡散係数の計算値を求めるにあつて Stamm は，結合水の拡散係数を知る必要があつたが，当時実測値が知られていなかつたので，同氏は Einstein の理論式 (1.14式) から計算で求めた水の自己拡散係数と各含水率における一時的細胞膜毛細管 ( transient cell wall capillary ) の断面率に，結合水の単分子層の不働化の概念を考慮に入れて計算した。そのうち，Sjergowskij<sup>100)</sup>も定常および非定常状態下における木材の繊維飽和点以下の水分の移動を研究し，細胞内腔中における水蒸気の拡散と，細胞膜中にお



る液相水の移動とを区別して論じた。また Kübler<sup>73)</sup>によれば、低含水率において細胞膜を構成する木材実質中の水の移動はおそらく拡散現象と思われるが、含水率6~10%では毛細管中の圧力差に基づく毛管流動で、含水率0~8%の範囲では軸方向の水分移動は主として内腔中の水蒸気の拡散に帰せられ、含水率が増加するとともに、細胞膜中の水分移動が次第に重要さを増してくる。他方、Skaar<sup>102)</sup>は beech材の繊維飽和点以下における乾燥過程より水の拡散係数を測定し、水蒸気と結合水の拡散を論じた。佐道<sup>8)</sup>は、5%苛性カリ水溶液によつて抽出されるブナ材のヘミセルローズ中における水蒸気の拡散を研究し、その収着曲線が非Fick型であることから、その拡散過程を遅延膨潤機構によつて説明した。

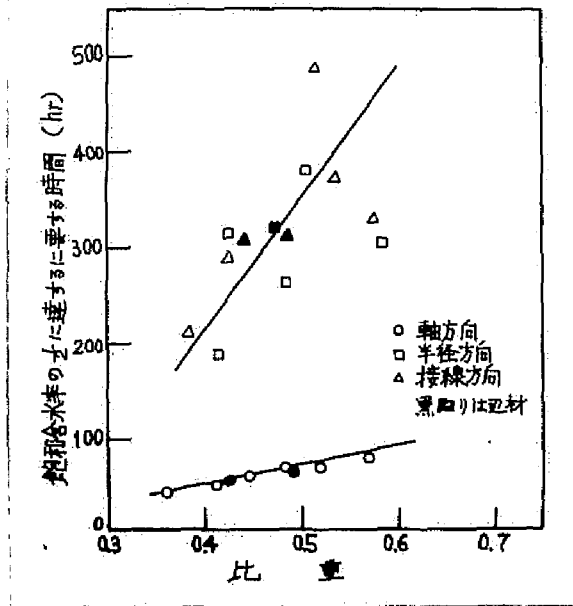
Stamm<sup>109)</sup>はそののち結合水の拡散速度を木材そのものを用いて測るために熔融金属を注入した試料を用いて、細胞膜中の軸方向における水の拡散係数を測定した。他方、著者<sup>25)</sup>はのちに詳細に述べるが、Stammとほぼ平行して、パラフィンをもつて充填した試料を用いて、3方向の細胞膜中における水の拡散係数と、含水率との関係を求めた。Stamm<sup>110)</sup>はひきつづき翌年、横断面方向の結合水の拡散速度を実測し、軸方向と横断面方向の拡散係数の比が、両方向の電気伝導度の比と一致することを知つた。一方 Tarkow<sup>110, 117)</sup>は内腔中の水蒸気の拡散速度を測定するために、まづ木材中における炭酸ガスの拡散係数を求め、これより理論的に水蒸気の拡散係数を算出したが、この値は低含水率ではよく実測値と一致した。1960年に Stamm<sup>111)</sup>はさきに(1946年)提出した理論式に対し、そののちに測定した結合水ならびに水蒸気の拡散係数の実測値を代入して木材中における水の拡散係数を算出し、実測値と計算値がよく一致することを報告した。佐道<sup>10)</sup>はブナ材から分離したヘミセルローズの皮膜を用いて定常状態下に水分移動速度を求め、平均含水率対平均拡散係数の対数の関係が直線となること、拡散係数の値は $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であること、拡散の活性化エネルギーは10.7 Kcal/モルであることを知つた。著者<sup>120)</sup>は細胞内腔をパラフィンで充填した試料を用い、脱湿過程における水の細胞膜中における拡散係数を測定し、濃度との関係を明らかにした。

### 1. 3. 2 木材中の水の拡散

木材中における水の移動の問題はおそらく、木材に対する科学的研究が行なわれるようになった最初の頃から人々の関心の的となつたものと思われる。水分移動に関する研究は従来主として木材乾燥の見地から取り上げられてきたが、最近に至つて木材の利用上、調湿あるいは吸湿の問題が生ずるに及んで、水分移動の問題はさらに一層視野を拡大する必要に迫られ、水分の移動機構と木材の組織構造、高分子構造との関連が注目されるようになってきた。

本論文においては、木材中の水分のうち、とくに繊維飽和点以下の水分の移動を取扱つておるが、これは物理化学的には拡散現象とみなされ、従来からの多くの研究者の結果もこれを拡散として扱つているものが多い。以下もつばら基礎的に水の拡散を対象とした研究についてその成果を概説する。

大正4年、河村<sup>3)</sup>はブナ、カツラ、トチ、アヅサ、ナラの人工乾燥材の吸湿過程を測定し、辺材は心材より吸湿しやすいこと、材の厚さおよび巾の大きいものほど吸湿速度の小さいことを知つた。Martley<sup>7, 8)</sup>は Scots pine の心材を用いて定常状態下における水分の透過速度に対する各種要因の影響を研究し、森<sup>9)</sup>はスギ、アカマツ、カラマツ、ツガ、トチ、ケヤキの蒸煮材と無処理材の吸湿速度を比較した。1930年に Pidgeon ら<sup>8, 10)</sup>は Spruce, Jack pine の心、辺材の軸、半径方向における吸湿拡散速度を測定し、木材中の水分移動は含水率差のために生ずる水蒸気圧傾斜に基づく拡散であると述べた。他方 Sherwood<sup>11, 12, 13)</sup>は固体の乾燥に関する一連の研究のなかで、Fourier の熱伝導方程式を木材の乾燥速度に応用して拡散係数を求めていた。また Buckman ら<sup>12)</sup>は6種の針葉樹材の吸湿速度を方向別に測定し、速度と材の比重との間に相関々係を認めた。(第1. 12 図)

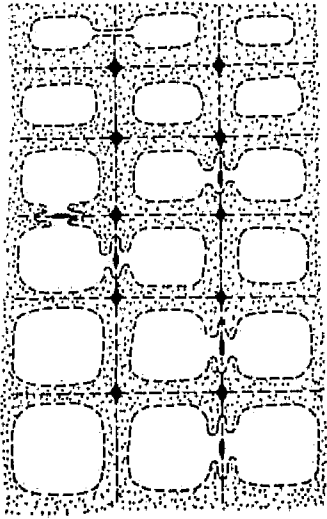


第 1. 1 2 図 針葉樹材の比重と吸湿速度との関係<sup>32)</sup>

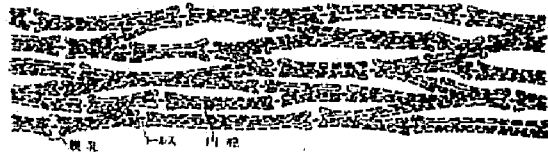
前項にも述べたように、1946年の Stamm<sup>105)</sup>の拡散理論式は水の拡散係数と木材中の毛細管構造の要素とを組合わせて拡散係数を示す一つの式としたものである。この式を導くにあたって木材中の毛細管構造は第 1. 1 3 図 a, b に示されるようにモデル化された。次式は Stamm が最初木材の水平方向における乾燥拡散係数  $D_t$  の理論式として導いたものである。

$$D_t = D_w \left[ \frac{1}{\frac{D_v}{D_w} + \frac{1}{\frac{n_t}{\frac{D_v}{D_w}} + \frac{Q_t}{\frac{\ell_p}{q_t + q_m} \frac{D_w}{D_v} + \frac{\ell_m}{q_p}}}} + \ell_m n_t S_t \right]$$

(1.19)



第 1.1 3 図 a 針葉樹材の横断  
切片の模式図<sup>105)</sup>



第 1.1 3 図 b 針葉樹材の板目切片の  
模式図<sup>105)</sup>

上式中、 $D_v$ 、 $D_w$  はそれぞれ木材中における水蒸気および結合水の拡散係数（拡散値と呼ぶべきであろう）、 $Q_t$ 、 $S_t$  は1個の内腔および水平方向の一時的細胞膜毛細管の断面率、 $\delta_m$  は膨潤材の細胞膜2重層の厚さ、 $\delta_p$  は膜孔膜の厚さ、 $n_t$  は水平方向1 cm毎に存在する繊維の数、 $q_m$ 、 $q_p$ 、 $q_t$  はそれぞれ膜孔膜の一時的毛細管の、細胞膜に対する膜孔のおよび永久的膜孔膜の小孔の断面率である。Stamm は (1.1 9) 式によつて拡散係数

Dt に対する温度，含水率，比重などの影響を計算したが，細胞膜中の水の拡散係数が含水率によつて著しく変化する事実が知られていなかつたために，これらの結果はなお不完全なものであつた。結合水の拡散係数の影響はとくに高比重材，高含水率において顕著に現われるのである。

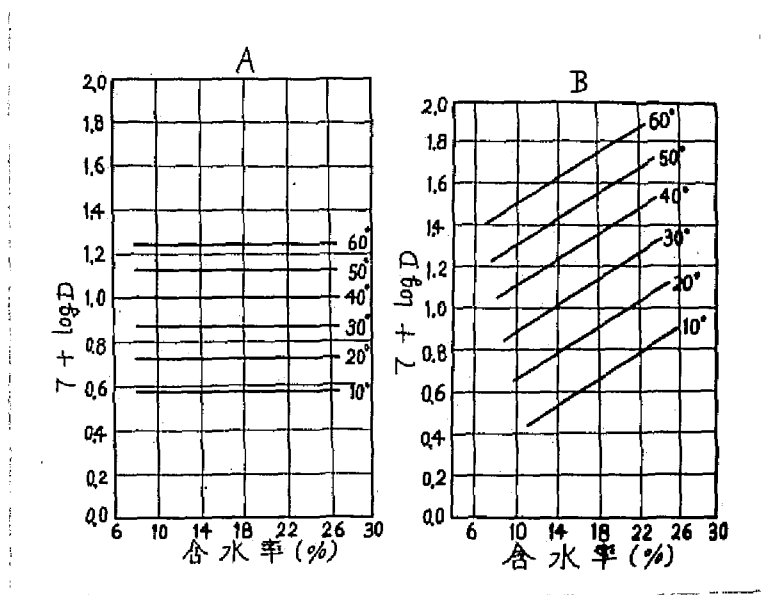
他方 Ishaq<sup>98)</sup> は材の両面の含水率が等しく，温度が異なる場合に水分の拡散がいかなる挙動をとるかを実験した。彼の結果によると，高温側においては水蒸気圧が高くなり，これがために生じた蒸気圧差によつて木材内部に拡散がおこることを知つた。

1949年 梶田ら<sup>1)</sup> はキリ材の吸湿性をブナ，ナラ，スギと比較した結果，各樹種ともに低含水率のうち木口面の吸湿速度が他の2面に比べて著しく大きい，含水率が9~11%になると吸湿速度は急速に低下することを知つた。また満久<sup>4)</sup> はサワラの心材，サクラの辺材の板目材を含水率約24%に調湿したのち，これを湿度40%のもとで乾燥し，非定常状態下における水分拡散係数Kを求め，これが含水率に無関係であることを述べた。同氏の求めたKは試料の厚さによつて変化し，厚さ3cmで $0.04\text{ cm}^2/\text{h}$ ，0.2cmでは $0.068\text{ cm}^2/\text{h}$ であつた。これに対して小倉<sup>9)</sup> は定常状態下において拡散係数を測定し，含水率8~10%までは係数は増加すること，14~18%の範囲ではほぼ一定の値となることを示した。Pfalzner<sup>99)</sup> もまた透過法によつて厚さの異なる spruce 材の拡散係数を測定し，鈴木ら<sup>12)</sup> も定常，非定常の両法を竹材，ヒノキ，ブナその他の材に応用して，比拡散係数を求め，その値が比重の増大とともに減少すること，含水率の増加とともに増大することを知つた。

木材中の拡散に関する理論的方面では Skaar<sup>101)</sup> がいろいろの水分濃度によつて表わされる拡散係数の相互関係を論じ，拡散係数を求めるための定常法，非定常法の得失について論じた。Maku<sup>77)</sup> は含水率10~30%の範囲では熱伝導の微分方程式が木材中の水の拡散に適用できることを知り，また乾燥拡散係数Kが含水率にかかわらず一定となること，かつこのKは材の厚さが増すと増加すること，絶対温度とともに指数関数的に増すことを報告した。一方 Sjørgowski<sup>100)</sup> はマツ，ブナ，カンワなどについて Feuchtigkeitsleitfähigkeit K ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) を定常，非定常状態下に測

定し、小倉ら<sup>7)</sup>は拡散係数 $\lambda$  ( $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{h}\cdot\%$ ) がヒノキ材においては温度 $t$ との間に  $\lambda = \lambda_0 (t/t_0)^{1.7}$  ( $\lambda_0$  は $t_0$  のときの $\lambda$ の値) の関係の成ることを認めた。

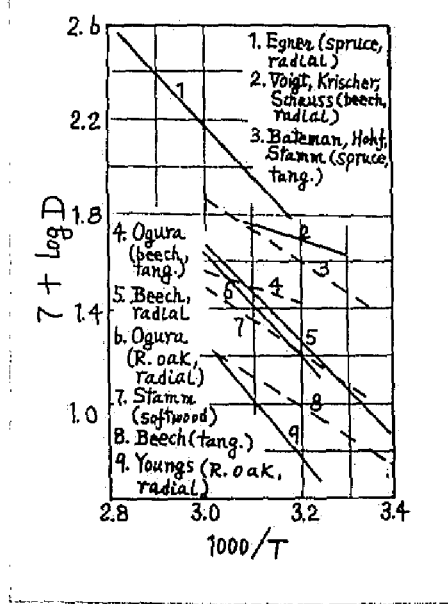
繊維飽和点以下のブナ材を非定常状態下に乾燥した際に試料中に現われる含水率分布から拡散係数 $D$ を測定した Skaar<sup>102)</sup>によれば、半径方向の $D$ は接線方向の $D$ に比し温度による影響が大きく、このことから前者では水蒸気の拡散が大きな役割を占めているものと推論された。含水率の拡散係数に対する影響は半径方向において著しく、拡散係数の対数と含水率との関係は直線となるが、接線方向においては拡散係数は各温度とも、含水率による変化が認められなかつた。(第 1.14 図 A, B)。さらに同氏は絶対温度の逆



第 1.14 図 ブナ材の水分拡散係数 $D$ の対数と含水率との関係<sup>102)</sup>

A : 接線方向      B : 半径方向

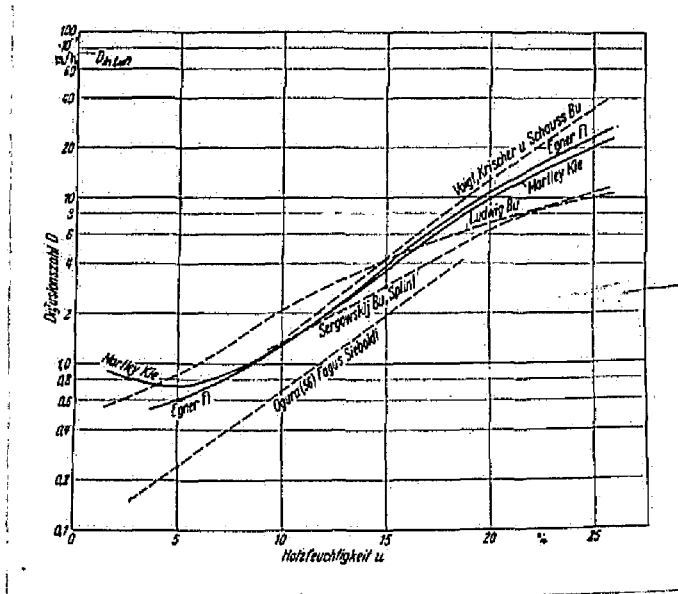
数と拡散係数の対数との関係を図示し(第 1.15 図), 他の人々のデータと比較した。



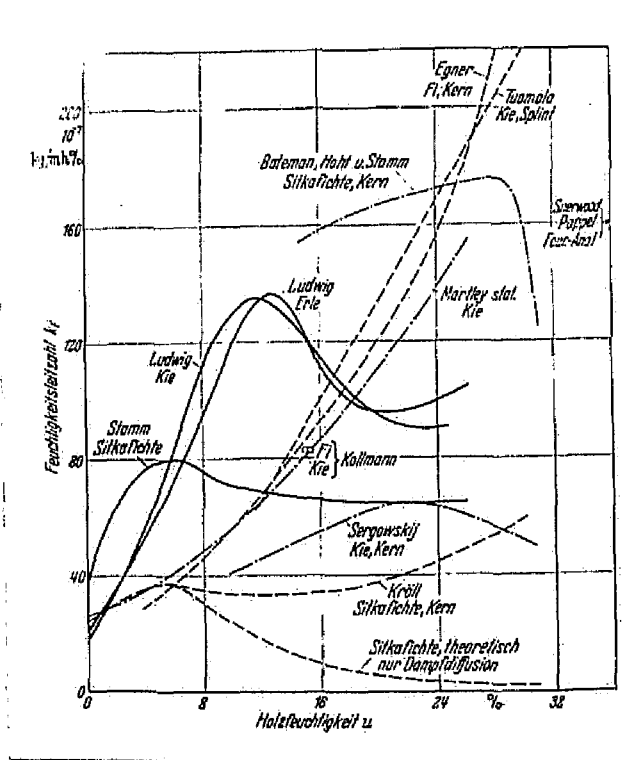
第 1. 1 5 図 木材中の水の拡散係数Dと絶対温度Tとの関係<sup>102)</sup>  
 実線は半径方向，点線は接線方向を示す。

Kübler<sup>73)</sup>は過去における多くの研究者の結果を Feuchtigkeitseleitzahl  $K_F$  または Diffusionszahl Dに換算し，含水率との関係を求めて比較を試みたが，もちろんそれらの値は一致しなかつた。同氏によれば水平方向では Diffusionszahl は含水率とともに急激に上昇するが（第 1. 1 6 図）， $K_F$ の方は含水率によつてそれほど変化しない（第 1. 1 7 図）。Christensenら<sup>77)</sup>は水平方向あるいは軸方向の厚さが1mmとなるように作成した試料，ならびに水平方向に20μの厚さをもつ試料の吸湿速度を逐次段階法で測定し，その結果相対湿度を増すに従つて吸湿速度が減少し，おおむね次式で表わされることを知つた。

$$\sqrt{t_{0.5}} \log \frac{P_f}{P_i} = \text{constant} \quad (1.20)$$



第 1.16 図 半径方向の Diffusionszahl と含水率との関係<sup>73)</sup>, 400



第 1.17 図 軽比重材の半径方向における Feuchtigkeitsleitfähigkeit<sup>73)</sup>, 400



上式中の  $t_{0.5}$  は含水率変化が  $\frac{1}{2}$  に達するに要する時間,  $p_i, p_f$  はそれぞれ最初および最終の平衡含水率に対応する水蒸気圧である。収着実験を絶乾から始めたときは, 平衡に近づく速度は最終の蒸気圧には無関係であつた。これらの結果から Christensen は木材の吸湿速度は拡散によつて支配されるのではないと結論したが, これらの一見異常と思われる現象も Long ら<sup>70, 92)</sup> の表面濃度の変化速度 (2次転移点以下における) をもつて説明されるであろう。すなわち, 薄い試料では内部への拡散速度よりもむしろ表面濃度の変化速度が全体の吸湿速度を決定するのである。

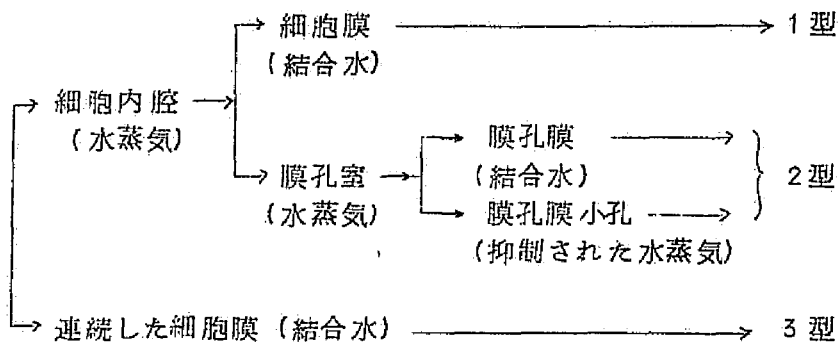
木材中の粗毛細管が全体の拡散に果たす役割を知ろうとして Stamm and Tarkow<sup>111, 110)</sup> は乾燥炭酸ガスの木材中における拡散係数を測定した。実測された炭酸ガスの拡散係数は Stamm の理論式から予想される値よりもはるかに低かつた。その原因として同氏らは膜孔膜の小孔の孔径が気体の平均自由行路より小さいためであると考えた。そしてこれがために膜孔膜中の拡散抵抗は普通の状態におけるよりも約40倍大きくなるものと結論された。同氏らはさらに引きつづいて<sup>117, 118)</sup>, 低含水率の木材においては結合水の拡散が小となり, 水分の拡散はもつぱら内腔—膜孔を通る気相の拡散によつて占められていることを証明した。

最近 Stamm<sup>112)</sup> は従来から述べてきた木材組織に基づく水分の拡散通路を第 1.18 図のように考え, 1946年の拡散理論式を改正して, 再び乾燥拡散係数を計算し, 実測値と比較した。次式は新しい理論式である。

$$D_z = \frac{v}{v_0} \left[ \frac{1}{\frac{1}{D_{v_1}} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{L_p}{q_z D_{v_2} + q_p D_b} + \frac{L - L_p}{q_p D_{v_1}}} + \frac{(\sqrt{A} - q_z - q_p) D_b}{L}} + (1 - \sqrt{A}) D_b} \right]$$

(1.21)

上式中の  $D_z$  は接線方向における水の拡散係数,  $D_b, D_{v_1}, D_{v_2}$  はそれぞれ結合水, 自由な水蒸気, および膜孔膜の小孔中における水蒸気の拡散係数,



第 1. 18 図 木材中における 3 種類の拡散通路を示す図。

1 型は内腔—細胞膜，2 型は内腔—膜孔，  
3 型は連続した細胞膜<sup>112)</sup>

$v/v_0$  は木材の平均比容積と木材実質+水の平均比容積の比， $n_t$  は針葉樹材の接線方向 1 cm 毎に横切られる繊維数， $\sqrt{A}$  は繊維巾に対して内腔の占める割合， $L_p$  は膜孔膜の平均厚さ， $q_p$  は細胞膜上で膜孔開口の占める断面率， $q_t$  は膜孔膜の小孔が細胞膜上で占める有効断面率， $L$  は  $(1 - \sqrt{A}) / n_t$  に等しい値である。(1. 21) 式を用いて比重 0.2~0.8 の針葉樹材の水平方向の拡散係数が 25° ~ 120° の温度範囲にわたって計算された。その結果によれば，拡散係数の対数は比重の増加に伴ってほぼ直線的に減少する。また計算値は実験値のおおむね 1.3 倍であつた。

## 第 2 章 木材細胞膜中における水の拡散

### 2. 1 概 説

第 1 章における既往の研究の回顧からわかるように、木材中における水の拡散を完全に理解するには、細胞膜を構成する木材実質中の水の拡散を明らかにする必要がある。古くは Buckman ら<sup>32)</sup>、最近では Choong<sup>35)</sup> が行なったように、木材をそのまま用いた実験から細胞膜中の水の拡散係数を間接的に求めた例があるが、直接的にこれを求めることは技術的に容易ではなく、著者ならびに Stamm<sup>109,110)</sup> 以外にほとんどその例をみない。

細胞膜実質中に存在する、いわゆる結合水の拡散速度を実測する方法として考えられるものは、正常の木材を圧縮して、実質部分の比重 1.5 に近いものとし、これを試料として用いるか、または木材中の顕微鏡的孔隙を水蒸気を通さない物質で充填した試料を用いるかである。さらに別の方法として、木材中の単一の細胞を取り出して試料とすることも考えられるが、これは技術的にさきくのべた方法よりも一層困難なだけでなく、成分的にも元の木材と異なるおそれがある。

細胞内腔ならびに膜孔室を水蒸気を通さない物質で充填する方法は実際的ではあるが、充填に用いる物質によつて若干の問題を生ずる。著者は次項でのべるように、固形パラフィンを充填剤に用いたが、これは比較的低温で熔融し、試料表面に付着しているものを溶剤で簡単に除去することができ、また固体状のものでも可塑性があるために、木材質の膨潤、収縮を阻害することが少ない。しかしパラフィンは熔融状態から固化する際に約 10% の容積収縮を伴ない、空隙を完全に充填できない欠点がある。この欠点は Stamm の用いた低融点の合金によつて解決されるが、この合金は可塑性が低く、膨潤、収縮を妨げるおそれがあるほか、表面に付着したものを完全に除去することが困難である。パラフィンのもう一つの欠点は、その融点が低いために 50°C 以上の温度では実験ができないことである。

充填法のもう一つの欠点は、第 2.1 表の充填率のデータにみるように、樹種によつては充填剤の浸透がよくないことである。しかしのちにのべるように、パラフィンおよび合金を充填剤に用いて細

胞膜中の水の拡散係数を測定すると両者の値は比較的よく一致する。

細胞膜中の水の拡散速度を測定する主な目的は、木材中における水の拡散を理解するために基礎データをうることにあるので、異なる樹種、方向について吸湿過程、脱湿過程におけるデータを求めた。さらにまた、細胞膜を構成する物質の大部分は高分子化合物であるから、当然他の多くの高分子材料と同様に、拡散係数の濃度および温度依存性が木材の場合にも存在することが予想されたので、このための実験をも併わせて行なった。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料

本研究に使用した樹種は針葉樹としてはトドマツ (*Abies Mayriana Miyabe et Kudo*), スギ (*Cryptomeria Japonica D. Don*), 広葉樹としてはナラ (*Quercus Crispula Blume*), ブナ (*Fagus crenata Blume*) の各心材である。試料の大きさは、軸方向約 2 cm, 半径, 接線方向は拡散方向を約 2 cm とし, 他の方向は約 5 cm とした。吸湿, 脱湿実験を行なうに当つては, 軸方向では 1 面のみ, 半径, 接線方向では相対する 2 面を残して他はパラフィンで被覆した。したがつて, 拡散距離は第 2.2 表にみるように, 軸方向で約 2 cm, 半径, 接線方向ではそれぞれ約 1 cm である。

### 2.2.2 パラフィンによる細胞内腔の充填

気乾試片を 105°C の恒温器中で絶乾にし, これをセパラブルフラスコに移し, 70°C で 3~4 時間, 1 mm Hg の減圧下において試片内部の空気を排除する。ついでこれに 100~110°C の熔融状態にあるパラフィン (融点 58~60°C) を注いで試料を完全に覆つたのち, フラスコ内に空気を導入し, 大気圧下でパラフィンを木材中に浸透させる。減圧と空気注入を数回繰り返してパラフィンをじゅうぶんに浸透させる。木材試料をパラフィンより取り出し, 冷却後表面をさらにパラフィンで封ずる。

パラフィンによる木材の充填率は樹種によつて異なり, 4 種の試料のうちではスギが最高の値を示した。スギはパラフィンのみならず, 水ならびにベンゼンの浸透性もよいことが知られている<sup>127)</sup>。第 2.1 表には上記の方法で注

第2.1表 試料の厚さ，比重，パラフィンによる充填率：各々の値は10個の試料の平均値

樹種	拡散方向	比重 <sup>※</sup>	試料の厚さ, 2 $\ell$ cm	内腔のパラフィンによる充填率 %
スギ	軸方向	0.302±0.002	3.700 <sup>※</sup>	96.0
	半径方向	0.296±0.005	2.312	94.8
	接線方向	0.290±0.006	2.298	94.2
トドマツ	軸方向	0.367±0.004	3.728 <sup>※</sup>	74.6
	半径方向	0.391±0.006	1.850	68.6
	接線方向	0.397±0.011	1.798	75.9
ブナ	軸方向	0.608±0.006	3.732 <sup>※</sup>	83.3
	半径方向	0.559±0.008	2.296	83.4
	接線方向	0.618±0.008	2.270	83.3
ナラ	軸方向	0.581±0.022	3.726 <sup>※</sup>	77.3
	半径方向	0.603±0.063	2.318	79.1
	接線方向	0.684±0.023	2.280	74.1

※ 試料の実際の厚さはこの値の  $\frac{1}{2}$   
 ※※ 絶乾重量—絶乾容積基準

入したパラフィンの充填率が示してあるが，トドマツ材は最も浸透性が劣る。充填率を高めるために軸方向の長さの短いものを用いたり，あるいは浸透時間を延長してみたりしたが，いずれも全然効果がなかつた。おそらくトドマツ材中には，内腔への液体の浸透を許さない閉鎖された細胞が存在するのではないかと想像される。

### 2.2.3 吸湿，脱湿速度の測定

吸湿，脱湿速度の測定はすべて，絶乾状態といろいろの平衡含水率（EMCと略することがある）との間で行なわれた。

前項でパラフィンを注入し、さらに表面を被覆した試料をとり出し、露出すべき面を覆っているパラフィンをベンゼンで溶かし去る。これをさらに数日間 5 酸化リン上に放置して、パラフィン除去中に吸着した水分を除く。そのうち試料を塩類飽和水溶液を入れたデシケータ中に入れ、これを  $40 \pm 0.5$  °C に調節した恒温器中に置く。かくて一定湿度のデシケータ中で試料が摂取する水分重量を適当な時間毎に測定し、2 個の試料の平均値から吸湿速度を求め、さらに拡散係数を算出した。

40°C で平衡含水率に達している、吸湿実験に用いた試料を 5 酸化リンを入れたデシケータに移し、水分減量より脱湿速度ならびに拡散係数を求めた。吸湿過程において試料が達した平衡含水率、ならびに脱湿開始時における平衡含水率（初期含水率と呼ぶ）は第 2.2, 2.4 表に示してある。

#### 2.2.4 拡散係数の算定

前章でのべたように、拡散係数が濃度によつて変化し、かつ試料が膨潤性の場合においては、非定常状態下における拡散は次の式であらわされる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

上式を木材質+水系に適用する場合には、D は濃度  $c$  によつてのみ変化する水の微分拡散係数をあらわし、 $c$  は木材質の単位基準容積<sup>※</sup> ( $c_0$ ) 中の水の重量(%)と定義され、かつ、 $x$  (cm) で示す単位長とは単位面積毎に単位基準容積の木材質を含む長さであり、 $t$  は通常的时间(秒)をあらわす。このような定義の下においては、木材質の厚さ(拡散距離)は膨潤しない前の絶乾時の厚さに等しく一定である。かくして D の次元は(長さ)<sup>2</sup>/時間 ( $\text{cm}^2/\text{秒}$ ) となり、 $c$  および D はそれぞれ  $c_A^B$  および  $D_A^B$  と書かれる。A および B はそれぞれ水ならびに木材質を意味する。

---

※ 木材質の基準容積とは木材質の絶乾重量をその比重(1.46)で割つた値である。

さて、前記の(2.1)式を用いて吸湿、脱湿拡散係数を決定するには、木材試料を一定湿度の大気中に入れた瞬間に試料の表面の水分濃度がその湿度に相当する平衡含水率になり、そのうちの値を保つものと仮定する必要がある。一般に2次転移点以下の温度では、高分子の表面が大気中の気体の圧力に相当する水分濃度に達するにはある時間を要することが知られており<sup>12)</sup>、これが吸着、脱着曲線(吸着量と時間との関係)に及ぼす影響は拡散係数の値が大きいほど、かつ皮膜試料のように拡散距離が小さいほど著しいことが知られている。木材質にあつては、実験の行なわれた40°Cという温度はセルロースおよびリグニンの2次転移点よりは低いと考えられる<sup>10)</sup>が、Stamm<sup>112, 113)</sup>によれば木材質の表面は数分で平衡濃度に達するものと考えられ、事実のちに述べるように表面濃度の問題が拡散係数の算定に与える影響は著しくなかつた。

以上により既述の仮定が近似的に成り立つものとするとき吸湿過程の境界条件は

$$C = C_1, \quad x = -l, \quad x = l, \quad t \geq 0 \quad (2.2)$$

初期条件は

$$C = 0, \quad -l > x > l, \quad t = 0 \quad (2.3)$$

脱湿過程の境界条件は

$$C = 0, \quad x = -l, \quad x = l, \quad t \geq 0 \quad (2.4)$$

初期条件は

$$C = C_0, \quad -l > x > +l, \quad t = 0 \quad (2.5)$$

で、上式中 $C_1$ は吸湿過程における平衡含水率、 $C_0$ は脱湿過程の初期含水率(IMOと略することがある)、 $l$ は拡散距離(相対する2面を露出したときは試料の厚さの $\frac{1}{2}$ 、1面のみときは厚さそのもの)である。

さて(2.1)~(2.5)式にもとづいてこれより $D$ を求めるには、(1.6)式により次の式を用いることができる。

$$\left(\frac{C-B}{D_A}\right)_{\frac{1}{2}} = 0.049 / (t/4l^2)_{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

すなわちある種の平均(または積分)拡散係数が算出される。上式中の $t$ お

よび  $l$  はそれぞれ拡散開始後の時間と絶乾試料の厚さ、すなわち拡散距離である。また  $(t/4l^2)^{1/2}$  は  $M_t/M_\infty = \frac{1}{2}$  のときの  $t/4l^2$  の値で  $(\bar{D}_A^B)_{1/2}$  は半減時間の測定によつてえられる平均拡散係数である。 $M_t$  は実験開始後の時間  $t$  において木材質が摂取、または失う水の全重量であり、 $M_\infty$  は無限大の時間において木材質が摂取または失う水の全重量である。

$(\bar{D}_A^B)_{1/2}$  は 1.2.1 a 項でのべたように、吸湿または脱湿の初速度を測定することによつて、次式から算出することができる。

$$(\bar{D}_A^B)_{1/2} = (\bar{D}_A^B)_I = \frac{\pi}{4} R^2 \quad (2.7)$$

$$R = d (M_t/M_\infty) / d (t/4l^2)^{1/2} \quad (2.8)$$

$(\bar{D}_A^B)_I$  は初速度から算出された平均拡散係数である。この値は  $M_t/M_\infty$  が 0.1~0.2 の範囲でじゆうぶんに計算することができるので、実験期間が大いに短縮される利点がある。しかし実際には  $(\bar{D}_A^B)_{1/2}$  と一致した値がえられるとは限らないので、第 2.2 表、2.4 表に両者の比を示してある。 $\bar{D}_{1/2}$  と  $\bar{D}_I$  の比は、ブナの脱湿を除いておおむね 0.7~1.5 の範囲にある。

含水率 0 といろいろの平衡含水率との間について求めた平均拡散係数に対し、(1.9)、(1.10) 式を適用して weighted mean method により微分拡散係数  $D$  をもとめ、さらに 1.2.1 b 項でのべた固有拡散係数  $D_A$  を算出した。



第 2. 2 表 細胞膜における水の吸湿拡散係数 400

材 種	拡 散 方 向	拡 散 距 離 cm	平 衡 含 水 率 %	$t_{\frac{1}{2}}$ <sup>※</sup> 日	$\bar{D}_I$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\bar{D}_I$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\bar{D}_{\frac{1}{2}} / \bar{D}_I$
スギ	L	1.880	4.45	35.3	0.228	0.316	0.722
		1.856	7.14	25.5	0.306	0.342	0.895
		1.837	9.30	24.5	0.312	0.276	1.161
		1.827	15.00	9.3	0.823	0.976	0.843
		1.849	22.50	4.3	1.802	2.01	0.897
	R	1.164	4.45	81.3	0.0379	0.0451	0.840
		1.155	7.14	30.7	0.0987	0.0919	1.074
		1.153	9.30	21.5	0.139	0.146	0.954
		1.154	15.00	6.8	0.522	0.707	0.739
		1.164	22.50	15.3	0.578	0.726	0.797
	T	1.148	4.45	143.0	0.0209	0.00652	3.21
		1.152	7.14	85.5	0.0316	0.0175	1.805
		1.148	9.30	56.3	0.0563	0.0343	1.635
		1.149	15.00	22.5	0.132	0.167	0.788
1.153		22.50	9.7	0.310	0.309	1.000	
トドマツ	L	1.856	4.34	3.25	2.40	3.03	0.793
		1.869	7.05	2.6	3.05	4.61	0.662
		1.856	9.50	2.0	3.90	3.37	1.157
		1.861	15.00	1.7	4.61	4.00	1.153
		1.827	22.50	1.8	4.19	5.92	0.708
	R	0.924	4.34	33.75	0.0573	0.0774	0.741
		0.926	7.05	12.5	0.162	0.188	0.851
		0.925	9.50	11.7	0.167	0.185	0.899
		0.927	15.00	4.7	0.414	0.436	0.950
		1.183	22.50	6.6	0.478	0.536	0.892
	T	0.898	4.34	140.0	0.013	0.0086	1.532
		0.899	7.05	77.0	0.0238	0.0131	1.825
		0.898	9.50	71.0	0.0258	0.0167	1.546
		0.900	15.00	21.3	0.0863	0.182	0.476
1.148		22.50	18.5	0.161	0.154	1.045	

注 濼  $t_{\frac{1}{2}}$  は平衡含水率の  $\frac{1}{2}$  に達するに要する時間

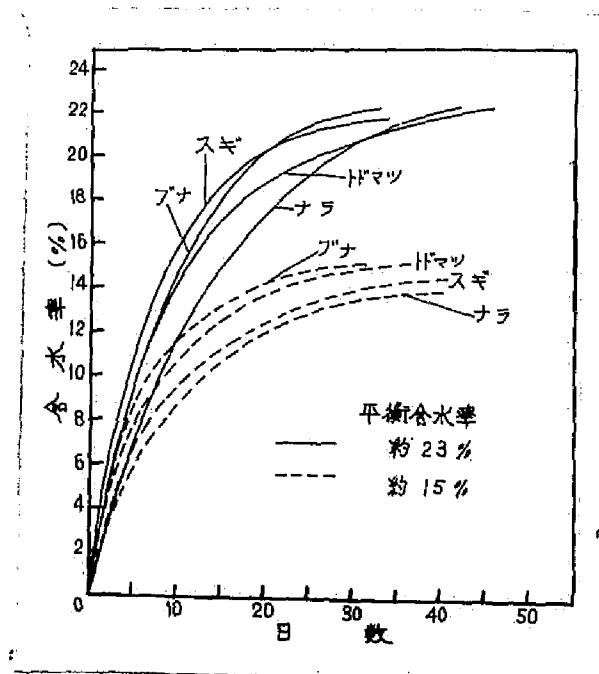
(第 2.2 表つづき)

材種	拡散方向	拡散距離 cm	平衡含水率 %	蒸発 $t_{1/2}$ 日	$\frac{D_{1/2}}{l^2}$ $\times 10^4$ cm <sup>2</sup> /sec	$\overline{DI}$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\overline{D_{1/2}}/\overline{DI}$
ブナ	L	1.863	40.4	18.0	0.436	0.410	1.06
		1.885	7.10	10.3	0.783	0.791	0.990
		1.846	9.50	6.2	1.25	1.60	0.781
		1.869	15.50	7.5	1.05	1.26	0.838
		1.847	24.50	7.0	1.11	1.50	0.739
	R	1.146	40.4	40.0	0.074	0.096	0.776
		1.155	7.10	21.0	0.144	0.136	1.06
		1.144	9.50	6.2	1.25	1.60	0.781
		1.148	15.50	4.1	0.721	1.18	0.653
		1.176	24.50	7.6	0.411	0.445	0.924
	T	1.128	40.4	15.6	0.0185	0.0147	1.26
		1.140	7.10	116.5	0.0253	0.0187	1.36
		1.142	9.50	77.0	0.0384	0.0298	1.34
		1.133	15.50	14.3	0.204	0.332	0.614
		1.148	24.50	18.1	0.165	0.149	1.108
ナラ	L	1.840	37.5	31.5	0.268	0.281	0.954
		1.869	63.5	11.0	0.719	0.737	0.975
		1.856	8.60	8.8	0.888	0.921	0.964
		1.889	14.50	7.5	1.08	1.14	0.947
		1.886	23.00	8.2	0.982	0.981	1.00
	R	1.161	37.5	80.5	0.0381	0.0327	1.17
		1.160	63.5	39.0	0.078	0.0565	1.38
		1.153	8.60	28.5	0.112	0.0957	1.17
		1.162	14.50	8.0	0.381	0.475	0.802
		1.181	23.00	10.0	0.315	0.312	1.011
	T	1.146	37.5	201	0.015	0.0085	1.76
		1.125	63.5	111	0.0286	0.0179	1.60
		1.143	8.60	88.0	0.0337	0.0244	1.38
		1.146	14.50	24.5	0.121	0.0912	1.32
		1.146	23.00	23.8	0.124	0.105	1.18

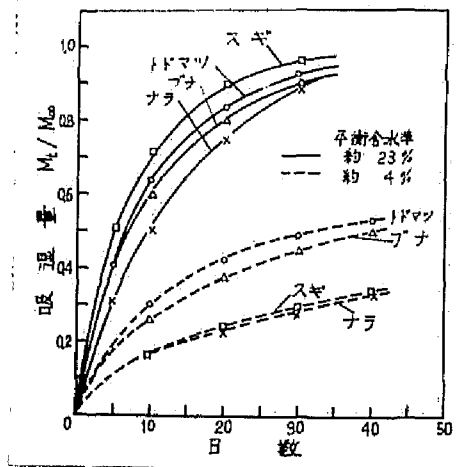
## 2.3 吸湿過程の拡散に関連する要因

### 2.3.1 樹種

前項でのべた方法によつて測定された細胞膜内における水の拡散速度あるいは拡散係数は、樹種の違いによつてどのような影響をうけるであろうか。いうまでもなく木材は仮道管、放射組織、柔細胞、樹脂道などの組織的要素でできており、広葉樹と針葉樹とでは勿論のこと、樹種によつても構成要素の種類、量、配列を異にしている。木材にパラフィンを注入することによつて充填される主なものは、細胞内腔および管孔、とくに膜孔であろう。試料表面から細胞膜を連続的に通つて拡散する水分子は、軸、半径、接線いずれの方向においても、パラフィンで充填された部分（膜孔および細胞内腔）にさえぎられて、濃度傾斜あるいは拡散距離が影響をうける。ことに膜孔の数、その大きさは拡散係数に相当の影響を及ぼすものと想像される。



第 2.1 図 細胞膜の吸湿速度の樹種別比較。  
半径方向

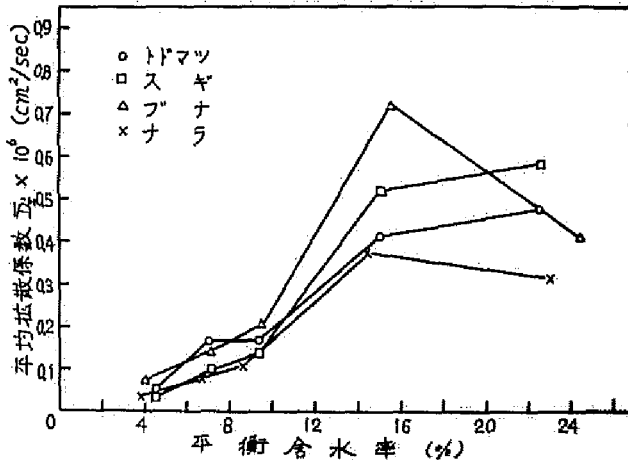


第 2.2 図 細胞膜の吸湿速度  
( $M_t/M_\infty$  対時間) の樹種  
別比較  
半径方向

第 2.1, 2.2 図は平衡含水率が約 4%, 15%, 23% のときの半径方向の吸湿速度を示したものである。この図によれば、いずれの平衡含水率でも曲線は樹種によつて異なり一致しない。第 2.2 図は実際の含水率の代りに  $M_t/M_\infty$  で表わしてあるが、平衡含水率の異なる曲線を比較するにはこの方が便利である。この図でみると、 $M_t/M_\infty = 0.5$  のときの日数は、平衡含水率が約 23% のときは、スギが最小で約 5 日、ナラが最大で約 10 日であり、約 2 倍を要する。また第 2.2 表から平衡含水率が約 4% のときは、ナラは最小のトドマツの約 3 倍に近い。このような差の生ずる原因は、パラフィン充填の不完全さなどの実験技術によるところもあると思われるが、さき述べてた樹種による組織的構造の差異、木材質中の結晶領域の量と分布なども大いに関連しているように思われる。スギ材は第 2.2 図にもみられるように平衡含水率が高い場合には吸湿速度が他の樹種に比べて大きく、平衡含水率が低い場合には逆に小さくなる傾向がある。吸湿速度は細胞膜内の高分子の集合状態によつて影響されると考えられる。すなわち、吸湿によつて含水率が局部的に増加する場合には、これと平行してその場所に膨潤が起らねばならない。膨潤には必ず高分子鎖間の距離の拡大を伴ひ、この分子の移動の難易は樹種によつて一定したものではないと想像されるからである。

樹種による差異としてとくに著しい点は、トドマツの軸方向における拡散係数で（第 2.2 表），他の樹種と比べて著しく高い値を示した。その原因としてはトドマツのパラフィン充填率が低いために内腔中の気相の拡散を伴っているか，あるいは膜孔数が少ないために拡散に対する妨害が少ないか，または軸方向の高分子構造が水分子の拡散に好都合な状態をとっているかなどが考えられる。

Stamm<sup>109)</sup> が熔融金属で充填した木材を用い，2.55 $\mu$ で細胞膜内の水の軸方向における平均拡散係数を 9 種の材について実測した値（含水率 0 より繊維飽和点まで）は，例えば Western hemlock で  $36.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  であるに対して Red wood で  $90 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  という値がえられている。また接線方向，半径方向では，樹種間の違いは軸方向ほど大きくはないが，Sitka spruce では  $21.2 \times 10^{-8}$ ，Paper Birch では  $12.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  であり，両者の比はほぼ 1.7 である<sup>110)</sup>。第 2.3 図は吸湿



第 2.3 図 吸湿過程における細胞膜中の水の平均拡散係数の樹種別比較。半径方向

速度の測定から算出された半径方向の平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  と平衡含水率との関係を示しているが、含水率 14~15% についてみると最高値は最小値のほぼ 2 倍である。この図ではブナが大体において最も高い値を、ナラが最も小さい値を示す傾向にあるが、他の方向ではかならずしもこれと同じ傾向とはならない。

第 2.3 表 スギの辺材と心材の細胞膜中における吸湿拡散係数

200

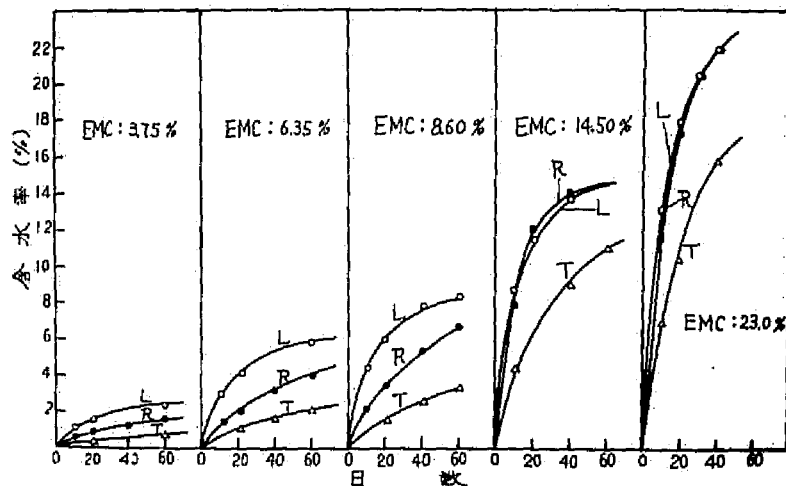
部位	拡散方向	拡散距離 cm	EMC g/cc	拡散係数の算定に用いた範囲		拡散係数 $\bar{D}_1 \times 10^6$ cm <sup>2</sup> / sec	辺材と心材の比
				拡散時間 日	$M_t/M_\infty$		
辺材	L	2.021	0.074	1~3	0.058~0.159	0.706	} 1.21
心材	"	2.013	"	"	0.084~0.172	0.581	
辺材	R	0.988	"	"	0.021~0.042	0.0073	} 1.33
心材	"	0.944	"	"	0.009~0.028	0.0055	
辺材	L	2.027	0.168	"	0.103~0.242	1.357	} 1.54
心材	"	1.990	"	"	0.094~0.209	0.882	
辺材	R	0.988	"	"	0.049~0.120	0.083	} 1.54
心材	"	0.990	"	"	0.035~0.093	0.054	
辺材	L	2.013	0.298	"	0.095~0.226	1.17	} 0.68
心材	"	2.013	"	"	0.126~0.281	1.73	
辺材	R	0.983	"	"	0.071~0.183	0.203	} 2.07
心材	"	0.993	"	"	0.065~0.144	0.098	
						平均	1.39

注 単位は木材質 1 cc 中の水の g 数

吸湿過程における平均拡散係数を心材と辺材とで比較した結果が第2.3表に掲げてある。実験はスギ材を用い20℃で行ない、平均拡散係数は吸湿の初速度から計算した。軸方向で平衡含水率（水分濃度）0.298g/cc 以外はすべて辺材の方が大きく、両者の比の平均値は1.39であつた。この比の値は木材試料間にみられる偏差から考えるとそれ程大きいとはいえないが、傾向が明瞭なので、心材と辺材では木材質自体に何らかの差異があると考えらるべきであろう。

### 2.3.2 方 向

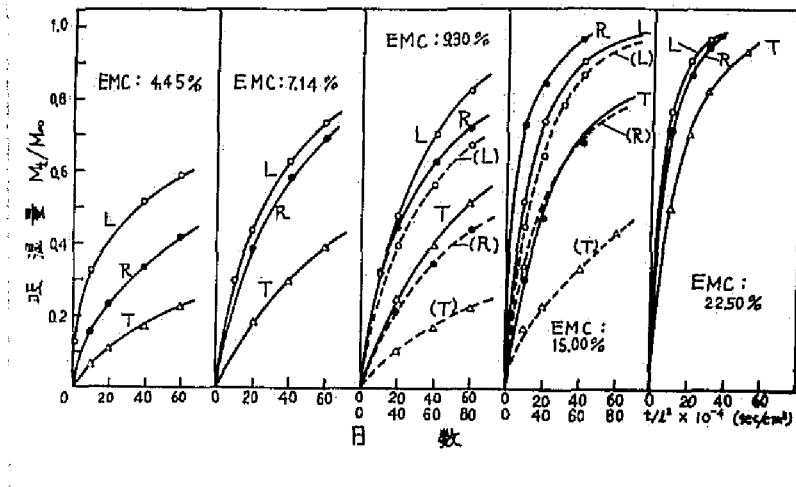
細胞膜中の水の拡散係数も、木材のもついろいろの性質と同様に方向によつて明らかに差がある。第2.4図はナラ材の各平衡含水率における吸湿速度



第2.4図 平衡含水率（EMC）を異にする場合の各方向における細胞膜の吸湿速度  
L,R,Tはそれぞれ軸，半径，接線方向を示す

の方向による違いを示したものである。図に明らかなように、軸方向の吸湿速度が最も大きく、半径、接線方向がこれに次ぐ。平衡含水率14.5%と

23%において軸方向，半径方向の曲線が重なり合っているのは，軸方向の拡散距離（試料の厚さ）が半径方向の約半であるためで，厚さの違いによる影響を除いたものが第2.5図に破線で表わしてある。この図ではスギ材につ



第2.5図 平衡含水率（EMC）を異にする場合の，各方向におけるスギ材細胞膜の吸湿速度

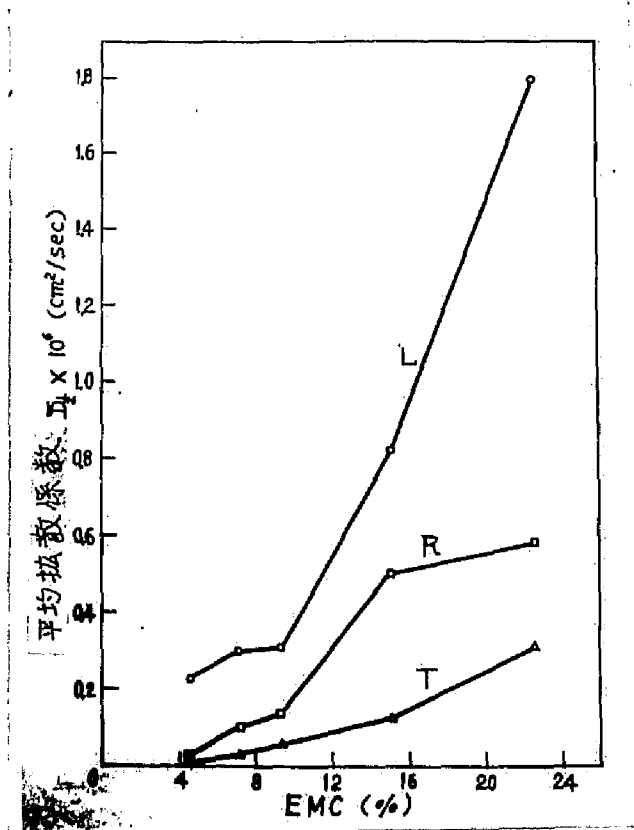
実線： $M_t/M_\infty$  対時間

破線： $M_t/M_\infty$  対時間 / (試料厚さ)<sup>2</sup>

いて， $M_t/M_\infty$  対日数の関係を実線で， $M_t/M_\infty$  対  $t/\delta^2$  の関係を破線で示している。 $t$  は時間（秒）， $\delta$  は試料の厚さ（cm）である。平衡含水率15%の例にみるように，測定されたままの吸湿速度は半径方向の方が軸方向より大きい，拡散距離の補正を施すと軸，半径，接線方向の順序が明瞭にあらわれる。

半減時間から計算された平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  と平衡含水率の関係の一例としてスギのデータを第2.6図に示す。この結果から推定すると軸方向では接線方向のおよそ6~10倍にも及んでおり，半径方向はおおむねその中間に位する。Stamm<sup>100, 110)</sup> が Sitka spruce につき250で含水率0から繊維飽和点の間にかつて膨潤速度から平均拡散係数を決定した結果によれば，軸方向  $0.39 \times 10^{-6}$ ，半径方向  $0.212 \times 10^{-6}$ ，接線方向  $0.173$





第 2.6 図 細胞膜中の水の各方向における吸湿平均拡散係数と平衡含水率 (EMC) との関係 (スギ)  
L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

$\times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec という値がみられ, またその他の樹種の半径, 接線方向の拡散係数の平均の比をとると, およそ 1.16~1.26 となる。

3 方向のうち軸方向の拡散係数が最も大きい理由は次のように考えられる。水平方向では細胞 1 個毎に拡散方向と直角方向の細胞膜が存在し, この中へ拡散するために軸方向に比べると含水率傾斜に損失がおきる。(第 1.13 図参照)。水平方向の拡散係数が低くなるのはこのためである。パラフィンで充填された膜孔によつて拡散が受ける障害は, 軸方向の方が水平方向よりも大きいと思われるが, 前記の損失がこれをしのぐのであろう。さらに半径,

接線方向の拡散係数の違いの原因としては、放射膜、接線膜における膜孔数の多少、放射組織の影響などが考えられる。

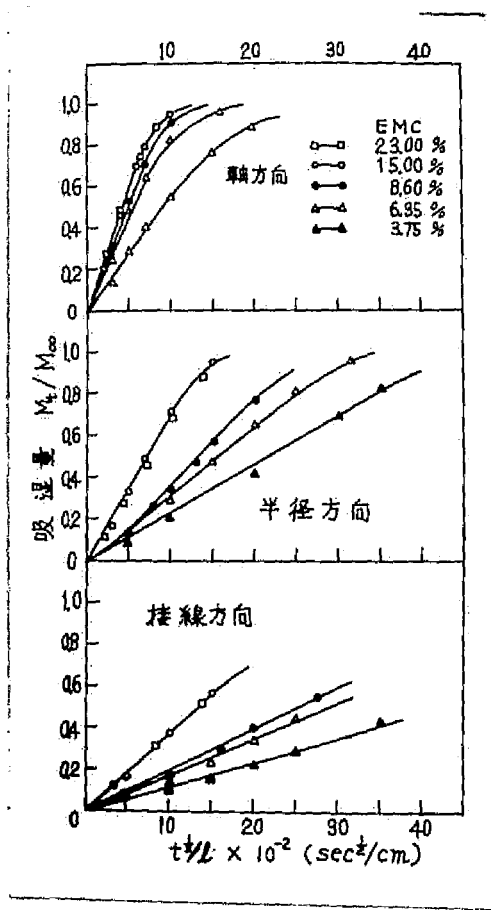
### 2.3.3 水分濃度

第1章で述べたように、拡散係数が濃度によつて著しく変化することは、高分子+低分子系の一つの特徴であるが、木材質+水系においても、拡散係数は水の濃度によつて大いに变化する。この点を直接木材質そのものについて実証したのは1959年における Stamm<sup>109)</sup> と著者<sup>125)</sup> の研究であるが、木材の一つの成分であるセルロースならびにその誘導体については、以前から拡散係数の濃度依存性が知られていた。<sup>107,108)</sup>

水分濃度（本研究においては濃度とは木材質1g中の水のg数を意味し、含水率すなわち木材質1g中の水のg数を%であらわした値と区別して用いるが、両者の間には比例関係がある）と拡散係数、とくに微分または固有拡散係数との関係を知るにはいろいろの方法があるが<sup>4)</sup>、本研究では2.2.4項で述べた方法によつた。

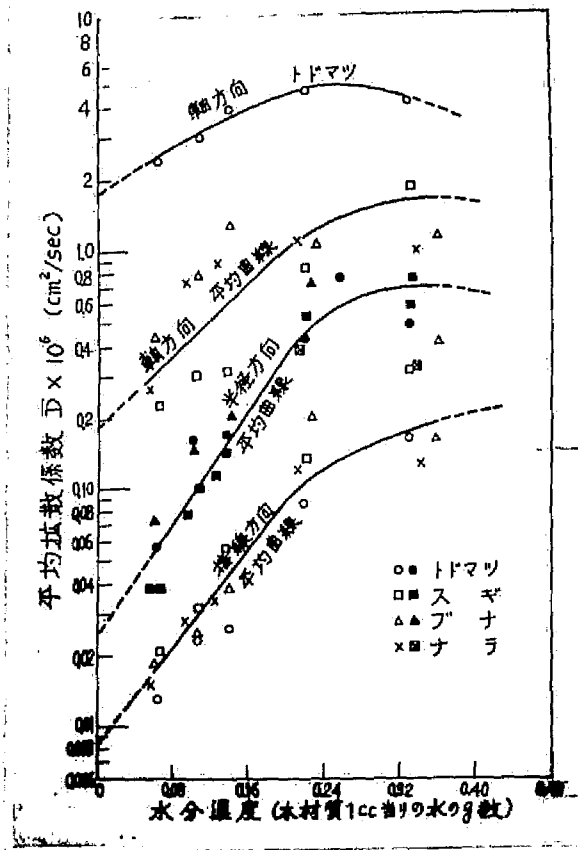
拡散係数が水分濃度のみ依存して変化する場合には、吸湿量（含水率または $M_t/M_\infty$ ）と時間の平方根 $t^{1/2}$ との間には、およそ $M_t/M_\infty \approx \frac{1}{2}$ の範囲では直線関係のあることが知られている。<sup>44,60)</sup> したがつてある系の物質移動が Fick の法則の変形である（2.1）式に従うか否かを知るには上記の直線関係をまず実験的に求めることが必要である。

本研究に使用された各樹種の試片について  $M_t/M_\infty$  対  $t^{1/2}$  の関係を求めた結果では、接線方向の吸湿ならびに平衡含水率の低い場合に、曲線が時間軸に対して凸になる例が若干みられたが、それ以外多くの場合は第2.7図に示されるように  $M_t/M_\infty$  の値が 0.5~0.6 となるまでは直線となり、濃度依存性の拡散に関して Fick の法則の要求する条件を満たしている。同図は平衡含水率が 3.75, 6.35, 8.6, 15, 23% のときにおけるナラ材の3方向の吸湿曲線を  $M_t/M_\infty$  対  $t^{1/2}/\ell$  ( $\ell$  は拡散距離) の関係で示したものであるが、この図にみられるように、吸湿速度は平衡含水率によつて明らかに異なり、平衡含水率15%以下では、吸湿速度は平衡含水率の大きいほど大である。他方、平衡含水率15.0% と 23.0% ではこの図でみる

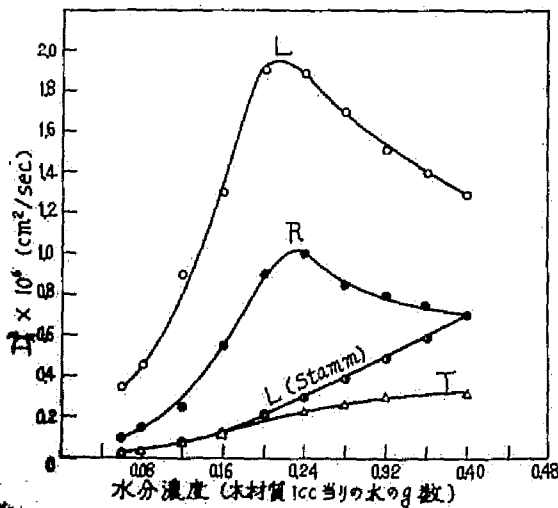


第2.7図 細胞膜の吸湿速度  
 (  $M_t/M_\infty$  対  $t^{1/2}/\ell$  )  
 の平衡含水率 (EMC)  
 による相違 (ナラ)

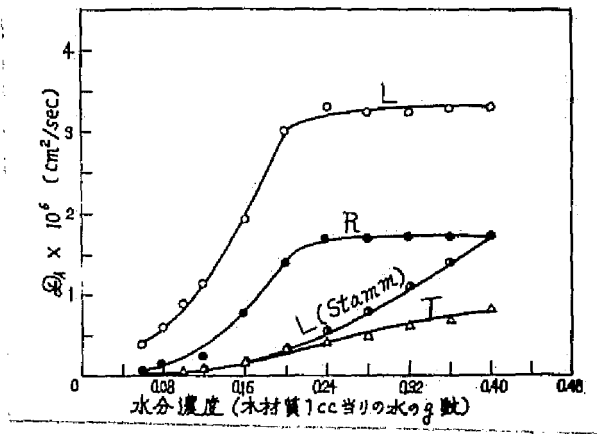
とほとんど差異がみとめられない。また半減時間 ( $M_t/M_\infty = 0.5$  となるに要する時間) は当然それぞれの平衡含水率によつて異なり、この系では吸湿過程の拡散係数が水分濃度に依存することを物語っている。したがつて(2.6)式により半減時間から計算でえられる拡散係数は当該水分濃度範囲における平均(または積分)拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  である。第2.8図の横軸は平衡含水率を水分の濃度 (g/cc) であらわしてあり、第2.9図、第2.10図は第2.8図の平均曲線に基づいて算出された微分および固有拡散係数  $D_A^B$ 、 $D_A$  と濃度との関係を示している。平均拡散係数の対数と水分濃度との関係は同種、含水率によつて相当のパラッキはあるが、水分濃度によつて増加することは明らかで、とくに水分濃度およそ 0.18 g/cc (含水率約 12%) まではおおむ



第 2. 8. 図 細胞膜中の水の平均拡散係数と水分濃度との関係



第 2. 9 図 細胞膜中の水の微分拡散係数  $D_A^B$  と水分濃度との関係  
L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す。

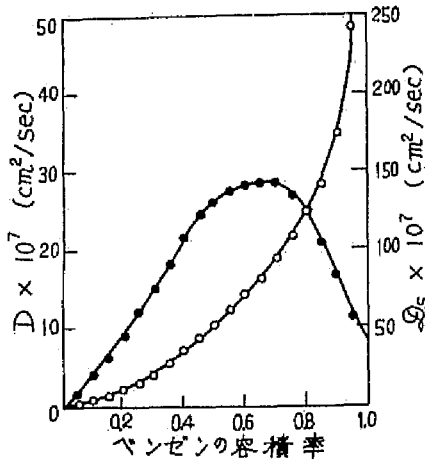


第2.10図 細胞膜中の水の固有拡散係数  $D_A$  と水分濃度との関係  
 L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す。

ね直線的に増加するものとみなすことができる。しかしトドマツ材の軸方向における平均拡散係数は他の樹種に比べて異常に高い値がえられた。

weighted mean method によつて計算された微分拡散係数  $D_A^B$  と水分濃度との関係は第2.9図に示すように軸および半径方向について極大値を示す。このような例はゴム+ベンゼン系<sup>1)</sup> について知られている(第2.11図)。微分拡散係数が極大値を示す理由については次のように考えられる。すなわち、木材質中における水の固有拡散係数  $D_A$  は脱湿過程にみられるように水分濃度とともに増加するものと考えられるが、吸湿過程における微分拡散係数は、水分濃度の増加に伴なり拡散距離の増加、ならびに膨潤に伴なつて次第に増加する変形抵抗のために、第2.9図に示すような極大値を示すものと思われる。

第2.9, 第2.10図には Stamm<sup>100)</sup> のデータから算出した  $D_A^B$ ,  $D_A$  の曲線が併せて示されている。この曲線の値が著者の値より低い原因としては、測定温度が著者の40°Cに対し、25.5°Cであること、充填剤が合金で



第2.11図 ゴム中におけるベンゼンの相互および固有拡散係数<sup>(1)</sup>

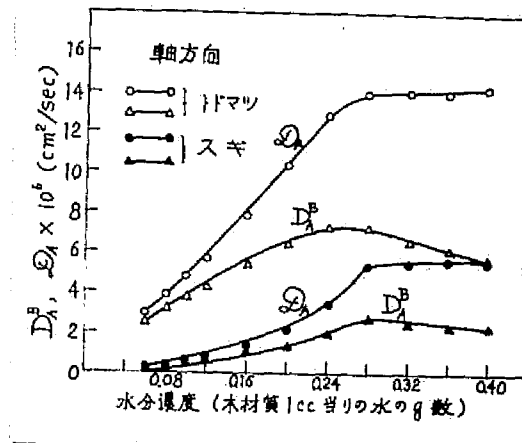
- 相互拡散係数
- 固有拡散係数

あるために膨潤速度が低下しているおそれのあることがあげられる。また最近 Choong<sup>(6)</sup> が報告した結果によると、40%における半径方向の拡散係数は著者のえた微分拡散係数の値に近いが、軸方向の値は異常に大きい。同氏のデータは Voigtら<sup>(22)</sup>の方法によつて間接的に計算されたものであるが、なお検討を要するものと思われる。

さて、木材質中に存在する水は、濃度の低いときは、いわゆる表面吸着水あるいは単分子層吸着水として、木材高分子のもつOH基と比較的強い結合(水素結合)を行なっているものと考えられている。含水率が増加するにしたがつて、吸着は多分子層吸着となり、繊維飽和点では7分子層になるといわれる<sup>(106)</sup>。吸着層の分子の数が増すにつれて水分子は動き易くなり、固有拡散係数 $D_A$ は終局的には水の自己拡散係数に近づくものと考えられることができる。Johnson and Babb<sup>(7)</sup>によれば、水の40%における自己拡散係数は  $33 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec であるが、第2.10図の固有拡散係数 $D_A$ の最大値(軸方向)は、上記の自己拡散係数の  $\frac{1}{10}$  の値を示しているにすぎない。このことは木材質中における吸湿過程の水分子が、自由水中の水分子に比べ移動性が非常に低下していることを示すものであるが、その原因として考えられることは、吸着による水分子の拡散性の低下、細胞膜中の膜孔の存

在による拡散性の阻害，膨潤抵抗による拡散性の低下などである。これら各因子と拡散係数との定量的な関係は現在では全く未知の領域に属する。

さきにものべたように，トドマツ材の軸方向の拡散係数は他の樹種に比べて著しく大きな値を示した。第 2.1 2 図はトドマツとスギの軸方向の微分拡



第 2.1 2 図 スギおよびトドマツの軸方向における水の微分拡散係数  $D_A^B$ ，固有拡散係数  $D_A$  の相違

散係数  $D_A^B$  および固有拡散係数  $D_A$  を比較したものであるが，両樹種に対する液体の浸透性を比べるとこの関係は丁度逆になつて，スギの方がトドマツに比べてはるかに浸透性が良い<sup>127)</sup>。以上の事実から推測されることは，木材中の浸透ならびに細胞膜中の拡散には，いずれも膜孔の存在が大きな影響を及ぼしており，膜孔の数が多しほど，大きさが大であるほど浸透性は大きく，反面拡散係数は小さくなるのではなからうかと推測される。スギの膜孔の数がトドマツのそれに比べて豊富であることは顕微鏡観察からもじゅうぶんにかがいがい知ることができる<sup>14)</sup>。

第 1 章でのべたように，高分子材料中において水その他の低分子物質の拡散が行なわれるときには，拡散係数は一般に水分濃度によつて変化することが多くの物質について知られている。高分子中における拡散の理論的研究は，

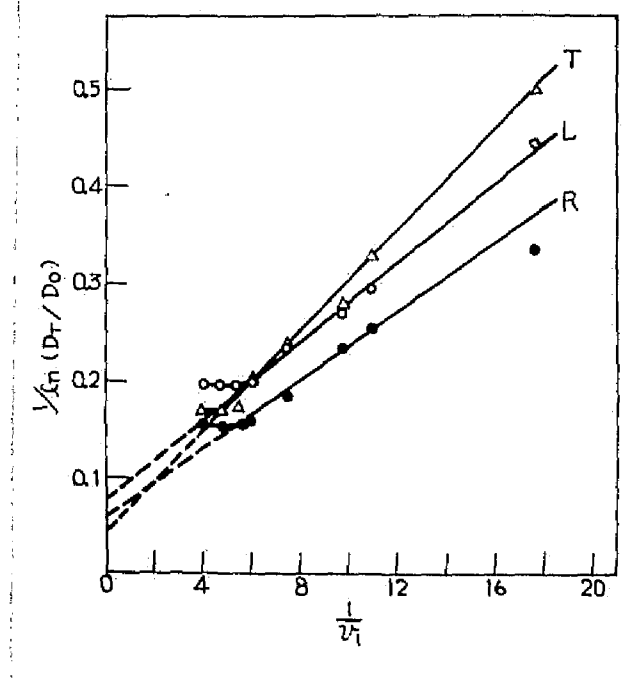
現在なお極めて初期的な段階にあるものといわねばならないが、最近 Fujita<sup>22)</sup> は free volume theory にもとづいて次式を導いた。

$$\ln(D_T/D_0) = \beta' B d v_1 / \left\{ [f(0, T)]^2 + f(0, T) \beta' v_1 \right\} \quad (2.9)$$

上式中の  $D_T$  は熱力学的拡散係数、 $D_0$  は濃度0のときの  $D_T$  の値、 $\beta'$  は free volume の増加に対する低分子拡散物質の寄与をあらわすパラメーター、 $B d$  は高分子—低分子系に特有の相数、 $v_1$  は低分子拡散物質の占める容積率、 $f(0, T)$  は濃度0、温度  $T$  における fractional free volume である。したがって上式は  $D_T$  が一定温度下で濃度に依存することを示していることになる。(2.9) 式を変形すると、

$$\frac{1}{\ln(D_T/D_0)} = \frac{f(0, T)}{B d} + \frac{[f(0, T)]^2}{B d \beta'} \frac{1}{v_1} \quad (2.10)$$

となり、 $1/\ln(D_T/D_0)$  と  $1/v_1$  は直線関係になければならぬこととなる。



第 2.13 図  
 $1/\ln(D_T/D_0)$  と  
 $1/v_1$  の関係  
 L: 軸方向  
 R: 半径方向  
 T: 接線方向



第 2.1.3 図は (2.1.0) 式の  $D_T$  のかわりに木材の細胞膜中における水の微分拡散係数  $D_A^B$  から求めた熱力学的拡散係数  $D_T$  を用いて  $1/\ln(D_T/D_0)$  を計算し、これを  $1/v_1$  に対してプロットしたもので、低含水率領域では直線性がみとめられ、前記 free volume theory がこの場合にも適用可能となる。

木材質+水系の吸湿過程における拡散係数は、木材質の膨潤速度とも密接な関係がある。なぜならば膨潤は水分子の付加による容積の増大によつて起るもので、そのためにはまず水分子の移動が不可欠だからである。この点に着目した Stamm<sup>(109,110)</sup> は、膨潤速度の測定値から拡散係数を算出した。木材質の膨潤速度あるいは木材質内における水の拡散速度に影響する因子としては、木材質を構成する高分子 segment のミクロブラウン運動、当該条件下における segment の動き易さ(弾性あるいは粘性)、単位時間内において free volume または hole の生成する確率、膨潤に要するエネルギーなどであろう。つぎに、以上の因子を考慮しつつ、拡散係数または膨潤速度と、含水率との関係を考察してみる。

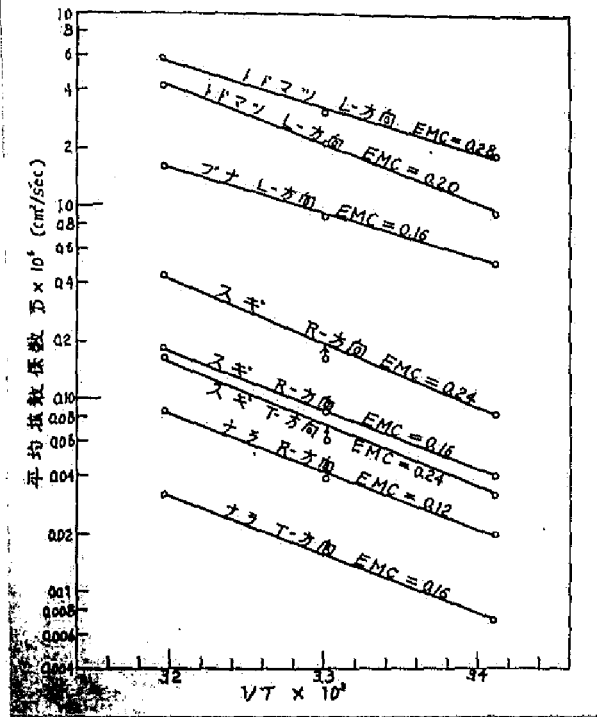
最初木材質が水を含まない状態にあるときには、細胞膜を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの高分子物質は、それぞれ相互に副原子価(主として水素結合)によつてゆるい結合状態にあるが、同時に分子間には、乾燥によつて生じた歪力が存在しているであろう。一方高分子物質を構成する各 segment は熱にもとづくブラウン運動 (Alfrey<sup>101</sup>) のミクロブラウン運動)を行なつており、この運動は長大なセルロース分子ないしはそれが規則的に配列している結晶領域におけるよりは、分子量も小さく、かつ分子の可撓性も大きいヘミセルロースやリグニンにおいてはるかに激しいものと想像される。しかし無水の状態においては、各 segment は直接他の分子あるいは segment に隣接するため、その運動は大いに抑制される。これには segment 間の水素結合、segment 自身の回転性、segment またはその集合体の質量などが関係する。したがつてこの状態では外部より水分子が侵入するのに必要な孔隙の新生はごく困難であると思われる。しかし一度侵入した水分子は、segment のブラウン運動に伴つて随所に生ずる孔隙へ次第に移動してゆき、いわゆる吸湿に伴う水の拡散が起るのである。

木材質への水の侵入は主として非晶領域において行なわれる。一定の温度のもとにおいては、水の濃度が増すにつれて segment の動きはしだいに容易になるものと考えられる。なぜならば、水が潤滑剤の作用をするからである。segment が動き易くなれば、孔隙を生成する確率も増し、吸湿による水の拡散速度も増加するわけである。吸湿過程においては膨潤を伴ない、segment の動きは総体的にみると容積増大の方向に行なわれる。木材質の含水率が増加して繊維飽和点に近づくと、木材質高分子系はある種の緊張状態になつて、全体としての容積増大は停止する。しかし微視的には、segment や水分子のブラウン運動は可能であるから、吸着水相互間の移動、溶質の拡散による移動は起りうる。

#### 2. 3. 4 温度その他

拡散係数は一般に温度とともに増大する。木材質中における水の拡散係数も、多くの高分子材料とともにその例外ではない。Stamm<sup>109)</sup> が合金で充填した Sitka spruce について測定した結果によれば、細胞膜中における水の拡散係数はおおむね水の蒸気圧とともに上昇し、拡散係数の対数を絶対温度  $T$  の逆数に対してプロットすると直線がえられ、これより拡散の活性化エネルギーが求められた。同氏がえた活性化エネルギーの値は吸着水 1 モルにつき 12 Kcal であつた。この値は水素結合によつて保持される水の活性化エネルギーに相当する。佐道<sup>9)</sup> がブナのヘミセルロースについてえた活性化エネルギーは 18 Kcal/モルであつた。著者の実験においても、平均拡散係数  $\bar{D}$  はあきらかに温度の上昇とともに増加し、かつ  $\log \bar{D}$  と  $\frac{1}{T}$  の間には直線関係がある(第 2.1.4 図)。この直線の傾斜を知れば(1.17)式によつて活性化エネルギー  $E$  が算出され、同図にみられるナラの接線方向、平衡含水率 0.16 (水分濃度) の場合には  $E$  は 13.7 Kcal/モル となつて、Stamm の値と近似する。またこの図からうかがえるように、軸方向は半径、接線方向に比べて傾斜がやや小さく、したがつて  $E$  の値もやや小さい傾向がみとめられる。エチルセルロース+水系の  $E$  は 7.0~10.0 Kcal で(第 1.6 表)、木材細胞膜中の方が高い値を示した。

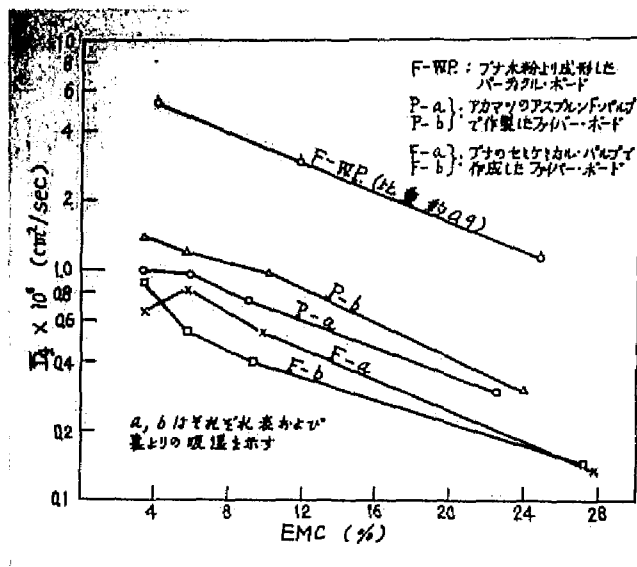
木材を粉碎または解織した後、再び成型した板の吸湿、脱湿速度を測定し



第 2.14 図 細胞膜中の水の吸湿平均拡散係数の対数と絶対温度の逆数との関係

L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を,  
EMC は平衡含水率を意味する。

た値によると<sup>127)</sup>吸湿の拡散係数と平衡含水率の間の関係は、木材細胞膜の場合とは全く傾向を異にする。第 2.15 図の F-W.P. はブナ木粉 (150 ~ 200 メッシュ), P はアカマツ・アスプルンド・パルプ, F はブナ・セミケミカル・パルプを加圧成型した板で, a, b の記号は板の表および裏からの吸湿を示す。F-W.P. は冷圧, P, F は熱圧によつて成型したもので、比重はいずれも 1.0 前後である。この図にみるように、 $\bar{D}_{1/2}$  はいずれも平衡含水率の増加に伴なつて減少し、細胞膜の場合と丁度逆の傾向となつた。この実験結果から推論されることは、木材を一度粉碎または解繊したものは、元の木材とは違つて、粉末の集合体として扱わねばならないこと、このよう



第 2.15 図 粒状パーティクル・ボードおよびファイバー  
 ボード中における水の吸湿平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$   
 と平衡含水率 (EMC) との関係

な集合体中での湿氣的水分の移動には粒子または繊維束間の空隙が大きな影  
 響をもっているらしいこと、制限膨潤体としての木材のもつ特性が稀薄にな  
 っていることなどで、これらが  $\bar{D}_{1/2}$  と平衡含水率との関係に第 2.15 図のよ  
 うな結果を与えたものと推察されるのである。

$10^7$  rad 程度の  $\gamma$ -線または電子線照射は、木材の細胞膜中における水  
 の拡散係数にほとんど影響を与えなかつた<sup>127)</sup>。しかし平衡含水率は照射によ  
 って若干影響を受け、約  $10^6$  rad では材の平衡含水率は未照射材に比べ  
 てやや減少し、 $10^7$  rad になると再び増加する傾向がみられた。木材あ  
 るいはセルローズに対する放射線の効果についてはすでにいくつかの研究が  
 あり、Saeman ら<sup>96)</sup> は  $10^6$  r 以上の照射による炭水化物の分解ならびに  
 結晶性の低下をのべ、Paton および Hearman<sup>98)</sup> は  $10^7$  r 以下では spruce  
 材の吸湿性に影響のないこと、 $10^8$  r 以下ではややそれが減少するこ  
 とを示した。このように過去のデータをみても、吸湿性の低下および結晶性

の減少などの一見矛盾する結果が報告されているが、著者の実験においても、前述のように、平衡含水率は照射量の増加とともに一たん減少し、のち再び増加する。その原因は照射によつて先ず結晶部に加水分解がおこり、高分子鎖が切断されるとともに内部に存在した応力が除かれ、セルロース鎖の一部が結晶化を起す。これに似た事実は酸加水分解の場合にも知られている。<sup>84)</sup> ついでさらに照射が進むと結晶部分にも分解が起り、平衡含水率は再び増加するものと思われる。しかし、放射線照射材について、その細胞膜中の水の拡散係数をパラフィン充填法によつて測定した結果では、照射の影響はほとんど認めることができなかつた。したがつてその影響は $10^7$  r 以上でなければ現われなものと推測される。

第2.4表 細胞膜中における水の脱湿拡散係数 400

材 種	拡散 方向	拡散 距離 cm	初 期 含水率 %	$t_{\frac{1}{2}}$ 日	$D_{\frac{1}{2}}$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$D_I$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$D_{\frac{1}{2}}/D_I$
ス キ	L	1.850	7.54	21.5	0.361	0.524	0.69
		1.837	11.17	19.8	0.385	0.594	0.65
		1.827	16.08	6.8	1.11	1.17	0.95
		1.849	22.13	2.9	2.67	2.77	0.96
	R	1.155	7.12	25.8	0.118	0.0885	1.33
		1.153	10.88	13.3	0.227	0.261	0.87
		1.154	15.10	6.5	0.464	0.885	0.52
	T	1.164	22.87	2.3	1.34	2.11	0.64
		1.152	7.14	33.0	0.0906	0.0586	1.55
		1.148	11.36	20.3	0.147	0.0832	1.77
1.149		14.70	6.5	0.46	0.512	0.90	
		1.153	26.50	2.7	1.10	1.46	0.75
トドマツ	L	1.869	7.90	4.8	1.6	1.89	0.85
		1.856	11.35	2.5	3.1	3.95	0.78
		1.861	16.31	2.1	3.8	5.17	0.74
		1.827	21.92	1.5	4.9	6.73	0.73
	R	0.926	7.72	15.2	0.128	0.142	0.90
		0.925	11.66	13.4	0.145	0.222	0.65
		0.927	13.94	7.4	0.26	0.401	0.65
	T	1.183	22.58	4.3	0.75	0.313	2.39
		0.899	8.03	83.0	0.022	0.0189	1.16
		0.898	11.90	35.1	0.051	0.034	1.50
0.900		15.52	16.7	0.110	0.094	1.17	
		1.148	24.48	10.0	0.298	0.318	0.94

注  $t_{\frac{1}{2}}$  は初期含水率の  $\frac{1}{2}$  に達するに要する時間

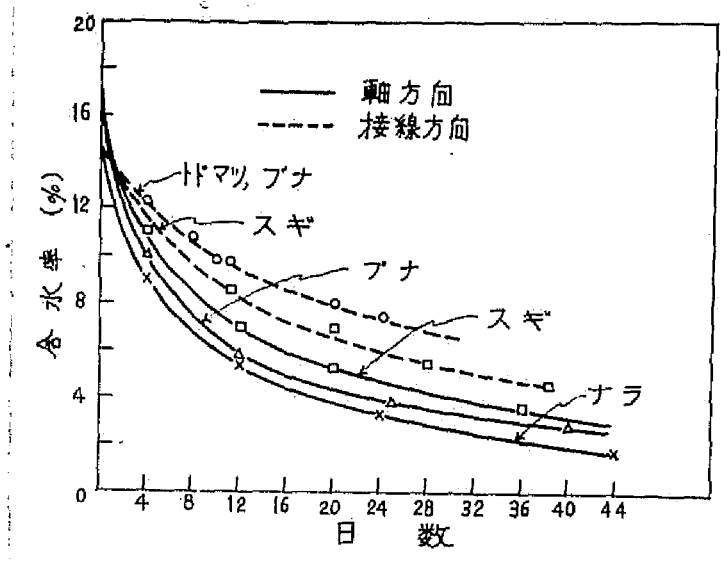
(第2.4表つづき)

材 種	拡散 方向	拡散 距離 cm	初 期 含水率 %	蒸 $t_{1/2}$ 日	$\bar{D}_{1/2}$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\bar{D}_I$ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\bar{D}_{1/2}/\bar{D}_I$
ナ ラ	L	1.869	7.38	14.3	0.516	0.620	0.83
		1.856	9.27	11.4	0.685	1.44	0.48
		1.889	16.04	5.6	1.43	1.67	0.86
		1.886	22.64	4.7	1.72	1.88	0.91
	R	1.160	7.36	—	—	0.061	—
		1.153	10.98	21.0	0.143	0.187	0.77
		1.162	15.37	6.4	0.479	0.686	0.70
		1.181	24.53	5.1	0.620	0.943	0.66
	T	1.125	6.66	84以上	—	0.0234	—
		1.143	11.12	12.0	0.246	0.226	1.88
		1.146	14.33	11.5	0.258	0.384	0.67
		1.141	28.10	8.2	0.359	0.328	1.10
ブ ナ	L	1.885	7.95	10.8	0.746	1.21	0.62
		1.846	11.62	6.5	1.19	1.90	0.63
		1.869	17.37	4.8	1.65	1.98	0.83
		1.847	23.30	2.4	3.22	4.22	0.77
	R	1.155	8.09	25.1	0.121	0.230	0.52
		1.144	12.14	14.2	0.210	0.836	0.25
		1.148	16.36	4.4	0.677	2.25	0.30
		1.176	24.25	3.0	1.04	1.42	0.73
	T	1.140	7.76	84以上	—	0.0255	—
		1.142	12.57	18.2	0.162	0.0447	3.63
		1.130	16.60	5.6	0.516	0.461	1.12
		1.148	27.00	3.1	0.969	0.986	0.98

## 2.4 脱湿過程の拡散に関連する要因

### 2.4.1 樹種

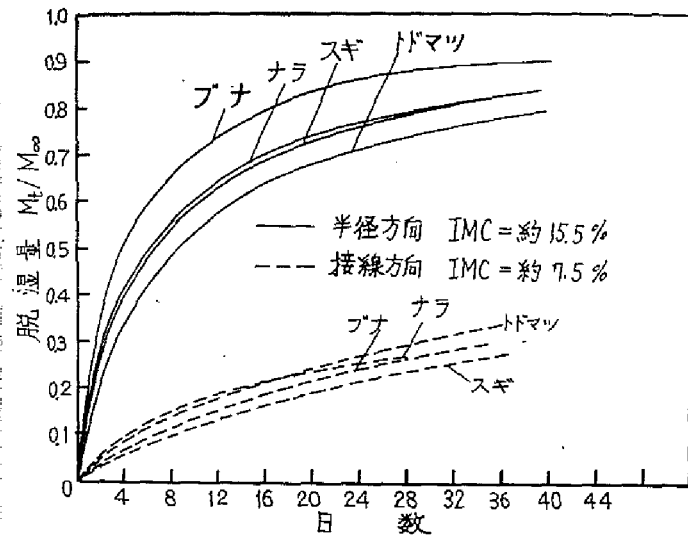
細胞膜中の水の脱湿過程におけるデータの詳細，すなわち，樹種，拡散方向，初期含水率（I.M.O.と略すことがある），半減時間，平均拡散係数などの値は第2.4表に一括して示してある。初期含水率，方向が同じであつても，平均拡散係数の値は樹種によつて相当の開きがあり，とくに軸方向では，吸湿の場合と同様にトドマツが異常に高い値を示した。半径，接線方向では，ある一定の初期含水率における値は樹種により異なり最大の最小に対する比が約3～4であるが，吸湿の場合と同じく，樹種による差は軸方向ほど著しくはない。第2.16図は初期含水率が14～16%のときの軸方向，接線方向



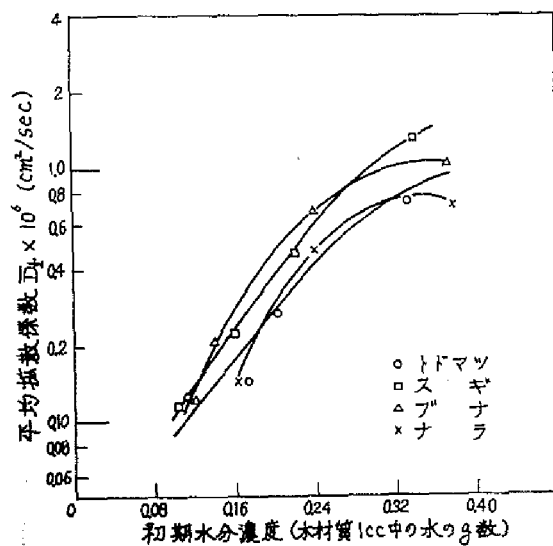
第2.16図 細胞膜の脱湿速度の樹種別比較  
軸および接線方向

の含水率の減少過程を，第2.17図は脱湿量  $M_t/M_\infty$  と時間との関係を半径方向（初期含水率15.5%）と接線方向（初期含水率7.5%）とについて示し，また第2.18図は半径方向の脱湿平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  と初期含水率との関係を示している。半径方向では樹種間の偏差が比較的少ないが，それでもなお第





第 2.17 図 細胞膜の脱湿速度 ( $M_t/M_\infty$  対 時間) の樹種別比較  
半径および接線方向, IMC は初期含水率



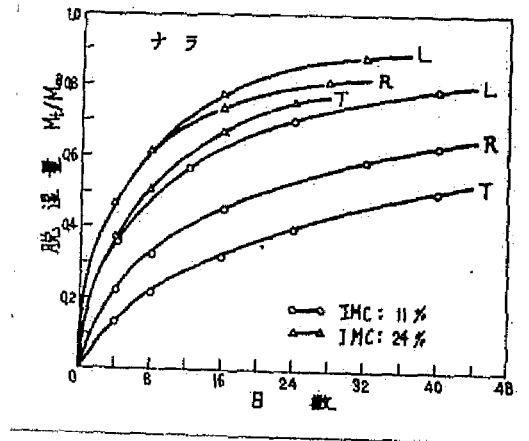
第 2.18 図 細胞膜中における水の脱湿平均拡散係数の樹種別比較  
半径方向

2.18図のようにバラつく。半径方向ではナラとトドマツが小さな値を示しているが、この傾向は方向によつて一定せず、樹種間の差異は明瞭でない。

#### 2.4.2 方 向

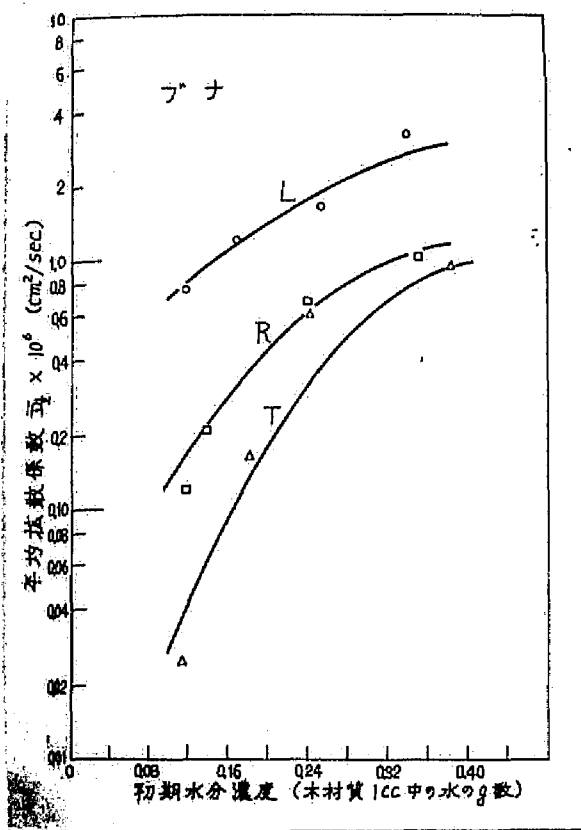
方向別の拡散速度を比較するために、ナラおよびブナ材の例をそれぞれ第2.19, 2.20図に示した。Mt/M<sub>00</sub> 対時間曲線を、初期含水率11%, 24%の場合について示した第2.19図で理解できるように、脱湿速度は明らかに軸、半径、接線の順に小さくなり、吸湿の場合と同じ傾向を示す。平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  と初期水分濃度との関係は第2.20図に示すようにいずれの方向においても、 $\bar{D}_{1/2}$  は水分濃度の増加に伴つて著しく増加する。

供試4樹種について示した平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  対初期水分濃度の平均曲線(第2.23図)から、軸、半径、接線方向の拡散係数の比を求めてみると、おおよそ 1 : 0.29 : 0.11 となる。なお、軸方向については著しく大きい値を示すトドマツを除いて平均曲線を決定した。



第2.19図 細胞膜の脱湿速度と方向 (ナラ材)

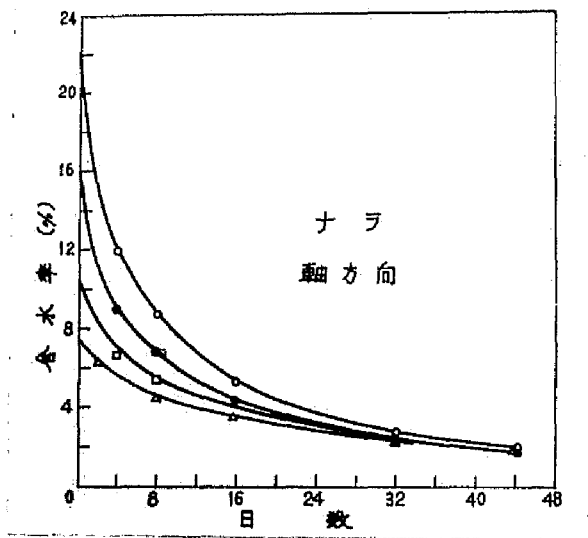
L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を, IMC は初期含水率を示す



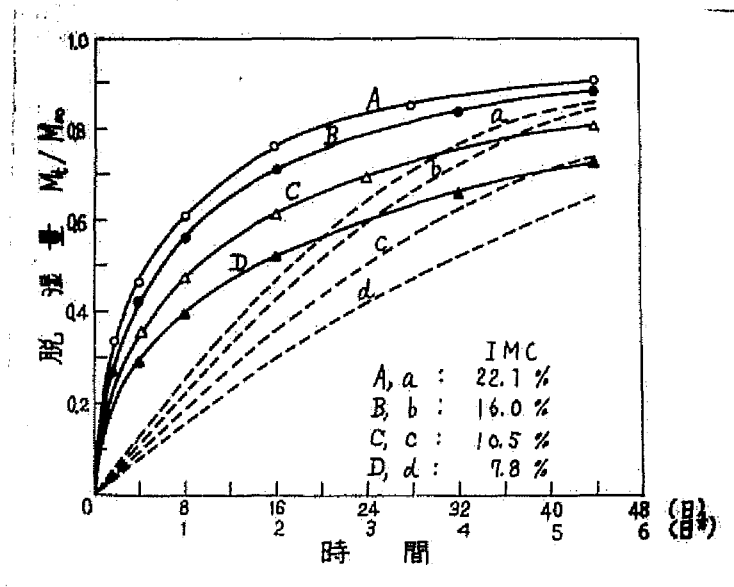
第 2.2.0 図 細胞膜中の水の脱湿平均拡散係数の方向による相違 (ブナ材) L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

### 2.4.3 水分濃度

平均, 微分および固有拡散係数  $\bar{D}$ ,  $D_A^B$ ,  $D_A$  が水分濃度 (または含水率) によつてどのように変化するかということは, 脱湿の場合にも最も重要な問題である。吸湿の場合と同様に, 脱湿過程においても拡散係数は含水率によつて明らかに変化することがみとめられ, すでにその事実は, 初期含水率の異なる試料の脱湿速度 (第 2.2.1 図) からもうかがうことができる。すなわち, 脱湿速度が初期含水率の大きい程大であるということは拡散係数が含水率とともに大となる傾向を示すものである。同図より  $M_t/M_\infty$  対 時間, およびその平方根の関係をもとめてみると (第 2.2.2 図), その関係は一層明瞭となり,  $M_t/M_\infty = 0.5$  に達する時間は初期含水率が大きいほど短かく, したがつて平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  は初期含水率とともに増大する。また

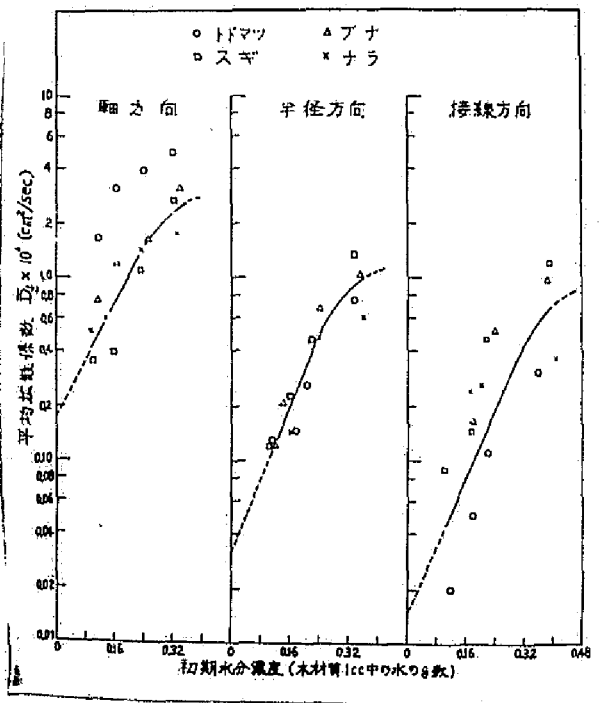


第 2. 2 1 図 初期含水率による，細胞膜の脱湿速度の相違  
軸方向（ナラ材）



第 2. 2 2 図 細胞膜の脱湿速度と初期含水率 (IMC) (ナラ材)  
軸方向 実線:  $M_t/M_0$  対時間  
破線:  $M_t/M_0$  対時間<sup>1/2</sup>

$M_t/M_{\infty}$  対 (時間)<sup>1/2</sup> の関係は、樹種、方向、初期含水率のいかんを問わ  
 ず、 $M_t/M_{\infty}$  がおおむね 0.5 以下の範囲においてはほぼ直線となり、この  
 拡散過程が濃度のみ依存するものであることを示している。平均拡散係数  
 の対数と初期水分濃度との関係は、濃度 0.24 g/cc までほぼ直線とみなされ、  
 トドマツの軸方向だけが、平均曲線から離反する。第 2.2.3 図の曲線にもと  
 づいて、2.2.4 項でのべた方法により、微分および固有拡散係数  $D_A^B$ ,  $D_A$  と  
 水分濃度との関係をもとめたのが第 2.2.4, 2.2.5 図である。これらの図に  
 よつて明らかなように、拡散係数は低含水率においては指数関数的に増加し、  
 変曲点を経て高含水率においてはほぼ物線的になる、いわゆる S 字型曲線  
 を示す。単分子層吸着状態にある含水率 5% 以下の拡散係数は実測されなかつ  
 たのであるが、第 2.2.3 図の直線部分の外挿によつてえられる濃度ゼロのとき  
 の  $\bar{D}^{1/2}$  の値から推定されるように極めて小さい値となる。単分子層吸着の  
 状態にある水分子の拡散係数が小さい理由は、吸湿過程の場合と同様、木材  
 高分子と水分子との間の結合エネルギー（主として水素結合）の大きいこと、

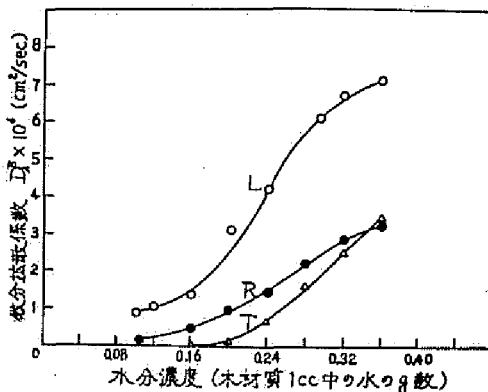


第 2.2.3 図 細胞膜中  
 における水の脱湿平  
 均拡散係数と初期水  
 分濃度との関係

低含水率時における高分子鎖の変形が困難なことによるものであろう。

脱湿過程の水の固有拡散係数 $D_A$ の最大値は計算された範囲では水分濃度 $0.36g/cc$ における軸方向の値 $1.66 \times 10^{-6} cm^2/sec$ である。この値は液相の水の自己拡散係数 $3.3 \times 10^{-6} cm^2/sec$ の約 $1/2$ に及んでいる。すなわち、軸方向では水の濃度が高くなると、脱湿過程の水はほとんど水中におけると同様の自由さで分子運動を行なっているものと考えられる。木材質の高含水率域における水の固有拡散係数が水の自己拡散係数の約 $1/2$ に減少している理由は、細胞膜中における水の拡散が、細胞の形状や膜孔の存在のため、均一系におけるような理想的濃度分布をとりえないためであろう。半径、接線方向の固有拡散係数の最大値はいずれもさらに軸方向のその $1/2$ である。

細胞膜中の水の拡散係数を他の高分子材料中の拡散係数と比較することは興味がある。Stamm<sup>108)</sup>が定常状態下にセロファンについて測定した微分拡散係数の値は、最大 $8 \times 10^{-8} cm^2/sec$  (28℃)で、40℃における著者のえた $D_A^B$ の最大値(第2.24図)  $7 \times 10^{-6} cm^2/sec$ と比べると、温度ならびに高分子構造の違いを考慮してもなおその違いは大きいと思われる。その他、水+エチルセルロース系<sup>20)</sup> (50℃)では $4 \sim 6 \times 10^{-7}$ 、水+酢酸セルロース<sup>58)</sup> (25℃)では $3.1 \times 10^{-9}$ 、水+ポリ酢酸ビニル<sup>75)</sup> (39.8℃)では $7.6 \times 10^{-6} cm^2/sec$ で、ポリ酢酸ビニルが細胞膜の値に最も近い。



第2.24図 細胞膜中の水の脱湿微分拡散係数と水分濃度

#### 2.4.4 その他

ファイバーボード（比重 1.02~1.13）の脱湿拡散係数は吸湿の場合と異なり、初期含水率の増加とともに増大する。アカマツのアスブルンドバルブで調製したボード、ブナのセミケミカルバルブで調製したボード中の水の拡散係数が第 2.5 表に示してあるが、その値はおよそ  $0.2 \sim 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  の範囲にあり、細胞膜中のそれよりは大きな値となつている。このファイバーボードの比重は木材質の比重（1.46）に比べてなおかなり低いので、板中に存在する空隙が拡散係数を大きくしているものと考えられる。板の表から脱湿を行なわせたとときと、裏から行なわせたとときとを比べると、アカマツのボードではほとんど差がみとめられなかつたが、ブナのボードでは裏の方がやや大きな値を示している。

$\gamma$ -線および電子線を照射した木材の細胞膜中における水の拡散係数は未照射の場合に比して見るべき差異を示さなかつた<sup>127)</sup>。

第 2.5 表 ファイバー・ボードの水の脱湿拡散係数 407

ボードの 原料パルプ	露出面	比重	厚さ cm	初期 含水率 %	半減期 $t_{1/2}$ 時間	拡散係数 $\bar{D}_{1/2}$ $\times 10^6$ $cm^2 / sec$
アカマツ・ アスプルンド パルプ	表	1.049	0.303	3.48	14.4	0.346
		1.030	0.317	5.73	15.1	0.362
		1.042	0.314	9.84	8.4	0.640
		1.035	0.313	23.00	4.3	1.231
	裏	1.032	0.323	3.53	18.0	0.317
		1.029	0.316	5.68	18.0	0.302
		1.025	0.319	10.38	7.2	0.771
		1.038	0.316	24.09	4.8	1.132
ブナ・セミケ ミカル・パル プ	表	1.115	0.293	3.66	19.4	0.243
		1.101	0.299	3.09	24.7	0.197
		1.121	0.290	10.30	10.32	0.347
		1.109	0.297	28.30	6.7	0.738
	裏	1.098	0.295	3.67	18.0	0.264
		1.099	0.296	5.93	16.8	0.284
		1.102	0.289	9.32	7.2	0.631
		1.130	0.293	29.53	6.7	0.723

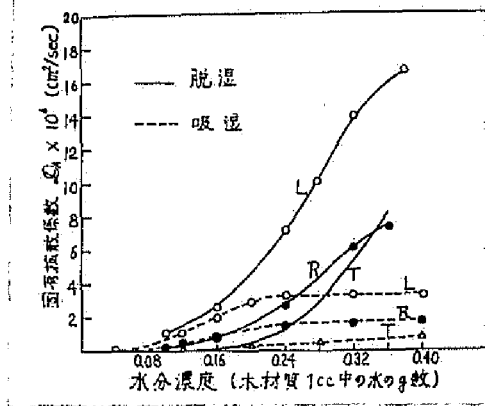


## 2.5 吸湿過程の拡散と脱湿過程のそれとの比較

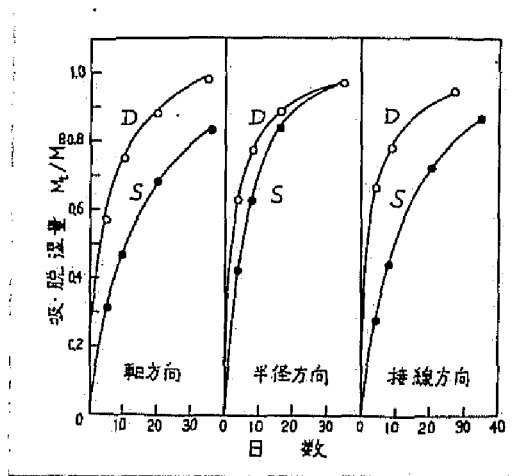
木材あるいはセルロース性材料は吸湿過程と脱湿過程とでは、生ずる現象に若干の著しい違いがみられる。その一つは熱的現象で、吸湿過程が発熱現象であるに反して、脱湿過程は吸熱現象である。また前者が膨潤を伴うのに対して後者では収縮を伴う。さらに、ある相対湿度においては、吸湿過程の含水率は、常に脱湿過程のそれよりも低いことが知られている。このヒステリシス現象の原因についてはいろいろの説があるが、Smith, White および Eyring (2) によれば、高分子ネットワークの差異が最も重要な役割を占めているものと考えられている。すなわち、脱湿過程においては部分的に起つた収縮によつて水素結合が生じ、水分子の移動する通路が断たれ捕獲された状態になり、これが高い含水率の原因となる。このような現象がかりに実際に起こるとすれば、これより予想されることは、吸湿の時の拡散係数は脱湿のときよりも大きいであろうということである。

拡散係数に影響するいろいろの因子の効果を総合的に眺めてみると、吸湿熱は拡散係数を大きくする方向に、ヒステリシス効果は逆にそれを小さくする方向に働くであろう。さらにまた、木材は制限膨潤体であるから、含水率が繊維飽和点に近づくに従つて膨潤に対する抵抗が大きくなり、水の拡散性は減少してくるものと思われる。

木材細胞膜中における吸湿および脱湿曲線(第2.26図)をみると、一般に脱湿速度の方が吸湿速度よりも大きい。Crankによれば、吸湿および脱湿の拡散係数が同一の関係式のもとに濃度により指数関数的に増加する場合には、吸湿速度( $M_t/M_{\infty}$  対時間曲線)より大きいことが数学的に証明されている。このことから推論されるのは、木材細胞膜中の水の拡散にあつては、吸湿と脱湿の両過程では、拡散係数と濃度との関係式が異なるということである。第2.25図は固有拡散係数 $D_A$ と水分濃度との関係を示しているが、吸湿と脱湿の曲線の差異はきわめて顕著である。すなわち各方向とも、低濃度においては吸湿と脱湿との間には大きな差がなく、半径、接線方向では吸湿の方がやや大きな $D_A$ の値を示すのであるが、濃度が大きくなるにつれて両者の差は顕著となり、脱湿の $D_A$ は濃度とともに急速に増加するのに対して、吸湿のそれは濃度によつてほとんど変化せず、両者の $D_A$ の最大値を



第 2.25 図 細胞膜中の水の脱湿固有拡散係数と水分濃度  
L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す



第 2.26 図 細胞膜の吸湿, 脱湿速度の比較 (スギ材)  
含水率: 0 ~ 2.25% S: 吸湿  
D: 脱湿

比較すると, 脱湿の  $D_0$  は吸湿の  $D_0$  の約 4 倍の値を示している。これらの曲線から直ちに分ることは, 水分濃度の高い場合には, 吸湿に比し脱湿の方

が水の拡散性ははるかに大きいことである。さきにものべたように、木材質の熱力学的関係またはヒステリシス効果から考えると、 $\Delta A$ は脱湿の方が小さくなるものと予想されるのであるが、これらの効果はもつばら膨潤抵抗の小さい低濃度においてあらわれ、高濃度においては、膨潤抵抗が $\Delta A$ を左右する最も支配的な因子になるものと解釈される。

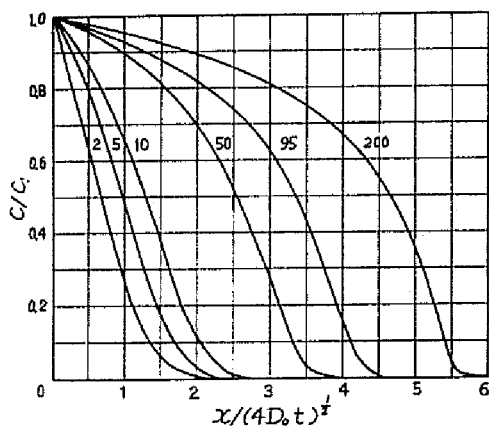
木材が吸湿、脱湿に伴つて細胞膜に容積変化を生ずることは、膨潤、収縮現象としてよく知られている。この容積変化の過程が水の拡散に対してどのような作用を及ぼすかを詳細に考察してみる。

吸湿過程において膨潤が行なわれるためには、細胞膜を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの高分子鎖が変形して、鎖間の距離を拡げることが必要である。この変形を生ぜしめる原動力は水分子の膨潤圧ないしは浸透圧であるが、他方この力によつて高分子鎖に生ずる変形はレオロジカルなものである。この変形によつて細胞膜内に新しい空間が生ずるまでは、水の濃度の増加は起りえないわけで、濃度傾斜を基礎におく通常の拡散係数は上記の変形速度によつて当然影響を受けるものと考えられる。高分子物質中における拡散係数の水分濃度依存性は、水の濃度によつて変形の難易が異なるために起るものであり、また遅延膨潤機構による拡散係数の解釈<sup>8)</sup>も変形と拡散との密接な関係を考えると当然のこととしてうなずかれる。他方、脱湿過程においては、拡散しつつある水分子は高分子鎖を押し拡げる必要がなく、吸湿過程に比べてはるかに移動しやすく、高い拡散係数の値を示す。脱湿の場合においても、水と高分子間の結合力（吸着によつて生ずる水素結合）、あるいは木材の組織構造は、水分子の拡散に対して阻害的因子として働くであろう。水と高分子間の結合力は、微分吸湿熱のデータ<sup>10)</sup>から推測すると、当然水の濃度の増加によつて減少する筈である。このことは脱湿過程における拡散係数の濃度による増加の主な原因の一つのように考えられる。

## 2. 6 拡散係数の応用

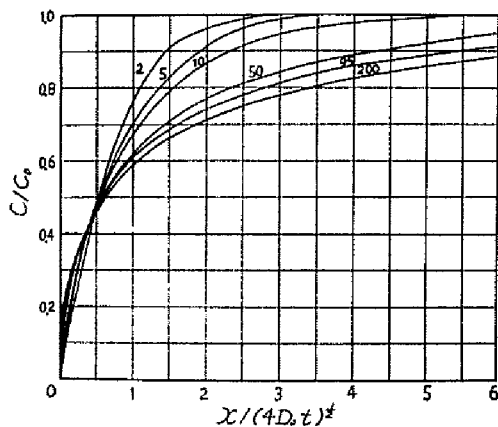
### 2. 6 . 1 水分分布の算定

拡散係数が濃度によつて指数関数的に変化する場合には、Crank<sup>4)</sup>が計算によつて図示した曲線を用いて、いろいろの時間における試料内の水分



第 2.27 図 指数的拡散係数  $D = D_0 e^{k_0/c_1}$  に従つて吸着が行なわれる場合の濃度と距離の関係。 $C, C_1$  はそれぞれある時間  $t$  における濃度および平衡濃度,  $x$  は表面からの距離,  $D_0$  は  $C = 0$  のときの  $D$  の値。曲線上の数字は  $e^k$  の値で,  $C = C_1$  のときの  $D$  の,  $C = 0$  のときの  $D$  に対する比を示す<sup>(\*)</sup>。

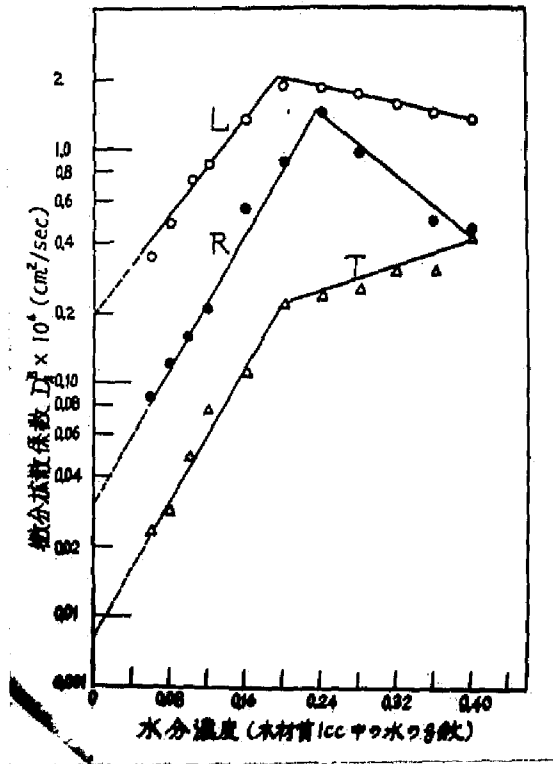
濃度の分布を計算で求めることができる。第 2.27, 2.28 図はそれぞれ  $D = D_0 e^{k_0/c_1}$  または  $D = D_0 e^{k_0/c_0}$  に従つて吸着, 脱着が行なわれ



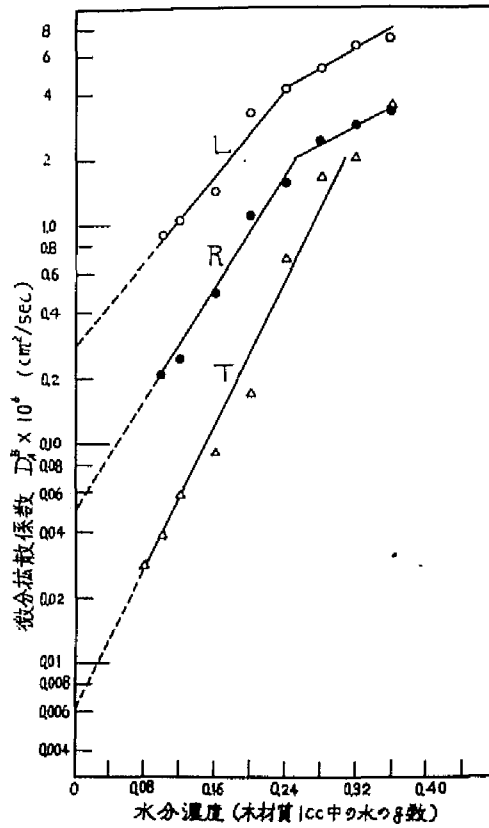
第 2.28 図 指数的拡散係数  $D = D_0 e^{k_0/c_0}$  に従つて脱着が行なわれる場合の濃度と距離の関係曲線。 $C, C_0$  はそれぞれある時間  $t$  における濃度および初期濃度,  $x$  は表面よりの距離,  $D_0$  は  $C = 0$  のときの  $D$  の値。曲線上の数字は  $e^k$  の値で,  $C = C_0$  のときの  $D$  の,  $C = 0$  のときの  $D$  に対する比を示す<sup>(\*)</sup>。

濃度の分布を計算で求めることができる。第 2.27, 2.28 図はそれぞれ  $D = D_0 e^{k_0/c_1}$  または  $D = D_0 e^{k_0/c_0}$  に従つて吸着, 脱着が行なわれ

る場合の  $C/C_1$ ,  $C/C_0$  と  $x/(4D_0t)^{1/2}$  の関係を計算によつて求めたものである。ここに  $C_1$ ,  $C_0$  はそれぞれ平衡または初期水分濃度,  $D_0$  は  $C=0$  のときの  $D$  の値,  $\theta^k$  は  $C=C_1$ , または  $C=C_0$  のときの  $D$  の値,  $C=0$  のときの  $D$  の値に対する比である。また  $t$  は時間,  $x$  は全厚さに対する水分移動距離の比率である。したがつて,  $D_0$ ,  $\theta^k$ ,  $C_1$ ,  $C_0$  などの値を実験的に知ることができれば, 第 2.27, 2.28 図を用いて, いろいろの時間における  $C/C_1$  対距離,  $C/C_0$  対距離の関係を算定することができる。  $C=0$  における  $D$  の値  $D_0$  は, 第 2.29 図 (吸湿), 第 2.30 図 (脱湿) に示すように,  $\log D_A^B$  対  $C$  の曲線の直線部分を外挿することによつてもと



第 2.29 図 吸湿微分拡散係数  $D_A^B$  の水分濃度ゼロへの外挿。L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す



第 2.30 図 脱湿微分拡散係数  $D_A^B$  の水分濃度ゼロへの外挿。L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

めることができる。吸湿, 脱湿の  $D_0$  の値を各樹種についてもとめた値が第 2.6 表に示してある。この表の値は, 吸湿では  $\log \bar{D}_{1/2}$  対 0, 脱湿では吸湿初速度から求めた平均拡散係数の対数 ( $\log \bar{D}_I$ ) と 0 の関係の直線部分を外挿してえたものである。 $D_0$  の値は理論的には第 2.29, 2.30 図の平均曲線の例のように  $\log D_A^B$  対 0 曲線より求めるべきであるが, 計算の結果,  $\log \bar{D}$  対 0 の曲線からもとめても事実上大差のないことがわかつたので, 複雑な計算をさけるために  $\log \bar{D}$  対 0 の関係を用いた。その結果は第 2.6 表にみ

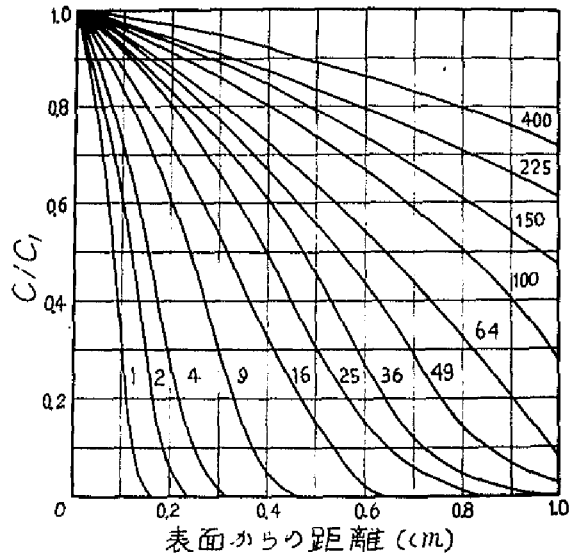
第2.6表 細胞膜中の水の濃度ゼロにおける吸湿，  
脱湿拡散係数 $D_0$ （40℃）

樹種	拡散係数 $\times 10^0 \text{ cm}^2 / \text{sec}$		
	軸方向	半径方向	接線方向
	吸 湿		
トドマツ	2.0	0.036	0.0064
スギ	0.13	0.02	0.008
ブナ	0.20	0.04	0.009
ナラ	0.30	0.02	0.009
	脱 湿		
トドマツ	1.0	0.042	0.005
スギ	0.2	0.04	0.04
ブナ	0.6	0.06	0.01
ナラ	0.2	0.015	0.005

注 吸湿の $D_0$ は $\log \bar{D}_{1/2} - C$ ，脱湿の $D_0$ は $\log \bar{D}_I - C$   
の直線部分の外挿により求めた。

るように，吸，脱湿ともに，トドマツの軸方向は他の樹種に比べて非常に高い値を示した。方向別にみるといずれも軸，半径，接線の順となり，半径方向では脱湿のブナ，接線方向では脱湿のスギがとくに高い値を示す。

第2.3.1図は $D_0 = 0.01 \times 10^{-0} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ， $e^k = 10$ ，含水率変化 $0 \rightarrow 15\%$ のときの，細胞膜の接線方向における吸湿過程の $C/C_1$ と表面からの距離との関係を示している。曲線上の数字は吸湿開始後の日数である。図にみるように，表面の水分濃度 $C$ は仮定にしたがつて常に平衡含水率 $C_1$ に等しい。木材質の含水率傾斜は吸湿の初期ほど著しく，1日後においては，表面より0.2cmのところでは水分はほとんど存在しない。また内部1cmの深

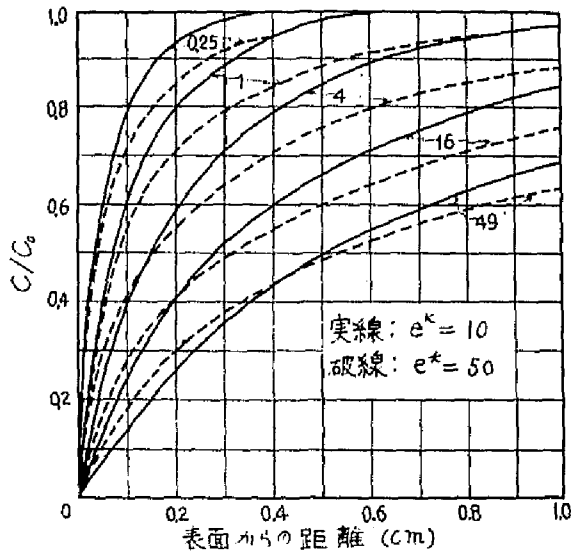


第 2.3.1 図 接線方向の吸湿過程において細胞膜中に生ずる水分濃度分布。含水率：0→15%。D=D<sub>0</sub> e<sup>-kx/c<sub>1</sub></sup> 中の D<sub>0</sub> = 0.01 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/sec, e<sup>k</sup> = 10。線上の数字は吸湿開始後の日数。C は水分濃度, C<sub>1</sub> は平衡時の水分濃度

さに水が達するには約 40 日以上を要することが知られる。かつ表面から 1 cm のところでは, 400 日後においても水の濃度は平衡含水率の 72% にしか達しない。

脱湿の場合にも同様に, 第 2.2.8 図を用いて水分濃度分布を算定することができる。その一例が第 2.3.2 図で, 細胞膜中の脱湿が半径方向に行なわれるときの  $\log D_A^B$  対 C の平均曲線にもとづいて, e<sup>k</sup> が 50 および 10 のときの semi infinite media における水分分布を示してある。e<sup>k</sup> = 10 は初期含水率 11% に, e<sup>k</sup> = 50 は 1.6% に相当し, 最終含水率はいずれもゼロである。D<sub>0</sub> は 0.05 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/sec である。この図は semi infinite media の場合における計算からもとめたものなので, 実際には,



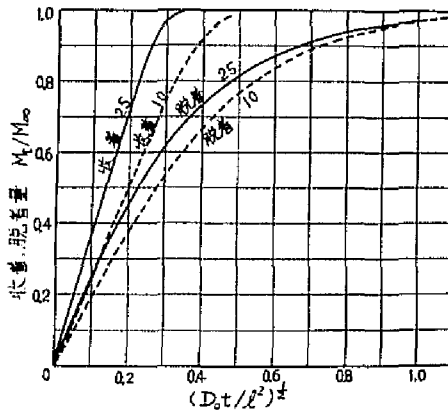


第 2.3 2 図 細胞膜の脱湿過程において、その中に生ずる水分濃度分布。半径方向。  $D_0 = 0.05 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  ,  $e^k = 10$  では含水率  $11.0 \rightarrow 0\%$  ,  $e^k = 50$  では含水率  $16.0 \rightarrow 0\%$  ,  $C$  は水分濃度 ,  $C_0$  は初期水分濃度。線上の数字は脱湿開始後の日数

中心点の濃度が減少しはじめると、濃度減少は図に示されているよりも早くなる。第 2.3 2 図によれば、脱湿の場合も、濃度傾斜は最初ほど著しく、内部 1 cm のところの濃度が減り始めるのに 4 日を要している。 $e^k$  の大きい場合は、もちろん含水率の減り方も早く、1 日後には表面から 1 cm のところの濃度が減少し始める。

### 2.6.2 吸湿、脱湿曲線の算定

木材細胞膜中の水の拡散係数は、吸湿のさいの高水分濃度域を除き、濃度とともに指数関数的に増加する。すなわち拡散係数と濃度との間には  $D = D_0 e^{kC/C_0}$  ,  $D = D_0 e^{kC/C_1}$  の関係がある。この場合には Crank<sup>44)</sup>

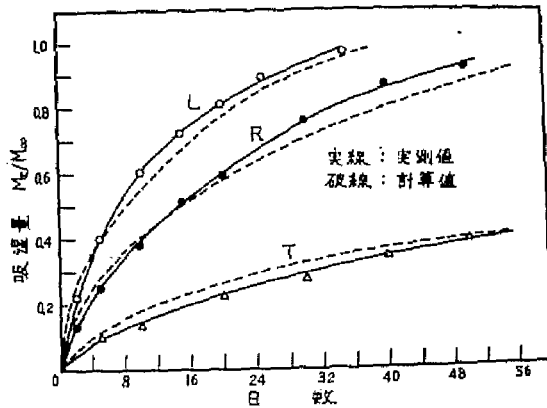


第 2.3.3 図 指数的拡散係数  $D = D_0 e^{k_0/c_0}$  の吸着, 脱着曲線<sup>(4)</sup>

$D_0$  は濃度  $C$  がゼロのときの  $D$  の値,  $C_0$  は吸着では平衡時の濃度, 脱湿では初

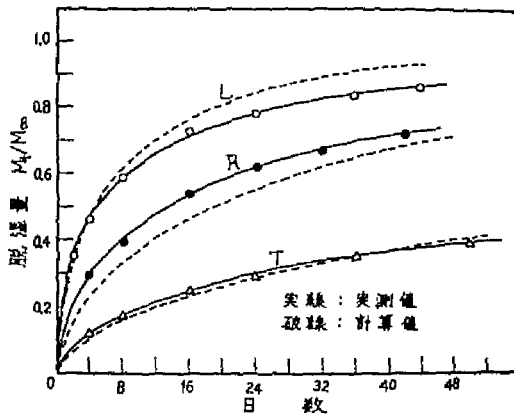
期濃度,  $l$  は試料の厚さ,  $t$  は時間。曲線上の数字は  $e^k$  の値で,  $C = C_0$  のときの  $D$  と,  $C$  がゼロのときの  $D$  の比を示す

が計算によつてもとめた  $M_t/M_\infty$  対  $(D_0 t / l^2)^{1/2}$  の関係曲線 (2.3.3 図) を用いて, 任意の初期含水率および最終平衡含水率間における時間  $t$  と  $M_t/M_\infty$  の関係曲線を, 任意の厚さの試料について計算でもとめることができる。上の数式中の  $l$  は試料の厚さで他の文字は前項におけると同様の意味をもつ。 $D_0$  はすでに第 2.6 表によつて知られておるから,  $t$  および  $l$  を適当に選べば, 実験と同じ条件の吸湿または脱湿曲線, すなわち,  $M_t/M_\infty$  対時間の関係を計算でうるることができる。ただし, Orank の計算は第 2.3.4 図にみられるように  $e^k$  の値が 10 と 25 の 2 種類のみについてしかなされていないので, 計算はこの点では制約を受ける。第 2.3.4 図はこのようにしてもとめたブナ材の吸湿曲線の計算値と実測値とを比較したもので, 軸方向は含水率  $0 \rightarrow 15.5\%$ , 厚さ  $1.869 \text{ cm}$ , 半径, 接線方向は含水率  $0 \rightarrow 9.5\%$ , 厚さ  $1.140 \text{ cm}$ ,  $e^k$  は 3 方向とも  $10$  である。計算と実測の完全な一致はみられないが, 実測の  $e^k$  が正しく  $10$  にはならないこと,  $\log \bar{D}$  対  $C$  の直線部分に実測値が完全にはのついていないことなどを考慮すると, この程度の一致で満足しなければならぬと考えられる。第 2.3.5 図はブナ材の脱湿曲



第 2.3.4 図 細胞膜の吸  
湿曲線の実測値と計算  
値の比較。ブナ材。  
軸方向(L)では含水率  
 $0 \rightarrow 15.5\%$ ,  $\theta^k = 10$ ,  
 $\ell = 1.869 \text{ cm}$ ,  $D_0 =$

$0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ , 半径方向(R)では含水率  $0 \rightarrow 9.5\%$ ,  $\theta^k = 10$ ,  
 $\ell = 1.140 \text{ cm}$ ,  $D_0 = 0.04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 。接線方向(T)では含水率  
 $0 \rightarrow 9.5\%$ ,  $\theta^k = 10$ ,  $\ell = 1.142 \text{ cm}$ ,  $D_0 = 0.009 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$



第 2.3.5 図 細胞膜の脱  
湿曲線の実測値と計算  
値の比較。ブナ材。  
軸方向(L)では含水率  
 $13.6 \rightarrow 0\%$ ,  $\theta^k = 10$ ,  
 $\ell = 1.846 \text{ cm}$ ,  $D_0 =$

$0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 。半径方向(R)では含水率  $11.0 \rightarrow 0\%$ ,  $\theta^k = 10$ ,  
 $\ell = 1.144 \text{ cm}$ ,  $D_0 = 0.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 。接線方向(T)では含水率  
 $12.6 \rightarrow 0\%$ ,  $\theta^k = 10$ ,  $\ell = 1.140 \text{ cm}$ ,  $D_0 = 0.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$

線の実測値と計算値の比較である。軸方向は初期含水率 13.6% よりゼロへ，厚さ 1.840cm，半径方向は 1.10% よりゼロへ，厚さ 1.144cm，接線方向は 12.6% よりゼロへ，厚さ 1.140cm で， $\epsilon^k$  はいずれも 10 である。これらの場合，計算と実測を比較すると，軸，半径方向では接線方向ほどよく一致しない。

## 第 3 章 木材中の水分拡散

### 3.1 概 説

木材中における水分移動の問題は、木材乾燥、調湿操作の基礎であるために、古くから実用的あるいは基礎的な立場から、多くの人々によつて研究されてきた。その結果えられた知識によれば、繊維飽和点以下における木材の吸湿速度は、樹種、温度、拡散の方向、比重、含水率などによつて大いに差がある。しかし今日の知識では、この差異の原因を定量的に説明することはなお不可能である。脱湿（乾燥）速度に関しても事情は同じである。従来、吸湿、脱湿速度に関しては、両者は別個のものとしては扱われず、乾燥性の研究のために吸湿速度の測定が行なわれたこともある。しかし、吸湿過程と脱湿過程の平衡含水率にヒステリシスが存在するように、本質的には吸湿、脱湿速度にも何等から相違のあることが予想されるので、本章においては、まず吸、脱湿速度と木材の諸条件、とくに含水率、拡散の方向との関係を知ることにつとめ、さらにここにえられた拡散係数を解析する目的で、木材の組織構造ならびに前章でえられた細胞膜中の拡散係数、空気中における水の拡散係数をもつて組み立てた理論式を導き、実験値と理論値の比較を行なつた。

### 3.2 実験方法

試料には細胞膜中の拡散に用いたものと同じの樹種、すなわちスギ、トドマツ、ブナ、ナラの心材を用いた。試料の寸法はおよそ  $5\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  で、軸方向の長さは  $2\text{ cm}$ 、半径、接線方向は  $2\text{ cm}$  または  $5\text{ cm}$  である。吸湿、脱湿いずれの実験においても、軸方向の試料は  $5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  の一面だけを、接線、半径方向の試料は  $5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  の相対する 2 面を一定湿度の大気に露出し、他の面はパラフィンで被覆した。したがつて、拡散距離（厚さ）は軸方向ではおよそ  $2\text{ cm}$ 、半径、接線方向ではそれぞれ約  $1\text{ cm}$  である。試料の比重、拡散距離、平衡または初期含水率の正確な値は第 3.1 表に示してある。

第 3.1 表 木材中における収着水の拡散係数 40°C

樹種	比重 (絶乾)	拡散距離 cm	拡散方向	平衡含水率 %	平衡含水率の 1/2に達する時 間 : days	$\bar{D}_{1/2}$ 蒸 $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\bar{D}_I$ 蒸 $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec
スギ	0.214	1.877	L 蒸	4.5	1.0 (hrs)	193	-
	0.237	1.164	R 蒸	4.5	2.2	1.40	1.14
	0.299	1.132	T 蒸	4.5	4.8	0.604	0.560
	0.214	1.812	L	9.2	5.6 (hrs)	31.8	14.8
	0.237	1.155	R	9.2	1.0	3.05	2.94
	0.289	1.138	T	9.2	2.7	1.09	1.71
	0.214	1.885	L	15.0	0.75 (hrs)	258	-
	0.240	1.164	R	15.0	1.625 (hrs)	4.54	-
	0.291	1.133	T	15.0	1.5	1.94	1.94
	0.288	1.847	L	22.5	7.4 (hrs)	2.44	24.5
	0.287	1.185	R	22.5	1.4	2.27	2.15
	0.294	1.119	T	22.5	1.8	1.57	1.42
トマン	0.406	1.895	L	4.5	3.0 (hrs)	64.9	-
	0.398	0.941	R	4.5	6.9	0.291	0.346
	0.391	0.902	T	4.5	16.7	0.110	0.077
	0.407	1.900	L	9.5	4.5 (hrs)	43.6	16.42
	0.415	0.933	R	9.5	2.7	0.731	0.864
	0.390	0.903	T	9.5	4.8	0.386	0.533
	0.402	1.864	L	15.5	3.0 (hrs)	63.0	-
	0.401	0.941	R	15.5	1.6	1.26	1.26
	0.392	0.903	T	15.5	1.9	0.972	0.985
	0.400	1.956	L	22.5	9.4 (hrs)	22.2	19.6
	0.387	0.965	R	22.5	1.8	1.17	0.935
	0.390	0.887	T	22.5	2.1	0.847	0.748

注) 蒸 L : 軸方向 · R : 半径方向 · T : 接線方向

蒸  $\bar{D}_{1/2}$  : 平衡含水率の 1/2 に達する時間から求めた平均拡散係数

$\bar{D}_I$  : 収着初速度から求めた拡散係数

(第 3.1 表つづき)

樹種	比重 (絶乾)	拡散距離 cm	拡散方向 %	平衡含水率 %	平衡含水率の 1/2に達する時 間 days	$\bar{D}_{1/2}$ ※※ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	$\bar{D}_I$ ※※ $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec
ブナ	0.570	1.819	L	4.5	3.2 (hrs)	56.0	—
	0.587	1.175	R	4.5	7.6	0.411	0.416
	0.626	1.136	T	4.5	21.4	0.137	0.111
	0.570	1.809	L	9.5	3.2 (hrs)	55.6	—
	0.631	1.177	R	9.5	3.4	0.934	1.107
	0.610	1.134	T	9.5	7.7	0.378	0.394
	0.569	1.940	L	15.0	7.0 (hrs)	29.25	29.6
	0.580	1.203	R	15.0	2.1	1.56	1.61
	0.622	1.133	T	15.0	3.7	0.786	0.75
	0.569	1.980	L	24.5	18.4 (hrs)	11.58	10.38
	0.567	1.187	R	24.5	2.7	1.18	0.880
	0.553	1.165	T	24.5	4.5	0.682	0.477
ナラ	0.600	1.896	L	4.5	6.6 (hrs)	29.55	—
	0.543	1.174	R	4.5	11.2	0.267	0.284
	0.545	1.150	T	4.5	22.8	0.131	0.093
	0.609	1.789	L	9.0	3.0 (hrs)	58.0	—
	0.537	1.172	R	9.0	4.8	0.648	0.686
	0.538	1.151	T	9.0	9.6	0.312	0.343
	0.609	1.870	L	15.0	7.0 (hrs)	27.2	27.25
	0.537	1.172	R	15.0	3.2	0.972	0.863
	0.540	1.148	T	15.0	7.6	0.393	0.436
	0.539	1.907	L	23.0	15.8 (hrs)	12.5	9.26
	0.531	1.184	R	23.0	3.6	0.881	0.645
	0.535	1.160	T	23.0	5.7	0.535	0.313

吸湿，脱湿の実験はともに  $40 \pm 0.5^\circ$  に調節された恒温器中で行なわれた。吸湿実験には，ガラス容器中に  $MgCl_2$ ， $NaCl$ ， $BaCl_2$ ， $K_2SO_4$  の飽和水溶液を入れ，その直上に絶乾試料をのせた金網をおいて，試料の重量増加を経時的に測定した。他方，脱湿実験では，平衡含水率に達している試料を 5 酸化磷上において重量減少を測定した。

木材は微視的（分子的）にみても，また巨視的（顕微鏡的）にみても不均一な物質なので，このなかに行なわれる拡散現象を数式的に扱うことは，厳密にはきわめて困難である。というのは，拡散に関する理論ならびに数式の多くは，化学的（分子的）に均一な系を基にして立てられたものであるからである。木材中の拡散を扱う場合に起るもう一つの問題は，細胞膜と同様，吸湿，脱湿によつて木材が膨潤収縮を生ずることである。膨潤，収縮による試料の寸法の変化は拡散式の適用を困難にするが，この点は細胞膜中の拡散と同様に，Crank の frame of reference の概念を適用することによつて，拡散式の scale のとり方を変更すれば，細胞膜の場合と同じ基本方程式に立脚して拡散係数をもとめることができる（2.2.4 項参照）。この方法の利点は，素材中の拡散係数と，細胞膜中のそれとの対比が容易であること，ならびに拡散係数のもとめ方が比較的容易であることである。

用いられた基本方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.1)$$

で，濃度  $c$  は木材の単位基準容積<sup>※</sup> ( $cc$ ) ごとの水の重量 ( $g$ )，また  $x$  の単位長 ( $cm$ ) とは単位面積ごとに単位基準容積の木材を含む長さとして定義され（絶乾材の拡散方向に測られた実際の長さが  $x$  になる）， $t$  は通常的时间（秒）である。このような scale を用いるときには，非定常状態下における膨潤性物質（木材）内の水の拡散係数は（3.1）式の  $D$  をもつて表わすことがで

---

※ 木材の基準容積とは細胞膜の場合に準じて，ある重量の木材をその材の密度で除した値とする。



きる。この式はDが濃度のみの関数である場合に適用できる基本式で、Dの dimension は通常の拡散係数と同じく  $\text{cm}^2/\text{sec}$  である。

いま木材がある湿度の大気中におかれたとき、相対する二つの表面の含水率が、ただちに大気の湿度に対応する平衡値になり、そのうちその値が一定に保たれているとともに、つづいて木材中におこる水分の移動はすべて拡散によるものと仮定すると、(2.2.4項参照) 厚さ  $2\ell$  の試料では、拡散の初期条件および境界条件はそれぞれ次のようになる。

吸湿の境界条件:

$$C=C_1, \quad x=\ell, \quad x=-\ell, \quad t \geq 0 \quad (3.2)$$

吸湿の初期条件:

$$C=0, \quad -\ell > x > \ell, \quad t=0 \quad (3.3)$$

脱湿の境界条件:

$$C=0, \quad x=\ell, \quad x=-\ell, \quad t \geq 0 \quad (3.4)$$

脱湿の初期条件:

$$C=C_0, \quad -\ell > x > \ell, \quad t=0 \quad (3.5)$$

上の式のなかで  $C_1$  は吸湿過程において最終的に到達すべき平衡含水率であり、 $C_0$  は脱湿の場合における最初の含水率である。 $C$  は前述のように、絶乾材 1g 中の水のグラム数で表わされる。以上の条件のもとにおける (3.1) 式の解として、次式により一種の平均拡散係数をもとめることができる。

$$\bar{D}_{1/2} = 0.049 / (t/4\ell^2)_{1/2} \quad (3.6)$$

上式中の  $t$  と  $\ell$  はそれぞれ拡散開始後の時間および木材試片の厚さ(拡散距離)である。 $(t/4\ell^2)_{1/2}$  は  $M_t/M_\infty = \frac{1}{2}$  のときの  $t/4\ell^2$  の値、 $\bar{D}_{1/2}$  は半減時間の測定によつて上式からえられる吸湿もしくは脱湿の平均拡散係数である。 $M_t$  は時間  $t$  において木材が吸収もしくは放出した水の全量、 $M_\infty$  は最終的に達するまでに木材が吸収もしくは放出した水の全量である。

半減時間を用いて (3.6) 式から計算される平均拡散係数はまた、吸湿および脱湿の初速度  $R$  から次式によつてもとめることができる (第 1.2.1. a

項参照)。

$$\bar{D}_{1/2} = \bar{D}_I = \frac{\pi}{4} R^2 \quad (3.7)$$

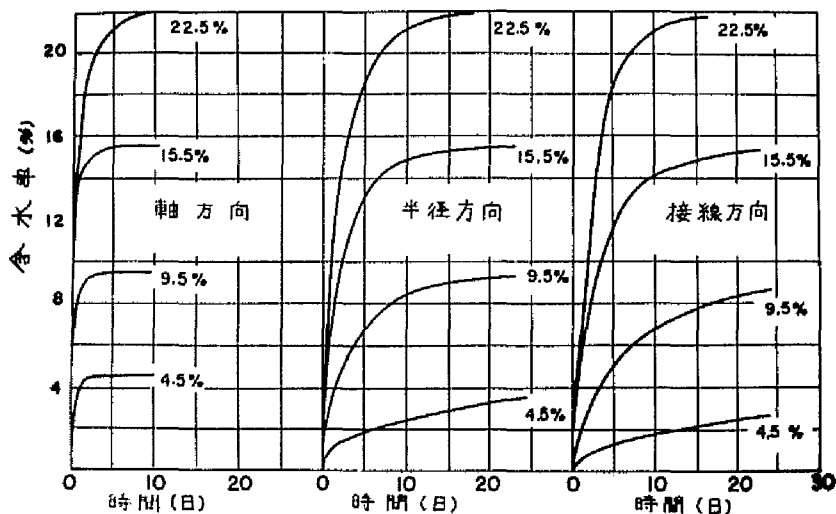
$$R = d (M_t / M_{\infty}) / d (t / \ell^2)^{1/2} \quad (3.8)$$

本章の実験からもとめられた  $\bar{D}_I$  は、 $M_t / M_{\infty} < 0.3$  の範囲で、 $t$  の間隔をおおむね 24 時間にとつて計算されたものである。

### 3.3 吸湿過程の拡散

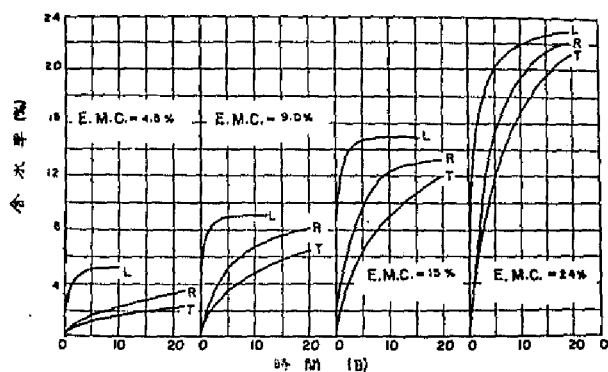
すでに第 1 章でのべたように、木材の吸湿速度を論じた研究は極めて多く、その大部分はこれを拡散過程として扱っている。とくに Pidgeon and Maass<sup>80)</sup>, Hawley<sup>59)</sup>, Buckman and Rees<sup>32)</sup>, Stamm<sup>105)</sup> は非定常状態下における吸湿速度と、試料長、方向、比重、心・辺材との関係を論じた。

本項の吸湿実験に用いた試料の比重、拡散距離、平衡含水率、半減時間お



第 3.1 図 トドマツ材の吸湿速度。図中の数字は平衡含水率

よび初速度から計算した平均拡散係数は一括して第 3.1 表に示してある。第 3.1 図はトドマツ材の軸，半径，接線各方向の吸湿速度を，最終平衡含水率がそれぞれ約 4.5，9.5，15.5，22.5%となるような湿度のもとに，40°Cで測定した結果である。この図にみられるように，曲線の傾斜は軸方向が最も大きく，半径，接線方向の順にこれにつぐ。この関係は第 3.2 図によれば一



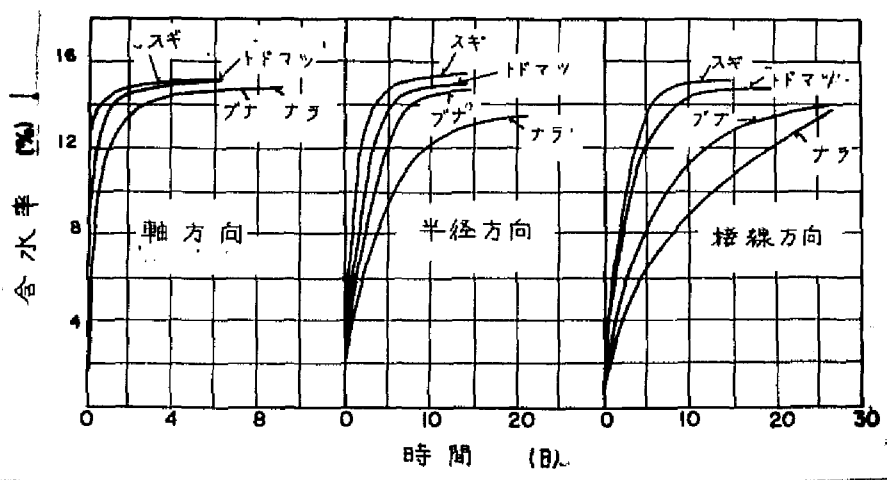
第 3.2 図 方向による木材の吸湿速度の相違 (ナラ材)  
E.M.C. は平衡含水率，L,R,T はそれぞれ軸，  
半径，接線方向を示す

層明白で，どの平衡含水率の場合にも，吸湿速度は，軸，半径，接線方向の順に低下する。ここにみられる吸湿速度の差異はすでに多くの人々によつて指摘されているように，木材の組織構造にもとづくものと考えられる。

木材中における水の拡散は，あたかも導体中を電流が流れるのと類似していて，拡散断面の大きいほど，かつ拡散すべき距離の短いほど，拡散に対する抵抗は小となり，拡散量は大きくなる。すでにのべたように，木材中の拡散は細胞膜という高分子系と，内腔—膜孔系のように空気によつて占められた気相を通じて行なわれる。この 2 種の相中の拡散は本質的に大いに異なるものであるが，とくに細胞膜中における水の拡散係数はその濃度によつて大いに変化するとともに，その値は空気中の拡散係数に比べるとはなはだ小

さい。したがつて、木材中における水の拡散速度は、内腔—膜孔系の状態（断面率、長さ率）によつて大いに左右される。木材の単位長当りについて、内腔—膜孔系の占める割合を、軸方向と水平方向とで比べると、前者の方がはるかに大きいことは組織構造よりみて明らかで、このことは拡散係数の値にはつきりと現われ、軸方向が最も大きな値を示す原因となる。他方、半径方向と接線方向の間の差異は、細胞膜上に存在する膜孔数の方向による違い、あるいは放射組織の存在をもつて説明すべきであろう。

上にのべたように、木材の吸湿速度は内腔の占める空間の割合によつて大いに影響をうけるので、樹種の異なるときはもちろん、同一樹種でも比重の異なるときは、その速度に大きい差を生じうる。吸湿速度に対する比重の影響は、3.6項にのべる著者の計算、あるいは Kübler<sup>73)</sup> の総説によつても明らかである。第3.3図には試験した4種の材を比較してあるが、どの

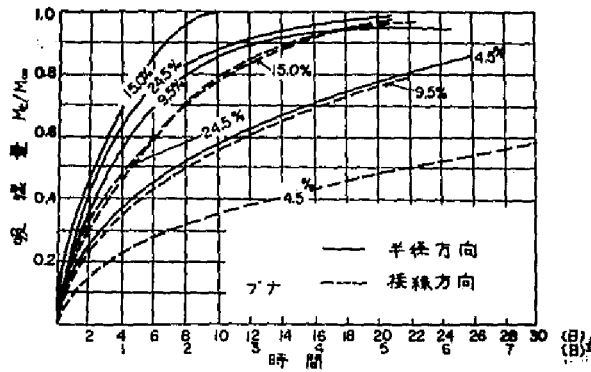


第3.3図 樹種による吸湿速度の相違 平衡含水率は15%

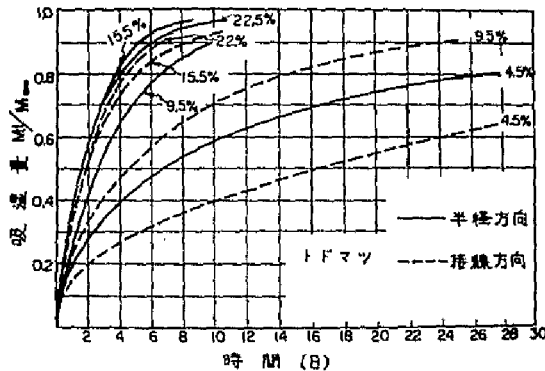
方向においても曲線は一致せず、かつ比重の順とも一致しない。すなわち比重のほぼ等しいブナとナラでも、半径、接線いずれの方向とも吸湿速度に差がある。したがつて、樹種によつて吸湿速度の異なる原因としては、比重の

ほか膜孔系の通導性を考える必要があるように思われる。

最終平衡含水率の異なる試料間の吸湿速度を比較するには、実際の含水率を用いるよりも、 $M_t/M_\infty$  の値で比較する方が便利である。第 3.4 図と第 3.5 図には、それぞれブナおよびトドマツ材の半径、接線方向における吸湿



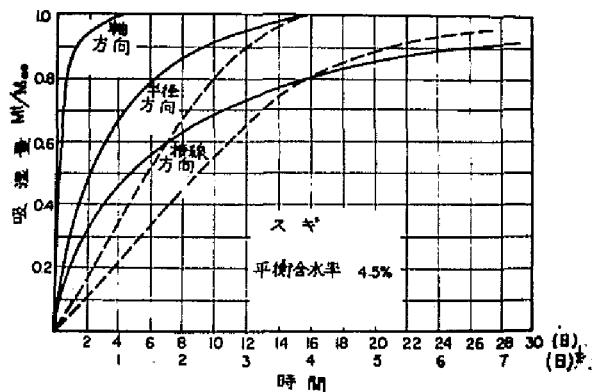
第 3.4 図 ブナ材の半径、接線方向の吸湿速度 ( $M_t/M_\infty$ -時間) 曲線  
線上の数字は平衡含水率



第 3.5 図 トドマツ材の半径、接線方向の吸湿速度 ( $M_t/M_\infty$ -時間) 曲線  
線上の数字は平衡含水率

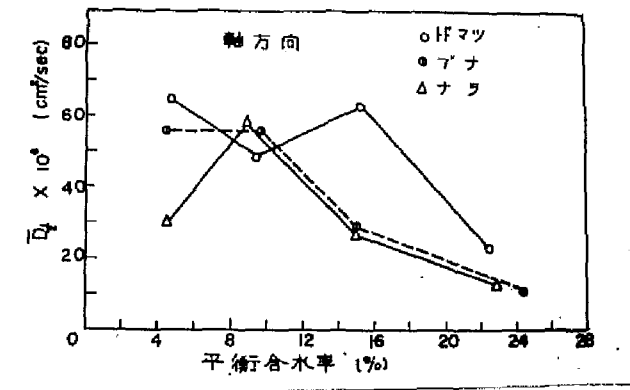
量  $M_t/M_\infty$  と時間との関係を示している。おおよその傾向としては、吸湿速度は両方向とも平衡含水率の高いほど大きい。半径方向において24.5%の方が15%のそれよりもかえって速度が小さかった。吸湿の場合に、含水率の増大とともに拡散係数が初めのうち増大し、ある含水率以上になると増加の割合が減少する現象は、細胞膜中の拡散においても認められたことである。その原因として考えられる一つは、2.5項にのべたように木材質が制限膨潤体である点である。このことは、ある含水率以上になると拡散係数を低下させる作用をするものと考えられるのである。また、他の原因としては、含水率の上昇とともに、木材中の空気相の湿度が上昇し、いわゆる毛管凝縮によつて膜孔膜上の孔 ( pit membrane pore ) が閉鎖され、これが気相の拡散を阻害するということである。この効果もまた含水率の上昇とともに拡散係数を低下させるように働く。しかしこのような事実が実際に存在するか否かについてはなお今後の研究を必要とする。

第3.6図は3方向の吸湿速度の相違ならびに  $M_t/M_\infty$  対 (時間)<sup>1/2</sup> の関係を示している。(3.1)式が成立する場合には、 $M_t/M_\infty$  の値が約  $\frac{1}{2}$  以下の範囲では、上記の関係は直線とならねばならない<sup>44)</sup>。第3.6図にみられ

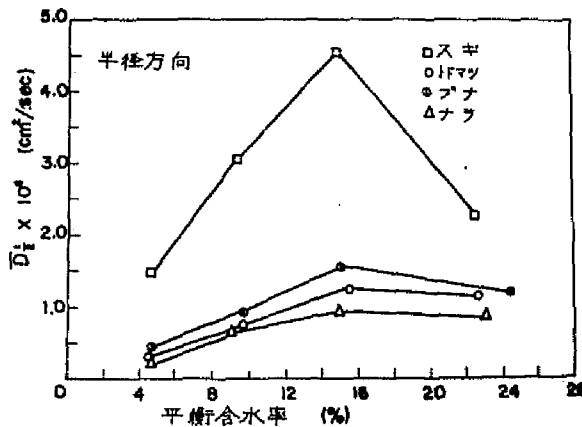


第3.6図 吸湿量と時間および時間の平方根との関係曲線

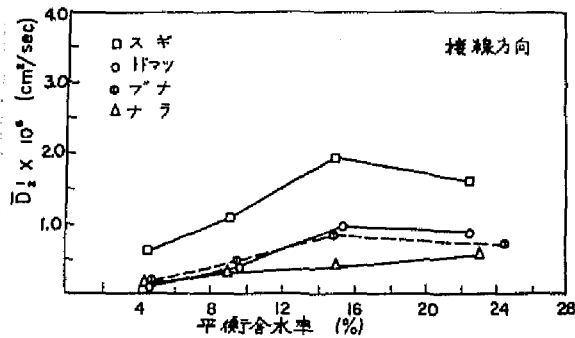
るように、 $M_t/M_{\infty}$  の値が約0.6となるまでは、その関係は直線で、この点からみると、木材の吸湿にともなう水の拡散は、少くとも見掛け上は、数学的にも一応拡散方程式の必要条件を満たしていることになる。本章においても、吸・脱湿に伴う水の移動をすべてこの方程式で処理しているが、しかしこのことはただちに、木材中の水の移動が、実際にこの式のもつ物理的意味と同一の機構のもとに行なわれていることを意味するものと断定できない。



第 3.7 図 軸方向の吸湿平均拡散係数  $\bar{D}_{\frac{1}{2}}$  と平衡含水率との関係



第 3.8 図 半径方向の吸湿平均拡散係数  $\bar{D}_{\frac{1}{2}}$  と平衡含水率との関係



第 3. 9 図 接線方向の吸湿平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  と  
平衡含水率との関係

第 3. 7, 3. 8, 3. 9 図は (3. 6) 式からもとめた平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  と平衡含水率との関係を各方向について示したものである。これらの図から知られることは、平衡含水率 4 ~ 25% の範囲について含水率ゼロからそれぞれの平衡含水率にいたる間の平均拡散係数は、軸方向では平衡含水率の大きくなるにつれて減少する傾向にあり、半径、接線方向では平衡含水率 16% あたりで極大値を示す傾向のみとめられることである。このような傾向は後述の脱湿の場合と明瞭に相違する。軸方向の拡散係数が含水率とともに減少し、水平方向のそれが増加することは最近 (Choong<sup>100</sup>) も報告している。軸方向の拡散においては、内腔—膜孔系を通る気相の拡散の占める役割が最も大きいと考えられるが、前述のように膜孔小孔の通導性は高湿度において低下する可能性のあることを思い合わせると、上記の拡散係数の減少が首肯される。

### 3. 4 脱湿過程の拡散

木材の非定常状態下における脱湿過程を扱つたもののうち、Stamm<sup>105)</sup> の理論的研究はとくに注目に値する。彼は理論式によつて拡散係数を計算し、これと比重、方向、含水率、温度との関係をもとめた。Skaar<sup>101)</sup> もまた理



論的な見地から、拡散係数が一定の場合、ならびに一定でない場合の拡散方程式および拡散係数の測定方法について論じた。同氏はまた、拡散係数を定常あるいは非定常状態下において測定することの優劣についても論じている。その後 Skaar<sup>10 2)</sup> は繊維飽和点以下の beech 材の乾燥条件下における脱湿速度を測定した結果から、木材中における水の移動機構を研究し、半径方向では気相の拡散が、接線方向では結合水の拡散が優勢であることを推論した。拡散係数は接線方向では含水率と関係がなく、半径方向では含水率とともに増加した。

木材の脱湿速度は乾燥操作の基礎であるため比較的良好に研究され、データも豊富である。すなわち、含水率、温度、方向、樹種などについて実用的あるいは理論的データが集積されている。本研究における脱湿実験の主な目的は、脱湿過程における含水率と拡散係数との関係を、吸湿過程におけるそれと同一試料を用いて比較することである。これについては別の項でのべることとし、ここでは実験によつてえられた脱湿速度と方向、初期含水率、樹種との関係を論ずる。

試料の比重、拡散距離、初期含水率、拡散方向、半減時間、平均拡散係数の値は一括して第 3.2 表に示されている。この脱湿実験に用いられた試料は、吸湿実験で平衡に達したものをそのまま 5 酸化磷上に移したものである。したがつてこの場合の最終平衡含水率はすべて事実上 0% である。

実験でえられた脱湿速度は、吸湿の場合と同じく、軸方向が最も大きく、半径、接線方向がこれにつぐ（第 3.1 1 図）。また第 3.1 0 図からうかがわれるように、脱湿速度は初期含水率と密接な関係があり、初期含水率の大きいほど曲線の傾斜も大きい。ことに含水率 20% 以上では脱湿速度は非常に大きい。第 3.1 0 図はスギ材についての結果を示しているが、これに用いた試料の軸方向の拡散距離は約 2 cm、半径、接線方向のそれはそれぞれ約 1 cm である。軸方向の脱湿では含水率が 0 となるのに 3~5 日、半径、接線方向では 2% 以下となるのに 20 日以上要することがわかる。

第 3.1 1 図は初期含水率が 4.5, 13.0, 16.4% のブナ材の脱湿経過を示すが、その速度はいずれの場合でも軸、半径、接線の順となつている。脱湿速度はまた吸湿速度と同様に樹種によつて明らかに相違する（第 3.1 2 図）が、そ

第3.2表 木材中における脱着水の拡散係数 400

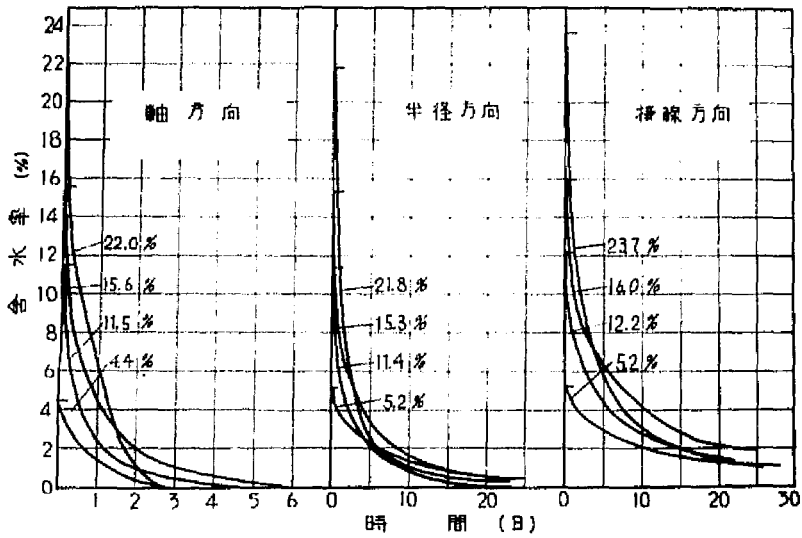
樹種	比重 (絶乾)	拡散距離 cm	拡散方向	最初の 平衡含 水率 %	最初の含水率 の1/2に達する 時間 days	$D_{1/2}$ 係数 $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec
スギ	0.214	1.877	L 嚙	4.40	0.5	15.95
	0.237	1.164	R 嚙	5.17	2.8	1.10
	0.299	1.132	T 嚙	5.21	7.0	0.414
	0.214	1.812	L	11.50	0.4	18.5
	0.237	1.155	R	11.39	1.2	2.52
	0.289	1.138	T	12.21	2.4	1.22
	0.214	1.885	L	15.60	0.4	20.1
	0.240	1.164	R	15.34	1.0	3.12
	0.291	1.133	T	16.00	3.0	0.963
	0.288	1.847	L	22.00	0.3	25.65
	0.287	1.185	R	21.80	0.7	4.53
	0.294	1.119	T	23.72	1.0	2.83
トドマツ	0.406	1.895	L	5.22	0.5	14.7
	0.398	0.941	R	4.40	6.9	0.291
	0.391	0.902	T	4.97	16.9	0.109
	0.407	1.900	L	12.11	0.4	20.5
	0.415	0.933	R	11.55	2.5	0.789
	0.390	0.903	T	12.16	3.2	0.578
	0.402	1.864	L	15.64	0.5	15.72
	0.401	0.941	R	14.92	2.0	1.00
	0.392	0.903	T	15.03	3.2	0.576
	0.400	1.956	L	22.69	0.52	16.65
	0.387	0.965	R	22.90	0.90	2.35
	0.390	0.887	T	24.26	1.30	1.37

注 嚙 L : 軸方向 R : 半径方向 T : 接線方向

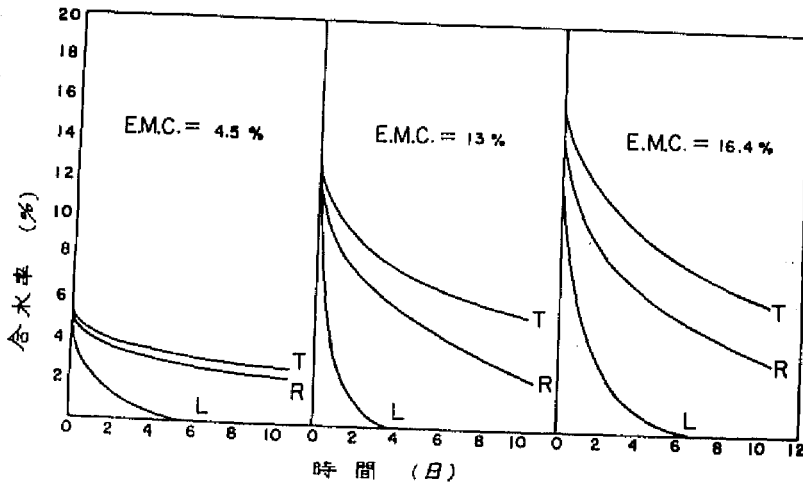
嚙  $D_{1/2}$  : 平衡含水率の1/2に達する時間から求めた平均拡散係数

(第 3.2 表つづき)

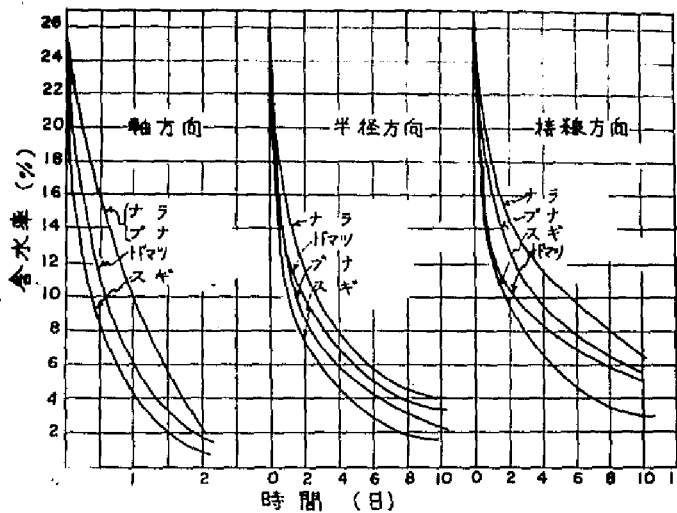
樹種	比重 (絶乾)	拡散距離 cm	拡散方向	最初の 平衡含 水率 %	最初の含水率 の1/2に達する 時間 days	$\bar{D}_{1/2}$ 換算 $\times 10^6$ cm <sup>2</sup> /sec
ブナ	0.570	1.819	L	5.20	0.7	10.25
	0.587	1.175	R	4.92	9.1	0.343
	0.626	1.136	T	4.61	20.4	0.143
	0.570	1.809	L	12.22	0.5	15.7
	0.631	1.177	R	12.46	3.3	0.947
	0.610	1.134	T	12.93	7.5	0.388
	0.569	1.940	L	16.43	0.7	13.1
	0.580	1.203	R	16.44	2.3	1.423
	0.622	1.133	T	16.74	6.2	0.414
	0.569	1.980	L	25.94	0.6	13.9
	0.567	1.187	R	25.93	1.0	3.35
	0.553	1.165	T	26.44	1.9	1.62
ナラ	0.600	1.896	L	5.05	0.9	9.05
	0.543	1.174	R	4.72	13.6	0.229
	0.545	1.150	T	4.56	17.6	0.170
	0.609	1.789	L	11.58	0.56	12.9
	0.537	1.172	R	11.76	4.80	0.647
	0.538	1.151	T	12.06	7.40	0.404
	0.609	1.870	L	16.38	0.83	9.55
	0.537	1.172	R	15.08	3.2	0.968
	0.540	1.148	T	15.26	7.4	0.402
	0.539	1.907	L	24.56	0.75	10.96
	0.531	1.184	R	25.36	1.55	2.05
	0.535	1.164	T	25.60	2.90	1.06



第 3.10 図 初期含水率を異にするスギ材の各方向における脱湿速度。図中の数字は初期含水率



第 3.11 図 各方向におけるブナ材の脱湿速度。EMC は平衡含水率, L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

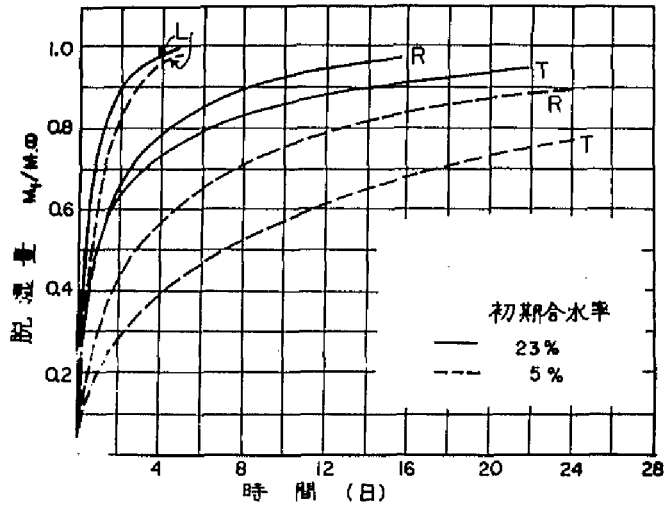


第 3.1.2 図 各方向の脱湿速度の樹種による相違  
初期含水率は 24 %

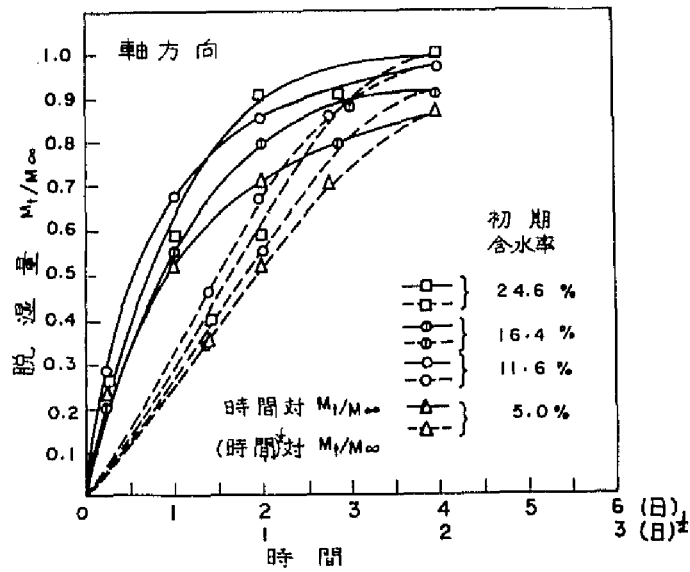
の順位は各方向ともほぼ同様で、たとえばスギはどの方向においても最も大きい脱湿速度を示した。

初期含水率あるいは方向が脱湿速度に及ぼす影響を検討するためには、 $M_t/M_{\infty}$  と時間の関係をしらべる方が便利である。第 3.1.3 図はスギ材についてこの関係を示したものである。ただし拡散距離は軸方向が約 2 cm、他の方向はそれぞれ約 1 cm である。この図はまた、半減時間を図上から求めるのに役立つ。第 3.1.4、3.1.5、3.1.6 図はナラ材の脱湿速度と初期含水率との関係を各方向について示したものである。すなわち、半径、接線方向では、脱湿速度はおおむね初期含水率の減少とともに小さくなっている。この関係は軸方向ではやや乱れている。第 3.1.4~3.1.6 図にはまた、 $M_t/M_{\infty}$  対 (時間)<sup>1/2</sup> の関係を示しているが、 $M_t/M_{\infty} < \frac{1}{2}$  ではこの関係はほとんどすべてが直線で、脱湿過程もまたすくなくとも見掛け上は、(3.1) 式に従う拡散過程とみなすことができる。

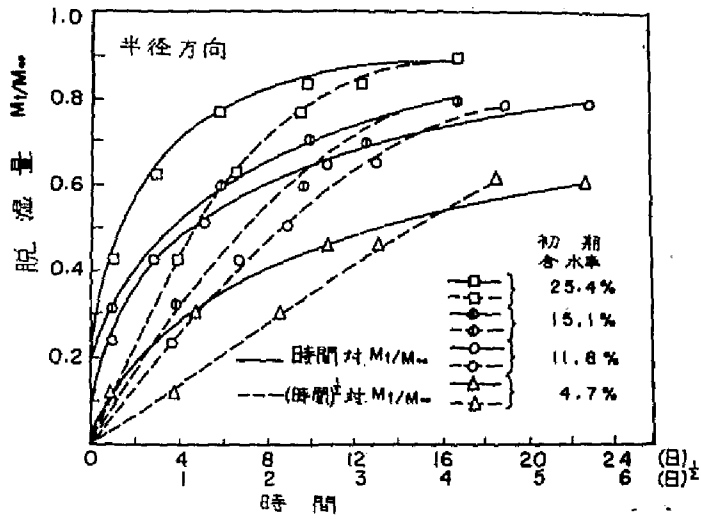
脱湿速度の測定結果から半減時間をもとめ、(3.6) 式によつて平均



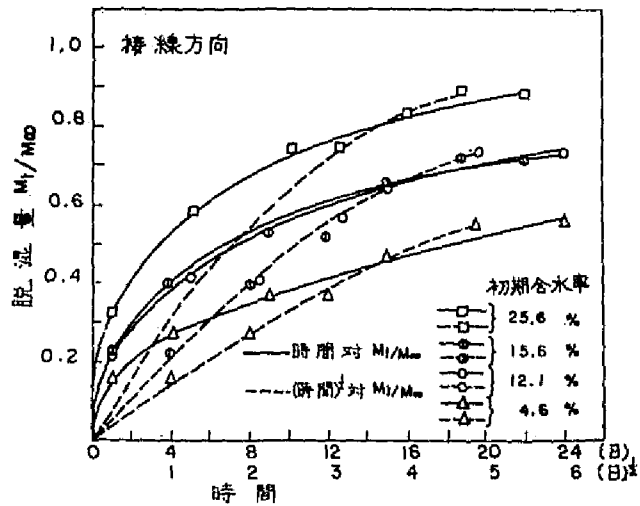
第 3.13 図 スギ材の吸湿量 ( $M_t/M_\infty$ ) 対時間曲線。L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す



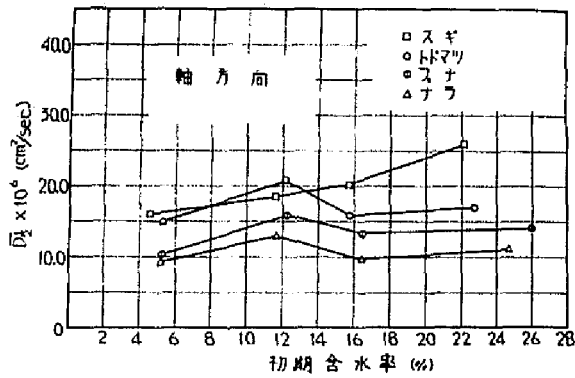
第 3.14 図 ナラ材の軸方向における吸湿量 ( $M_t/M_\infty$ ) と時間および時間の平方根の関係曲線



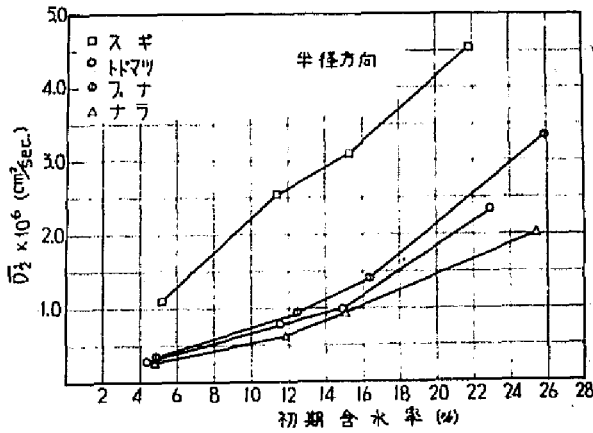
第 3.15 図 ナラ材の半径方向における脱湿量 ( $M_t/M_\infty$ ) と時間および時間の平方根の関係曲線



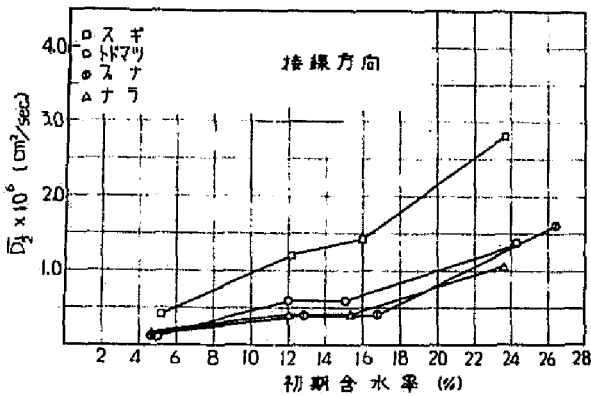
第 3.16 図 ナラ材の接線方向における脱湿量 ( $M_t/M_\infty$ ) と時間および時間の平方根との関係曲線



第 3.17 図 初期含水率と軸方向の脱湿平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  との関係



第 3.18 図 初期含水率と半径方向の脱湿平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  との関係



第 3.19 図 初期含水率と接線方向の脱湿平均拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  との関係

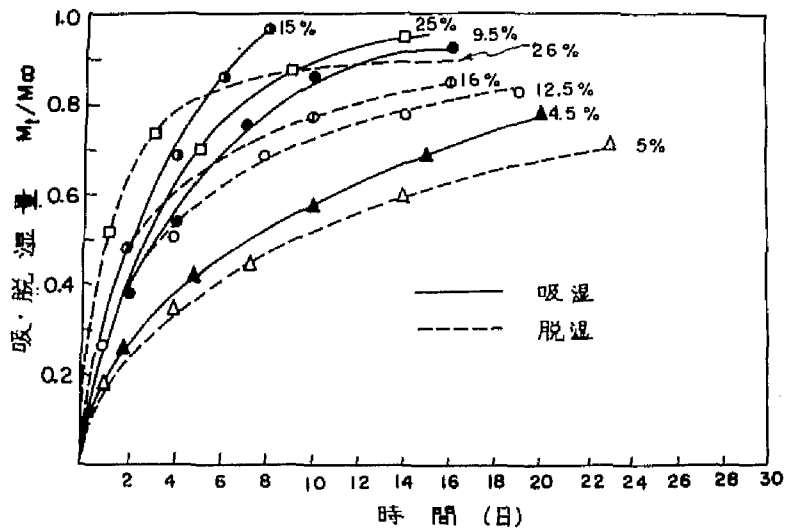


拡散係数  $\bar{D}_{1/2}$  を計算し、これと初期含水率との関係を方向別に図示したものが第 3.17, 3.18, 3.19 図である。これらの関係で注目すべき点は、軸方向では  $\bar{D}_{1/2}$  が含水率によつてそれほど大きな変化をみせないのに反し、半径および接線方向では  $\bar{D}_{1/2}$  が含水率とともにほぼ直線的に上昇することである。このことは、吸湿、脱湿両過程の拡散係数における最も顕著な相違であり、これと同じような相違が細胞膜中の水の拡散係数についてもみとめられた。Kübler<sup>73)</sup> が多数の研究者のデータを整理してえた拡散係数と含水率の関係曲線をもつても、軸、半径両方向ともに著者の結果と同様の傾向がみとめられる。Kübler のえた図からさらに著者が計算しなおした拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) によれば<sup>127)</sup>、その対数値は含水率とともにほぼ直線的に増加し、その値はおおよそ  $0.1 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の範囲で、第 3.18 図の値と大体一致する。換算によつてえた上記の値の範囲には Voigt, Krischer und Schauss (Buche), Egner (Fichte), Martley (Kiefer), Ludwig (Buche), Sergowskij (Buche), 小倉 (ブナ) のデータが含まれている。また Choong<sup>36)</sup> が Skaar の方法でもとめた水平方向の拡散係数と含水率との関係をみても、40°C で含水率 5% から 15% までの間で拡散係数は  $0.35 \times 10^{-6}$  から  $0.7 \times 10^{-6}$  まで増加しており、これも第 3.18 図の値とよく一致している。

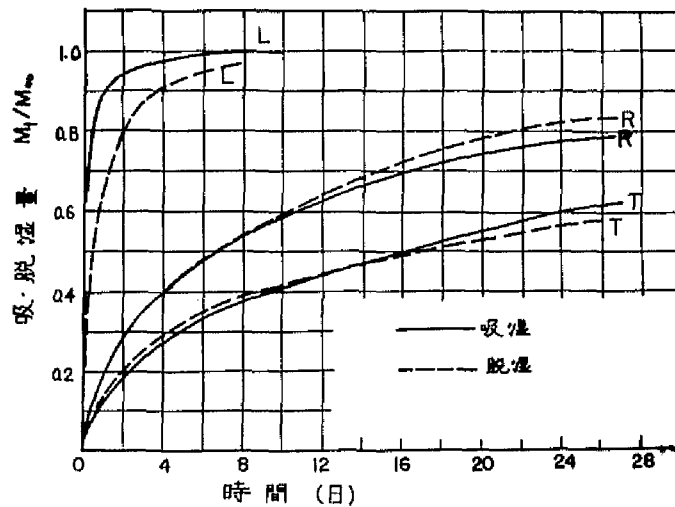
### 3.5 吸湿、脱湿の比較

木材の平衡含水率は温度が一定のときには相対湿度によつて変化し、いわゆる S 字型曲線を描くが、これは吸湿過程と脱湿過程でそれぞれ別個の曲線となり、いわゆるヒステリシス現象がみられる。湿度が同一であつても、吸湿または脱湿過程によつてもたらされる最終平衡含水率にこのような差があるとすれば、吸湿および脱湿の速度そのものにも相違があるものと予想される。

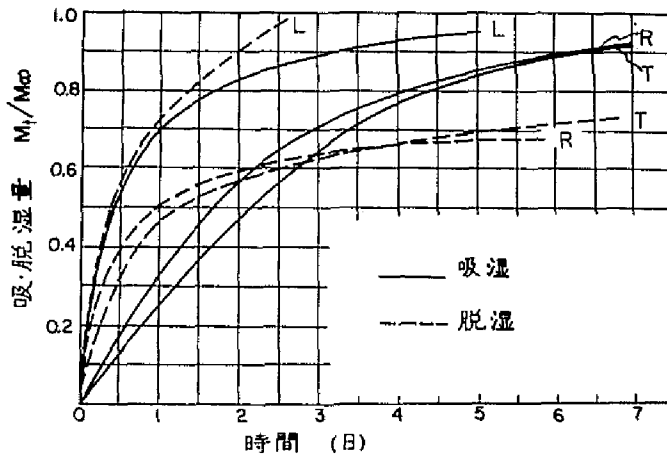
第 3.20 図はブナ材の半径方向における吸・脱湿曲線を示している。また第 3.21, 3.22 図はトドマツ材の含水率 0~4.5%, および 0~23% 間における各方向の吸湿、脱湿曲線の比較を示している。これらの図から知られることは、低含水率においては一般に吸湿、脱湿速度には著しい差がない



第 3. 2 0 図 プナ材の吸湿，脱湿曲線の比較。曲線上の数字は平衡含水率（吸湿），または初期含水率（脱湿）を示す



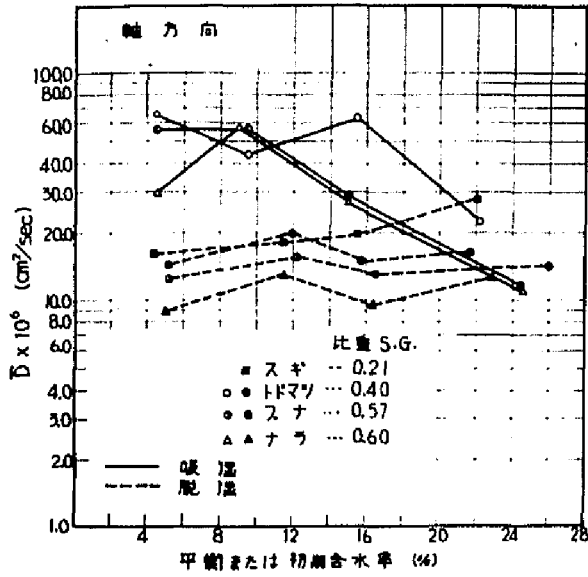
第 3. 2 1 図 トドマツ材の各方向における吸湿，脱湿曲線の比較。L，R，Tはそれぞれ軸，半径，接線方向を示す。平衡または初期含水率はいずれも 4.5 %



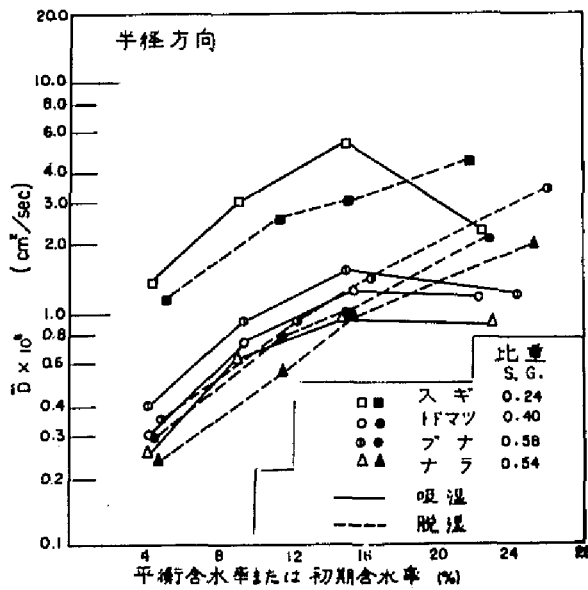
第 3.2.2 図 トドマツ材の各方向における吸湿，脱湿曲線の比較。L, R, Tはそれぞれ軸，半径，接線方向を示す。平衡または初期含水率は、いずれも 2.3 %

が、高含水率では両者の間に差が生じ、接線方向の場合を除いて脱湿の方が大となる傾向のあることである。ただし高含水率からの脱湿の場合でも、軸方向以外では  $M_t/M_0$  が 0.6 付近になると速度は吸湿よりも低くなる。

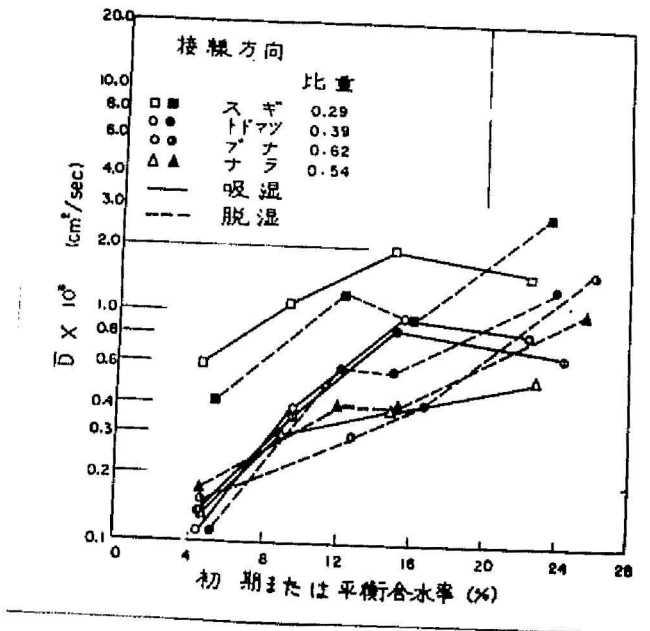
各樹種について測定された方向別の吸・脱湿速度から半減時間をもとめ、これによつて平均拡散係数を計算し、平均拡散係数の対数と最終平衡含水率または初期含水率との関係を図示したものが第 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 図である。これらの図によれば、軸方向 (第 3.2.3 図) では、吸湿の平均拡散係数は含水率の上昇とともに減少する傾向にあるのに反し、脱湿のそれは含水率によつて大きな変化がない。また平均拡散係数は吸湿の方が大きい。他方半径方向では (第 3.2.4 図)、吸湿の平均拡散係数は含水率 1.5 % 付近で極大値を示し、この含水率以下では脱湿の方が吸湿よりも小さな値を示す。しかるに 1.5 % 以上の含水率においては、脱湿の平均拡散係数は吸湿のそれをしのぎ、含水率の増加とともにほぼ直線的に増加する。接線方向においても (第 3.2.5 図) おおむね半径方向と同じような関係がみられる。平均拡散係



第 3.23 図 吸湿または脱湿過程における軸方向の平均拡散係数  $\bar{D}$  の対数と含水率との関係



第 3.24 図 吸湿または脱湿過程における半径方向の平均拡散係数  $\bar{D}$  の対数と含水率との関係



第 3.25 図 吸湿または脱湿過程における接線方向の平均拡散係数Dの対数と含水率との関係

数と含水率との関係が、木材の吸湿、脱湿過程においてこのような相違を生ずる原因は、細胞膜中の拡散においてのべた膨潤抵抗に帰せられるであろう。

### 3.6 拡散係数の解析

木材中において水の拡散する機構を完全に理解する一つの手段は、実測された拡散係数と、木材の組織構造あるいはその他の要因から理論的に導かれた拡散係数とを比較することである。このような試みは、構造の比較的簡単な針葉樹材について1946年に Stamm<sup>105)</sup> によつて始められた。同氏は木材中において水の拡散する通路を直列または並列に連らなる毛細管および細胞膜の組み合わせとして取扱ひ、拡散抵抗を電流の抵抗に対比させて木材の乾燥拡散係数の理論式を導いた。同氏はさらに1961年に同じ基礎概念にもとづいて以前の式を訂正し、接線方向の拡散係数の新しい

理論式を提出した<sup>1, 2)</sup>。しかし Stamm の改訂式は木材の比重の扱いかたその他に不合理な点があるので、著者は同氏が木材の組織構造に関して示した拡散通路図（第 1.18 図）にもとづいて、新たに針葉樹材に対し下記の（3.9）式を導いた。本式を導くにあつては、第 1.18 図の 1 型，2 型の総合と 3 型とが並列，細胞膜，膜孔の総合と細胞内腔は直列，細胞膜と膜孔は並列，膜孔膜実質と膜孔は並列，膜孔膜と膜孔室とは直列の関係にあるものとして扱われている。

（3.9）式と Stamm の改訂式（（1.21）式）との相違は、前者においては木材の組織構造を表わす項にすべて比率を用いていること、水分濃度を木材質の容積基準から木材の容積基準に換算するために前者では式中の各項について考慮してあるのに対して後者では全体を一括して補正してあることである。また Stamm 式中の  $n_z$ ，すなわち水平方向 1 cm 当りの繊維数の用い方は、理論式の誘導上理解に苦しむものである。なお Stamm 式では組織構造の項にその時の含水率による膨潤状態を考慮した数値を用いているが、（3.9）式ではそれらの寸法はすべて絶乾状態の木材を基準にとつてあり、これがために計算された拡散係数は（3.9）式の方がやや低くなる筈である。

$$D_{t,r} = \frac{1 - q_w}{\frac{\frac{\theta_{cc}}{D_{v_1}} + \frac{1 - \theta_{cc}}{D_b(1 - q_{pa}) + \frac{q_{pa}}{\frac{\theta_{pc}}{D_{v_1}} + \frac{1 - \theta_{pc}}{D_b(1 - q_t) + D_{v_2} \cdot q_t}}}}{1 - \theta_{cc}}} + D_b \cdot q_w$$

（3.9）

（3.9）式中の  $D_{t,r}$  は木材の基準容積（3.2 項参照）中における水の拡散係数（ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ）で、 $t, r$  はそれぞれ接線，半径方向を示す。 $D_b$  は木材の基準容積中における水の拡散係数（ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ）， $D_v$  は水蒸気の拡散係数で、40°C では  $0.28 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ， $D_{v_1}$  は細胞内腔および膜孔室中における水蒸気の拡散値で、40°C における値は

$$D_{v1} = \frac{\text{空気中における飽和水蒸気の濃度 (g/cc)}}{\frac{\text{木材の繊維飽和点 (g/g)} \times \text{木材質の密度 (g/cc)}}{\text{木材の比重 (S.G.)}}} \times D_v$$

$$= \frac{0.28 \times 0.51 \times 10^{-4}}{0.3 \times 1.46} \times \text{S.G.} = 0.326 \times 10^{-4} \times \text{S.G. (cm}^2/\text{sec)}$$

となり、次に  $D_{v2}$  は膜孔膜小孔中における水蒸気の拡散値で、Stamm<sup>(12,16)</sup>によれば、これは  $D_{v1}$  の  $\frac{1}{40}$  といわれているので、

$$D_{v2} = D_{v1} \times \frac{1}{40} = 0.326 \times 10^{-4} \times \frac{1}{40} \times \text{S.G.}$$

$$= 0.815 \times 10^{-6} \times \text{S.G. (cm}^2/\text{sec)} \quad (3.10)$$

となる。木材の比重 S.G. は上記の式中では絶乾重量—絶乾容積基準のものを用い、繊維飽和点は 0.3 とした。また木材質の比重は Stamm<sup>(104)</sup> がヘリウムガス吸着法によつて測定した 1.46 という値を採用している。

つぎに (3.9) 式中の木材の組織構造に関する項であるが、 $l_{cc}$  は接線または半径方向の長さのうち細胞内腔の占める割合で、 $l_{cc} = (1 - \text{S.G.} / 1.46)^{1/2}$  である。 $l_{pc}$  は膜孔室の厚さが膜孔の全厚さに対して占める割合で、Stamm<sup>(105)</sup> によれば  $\frac{6}{7}$  とされ、 $\frac{1}{7}$  は膜孔膜の厚さである。 $q_w$  は接線または半径方向の拡散に対して垂直な断面において連続的細胞膜が占める面積率で  $1 - l_{cc}$  である。 $q_{pn}$  は細胞内腔の内壁上において膜孔開口の占める面積率で、拡散方向の面上にある開口の面積の総和をもつて表わす。この値を求める場合、接線方向の値は半径方向のその 2 倍と仮定した。 $q_s$  は膜孔膜上で小孔の占める面積率で、計算には Stamm が測定した 0.015 という値を使用した<sup>(105)</sup>。

以上の各項を (3.9) 式に入れて接線または半径方向の拡散係数を計算するに当つては、 $D_b$  は第 2 章でのべた著者の測定値、S.G. は各試料につい

第3.3表 木材中の水の平均拡散係数の(3.9)式による  
計算値と実測値・40°C

樹種	比重	拡散方向	平衡または 初期含水率	$\bar{D}_{1/2} \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$		比
				計算値	実測値	
		吸		湿		
スギ	0.237	R 淨	4.5	0.565	1.395	0.405
	0.237	"	9.2	1.17	3.05	0.384
	0.240	"	15.0	3.117	4.54	0.686
	0.287	"	22.5	3.73	2.265	1.645
	0.299	T 淨	4.5	0.1963	0.604	0.292
	0.287	"	9.2	0.571	1.087	0.525
	0.291	"	15.0	1.03	1.94	0.531
	0.294	"	22.5	1.603	1.574	1.018
トドマツ	0.398	R	4.5	0.247	0.291	0.848
	0.415	"	9.5	0.579	0.731	0.793
	0.401	"	15.5	1.927	1.256	1.535
	0.387	"	22.5	2.35	1.173	2.05
	0.391	T	4.5	0.079	0.110	0.718
	0.390	"	9.5	0.243	0.386	0.630
	0.392	"	15.5	0.613	0.972	0.631
	0.390	"	22.5	0.737	0.847	0.870
				S = 0.267		
		脱		湿		
スギ	0.237	R	5.17	0.819	1.095	0.748
	0.237	"	11.39	1.99	2.52	0.790
	0.240	"	15.34	3.067	3.105	0.987
	0.287	"	21.79	4.32	4.53	0.953
	0.299	T	5.21	0.300	0.414	0.724
	0.289	"	12.21	0.980	1.22	0.802
	0.291	"	16.0	1.763	0.963	1.83
	0.294	"	23.72	3.43	2.83	1.211
トドマツ	0.398	R	4.4	0.402	0.291	1.378
	0.415	"	11.55	1.177	0.789	1.492
	0.401	"	14.92	1.99	1.00	1.99
	0.387	"	22.90	4.12	2.345	1.76
	0.391	T	4.97	0.2034	0.1089	1.865
	0.390	"	12.16	0.622	0.578	1.075
	0.392	"	15.03	1.042	0.576	1.81
	0.390	"	24.26	2.74	1.376	2.00

S=0.595

※ R, Tはそれぞれ半径, 接線方向をあらわす  
※ Sは標準偏差

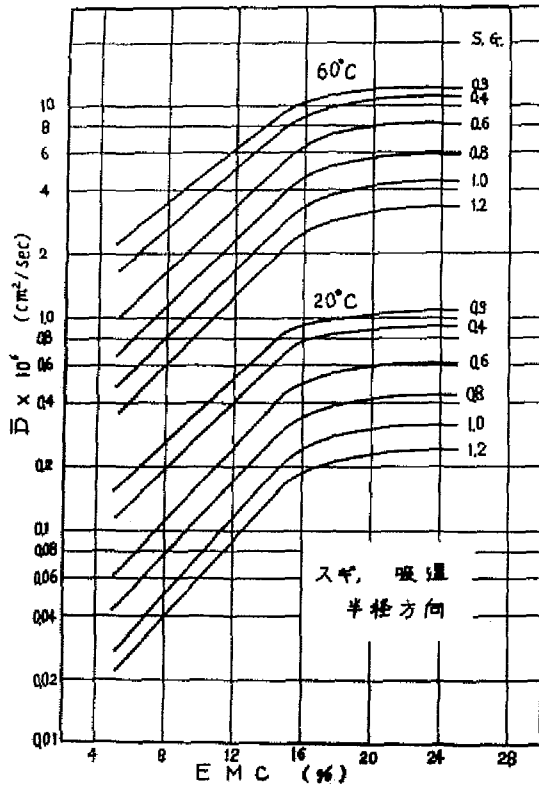


ての実測値， $l_{00}$ ， $q_{p0}$  は顕微鏡写真のデータから計算によつてもとめた値を用いた。第 3.3 表はスギ，トドマツ材の半径，接線方向の吸湿ならびに脱湿過程における平均拡散係数の実測値と計算値を示したものである。計算値と実測値の比は，吸湿では 2，3 の極端な例を除いてはおおむね 0.4~1.5 の間にあり，脱湿では 0.8~1.8 の間にある。期待値 1,000 からの標準偏差は吸湿では 0.267，脱湿では 0.595 で，(3.9) 式の適合性は前者の方が良好である。一方 Stamm 式による計算値は初期含水率約 27~30% の脱湿について求められているだけであるが，実測値と計算値の比は接線方向では 0.49~0.81，半径方向では 0.71~0.82 であつた。(3.9) 式による両者の比はスギ材にあつては初期含水率 21.8% のとき半径方向で 0.953，初期含水率 23.7% のとき接線方向で 1.211 であるが，他方トドマツ材のこれに相当する値ははるかに高かつた。

(3.9) 式は以上のように，平均拡散係数の実測値と正しく一致する値を与えるものではないが，この式を用いて計算することにより，平均拡散係数と各種の因子，すなわち，材の比重，湿度，平衡または初期含水率などとの関係をもとめることができる。第 3.26 図はスギ材の半径方向の吸湿過程における平均拡散係数と，平衡含水率，比重，温度との関係を示している。平均拡散係数  $\bar{D}$  はもちろん，含水率ゼロと各平衡含水率との間の平均値を意味している。この曲線をもとめるためには，各温度における水蒸気の拡散係数  $D_v$  をもとめる必要がある。 $D_v$  は次式によつて計算することができる。<sup>65)</sup>

$$D_v = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.75} \quad (3.11)$$

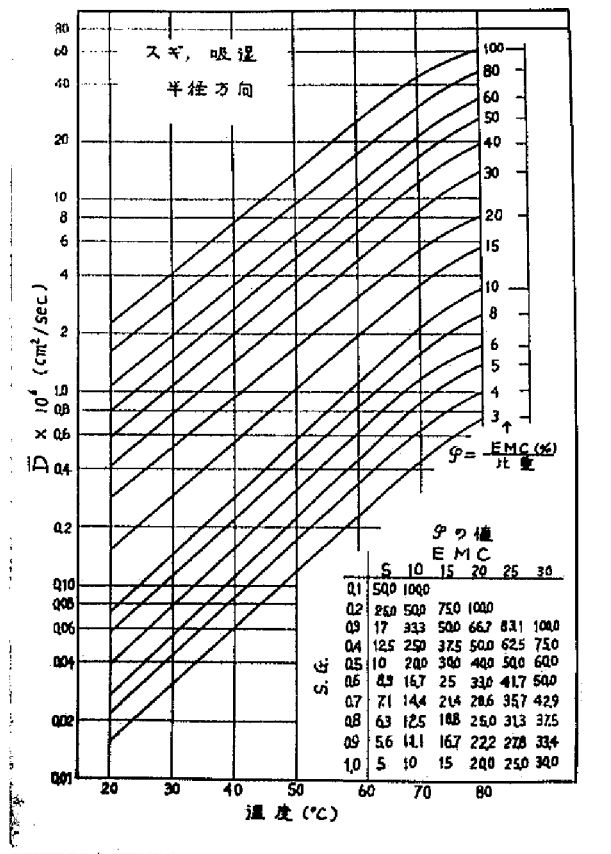
$D_0$  は  $T_0$  すなわち 273°K における  $D$  の値で， $0.220 \text{ cm}^2/\text{sec}$  である。細胞膜中の水の拡散係数  $D_b$  は吸湿過程では活性化エネルギー  $E$  が測定されているので，この値を用いると各方向，各平衡含水率における平均拡散係数を知ることができる。活性化エネルギーの値には 14 Kcal を用いた。第 3.26 図には比重 0.3~1.2 の曲線を書いてあるが，実際にはスギ材では比重 0.5 以上のものはほとんど存在しないから，0.6 以上の曲線に実用性はなく，理論的考察に意義を有するに過ぎない。



第 3.2.6 図 平均拡散係数  $\bar{D}$ —含水率—温度の関係を  
示す計算曲線。スギ材、  
吸湿、半径方向。EMC  
は平衡含水率を示す

図に明らかなように、平均拡散係数は比重の小さいほど、また平衡含水率および温度の高いほど大きくなる。平衡含水率および比重の異なる材の平均拡散係数を計算でもとめ、その対数と温度との関係をグラフにしてみると、両者はほぼ直線関係にある。多数の曲線を書いてみた結果によると、平衡含水率/比重 =  $\phi$  の値が同じであれば、曲線は同一になる傾向があり、ある温度における  $\log \bar{D}$  と  $\log \phi$  とはまた比例関係にある。これらの関係を図示したものが第 3.2.7 図で、これはスギの半径方向の吸湿拡散係数を (3.9) 式によつて計算したものである。したがつて比重と平衡含水率を知れば、図の右下の教表によつて  $\phi$  がえられ、曲線の位置が定まるから、もとめる温度における平均拡散係数  $\bar{D}$  が図上からもとめられる。

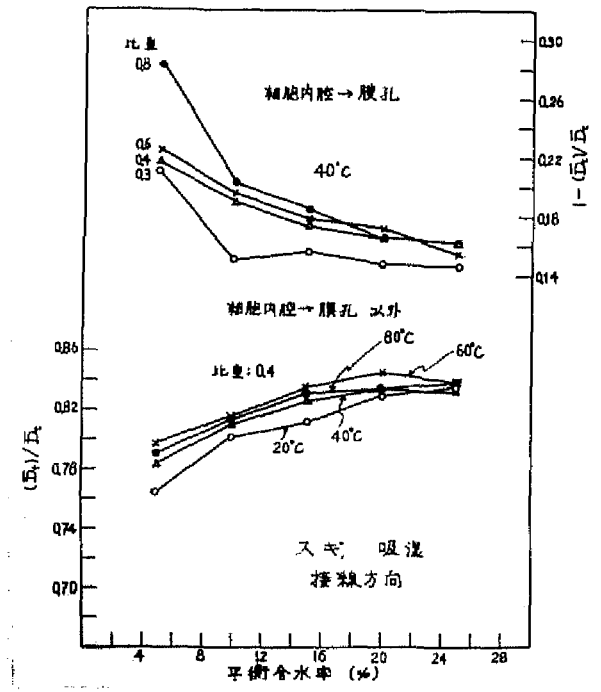
また (3.9) 式を用いると、木材中における水の拡散のうちで、膜孔ある



第 3.27 図 計算によつて、スギの半径方向の吸湿平均拡散係数  $\bar{D}$  を求めるための図。EMC は平衡含水率、S.G. は比重を示す

いは連続した細胞膜の演ずる役割を計算で知ることができる。すなわち (3.9) 式中の膜孔に関する項 (3.12) 式をゼロとおいて  $\bar{D}$  を計算すればよい。

$$\frac{q_{pa}}{D v_1} + \frac{1 - b p c}{D b (1 - q_t) + D v_2 \cdot q_t} \quad (3.12)$$

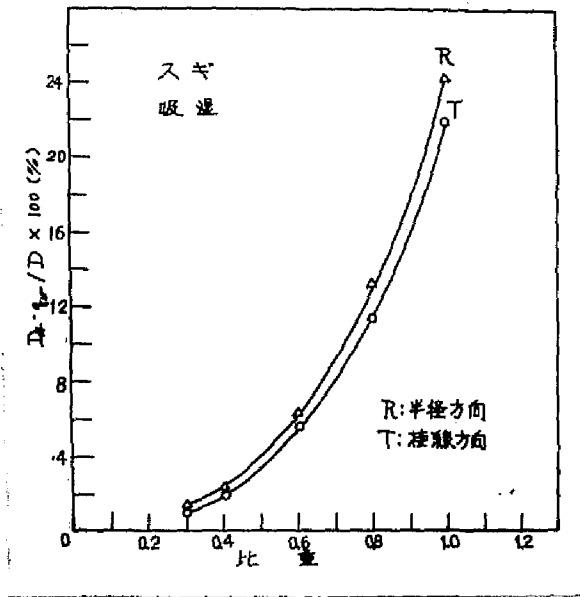


第 3. 2 8 図 吸湿過程における拡散のうち，気相の通路（細胞内腔—膜孔），ならびにこれ以外の通路を通つての拡散の割合。  
 スギ，接線方向。

第 3. 2 8 図の下段の曲線はこのようにしてもとめた平均拡散係数 $\overline{D}$ と，(3. 1 2) 式からそのまま計算された値との比を示している。この曲線はスギの接線方向の吸湿拡散係数の場合で，比重は 0. 4 である。 $\overline{D_1}/\overline{D}$  の比の値は平衡含水率の増加によつて大きくなるが，20% においては約 0. 7 6~0. 8 3 の間にあり，その変化は大きいとはいえない。かつ比の値によれば温度の影響もさほど大きくない。 $\overline{D_1}/\overline{D}$  の比は第 1. 1 8 図の拡散通路のうち，1 型と 3 型の和が全体の拡散の中で占める比率を表わしているものであるから，平衡含水率が大きくなるに伴ない比の値が大きくなるのは当然である。

第 3. 2 8 図の上段は 2 型の通路が全体に対して占める役割を表わしている。

すなわち，細胞内腔→膜孔という気相のみの通路の役割は平衡含水率が大きくなると減少する。他方，材の比重が大きくなるとこの通路の演ずる役割は大きくなる。



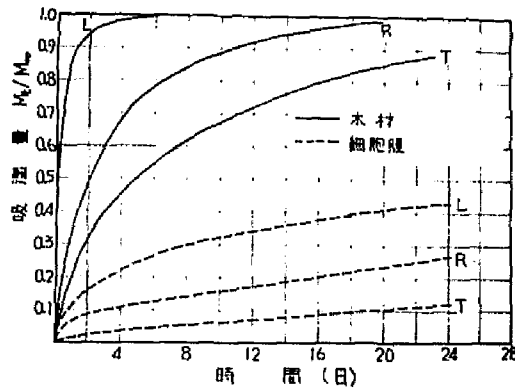
第 3. 29 図 スギ材の吸湿過程における拡散のうち，連続した細胞膜中のそれが占める役割

さらに (3.9) 式を用いて連続細胞膜中の拡散が全体の拡散中で演ずる役割  $D_b \cdot q_w / \bar{D}$  を計算したものが第 3. 29 図である。これはスギの吸湿についての計算例であるが，接線方向では比重 0.3 のときに 1%，1.0 のときに 22% で，比重による変化は著しい。比重が大きくなれば内腔など気相の通路の割合は小さくなり，細胞膜の通路の占める割合は当然大となる。しかし図にみるように，その割合は最高 22～25% である。理論的には比重が 1.46 になると， $D_b \cdot q_w / \bar{D}$  の値は 100% となる。第 3. 29 図の曲線によれば温度 20℃～80℃，平衡含水率 5～25% の範囲では，この比は温度

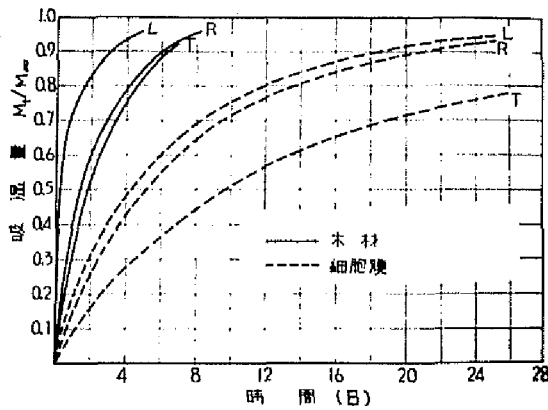
によつてはほとんど影響されないが、平衡含水率が増加すれば増加する傾向がある。スギの接線方向、比重0.3、40%の場合、平衡含水率5%と25%の値を比べると、後者が約20%ほど大きい。

## 第 4 章 木材細胞膜中の水の拡散と木材中のそれとの比較

すでに第 2 章でのべたように木材細胞膜はセルロース，ヘミセルロース，リグニンなどの高分子化合物を主成分とし，これらがミセル，層状構造，膜孔などの形態的特徴をもつたものである。本研究では一応考慮の外にいたが，細胞膜中には色素，樹脂，精油，アルカロイド，配糖体などの微量成分が存在している。したがって細胞膜中を拡散する水は，細胞膜を構成する高分子の構造および形態的要素（主として膜孔の性状）によつて影響されると考えられる。他方，木材は細胞の集合体であり，各細胞は内腔，細胞膜，膜孔などより構成されるため，木材そのものは細胞膜とこれに囲まれた毛細管とから成るものと見なすことができる。したがって，水の拡散に関して細胞膜と木材とを比較すると，第一の大きな相違は木材中の拡散が，気相中の拡散と高分子中の拡散との総合である点，第 2 の相違は，形態的な要素が木材において細胞膜よりもはるかに大きな役割を占めていることである。



第 4.1 図 木材と細胞膜とにおける吸湿曲線の比較 (スギ)  
平衡含水率はいずれも 4.5%。L,R,T はそれぞれ軸，半径，接線方向を示す



第 4.2 図 木材と細胞膜との吸湿曲線の比較 (スギ)  
 平衡含水率はいずれも 2.25%。L, R, T は  
 それぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

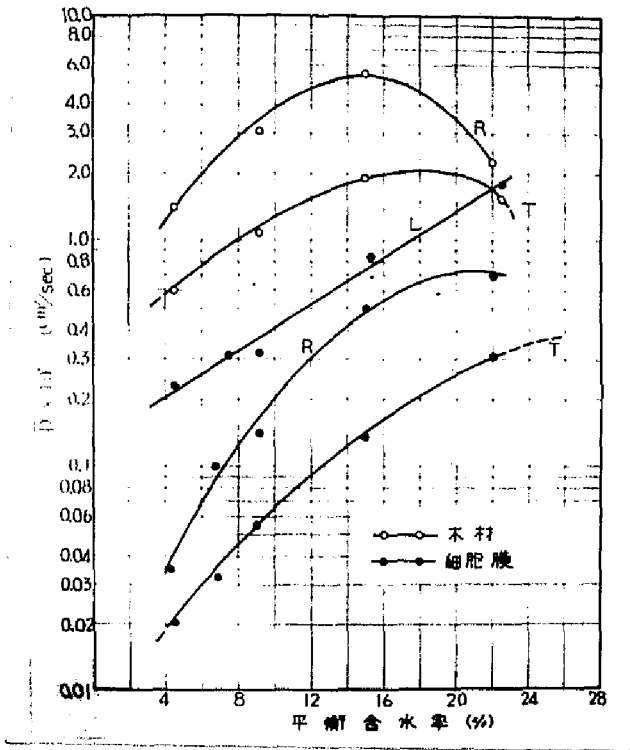
#### 4.1 吸湿過程

第 4.1, 4.2 図はスギの細胞膜および材そのものの吸湿曲線で, 平衡含水率はそれぞれ 4.5% および 2.25% である。木材中における水の拡散通路より推定すれば, 細胞膜中の水の拡散は木材中のそれに比して著しく遅いことが予想されるが, 両図にみられるように, このことは軸, 半径, 接線いずれの方向においても例外なくあらわれている。第 4.1 図の接線方向を例にとつてみると, 吸湿開始後 20 日における  $M_t/M_\infty$  は木材では 0.85, 細胞膜では 0.1 で, 10 日後では両者の比は約 1.1 になる。平衡含水率の高いところでは第 4.2 図のように, 細胞膜中の水の拡散係数が大きくなるために両者の差は減少するが, 軸方向を例にとると, 2 日後の  $M_t/M_\infty$  における両者の比は約 2.8 である。

吸湿過程における水の拡散係数を細胞膜と木材とで比べると, 両者の比は含水率によつて異なることが第 4.3 図から予想される。すなわち, 同図の曲線の傾斜は細胞膜の方が急で, 両者の比は含水率が大きいと大きくなるはず



で



第 4.3 図 木材ならびに細胞膜中における吸湿平均拡散係数  $\bar{D}$  の対数と平衡含水率との関係 (スギ)。L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

である。第 4.1 表はスギ材 (比重約 0.3) の例について上記の比をもとめたものであるが、各方向ともに含水率の増大とともに比も大となっている。この表によれば、比は軸方向では 0.037~0.189、半径方向では 0.197~0.408、接線方向では 0.119~0.190 で、これらの最高は最低の、半径、接線方向では約 2 倍、軸方向では約 5 倍である。他方、3.6 項にのべた理論的な計算によると、連続した細胞膜中の拡散が木材全体の拡散に対して演ずる役割は含水率の増大により約 20% 増加するに過ぎない。木材中では

連続した細胞膜以外の拡散通路が存在するため、その影響が弱められるわけである。

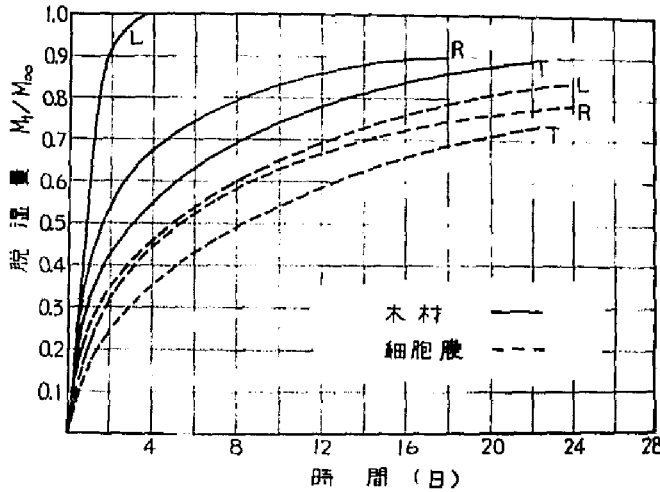
第 4.1 表 細胞膜および木材の吸湿平均拡散係数の比  
(スギ、比重約 0.3)

方向	含水率 %	平均拡散係数 $\bar{D}_{1/2}$ $\times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{sec}$		$\bar{D}_{1/2}$ の比
		細胞膜	木材	
軸	4.5	2.40	64.9	0.037
"	9.5	3.90	43.6	0.089
"	15.0	4.61	63.0	0.073
"	22.5	4.19	22.0	0.189
半径	4.5	0.057	0.291	0.197
"	9.5	0.167	0.731	0.228
"	15.5	0.414	1.256	0.330
"	22.5	0.478	1.173	0.408
接線	4.5	0.0131	0.110	0.119
"	9.5	0.0258	0.386	0.069
"	15.5	0.0863	0.972	0.089
"	22.5	0.161	0.847	0.190

#### 4.2 脱湿過程

脱湿量  $M_t/M_\infty$  と時間との関係を示す曲線を細胞膜と木材とで比較すると、吸湿の場合と同様に、木材の脱湿速度は細胞膜のそれに比して著しく

大きい。速度の違いは初期含水率によつて異なるが、低含水率における両者の差は含水率における差に比べて大きい。第 4. 4 図は初期含水率 23~26% のナラ材の脱湿曲線であるが、脱湿開始後 2 日における脱湿量を比べると、



第 4. 4 図 木材と細胞膜の脱湿曲線の比較 (ナラ)。  
初期含水率は 23~26% , L,R,T は  
それぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

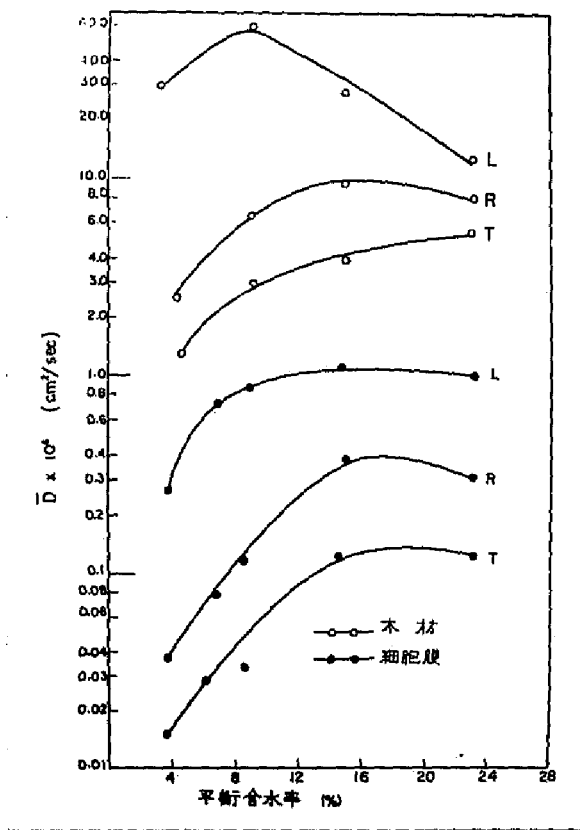
軸方向では木材は細胞膜の 2.6 倍, 半径, 接線方向では約 1.7 倍である。10 日後には半径方向では 1.3 倍, 接線方向では 1.4 倍, 18 日後には半径, 接線方向とも 1.2 倍で, 日を経るにしたがつて両者の差は小さくなる。

脱湿の平均拡散係数を木材と細胞膜とについて比較した例が第 4. 6 図である。これはスギ材のデータであるが, 次の項でのべるようにどの方向でも, 木材の曲線は細胞膜のそれに比べて傾斜がゆるやかである。脱湿の場合は, 軸方向以外は, 木材と細胞膜との平均拡散係数の差が吸湿の場合より小である。

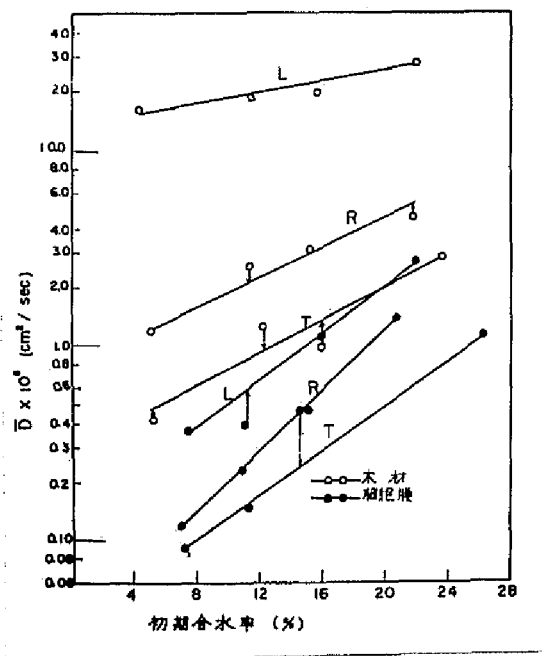
#### 4.3 水分濃度との関係

木材ならびに細胞膜中の水の拡散係数は、一般的にいうと含水率とともに増大する。しかし吸湿の場合には含水率15～16%附近で増加が停止し、平均拡散係数は高含水率ではむしろ減少の傾向となり、これを微分拡散係数に換算するとほぼ一定の値となる。これらの傾向は木材および細胞膜中の水の拡散に共通の現象であるが、両者の最も著しい違いは、吸湿、脱湿両過程のいずれにおいても、平均拡散係数対含水率曲線の傾斜が、細胞膜において大きいことである。木材中の拡散はごく大まかにいえば、細胞膜中の結合水の拡散と、細胞内腔、膜孔などの中における気相の拡散とからなっており、空気中における水の拡散係数は細胞膜中のそれと異なり濃度依存性がない。木材中の水の拡散係数の濃度依存性が細胞膜に比して少いのはこのためである。

木材中の拡散では、含水率の上昇とともに膜孔膜小孔に毛細管凝縮がおこり、これが拡散速度を低下させることが考えられる。この現象が実際に存在するものとするれば、気相の拡散が全体の大きな部分を占める軸方向においてとくに顕著に現われるはずである。第4.5図のナラ材の例にみるように、平均拡散係数 $\bar{D}$ は含水率8%以上では著しく低下しており、また第4.6図のスギ材の例をみても、木材の軸方向の曲線は傾斜がゆるやかである。細胞膜中の拡散では毛管凝縮の現象は考えにくい。平均拡散係数を低下させる原因としては、膨潤抵抗が考えられる。



第 4.5 図 木材ならびに細胞膜中における吸湿平均拡散係数  $\bar{D}$  の対数と平衡含水率との関係 (ナラ)  
 L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す



第 4.6 図 木材ならびに細胞膜中における脱湿平均拡散係数  $\bar{D}$  の対数と初期含水率との関係 (スギ)。

L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す

木材の吸湿，脱湿過程における水分の拡散による移動現象を明らかにし，木材の工業的利用の基礎知識をうるとともに，水の拡散係数に対する木材の高分子的特性，ならびに木材の生物学的組織構造の影響を明らかにしようとした。

上記の目的を達成するために，まず高分子材料ならびに木材中における拡散に関して今日までに報告された諸研究を概観した。これによつて高分子中における拡散と，低分子系における拡散との相違点が明らかにされた。とくに高分子中における低分子物質の拡散係数が濃度によつて著しく変化することは大きな特徴である。このような濃度依存性の拡散係数を実際に測定するための Crank らの理論的研究は，高分子中の拡散を研究する上にきわめて重要な意義をもつもので，本研究の理論的基礎をなすものであるがゆえに，Crank らの定義による平均，相互，固有拡散係数の意義，計算法をやや詳細に述べた。

高分子系の拡散係数に対する濃度以外の要因のうち，温度の影響に関しては詳しいデータが集積されているが，内部応力，時間，高分子の結晶性などの影響に関しては理論的にも実験的にも明確なデータがえられておらず，今後の研究にまつところが多い。

木材中における水分の拡散を，細胞膜中の拡散と，内腔—膜孔中の拡散とに区別して研究する必要のあることは，多くの人々がこれまでに述べてきたことである。この点に関して，理論的にも実験的にも最も著しい寄与をなしたのは A. J. Stamm である。同氏による細胞膜中の水の拡散係数の測定は，著者の研究とほぼ平行して行なわれたものであるが，それは単に平均拡散係数を求めたにとどまり，また吸湿，脱湿ともに水の濃度と拡散係数との関係に関するデータが不十分であつた。この点は本研究によつてある程度補われたものと思う。また同氏の導いた木材中における水の拡散係数の理論式はきわめて勝れた着想の上になるものであるが，なお合理的でない点が含まれているので著者は新しく理論式を導いた。

木材の細胞膜中における水の拡散係数は、多くの高分子材料と同様に、水の濃度によつて著しく変化することが、パラフィンで充填された木材試料を用いる実験によつて明らかにされた。吸湿、脱湿いずれにおいても、細胞膜中の水の拡散係数は一般に水の濃度が高くなるにしたがつて増大し、著しい依存性を示す。木材中の水の拡散係数が含水率によつて変化する原因は、上記の事実起因するものである。

細胞膜中における水の拡散係数の値は、軸方向が最も大きく、半径、接線方向の順に小となる。方向によつて拡散係数の異なる原因は、木材の組織的構造に基づくものである。

細胞膜中においても、木材中においても、吸湿過程の水の拡散係数は、低含水率の範囲においては含水率の増加に伴う増加が著しいが、高含水率においては木材質の膨潤抵抗のために、拡散係数の増加の割合は著しく減少する。

多くの人々によつて既に述べられてきたように、木材中における水の拡散係数は含水率の増加に伴つて増加することが、スギ、トドマツ、ブナ、ナラの4樹種の半径、接線方向の吸湿、脱湿過程について確められた。ただ軸方向のみは、含水率の増加に伴つて拡散係数が不変または減少する傾向にある。すなわち、半径、接線方向では細胞膜中の拡散の役割が大きく影響しているのに対し、軸方向では内腔の果す役割が大きく、含水率の増大に伴い毛細管凝縮の影響があらわれる。

木材中の水の拡散係数に関して導いた理論式を用いて計算した結果によると、拡散係数は材の比重、含水率ならびに温度によつて著しい影響をうける。また膜孔の数、膜孔膜小孔の有効断面積も拡散係数の値を大いに左右する。



木材中における水分の移動の現象は、木材の利用加工上、きわめてしばしば問題となる事柄であるにもかかわらず、木材の構造的複雑さと、木材を構成する物質に関する知識がふじゆうぶんであるために、いまなお完全に理解されるに至っていない。本論文においては、繊維飽和点以下の水分の移動を拡散現象として取扱ひ、とくに細胞膜中の水の拡散係数を実測して、これと木材中の水の拡散係数とを結びつける理論式を導いた。木材細胞膜中における水の拡散係数の測定は、方法論的に困難な点を含み、直接に測定された例はきわめて少ない。とくに含水率との関係を求めた詳細なデータは他にみられない。

次に本研究によつて明らかとなつた事項を系統的に列挙する。

#### 既往の研究に関して

- 1) 拡散に関する Fick の第 1, 第 2 法則, ならびに拡散係数が濃度に依在する場合の基本方程式について述べ、これに基づいて平均、微分、固有拡散係数を求める方法を明らかにした。この方法は frame of reference の概念を用いることにより膨潤系にも適用することができる。
- 2) 気体系、溶液系などの低分子系の拡散と高分子系の拡散とを比較することにより、高分子中における拡散係数が前者に比して著しく小さいことを知つた。すなわち常温付近における気体の拡散係数はおおよそ  $10^0 \sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 液体のそれは  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 固体高分子中における低分子の拡散係数は  $10^{-5} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$  である。
- 3) 高分子材料中の拡散に関連する要因のうち、最も注目すべき影響を及ぼすものは濃度で、一般に拡散係数は濃度とともに増加し、前者の対数と後者との間には直線的関係の存在することが多い。また拡散係数が濃度によつてある極大値を示す場合、まれには濃度によつて減少する場合のあることが知られている。なお高分子材料中における拡散の理論的研究は現在ごく未開発の状態にあるものといわなければならない。

高分子材料中の拡散に対して温度の及ぼす影響は、低分子系の場合と同様にきわめて大きく、報告されている活性化エネルギーの値は10～40 Kcal/モルである。

高分子の2次転移点の上と下とでは拡散の様相が大いに異なり、上ではFick型、下では非Fick型となるといわれている。

高分子材料中の拡散係数に対する内部応力、結晶性、あるいは拡散する低分子の形状の影響についても若干の研究があるが、今後にもっとあるべきである。

- 4) 木材の細胞膜中における水の拡散について、その重要さを認めた研究者は過去においても少くなくあつたが、その実測値はStammのほかにはほとんど例をみず、これについての知見はなおふじゅうぶんであつた。
- 5) 繊維飽和点以下の木材中における水の拡散については従来多くの研究があるが、報告された拡散係数は樹種、方向、含水率、比重、温度などにより区々で、それらの相違を明確にする統一的理論に欠けていた。その中であつてStammの拡散理論式は解決へのいとぐちを示す唯一のものであつた。

細胞膜中における水の拡散に関して。

- 6) スギ、トドマツ、ブナ、ナラの心材にパラフィンを注入した場合の充填率は75～96%で、スギが最高、トドマツが最低であつた。
- 7) 恒温下における吸湿、脱湿速度より、水の平均拡散係数が求められ、かつCrankのweighted mean methodによつて微分拡散係数、固有拡散係数が算出された。
- 8) 吸湿過程の拡散係数は樹種によつて数倍の違いがみとめられた。とくにトドマツ材の軸方向では高い値がえられた。

拡散係数はいずれの樹種、含水率にあつても軸方向において最大で、半径、接線方向がこれにつぐ。

- 9) 吸湿過程における半減時間より計算された平均拡散係数の対数は、含水率約12%までは直線的に増加する。また軸および半径方向の微分拡散係数は極大値を示す。

細胞膜中の水の固有拡散係数は水の自己拡散係数の約  $\frac{1}{10}$  に過ぎない。このことは吸湿過程では膨潤に対する抵抗，吸着による水分子の不動化，セルロースの結晶性，膜孔の存在などによつて水の拡散性が低下していることを示す。

- 10) スギとトドマツの軸方向の拡散係数を比べると後者の方が著しく大きい。浸透性は前者が勝っている点より考えて，膜孔の存在が細胞膜中の水の拡散性を低下させるものと思われる。
- 11) 微分拡散係数から求めた熱力学的拡散係数と容積率との関係は，低含水率においては Fujita らの free volume theory に合致する。
- 12) いろいろの温度における吸湿拡散係数から求めた，細胞膜中における水の拡散の活性化エネルギーは 13.7 Kcal/モルであつた。
- 13) 硬質繊維板（比重約 1.0）および木粉を成型したボードの吸湿拡散係数は含水率の増加に伴つて減少する。
- 14)  $10^7$  rad 程度の  $\gamma$ -線または電子線照射を受けた細胞膜中における水の拡散係数は，無照射の場合と比べて差異がみられなかつた。
- 15) 脱湿過程の水の平均拡散係数も樹種によつて相当の開きがあり，軸方向ではトドマツがとくに高い値を示した。半径，接線方向における値の樹種による相違は吸湿過程ほど著しくはない。  
拡散係数は吸湿の場合と同じように，いずれの樹種，含水率にあつても，軸，半径，接線方向の順に小となり，平均拡散係数の比はおよそ 1 : 0.29 : 0.11 である。
- 16) 脱湿過程における水の平均，微分，固有拡散係数は水の濃度とともに増加し，いわゆる S 字型曲線を示す。
- 17) 硬質繊維板の脱湿過程における水の拡散係数は含水率とともに増加する。
- 18) 吸湿過程における拡散係数と脱湿過程のそれとを比べると，低含水率においては近い値であるが，高含水率においては後者の方がはるかに大となる。その原因は吸湿過程に生ずる膨潤抵抗である。
- 19) 拡散係数が濃度によつて指数関数的に増加する場合について Crank が求めた数学的曲線と，実測した拡散係数と濃度との関係を用いて，細

胞膜中における含水率分布ならびに吸湿，脱湿曲線を算出し，後者と実測曲線とがおおむね一致することを知つた。

木材中における水分拡散に関して，

2 0) 細胞膜中の拡散係数の測定に用いたのと同じの樹種について，半減時間および初速度より平均拡散係数を求めた。

2 1) 吸湿過程における平均拡散係数は，軸方向では平衡含水率が大なるほど小となる傾向にあり，半径，接線方向では平衡含水率 15% 付近で極大値が認められる。吸湿速度は平衡含水率が同じ場合には軸，半径，接線方向の順に小となる。

2 2) 脱湿過程における平均拡散係数は，軸方向においては初期含水率によつて大きな変化がないが，半径および接線方向では初期含水率の増大とともにほぼ直線的に増加する。この点は吸湿過程の平均拡散係数と大いに異なるところで，その原因は膨潤抵抗にあるものと考えられる。

脱湿速度は吸湿速度と同じく軸方向が最大で，半径，接線方向がこれにつぐ。

2 3) 針葉樹材の組織構造に基づいて木材中における水の拡散の理論式を導き，これによつて計算した値と実測値とが比較的良好に一致することを知つた。

上記の理論式を用いて，スギ材中における水の平均拡散係数をいろいろの含水率，比重，温度について計算し，これらの間の関係を簡単なグラフとして表わした。

さらに上記の理論式を用いて，細胞内腔—膜孔の通路が木材中の拡散に演ずる役割を計算し，それが平衡含水率の大なるほど小となり，材の比重の大となるほど大きくなることを知つた。また同様の計算によつて連続細胞膜の役割が求められた。

細胞膜中の水の拡散と木材中のそれとを比較すると，

2 4) 細胞膜中の水の拡散係数は，吸湿，脱湿のいずれにおいても，またいかなる方向，含水率，温度についても木材中の水のそれよりも小さ

く、細胞膜中の水の拡散は木材中のその一部に過ぎないことが明白となつた。

25) 吸湿、脱湿いずれにおいても、細胞膜中の水の拡散係数と木材中のそれとの差は低含水率において大きく、高含水率において小である。換言すれば、拡散係数—含水率曲線の傾斜は細胞膜の方が大きい。

本論文においては、木材中における水の拡散係数の解析を行なうことによつて、拡散機構の解明につとめたが、なお将来の研究にまつべき問題が残されている。その一つは、内腔—膜孔系の気相における拡散通路の役割を実測し、木材全体の拡散係数の中における意義を明らかにすることである。またこれに関連して、木材内部の湿度が膜孔小孔を通る拡散に対してどの様に影響するかを知ることも今後課題された問題である。さらにまた、拡散係数の理論式に関しては、気相の拡散に対する含水率の影響をどのような方法で組入れるかという問題も残されている。他方、解剖学的なデータのうち、膜孔膜小孔の有効拡散断面、膜孔の分布、大きさなどを主要樹種について集積することも必要と考えられる。

繊維飽和点以上の含水率における水の拡散の問題は、今日までに少なからぬ数の研究が行なわれているが、これを理論的に取扱うことは、現在のところはなほだしく困難のように思われる。

ともあれ、木材の乾燥、調湿をはじめとして、理化学的加工による木材の工業的利用上、木材中あるいは細胞膜中における水の拡散がきわめてしばしば重要な役割を演じていることは周知の事実である。これに関する知識が将来さらに充実され、木材工業発展の基礎として活用されることを切に願つてやまない。

## 引用および参考文献

- 1) 梶田 茂, 中戸莞二: 木材研究, 第2号 22 (1949)
- 2) 梶田 茂編: 木材工学, 養賢堂 (1961)
- 3) 河村牧司: 林業試験報告, 第13号, 171 (1915)
- 4) 満久崇磨: 木材研究, 第6号, 51 (1951)
- 5) 森 三郎: 林業試験報告, 第29号, 143 (1929)
- 6) 小倉武夫: 林試研報, 第54号, 165 (1952)
- 7) 小倉武夫, 梅原 誠: 木材誌, 3, 51 (1957)
- 8) 佐道 健, 山中 寛, 梶田 茂: 同上, 4, 146 (1958)
- 9) 佐道 健: 同上, 6, 45 (1960)
- 10) 佐道 健: 同上, 6, 210 (1960)
- 11) 佐道 健: 同上, 6, 219 (1960)
- 12) 鈴木 寧, 青山経雄: 東大演報, 第46号, 211 (1954)
- 13) 堀池 清, 加藤昭四郎: 木材誌, 5, 181 (1959)
- 14) 木材工業, 9, №1, 5, 日本産主要樹種図版 (1954)
- 15) 矢野 泰: 工化, 59, 773 (1959)
- 16) Alfrey, T., Jr. : Mechanical Behavior of High Polymers.  
Interscience Publishers, New York (1948)
- 17) Andrews, D. H. and Johnston, J. : J. Am. Chem. Soc., 46, 640 (1924)
- 18) Archer, W. L. and Mason, S. G. : Can. J. Chem., 37, 1655 (1959)
- 19) Auerbach, I., Miller, W. R., Kuryla, W. C. and Gehman, S. D. : J.  
Polym. Sci., 28, 129 (1958)
- 20) Babbitt, J. D. : Can. J. Res., 20, A143 (1942)
- 21) Bagley, E. and Long, F. A. : J. Am. Chem. Soc., 77, 2172 (1955)
- 22) Barkas, W. W. : The swelling of wood under stress. His Majesty's Office, London (1949)
- 23) Barrer, R. M., Barrie, J. A. and Slater, J. : J. Polym. Sci., 23,  
315 (1957)

- 24) Barrer, R.M. and Barrie, J.A. : *Ibid.*, 23, 331 (1957)
- 25) Barrer, R.M., Barrie, J.A. and Slater, J. : *Ibid.*, 27, 177  
(1958)
- 26) Barrer, R.M. and Barrie, J.A. : *Ibid.*, 28, 377 (1958)
- 27) Barrer, R.M. and Ferguson, R.R. : *Trans. Far. Soc.*, 54, 989  
(1958)
- 28) Barrie, J.A. and Platt, B. : *J. Polym. Sci.*, 54, 261 (1961)
- 29) Bateman, E., Hofe, J.H. and Stamm, A.J. : *Ind. Eng. Chem.*, 31,  
1150 (1939)
- 30) Brandt, W.W. ; *J. Polym. Sci.*, 41, 415 (1959)
- 31) Buckley, D.J. and Berger, M. : *Ibid.*, 56, 175 (1962)
- 32) Buckman, S.J. and Rees, L.W. : *Univ. Minn., Agr. Expt. Stat.*,  
*Techn. Bull.* № 108 (1935)
- 33) Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, 21, 1850 (1953)
- 34) Burr, H.K. and Stamm, A.J. : *J. Phys. Chem.*, 51, 240 (1947)
- 35) Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. : *Conduction of heat in so-*  
*lids.* Oxford (1959)
- 36) Choong, E.T. : *For. Prod. J.*, 13, 489 (1963)
- 37) Christensen, G.N. and Kelsey, K.E. : *Holz als Roh-*, 17, 178  
(1959)
- 38) Clarke, D.M. : *J. Chem. Phys.*, 27, 29 (1957)
- 39) Crank, J. and Park, G.S. : *Trans. Far. Soc.*, 45, 240 (1949)
- 40) Crank, J. and Henry, M.E. : *Ibid.*, 45, 636 (1949)
- 41) Crank, J. and Park, G.S. : *Ibid.*, 47, 1072 (1951)
- 42) Crank, J. : *J. Polym. Sci.*, 11, 151 (1953)
- 43) Crank, J. : *Trans. Far. Soc.*, 51, 1632 (1955)
- 44) Crank, J. : *Mathematics of diffusion*, Oxford (1956)
- 45) Doty, P.M., Aiken, C.W.H. and Mark, H. : *Ind. Eng. Chem., Anal.*  
*Ed.*, 16, 686 (1944)
- 46) Drechsel, P., Hoard, J.L. and Long, F.A. : *J. Polym. Sci.*, 10,

241 (1952)

- 47) Einstein, A.: Investigations on the theory of the Brownian movement. Edited by R. Fürth, translated by A. D. Cowper, Dover Pub, Inc. (1926)
- 48) Fick, A.: Ann. Phys. Lpz., 170, 59 (1855) --- 34) 参照
- 49) Flory, P. J.: J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
- 50) Fourier, J. B.: Théorie analytique de la chaleur. (1832)  
--- 34) 参照
- 51) Fujita, H. and Kishimoto, A.: J. Polym. Sci., 28, 547 (1958)
- 52) Fujita, H., Kishimoto, A. and Matsumoto, K.: Trans. Far. Soc.,  
56, 424 (1960)
- 53) Fujita, H.: Diffusion in polymer-diluent systems. Fortschritte der Hochpolymer-Forschung, 3. Band, 1. Heft, (1961)
- 54) Gilliland, E. R. and Sherwood, T. K.: Ind. Eng. Chem., 25, 1134 (1933)
- 55) Glasstone, S., Laidler, K. J. and Eyring, H.: The theory of rate process, Mc-Graw-Hill, New York (1941)
- 56) Goring, D. A. I.: Proceedings of the Wood Chemistry Symposium (1961)
- 57) Hartley, G. S. and Crank, J.: Trans. Far. Soc., 45, 801 (1949)
- 58) Hauser, P. M. and McLaren, A. D.: Ind. Eng. Chem., 40, 112 (1948)
- 59) Hawley, L. F.: U. S. Dept. Agr. Techn. Bull. № 248 (1931)
- 60) Hayes, M. J. and Park, G. S.: Trans. Far. Soc., 51, 1134 (1955)
- 61) Hayes, M. J. and Park, G. S.: Ibid., 52, 949 (1956)
- 62) Hermans, P. H.: Physics and Chemistry of Cellulose Fibers. Elsevier Pub. Co. Inc, Amsterdam (1949)
- 63) Huggins, M. L.: J. Chem. Phys., 9, 440 (1941)
- 64) Hutcheon, A. T., Kokes, R. J., Hoard, J. L. and Long, F. A.: J. Chem. Phys., 20, 1232 (1952)



- 65) International Critical Tables, Vol. 5, p. 62 (1929)
- 66) Ishaq, S.M.: U.S. For. Prod. Lab., Unpublished data, Mar.  
(1947)
- 67) Johnson, P.A. and Babb, A.L.: Chem. Rev., 56, 387 (1956)
- 68) Jost, W.: Diffusion, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff,  
Darmstadt (1957)
- 69) Kishimoto, A., Maekawa, E. and Fujita, H.: Bull. Chem. Soc.  
Japan 33, 988 (1960)
- 70) Klute, C.H.: J. Polym. Sci., 41, 307 (1959)
- 71) Kokes, R.J., Long, F.A. and Hoard, J.L.: J. Chem. Phys., 20,  
1711 (1952)
- 72) Kokes, R.J. and Long, F.A.: J. Am. Chem. Soc., 75, 6142 (1953)
- 73) Kübler, H.: Holz als Roh-, 15, 453 (1957)
- 74) Kumins, C.A. and Roteman, J.: J. Polym. Sci., 55, 683, 699 (1961)
- 75) Long, F.A. and Thompson, L.J.: Ibid., 15, 413 (1955)
- 76) Long, F.A. and Richman, D.: J. Am. Chem. Soc., 82, 513 (1960)
- 77) MaKu, T.: Wood Res., Bull. of the Wood Res. Inst., Kyoto Un-  
iv., № 13, 81 (1954)
- 78) Mandelkern, L. and Long, F.A.: J. Polym. Sci., 9, 457 (1951)
- 79) Martley, J.F.: For. Prod. Res., Techn. Paper № 2, Dept. Sci.  
Ind. Res. (Gt. Brit.) (1926)
- 80) Mears, P.: J. Polym. Sci., 27, 391 (1958)
- 81) Mears, P.: Ibid., 27, 405 (1958)
- 82) Michaelis, A.S. and Parker, R.B., Jr.: Ibid., 41, 53 (1959)
- 83) Newns, A.C.: Trans. Far. Soc., 52, 1533 (1956)
- 84) Otto, E. et al. (ed.): Cellulose and Cellulose Derivati-  
ves. Part I, p. 267 (1954)
- 85) Park, G.S.: Trans. Far. Soc., 46, 684 (1950)
- 86) Park, G.S.: Ibid., 47, 1007 (1951)
- 87) Park, G.S.: J. Polym. Sci., 11, 97 (1953)

- 88) Paton, J. M. and Hearman, R. F. S. ; Nature 180, 651 (1957)
- 89) Pidgeon, L. M. and Maass, O. : Can. J. Res. , 2, 318 (1930)
- 90) Pfalzner, P. M. : Ibid. , A, 28, 389 (1950)
- 91) Prager, S. and Long, F. A. : J. Am. Chem. Soc. , 73, 4072 (1951)
- 92) Richman, D. and Long, F. A. : Ibid. , 82, 509 (1960)
- 93) Robinson, G. : Trans. Far. Soc. , 42B, 12 (1946)
- 94) Rosen, B. : J. Polym. Sci. , 49, 177 (1961)
- 95) Rouse, P. E. , Jr. : J. Am. Chem. Soc. , 69, 1068 (1947)
- 96) Saeman, J. F. et al. : Ind. Eng. Chem. , 44, 2848 (1952)
- 97) Sherwood, T. K. : Ind. Eng. Chem. , 21, 12 (1929)
- 98) Sherwood, T. K. : Ibid. , 22, 132 (1930)
- 99) Sherwood, T. K. : Ibid. , 24, 307 (1932)
- 100) Sjergowskij, S. P. : Derevo. Lesochim. Prom. , 4, 3 (1955) ;  
 Holz als Roh- . 14, 282 (1956)
- 101) Skaar, C. : J. For. Prod. Res. Soc. , 4, 403 (1954)
- 102) Skaar, C. : For. Prod. J. , 8, 352 (1958)
- 103) Stamm, A. J. : U. S. For. Prod. Lab. , Pub. No. R1075 (1935)
- 104) Stamm, A. J. and Hansen, L. A. : J. Phys. Chem. , 41, 1007 (1937)
- 105) Stamm, A. J. : U. S. Dept. Agr. , Techn. Bull. No. 929 (1946)
- 106) Stamm, A. J. : "Surface properties of cellulosic materials" in "Wood Chemistry" ed. by Wise et al. Vol. 2, 753  
 (1952)
- 107) Stamm, A. J. : J. Phys. Chem. , 60, 76 (1956)
- 108) Stamm, A. J. : Ibid. , 60, 83 (1956)
- 109) Stamm, A. J. : For. Prod. J. , 9, 27 (1959)
- 110) Stamm, A. J. : Ibid. , 10, 524 (1960)
- 111) Stamm, A. J. : Ibid. , 10, 644 (1960)
- 112) Stamm, A. J. and Nelson, R. M. , Jr. : Ibid. , 11, 536 (1961)
- 113) Stamm, A. J. : Wood and Cellulose Science, The Ronald Press  
 Co. , New York. p. 426 (1964)

- 114) Stillwell, S. T. C.: Dept. Sci. Ind. Res. (Gt. Brit), Techn.  
Paper No 1 (1926) --- 47) 参照
- 115) Tanford, C.: Physical chemistry of macromolecules.  
John Wiley & Sons, New York (1961)
- 116) Tarkow, H. and Stamm, A. J.: For. Prod. J., 10, 247 (1960)
- 117) Tarkow, H. and Stamm, A. J.: Ibid., 10, 323 (1960)
- 118) Tarkow, H. and Ishaq, S. M.: Ibid., 11, 203 (1961)
- 119) Treloar, L. R. G.: Trans. Far. Soc., 49, 816 (1953)
- 120) Tuwiner, S. B.: Diffusion and membrane technology.  
Reinhold Pub, Co., New York (1962)
- 121) Vanderkool, W. N., Long, M. W. and Mock, R. A.: J. Polym. Sci.,  
56, 57 (1962)
- 122) Voigt, H., Krischer, O. and Schauss, H.: Holz als Roh-,  
3, 305 (1940)
- 123) Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D.: J. Am. Chem.  
Soc., 77, 3701 (1955)
- 124) Yasuda, H. and Stannett, V.: J. Polym. Sci., 57, 907 (1962)
- 125) Yokota, T.: J. Jap. Wood Res. Soc., 5, 143 (1959)
- 126) Yokota, T.: Ibid., 8, 192 (1962)
- 127) Yokota, T.: 未発表