

木 材 の 吸 湿

(第 1 報)

山 田 正 ・ 梶 田 茂

(木材物理第1研究室)

Tadashi YAMADA and Sigeru KADITA : Adsorption of Water Vapour on Wood (I)

目 次

- I 概 要 (Introduction)
- II 吸湿の機構 (Mechanism of Adsorption)
- III S-Type Isotherm 式 : (A "Spreading Surface" Theory)
- III 異方性変形 (Anisotropic Deformation)

I 概 要

液体に接していない木材の占める空間は、一定の関係をもちつゝ種々の大いさをもつて種々の位置を占めている(木材)実質、水及び空隙の三要素からなり、一定の条件の下では実質は一定の結合水を保持し、此の結合水は一定の水蒸気圧と平衡を保つ。空隙部分に存する水蒸気の示す平衡圧を特に湿圧と呼び外圍の水蒸気圧と区別する。

吸湿とは木材の湿圧 p と外圍の水蒸気圧 P との間に平衡を保とうとする現象であつて、重量増加、容積変化、その他、木材の性質の変化は、その結果である、

吸湿を支配する因子は、 $(P-p)$ の値であるが、湿圧の大いさを便宜上、一定条件の下で平衡に達したときの P をもつて与へると、吸湿の現象は $(P-p)$ の正負にしたがつて、狭義の吸湿及び飽湿の二つに分けられる。文中に用いる吸湿なる語は狭義のそれを指す。

木材の吸湿範囲は湿圧零より飽和湿圧迄であり、それに伴う含湿率は零%より飽和湿圧迄である。夫々に対応して全乾状態及飽湿状態と呼ぶ。

木材の全乾状態を定めることは、標準木材を定義づけることになる。飽湿状態を考えることは飽和水蒸気と水との比較になる。便宜上本稿では何れも従来の慣習にしたがう。

木材吸湿の特異点は多くの高分子材料その他にみられる膨潤にある。即ち吸湿に伴ひ、重量が増加し

- (1) apparent homogeneity をもちつゝ
- (2) その容積を増加し
- (3) 組織の凝集力を減する

のであつて、此の原因としては

- i) disordered region の存在
- ii) 多数の OH 基, その他の吸着点の存在

が古来挙げられている。木材実質は均一に変形する。即ち H_2O と木材実質とは homogeneous な mixture を形成する⁽¹⁾として, wood substance, water, pore の三つが構成している木材は如何であらうか。

一般に変形を考へる際に、その基本的なものに斉一次変形と呼ばれるものがある。それはすべての座標が一次式

$$\left. \begin{aligned} x' &= x + a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ y' &= y + a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ z' &= z + a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

((x', y', z') は点 (x, y, z) が変形した後の座標)

にて表わされるもので、このとき変形の前後を比較すると直線が直線に、平行線が平行線に変わり、始め球面をなしたるものは後に楕円面となり、始めに互に直角な直径は後に互に共軛な直径になる。homogeneous strain のもつかる性質は容易に証明される。常数は変形の Type を決定するものである。

(1)の special case として次の変形を考へる。

$$\left. \begin{aligned} x' &= x + \alpha_1 x \\ y' &= y + \alpha_2 y \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

即ち薄い平板が互に直角な二方向に伸縮する場合である。

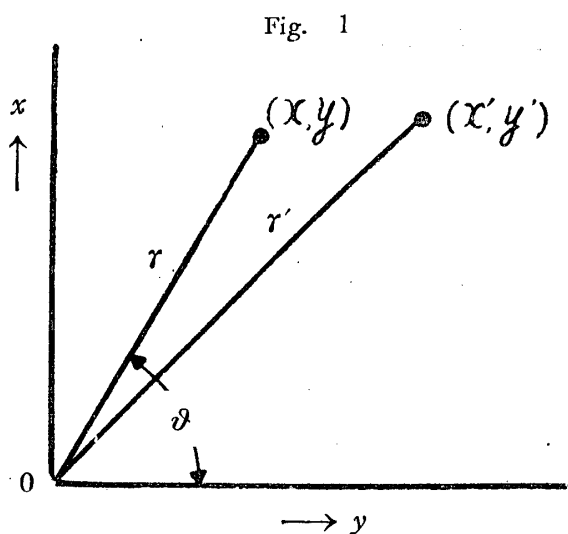


図1より

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2}, & r' &= \sqrt{x'^2 + y'^2} \\ \therefore r'^2 &= (1 + \alpha_1)^2 x^2 + (1 + \alpha_2)^2 y^2 \\ &= r^2 \{ (1 + \alpha_1)^2 \cos^2 \theta + (1 + \alpha_2)^2 \sin^2 \theta \} \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)よりそのまゝ

$$\frac{r' - r}{r} = \alpha$$

を求めると

$$\alpha = \sqrt{(1 + \alpha_1)^2 \cos^2 \theta + (1 + \alpha_2)^2 \sin^2 \theta} - 1 \quad (4)$$

此、GREENHILL の式である。⁽²⁾

式(3)に於いて α_1, α_2 は小なる故、高次の微小項を無視して計算すると

$$\alpha' = \frac{r' - r}{r} = \alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta \quad (5)$$

"ひのき" の変形に於いて、式(5)で充分表わしうことは既報の通りである。⁽³⁾

標点距離を適當の大いさにとれば、統計的にこのような homogeneous な変形を示すが、今少し細かく細胞の形態変化を観察すると如何であろうか。

A. T. STAMM⁽⁴⁾ は空氣の透過性が、その湿度 (従つて木材切片の含湿率) に関係のないことを実測して、空隙部分に容積変化のないことを結論した。

次に木材の変形を分けて、春材と秋材の夫々につき研究したものに VINTILA⁽⁶⁾ がある。その結果によると、秋材部の体収縮率と春材部のそれとの比は第1表のようになる。

第 1 表	
Douglasie.....1.2	Kiefer.....1.7
Lärche.....2.0	Tanne.....1.7

第 2 表
宮部博士 (溫度20°C, 関係湿度82%)

試 片	湿気密度 (g/cm ³)
春 材 部	0.107
秋 材 部	0.215

一方, "まつ" に於ける湿気密度の実測値は次表の通りである。

即ち第1表の平均値と、第2表の比の値とは略相等しい。勿論、此れは針葉樹に於ける傾向を示すにすぎないが、VINTILA のは春材秋材の各切片についての実験であり、宮部博士のは、両材部を含む一つの block を平衡に來した後に測定したものである点興味がある。

湿気密度の比と、体収縮率の比とが略一致するという事は、吸湿水分の容積と木材の変形量との関係を直ちに推測せしめる事実で、後に試みられる考察の伏線となる。

第1表にあげた材の Raumdicthe-zahl (ρ_w) の春秋各部の比を VINTILA の Data から計算すると、

Donglasie.....2.6	Kiefer.....2.2
Lärche2.5	Tanne.....2.1

A. J. STAMM の式 (ref. (7)eq. (1))

$$Se = \rho_w \cdot f_s \quad (6)$$

より f_s の比を求めると、第3表の通りである。

第 3 表	
Douglasie.....1.7	Kiefer.....1.3
Lärche1.2	Tanne.....1.2

疎密の目安を与へる値と考へられるから、第4表の小原博士⁽⁸⁾の観察結果を裏付ける資料とならう。

第 4 表		
	Oxaminblau 4Rによる染色	質の疎密
秋材仮導管	赤色	質密
春材仮導管	帯紫色	質疎

即ち上表の四種の樹種に於いて、春材部に於ける f_s の値と秋材部に於ける f_s の値の比とが、樹種、比重に関せず、略一定値となる事は注目に値する。即ち此の値は、春材膜と秋材膜との

針葉樹に於ける上の結果を確認するならば、同じ実験法による半径膜と切線膜の次表の小原博士の観察も又真と考えられる。

第5表にみられる切線膜と半径膜の疎密は、木材の異方性変形を考へる重要な手掛りとなる

ものであり、又考察の結果を裏付ける資料でもある。

第 5 表

	Oxamlnblan 4RX	塩化亜鉛沃度
尚、このように、春材部と秋材部とで、体膨	半経膜 淡 赤 色 (密質)	汚黄 (セルローズ反応) 褐色 (トリグニン反応)
脹の様子を異にする事は、春材部の腔を大なら	切線膜 赤 紫 色 (疏質)	黄色 (リグニン反応)
しめ、秋材部のそれを小にするという現象を生		
すべきで、此れは事実、BEISER ⁽⁹⁾ が Spruce 及び Beech の横断面の顕微鏡による観察より確めたといわれている。		

以上のように局部的に不均一な要素を含む木材の変形が、order を二、三上げると homogeneous な変形を示すようになることは、現象の把握に基本的な態度を暗示している。

かゝる吸湿による変形は、木材実質分子が、 H_2O 分子を直接に結合し、或はかゝる結合に促されて間接に結合することに基因するといわれているが、その何れであるかは、後に断定される。⁽¹⁰⁾

一般に結合力の種類には Chemical valence force と Physical な van der Waals force に大別され、その何れが吸着に働くかにしたがつて、Chemisorption と van der Waals Adsorption の区別がある。両種の結合の境界にあるものは ion-dipole 間の力といわれる。又、分子当りの dipole moment については H_2O 分子よりも大きい値をもつ分子もあるが、単位面積当りのそれを比較した場合、 H_2O 分子が最大値を有する。⁽¹¹⁾ 一方、一つのピラノース環についている三つの OH 基は夫々エネルギー状態を異にする。多層吸着水を此の上に考へるならば、木材の吸湿を van der Waals Adsorption と定めても、Chemisorption に近いものから、自由水の凝縮に近いものまで、多種の段階が考えられるが、A. N. NAYER⁽¹²⁾ 及び A. J. STAMM⁽¹³⁾ によると、木材の膨潤と、水素結合の形成性との間には、相関関係は存する模様であり、エネルギー状態の目安をうる。

このような木材実質と水蒸気分子間の結合の仕事が、組織を構成する分子間凝集エネルギーに比して充分大なる条件では、組織はために部分的に弛緩し、膨潤を起すわけで、吸着熱の均一を仮定すれば、吸湿膨脹量は組織を構成する分子間凝集力の大小に支配されるわけであり、繊維素連鎖の走行が繊維軸から傾くほど、軸方向の吸湿膨脹量は大きくなる筈で、事実、アテ材の軸方向に著しい変形は周知の現象である。

吸湿の際にみられる系の自由エネルギーの低下が膨潤のエネルギーとして取扱われるが、膨潤圧 (P) は夙に KATZ が与えて居り、更に W. W. BARKAS⁽¹⁴⁾ は 15~20 % 以上の高含湿率範囲に於ては、体積変化 $S = ap^k$ 、径方向収縮 $R = ar p^k$ 、切線方向収縮 $T = at p^k$ なる関係の存することを見出し、単位変形を生ずる P をもつて “Resistance” なる概念を規定し、静水圧の如き外力と結びつけて考へている。機械的性質と結びつける点これらの着想は重要である。

basic な変形に於いては、含湿率 20% 以下の範囲では S (R, T) と ϕ との間に可逆的な関係の⁽⁶⁾⁽¹⁵⁾あることが明かにされているが更に、その間に略直線的な関係の存することも古来その研究は多い〔例えば (6), (15), (16), (17)〕。此の linear な関係より、単位歪を生ずるに必要な含湿率を計算して膨潤性係数とよぶと、それは、吸湿膨脹に於ける木材の Resistance、即ち構造的抵抗の目安を与えるものと考えられる（併し此れは本質的な意義をもつものではない）。

$$\text{ab : wood substance} = \frac{\gamma_o}{\gamma_s}$$

bc : sorbed water

$$\text{bd: pore volume of dry wood} = 1 - \frac{r_o}{r_s}$$

de : external volume expansion

$$de = \mathbf{f}_s \cdot \boldsymbol{\gamma}_o \quad (7)$$
$$\left. \begin{array}{l} bc = de \\ bd = ce \end{array} \right\} \quad (8)$$

ii) 吸湿水分の容積と木材の膨脹量とは相等しい。

$a'b' = ab$: Wood substance

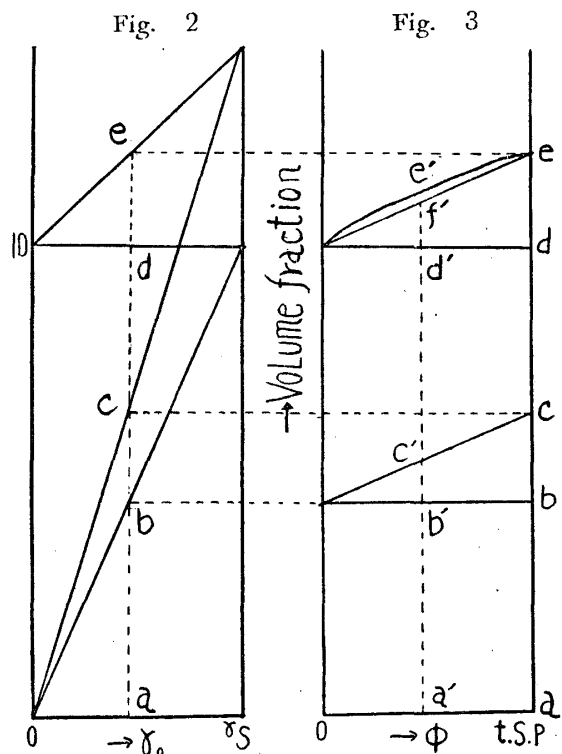
$$b'c' \doteq \phi : \text{sorbed water} = \delta W \text{ とおく.}$$
$$b'd' = bd \quad \text{pore volume of dry wood}$$
$$d'e' \quad \therefore \text{external volume change} = \delta V \text{ とおく.}$$
$$d'f' = b'c'$$

且, $d'e' = d'f' + e'f'$

即 $\delta V = \delta w + e'f'$

$$\frac{\delta V}{\delta W} = 1 + \delta v \quad (9)$$

$$\delta v = \frac{e' f'}{\delta W}$$



δV と δW との間には

$$\delta V = \beta \cdot \phi \quad (\beta = \text{constant}) \quad (10)$$

なる関係のある事は既述の通りである。

$$\phi = \frac{\delta W}{r_0}$$

であるから、式(10)は

$$\frac{\delta V}{\delta W} = \frac{\beta}{r_0} \quad (11)$$

と書き換えられる。

式(11)と(9)とを組合せると

$$\frac{\beta}{r_0} = 1 + \delta v \quad (12)$$

となる。

木材の吸湿型は

$$\delta v \geq 0$$

の何れかにしたがつて三つの Type に分ちうる。

Type. I. $\delta v > 0$

即ち $\beta > r_0$ の場合である。

例

樹 種	β	r_0	δv	出所
き り	0.34	0.27	+0.3	(6)
バルサ	0.29	0.13	+1.2	(6)
き り	0.29	0.22	+0.3	(20)
かつら	0.49	0.43	+0.1	(20)
ふ な	0.66	0.62	+0.1	(20)
す ぎ	0.48	0.30	+0.6	(20)

Type. II. $\delta v < 0$

即ち $\beta < r_0$ の場合である。

例

樹 種	β	r_0	δv	出所
な ら	0.51	0.57	-0.1	(20)

(21)
KEYLWERTH は

δv

$$\frac{\alpha v \mu}{\mu} = 0.84 r_0 \quad (\text{Mittel wert}) = 0.16$$

$$= 0.72 r_0 \quad (\text{Tiefest wert}) = 0.28$$

$$[= r_0 \quad (\text{Höchstwert}) \quad 0]$$

と与えている。更に此の原因として、

- 1) Volumen kontraction des Wassers
- 2) Quellung auslaugbarer Stoffe
- 3) "inneren" Quellung des Porenvolumens beim Quellen

をあげている。此等について考察してみる

1) Volumenkontraktion des Wassers

木材膨潤の原因たる自由エネルギーの減少は、エネルギー効果による ΔH とエントロピー効果による $T\Delta S$ とよりなる。即ち

$$\Delta F = \Delta H + T\Delta S$$

仮りに木材の膨潤を H_2O と木材実質との結合が、実質間の結合を打破り、(disordered area に於て) entropy effect で、実質間の距離が増大して膨脹する模型を考えるなら、結合に基く energy 発散により水の容積収縮は認められるにせよ、かゝる吸湿水の容積変化は木材の外形に何の影響もない筈である。膨脹は entropy effect に基くと考えるが故である。

又、amorphous regeon に於いても隣接糸状分子間に多く、hydrogen bond のみられることより、膨脹が Energy effect にもとずくとしても、問題は activation energy の如何に存するのであつて、水分の収縮は木材の膨脹に何の影響も与える筈がない。唯、energy effect の目安を与えるのみである。

Type. I. の吸湿型が実存することは、STAMM や KEYLWERTH のかゝる考え方を non-sense なものにする。

2) Quellung auslaugbarer Stoffe.

アルコール、ベンゼン等による抽出処理は、吸湿性を増加する。⁽²⁰⁾

ならとぎりやバルサの抽出物の量や蛋白質の量を比較すると、むしろ、ぎりやバルサの方が多。⁽²³⁾

3) "inneren" Quellung des Porenvolumens beim Quellen

此れは Pore の意味如何に関する。即ち

$$\text{Pore volume} \begin{cases} \text{rigid pore volume} \\ \text{pore volume of disordered regions at dry state} \end{cases}$$

に大別したとき、KEYLWERTH はその何れを指したものが不明であるが、前者が不変と見做しうることは前述した、

外に第4の理由として、毛管水の存在等も考えうるが、此れは後に否定される。

結局問題は、全乾材の非結晶領域に在る糸状分子間の凝集力の問題につながり、弾性、塑性、熱吸収性等の研究を総合して始めて明らかになるものと考えられる。

$$\text{Type. III. } \delta v = 0$$

即ち $\beta = r_0$ の場合である。

例 樹 種	β	r_0	出所
ひ の き	0.43	0.44	(6)
か へ で	0.70	0.70	(6)

此の場合は $e''f'e$ と $e''e'e$ とは全く一致し、

$$e''e'e \parallel b''c'c$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{故に} \quad b'c' = d'e' \\ \quad \quad b'd' = c'd' \end{array} \right\} \quad (13)$$

和(13)の意味は、全含湿率の範囲に亘つて、

- i) 内部間隙の容積に変化なく
- ii) 吸湿水分の容積と木材の膨脹量とは相等しい。

此の結論を更に分析すると、

δv_1 : volume of sorbed water causing the swelling

δv_2 : expansion of wood minus δv_1

δv_3 : volume of sorbed water having no relation to the swelling of wood.

とすると δv を成りたゝせる條件は

- i) $\delta v_2 = \delta v_3$
- ii) $\delta v_2 = 0, \delta v_3 = 0$

の中の一つである。

δv_3 を更に分析すると

- a) 毛 管 凝 縮 水
- b) 多 層 吸 着 水

繊維質材料に於いて、S型吸着等温線の変曲点以上に毛管水の存在を認める説の根拠は、⁽²⁴⁾

- i) 三醋酸繊維素、三硝酸繊維素に於ても僅かながら認められる吸湿は、毛管凝縮によるものと考える。
- ii) ミセル表面に存する OH 基の概等より、
- iii) 溶解力より
- iv) 電氣的性質より

以上の論点に対しては、まず、グルコシド結合部に電氣的能率を認めることにより (i) を、更にその上に、amorphous region の吸着点を考えることより (ii) を、又吸着熱の多様性を考えることより (iii) 及び (iv) を否定的に説明できる。

毛管凝縮水の存在を否定する説には⁽²⁴⁾

- i) 硫酸の如き毛管凝縮を考える必要のない吸湿にも、S-Type Isotherm の存すること。
- ii) f. s. p. 辺り迄、膨脹する事、（毛管凝縮水はむしろ材を収縮させる方向に働く。）
- iii) 高湿度迄膨潤熱の認められること。

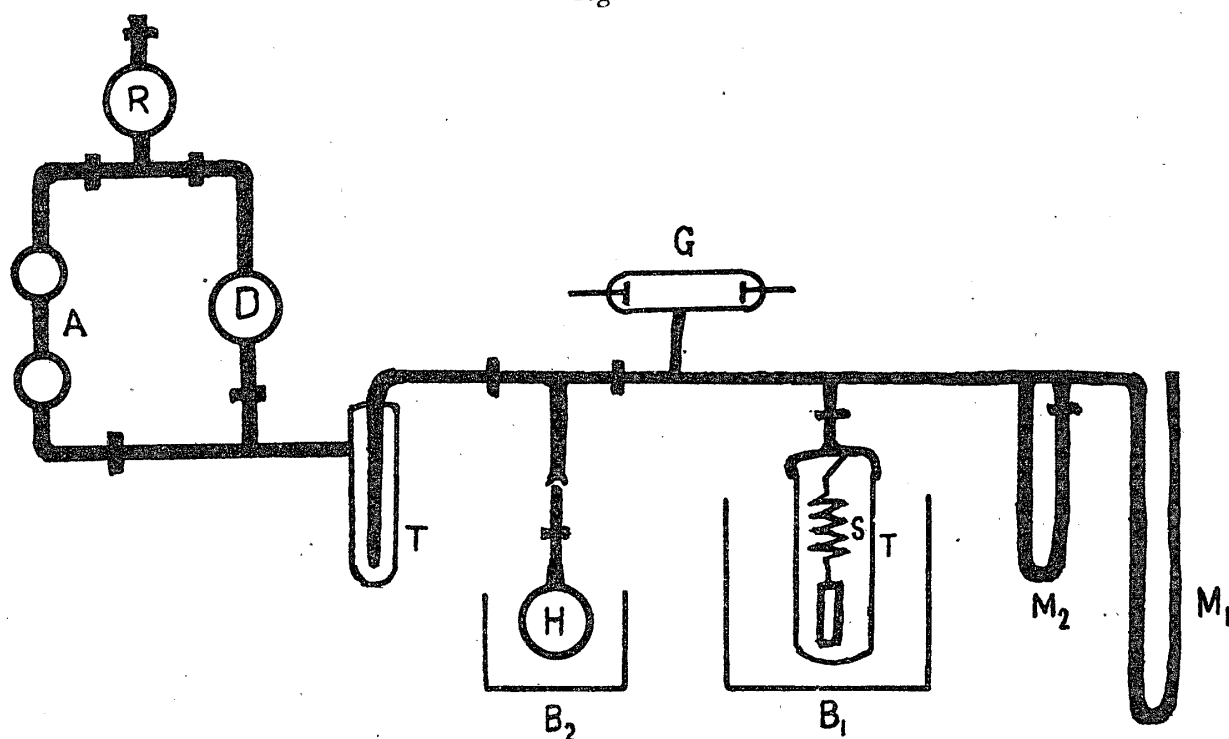
(25)
W. W. BARKAS は排気した試片を蔗糖溶液に浸漬して、吸湿量を測定し、Sitka spruce の molecular sorption of water の最小値として、23%を与えている。

(26)
最近、黒崎は誘電率の理論式に於ける形状常数が、4~6なることより、紙等の吸湿は毛管水の存在せぬことを推論している。(湿度80%)

結論として、BARKAS の与えた値を妥当と考える。

多層吸着水の存否であるが、此れを確かめるのは、吸湿量と膨脹量の時間的比較である。多層吸着は純粋な Physical adsorption でその速度は大きく、膨脹にあずかる分子の吸着は Chemisorption の色彩を帯びると考えられるが故にその速度は小と考えられるのである。

Fig. 4



実験装置： 第4図

M₁ : 水銀開管マンオメーター

M₂ : ジフチルフタレイト閉管マンオメーター

T : 試 験 管

S : 石英バネ秤り

W : 試 片

B₁ : 恒 温 槽

G : ガイスラー管

H : 水蒸気発生管

B₂ : 恒 温 槽

T : ト ラ ッ プ

D : 油 拡 散 ポンプ

A : 吸 収 塔

R : 廻 転 真 空 ポンプ

実験経過

試料： ひ の き

繊維方向 8mm, 切線方向 2mm, 半径方向 70mm

測定； 真空系を働かせて，ガイスラー管暗黒の状態下に試片を基乾状態となし，後，Hより水蒸気をTに送り，石英バネ秤りの伸びより吸湿量を，又，試片の径方向の伸を直接観測した何れも $\frac{1}{100}$ mm の読取顕微鏡を使用，

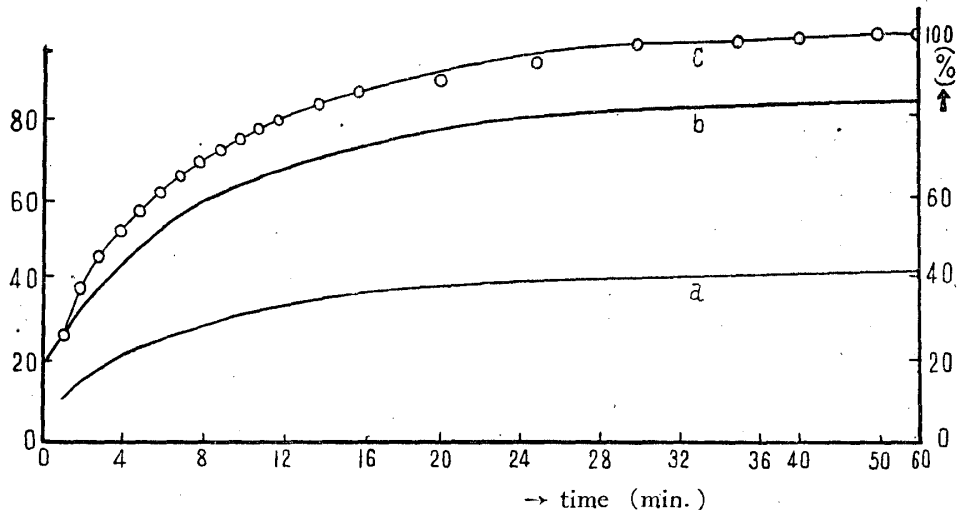
石英スプリングの荷重と伸びの関係は予め測定しておいた。（直接関係となり 100mg に対する伸は 4.57mm である。）

結果の1例を第5図に示す。

Fig. 5

a: radial elongation (δR_t)
 b: elongation of spring (δW_t)
 c: $\frac{\delta W_t}{\delta W_{t \rightarrow \infty}}$
 o: $\frac{\delta R_t}{\delta R_{t \rightarrow \infty}}$

temperature 25°C
 relative humidity 75%
 moisture contents at equilibrium 10%
 radial elongation " 1.4%



実験結果：

時間 t 迄の吸湿量..... δW_t
 " 膨脹量..... δV_t
 平衡吸湿量 δW
 " 膨脹量 δV
 とすると

$$\frac{\delta W_t}{\delta W} = \frac{\delta V_t}{\delta V} \quad (14)$$

然るに，ひのきでは $\delta V = \delta W$

依つて，

$$\delta V_t = \delta W_t \quad (15)$$

即ち結果は、

$$\delta v_3 = 0$$

従つて $\delta v_2 = 0$

なる第 ii) の條件が支配的となる。

尙此の實驗結果は、吸湿に際して、 H_2O 分子が、1 時既存の内部表面に滯溜した後、毛管壁を匍匐したり、内部に浸透したりはしない事を意味する。

又、不活性分子は常溫では膨潤させず、又、吸着量も neglective small である。

依つてひのきの吸湿の機構として考えられるのは、

H_2O 分子が気状拡散によりミセル表面や disordered areas に存する吸着点に近接し、衝突が或る條件に適えば結合して disordered areas に存する隣接吸着点との距離を大にする。此の変位は弾性的に直ちに外形の変化を惹起し、その大いさは、 H_2O 分子の大いさに等しい。

という模型である。

III S-Type Isotherm 式 (A "Spreading Surface Theory")

木材の吸湿等溫線は S-Type である。S-Type を説明しうる従来の吸着理論には、

i) Polarization theory

ii) Hüttig's theory

iii) B. E. T. theory

Polarization theory : 結晶中のイオンにより分極して、dipole が誘起せられ、かゝる層が順次上層に及んで此れ等の dipole の引力により gas が多分子層をなし吸着されると考える。

Hüttig's theory : ⁽²⁷⁾ 第 6 図のような多分子層吸着模型に於いて、次の平衡式を考えるもの、

$$\begin{aligned} a_1 p s_0 &= b_1 (s_1 + s_2 + s_3 + \dots) e^{-E_1/RT} \\ a_2 p s_1 &= b_2 (s_2 + s_3 + s_4 + \dots) e^{-E_2/RT} \\ &\dots \end{aligned}$$

但し、p : 圧力

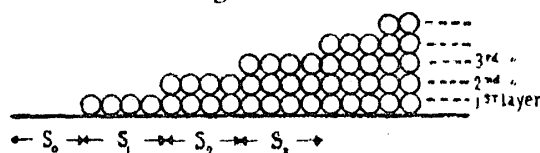
E_1 : 第 1 層の吸着熱

R : gas constant.

T : 溫度 (°K)

a, b : constant.

Fig. 6



B. E. T. Theory：第6図に於いて次の平衡式を考えるもの。

$$\begin{aligned} a_1 p s_0 &= b_1 s_1 p e^{-E_1/RT} \\ a_2 p s_1 &= b_2 s_2 p e^{-E_2/RT} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

次の仮定をおく。

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \dots\dots\dots = g \text{ (const.)} \\ E_2 = E_3 = \dots\dots\dots = E \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

又, x, c, y を次のように定める。

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{a_2}{b_2} e^{-E_1/RT} \\ c &= \frac{y}{x} \\ y &= \frac{a_1}{b_1} e^{-E_1/RT} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

此等の諸仮定や変数を上の平衡式に入れて整理した結果は

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{cx}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \quad (18)$$

v : 全吸着量

v_m : 表面が単分子層で被われたときの吸着量

n : 層数

c, v_m を定めるには $n=\infty$ としたときの次式

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{c-1}{cv_m} x \quad (19)$$

より, $\frac{x}{v(1-x)}$ vs. x を図に描き, 直線となつたならば, その intercept 及 tangent の値より計算する. ひのき及び Spruce に対する値は既報の通りである (3).

式(18)より吸湿容量を計算すると,

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_T = \frac{C(A-B)}{(1-x)^2 \{1 + (c-1)x - cx^{n+1}\}^2} \quad (20)$$

$$A = \{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}\} \{1 + (c-1)x^2 + cnx^{n+1} - c(n+1)x^{n+2}\}$$

$$B = n(n+1)(1-x)^2 x^n \{1 + (c-1)x - cx^{n+1}\}$$

式(20)に於いて, 例えば $n=5, c=10$ とした場合.

x	A	B	A/B
0.70	3.74	2.78	1.35
0.80	1.03	2.20	0.47

即ち, x が 0.70 と 0.80 との間に $\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_T = 0$ ならしめる点がある. 故に, θ vs. x の curve

に極大点が存在する. 此れは致命的な欠点であり, 上例はそのまま Sitka spruce にみられる.

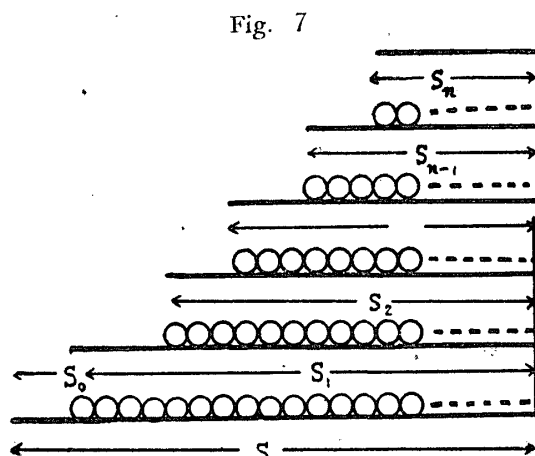
従来の諸理論は何れも既存の内部表面に多分子層吸着をなす模型の下に誘導され, 吸着分子の interaction や, 表面と吸着分子間のエネルギー状態に関する種々の条件に従つて夫々結果を異にしているのである.

然るに前節で得た結論は木材の吸湿に単分子層模型を採ることを強いる. 併し LANGMUIR の飽和型の式では, S-Type isotherm の説明は不可能である. 此の矛盾を克服するためには内部表面を既存のものと考えず, 吸湿と共に拡がると考えるので, その拡がり方を次のように仮定する. 此れには前節に於ける考察が, その基礎となつている.

第7図に於いて, 乾燥時の内部表面 $S = S_0 + S_1$ を考え此れえの吸着熱を E_1 とする. H_2O 分子が此面に吸着されて面積 S_1 を占め, $S - S_1 = S_0$ を裸面として残す. S_1 を占めた H_2O は吸着されるも同時に新に H_2O 分子の併進移動が可能な間隙を形成する. そして面積 S_1 なる第二次表面

を新生する. これえの吸着熱を E_2 とする. 此の新表面に H_2O 分子が吸着されて面積 S_2 を占め, $(S_1 - S_2)$ を裸面として残す. 第二次面に於いて S_2 を占めた H_2O 分子は更に同面積の第三次面を形成し, 此面えの吸着熱を E_3 とする.

以下同様に考えて, 第 n 次面で S_n を占めた H_2O 分子は吸着熱が E_n なる第 $(n+1)$ 次面を形成するがそれは裸面のままで平衡状態に達する.



同次面内に於ける吸着分子間に interaction は働かぬものとする.

更に HÜTTIG の平衡条件を入れると,

$$\begin{aligned} a_1 p s_0 &= b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \\ a_2 p (s_1 - s_2) &= b_2 s_2 e^{-E_2/RT} \\ &\dots\dots\dots \\ a_n p (s_{n-1} - s_n + s_n) &= b_n s_n e^{-E_n/RT} \end{aligned}$$

茲で, B. E. T. に於ける式 (17) 及仮定 (16) を入れると

$$\begin{aligned} s_1 &= c x s_0 \\ s_2 &= x (s_1 - s_2) \\ s_3 &= x (s_2 - s_3) \\ s_n &= x (s_n - s_1) \end{aligned}$$

辺々相加えると，

$$\sum_{i=1}^n s_i = c x s_0 + x s_1$$

故に

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{c x (1+x)}{1 + c x} \quad (21)$$

書き換えると

$$\frac{(1+x) x}{v} = \frac{1}{c v_m} + \frac{x}{v_m} \quad (22)$$

此れは Hüttig theory と同一の結果になる．茲に注意すべきは n 層迄の平衡を考える式 (21) に，factor n が全然入つてこないことで，此の点は後に明らかとなるが，此の式が極めて，特殊な場合であることを示す．ひのき⁽⁶⁾，及び Sitka spruce⁽²⁸⁾ のデータを用いると $\frac{(1+x) x}{v}$ vs. x は linear とはならない．修正を要する．

今，B. E. T. の平衡条件を採ると各層の平衡式は

$$\begin{aligned} a_1 s_0 p &= b_1 (s_1 - s_2) e^{-E_1/RT} \\ a_2 (s_1 - s_2) p &= b_2 (s_2 - s_3) e^{-E_2/RT} \\ &\dots\dots\dots \\ a_n (s_{n-1} - s_n + s_n) &= b_n s_n e^{-E_n/RT} \end{aligned}$$

式 (6) 及 (7) を入れ，又，第二式以下を辺々相加えると

$$\begin{aligned} s_1 - s_2 &= y s_0 \\ s_2 - s_3 &= x (s_1 - s_2) \\ &\dots\dots\dots \\ s_n &= x s_{n-1} \end{aligned}$$

辺々相加えると

$$s_1 = y s_0 + x s_1$$

故に

$$s_1 = s_0 \frac{c x}{1 - x}$$

$$s_2 = s_0 \frac{c x^2}{1 - x}$$

.....

$$s_n = s_0 \frac{c x^n}{1 - x}$$

故に

$$\theta = \frac{\sum \frac{cx^n}{1-x}}{cx+1-x} = \frac{c \sum x^n}{1+(c-1)x} = \frac{cx}{1-x} \cdot \frac{1-x^n}{1+(c-1)x} \quad (23)$$

式 (23) は PICKETT⁽²⁹⁾ による B. E. T. 式の修正と同一型であるが、
 彼が普遍性のない仮定の上に立ち、その故に HILL⁽³⁰⁾ に鋭く批判されてその修正に否定的な断定を下
 されているに対し、本論文にみられる新しい模型によるときは、B. E. T. の $E_2=E_3=\dots=E_n$ の
 仮定を認めると、そのまゝ、他に何の仮定も必要がない点に、上式の普遍性を主張出来る。ANDER-
 SON⁽³¹⁾ は三個の常数を含む式の特種な場合として式 (23) の同式を与えているが、誘導の経路が、
 KEENAN⁽³²⁾ も指摘している通り明らかにされていない故、普遍的ではない。

新しい模型及 B. E. T. の仮定 (17) を考えると、第一次面と第二次面以下とは相を異にする。そ
 れで第一次面については HÜTTIG、第二次面以下に対しては B. E. T. の仮定を入れると、各面
 の平衡式は次のようになる。

$$\begin{aligned} a_1 s_0 p &= b_1 s_1 e^{-E_1/RT} \\ a_2 (s_1 - s_2) p &= b_1 (s_2 - s_3) e^{-E_2/RT} \\ &\dots\dots\dots \\ a_n s_{n-1} p &= b_n s_n e^{-E_n/RT} \end{aligned}$$

式 (16) 及 (17) を入れると

$$\begin{aligned} s_1 &= y s_0 \\ s_2 - s_3 &= x (s_1 - s_2) \\ &\dots\dots\dots \\ s_n &= x s_{n-1} \end{aligned}$$

第二番目以下の式を辺々相加えと

$$\begin{aligned} s_2 &= x s_1 = c x^2 s_0 \\ s_3 &= x s_2 = c x^3 s_0 \\ &\dots\dots\dots \\ s_n &= x s_{n-1} = c x^n s_0 \end{aligned}$$

故に

$$\theta = \frac{c \sum x^n}{1 + c x} = \frac{cx}{1-x} \cdot \frac{1-x^n}{1+cx} \quad (24)$$

c, v_m を求めるには $n \rightarrow \infty$ にしたときの

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{x}{v_m} \quad (25)$$

式 (25) より定める。

$$\frac{x}{v(1-x)} \text{ vs. } x.$$

の linear な関係は既報の通りである。此れが $\frac{x}{v(1-x)}$ 軸をきつてくる intercept より $\frac{1}{cv_m}$ を、又、直線の勾配として $\frac{1}{v_m}$ が与えられる。

式 (24) に於いて、 $n=2$ とした場合に式 (21) が得られる。即ち Hüttig's theory は此の新しく得られた式の Special case として与えられるものである。

含湿容量 $\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_T$ を式 (24) より計算すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_T &= \frac{c}{(1-x)^2(1+cx)^2} \left[(1-x^n)(1+cx^2) - nx^n(1-x)(1+cx) \right] \\ &> \frac{ncx^{\frac{n-1}{2}}}{(1-x)(1+cx)^2} \left[(1-x^{\frac{n+1}{2}}) + cx^2(1-x^{\frac{n-1}{2}}) \right] \end{aligned}$$

故に $n \geq 1$ ならば常に $\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_T > 0$ となり、B. E. T. 式の致命点を修正している。又、第8図及第9図に見られるように、式 (24) の方が、B. E. T. 式 (18) より幾分、よりよく適合す

Fig. 8

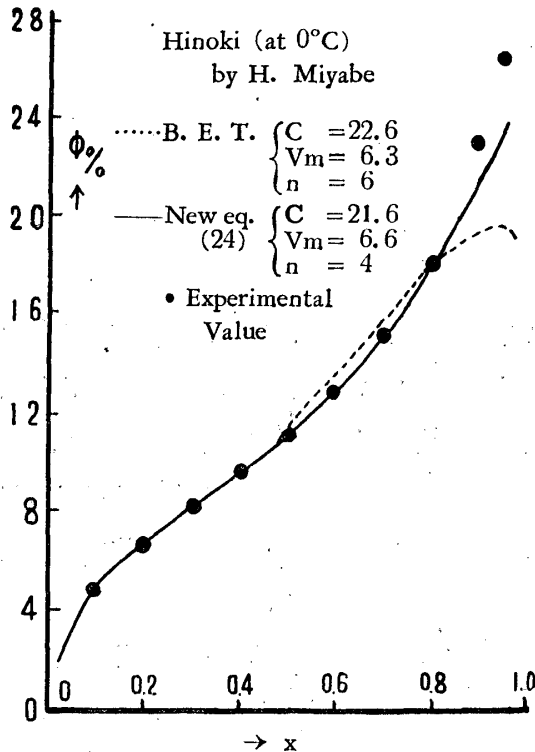
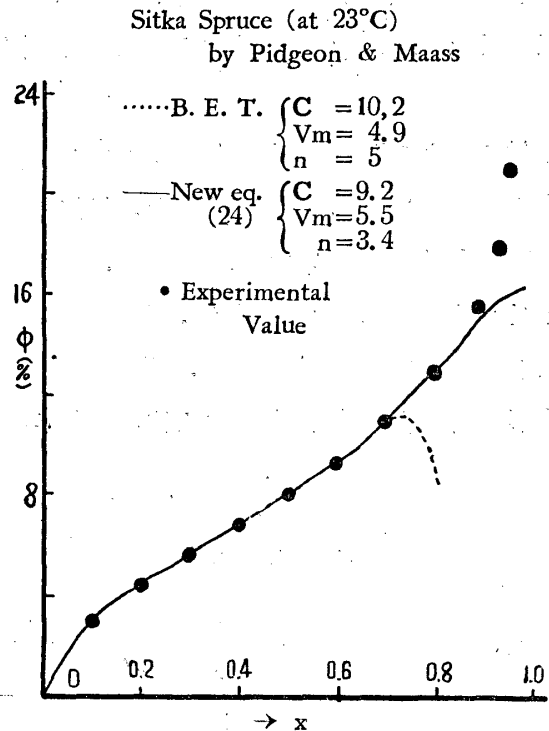


Fig. 9



る。且、式が非常に簡単となり、解析が容易である。

(24) 式は、同次の表面内に於ける隣接分子間の interaction を否定した上で誘導されているが、内部表面とは、被吸着分子が占めている面積に単分子吸着の分子数を乗じて、誘導された抽象的な概念であり、それだけの面積の平面が実在するわけのものではない。従つて、吸着点の分布は三次元的であり、木材の吸湿を localized adsorption として理解することは木材の構造より推して妥

当である。吸着層に於ける二次元状態式より吸着理論式を立てたものに JURA & HARKINS⁽³³⁾ がある。(式. 26).

$$\ln p = B - A/v^2 \quad (A, B : \text{const.}) \quad (26)$$

PIDGEON & MAASS の Spruce に於けるデータは $\ln p$ vs. $\frac{1}{v^2}$ の linear relation を示さない。このことも、上の localized adsorption の考えを裏書きしている。

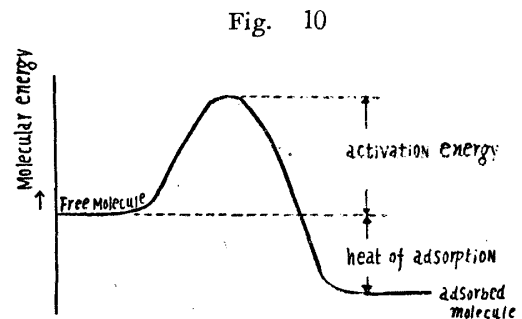
B. E. T. の平衡条件が木材の吸湿に適し、HÜTTIG のそれが不適であることは、木材の膨潤に energy effect が, entropy effect よりも predominate なることを暗示している。

Ⅲ 異 方 性 変 形

木材の膨潤に energy effect が支配的であることは明らかにされたが、一般に被吸着分子の吸着前後の energy 状態は第10図の如きものである。

此の activation energy が変形にあずかるものと考えられるから、膨潤の大小は、一定の adsorbate に対しては, adsorbent (材料) を構成する各分子が、隣接分子に対して変位するのに必要な activation energy の分布によつて定まる筈である。

木材における此の activation energy の分布を考察する一例として、異方性変形を、既往の研究の多い吸湿変形と弾性によつて考察する。



activation energy の供給は、上述の物質の吸収によるのみではなく、外力、加熱等の方法によつても附与しうるものであるが、其れは次の諸表を検討することにより容易に理解できる。故に吸湿変形の異方性の原因を探ることは、直ちに、異方性弾性の原因を探ることになる筈である。

第 6 表
(34)
CARRINGTON (Spruce)

試 片	比 重	収 縮 量			曲弾性係数		kg/cm ²
		α_R	α_T	α_T/α_R	ER	ET	
A	0.371	1.97	3.50	1.78	7480	4210	1.78
B	0.496	2.86	3.50	1.22	8640	7060	1.22
C	0.385	2.15	3.59	1.67	7240	4360	1.66
D	0.390	1.91	3.84	2.01	6500	4240	1.53

[収縮量は気乾 (12%) より全乾に於て測定した]

ひのきの膨潤性係数の径切の比は 1.9 なる値を示す例も⁽⁶⁾ある。試片の大きさが (3cm × 3cm × 6cm) の試片の実験 (第 7 表と同一材料) では 1.95 であつた。試片の繊維方向を短かくした薄い切片 (10cm × 2cm × 0.2cm) の試片による実験結果によると、その比は 2.25 という。(何れも同一材を用う)。

同じ木曾産ひのきに於ける圧縮弾性係数を求めた結果は第 7 表に示される。応力 0~4kg/cm²

の範囲で四面につき歪計を用い常温の下で測定した結果である。同表の中で A, B, C は試片の
大いさの相異を示す。即ち

A ($3^{cm} \times 3^{cm} \times 6^{cm}$), B ($2.5^{cm} \times 2.5^{cm} \times 6^{cm}$), C ($2^{cm} \times 2^{cm} \times 6^{cm}$). 又, R, T は試片の長い方

第 7 表

Block No.	含水率(%)	年輪密度	$E_R \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$E_T \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	E_R/E_T
AR1	16.6	8.0	0.86		
AR2	16.9	9.0	0.86		
AR3		7.5	0.84		
AR4		8.0	0.84		
AR5		9.5	0.82		
AT1	15.9	9.3		0.45	
AT2	15.5	8.3		0.43	
AT3	19.0	7.3		0.47	
AT4	19.3	9.3		0.43	
AT5		8.0		0.44	
平 均	16.1		0.84	0.44	1.91
BR1	19.6	6.5	0.80		
BR2	19.3	7.2	0.77		
BR3	19.3	9.0	0.78		
BR4	19.0	9.0	0.85		
BR5	20.0	9.4	0.80		
BR6	18.7	9.0	0.84		
BR7	19.8	5.0	0.81		
BT1	19.9	9.0		0.39	
BT2	19.4	8.0		0.39	
BT3	19.7	8.0		0.47	
BT4	19.6	—		0.44	
BT5	—	—		0.43	
BT6	19.4	7.0		0.42	
平 均			0.81	0.42	1.93
CR1	18.3	7.1	0.76		
CR2	19.0	7.1	0.80		
CR3	19.0	7.1	0.77		
CR4	18.2	7.1	0.75		
CR5		7.5	0.84		
CT1	18.9	8.0		0.36	
CT2	21.0	7.5		0.34	
CT3	21.0	8.5		0.36	
CT4	18.3	8.5		0.40	
CT5	19.3	8.5		0.39	
CT6	18.6	7.5		0.36	
平 均	19.2		0.78	0.37	2.10

。(従つて荷重の加わる方向) が径方向及び切線方向であることを示す。

上表や次の表のデーターは何れも見かけの弾性係数を示し、真の切線膜及び半径膜の弾性を示しているものではない点に注意したい。

第 8 表
R. KEYLWERTH

Holzart	弾数係数比 $\frac{E_R}{E_T}$	収縮率比 $\frac{\beta_T}{\beta_R}$	含 水 率
Lärche	2.0 2.2	2.6 2.3	18.7 35.0
Fichte	2.1 2.2	1.9 2.2	17.9 12.3
Kiefer	2.2	2.3	19.3
Douglasie	1.8	1.4	21.3
Eiche	1.6	1.8	41.1
Esche	1.5	1.5	16.3
Kastanie	2.2	2.4	15.9
Linde	1.7	1.3	19.0
Okume	1.8	1.7	18.2
Robinie	1.3	1.3	24.5
Rüster	1.7	1.9	19.3
Buche	2.3	2.5	22.6

吸湿変形及び弾性変形の異方性は上表のようであるが、径方向の変形を荷うものは細胞の半径膜であり、切線方向の変形を示すものは、切線膜であると考えるのが妥当であろう。此の観点に立つとき、異方性変形の原因に関する諸説中には焦点外れのものもみられる。その一例として、春秋材について考察してみよう。

切線方向のヤング係数は春材及び秋材の夫々の値の平均として与えられ、半径方向は

$$E_R = \frac{1}{\text{mean value of } 1/E_i} \quad (27)$$

(35)
にて与えられる。

もし、かゝる模型が支配的であるとするならば、切線方向に見られるような模型は特に E_L を求める際に適用しうべき筈である。即、春秋各部で歪一様として組合わせ棒の計算より⁽³⁹⁾

$$E_L = E_{L_f} \gamma_f + E_{L_s} \gamma_s$$

E_{L_f} , E_{L_s} : 夫々春秋材部の軸方向のヤング係数,

γ_f , γ_s : 夫々の断面積率

が成り立つ筈である。

高野産ひのきについて井口博士の著よりデーターを求めると次の表のようである。⁽³⁷⁾

此れより $\gamma_f = 0.83$, $\gamma_s = 0.17$ として E_L を求めると, $E_L = 1084$ となり, 又式 (27) より求めた $E_L = 1025$ で両者に大差なく, 1290 には及ばぬ。

	厚さ (mm)	弾性係数 (kg/mm ²)
1 年 輪	2.92	1290 (E_L)
春 材 部	2.17	940 (E_{L_f})
秋 材 部	0.44	1790 (E_{L_s})

更に PRICE も指摘せる如く、切線面も半径面も膜質が同一の弾性を示すとすれば、上の計算結果からも明らかな如く、切線面が却つて弾性係数大となり、事実とは全く逆となる。即ち径切の方向により、夫々の膜質の弾性を異にすると考えなければならぬことを示す。

射出線の拘束作用を考える説は普遍的であり、幾分の役割をもつとも考えられるが、針葉樹に於い

て、射出線の木材内に占める容積の割合は仮導管に比し遙かに小さく、細胞も又、一部を除いては柔細胞様のものであり、比較的純粋なセルローズからなるといわれるが、その結晶の配列方向が殆んどすべて、細胞の軸方向よりもむしろ木材の軸方向をとつていたので、その半径方向の変形を拘束する作用はあるとしてもその影響は疑問で、仮導管半径面の数も多く、開口径も大なる紋孔による見かけの弾性係数の低下を阻止する程度ではないかと憶測されるがかく考えて、紋孔の影響を無視することは不当な仮定であろうか？ 何れにせよ問題にされるべきは、仮導管膜実質の弾性係数である。

固体では分子の熱エネルギーに比し、分子間凝集エネルギーが大きく、分子は、“potential”の谷に居り、かゝる固体に外力を加えて変形を生ぜしめるとき、activation energyにより、分子は相互に高ポテンシャルの位置に引きあげられるので、かくて分子が、Potentialの障壁をのりこすに要する時間は緩和時間と呼ばれるが、KUHNによれば、高弾性であるためには大小両極端の緩和時間を有する結合機構の共存が必要とされている。即ち所謂、水中或は空中のスプリングとコンクリート中に埋没されたるスプリングとの弾性を比較すれば明らかなように、セルローズの糸状分子間が、リグニンで充填され、且、質の密な仮導管の半径膜と、主にセルローズ分子よりなる、質の疎な切線膜とで弾性係数に差の生ずべきは至極当然と考えられるわけで、木材の異方性変形の主要原因として、小原博士の説を妥当とする。

本稿を終えるに当り、1951年半歳に亘り御世話になつた京大工学部、門田先生及び研究室の方々に深く感謝する。尙、本研究は文部省科学研究費の一部による。

Résumé

(1) The water adsorption of wood can be classified into three types according to $\delta v \cong 0$ on equation (12). δv on HINOKI (*Camaecyparis obtusa* S. et. Z.) equals zero.

(2) The author discussed the data of increasing velocity of weight and volume, and deduced an idea about the mechanism of water adsorption. As the special case of the mechanism we introduced a model of adsorption shown in Fig. 7 (Spreading surface monomolecular adsorption) and obtained the equation (24), which is seemed to be more fitted to the fact than the multimolecular adsorption theory (B. E. T. etc.) (Fig. 6).

(3) On the swelling of wood by water, the energy effect is more predominate than the entropy effect. When we consider the distribution of activation energy which requires to the mutual displacement of molecules in wood, firstly, the anisotropic deformation was picked up, and we think Dr. OHARA's observation confirms the cause of the anisotropic deformation.

文 献

- (1) P. H. Hermans : Physics and Chemisty of Cellulose Fibers (1949)
- (2) 梶田・中戸 : 林誌
- (3) 山田・中戸・梶田 : 林講集 (1951)
- (4) A. J. Stamm : Physics, 6, 334, (1935)
- (5) E. Vintila : Holz, 2, 345, (1939)
- (6) 宮部宏 : 材料の湿気的性質
- (7) A. J. Stamm : I. E. C. 27, 401, (1935)
- (8) 小原亀太郎 : 生物学綜報 第1輯
- (9) A. J. Stamm : Wood chemistly, Chap. 13
- (10) 金丸競・高分子材料 (賦形篇)
- (11) S. Brunnauer : Adsorption of Gases and Vapores Vol. 1.
- (12) A. N. Nayer : J. Am. Chem. Soc 71. 2852 (1949)
- (13) Stamm & Tarkow : J. Phys. & Colloid Chem. 54. 745. (1950)
- (14) W. W. Barkas : Trans. Farad. Soc. 35. 288 (1939)
- (15) W. C. Stevens : Forestry 12. 38. (1938)
- (16) A. J. Stanm : J. Am. chem. soc. 56 1195. (1934)
- (17) G. L. Greenhill 村井抄, 林誌
- (18) R. Trendelenburg : Hol 3, 2, 12, (1939)
- (19) 安蘇国猛 : 林誌
- (20) 梶田・中戸 : 木材研究 No. 2
- (21) R. Kexlwerth : Holz 9, 253, (1951)
- (22) H. Mark & A. V. Tobolsky : Physicol. Chemistly of High Polymeric Systems. (1950)
- (23) 西田屹二, 木材化学工業 (上)
- (24) 岡田元 : 基礎纖維素化学
- (25) W. W. Barkas : Proc. Phys. Soc. 49, 237, (1937)
- (26) 黒崎 : 日化 72, 688. (1951)
- (27) C. Ross : J. Phys & Colloid Chem. 53, 382, (1949)
- (28) L. A. Pidgeon & O. Maass : J. Am. Chem. Soc. 52, 1053, (1930)
- (29) G. Pickett : J. Am. Chem. Soc. 67, 1958 (1945)
- (30) T. L. Hill : ibid. 68, 535, (1946)
- (31) R. B. Anderson : ibid. 68, 686. (1946)
- (32) A. G. Keenan : ibid. 70, 3947, (1948)
- (33) H. K. Livingston : J. Chem. Phys. 15, 617, (1947)
- (34) Carrington : Phil. Mag. 45, 1055, (1923)
- (35) Price : Phil. Trans. 228, 1, (1929)
- (36) 栖原二郎 : 木材工業 3, No. 2, (1948)
- (37) 井口常雄 : 実験工学講座