

木材の吸湿・脱湿速度に関する研究

横 田 徳 郎⁽¹⁾

後 藤 君 子⁽²⁾

I は し が き

木材中における水分移動の問題は、木材乾燥、調湿操作の基本であるために、古くから実用的¹⁾あるいは基礎的²⁾な立場から、多くの人々によって研究が行なわれてきた。これらの研究の結果えられた知識によると、繊維飽和点以下における木材の水分吸収速度、すなわち吸湿速度は、樹種、温度、材の構造方向、比重、含水率などによって大いに差異がある。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。乾燥速度ないしは脱湿速度に関しても、事情は同じである。従来、吸湿、脱湿は別物としては扱われず、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。しかしながら、吸湿過程と脱湿過程の平衡含水率にヒステリシスがあるごとく、本質的には吸・脱湿の速度にも何らかの差異があることが予想されるので、本研究において、この両者を比較検討することにした。

本研究においては、吸・脱湿速度と材の諸条件、特に含水率、構造方向との関係を知ることに重点をおいたので、以下これらの点を中心として、従来の研究を、吸湿、脱湿に区別して概観してみる。

1. 吸 湿 (非定常状態下における)

PIDGEON and MAASS³⁾ は spruce と pine の心・辺材を用いて、いろいろの試料長、構造方向における吸湿速度を測定し、木材中の水分の繊維飽和点以下における移動はすべて水が気相として木材中の空間を拡散することによると考え、細胞膜(壁)中の水の移動については考慮しなかった。他方 HAWLEY²⁾ は、過去の研究結果にもとづいて木材中における水の移動を論じ、繊維飽和点以下の水の動きを、気相と液相(結合水)に分けて取り扱った。その後 BUCKMAN and REES²⁾ は針葉樹6種について、比重、構造方向、心・辺材による吸湿速度の差異を研究し、細胞内腔中における気相の拡散は、細胞膜中の拡散速度の100倍にも及ぶことをのべた。1959年に STAMM⁴⁾ ならびに著者⁵⁾はそれぞれ、金属およびパラフィンで細胞内腔を充填した材を用いて、結合水の拡散係数を測定した。拡散係数はいずれの方向においても含水率とともに著しく増加するが、著者の実験によれば20%以上の含水率ではほぼ、一定の値となることが知られた。

2. 脱 湿 (非定常状態下における)

特に脱湿過程のみを対象とした研究とはいえないが、1946年に STAMM²⁾ は乾燥拡散係数と木材の組織的構造(毛細管構造)とを結びつける理論式を提出し、この方面の研究の将来に大きな示唆を与えた。かれはこの式を用いて拡散係数と比重、方向、含水率、温度との関係曲線を求めた。SKAAR²⁾ (1954)もまた理論的な見地から、拡散係数が一定の場合、および一定でない場合の拡散方程式、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

(1) 林産化学部木材化学科長

(2) 林産化学部林産製造科乾留研究室員

てものべている。その後 SKAAR²⁾(1958) 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た結果、半径方向では気相(水蒸気としての)の拡散が、切(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。拡散係数は切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。

3. 定常状態下における研究

定常状態のもとでは試料内部に一定の含水率傾斜が存在し、見かけ上は試料各部分の含水率は一定であり、収縮や膨潤をとまなう非定常状態下の脱湿、吸湿過程とは別物であると考えられる。

古く MARTLEY³⁾ は scots pine の心材を試料として、定常状態下に木材中を通過する湿気の流速に対する種々の因子の影響を研究した。その結果によると、水分の拡散速度は含水率によって変化し、繊維飽和点での速度は、乾燥状態のときの約2倍に達した。小倉²⁾(1952) は半径方向の水分拡散速度と含水率との関係を求め、含水率13%以下では係数は含水率とともに増加することを示した。PFALZNER⁷⁾ は dry cell method により spruce 材中の水蒸気の拡散を測定し、平均湿度と拡散速度との間に平行関係を認めた。鈴木⁹⁾ もまた比拡散係数が含水率とともに増加することを知り、他方、佐道⁹⁾ は定常状態下におけるヘミセルロース中の水の拡散速度を測り、平均拡散係数の対数と含水率との間に直線関係を認めた。最近、ZIEGLER¹⁰⁾ は合板の透湿性について研究し、その速度が含水率とともに著しく増加することを知った。

以上の諸研究のうち、木材の毛細管構造を構成する要素をもって組み立てた STAMM の拡散係数理論式は最も注目すべきものである²⁾。著者はこの式に含まれる細胞膜中の水の拡散係数を実験的に求めるために、特に含水率、構造方向、吸湿・脱湿による係数の変化を研究した⁵⁾¹¹⁾。本報においては、素材の吸湿、脱湿による拡散係数の差異、各構造方向ごとの拡散係数の含水率依存性を求め、さらにこれを同一材の細胞膜中の水分の拡散速度と比較した。

II 実験方法

1. 試料

スギ (*Cryptomeria japonica* D. DON), トドマツ (*Abies mayriana* MIYABE et KUDO), ナラ (*Quercus crispula* BLUME), ブナ (*Fagus crenata* BLUME) の心材を用いた。試料の寸法はおよそ 5 cm × 2 cm × 2 cm で、吸・脱湿ともに切線、半径方向の実験には 5 cm × 2 cm の相対する2面を、軸方向の実験には 5 cm × 2 cm の面を1面だけ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。したがって拡散距離(厚さ)は軸方向ではおよそ 2 cm, 半径、切線方向では各 1 cm である。試料の比重、拡散距離、平衡含水率 (E.M.C.) の正確な値は Table 1 に示してある。

吸湿、脱湿ともに 40° ± 0.5°C に調節された恒温器のなかで行なわれた。吸湿実験には、ガラス容器中に MgCl₂, NaCl, KBr の飽和溶液および純水を入れ、その直上に絶乾試料をのせた金網に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、一定含水率の試料を 5 酸化燐上において重量減少を経時的に測定した。

2. 拡散係数の計算

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厳密に数式的に取り扱うことは、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）に均一な系に基礎をおいて求められているからである。さらに木材中の拡散を扱うにあたって出会う問題は、木材の構成成分が高分子物質であって、これが水などの極性分子を吸着すると膨潤を起して寸法に変化を生じ、これが拡散式の適用を困難にする。高分子物質内における水あるいは溶剤分子の拡散に関しては最近比較的多くの研究成果が集積されているとはいえ、理論的にはなお未解決の点が多い。しかしながら膨潤性物質中の拡散、特に濃度依存性の拡散の取り扱いについては、CRANK¹²⁾らの研究によって多大の貢献がなされ、比較的簡単な吸着、あるいは脱着実験結果から、拡散係数を求めることができるようになった。

さきに著者は、膨潤性物質中の拡散の取り扱いに関して CRANK が用いた frame of reference の概念を適用して、木材の細胞膜中における吸湿、脱湿水の拡散係数を求め、これが濃度によって著しく変化することを知った⁹⁾¹¹⁾。そこで本研究においても、上記の拡散式の scale のとりかたをやや拡張して、上記の場合と同一の基本方程式を用いて拡散係数をもとめた。こうすることによって、素材中の拡散と細胞膜中の拡散との比較が容易になるとともに、また係数を求めることが比較的簡単であるという利点がえられる。用いた基本方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (1)$$

で、濃度 C は木材の単位基本容積*(cc) ごとの水の量 (g) と定義され、また x の単位長 (cm) とは、単位面積ごとに単位基本容積の木材を含む長さとして定義され（絶乾材の長さになる）、時間は通常の単位（秒）である。このような scale を用いるときは、上式によって表わされる D は、非定常状態下における膨潤物質（木材）内の水の拡散係数を表わすものと考えることができる。この式は D が濃度によってのみ変化す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様 cm^2/sec となる。

いま木材がある湿度の大気中におかれたとき、表面の含水率がただちに大気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るとともに、つづいて木材中に起こる水分の移動はすべて拡散によるものと仮定すると、厚さ $2l$ 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：

$$C = C_1, \quad x = +l, \quad x = -l, \quad t \geq 0$$

吸湿の初期条件：

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

脱湿の境界条件：

$$C = 0, \quad x = +l, \quad x = -l, \quad t \geq 0$$

脱湿の初期条件：

$$C = C_1, \quad -l > x > l, \quad t = 0$$

ここで C_1 は吸湿の場合には最終的に到達すべき平衡含水率であり、脱湿の場合には最初の含水率である。 C は前述のように絶乾材 1 cc 中の水の g 数で表わされる。以上の条件のもとにおける (1) 式の解として、次式により一種の平均拡散係数を求めることができる。

$$\bar{D}_{1/2} = 0.049 / (t/4l^2)_{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

上式中で t と l とはそれぞれ拡散開始後の時間、および木材試片の拡散距離であり、 $(t/4l^2)_{1/2}$ は Mt/l

* 木材の基本容積とは、木材の絶乾重量をその比重で除したもので、すなわち絶乾容積に相当する。

Table 1. 木材中における吸着水の拡散係数 (40°C)
Mean diffusion coefficients of moisture sorption in wood at 40°C.

樹種 Wood species	比重 (絶乾) S.G.	拡散距離 Length of diffusion (cm)	拡散方向 Direction of diffusion	平衡含水率 Equilibrium moisture content (%)	平衡含水率の1/2に達する時間 Time for half equilibrium (days)	$\bar{D}_{1/2}^{**}$ × 10 ⁶ (cm ² /sec)	\bar{D}_I^{**} × 10 ⁶ (cm ² /sec)
スギ Sugi	0.214	1.877	L*	4.5	1.0 (hrs)	193	—
	0.237	1.164	R*	4.5	2.2	1.40	1.14
	0.299	1.132	T*	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	16.25 (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)	24.4	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
トドマツ Todo-matsu	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
ブナ Buna	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

Table 1. (Continued)

樹種 Wood species	比重 (絶乾) S.G.	拡散距離 Length of diffusion (cm)	拡散方向 Direction of diffusion	平衡含水率 Equilibrium moisture content (%)	平衡含水率の1/2に達する時間 Time for half equilibrium (days)	$\bar{D}_{1/2}^{**}$ × 10 ⁶ (cm ² /sec)	\bar{D}_I^{**} × 10 ⁶ (cm ² /sec)
ナラ Nara	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

注) * L: 軸方向 Longitudinal, R: 半径方向 Radial, T: 切線方向 Tangential

** $\bar{D}_{1/2}$: 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
Mean diffusion coefficient obtained from half-time.

\bar{D}_I : 吸着初速度から求めた平均拡散係数
Mean diffusion coefficient obtained from initial rate of sorption.

$M_\infty=1/2$ のときの $t/4l^2$ の値, $\bar{D}_{1/2}$ は上式の half-time の測定によってえられた吸湿もしくは脱湿の平均拡散係数である。Mt 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_∞ は最終的に平衡に達するまでに木材が吸収, もしくは放出する水の全量である。

平均拡散係数 $\bar{D}_{1/2}$ は上のようにして half-time の測定から求めることができるが, これはまた, 吸湿または脱湿の初速度 R から次式によって求められる。

$$\bar{D}_{1/2} = \bar{D}_I = \frac{\pi}{4} R^2 \dots \dots \dots (3)$$

$$R = d(Mt/M_\infty) / d(t/l^2)^{1/2}$$

本報で \bar{D}_I の値を求めるには, $Mt/M_\infty < 0.3$ の範囲で, t の間隔をおおむね24時間ぐらいたとって測定した。

上のようにして求められた拡散係数は, 溶液中における低分子物質の拡散係数や, 気体の拡散係数とは意義を異にすることは, scale の定義からも明らかであり, また一般の高分子物質あるいは細胞膜中における水の拡散係数とも物理的意味が相当に異なる。

III 実験結果

1. 吸 湿

吸湿実験に用いた試料の比重, 拡散距離, 平衡含水率, half-time および初速度より計算した平均拡散係数が, Table 1 に4樹種の試料の各構造方向について示してある。Fig. 1 はトドマツ材の軸, 半径,

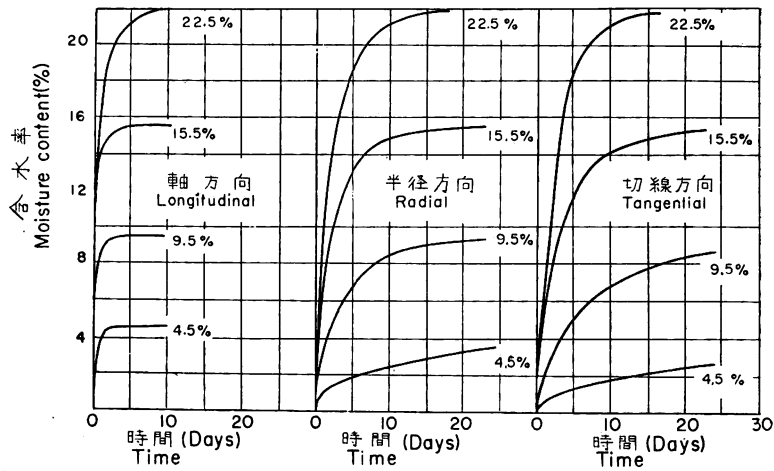


Fig. 1 トドマツ材の吸湿速度
Rate of moisture sorption in Todo-matsu wood.

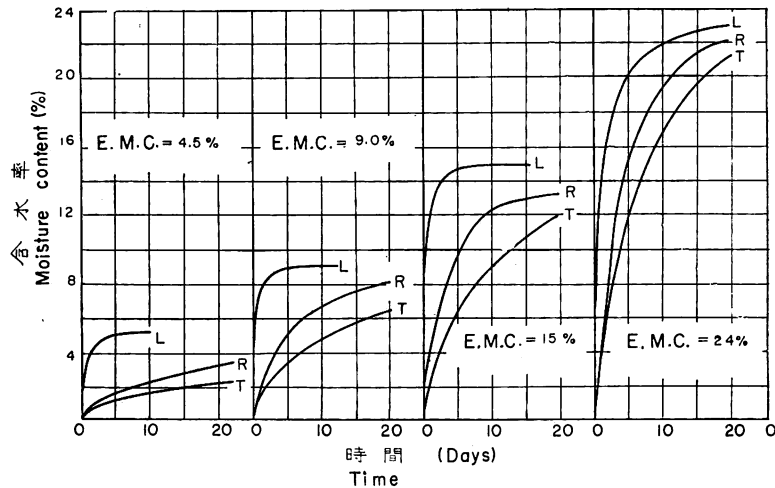


Fig. 2 方向による吸湿速度の相違 (ナラ材)
L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 切線方向を示す。

The rate of moisture sorption in different structural directions (Nara-wood).
L, R, T denote longitudinal, radial and tangential directions.

切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、切線各方向がこれにつぐ。この関係は Fig. 2 に一層明りょうに示されている。すなわち、どの平衡含水率の場合にも吸湿速度は軸、半径、切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によっ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である。木材中における水の拡散を考えると、これはあたかも電流が導体中を流れるのと相似して、拡散しうる断面の大きいほど、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。周知のように、木材中の拡散は細胞膜という高分子系と、内腔—膜孔という空気の気相を通じて行なわれる。この2種の相

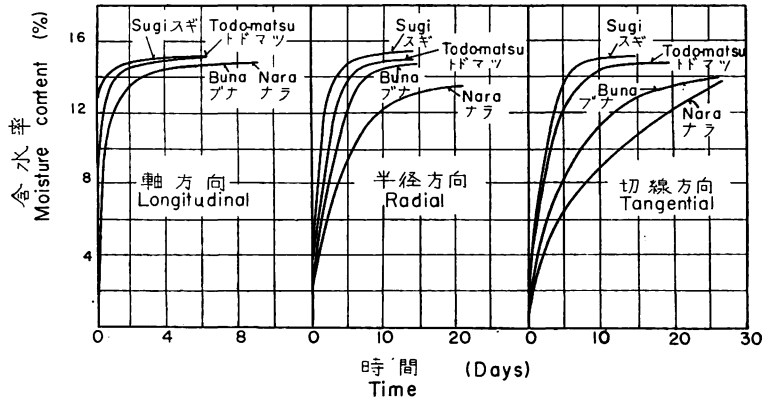


Fig. 3 樹種による吸湿速度の相違, 平衡含水率は15%

The rate of moisture sorption in different wood species. E.M.C. = 15%

中の拡散は本質的に相異なる性質のものであるが、特に細胞膜中の水の拡散係数は濃度によって大いに変化するとともに、空気中の拡散係数に比べてはなはだ小さい。それがために、一般的にいうならば、木材中における水の拡散速度は、膜孔—内腔系の状態によって大いに左右される。単位長あたりの内腔—膜孔系の断面率が軸方向において水平方向よりもはるかに大きいことは明りょうで、このことは実験結果によってみても明らかに示されている。他方、半径方向と切線方向との間の差異は、細胞膜上に存在する膜孔の数の方向による差異、あるいは放射組織の存在をもって説明できるであろう。

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って大いに影響を受けるので、材種の異なるときはもちろんのこと、同一材種でも比重の異なるものでは、大いに差異が生じうる。したがって、比重の異なる材種では吸湿速度に差があるのはむしろ当然で、KÜBLER²⁾によれば、事実、多くの人々の測定したデータには著しい相違がみられる。Fig. 3 には本報で試験した4種の材を比較してあるが、どの構造方向についてみても曲線は一致しない。材種間の相違の原因は比重のほか、膜孔系の導通性(断面積の大きさ)が大きく影響しているものと想像される。その理由としては、比重のほとんど等し

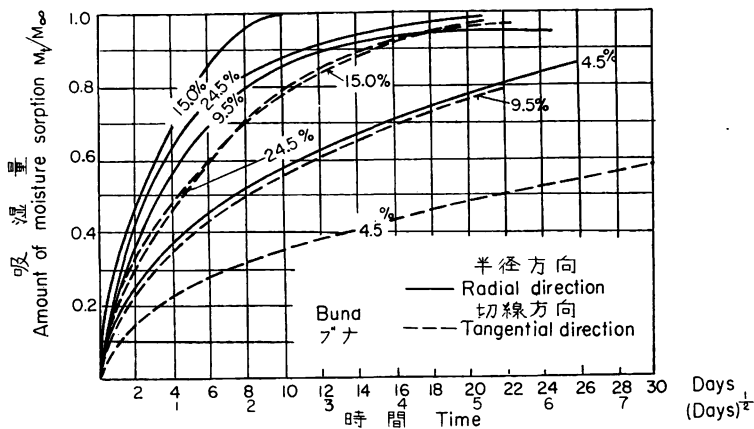


Fig. 4 ブナ材の半径、切線方向の吸湿速度 (M_t/M_∞ ~時間) 曲線, 線上の数字は平衡含水率

Fractional uptake of moisture vs. time curves for Buna-wood in radial and tangential directions. Figures on the curves show E.M.C. values.

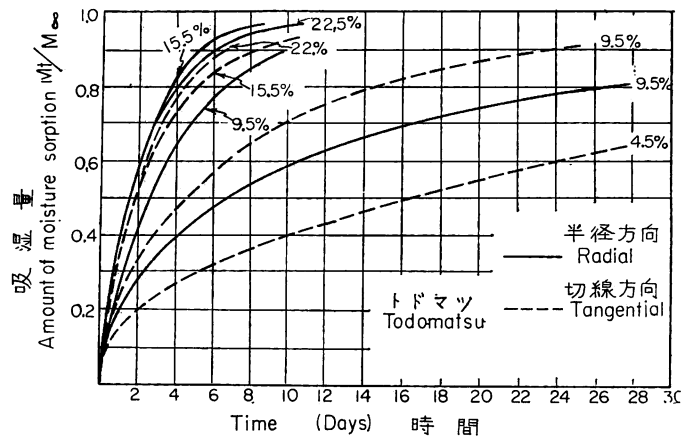


Fig. 5 トドマツ材の半径、切線方向の吸湿速度 (M_t/M_∞ ~時間) 曲線、
線上の数字は平衡含水率を示す。

Fractional uptake of moisture vs. time curves for radial and tangential directions of Todo-matsu wood. Figures on the curves show E.M.C. values.

いブナ、ナラにおいても、半径、切線方向の吸湿速度に差がみられるからである。

最終平衡含水率の異なる場合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_∞ の値で比較する方が便利である。Fig. 4, 5 はそれぞれ、ブナとトドマツの半径、切線方向における吸湿量 M_t/M_∞ と時間との関係を示している。およその傾向として、吸湿速度は両方向とも、平衡含水率の高いほど大きい、24.5%は15%よりもかえって速度が小となった。吸湿の場合に、含水率の増大とともに拡散係数の増加が頭打ちとなる現象は、細胞膜中の拡散においてもみとめられ³⁾、その原因としては木材質の吸湿にともなう膨潤が制限膨潤である点が考えられる。一方、膜孔を通る水蒸気の拡散においては、含水率の上昇にともなって、木材中の空気相の湿度が上昇し、いわゆる毛管凝縮によって、膜孔膜上の孔

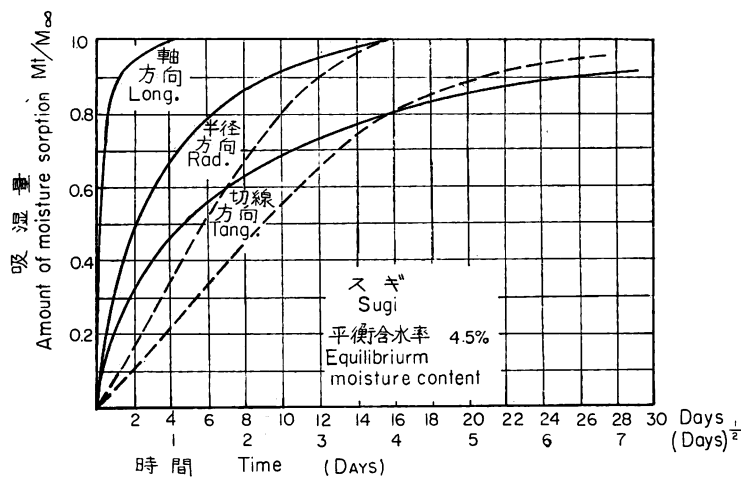


Fig. 6 吸湿量と時間 (実線) および時間^{1/2} (点線) の関係曲線 (スギ材)

Fractional uptake of moisture vs. time or time^{1/2} (solid or dotted line) curves for Sugi-wood.

(pit membrane pore) が水によって閉鎖され、これが拡散の障害になるという説がある¹³⁾。これらは高含水率では吸湿拡散係数が逆に低下する事実を説明するのに役だが、はたして木材についてこの事実が一般的に認められるか否かについて、さらに詳しく検討する必要がある。

Fig. 6 は3構造方向の吸湿速度の相違、ならびに Mt/M_{∞} vs. $t^{1/2}$ の関係を示している。(1)式が成立する場合には、 Mt/M_{∞} が約1/2以下では Mt/M_{∞} と $t^{1/2}$ の間には直線関係が存在することが知られている¹²⁾¹⁴⁾。Fig. 6 によれば、この関係は0.6付近までは直線で、この点からみれば、木材の吸湿にともなう水の拡散は、数学的には一応拡散方程式の必要条件を満たしていることになる。本報においては吸・脱湿にともなう水の移動をすべてこの方程式で処理しているが、このことは、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ではない。

Fig. 7, 8, 9 は(2)式によって求めた平均拡散係数 $\bar{D}_{1/2}$ と平衡含水率との関係を各構造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、含水率0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、軸方向では最終平衡含水率の増大とともに減少する傾向にあり、半径、切線方向では平衡含水率16%あたりで極大値を示す傾向の認められることである。ただしこの実験では、4%以下、25%以上の

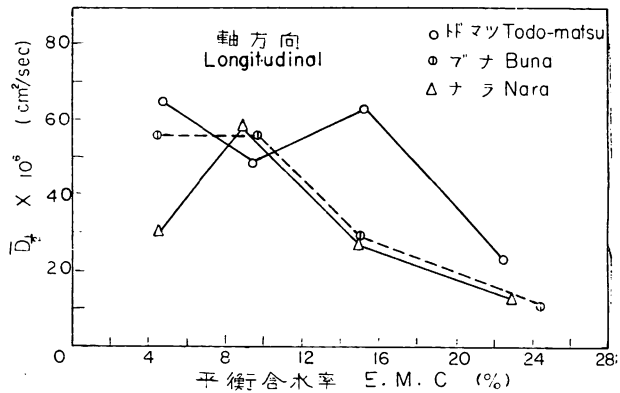


Fig. 7 軸方向の吸湿の平均拡散係数と平衡含水率との関係
Relation between E.M.C. and mean diffusion coefficient of sorption in longitudinal direction.

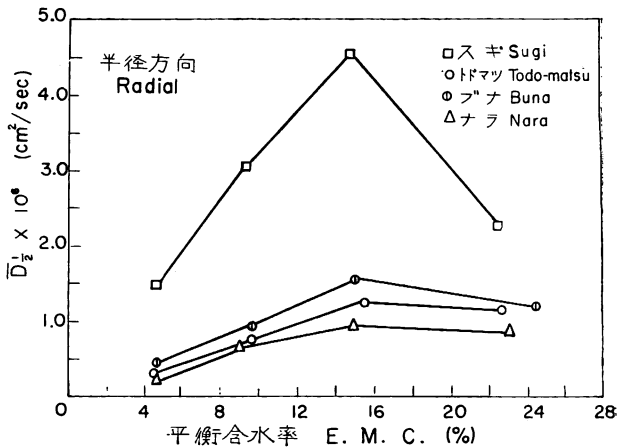


Fig. 8 半径方向の吸湿の平均拡散係数と平衡含水率との関係
Relation between E.M.C. and mean diffusion coefficient of sorption in radial direction.

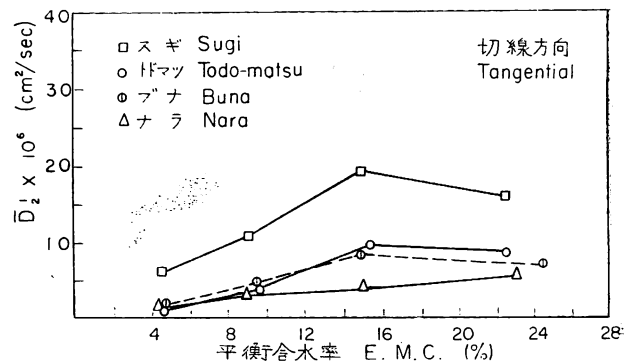


Fig. 9 切線方向の吸湿の平均拡散係数と平衡含水率との関係
Relation between E.M.C. and mean diffusion coefficient of sorption in tangential direction.

Table 2. 木材中における脱着水の拡散係数 (40°C)
Mean diffusion coefficients of moisture desorption in wood at 40°C.

樹種 Wood species	比重 (絶乾) S.G.	拡散距離 Length of diffusion (cm)	拡散方向 Direction of diffusion	最初の平衡含水率 Initial equilibrium moisture content (%)	最初の含水率の1/2に達する時間 Time to reach half moisture content (days)	$\bar{D}_{1/2}^{**}$ × 10 ⁶ (cm ² /sec)
スギ Sugi	0.214	1.877	L*	4.40	0.5	15.95
	0.237	1.164	R*	5.17	2.8	1.10
	0.299	1.132	T*	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	3.11
	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 Todomatsu	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
ブナ Buna	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

Table 2. (Continued)

樹種 Wood species	比重 (絶乾) S.G.	拡散距離 Length of diffusion (cm)	拡散方向 Direction of diffusion	最初の平衡含水率 Initial equilibrium moisture content (%)	最初の含水率の1/2に達する時間 Time to reach half moisture content (days)	$\bar{D}_{1/2}^{**}$ × 10 ⁶ (cm ² /sec)
ナラ Nara	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	

注 * L:軸方向 Longitudinal, R:半径方向 Radial, T:切線方向 Tangential

** $\bar{D}_{1/2}$: 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
Mean diffusion coefficient obtained from half-time.

平衡含水率のデータがないので、この領域については正確なことはわからない。しかし実験された4種の材については、おおむね上記の傾向がみとめられ、これを後にのべる脱湿の場合と比較すると明らかに相違することがわかる。このことについては脱湿の項でふたたびふれるが、吸湿と脱湿とにおいて、 $\bar{D}_{1/2}$ と平衡含水率の曲線の形が異なることは、いろいろの意味で重要である。樹種間の平均拡散係数の差異は、比重や毛細管構造によって左右されることはもちろんであるが、すでに STAMM ら²¹⁵⁾の勝れた試みがあるとはいえ、今日のわれわれの知識でそれを定量的に解析することはなお困難のように思われる。

2. 脱 湿

木材の脱湿速度は、乾燥操作の基礎となるので比較的良好に研究されており、データも豊富である。すなわち、含水率、温度、構造方向、材種などについて、実際のあるいは理論的データが集積されている²⁾。したがって、本研究における脱湿実験のおもな目的は、同一材を用いて、含水率と脱湿速度との関係を吸湿の場合のそれと比較すること、ならびに同一材を用いてえられた細胞膜中の水の拡散速度と比較することである。これらの比較については別の項でのべることとし、ここでは実験によってえられた脱湿速度と構造方向初期含水率、材種との関係をまず明らかにし、さらにこのデータから計算された平均拡散係数 \bar{D} と含水率の関係を論ずる。

試料の比重、拡散距離、初期(または最初の)含水率、拡散方向、half-time、平均拡散係数などの値は一括して Table 2 に示してある。この脱湿の実験に用いた試料は、吸湿に用いたのと全く同一のもので、吸湿によって平衡に達した試片を、次に5酸化リン上で脱湿せしめた。したがって最終の含水率は0となるべきものである。

このようにしてえられた脱湿速度は、吸湿速度の場合と同じく、軸方向の速度が最も大きく、半径、切

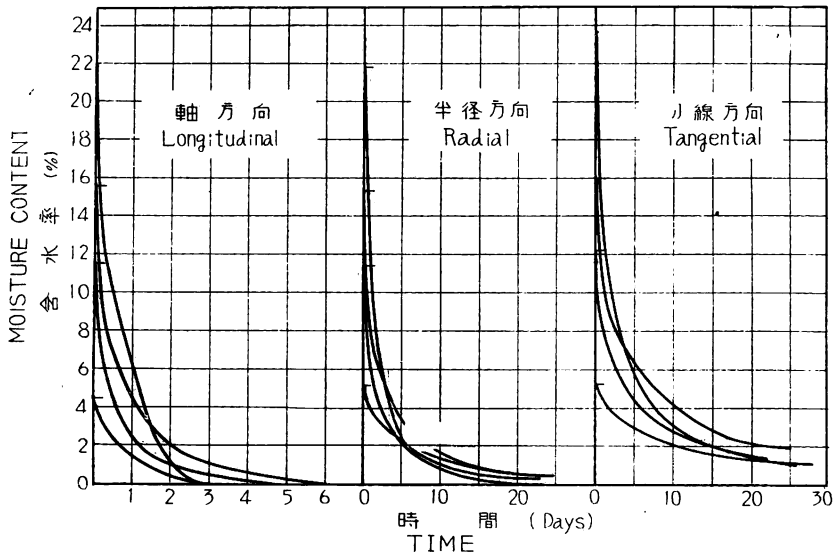


Fig. 10 初期含水率を異にするスギ材の各方向における脱湿速度

Rate of moisture desorption in longitudinal, radial, and tangential directions of Sugi-wood having different initial moisture content.

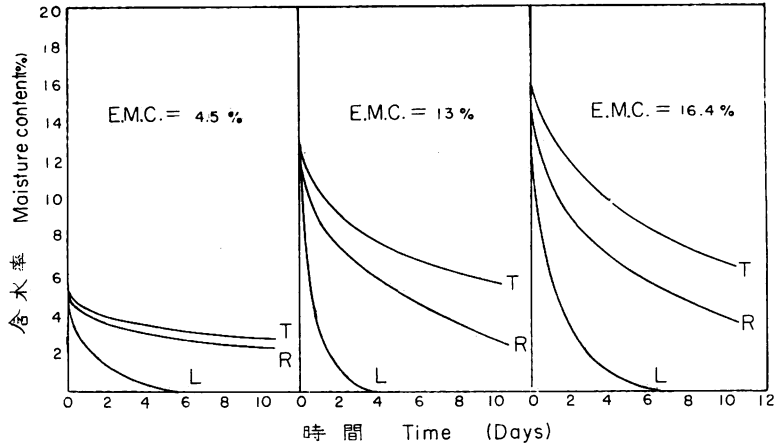


Fig. 11 各方向におけるブナ材の脱湿速度

Rate of moisture desorption of Buna-wood in three structural directions.

線方向がこれにつぐ (Fig. 11), また Fig. 10 から明らかなように, 脱湿速度は初期含水率と密接な関係があり, 初期含水率の高いほど曲線の傾斜が大きい。かつまた, 初期含水率が約20%以上になると, 脱湿速度は非常に大きくなる。Fig. 10 は比較的脱湿速度の大きいスギ材での結果で, 軸方向の拡散距離は約 2cm, 半径, 切線方向のそれはそれぞれ約 1cm である。軸方向では含水率が 0 となるのに 3~5日, 半径, 切線方向では 2%以下となるのに20日以上かかることがわかる。

Fig. 11 は初期含水率が 4.5, 13, 16.4%のブナ材の脱湿速度を示しているが, その速度はいずれの場合にも, 軸, 半径, 切線方向の順となっている。樹種による脱湿速度の相違は吸湿の場合と同じく明らかで (Fig. 12) あるが, 樹種間の差異は方向によっては変わらず, たとえばスギはいずれの方向においても

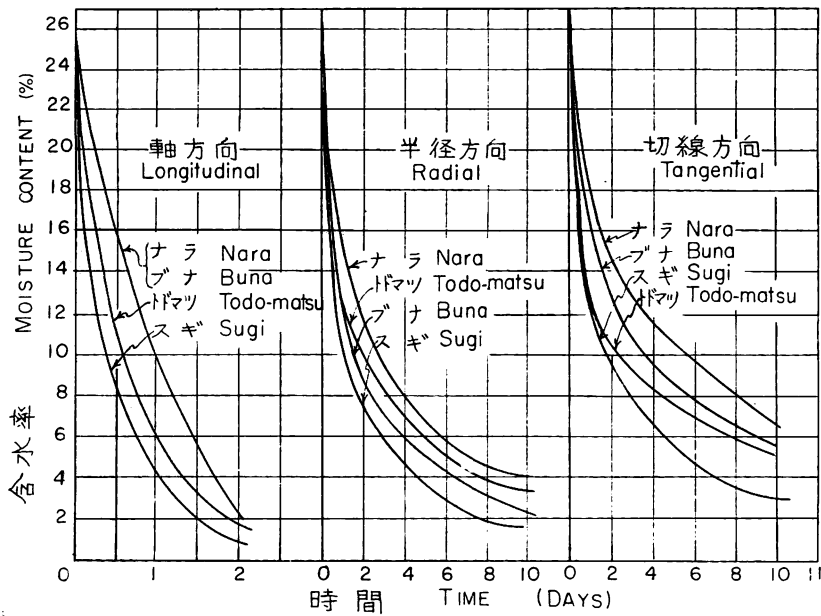


Fig. 12 各方向の脱湿速度の樹種による差異, 平衡含水率24%
Rate of moisture desorption in three structural directions of different wood species having E.M.C. of 24%.

最も大きい脱湿速度を示した。樹種による差異の原因は吸湿の場合と同様、比重ならびに毛細管構造であろう。

最初の含水率あるいは構造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_∞ と時間の関係をみる方が便利である。Fig. 13 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、half-time を図上から求めるのに役にたつ。Fig. 14, 15, 16 は、ナラ材の脱湿速度 M_t/M_∞ と初期含水率との関係を各構造方向別に示した

ものである。すなわち、半径、切線方向では、脱湿速度はおおむね、初期含水率の減少に伴って小となっている。この関係は軸方向ではやや乱れているが、その原因は、軸方向では細胞膜中の拡散の役割が他の方向に比して少なく、もっぱら内腔中の拡散が支配的であるために、わずかな毛細管構造の差異が影響して、低含水率のものが比較的大きい速度を示したものと思われる。Fig. 14~16にはまた、 M_t/M_∞ vs. $t^{1/2}$ の関係をも示してあるが、この関係は $M_t/M_\infty < 1/2$ ではほとんどすべてが直線であり、この場合も見か

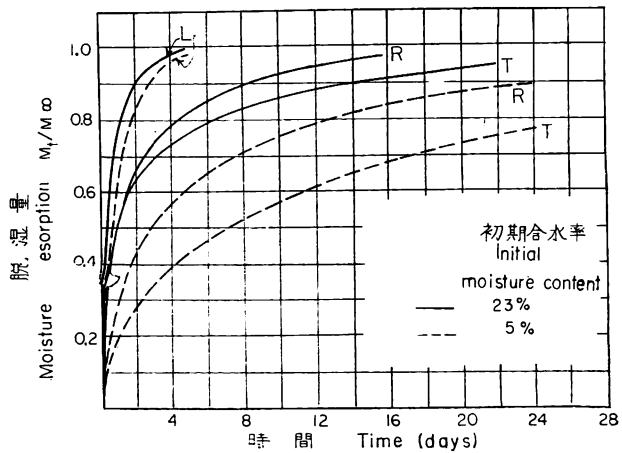


Fig. 13 スギ材の脱湿量 (M_t/M_∞)~時間曲線
Fractional loss of moisture vs. time curves for Sugi-wood.

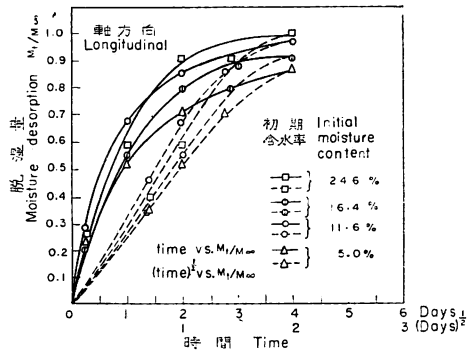


Fig. 14 ナラ材の軸方向における脱湿量 (M_t/M_∞) と時間および時間 $^{1/2}$ の関係曲線

Fractional loss of moisture in longitudinal direction of Nara-wood vs. time or time $^{1/2}$ curves.

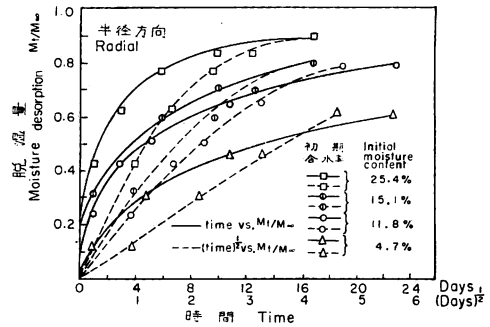


Fig. 15 ナラ材の半径方向における脱湿量 (M_t/M_∞) と時間および時間 $^{1/2}$ の関係曲線

Fractional loss of moisture in radial direction of Nara-wood vs. time or time $^{1/2}$ curves.

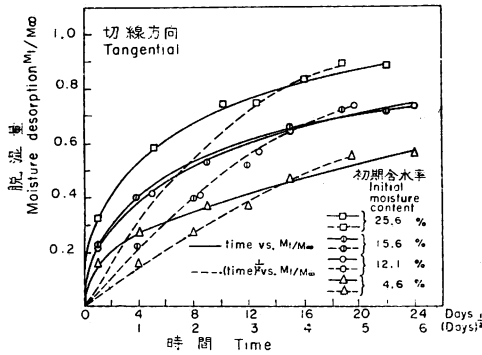


Fig. 16 ナラ材の切線方向における脱湿量 (M_t/M_∞) と時間および時間 $^{1/2}$ の関係曲線

Fractional loss of moisture in tangential direction of Nara-wood vs. time or time $^{1/2}$ curves.

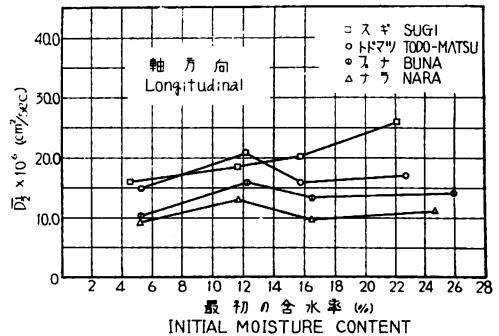


Fig. 17 最初の含水率と軸方向の平均拡散係数との関係

Relationship between initial moisture content and mean diffusion coefficient in the longitudinal direction.

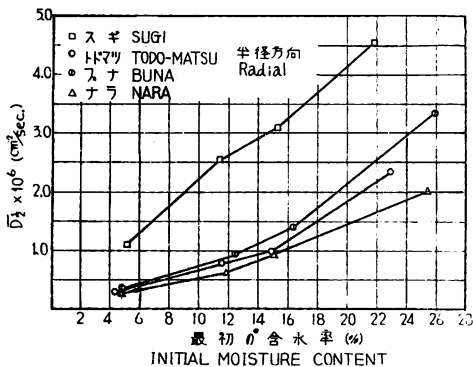


Fig. 18 最初の含水率と半径方向の平均拡散係数との関係

Relationship between initial moisture content and mean diffusion coefficient in the radial direction.

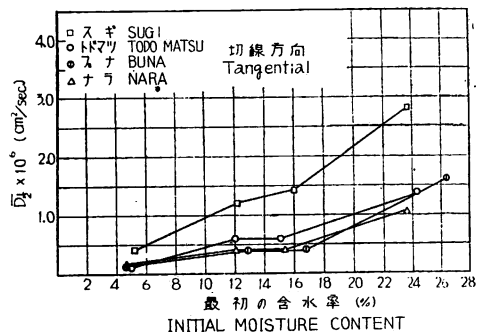


Fig. 19 最初の含水率と切線方向の平均拡散係数との関係

Relation between initial moisture content and mean diffusion coefficient in the tangential direction.

け上(1)式に適合する。

脱湿速度の測定結果から half-time をもとめ、(2)式を用いて平均拡散係数 $\bar{D}_{1/2}$ を計算し、これと初期含水率との関係を各構造方向別に図示したのが Fig. 17, 18, 19である。 $\bar{D}_{1/2}$ と最初の含水率との関係で注目すべき点は、軸方向では $\bar{D}_{1/2}$ が含水率によってそれほど大きな変化をみせないのに反し、水平方向では含水率とともに上昇する。水平方向のこの性質は、吸湿、脱湿拡散係数の相違点として最も顕著なもので、同様な相違がすでに、細胞膜中における水の拡散係数についてもみとめられている⁹⁾。KÜBLER²⁾ が多数の研究者の結果を整理してえた拡散係数と含水率の関係図をみても、軸、半径方向ともに、著者の結果と同様の傾向がみとめられる。

3. 吸湿, 脱湿の比較

素材の平衡含水率は温度ならびに相対湿度によって変化し、温度一定のときに含水率と湿度のえがくS字型曲線は、吸湿過程と脱湿過程と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。吸湿ならびに脱湿過程によってもたらされる最後の平衡含水率にこのような差異があるとすれば、吸湿および脱湿の速度そのものにも差異があるのではなかろうか。

Fig. 20 はブナ材の半径方向における吸・脱湿速度曲線を示している。また Fig. 21, 22 はトドマツ材の含水率0~4.5%間および0~23%間における各方向の吸・脱湿曲線の比較を示している。これらの図からうかがわれることは、低含水率の場合には一般に吸湿、脱湿の速度には著しい差がみとめられないが、高い含水率では、両者の間に差が生じ、一般に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、 Mt/M_{∞} が0.7~0.8になると速度は急速に低下する。

スギ、トドマツ、ナラ、ブナの4材種について測定された各構造方向別の吸・脱湿速度から half-time

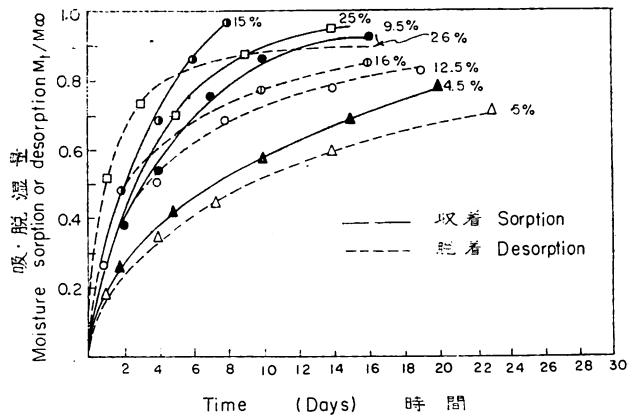


Fig. 20 ブナ材の吸湿, 脱湿曲線の比較 曲線上の数字は平衡含水率(吸湿)または最初の含水率(脱湿)を示す。

Moisture sorption and desorption curves for Buna wood in the radial direction. Figures on the curves show E.M.C. (for sorption) or initial moisture content (for desorption) values.

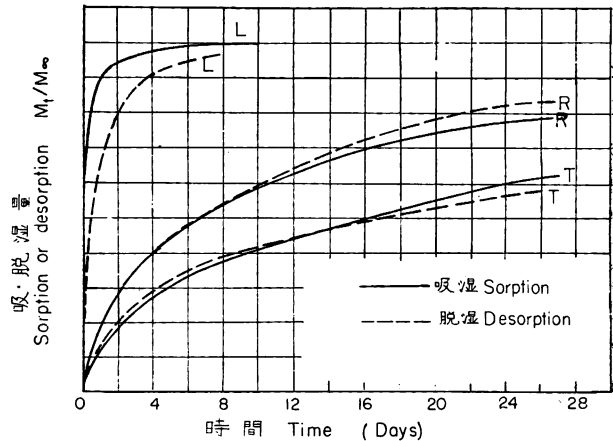


Fig. 21 トドマツ材の各方向における吸湿, 脱湿曲線の比較 L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 切線方向を示す。

平衡または最初の含水率は 4.5%

Moisture sorption and desorption curves for Todo-matsu wood in the longitudinal (L), radial (R) and tangential (T) directions. E.M.C. or initial moisture contents are 4.5%.

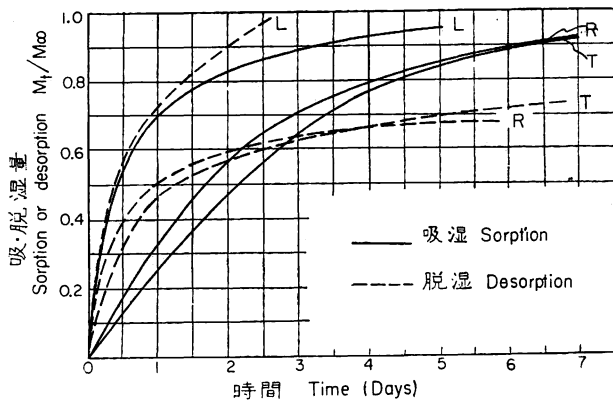


Fig. 22 トドマツ材の各方向における吸湿、脱湿曲線の比較
L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 切線方向を示し, 平衡または最初の含水率はいずれも23%である。

Moisture sorption and desorption curves in longitudinal (L), radial (R) and tangential (T) directions of Todo-matsu wood. E.M.C. or initial moisture contents are 23%.

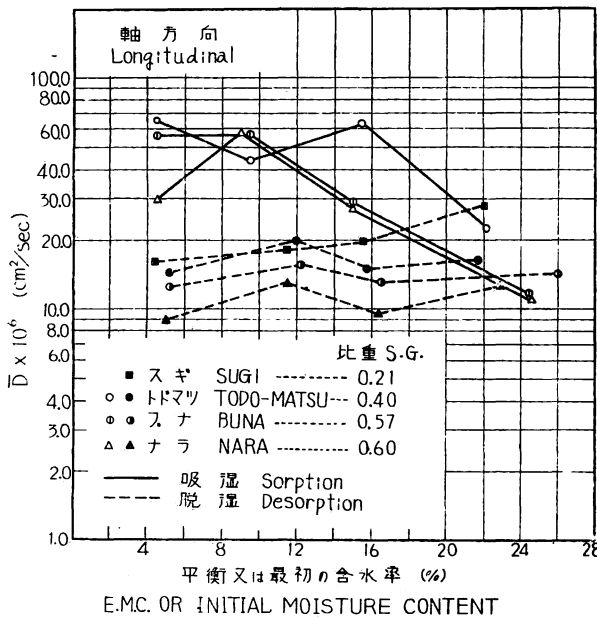


Fig. 23 吸湿または脱湿過程における軸方向の平均拡散係数の対数と含水率との関係

Relation between moisture content and logarithm of mean diffusion coefficient in the longitudinal direction for sorption and desorption processes.

らなりたっていると考えられるからである。前者の拡散は一般の高分子中における低分子物の拡散と同じく、含水率によって拡散係数が著しく変化することが知られている。

Fig. 26, 27はそれぞれ最終平衡含水率が4.5%および22.5%のときの吸湿速度を各方向別に、素材と細

を求め、これを用いて平均拡散係数を計算し、 $\log \bar{D}$ と最終平衡含水率または最初の含水率との関係を図示したものが Fig. 23, 24, 25である。これらの図によれば、軸方向 (Fig. 23) では吸湿の \bar{D} 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 \bar{D} は含水率によって大きな変化がない。かつ、吸湿の方が脱湿の \bar{D} より大である。一方、半径方向では (Fig. 24) 吸湿の \bar{D} と含水率との関係は、含水率15%付近で極大値を示し、この含水率以下では、脱湿の \bar{D} より大きな値を示す。しかるに15%以上の含水率においては、脱湿の \bar{D} の方が大となり脱湿の \bar{D} は全体としてみると含水率によってほぼ直線的に増加する。切線方向においても (Fig. 25), おおむね半径方向と同じような関係がみられる。

4. 素材中ならびに細胞膜中の水分移動速度の比較

著者はさきに、パラフィンで空隙を充填した材の吸湿、脱湿速度から、木材の細胞膜内における水分の拡散について報告したが⁵⁾¹¹⁾、本報で用いた試片はすべて、細胞膜内の拡散に用いた試片と同一材から採取したもので、この両者を比較することにより、繊維飽和点以下の水分の素材内における移動機構を察知しようと試みた。ただし、木材内における吸着水分 (繊維飽和点以下の水分) の移動は、細胞膜内における拡散と、内腔-膜孔系の拡散とから

胞膜とて比較したものである。また、Fig. 28 は初期含水率26%のナラ材の脱湿速度につき同様の比較を示したものであるが、これらの図にみられるように、細胞膜の吸・脱湿速度は素材のそれに比べて著しく小さい。興味のあることは、速度の大小の順が軸、半径、切線である点が素材と細胞膜とで一致していることである。一般に軸方向では、細胞膜による吸湿は素材に比べて著しく小さく、素材の吸・脱湿速度を考えると、場合によっては細胞膜の役割を無視することも可能であるかもしれない。他方、半径、切線方向では両者の差はそれほど大きくはなく、細胞膜の役割を無視することはできない。

すでにいく度かのべたように、木材中の繊維飽和点以下の水分の移動が、細胞膜中の拡散と内腔—膜孔系における気相の拡散とからなるものとすれば、木材中における水分の平均拡散係数 \bar{D} と含水率との関係として、いかなる解析が可能であろうか。まず、内腔—膜孔系の拡散は空気—水系の拡散で、この場合の拡散係数は湿度によっては変化するが、水の濃度による変化は少ないことが知られている。これに反して、細胞膜中の水の拡散係数は濃度によって著しく変化し、濃度の増大とともに係数もまた著しく増加する。ただし吸湿の場合にはある含水率以上になるとほぼ一定の値となり、また脱湿の場合は濃度の増大に伴って高含水率まで係数が増加しつづける性質が知られている。これらに加えて、もう一つ考慮せねばならないのは、先にも触

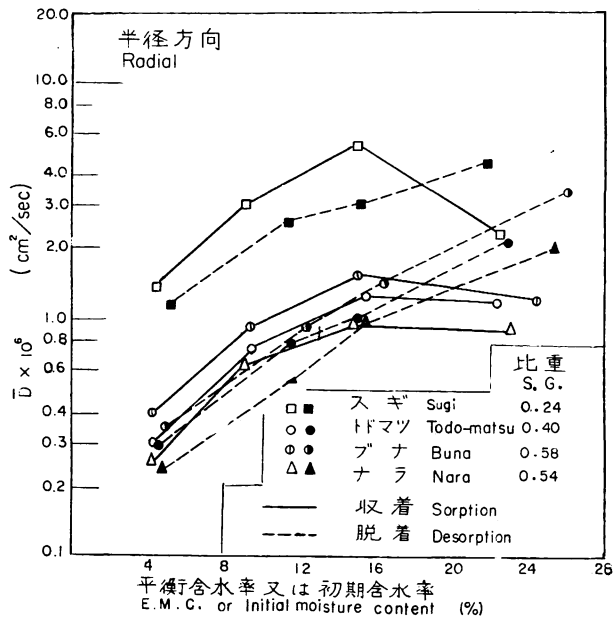


Fig. 24 吸湿または脱湿過程における半径方向の平均拡散係数の対数と含水率との関係

Relation between moisture content and logarithm of mean diffusion coefficient in the radial direction for sorption and desorption processes.

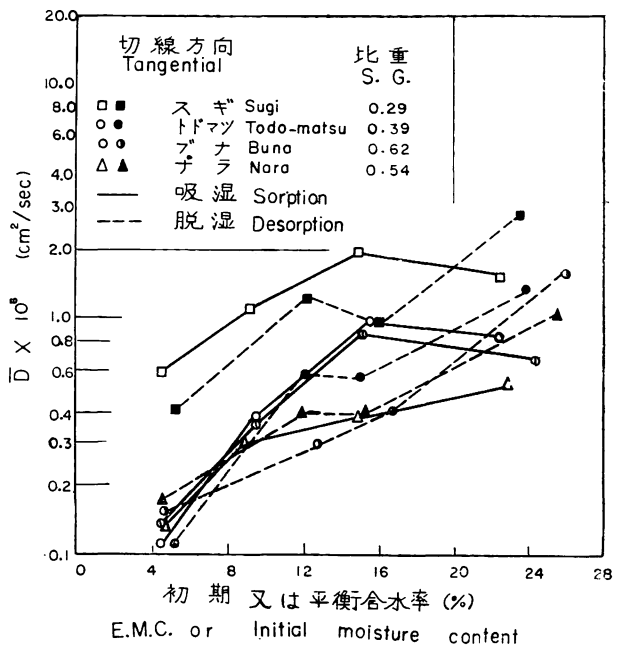


Fig. 25 吸湿または脱湿過程における切線方向の平均拡散係数の対数と含水率との関係

Relation between moisture content and logarithm of mean diffusion coefficient in the tangential direction for sorption and desorption processes.

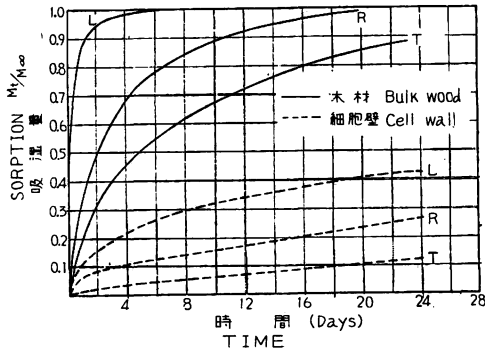


Fig. 26 木材と細胞膜の吸湿曲線の比較 (スギ)
平衡含水率はいずれも 4.5%, L, R, T
はそれぞれ軸, 半径, 切線方向を示す。

Moisture sorption curves in the longitudinal (L), radial (R) and tangential (T) directions for bulk wood and cell wall of Sugi. E.M.C. was 4.5%.

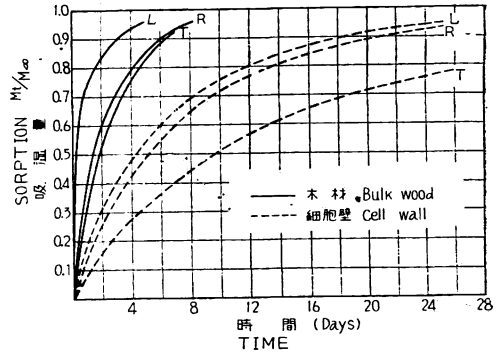


Fig. 27 木材と細胞膜の吸湿曲線の比較 (スギ)
平衡含水率はいずれも 22.5%, L, R, T
はそれぞれ軸, 半径, 切線方向を示す。

Moisture sorption curves in the longitudinal (L), radial (R) and tangential (T) directions for bulk wood and cell wall of Sugi. E.M.C. was 22.5%.

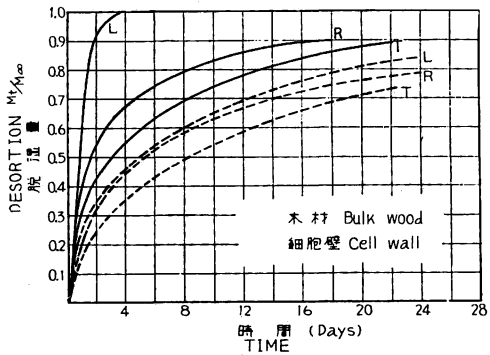


Fig. 28 木材と細胞膜の脱湿曲線の比較 (ナラ)
最初の含水率は 23~26%, L, R, T は
それぞれ軸, 半径, 切線方向を示す。

Moisture desorption curves in the longitudinal (L), radial (R) and tangential (T) directions for bulk wood and cell wall of Nara. Initial moisture contents were 23 to 26%.

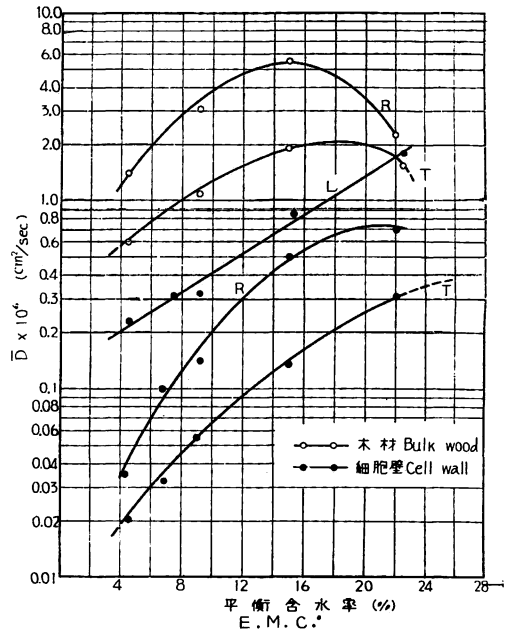


Fig. 29 木材ならびに細胞膜中における吸湿の平均拡散係数の対数と平衡含水率との関係 (スギ)

Relation between E.M.C. and logarithm of mean diffusion coefficient of moisture sorption in bulk wood and cell wall of Sugi.

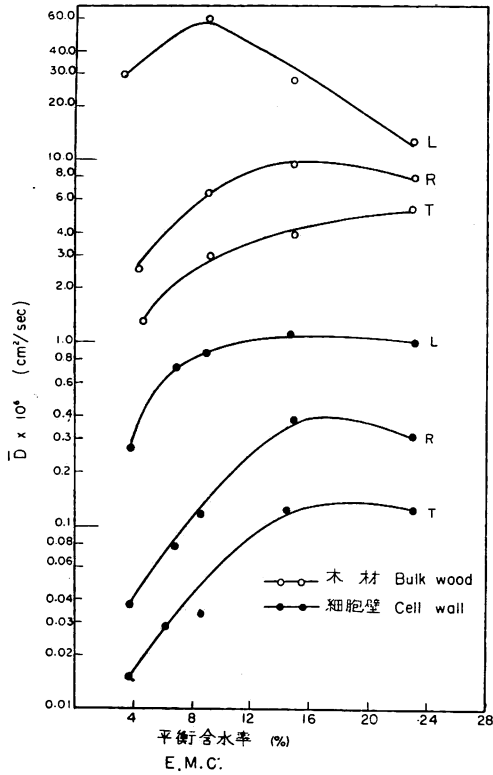


Fig. 30 木材ならびに細胞膜中における吸湿の平均拡散係数の対数と平衡含水率との関係 (ナラ)

Relation between E.M.C. and logarithm of mean diffusion coefficient of moisture sorption in bulk wood and cell wall of Nara.

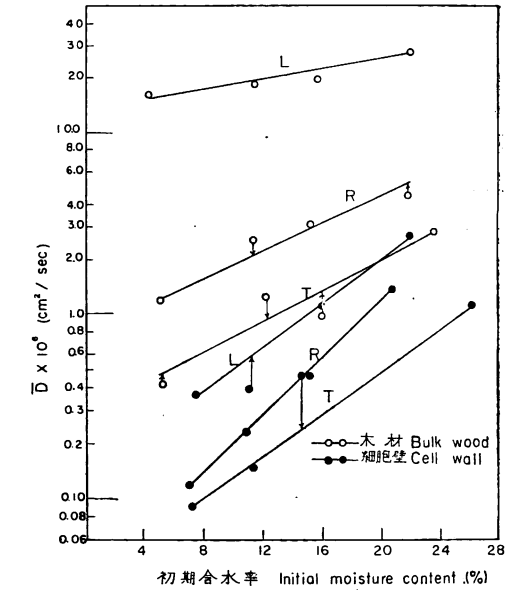


Fig. 31 木材ならびに細胞膜中における脱湿の平均拡散係数の対数と最初の含水率との関係 (スギ)

Relation between initial moisture content and logarithm of mean diffusion coefficient of moisture desorption in bulk wood and cell wall of sugi.

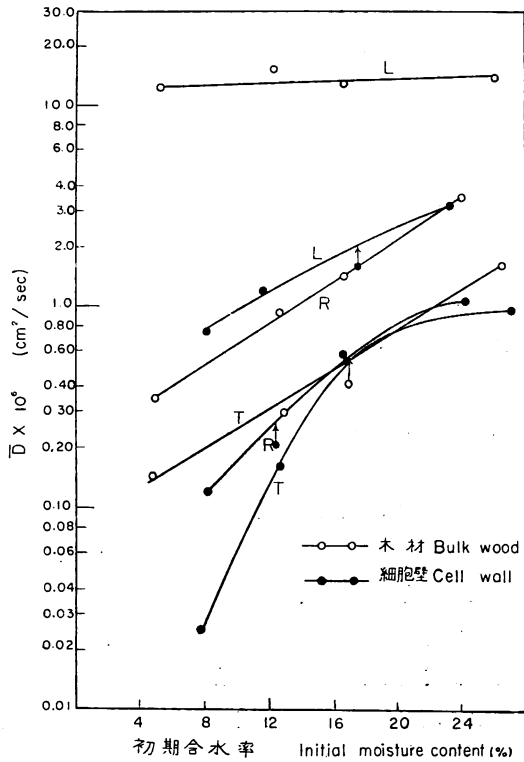


Fig. 32 木材ならびに細胞膜中における脱湿の平均拡散係数の対数と最初の含水率との関係 (ブナ)

Relation between initial moisture content and logarithm of mean diffusion coefficient of desorption in bulk wood and cell wall of Buna.

れた毛管凝縮の影響である。これは高含水率においては、内腔—膜孔系の拡散を阻害するものと考えられる。

以上の諸点を考慮しつつ、Fig. 29, 30 の吸湿の平均拡散係数と含水率の関係をみると、半径、切線方向の曲線では、低含水率域における曲線の傾斜は細胞膜の方が大きく、素材の場合には含水率の増加が拡散係数におよぼす影響は小さい。これは空気中の拡散を含む素材の場合には当然のことと思われる。Fig. 30はナラ材での結果で、素材の軸方向の拡散係数が含水率9%付近で極大値を示し、ついで降下しているが、その原因が何に起因するか今のところ不明である。

上記の曲線の傾斜の相違は、脱湿の場合には一層顕著である (Fig. 31, 32)。

IV 考 察

1. 拡散係数について

物理学あるいは物理化学において定義されている拡散とは、ある系の成分が熱によって random な分子運動をおこなう結果、ある場所から他の場所へ移動する過程のことをいう。この場合その移動速度は拡散物質の濃度傾斜に比例するものと考えられる。拡散の基本方程式であるいわゆる FICK の第一法則はこれらの点を数式的に表わしたものである。この式の中で出てくる比例常数が拡散係数で、これは、拡散成分の移動方向に直角なある面を考えた場合、その断面の単位面積を単位時間内に、単位の濃度傾斜の存在下に通過する成分の重量と定義される。拡散の場合、濃度は単位容積中の成分の重量 (g/cc) として表わされるので、拡散係数の dimension は周知のように cm^2/sec となるわけである。一般に、気体—気体系、溶質—溶媒系などでは、拡散係数は上記の定義どおりに、測定ならびに表現することが可能である。これらの系では係数は通常温度によっては著しく変化するが、温度一定の場合にはほぼ一定の値となり、測定上の数式的取扱いは比較的簡単である。他方、高分子物質においては、拡散物質が低分子の場合といえども、拡散係数は温度はもとより、濃度、時間、履歴、内部応力など種々の因子によって左右されることが知られており、最近すぐれた業績があらわれつつある。

木材中における繊維飽和点以下の水分の移動をすべて拡散現象であるとみなすことは間違っているとは考えられない。木材の吸湿、乾燥速度を拡散係数をもって表わそうと試みた多数の研究者の意図は誤りではない。しかし木材中における水の拡散は、空気—水蒸気系や、無機塩の水溶液などの分子的に homogeneous な系の拡散とは異なって、生物学的な組織構造をもつ固体有機高分子中における拡散であるから拡散基本方程式の用い方、初期ならびに境界条件のとり方、拡散係数の解釈などに特別な注意を払う必要がある。従来からの多くの研究者のデータを比較参照するには、これらの点を十分考慮に入れねばならない。

木材中の水の拡散を本質的によりよく理解するためには、少なくとも次の3つの事項を理解する必要があるように思われる。第1は、木材の毛細管構造である。第2は水分の移動が毛細管を満たしている空気中での拡散と、木材質高分子中での拡散とからなっており、前者は水蒸気—空気という気相での拡散であるのに対し、後者は水—高分子という特質をもっていること。第3は、木材質内の水の拡散は一般高分子中の物質の拡散と同様に、拡散係数の濃度依存性が強いということである。

さて、上記の第2の細胞膜と内腔とを区別して拡散を研究した人は、HAWLEY を初めとして幾人かの人々があるが、特にこれに毛細管構造のデータを適用して、木材中の水の拡散係数を理論的に解析したの

は STAMM である。同氏の理論式は1946年に初めて提出されたが²⁾、最近同氏¹⁵⁾は、木材中に3種類の拡散通路を考えて、これを基礎にさきの式を改訂した (Fig. 33)。この図のうち、I型は内腔—細胞膜、II型

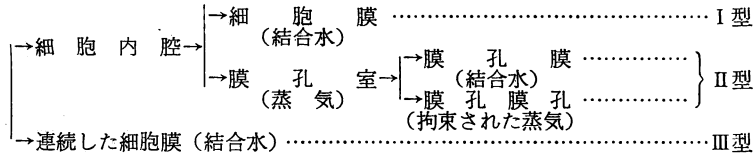


Fig. 33 3種の拡散路を示す図 (STAMM による)

は内腔—膜孔、III型は連続した細胞膜を通る拡散に相当する。STAMM は上図の配列を電流の直列、並列と同様に考えて拡散係数の式を導いたが、この考え方は木材中の拡散を理解するための手段としてはきわめてすぐれた合理的なものである。すなわち、Fig. 33 の各項目をそれぞれの樹種ならびに条件について実験的あるいは理論的に求めることができれば、拡散の機構は完全に解明されることが期待できる。各項目の数値を実際に求めることは実験的な制約もあるので、果たして満足すべき値がえられるかどうかは何ともいえないが、III型についてはすでに STAMM ならびに著者によって実測が行なわれている。また、II型のうち、細胞内腔—膜孔腔—膜孔膜孔を通るものは、TARKOW ら¹⁶⁾により CO₂ を用いて測定されている。I型を直接測定することは、おそらく最も困難であろう。これを克服する一つの方法は、木材の毛細管構造のデータを用いることで、すでに STAMM によって実行され、ある程度の成功をおさめている。しかし前にものべたように、気相の拡散では、水蒸気の拡散係数とその濃度によってほとんど変化がないので、取扱いが比較的簡単であるが、他方、細胞膜中の水、すなわち結合水の拡散を含む場合には、水の拡散係数 D は濃度、時間などに依存するほか、さらに吸湿と脱湿によっても相違し、取扱いが複雑となる。

本来の拡散係数は、前にのべたように、次式によって定義される。

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (4)$$

F は拡散物質の移動速度 ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{sec}$)、 C は濃度 (g/cm^3)、 x は距離 (cm) である。木材中の拡散を数式的に扱う場合には上式をそのまま用いることもあるが、形式のみを借用して、内容は全然異なることも往々ある。すなわち、すでにのべたように、木材中の水の拡散は、空気中における気相の拡散と、高分子中における拡散との総合で、ある場合には前者の方が支配的であるために、木材中における水蒸気の濃度 (単位容積の空気中における水蒸気の重量) 差、すなわち湿度差が水分の移動速度を決定し、 $\partial C/\partial x$ に水蒸気の濃度傾斜⁹⁾あるいは湿度傾斜を用いることがある。また C の代わりに蒸気圧 (g/cm^2) が用いられたこともある。他方実験上からは、 $\partial C/\partial x$ に木材中の含水率傾斜を用いることも便利なので、これで表わされた拡散係数もしばしば見受ける。これらは相互に換算が可能ではあるが、多くの研究者の結果を理解し、比較するうえにはなほだ不便を生じている¹⁷⁾。

$\partial C/\partial x$ の C のとり方には上にのべたようにいろいろの方法があるが、要するに木材中においては、水が空気中と、木材質高分子中という2種類の全く異なった相を拡散するために、これを数式的に一つの拡散係数として表わすことに問題が生ずることになるのである。すなわち、ある定義の下に求められた拡散係数の物理的意義を理解することはしばしばきわめて困難となり、したがって、樹種、材の比重、温度、環境条件などの差異による物理的条件の変化のために、求められた拡散係数がどのように変わるかを推測

することができなくなる。

拡散係数は一般には定常状態で求めた値と、非定常状態で求めた値とが同一であるべきであるが、木材の場合には、同一条件の下にこの両者を比較したデータがなく、双方が同じ値を与えると断定することはできない。定常状態下における木材中の湿気的水分の拡散を物理的に理解することは困難ではないが、非定常状態下のそれを理解することはほとんど不可能である。

本研究においては、これらの困難と不合理さを認めつつもなお、結合水の拡散の場合と同一の scale を用いて拡散係数を求め、両者の比較を便にした。さらに、Fig. 33の模式図を基礎として、木材中の水の拡散係数を計算によって求める可能性が考えられるが、この場合木材中の拡散係数ならびに細胞膜中の拡散係数は同じ scale で測られたものでなくてはならない。これに関しては別の機会に報告する予定である。

2. 平均拡散係数の含水率による変化 (高分子の構造と拡散係数)

高分子中において水、その他の低分子物質の拡散が行なわれる場合には、拡散係数は一般に一定ではなく、濃度に伴って変化することが多くの物質について知られており、かつ、ある濃度範囲では $\log \bar{D}$, $\log D$ または $\log \mathcal{D}$ と濃度との間に直線関係の存在することが多い^{19)~22)}。換言すれば拡散係数は濃度が増加すると急激に増加する。高分子物質中における拡散の理論的な研究は現在なお初期の段階にあるといわねばならないが、最近、藤田²³⁾は free volume theory に基づいて次式を導いた。

$$\ln (\mathcal{D}_T/\mathcal{D}_0) = \beta' B d v_1 / \{ [f(0, T)]^2 + f(0, T) \beta' v_1 \} \dots \dots \dots (5)$$

上式中 \mathcal{D}_T は熱力学的拡散係数、 \mathcal{D}_0 は濃度0のときの \mathcal{D} の値、 β' は free volume の増加に対する低分子拡散物質の寄与を表わすパラメーター、 Bd は高分子+低分子系に特有の恒数、 v_1 は低分子拡散剤の占める容積率、 $f(0, T)$ 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 \mathcal{D}_T が一定温度の下で濃度に依存することを示していることになる。

(5) 式を変形すると、

$$\frac{1}{\ln (\mathcal{D}_T/\mathcal{D}_0)} = \frac{f(0, T)}{Bd} + \frac{[f(0, T)]^2}{Bd \beta'} \frac{1}{v_1} \dots \dots \dots (6)$$

となり、 $1/\ln (\mathcal{D}_T/\mathcal{D}_0)$ と $1/v_1$ は直線関係になければならぬことになる。この関係を図示したとき、 $1/v_1 = 0$ における $1/\ln (\mathcal{D}_T/\mathcal{D}_0)$ の値が $f(0, T)/Bd$ であるが、この値は理論的予測からも、実験的数値からも非常に小さく0に近いことが知られている²³⁾。そこでもし、 $f(0, T)/Bd \div 0$ とすれば、 $v_1 < 1$ であるから(6)式は、

$$\ln (\mathcal{D}_T/\mathcal{D}_0) = \frac{Bd \beta'}{[f(0, T)]^2} v_1 \dots \dots \dots (7)$$

となり、 $\log \mathcal{D}$ は v_1 と直線関係になければならぬこととなる。事実この関係は多くの高分子+溶媒系で認められている。

$f(0, T)/Bd$ のうち $f(0, T)$ が小さい値をとるであろうことは容易に予想されるところで、WILLIAMS, LANDEL and FERRY²⁶⁾ が $f(0, Tg)$ (Tg は2次転位温度) の普遍的値として報告した数値は0.025である。木材の Tg の正確な値はまだ実測されていないが、GORING²⁴⁾ が接着力から仮定的に求めた2次転位点(軟化点)は spruce および birch 材では含水率0の場合にそれぞれ255° および320°C で、繊維飽和点では90° および75°C であった。したがって、木材の常温付近における $f(0, T)$ は0.025よりさらに小さくなることが予想される。 Bd の値は藤田²³⁾によると、およそ0.5~0.8という値をとるといわれる。

Fig. 34は(6)式の Q_T の代わりに D_A^B から求めた 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認められる。この図は細胞膜の吸湿拡散における $\log D_A^B \sim C$ 曲線から求めたものである。木材質中の水の拡散係数が含水率とともに増加する原因は、一般高分子のそれと同じと考えられる。前記の free volume theory によれば、木材質+水系においても含水率の増加とともに free volume が増加する。

木材質+水系における吸湿拡散係数は、また木材質の膨潤速度と密接な関連がある。なぜならば膨潤は水分子の付加による容積の増大を示すものだからである。水の拡散係数ないしは木材質の膨潤速度に影響する木材質高分子の挙動として考えられるものは、

1. 高分子セグメント (segment) のミクロブラウン運動
2. 一定条件下におけるセグメントの動きやすさ
3. 単位時間内において free volume または hole の生成する確率
4. 膨潤に要する仕事のエネルギー

などである。

以上の因子を考慮して拡散速度または膨潤速度と含水率との関係を考えてみる。

最初木材質が水を含まない状態にあるときには、木材質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は、それぞれ相互に副原子価 (主として水素結合) によってゆるい結合状態にあり、一種の安定状態を保っている。しかし一定の温度においては、これら高分子を構成する各セグメントは熱に基づくブラウン運動 (ALFREY²⁵⁾ のいうミクロブラウン運動) を行なっている。このブラウン運動は、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、各セグメントに他の分子あるいはセグメントが隣接するために、セグメントの運動は大いに抑制される。これには各セグメント間の水素結合、セグメント自身の回転性、セグメントまたはその集合体の質量などが関係する。したがってこの状態では、外部より水分子が侵入するのに必要なholeのできる機会のごく少ないといえることができる。しかし一度侵入した水分子はセグメントのブラウン運動に伴って随所のできる hole へしだいに移動してゆき、いわゆる吸湿に伴う水分拡散を起こすのである。この場合いわゆる吸湿熱が発生するが、これは水分子と木材質との間に生成する水素結合に起因する。

木材質への水の侵入は主として非晶部において行なわれる。水の濃度が増加するにつれて、一定の温度の下においては、セグメントの動きはしだいに容易になると考えられる。なぜならば、水が潤滑油の

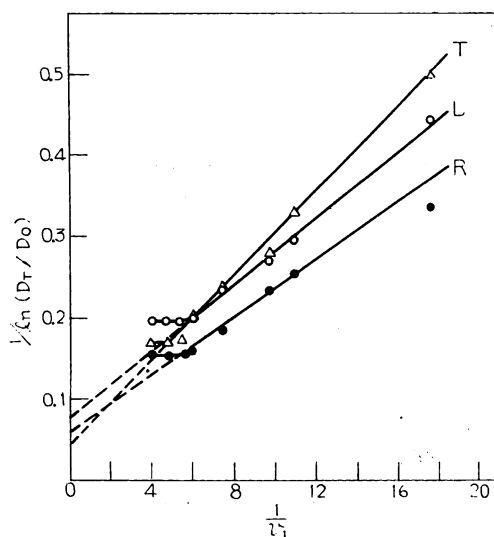


Fig. 34 $1/\ln(D_T/D_0)$ と $1/v_1$ の関係
Relationship between $1/\ln(D_T/D_0)$ and $1/v_1$

作用をするからである。セグメントの動きによる hole の生成の確率が増すと吸湿の拡散速度も増加するわけである。膨潤過程においては、セグメントの動きは平均して容積拡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って、全体としての容積拡大は停止するにいたる。しかし微視的にはセグメントや水分子のブラウン運動は可能であるから、収着水相互の移動は可能である。

さて次に脱湿過程における拡散係数と含水率との関係はいかに解釈されるべきであろうか。木材質の吸湿と脱湿過程における拡散係数と含水率関係の相違点は、高含水率において脱湿の拡散係数が吸湿に比して高いことである。熱力学的にみれば吸湿は発熱、脱湿は吸熱過程であるから、この点からすれば吸湿の拡散係数は脱湿のそれより大きくなることが予想される。ところが今、高分子セグメントの動きによってできた hole を水分子が充塞する速さと、水分子の移動によって生じた hole をセグメントが埋める速さを比べると、前者の方が当然速いように思われる。したがって、全体の容積増加を伴う吸湿の場合には、その速度を決定するものはセグメントの動きである。他方脱湿過程においては、水の蒸発、移動によって生じた hole はセグメントの移動によって埋められる前に、他の場所の水がそこへ移動して埋めてしまう確率が高いと考えられる。換言すれば、吸湿過程においては、セグメントの移動速度が水の拡散速度に対して支配的に働き、脱湿過程においては、水分子の移動そのものが拡散速度を支配する。細胞膜中の水の脱湿拡散係数の最大値(含水率約25%でえられた値)は大約水の自己拡散係数の1/2という値がえられており¹⁾、上記の考え方を支持している。

さて本報においてのべたように、素材においても拡散係数は含水率とともに増大し、特に高含水率の場合には、脱湿の方が吸湿より大きな値を示した。このことは細胞膜中の水の拡散が素材の吸湿、脱湿速度に寄与していることを示すものであって、その影響は特に、切線、半径両方向において顕著に現われる。

文 献

- 1) 亀井 三郎・塩見 四郎：工化，40，pp. 565~570 (1937)；Ibid，40，pp. 710~722 (1937)；BATEMAN, E., J.H. HOFE and A.J. STAMM：Ind. Eng. Chem., 31, pp. 1150~1154 (1939)；VOIGT, H., O. KRISCHER and H. SCHAUSS：Holz als Roh- u. werk., 3, pp. 305~321 (1940)
- 2) BUCKMAN, S.J. and L.W. REES：Univ. Minn. Agr. Exp. Sta., Techn. Bull., No. 108 (1935)；BURR, H.K. and A.J. STAMM：J. Phys. Chem., 51, 240 (1947)；HAWLEY, L.F.：U.S. Dept. Agr. Techn. Bull. No 248 (1931)；KÜBLER, H.：Holz als Roh- u. Werk., 15 pp. 453~468 (1957)；小倉武夫：林試研報，42，pp. 11~26，(1949)，45，pp. 55~69 (1950)，51，pp. 77~83 (1951)，54，pp. 165~171 (1952)，木材誌，3，pp. 51~56 (1957)；SKAAR, C.：J. For. Prod. Res. Soc., 4, pp. 403~410 (1954)，8, pp. 352~357 (1958)；STAMM, A.J.：U.S. Dept. Agr. Techn. Bull., No. 929, 80 pp. (1946)
- 3) PIDGEON, L.M. and O. MAASS：Can J. Res., 2, pp. 318~320 (1930).
- 4) STAMM, A.J.：For. Prod. J., 9, pp. 27~32 (1959).
- 5) 横田 徳郎：木材誌，5，pp. 143~149 (1959)
- 6) MARTLEY, L.F.：Dept. Sci. Ind. Res., For. Prod. Res. Techn. Paper. 2, 22 pp. (1926)
- 7) PFALZNER, P.M.：Can.J. Res. A. 28, pp. 389~410 (1950).
- 8) 鈴木 寧・青山 経雄：東大演習林報，46，pp. 211~223 (1954).
- 9) 佐道 健：木材誌，6，pp. 45~48，pp. 210~213 (1960).
- 10) ZIEGLER, R.R.：Tappi, 43, pp. 913~918 (1960).

- 11) 横田 徳郎: 木材誌, 8, pp. 192~197 (1962).
- 12) CRANK, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford at the Clarendon Press, 347 pp. (1956).
- 13) STAMM, A.J.: U.S.D.A., For. Prod. Lab., No.R1075 (1935).
- 14) HAYES, M.J. and G.S. PARK: Trans. Far. Soc., 51, pp. 1134~1142 (1955).
- 15) STAMM, A.J. and R.M. NELSON, Jr.: For. Prod. J. 11, pp. 536~543 (1961).
- 16) TARKOW, H. and A.J. STAMM: For. Prod. J., 10, pp. 247~250 (1960).
- 17) 2) の KÜBLER (1957) 参照
- 18) KOKES, R.J., F.A. LONG and J.L. HOARD: J. Chem. Phys., 20, pp. 1711~1716 (1952);
KOKES, R.J. and F.A. LONG: J. Am. Chem. Soc., 75, pp. 6142~6146 (1953).
- 19) RICHMAN, D. and F.A. LONG: J. Am. Chem. Soc., 82, pp. 509~519 (1960).
- 20) PARK, G.S.: Trans. Far. Soc., 47, pp. 1007~1013 (1951).
- 21) PRAGER, S. and F.A. LONG: J. Am. Chem. Soc., 73, pp. 4072~4075 (1951).
- 22) VANDERKOOI, W.N., M.W. LONG and R.A. MOCK: J. Poly. Sci., 56, pp. 57~68 (1962).
- 23) FUJITA, H., A. KISHIMOTO and K. MATSUMOTO: Trans. Far. Soc., 56, pp. 424~437 (1960).
- 24) GORING, D.A.I.: "Wood Chemistry", Proceedings of the Wood Chemistry Symposium, International Union of Pure and Applied Chemistry Section, Pulp and Paper Division, Butterworths, London, pp. 246~251 (1962).
- 25) ALFREY, T., Jr.: Mechanical Behavior of High Polymers, Interscience Publishers, New York, 581 pp. (1948).
- 26) WILLIAMS, M.L., R.F. LANDEL and J.D. FERRY: J. Am. Chem. Soc., 77, pp. 3701~3707 (1955).

The Rate of Moisture Sorption and Desorption of Wood.

Tokuo YOKOTA and Kimiko GOTÔ

(Résumé)

Mean diffusion coefficients of moisture sorption and desorption processes of wood were evaluated from half-time measurements for Sugi (*Cryptomeria japonica* D. DON), Todo-matsu (*Abies Mayriana* MIYABE et KUDO), Buna (*Fagus crenata* BLUME) and Nara (*Quercus crispula* BLUME) in three structural directions at 40°C. The basic equation is

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (1)$$

and the mean diffusion coefficients were calculated from

$$\bar{D}_{1/2} = 0.049 / (t/4l^2)_{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

where C , x and t are defined as weight (g) of moisture per unit basic volume (cc) of wood, length (cm) which contains basic volume* of wood per unit area, and ordinary time scale (sec.) respectively. $\bar{D}_{1/2}$ and l are mean diffusion coefficients from half-time measurement and length of diffusion (thickness of the dry specimen). $(t/4l^2)_{1/2}$ is the value of $t/4l^2$ at half-time (value of t at $Mt/M_\infty = 1/2$). Diffusion coefficients were also calculated from the initial rate of sorption and using the following equations:

$$\bar{D}_I = \frac{\pi}{4} R^2 \dots \dots \dots (3)$$

$$R = d(Mt/M_{\infty})/d(t/t^2)^{1/2} \dots \dots \dots (4)$$

where \bar{D}_I is the diffusion coefficient evaluated from the initial rate of sorption and desorption, Mt and M_{∞} are the amount of moisture sorbed or desorbed at time t and at infinite time.

The sorption was carried out over saturated solutions of $MgCl_2$, $NaCl$ and KBr , and pure water, and the desorption over P_2O_5 .

Effects of structural directions, equilibrium moisture contents and wood species on the rate of moisture sorption and desorption curves (Mt vs. $t^{1/2}$ or t , Mt/M_{∞} vs. t or $t^{1/2}$), are shown in Figs. 1 to 6, 10 to 16. The mean diffusion coefficients $\bar{D}_{1/2}$ or \bar{D}_I calculated from equations (2) and (3) are shown in Tables 1 and 2, and Figs. 7 to 9, 17 to 19 show relationship between \bar{D} and moisture content for three structural directions in the sorption and desorption processes. According to these data, \bar{D} in the longitudinal sorption decreases with concentration, but \bar{D} in the desorption does not change appreciably with concentration (Fig. 24). On the other hand, \bar{D} in the radial or tangential directions increases monotonically in the desorption process, but \bar{D} in the sorption process shows a maximum (Figs. 24, 25). Difference observed in the rate of sorption or desorption with wood species should be attributed not only to the difference in the specific gravity but also to some structural properties (e.g. effective area of the pit membrane pore).

Comparisons were also made on the sorption or desorption curves of bulk wood and cell wall of wood (Figs. 26 to 28). The changes in \bar{D} with concentration is generally higher in the cell wall diffusion than in the bulk wood diffusion (Figs. 29~32).

Physical meanings of diffusion coefficients obtained by many research workers for bulk wood + moisture system under different scales have been discussed. And also the dependence of D of moisture in the cell wall of wood was analyzed with FUJITA's free volume theory. The larger \bar{D} in the high concentration region of the desorption process than that of sorption process was considered to be due to the limited swelling property of wood, explained by the micro-Brownian movement of polymers which contributes to the hole or free volume formation in the wood substance.

* Basic volume of wood is defined as dry weight of wood divided by density (specific gravity) of the bulk wood.