

非膨潤性液体で満たされた木材中 における溶質の拡散

横 田 徳 郎⁽¹⁾
後 藤 君 子⁽²⁾

I は し が き

木材は細胞の集合よりなる生物的構造体であるが、細胞膜を一括して有機物質と考えると、木材は管状の有機質と、細胞中あるいは細胞間の空隙（内腔、道管、膜孔、樹脂道等）を満たす空気相とからなるとみなすことができる。木材中で物質が拡散するときには、この有機質と空隙とでは、その速度に著しい違いがある。針葉樹材にあっては、その中における物質の拡散係数と、材の組織構造とを結びつける理論式が提出されており⁴⁾¹²⁾、この式を用いて計算したところによると、空隙のみよりなる通路が全体の拡散に対して占める割合は14~20%といわれている。広葉樹材の組織的構造は針葉樹材に比べてはるかに複雑なので、理論式は報告されていないが、道管などによる永久的空隙が存在し、これが大きな役割を演じているものと推察される。本報の目的は、このような永久的空隙よりなる通路の拡散に対する役割を実験的に知ろうとすることにある。

これまでにおいても、Cady and Williams⁷⁾, Burr and Stamm⁶⁾, Christensen and Williams⁸⁾, Behr *et al.*⁵⁾, Narayanamurti and Kumar¹⁰⁾, Luner⁹⁾, Stone and Green¹⁴⁾などのひとびとが、溶媒で充填された木材中における溶質の拡散係数を測定しているが、その溶媒はいずれも膨潤性をもつ水であるために、永久的な空隙（膨潤によって生ずる空隙を一時的空隙とする）中のみの拡散を知るデータとしては不適当である。ただ Behr *et al.*⁵⁾のみは、数種の針葉樹材をベンゼンで充填し、その中におけるナフタリンの拡散を測定している。

著者らは、木材中の永久的空隙のみを通して行なわれる拡散の速度を知るために、非膨潤性液体であるクロロベンゼンで充填された木材中におけるアニリンの拡散速度を測定した。

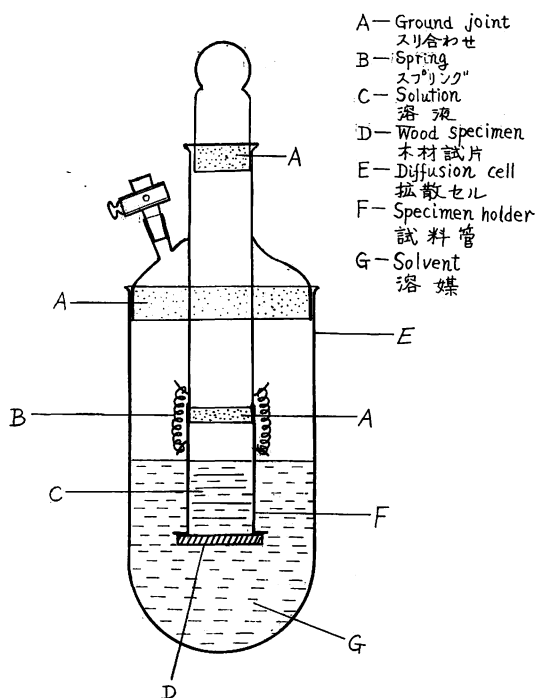
II 実 験 方 法

1. 装 置

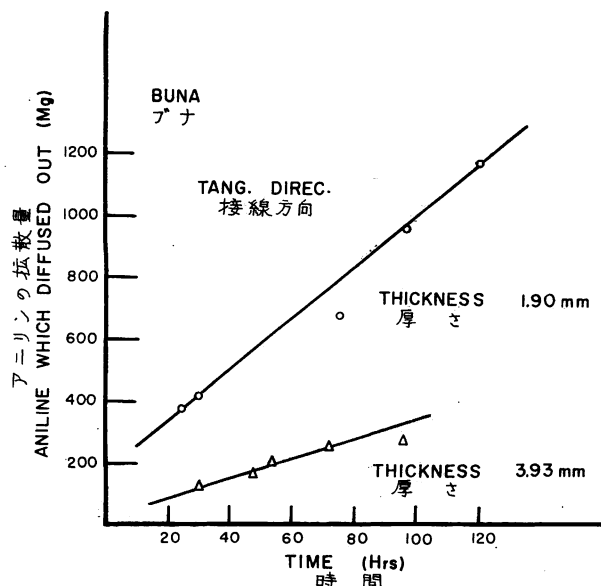
第1図のような拡散装置をガラスで作成した。この装置は試料管をとり付ける蓋と、本体のセルとから成る。試料管の下端はスリ合わせ式に平滑にし、ここに試料を接着する。円板形に調製した木材試料の両面に対し、中心より半径12.5mmの円を描き、これより外部はポリビニルアルコールの水溶液を塗布して被覆し、同時にこの樹脂を接着剤として、試料の木片を試料管に接着する。接着後はデシケーター中で十分に乾燥する。ポリビニルアルコールは実験に用いたクロロベンゼンに不溶で、十分に抵抗性があった。

(1) 林産化学部林産化学第1科長・農学博士

(2) 林産化学部林産化学第1科セルロース研究室



第 1 図 拡散装置
Fig. 1 Diffusion apparatus.



第 2 図 アニリンの拡散量と時間との関係
Fig. 2 Linear relationship between the amount of aniline which diffused through wood specimen and time.

試料管に試料を接着し、ポリビニルアルコールが十分固化した後に、これを真空注入装置中におき、数時間排気後、管の内、外部に濃度既知のアニリンのクロロベンゼン溶液を注入し、一定の高さにいたらしめた後、空気を入れて大気圧下に溶液を十分試料内に浸透させる。その後試料管を純溶媒中に 1 夜放置して試料内に濃度傾斜を生じさせる。

試料管を拡散セル内に手早く取り付け、正確に試料管内の溶液の高さになるまでセル内に純溶媒を入れる。セル内に magnetic stirrer の攪拌子を入れ、セル内の溶媒を攪拌する。適当な時間ごとにセル内の溶媒を一定量取り出し、試料を通じてセル内に拡散してきたアニリンの量を定量する。採取した量と同量の純溶媒を補充し、液面の変化を防ぐ。

溶質に用いたアニリン、溶媒に用いたクロロベンゼンの膨潤比はそれぞれ 4.8 および 5.2 で¹³⁾、いずれも非膨潤性物質とみなすことができる。

セル内に拡散して出てくるアニリンの量と時間の関係が直線となる部分を用いて拡散係数を算出する(第 2 図)。

2. 試料

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don), トドマツ (*Abies mayriana* MIYABE et KUDO), ブナ (*Fagus crenata* BLUME), ナラ (*Quercus crispula* BLUME) の心材を直径約 3 cm, 厚さ約 2~5 mm の円板に調製し、絶乾状態で比重を測定し実験に供した。

3. アニリンの定量法

過塩素酸による一般アミンのマイクロ定量法²⁾ (B法) により、クロロベンゼン中のアニリンを定量した。0.01N 過塩素酸氷酢酸溶液 1cc はアニリン約 0.97mg に相当する。

4. 拡散係数の算出

定常状態下における拡散の式を用いて拡散係数 D を算出した。

$$F = D \frac{4c}{4x}$$

F は試料 1cm^2 当たりにつき 1 秒間にセル内に拡散してくるアニリンの量 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$), $4c$ は試料管内外の濃度差 (g/cm^3) (この場合内外の濃度差は実験開始時の値を用い, 時間の経過により変化しないものとみなした), $4x$ は試料の厚さ (cm) である。測定開始後 6 日を経てもアニリンの拡散が微量で定量できないものは, 拡散係数をかりに 0 として表示してある (第 1 表)。

III 結 果 と 考 察

クロロベンゼンで充填された木材中におけるアニリンの拡散は, 針葉樹材ではもっぱら, 内腔—膜孔—内腔の経路をたどり, 細胞膜や膜孔膜の実質部分は通らないものと考えられる。細胞膜実質中には膨潤によって生ずる 1 時的毛細管は存在せず, かりにクラックや細胞間隙のような空隙が存在したとしても, これがアニリンの拡散量にそれほど大きな影響を与えるとは考えられない。

一般に拡散が行なわれる場合, 媒体が均一であれば, ある物質の拡散係数は拡散する距離にかかわらず一定であるべきである。木材はその組織構造のために, ある程度微視的にみるときは均一物質とはいえない。その不均一さの程度は材種により, 方向により異なるものである。本実験ではできるだけ厚さの影響を小さくするため 0.2cm 以上の試料を用いた。厚さの影響をしらべた結果によると, 第 1 表に見られるように, スギ材の軸方向では, 厚さ約 0.6cm と 0.4cm とでは後者の値は前者のおよそ $1/3$ であった。他方, 半径方向では, 厚さ 0.4cm と 0.2cm とではほとんど差異がみられず, 接線方向では, 厚さ 0.4cm と 0.2cm とを比べると, 後者の方が 2 倍の値を示している。またトドマツの軸方向では, 厚さ 0.4cm と 0.2cm の拡散係数を比べると, 前者が約 2 倍の値をもつ。ナラ材の軸方向について, 厚さ 0.2cm , 0.4cm , 0.6cm の 3 者を比べると, 後の 2 者はほとんど差がなく, 0.2cm のみ約 2 倍の値を示す。拡散係数の個々の測定値の違いが, 個々の試片の組織的な違いに基づくものであるか, 厚さの違いに基づく本質的なものであるかは不明である。

次に, 溶液中における溶質の拡散係数は一般にその濃度によって変化するものであるが, 木材中での拡散係数に濃度の違いがどのような影響を与えるかを知るために, アニリン濃度 2N , 1N , 0.5N の 3 種について実験してみた。厚さ約 0.4cm のスギ材の軸方向における拡散係数は, 3 者ともきわめて接近した値で, 濃度の影響は認められなかった。

木材の組織的構造が, その内部における物質の拡散速度に与える影響については, すでにしばしば論ぜられており, 軸方向と半径あるいは接線方向とを比べれば, 拡散速度に著しい差のあることは, 理論的にも実験的にも明らかである。軸方向の拡散を, 半径あるいは接線方向のそれと比べると, 単位長当たりには通過せねばならない細胞膜 (膜孔) の数が圧倒的に少なく, 抵抗が小さいので拡散速度は大である。このことは, 内腔—膜孔—内腔 (針葉樹材) というような通路のみの拡散を扱う本実験の場合には, とくに著しく現われるはずである。事実第 1 表のデータに見られるように, 各材種とも, 軸方向の拡散係数は他の 2 方向よりも大であった。すなわち, スギ材の軸方向では拡散係数は $3.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$, 半径方向では約 $0.8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$, 接線方向では約 $0.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ であった。トドマツ, ナラでは半径, 接線方向の

第1表 クロロベンゼンで満たされた木材中におけるアニリンの拡散係数(室温)

Table 1. Diffusion coefficient of aniline through woods filled with chlorobenzene at room temperature.

樹 種 Species	比 重 ⁽¹⁾ Specific gravity	厚 さ Thick-ness (cm)	拡 散 方 向 Dire-ction	処 理 Treatment	アニリン 溶液の濃 度 Concent- ration of aniline (N)	拡散係数 Diffusion coefficient ×10 ⁶ (cm ² /sec)	比 ⁽¹³⁾ Ratio
ス ギ Sugi	0.277	0.598	L ⁽²⁾	未 抽 出 ⁽⁵⁾	1.0 ⁽⁶⁾	3.421	0.264
	0.288	0.599	L	未 抽 出	1.0	4.04	0.311
	0.279	0.397	L	未 抽 出	1.0	1.362	0.105
	0.280	0.397	R ⁽³⁾	未 抽 出	1.0	0.816	0.0627
	0.200	0.197	R	未 抽 出	1.0	0.760	0.0584
	0.282	0.375	T ⁽⁴⁾	未 抽 出	1.0	0.289	0.0223
	0.268	0.191	T	未 抽 出	1.0	0.598	0.0460
	0.280	0.192	T	未 抽 出	1.0	0.597	0.0459
	0.296	0.399	L	未 抽 出	0.5	1.401	0.108
	0.284	0.398	L	未 抽 出	2.0	1.375	0.106
ト ド マ ツ Todo-matsu	0.295	0.439	L	未 抽 出	1.0	2.255	0.176
	0.333	0.604	L	未 抽 出	1.0	1.146	0.0881
	0.316	0.596	R	未 抽 出	1.0	0 ⁽⁷⁾	—
	0.444	0.259	R	未 抽 出	1.0	0	—
	0.324	0.576	T	未 抽 出	1.0	0	—
	0.293	0.392	T	未 抽 出	1.0	0	—
	0.339	0.418	L	無 処 理 ⁽⁸⁾	1.0	1.570	0.121
	0.325	0.420	L	超 音 波 ⁽⁹⁾	1.0	1.213	0.0933
	0.327	0.411	L	1min. 超 音 波	1.0	1.028	0.0791
	0.409	0.430	L	2min. 超 音 波	1.0	1.322	0.102
ブ ナ Buna	0.569	0.392	R	抽 出 ⁽¹⁰⁾	1.0	0.561	0.0431
	0.530	0.388	R	未 抽 出	1.0	0.404	0.0311
	0.551	0.397	T	未 抽 出	1.0	0.768	0.0591
	0.506	0.190	T	抽 出	1.0	0.872	0.0670
ナ ラ Nara	0.700	0.203	L	未 抽 出	1.0	3.231	0.249
	0.667	0.408	L	未 抽 出	1.0	5.18	0.397
	0.754	0.600	L	未 抽 出	1.0	6.61	0.508
	0.696	0.579	R	未 抽 出	1.0	0	—
	0.627	0.195	R	未 抽 出	1.0	0	—
	0.696	0.200	T	未 抽 出	1.0	0	—
	0.675	0.389	T	未 抽 出	1.0	0	—
ス ギ Sugi	0.303	0.390	R	含 水 率 ⁽¹¹⁾	1.0	0	—
	0.284	0.390	R	17.7% 含 水 率	1.0	0	—
	0.242	0.195	R	10.5% アルコール ⁽¹²⁾	1.0	0	—
	0.216	0.204	R	抽 出 アルコール	1.0	0.0642	0.00494

注 Note:

- (1) 絶乾重量—絶乾容積基準

Based on dry weight—dry volume.

- (2), (3), (4) L, R, T はそれぞれ軸, 半径, 接線方向を示す。

L, R and T represent longitudinal, radial and tangential direction respectively.

- (5) 未抽出はクロロベンゼンで抽出してないもの。

Not extracted with chlorobenzene.

- (6) 9.3g of aniline in 100ml of chlorobenzene solution.

- (7) 実験開始後6日を経ても、アニリンを定量できないもの。

Aniline could not be determined after 6 days from the beginning of the experiment.

- (8) Untreated with ultrasonic vibration.

- (9) Treated with ultrasonic vibration.

- (10) Extracted with chlorobenzene.

- (11) Moisture content.

- (12) Extracted with ethanol.

- (13) アニリンのクロロベンゼン中における拡散係数を
- $1.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$
- と仮定し、これとの比を示す。

This ratio was obtained by dividing the diffusion coefficient of aniline in wood with that of aniline in chlorobenzene (Assumed as $1.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

拡散速度が非常に遅く、第1表では0として表わしてある。実験の時間を十分に長くすればこの値は0ではなく、ある有限の数値として測定できるはずである。本実験における測定時間より計算すれば、その値は少なくとも $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下となるべきである。そこでかりにナラ材の半径、接線方向の拡散係数を $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とすると、軸方向との比は、0.003~0.0015となる。同じことがトドマツ材についてもいわれるが、方向による拡散速度の比率は材種によって異なるものと思われる。

材の比重が大きいほど、拡散係数は一般に小となるものであるが、本実験では材種を異にするので、比重の影響は明らかでない。すなわち、スギとトドマツ、ブナとナラのそれぞれ半径、接線方向にみられるように、比重が比較的接近していても、拡散係数の値に大差があり、比重よりもむしろ、材の種類による組織構造の差の影響の方が著しい効果をもつものようである。

BEHR ら⁶⁾はベンゼンで満たされた針葉樹材中におけるナフタリンの拡散速度を測定し、純溶媒中での拡散係数との比を求めた。この実験は著者の知る限りでは、非膨潤性液体で満たされた木材中における溶質の拡散を測定した唯一の例であるが、軸方向における比の値は Sitka spruce では0.440, Northern white cedar では0.554, Douglas fir では0.255であった。すなわち、木材質の存在のために、ナフタリンの拡散速度は純溶媒中のそれに比して、25~40%に低下しているのである。著者らの実験では、スギの軸方向の拡散係数は $1.362 \sim 3.421 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。クロロベンゼン中におけるアニリンの拡散係数のデータが見あたらなかったため、トルエンのクロロベンゼン中における拡散係数 $1.346 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}(10^\circ\text{C})$ より、かりにアニリンのそれを $1.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}(40^\circ\text{C})$ とみなし、これと実測値との比を求めて第1表の最後の列に示してある。それによれば、スギの軸方向では比の値は0.105~0.311となり、トドマツではやや低く0.088~0.176、ナラでは0.249~0.508で、BEHR らの値とおおむね近似している。ブナ材の軸方向は透過性が非常に大きく、試料管内部の溶液が洩れ出てしまうために、これをセル内に取り付けることができなかった。

他方、半径および接線方向の比の値は、スギ材では約0.02~0.06、ブナ材では約0.03~0.07で、スギでは軸方向に比べると約5分の1である。BEHR⁶⁾が Northern white cedar の接線方向についてえた比の値は0.006で、著者らの値よりはるかに小さいが、材種や拡散物質が異なるので、その差異の原因については目下のところ詳しく追求することはできない。

本実験はすべてクロロベンゼンで充填された木材について行なわれたものなので、クロロベンゼンの溶媒としての作用が、アニリンの拡散に影響することがあるかどうかを確かめるため、クロロベンゼンであらかじめ抽出した材と、未抽出のものとを比較した。第1表に、ブナ材の半径、接線方向について、抽出材と未抽出材の拡散係数を示してあるが、それによれば、抽出材の方がやや高い値を示している。しかし、この程度の差では溶媒の抽出効果があるとは断言できない。

超音波処理が木材の浸透性を向上させるといわれているので¹⁾、トドマツ材をベンゼン中に浸漬しつつ、これに超音波処理(500KC, 500W)を行なった。処理時間は1分、3分、5分の3種であったが、処理材の拡散係数にみるべき変化は生じなかった(第1表)。この点については、さらにいろいろの周波数、時間、溶剤について検討してみなければ、はっきりした結論はえられないように思われる。

木材に水分が含まれると、たとえそれが繊維飽和点以下の水分であっても、木材の浸透性、あるいは拡散性は影響を受ける可能性がある。この問題は古く、STAMM¹¹⁾によって研究されたことがある。木材の含水率の上昇にともない、木材内の湿度も上昇し、膜孔膜小孔に水分の毛細管凝縮が起こり、トールスの通道性が低下すると考えられている。STAMMの研究は毛細管凝縮の理論に基づいて、膜孔膜上の毛細管の径を定めようとしたものであって、水分による通道性の低下を直接に証明しようとしたものではなかった。

著者らがスギ材の半径方向の拡散について、含水率17.7%と10.5%の2種の試料を用いて測定した結果では、拡散係数の値は非常に小さく $10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$ ⁹⁾以下(表では0)であった。今回の実験に関する限り、含水率は拡散に対して阻害的作用を持つものといえることができる。

クロロベンゼンは木材中の抽出物に対して良い溶媒とはいえないので、その抽出効果にもみるべきものがなかったが、さらに強力な溶媒である無水アルコールによる抽出は、拡散に対して阻害的作用があるようである。すなわち、拡散係数の値は無処理材に比べて約十分の一に低下した。アルコール抽出により拡散速度の低下する原因は、溶出物が完全に試料外に出切らずに膜孔膜付近に沈着しているためではないかと思われる。他方、アルコール抽出は木材の浸透性を良好にするという実験も報告されており⁸⁾、さらに詳細に検討する必要がある。

IV 要 約

ある物質が木材中を拡散する場合に、木材組織中に存在する、内腔、膜孔、道管、樹脂道のような永久的空隙がどの程度の役割を演じているかを知るために、非膨潤性液体であるクロロベンゼンで充填した木材中におけるアニリンの拡散係数を測定した。スギ、トドマツ、ブナ、ナラの心材を用いた結果によれば、拡散比(木材中における拡散係数と純溶媒中におけるそれとの比)は、軸方向ではおよそ0.09~0.5、半径方向では0.03~0.06、接線方向では0.02~0.06であった。アルコール抽出処理、含水率はともに拡散速度を低下させる作用をもつものようであり、また超音波処理は拡散速度に影響を与えなかった。本実験では、トドマツ、ナラの半径、接線方向での拡散係数は $10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下、すなわち拡散比にして約0.001以下と推定された。

文 献

- 1) 雨宮昭二：木材工業 12, pp. 258~262 (1964)
- 2) 船久保英一：有機化合物確認法, 下巻, p. 54 (1954)
- 3) 古沢 清：林試研報, 76, pp. 169~173, (1954)
- 4) 横田徳郎：Ibid., 173, pp. 167~175, (1965)
- 5) BEHR, E. A. *et al.*: J. Phys. Chem., 57, pp. 476~480, (1953)
- 6) BURR, H. K. and A. J. STAMM: Ibid., 51, p. 240, (1947)
- 7) CADY, L. C. and J. W. WILLIAMS: Ibid., 39, pp. 87~102, (1935)
- 8) CHRISTENSEN, G. N. and E. J. WILLIAMS: Austr. J. Appl. Sci., 2, pp. 411~429 (1951); Ibid., pp. 430~439; Ibid., pp. 440~453.
- 9) LUNER, P.: Pulp and Paper Mag. Can., 57, No. 3 pp. 316~323, (1956)
- 10) NARAYANAMURTI, D. and V. B. KUMAR: J. Poly. Sci., 10, pp. 515~524, (1953)
- 11) STAMM, A. J.: U. S. For. Prod. Lab., Report No. R1075 p. 15, (1935)
- 12) STAMM, A. J. and R. M. NELSON: For. Prod. J. 11, pp. 536~543, (1961)
- 13) STAMM, A. J.: Wood and Cellulose Science, The Ronald Press Co., New York, p. 258, (1964)
- 14) STONE, J. E. and H. V. GREEN: Pulp and Paper Mag. Can., 59, 10, pp. 223~232, (1959)

Diffusion of Solute in Wood Filled with Non-swelling Liquid.

Tokuo YOKOTA and Kimiko GOTO

(Resume)

In order to determine the role of the permanent void or openings in the wood structure for the passage of solute through wood, diffusion coefficients of aniline in wood specimens filled with non-swelling solvent, chlorobenzene, were measured at room temperature. Wood specimens were heartwood of Todo-matsu (*Abies mayriana* MIYABE et KUDO), Sugi (*Cryptomeria japonica* D. DON), Buna (*Fagus crenata* BLUME), and Nara (*Quercus crispula* BLUME). The apparatus is shown in Fig. 1.

Diffusion ratios (diffusion coefficient of aniline through wood divided by that in the pure solvent) were about 0.09 to 0.5 in the longitudinal direction, 0.03 to 0.06 in the radial direction, and 0.02 to 0.06 in the tangential direction (Table 1).

The presence of moisture in wood and the extraction of the specimen with alcohol decreased the diffusion coefficient values. This might be ascribed to the clogging of the permanent openings of the pit membrane with water or extractives.

Pre-treatment of wood specimen with ultrasonic vibrations (500 KC, 500W) had no effect on the diffusion coefficient of aniline through wood.