

材質改良に関する研究 (第2報)

材質改良の基礎としての木材の ζ 電位について

堀 岡 邦 典¹⁾
堀 池 清²⁾
加 藤 昭 四 郎³⁾

目 次

I 緒 言	67
II ζ -電位の測定	68
III 木材の ζ -電位	70
IV ζ -電位の時間的变化	73
V 木材の乾燥履歴と ζ -電位の変化	76
VI 水素イオン濃度と木材の ζ -電位	81
VII 要 約	83
VIII 文 献	84
Résumé	86

I 緒 言

木材は構造材料として種々の長所を有する重要な材料であるが、次のごとき種々なる欠点をもっている。すなわち、強度および性質の不均一、異方性、水および湿気の吸着、滲透、それに基く膨脹収縮、腐朽、可燃性等である。これ等の欠点のうち、吸水性および吸湿性は木材の膨脹、収縮の原因となり、またしばしば変形、割れ、反り、ねじれの原因となる¹⁾。

その原因を究めるとそれは木材の親水性 (Hydrophilicity) に基くものであつて、今までに吸湿性 (Absorption of water vapour)、吸水性 (Absorption of water) の研究が多くされたが、それ等は単に吸湿、吸水の度合を測定したにとどまり、この問題を界面化学 (Capillary chemistry) の立場から研究されたものはきわめて稀であり、特に水と木材の二相の境界面において形成されるイオンの複層 (Ionic double layer)、換言すれば ζ 電位 (ζ -potential) を測定することによりなされた研究はほとんどない現状である。

さて、木材の親水性を測る方法として ζ 電位を用いた理由は次のとおりである。

すなわち、水による木材の膨潤作用はまず水の分子が双極子能率をもつため、木材の分子が有している極性の強い水酸基 (-OH 基) に向け静電氣的に吸引せられ、木材を主として構成

1) 木材部材質改良科長 2) 3) 木材部材質改良科接着研究室

するミセルの遊離面に配列固定せられる現象，すなわち，水和作用によるものと考えられる。

このような木材と水との関係，一般的にいうと固体と液体との間の界面においては種々の原因に基き，また種々な機作を通して界面に電位差が生じ，固体は荷電された状態にある。かかる電氣的不均一性から界面は自由エネルギーをもつようになり，ここに溶媒分子或いはイオンはこの固体液体間の自由エネルギーを低下せしめんとし，界面に向つて定方性の配列をとり，電氣的二重層が生ずる。この二重層の電位差，すなわち電位こそは，イオン或いは溶媒分子の界面配列，分布状態およびその度合を示すものである。

かような見地から金丸競氏の纖維素に関する多くの研究⁶⁻¹¹⁾があるが，筆者等はこの電位測定による親水性の研究方法は木材に関しても適応できると考えて木材の親水性について研究を行つた。

その目的とするところは Dimensional stability をもつた耐水耐湿処理材製造の基礎とし，また木材の乾熱処理効果判断の尺度とし，あるいは防腐剤注入機構の基礎とし，さらに合板および集成材製造の際における接着性能向上に役立たしめんとするところにある。

なお，木材の電位の研究としては僅かに A. J. Stamm^{2,3,4)} および Lottermoser⁵⁾ 等の報告がみられるにすぎない。電位の測定法は種々あるが，A. J. Stamm は電気滲透法を，Lottermoser は電気泳動法を使用しているが，われわれは木材の電位測定法としては，電気泳動法が最も適當であることを実験的に見出し，材質改良の基礎として特に木材の親水性についてその度合並びに性状を測定し，電位との相関性を求めんとしたものである。

本研究を行うにあたり種々御指導，御鞭撻を賜つた當場木材部長齋藤美鶴氏，また研究結果に対し御批判と御指導を賜つた東京工業大学金丸競教授に対し深甚なる謝意を表するものである。

Ⅱ ζ-電位の測定

ζ-電位の測定には種々の方法たとえば電氣流動法 (The method of electric streaming)，電氣滲透法 (The method of electro-osmose) および電氣泳動法 (The method of electrophoresis) 等があるが，今日までの木材の ζ-電位の研究は，電氣滲透法による A. J. Stamm の研究^{2,3)} があり，木材工業にも貢献する業績を発表されており，Lottermoser⁵⁾ は電氣泳動法により電解質の木材の ζ-電位に対する影響を研究している。

筆者等は最初電氣滲透法により測定を行わんとしたが次の事由により測定が困難であつた。

(i) 水または電解質溶液の電氣分解のために測定器中の電極に泡を生ずる。そのために，陽極および陰極における圧力が不規則に大きくなり，そして測定のための泡は電氣滲透とは関係なしに動いた。

(ii) 試片の取替え，装置の調整は非常にめんどうである。

そこで筆者等は電気泳動法を採用した。測定装置は Fig. 1 のごとき縦型のパイレックスガラス製の容器を使用し顕微鏡により粒子の電気泳動速度 (electrophoretic velocity) u を測定し、次の Helmholtz-Smoluckouski の式により ζ -電位を計算した。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta \cdot u}{D \cdot H} \dots\dots\dots (1)$$

D : 水の透電恒数 (dielectric constant of water), η : 水の粘性係数 (viscosity of water), H : 電位勾配 (electric potential gradient), u : 粒子の電気泳動速度 (the electrophoretic velocity of particle)

測定容器としては普通横型が使用されているが、Fig. 1 のごとき縦型の容器を新たに使用したのは、木材の粒子に対する重力の影響を考慮したためである。なお、粒子の電気泳動速度 u は下降速度 u_1 と上昇速度 u_2 の平均値により求めた。電源としては 100 V AC を整流管により整流し、定電圧放電管 (東芝製 VRB 135/60) を測定容器に対し並列に入れ 135 V の定電圧をえた。電位勾配 H の読みは $P \sim P'$ 間の電圧を測つたのであるが、測定容器内の高抵抗のため、直接に正確に測定することが困難なので、最初上方の P とアース間の電圧を測り、次に下方 P' とアース間の電圧を読み、その差 V を $P \sim P'$ 間の距離 l (この測定容器では 5.6 cm) で除した値 V/l をもつて H とした。

測定に使用した水は 1×10^{-7} Ω の伝導度を有し、蒸留水の取り扱いについて特に細心の注意を払つた。

また、この伝導度蒸留水 (conductivity distilled water) は東京工業大学安藤暹教授の御好意により安藤研究室で製造されたものを使用した。測定は室温 $12^\circ\text{C} \sim 22^\circ\text{C}$ の間で行われ水温に応じ透電恒数 D 、水の粘性係数 η を物理恒数表 (physical constant table) より求め計算を行つた。

次に重要なのは測定時容器の内部に電気浸透により液の流動があるため、ガラス表面よりいかなる深さのところにある粒子の電気泳動速度を測定すれば電気浸透の影響を受けないかということである。ある点における電気浸透速度を u_e 、電気泳動速度を u_o とすれば、実際の見掛けの速度 u は

$$u = u_o - u_e \dots\dots\dots (2)$$

しかるに測定ガラス容器は密閉容器であるので液の流出はないので、明らかに

$$\int u_e ds = 0 \dots\dots\dots (3)$$

であるから

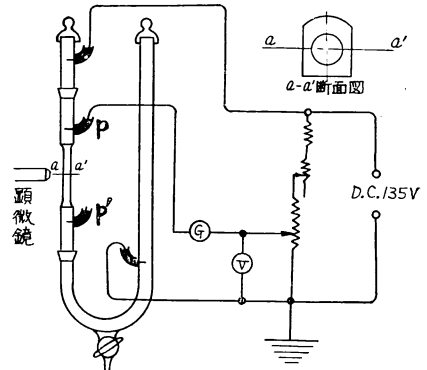


Fig. 1 ζ -電位測定装置
Apparatus of ζ -potential

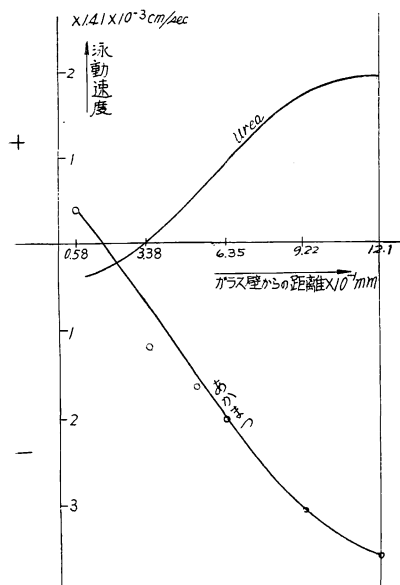


Fig. 2. 測定容器内の粒子の速度分布
Distribution of velocity of particles in apparatus

$$u_c = \frac{\int u ds}{\int ds} = \frac{\int u ds}{s} = \bar{u} \dots \dots (4)$$

となり、粒子の電気泳動速度は全面積についての測定速度の平均値で与えられる。故に容器内の粒子の速度分布曲線を求め (Fig. 2), これより電気浸透の影響のない電気泳動速度を示す位置は中心より $\pm 0.57 R$ であった。

Ⅲ 木材の ζ 電位

ζ -電位測定のために使用した木材は Hinoki, Sugi, Akamatu, Makaba, Buna, Sinanoki, Red-lauan にして第1報¹⁾ において試験した材料 (Red-lauan を除く) の心材その産地を再掲すれば

Table 1. のとおりである。

Table 1. 供試木の樹種と産地
Species and place growth of material tested wood

(1) Coniferous wood

樹種番号 Species No.	樹種 Species (Common name)	学名 Botanical name	供試木の生育地 Place of growth of material tested	供試本数 Trees tested
1	ヒノキ Hinoki	Chamaecyparis obtusa Endlicher	長野営林局王滝営林署および名古屋営林局下呂営林署 National forest within the boundary of Ōtaki D.F.O., Nagano R.F.O.	2
			National forest within the boundary of Gero D.F.O., Nagoya R.F.O.	2
2	スギ Sugi	Cryptomeria japonica D. Don	秋田営林局能代営林署 National forest within the boundary of Nosiro D.F.O., Akita R.F.O.	2
3	アカマツ Akamatu	Pinus densiflora Siebold et Zuccarini	東京営林局甲府営林署 National forest within the boundary of Kōhu D.F.O., Tokyo R.F.O.	2

D.F.O.; District Forest office.

R.F.O.; Regional Forest office.

(2) Dicotyledonous wood

4	マカバ Makaba	Betula Maximowicziana Regel	札幌営林局岩見沢営林署 National forest within the boundary of Iwamizawa D.F.O., Sapporo R.F.O.	2
5	ブナ Buna	Fagus Crenata Blume	前橋営林局福島営林署 National forest within the boundary of Fukushima D.F.O., Maebashi R.F.O.	2
6	シナノキ Sinanoki	Tilia japonica Simonkai	札幌営林局岩見沢営林署 National forest within the boundary of Iwamizawa D.F.O., Sapporo R.F.O.	2

この木材を製材した時の鋸屑を乾燥したる後、磁器製ボールミルにて細粉にし 100 mesh の標準篩を通過した微粉を蒸溜水にて良く洗滌し、これを水に懸濁せしめて微粉のみ遠心分離器にて取り室温にて乾燥させた。なお、80~100 mesh の各樹種の木粉を標準分析法^{12) 13)}により分析した結果は Table 2. のとおりである。

ζ -電位の測定には 100 cc の蒸溜水に木粉 10 mg を懸濁せしめて測定を行つた。木粉の大きさは直径 1.5~3.5 μ である。その測定法は第 II 章に述べたとおりであり、水に懸濁せしめ

Table 2. 供試木の分析結果
Results of analysis of material tested wood

	ヒノキ Hinoki	スギ Sugi	アカマツ Aka- matu	青シナ Blue- sina	赤シナ Red-sina	ブナ Buna	カバ Kaba	赤ラワン Red- lauan
水 Moisture 分 %	10.74	12.75	10.92	10.65	8.86	10.56	10.19	11.75
灰 Ash 分 %	0.39	0.59	0.48	0.75	0.74	0.56	0.47	0.44
冷水抽出物 % Cold water extract	14.79	15.61	15.72	15.42	13.24	13.99	13.55	19.05
温水抽出物 % Hot water extract	17.91	17.31	15.78	19.01	12.62	11.20	11.89	21.37
アルカリ抽出物 % 1% NaOH extract	20.46	21.29	22.89	20.59	30.40	24.32	25.65	37.43
アルコールベンゾール抽出物 % Alcohol-benzen extract	4.23	2.36	4.49	6.13	5.42	1.41	1.81	2.84
ペントザン % Pentosan	8.85	11.04	6.71	21.35	21.65	15.14	26.36	8.28
マンナン % Mannan	5.89 6.16	4.63 4.75	6.71 6.69	—	—	—	—	—
セルロース % Cellulose	57.27 59.81	53.00 54.18	44.08 46.16	58.94 62.80	58.86 62.31	59.47 60.33	56.85 57.91	42.71 43.97
リグニン % Lignin	29.87 31.19	33.28 34.08	24.98 26.15	19.41 20.68	22.79 24.10	23.57 23.91	22.63 23.00	40.74 41.93

備考 太字はアルベン抽出残渣(乾物)中の100分比
細字は絶乾未処理試料中の100分比

Table 3. 供試木の ζ -電位
 ζ -potential of material tested wood

樹種 Species	ζ -電位 mV ζ -potential	樹種 Species	ζ -電位 mV ζ -potential	樹種 Species	ζ -電位 mV ζ -potential
カバ Kaba	-32.8	青シナ Blue-sina	-36.6	ヒノキ Hinoki	-39.6
ブナ Buna	-32.5	アカマツ Akamatu	-39.0	赤ラワン Red-lauan	-42.4
赤シナ Red-sina	-36.1	スギ Sugi	-39.8	標準繊維素 Standard cellulose	-46.6

てほぼ吸着平衡に達したと思われた 24 時間後に測定しその結果を Table 3. に示す。

今日までに測定された繊維素に対する ζ -電位の値は、流動電位法 (streaming-potential measurements) により、Briggs¹³⁾ は水に対する ζ -電位として 2 種類の濾紙に対して各々 -21.4 mV, -16.1 mV を、また sulfite pulp に対して -8.3 mV をえている。

金丸競氏⁹⁾ はやはり流動電位法 (streaming-potential measurements) により標準繊維素の ζ -電位として数種の標準繊維素を水に浸漬後 5~15 分にて測定した値として $-44.43 \sim -46.01$ mV の値を、40 時間後の値として -43.43 mV をえている。筆者等の使用した電気泳動法により測定された値はなく、筆者等の測定値は流動電位法よりやや高くでている。電気泳動法は、木材の ζ -電位を測定するには他の測定法より勝れているが、標準繊維素に対しては、勝れているとは思えない。木材の ζ -電位としては電気滲透法による Stamm の研究^{2) 3)} があり、最も新しい値として、各種の木材の ζ -電位の平均として 26 mV をえている⁴⁾。

筆者等の電気泳動法による木材の ζ 電位は、Table 3. のごとく標準繊維素より低く酸化繊維素より高くでている (酸化繊維素の値として金丸競氏⁹⁾ は、酸化の進行とともに低下し $-12.43 \sim -8.63$ mV を測定している)。このことは木材を α -セルローズ約 50%, 残りの 50% がヘミセルローズ、リグニン、ペクチン等とすれば、その示す ζ -電位が標準繊維素と酸化繊維素の中間の値を示すことが理解できる。

次に硬化せしめた木材用接着剤と水との間の ζ -電位を測定した。試料は次のようにして作られた。

- (a) 尿素樹脂接着剤—住友化工材株式会社製 #102 に塩化アンモン 20% 溶液を 5% 入れ 110°C で硬化せしめ木粉と同様な方法で微粉を作つた。
- (b) メラミン尿素共縮合樹脂接着剤—松栄化学株式会社製エスレジンに塩化アンモン 20% 溶液を 5% 入れ 110°C にて硬化せしめ微粉とした。
- (c) 石炭酸樹脂接着剤—三井化学工業株式会社製ソリダイトに専用硬化剤を 10% 入れ室温にて硬化せしめ微粉とした。
- (d) 大豆グルー—市販の大豆粉 100 に対し苛性ソーダ 8, 消石灰 15, 水 350 を混和し室温にて硬化せしめ微粉とした。
- (e) カゼイン—ミルクカゼイン 100 に対し苛性ソーダ 11, 消石灰 20, 水 300 を混和し室温にて硬化せしめ微粉とした。
- (f) 血液アルビュミン—市販の血粉 100, アンモニヤ水 (28%) 5.5, パラフォルム 15, 水 300 を混合し 90°C および室温にて硬化せしめ微粉とした。

この微粉 10 mg を 100 cc の蒸留水に懸濁せしめて ζ -電位を測定した。その結果を Table 4. に示す。

接着剤においては、メラミン—尿素共縮合樹脂接着剤のみが+に荷電されているのは注目値する。

Table 4. 接着剤の ζ -電位
 ζ -potential of adhesives

接 着 剤 Adhesives	ζ -電位 mV ζ -potential	接 着 剤 Adhesives	ζ -電位 mV ζ -potential	接 着 剤 Adhesives	ζ -電位 mV ζ -potential
尿素樹脂接着剤 Urea formaldehyde resin	-28.0	石炭酸樹脂接着剤 Phenol formaldehyde resin	-36.5	血液アルブミン (常温にて硬化) Blood albumin (curing at room temperatum)	-40.9
メラミン-尿素共 縮合樹脂接着剤 Melamin-urea formaldehyde resin	+24.8	血液アルブミン (90°C にて 硬化) Blood albumin (curing at 90°C)	-35.4	大豆 グ ル ー Soybean glue	-27.5

IV ζ -電位の時間的变化

木粉を水に浸漬し放置する時、時間的に ζ -電位を求めてゆくと ζ -電位は時間とともに低下する。木材についてこのような現象に関して研究されたものはない。木材の親水性(hydrophilicity), すなわち水に浸された時の水和性 (hydration) と湿気に対する吸湿性 (moisture absorption) は化学的処理の有無, 乾燥履歴等により異なる性質を示し, その性質の異なり方は ζ -電位の時間的な変化と関連性を持つことが判り, この点に関しては第 V 章に考察を加えた。

この章は ζ -電位の時間的な変化についての考察である。金丸競氏¹⁵⁾ は繊維素およびパルプの叩解中 (beating of cellulose and pulp) にも ζ -電位の低下がみられ, 時間- ζ -電位曲線は $-\log (\zeta - \zeta_{\infty}) = kt$ 或いは $-\frac{d\zeta}{dt} = a(\zeta - \zeta_{\infty})$ なるきわめて簡単な数式にて表わしえられることを見出している。 ζ_{∞} は窮極の ζ -電位の値であり, この関係は水和される繊維素ミセルの数, 或いはその表面上における遊離状繊維素分子の数を n として水和速度が一分子反応 (unimolecular reaction) $\frac{dn}{dt} = k(n-x)$ に従つて進行するものとして理論的に導かれた。筆者等は木材においてはいかなる ζ -電位の変化があるかを実験により確かめんとした。試料はブナの微粉について未処理材, 40°C で 6 時間乾燥, 120°C で 6 時間乾燥, 1% 苛法ソーダ溶液 (1% NaOH 溶液) に

一晝夜浸漬した 4 つの試料につき ζ -電位の時間的な変化を測定した。その結果を Table 5. および Fig. 3 に示す。

Fig. 3 にみるごとく時間的に ζ -電位が低下する様子はいずれの場合にも 6 時間までは急激に低下し, 以後非常に徐々

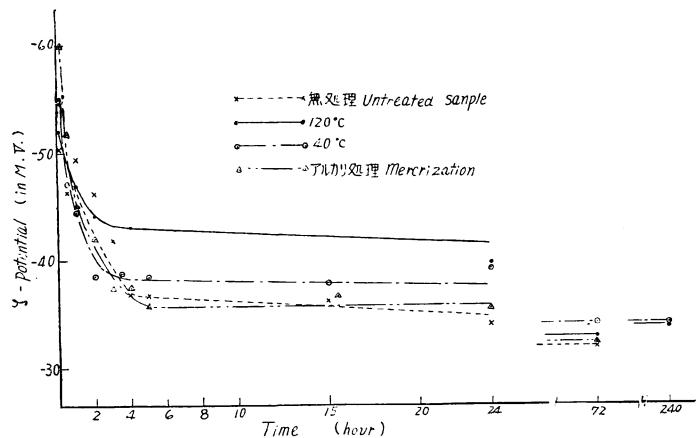
Fig. 3 浸水時間と ζ -電位の関係
Fluctuation of ζ -potential due to the lapse of time of immersion

Table 5. ζ -電位の時間的变化および吸水率, 吸水時幅膨脹率
 Fluctuation of ζ -potential due to the lapse of time of immersion and percentage of water
 absorption and percentage of swelling

試料 Sample	時間 The lapse of time of immersion	ζ -電位 ζ -potential mV	ζ_0 mV	ζ'' (72 hours) mV	$\zeta_0 - \zeta''$ mV	ζ' (5 hours) mV	$\zeta_0 - \zeta'$ mV	水和性 Ability of hydration			
								吸水率% Percentage of water absorption		吸水時幅% 膨脹率 Percentage of swelling	
								6時間 hours	24時間 hours	6時間 hours	24時間 hours
ブナ 無処理 Buna (non treated)	1/6	50.5	50.5	32.1	18.4	36.7	13.8	75.8	89.0	12.1	12.4
	1/2	46.4									
	1	49.4				(36.7)					
	2	46.6									
	3	41.9									
	4	36.9									
	5	36.7									
	15	36.2									
	24	34.1									
	72	32.1									
ブナ 40°C—6時間 乾燥 Buna (at 40°C, 5 hours, drying)	1/6	54.8	54.8	34.2	20.6	38.4	16.4	73.9	87.5	12.5	12.3
	1/2	47.2									
	1	44.6				(38.4)					
	2	38.6									
	3.5	38.9									
	5	38.4									
	15	37.9									
	24	39.3									
	72	34.2									
	240	34.1									
ブナ 120°C—6時間 乾燥 Buna (at 120°C, 6 hours, drying)	1/6	52.1	52.1	33.0	19.1	43.3	8.8	67.8	77.8	11.8	12.0
	1/2	50.3									
	1	47.0				(4 hours)					
	2	44.3									
	4	43.3				(43.1)					
	15	43.5									
	24	39.9									
	72	33.0									
	240	34.0									
ブナ アルカリ抽出 Buna (NaOH extraction)	1/6	60.0	60.0	32.5	27.5	35.9	24.1	112.2	120.5	36.9	38.3
	1/2	51.9									
	1	45.1				(35.5)					
	2	42.0									
	3	37.4									
	4	37.6									
	5	35.9									
	15.5	36.8									
	26	35.5									
	72	32.5									

ζ' ……() 内は計算値

に低下する。6時間までの低下はいずれの場合にも一見して漸近線 $\zeta = \zeta_\infty$ を有する指数曲線に従うごとくである。この曲線および測定値より ζ_∞ を常法により求め^{15) 16)}, $\log(\zeta - \zeta_\infty)$ と時間 t との関係を図示すると Fig. 4 のごとくなり、ほぼ直線になる。

それ故木材の界面におけるζ電位と時間 t との間には、その処理条件のいかにかわらず次のごとくとなる。

$$-\log(\zeta - \zeta_\infty) = kt \cdots (1)$$

或いは両辺を時間 t について微分すると、

$$-\frac{d\zeta}{dt} = a(\zeta - \zeta_\infty) \cdots (2) \quad a = 2.303k,$$

ζ_∞ は $t = \infty$ の時のζ電位の値である。

この関係のごとく木材のζ電位の低下の仕方は繊維素¹⁴⁾におけると同様であるが、繊維素においては40分間で急激な低下は終りその後もほとんど低下はなく、木材の特異性がここにもあらわれている。

しかして木材においても約6時間までのζ電位の変化は木材のミセル (micell of wood) が水和されてゆくと考え説明できる。木材を水に浸漬放置する場合は、ミセル間隙 (crevice of micell) の拡大とミセルの水和作用が起り、ミセルの水和度はその内部変化のないかぎり一定と考えられ、水は浸漬される際はミセル自身の変化をとまなうものでないから、すなわち、この際水は単にミセル間隙に滲透するにとどまり、この膨潤は乾燥によつて復帰する可逆的なものである。繊維素においてはX線分析によつてこのことは明らかにされている¹⁷⁾。

膨潤の究極は木材を構成するすべてのミセルが完全に水和される場合である。木材のミセル間隙は水の1分子の大きさより大であるので、木材表面のミセルの水和作用は木材内部のミセル界面に起る水和作用と全く同じと考えられるから、ζ電位の低下はミセル界面の水和作用に基くものとするれば——事実他の理由は考え難い——木材の膨潤作用すなわち木材を構成するすべてのミセルの水和作用にともなつて起る現象である。それ故多数のミセルと水からなる1つの反応系を考えると、膨潤作用すなわち構成ミセルが水和されてゆく速度は、水和さるべきミセルの数に比例する一分子反応に従うべきである。すなわち、水和さるべき最初のミセルの数を n とすると膨潤速度 $\frac{dx}{dt}$ は次式にて表わされる。

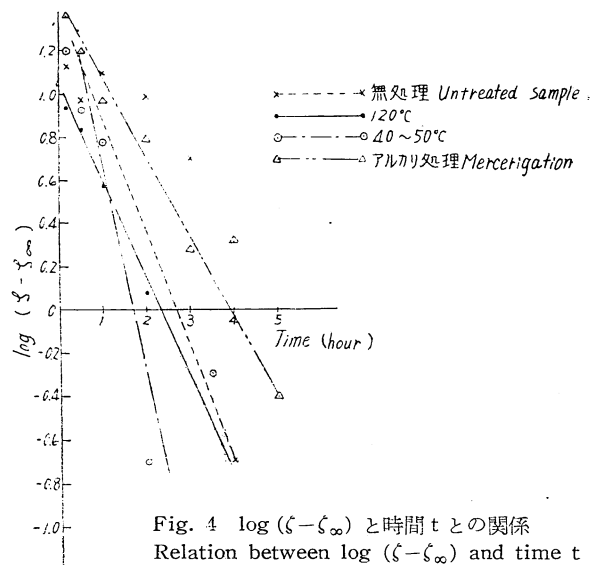


Fig. 4 $\log(\zeta - \zeta_\infty)$ と時間 t との関係
Relation between $\log(\zeta - \zeta_\infty)$ and time t

$$\frac{dx}{dt} = k(n-x) \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 x は t 時間に水和されたミセルの数である。今 ζ_a なる ζ -電位を示す水和されないミセル m 箇と、 ζ_b なる ζ -電位を示す水和されたミセル n 箇よりなる木材粒子は

$$\zeta = \frac{m\zeta_a + n\zeta_b}{m+n} \dots\dots\dots (4)$$

なる ζ -電位を示すと考えられる。したがつて、上記のごとき場合、水に浸漬し t 時間後の木材粒子の示す ζ -電位は

$$\zeta = \frac{\zeta_0(n-x) + \zeta_\infty x}{n} \dots\dots\dots (5)$$

により示される。

(5) 式より $\frac{d\zeta}{dt}$ を求めると

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\zeta_\infty - \zeta_0}{n} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (6)$$

(5) 式より x を求め (3) 式に代入すると

$$\frac{dx}{dt} = k(n - n \frac{\zeta - \zeta_0}{\zeta_\infty - \zeta_0}) \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式を (6) 式に代入すると

$$-\frac{d\zeta}{dt} = k(\zeta - \zeta_\infty) \dots\dots\dots (8)$$

となり、(2) 式が求められた。

このように ζ -電位が時間的に 1 分子反応の式に従つて低下する機構を理論的に考えることができる。

V 木材の乾燥履歴と ζ -電位の変化

IV 章におけるごとく、無処理材、乾燥処理材、アルカリ処理材の ζ -電位の変化は、その処理のいかんによらず $-\frac{d\zeta}{dt} = a(\zeta - \zeta_\infty)$ なる簡単な式に従つて変化することを知つた。また、Fig. 3, Table 5. のごとく ζ_0 の値、すなわち水に浸漬直後の値は加熱乾燥の有無、アルカリ処理すなわちマーセル化処理を経たものによつて異なる。このような現象は繊維系においても見られ、研究されているが⁹⁾、木材についての研究はなされていない。かくのごとき ζ -電位の変化の原因として次のごとく考えることができる。木材ミセルの水和作用はミセルを構成する分子が水の分子を Van der Waals 力によつて引付けるためであり、この分子間引力の主因として木材ミセルの界面における遊離水酸基（ミセル内部においては相隣する分子のため、互いに飽和している）の強力なる極性の存在を考えることができる。木材の吸湿も本質的には吸水と同様に考えられる。かくのごとく、木材の親水性は、界面における極性の強い遊離水酸基の残有親和力に基因し、水の分子の極性的配列 (polaritic orientation) によるものと考えることができる。すなわち、遊離水酸基の数を変化さすような処理を行えば、吸水、吸湿の性状

に影響を及ぼし、ζ電位もまた変化することになる。木材を物理的処理(たとえば加熱処理)、化学的処理(たとえばマーセル化処理)することにより木材の水に対する親和力に何等かの変化が生ずる訳である。すなわち、一般に木材の堅密なゲル構造(gel-structure)をゆるめミセル相互の間隙を拡大し、ミセル遊離面を大にするか、或いはその水酸基の活性を増大するがごとき処理(たとえば加熱処理、マーセル化処理)を経たるものにおいては水に浸漬直後のζ電位は高く、この系の自由エネルギーは大なれば、きわめて不安定にして、大気に触れて速やかに吸湿し、浸漬後も急激な水和作用が進行する。そのためζ₀の測定においても、特別の注意を払わなければ浸水直後においてもかえつて小なるζ電位を示すものである。木材は水に浸漬されると、ミセルは徐々に水和され、それ故水に対するζ電位は徐々に低下し、平衡状態に近づく。この過程においてζ₀—ζは木材がすでに吸湿吸水している程度、すなわち、水和度を示し、ζ₀—ζ_∞の値は無水状態にある木材が、どれだけ水和しうる余裕を持つかを示し、 $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ は、水和速度を表示することになる。それ故水に浸した木材におけるζ電位の値および時間的低下の模様から木材の水和度(水和傾向、水和容量)すなわち、一般に水和性を判定しうる訳である。その結果は Table 5. に示す。

(a) 加熱乾燥の影響——人工乾燥材は天然乾燥材より吸湿性が低いことは一般に知られており、木材を加熱乾燥、すなわち乾熱処理を行つた場合の吸湿性の変化についての研究はある¹⁸⁾。木材におけるこの吸湿性の変化とζ電位との関係は Fig. 3 および Table 5. にみられるごとく、40°C、120°Cにおいて乾熱されたものにおけるζ₀は無処理材より高く、乾熱によりミセル界面における水酸基はより遊離され活性化されていることを示す。しかるに水に浸漬することによるζ電位の低下は120°Cにおいて乾熱されたものにおいては遅く、24時間後においても平衡状態に達しない。3日後において実験された4試料が大よそ等しい値になり、10日後も変化ない値を示している。この事実は120°Cで乾熱されたものは吸湿、吸水の速度の遅いことを示している。この原因として高温加熱により水酸基は活性化され、連接するミセルは一層緊密な相互の接着を部分的に起し、木材のゲル構造をより堅密とすることが考えられる。そのため水の木材の組織内浸透を遅延せしめ、水和速度は小になる。しかるに加熱により部分的には組織内に遊離面を生起しζ₀の値は高くなる。しかし、このミセル間の接着は界面の水に対する吸引力が大であるので水の浸透を不可能にするのではなく、浸透を遅らすのみであるから窮極においては、これ等程度の物理的処理ではその有無にかかわらず一定値ζ_∞に近づき、ζ₀—ζ_∞の値、すなわち水和容量もほぼ同じとなる訳である。このミ

Table 6. 加熱による引張強度の変化
Tensile strength Perpendicular to grain of treated wood

加熱温度 Temperature of heating	加熱時間 Times of heating (hours)	引張強度平均 kg/cm ² Tensile strength (Mean)
120°C	3	94.8
	6	89.2
40°C	3	99.8
	6	106.9
未 処 理		87.6

セル間の接着が木材の強度に増減を与える程度のものであるかどうかを測定した。

ブナの心材を厚さ 4 mm, 巾 25 mm, 繊維方向と直角方向に長さ 100 mm の試片を作り, 加熱処理をし, 繊維方向と直角方向の引張強度を測定した。その結果を Table 6. に示す。

空気中における加熱は引張強度を明らかに増加さすという程度のものではないが, その傾向はみられる。その増加は最大 10% 程度で大きな変化はなく, またあまり加熱を多くすると, 増加傾向にあつたものが減少することを示している。

アルカリ処理した木材の ζ_0 は一番高く, $\zeta_0 - \zeta_\infty$ も大きくなっている。このことはマーセル化することにより水酸基はより多く遊離し, 活性を増しミセル遊離面が大になつていることが判る。このことは後述するごとく吸湿吸水性にも大きく影響を与え, また化学薬品に対する反応性, たとえば Acetylation を容易にするということ¹⁹⁾はこの点より考えても理解できる。

(b) 吸水性, 吸湿性との関係——木材の強力, 著大な吸湿, 吸水性は木材ミセル遊離面の強力なる極性基たる水酸基の水の双極子に対する電氣的吸引力に基くものである。木材に耐湿性を附与するための化学的処理として知られている木材のアセチル化は, 木材の水酸基を吸水傾向の小さいアセチル基と置換することである。アセチル化の進行とともにその耐湿性が増加し, 特に耐湿膨脹の点が優秀になること²⁰⁾²¹⁾²²⁾は理解できる。

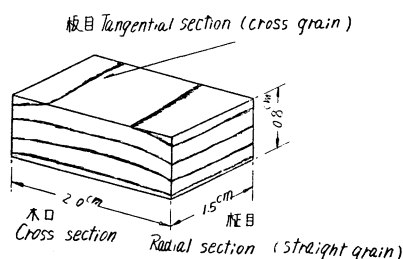


Fig. 5 試験片の形状 (板目木取り)
Shape and dimension of test-piece

前章において木材を加熱乾燥することによる ζ -電位の変化について記したが, 吸湿性, 吸水性といかなる関係にあるかを知るため, 次のごとく処理した試片の吸湿率, 吸湿時幅膨脹率, 吸水率, 吸水時幅膨脹率を測定した。

未処理のブナを Fig. 5 のとき 2.0×1.5×0.8 cm の試片を作り, 硫酸デシケーターにて

室温において低含水率に導いたものを, 加熱乾燥 (40°C 6 時間, 120°C 6 時間) およびアルカリ処理 (苛性ソーダ 1% 溶液 2 晝夜浸漬) を行つた。

吸水率は 20°C の水に浸漬し, 吸湿率は 20°C における飽和水蒸気の中に静置して測定した。吸湿率その他は次式により計算され, 幅膨脹率における幅の測定には, 試料の繊維と直交する標線を引き, 読取顕微鏡を用いて板目方向の膨脹を求めた。その結果を Table 7, 8 および Fig. 6, 7, 8, 9 に示す。

$$\text{吸湿率} = \frac{(\text{吸湿時重量}) - (\text{絶乾重量})}{(\text{絶乾重量})} \times 100$$

$$\text{吸湿時幅膨脹率} = \frac{(\text{気乾時幅}) - (\text{絶乾時幅})}{(\text{絶乾時幅})} \times 100$$

$$\text{吸水率} = \frac{(\text{吸水時重量}) - (\text{絶乾重量})}{(\text{絶乾重量})} \times 100$$

Table 7. 吸湿率および吸湿時幅膨脹率
Variation of the percentage of moisture absorption due to heat-treatment and mercerization

吸湿時間 (hour) Times of moisture absorption	未処理 Untreated Sample		40°C 6 hours		120°C 6 hours		アルカリ処理 Mercerization	
	吸湿率 Percent- age of moisture absorption (%)	吸湿時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)	吸湿率 Percent- age of moisture absorption (%)	吸湿時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)	吸湿率 Percent- age of moisture absorption (%)	吸湿時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)	吸湿率 Percent- age of moisture absorption (%)	吸湿時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)
0	1.0	0.6	2.1	0.8	0.2	0.0	1.4	1.1
1	2.7	0.9	3.8	1.0	1.9	0.3	3.2	1.4
2	3.8	1.0	5.0	1.5	2.9	0.5	4.2	2.0
3	4.8	1.4	6.0	1.7	3.5	0.8		
4	5.6	1.7	6.7	2.1	4.5	1.1	5.7	2.6
5	6.3	1.9	7.3	2.2	5.1	1.3	6.6	3.1
6	6.9	2.1	7.8	2.4	5.7	1.5	7.3	3.5
7	7.5	2.2	8.2	2.7	6.3	1.7	8.0	3.3
24	12.0	4.0	12.2	4.2	10.5	3.5	12.8	6.6
48	17.3	4.8	15.4	5.5	13.5	5.0	13.3	7.0

Table 8. 吸水率および吸水時幅膨脹率
Variation of the percentage of water absorption due to heat-treatment and mercerization

吸水時間 (minute) Times of water absorption	未処理 Untreated Sample		40°C 6 hours		120°C 6 hours		アルカリ処理 Mercerization	
	吸水率 Percent- age of water absorption (%)	吸水時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)	吸水率 Percent- age of water absorption (%)	吸水時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)	吸水率 Percent- age of water absorption (%)	吸水時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)	吸水率 Percent- age of water absorption (%)	吸水時幅 膨脹率 Percent- age of swelling (%)
0	0.9	0.7	0.8	0.5	0.3	0.0	0.6	0.8
1	15.3	1.7	13.7	1.4	7.0	0.4	13.1	1.6
2	23.8	3.2	20.4	2.4	11.0	0.8	20.0	2.3
3	30.3	4.6	26.0	3.9	14.4	1.2	25.8	2.8
5	35.6	6.4	31.9	5.6	18.1	1.7	30.6	3.1
10	43.0	8.4	44.8	8.6	23.7	2.6	38.4	4.5
20	50.6	10.3	48.8	11.0	31.7	5.2	44.6	7.3
30	55.9	11.4	53.7	11.8	38.7	7.7	51.4	10.6
40	56.0	11.9	57.2	12.0	44.2	9.2	59.2	12.7
60	63.0	12.0	60.7	12.1	50.4	10.8	67.8	17.7
90	66.4	12.1	64.0	12.2	54.2	11.5	80.4	24.0
150	68.4	12.2	68.2	12.2	59.7	12.0	98.2	32.2
60×4	73.6	12.2	71.2	12.3	64.6	11.8	107.5	55.8
60×6	75.8	12.1	73.9	12.5	67.8	11.9	111.2	37.0
60×24	89.0	12.4	87.5	12.3	77.8	12.1	120.5	38.4

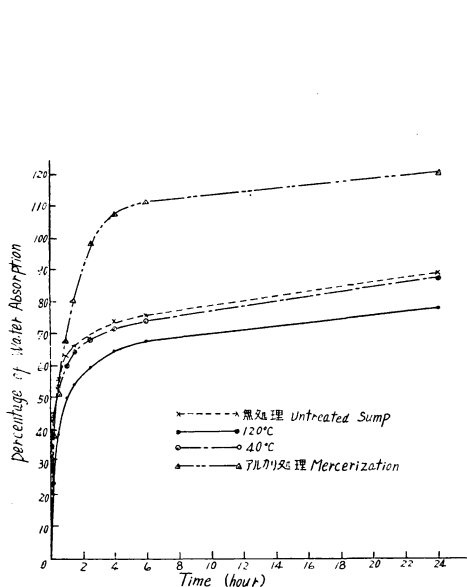


Fig. 6 乾熱処理およびアルカリ処理による吸水率の変化
Variation of percentage of absorption of water due to heat-treatment and mercerization

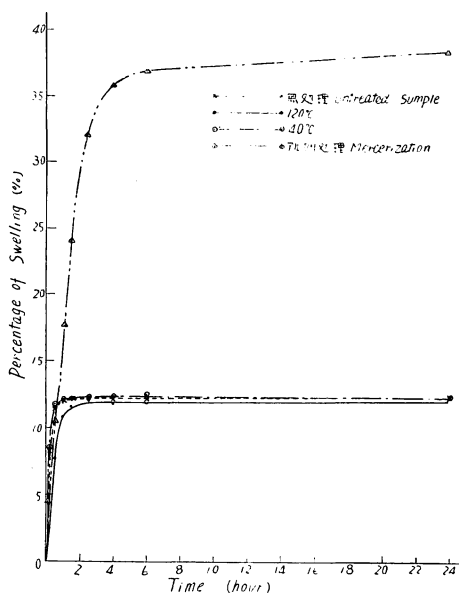


Fig. 7 乾熱処理およびアルカリ処理による吸水時幅膨脹率の変化
Variation of percentage of swelling due to heating-treatment and mercerization

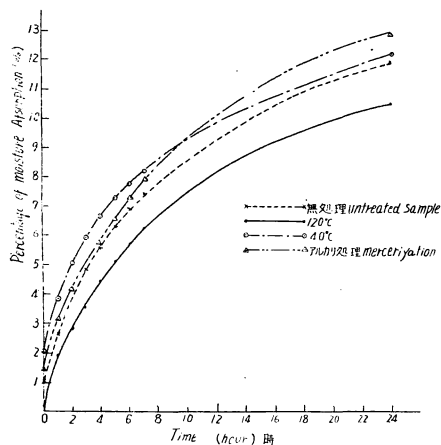


Fig. 8 乾熱処理およびアルカリ処理による吸湿率の変化
Variation of percentage of moisture absorption due to heating-treatment and mercerization

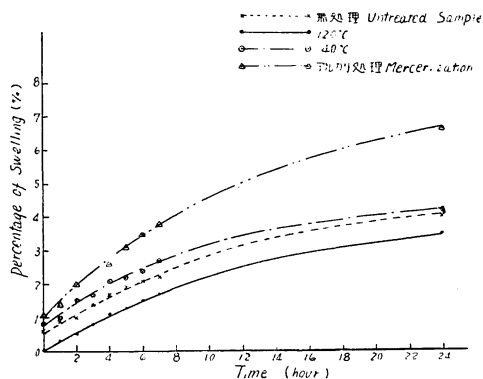


Fig. 9 乾熱処理およびアルカリ処理による吸湿時幅膨脹率の変化
Variation of percentage of swelling due to heating-treatment and mercerization

$$\text{吸水時幅膨脹率} = \frac{(\text{吸水時幅}) - (\text{絶乾時幅})}{(\text{絶乾時幅})} \times 100$$

木材の吸湿，吸水性が高温度の乾燥によつて低下する傾向にあることは一般に知られているが，筆者等の実験結果もまた明らかにこの事実を示している。乾熱処理によつて木材ミセルにおける OH 基が活性化され，ミセル相互の緊密な接合を起し，その結果耐湿性を増したと考えられることは前章において記述したが，この事実をこの実験結果は裏書している。吸湿率，或いはその膨潤度等をもつて直ちに水和度の尺度となすことは，木材の微細構造等の 2 次的因子が重要な意義をもつことより考えて正しくない。しかし，前記のごとく電位が水和度

を示すことは明らかなので、木材の吸湿性その他の実験的事実と ζ -電位との間に併行性が存在することは考えられる。したがって、ここに測定した吸湿率その他と水和性の尺度として考えてきた ζ -電位との間に併行性が認められるかどうかを吟味することは意味がある。

吸水においては、吸水量を吸水率で表わした。その吸水速度は 120°C 処理材、 40°C 処理材、未処理材、アルカリ処理材の順に早くなっている。この関係は ζ -電位の時間的变化の仕方と併行性がある (Fig. 3 参照)。 $\zeta_0-\zeta$ は水に浸した試料のある時間後 (Table 5. においては $\zeta_0-\zeta'$ は5時間後の値である) の水和度を示すのである。吸水の速いものは水和もまた速いと考えられる。 120°C 処理材、 40°C 処理材および未処理材の吸水量は24時間後には近い値を示し、アルカリ処理のものは大きい。このことは $\zeta_0-\zeta_{\infty}$ の値と併行性を示すもので、前述の考えを裏付けるものである。膨脹は約6時間でほぼ一定値になることは注目すべきである。

吸湿においては吸水におけるほど未処理材と処理材の差が大きい、明らかに 120°C 処理材より吸湿速度は遅く、アルカリ処理材が一番速い。 40°C 処理材は、最初の含水率が高かったため、初期には吸湿率が他の三者を上廻っているが、その吸湿速度の遅い点は判る。この吸湿率の増加の傾向は、やはり、水による ζ -電位の変化と併行性が考えられる。

II 水素イオン濃度と木材の ζ -電位

前章までは純水中における木材の ζ -電位を測定し、その物理的、化学的処理如何により各試料が特性的な ζ -電位を示すことを明らかにした。通常の水は一種の稀薄な電解質とも考えられるし、また特に pH の変化が木材の ζ -電位にいかに関与を与えるかを究明し、接着剤のその pH における ζ -電位と関連を考えることにより、接着における電解質の影響の有無を究明せんとした。

各種の電解質の繊維物質の ζ -電位に与える影響に関しては、数々の研究があり、繊維素については、金丸 競氏の研究²³⁾、cotton については Briggs の研究¹⁴⁾、その他がある。木材に関しては電気滲透法による A. J. Stamm²⁴⁾ および電気泳動法による A. Lottermoser の研究³⁾ がある。この A. J. Stamm の研究²⁴⁾ は Alaska cedar について NaOH および HCl にて種々の pH の溶液を作り、電気滲透法により測定し、pH と電気滲透速度との間に直線関係の存することを見出している。

筆者等の実験においては試料として、赤松、ぶな、尿素樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤、大豆グルーをとり、 1×10^{-7} N の伝導度蒸留水に電解質 N/100

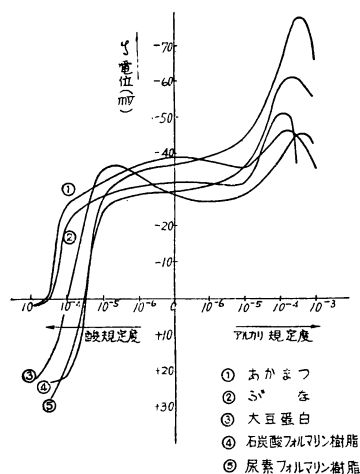


Fig. 10
水素イオン濃度と ζ -電位の関係
Effect of pH upon ζ -potential of
wood and adhesive

NaOH, 或いは N/100 H_2SO_4 を加えて, 種々の pH の溶液を作り, 各試料の粉末 10mg を 100 cc の電解質溶液に懸濁せしめ, 24 時間後に ζ -電位を測定した。その結果を Fig. 10 に示す。

この木材の pH による ζ -電位の変化は, 標準繊維素の変化より, 酸化繊維素の変化に近い。このことは木材の組成および ζ -電位が標準繊維素との間の値をとることよりも考えられる。

アルカリ側においても木粉は全く酸化繊維素と同様な挙動をし, かなりの高濃度部に極大値を有し, その値も標準繊維素より低い。

また, この pH による木材の ζ -電位の変化について A. J. Stamm²⁴⁾ は, アルカリ溶液においては, この効果は reversible であるが, 酸性溶液では負の ζ -電位における永久的な減少を示したと報告している。この原因について木材表面の hydrolysis 或いは, ある他の表面反応 (surface reaction) によつて生ずるとしている。このことは, 溶液の木材への滲透および膨潤等において, pH のみが決定的な影響を及ぼすのではなく, 酸それ自身の差異が問題となることが判り, pH と滲透, 接着との関係を究明する問題を複雑にしている。しかしながらこの問題は工業的にも種々の問題があり, たとえば製紙工業におけるサイジングや染色機構に関する電解質の影響, 木材工業における防腐薬剤の滲透, また合板等における接着の問題等に影響はきわめて重要と思われる。しかるに, 熱硬化性の樹脂で接着を行う場合には, 表面の問題のみならず, 接着操作においては樹脂の硬化剤である NH_4Cl , HCl , ナフタリンズルホン酸等が接着剤それ自身の硬化に影響を与え, その硬化条件の良否が接着を大きく支配するので, 表面の問題のみを取り出して, その影響を確定することはむずかしい。

また, この木材と接着剤 ζ -電位が正負電荷を逆にするとき状態を与えうれば静電的にその定着は一層促されるだろうということも考えられる²⁵⁾。筆者等の測定によれば, ぶな, 赤松を尿素樹脂接着剤, 石炭酸樹脂接着剤等で接着する場合は pH 4 附近で正負電荷を逆にする状態が与えられる。この影響を確認せんとして, 石炭酸樹脂, 尿素樹脂接着剤をその硬化剤であるナフタリンズルホン酸および HCl にて各種の pH の物を作り, その接着剤にて合板を作り, その接着力をしらべたが, 硬化条件が大きく影響し, pH の接着表面への影響のみを測定することはできなかつた。また, 尿素樹脂接着剤で接着した合板を, 各種の pH の溶液中に 30°C にて三晝夜浸漬し, その接着力を測定したが, これもはつきりした結果を示さなかつた。また, 醋酸繊維素も種々の pH において ζ -電位を変化する⁶⁾。醋酸繊維素をアセトン, 醋酸エチル, 醋酸メチルの混合溶媒に溶かし, ブナ 1.5 mm 単板にて 3 ply 合板を作つた。これを各種の pH の溶液に 1 時間浸漬し, 接着力を測定した結果を Table 9. に示す。

この結果も, 明らかにその影響が表われているとはいえない。また, カチオン活性剤等で前処理をして接着することにより, 接着強度を向上させることは考えられるが, 接着剤の硬化条件等が大きく影響するので, カチオン活性剤の影響を明確に示すことはできなかつた。この問

Table 9. 醋酸纖維素により接着した合板の各種 pH 液に浸漬後の接着力
The adhesion strength of plywood glued with the asetic cellulose that immersed in various pH solution

pH of immersed water Adhesion strength		酸 規 定 度 Normality of acid				純 水 Pure water	アルカリ規定度 Normality of alkali			
		10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶		10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
平均 Mean	接着力 Adhesion strength (kg/in ²)	34.7	28.8	44.0	33.6	43.0	35.1	33.4	38.2	33.2
最大 Max.		62.0	41.0	60.5	49.5	55.0	26.5	48.0	45.0	51.0
最小 Min.		15.0	22.0	28.5	20.0	20.0	52.0	21.0	28.0	25.0

題については今後の研究にまきたい。

また、防腐薬剤の注入についても薬剤の pH の変化による沈澱その他薬剤それ自身の性質による、種々の原因が重なり、問題を複雑にしているので、この点に関しても、今後の研究にまきたい。

Ⅶ 要 約

木材の数々の欠点のうち、最も改良を要望されるものは吸湿吸水性並びにそれにとまう変形である。

木材が水に浸漬される時、木材の膨脹作用はまず水の分子が双極子能率をもつため、木材の分子が有する極性の強い水酸基 (OH 基) に向け静電氣的に吸引せられ、木材を主として構成するミセルの遊離面に配列固定せられる現象、すなわち、水和作用を生ずる。このような作用を木材が行うのは、木材が水を強く吸着結合する親水性をもっているがためであつて、木材と水の間に生ずる ζ-電位を測定することによりこの親水性について検討を加えた。

(1) ζ-電位の測定

ζ 電位の測定法は種々あるが、電気泳動法が最も適當である。測定装置を数種試作した結果、Fig. 1 に示すような粒子を鉛直方向に下降または上昇せしめる方式の縦型の測定装置を新たに考案した。

(2) 木材の ζ 電位

ヒノキ、スギ、アカマツ、マカバ、ブナ、シナノキ、赤ラワン等について、ζ-電位を測定した。木材の ζ-電位は標準纖維素の値より低く、酸化纖維素の値より高い値を示している。これは木材がセルローズ 50 %、残りの 50 % はリグニン、ヘミセルローズ、その他とすれば、標準纖維素と酸化纖維素の中間値を示すことが理解できる。

硬化した尿素樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤、メラミン樹脂接着剤、大豆グルー、カゼイン、血液アルブミン等についても ζ-電位を測定した。

(3) ζ-電位の時間的变化

木粉を水に浸漬し放置する時、時間的に ζ-電位を測定してゆくと ζ-電位は時間とともに低

下する。この低下の仕方はいずれの場合も 6 時間までは急激に低下し、以後非常に徐々に低下する。この 6 時間までの低下の仕方は $-\frac{d\zeta}{dt} = a(\zeta - \zeta_{\infty})$ の関係に従うことが判明した。この関係は木材ミセルが水和される機構を考えることにより理論的に求めることができる。

(4) 木材の乾燥履歴と ζ -電位の変化

木材を水に浸漬直後の値 ζ_0 および浸水時間による ζ -電位の変化は加熱乾燥の有無によつて異なつてくる。木材は水に浸漬されるとミセルは徐々に水和され、水に対する ζ -電位は徐々に低下し、平衡状態 ζ_{∞} に近づいてくる。この過程において $\zeta_0 - \zeta$ は木材がすでに吸湿吸水している程度、すなわち、水和度を示し、 $\zeta_0 - \zeta_{\infty}$ の値は無水状態にある木材がどれだけ水和しうる余裕を有するか、すなわち水和容量を示し、 $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ は水和速度を示すことになる。各種の乾熱処理をほどこした木材について、 ζ -電位の変化、その変化の原因について検討を加えた。

(5) 水素イオン濃度と木材の ζ -電位

種々の pH における ζ -電位をアカマツ、ブナ、硬化せしめた尿素樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤、大豆グルー等について測定した。各種 pH における木材の ζ -電位の変化は酸化繊維素の変化に近い。木材と接着剤との界面における pH による ζ -電位の影響はあるものと推論されるが、接着現象の複雑性のために ζ -電位の影響のみを指摘することはできなかった。

以上の結果から今後材質改良の重大課題となるとと思われる Dimensional stability をもつた耐水耐湿処理材研究の基礎となり、木材乾燥、防腐剤注入処理、接着性能向上に寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) 堀岡邦典；林業試験場研究報告 第 68 号
- 2) Stamm, A. J.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1, 94 (1929)
- 3) Stamm, A. J.; J. Agr. Research, 38, 23 (1929)
- 4) Stamm, A. J.; "Wood chemistry" Edited by Louis E. Wise, chapter 13, 509
- 5) Lottermoser, A.; Trans. Faraday Soc., 31, 411 (1935)
- 6) 金丸競；繊維素工業, 7, 3 (1931)
- 7) 金丸競；同上, 7, 29 (1931)
- 8) 金丸競, 志村馨；工業化学雑誌, 35, 815 (1932)
- 9) 金丸競, 志村馨；同上, 35, 825 (1932)
- 10) 金丸競；同上, 39, 517 (1936)
- 11) 金丸競, 中村考義；同上, 39, 713 (1936)
- 12) 三浦伊八郎, 前野茂夫；繊維素工業, 13, 430 (1937)
- 13) 右田伸彦；同上, 14, 14 (1938)
- 14) Briggs, D. R.; J. Phys. Chem., 32, 641, 1646 (1928)
- 15) 金丸競；工業化学雑誌, 34, 116 (1931)

- 16) J. Lipka; Graphical & Mechanical Computation, 142 (1918)
- 17) J. R. Katz; Phys. Zeitschr., 25, 321 (1924)
- 18) 梶田茂, 中戸莞二; 日本林学会誌, 31, 249 (1949)
- 19) Hener, E.; “The chemistry of cellulose” p. 379 (1944)
- 20) André Lion; Wood improved by “Pickling” Science & Tecknology Vol. 55
- 21) 清水鶴; 日本林学会誌, 31, 180 (1949)
- 22) 清水鶴, 高坂義夫; 日本林学会誌, 32, 408 (1950)
- 23) K. Kanamaru; Koll. Zeitschr., 66, 163 (1934)
- 24) Stamm, A. J.; Colloid Symposium Monograph, 5, 361 (1927)
- 25) 金丸競; “接着及び接着剤” p. 88 (1953)

Kunisuke HORTOKA, Kiyoshi HORIIKE and Shōshirō KATŌ: Research
for the improvement of wood (2nd Report),
Study on the electrokinetic potential from the viewpoint of
the improvement of wood.

Résumé

I. Introduction

While boasting a various merits of its own, wood as a material of construction has invariably some drawbacks such as the inequality of strength, anisotropic qualities, absorption or diffusion of water and vapour, unstability of its dimension, decay, and combustibility, etc. of these. Absorption or diffusion of water and vapour, which is frequently responsible for unstability of wood dimension, often becomes the very cause of shake warp or twist as referred to in report 1¹⁾ of this research.

A close investigation effected by the present examiners as to the cause of absorption of water by wood has revealed that it is all owing to the hydrophility that characterizes the wood. The study on absorption of water or vapour by wood has hitherto been conducted in numberless cases by various experts, but in almost all cases their study has been confined to the investigation of the actual degree of absorption, or variations of water or vapour absorbed by the wood, dispensing altogether with the theoretical study on how and why it takes place. The actual study based on the capillary chemistry investigating both the physical and chemical nature of the ionic double layer produced on an interface of two phases of wood and water, or in other words, the study on the ζ -potential.

The reaction of swelling the wood displays against water may be explained in the following way. The molecules constituting the substance of water or wood owns a polarity. There for, the molecules of water, which owns the dipol moment, become attracted by the strong polarity of hydroxyl groups of wood in the electrostatic manner, and distributed and orientated on the free surface of micells of wood. This process of swelling is, perhaps, due to the reaction of hydration.

An interfacial potential is caused by the difference of electric properties taking place at an interface of a solid and a liquid substance inclusive of that of water and wood interfacial potential, such as dielectric constant, polarity, conductivity and others. In this case the solid substance always becomes electrically charged, thereby causing an electric inequality between the two substances and then the interface becomes to have free energy. Owing to the degradation of free energy the molecules of solvent or ions come to have their orientation constantly, and hence an electric double layers is come out. The potential available in this double layers or what is called ζ -potential is the one which enables us to measure the interfacial orientation, condition and degree of the distribution of ions and molecules of the solvent. Based upon this theory of ζ -potential on the electric double layer Prof. K. Kanamaru of Tokyo Institute of Technology has effected a series of useful investigations on the cellulose of cotton and silk.⁶⁻¹¹⁾

The present examiners found it most profitable to measure the ζ -potential of wood, and after repeated experiments they have found out that as such the method of electrophoresis is the most suitable. Especially in the study of

hydrophilicity of wood which has greatly to do with wood improvement this method has been applied so as to ascertain the degree of water absorbed by wood, character of absorption and the mutual correlation between absorption and the ζ-potential.

The measurement by ζ-potential has also been found helpful to the basic study of wood preservation by impregnation of preservatives, adhesion of wood by means of adhesives and the industry of plywood and laminated wood. This was especially the case with the study on the adhesion of wood which deals with actions taking place on the surface of wood, and the questions how to promote the adhesive power as well as water proof strength of wood have constantly been studied from the view point of the ζ-potential so as to establish a permanent theory in this connection. Stamm,²⁾³⁾⁴⁾ using the method of electro-osmose, and Lottermoser,⁵⁾ using the electrophoretic method, obtained ζ-potential values of wood.

II. Methods for measuring the ζ-potential.

For measuring the ζ-potential in general there are diverse types of methods such as the method of electric streaming, the method of electro-osmose, the method of electro-phoresis, etc., but so far the second method has been applied for measuring the potential of wood, the most conspicuous instance of which being treated in the report of A. J. Stamm, in which he estimates the mean value of ζ-potential of wood at 0.026 volt.

The present examiners started the work of measuring ζ-potential of wood by taking advantage of the method adapted by Stamm. In course of experiment, however, they found it practically impossible to put on their experiment by the method due to the couple obstructions as mentioned below:

(1) That solution has been dissolved owing to the electrolytic dissolution at the electrode, and bubbles coming out of the vessel which made the local pressure of the anode and cathode greater so as to cause the remarked bubble to move without giving any ζ-potential.

(2) In the experiment both the replacement of the testpiece and handling of the apparatus are extremely difficult.

Invariably these obstructions made them adopt the next method electrophoreses. As shown in Fig. 1 the new apparatus is consist of a pyrex glass-vessel which enables them to ascertain by the help of a microscope the electrophoretic velocity of each particle which is represented by u . They have measured by the Helmholtz-Smoluckowski formula which follows:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{D.H} \dots\dots\dots (1)$$

D represents the dielectric constant of water

η " viscosity of water

H " electric potential gradient

u " electrophoretic velocity of particles

As to types of vessels used a horizontal one is common employed. But in our case a vertical one was preferred because we wanted to ascertain the effect of influence that gravity gives to the particles of wood.

It should be noted that the electrophoretic velocity of the particle represents the mean velocity of upward and downward movements of the particle. As to the kind of electricity used a current of 100 V. A. C. rectified by the rectifier, and was applied parallel to the cells a discharge tube with the constant potential, V. R. B. 133/60 prepared by the Tokyo Shibaura Electric Co., so that the current

can always keep up the constant potential of 135 V. For determining the value of H , the examiners tried at first to ascertain the voltage prevailing between P and P' , but it was found later that it was practically impossible to measure the correct value of power by this means due to a high resistance offered by the measurement.

We have therefore measured the voltage prevailing between P and the earth on the lower side, so as to find the balance of the two voltages. The balance, U , was divided by L or the distance between P and P' and the result was the value of H in our case. The actual distance between P and P' was 5.6 cm in our case.

The water employed to the present test was confined to that possessing the conductivity of 1×10^{-7} Ω and the strictest case has been taken for keeping its purity. We may add in this connection that the distilled conductivity water used in the test was specially prepared by Prof. N. Ando of Tokyo Institute of Technology.

The atmospheric temperature in the room where our experiment was carried out varied from 12°C to 22°C and the dielectric constant represented by D and the velocity of was determined each time by the physical constant table taking the condition of temperature into account.

A grave question in this experiment is how to measure the real velocity of electrophoresis of wood particles, that is, the velocity of particles that are perfectly free from the influence of electro-osmose. How and where then, can we pick up the particles that are completely free from the influence of electro-osmose?

Now, take u_e for the velocity of electro-osmose at a given point in the vessel and u_c for the velocity of electrophoresis at the same place. In that case the apparent velocity of the particle, U , may be expressed by the following expression:

$$U = U_c - U_e \dots\dots\dots (2)$$

Now that vessel is completely water-tight allowing no water to run away, we get the following formula:

$$\int U_e ds = 0 \dots\dots\dots (3)$$

Hence

$$U_c = \frac{\int U ds}{\int ds} = \frac{\int U ds}{s} = \bar{U} \dots\dots\dots (4)$$

From this we know that the velocity of electrophoresis of particles can be denoted by the mean value of velocity on the total area.

Based upon this theory we have prepared a distribution curve showing variations of the particles in the vessel (Fig. 2), and we found that the particle completely free from the affection of electro-osmose is located at a point $\pm 0.57 R$ upward of the centre of the vessel.

III. The ζ -potential of woods.

The wood used in this study have been used the heartwoods of Hinoki, Sugi, Akamatsu, Makaba, Buna, Sinanoki and Red-lauan, and these woods were made to investigate elsewhere.¹⁾ Listed in table 1 are the growing district of these woods.

The saw-dust of these woods was dried at room temperature and was made into fine particle (under 100 mesh) by ball mill made by porcelain. This fine particle was washed repeatedly by distilled water, was suspended in water, and next finest particle was obtained by centrifugal separator, and dried at room temperature.

The results of analysis obtained by standard method of analysis for these woods are given in Fig. 2. The method for determining of ζ -potential have been described at chapter II. After immersing in water for 24 hours, the ζ -potential of woods were measured. The results are shown in Fig 3.

Briggs,¹³⁾ in his extensive streaming-potential measurements on cellulose, obtained ζ -potential values of -21.4 mV, -16.1 mV and -8.3 mV for two different kinds of filter paper, and a sulfite pulp against water. K. Kanamaru,^{9) 6)} in streaming potential measurements on celulosess, obtained ζ -potential values: standard cellulose, -43.43 mV \sim -46.01 mv; oxycellulose, $-12.43\sim-8.63$ mV, respectively. So far as we know, ζ -potential value of cellulose has been measured by electrophoretic method. Stamm,²⁾³⁾ using the method of electro-osmose, obtained ζ -potential values for different woods against water. Using a more reliable method for determining the effective capillary cross section than was used in the earlier calculations, he obtained values averaging 26 mV.⁴⁾

We investigators obtained the ζ -potential values of woods by electro phoretic method. The ζ -potential value of wood is smaller than the value of standard cellulose, but larger than the value of oxy-cellulose. If the composition of wood is composed of 50% α -cellulose and 50% hemi cellulose, lignine and pectin etc., it seems improbable that the value of ζ -potential of wood mediate between the value of standard cellulose and oxy-cellulose. We obtained ζ -potential values for different woodworking adhesives. The results are shown in Fig. 4.

IV. Fluctuation of ζ -Potential due to the lapse of time of immersion.

Tests conducted upon particles of wood immersed in the water show that the value of the ζ -potential taking place on the interface of the two layers declines in proportion as the length of time of immersion. No concrete experiment has ever been effected before as to this particular phenomenon occurring on the surface of wood particles. Various experiments by the examiners, however, testified that both hydration and moisture absorption by the wood are largely affected by the condition of wood, that is, whether it has suffered a chemical treatment, or a career of dry; and that this affection by the wood condition has a close relation with the said fluctuation of ζ -potential. Particulars concerning this theory being given in chapter V, we wish here to refer only to the manner in which ζ -potential fluctuation takes place.

Prof. K. Kanamaru maintains that a similar decline in the value of ζ -potential occurs in the beating of cellulose and the beating pulp,¹⁵⁾ and gives the value of ζ -potential then available in a simple formula as follows:

$$\begin{aligned} -\log (\zeta-\zeta_{\infty}) &=kt, \\ -\frac{d\zeta}{dt} &=a(\zeta-\zeta_{\infty}) \end{aligned}$$

In the formula ζ_{∞} denotes the ultimate ζ -potential. This formula has been theoretically introduced under a presumption that the velocity of hydration proceeds with the unimolecular reaction represented by the formula, $\frac{dn}{dt}=k(n-x)$. In the formula n the of cellulose micells to be hydrated, or molecules of cellulose in free state on the surface.

Unlike Prof. Kanamaru's method the examiners wanted to ascertain the extent of ζ -potential fluctuation solely through experiments. The wood particles used comprised 4 kinds made out of the beach woods, that is, (a) a wood which

has not suffered any kind of treatment, (b) a wood that went on a drying for 6 hour under the temperature of 40°C, (c) a wood that has suffered a drying for 6 hours under the temperature of 120°C, and (d) a wood soaked 24 hours in the solution of 1 % NaOH. The result of tests showing the value of ζ -potential in each case is given in Table 3 and Fig. 3.

As may be seen in Fig. 3 ζ -potential declines accutely in all cases during the first six hours of immersion, but in later haurs its speed of declining becomes less conspicuous. It appears that the decline of potential in all casea forms an exponential curve representing asymptote, $\zeta = \zeta_{\infty}$ and from this curve as well as the measured value we may ascertain the value of ζ_{∞} . Then the relation between $\log(\zeta - \zeta_{\infty})$ and t or time of immersion can almost be denoted by a straight line as is illustrated in Fig. 4.

The manner in which ζ -potential on the interface of the wood is affected by the time of its immersion in the water may be expressed in the following formula no matter whether the wood is a treated one or not:

$$-\log(\zeta - \zeta_{\infty}) = kt \dots\dots\dots(1)$$

when computed by the differentiated calculus this formula may be replaced by the following:

$$-\frac{d\zeta}{dt} = a(\zeta - \zeta_{\infty}) \dots\dots\dots(2)$$

In the formula a represents $2.303 K$, ζ_0 the value of ζ -potential when t is 0, and ζ_{∞} the value of ζ -potential when t is ∞ .

From this we can know that the decline or dropping of potential in the interface of the wood partakes is the same nature in principle as that occurring in the interface of cellulose,¹⁴⁾ the only feature ther characteriges wood is that in the case of wood an accute dropping of ζ -potential lasts as long as 6 hours as against 40 odd minutes of the latter, which his no change at all of potential after that.

It is supposed that this dropping of potential is outing to the hydration of micells of the wood. When wood is immersed in the water the crevices of micells constituting the wood begin to swell and thereby cause the micells to display then reaction of hydration. The time required for hydration by micells is limited so long as they are free from any accident taking place within themselves.

It should be noted, however, that the micells suffer no change as regard their nature. The water only permeates into the crevices of micells and cause the swelling of the wood, which, therefore, is reversible when dried. In the case of cellulodes this process of swelling can clearly be illustrated by means of the x-Ray analysis.¹⁶⁾

The reaction of swelling comes to an end when all the micells consisting the wood have finished their action of hydration. Now that the crevice of a micell is larger their a molecule of water in size, one and the same reaction takes place either on the surface or within the inner parts of the wood. We may, therefore, conclude that the dropping of ζ -potential, which is undoubtedly caused by hydration of micells, is nothing but a phenomenon caused by the swelling of wood, or, in other words, the hydration of all the micells constituting the wood. The velocity of swelling, then, may be expressed in the following formula:

$$\frac{dx}{dt} = k(n - x) \dots\dots\dots(3)$$

In the expression, denotes the number of micells or the time of immersion, $\frac{dx}{dt}$ the velocity of swelling, and x the number of micells hydrated during a given time represented by t.

The value of ζ-potential of wood particles consisting of unhydrated particles each with the value of ζ_0 and those hydrated ones each with the value of ζ_∞ respectively represented by m and n may be expressed in the following formula:

$$\zeta = \frac{m\zeta_0 + n\zeta_\infty}{m+n} \dots\dots\dots(4)$$

Therefore the actual value of wood particles immersed in the water for a given amount of time is:

$$\zeta = \frac{\zeta_0(n-x) + \zeta_\infty x}{n} \dots\dots\dots(5)$$

From (5)

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\zeta_\infty - \zeta_0}{n} \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(6)$$

From (5) (3)

$$\frac{dx}{dt} = k(n - n \frac{\zeta - \zeta_0}{\zeta_\infty - \zeta_0}) \dots\dots\dots(7)$$

From (6) (7)

$$-\frac{d\zeta}{dt} = k(\zeta - \zeta_\infty) \dots\dots\dots(8)$$

Formula (2) can easily be obtained, and in this way we can thoretically explain that the fluctuation or decline of the ζ-potential of wood due to its immersion in the water is caused by the reaction of each particle forming the wood under the rule as given in the said formula.

V. Career of Wood and fluctuations of ζ-potential.

In chapter IV we have been that ζ-potential of wood, no matter whether it is a non-treated wood, a dry treated one, or a wood of 1% NaOH extraction, is subject to a fluctuation under a rule which is denoted by a simple formula, $-\frac{d\zeta}{dt} = a(\zeta - \zeta_\infty)$. Also have we seen (See Fig. 3 and Table 3) that the value of ζ_0 , or the potential occurring on the interface of wood immediately after its immersion in the water varies according as the condition of wood, that is, whether the wood has suffered a heat drying, a treatment of 1% NaOH, or what is known as a mercelized treatment. Just the same ζ-potential can be seen in cellulose and is being studied,⁹⁾ but the ζ-potential of wood has hithertos been studied by few or no experts.

The fluctuation of ζ-potential of wood is caused by the hydration of micells of wood which are composed of still finer particles. It is those fine particles that attract molecules of the water, the very reaction being name Van der Waal's force. The internal molecular force taking place between the two opposing particles is believed to occur from a strong polarity owned by free-state hydroxyls growing on the interface of the wood micells, but in the inner part of wood this force does not occur because the micells around there get saturated with one another. The absorption of moisture by wood is carried out in the same process as that of absorption of water. Thus we know that the hydrophilicity of wood is caused by the remain affinity-force of free hydroxyl groups on the interface with a strong polarity and polaritic orientation of molecules of H_2O . If we, therefore, apply any treatment to increase the volume of free-atate hydroxyl groups on the wood interface then we can increase the very extent of absorption either of water or moisture by wood, and hence the value

of the ζ -potential of wood. It is based upon this theory that a physical or a chemical treatment is applied to wood, because such physical treatments as heat treatment or the chemical treatment (mercerisation, etc.) goes far in increasing the affinity force of wood against the water.

When the wood suffers a treatment, either physical or chemical, it is sometimes accompanied by various reactions, such as (1) its compact gel-structure becomes loosened, (2) the crevices between micells become enlarged, (3) the free surface of micells is enlarged, or the hydroxyl groups on its surface become more active. When, therefore, the wood is immersed in the water, it becomes to have a high potential, so that, owing to the high free energy, this system is not stability. Exposed to the air a treated wood absorbs more moisture quickly than those not. When immersed in the water, it displays a more desperate reaction of hydration than those not. For determining the value of ζ_0 in the latter case, however, care must be taken, for it often shows an irregular or less potential than expected. In course of its immersion in water, the micells of wood get gradually hydrated and its potential begins to decline by and by until it comes to an equilibrium.

In this case $\zeta_0 - \zeta$ shows the extent of absorption or hydration-degree, $\zeta_0 - \zeta_\infty$, the possible quantity of water to be absorbed by wood of the non-water state, and $-\frac{d\zeta}{dt}$, the velocity of hydration. This theory leads us to the conclusion that the property of hydration by wood, that is, extent of hydration, its tendency and capacity, can be ascertained from the nature of ζ -potential as well as its modes of fluctuations when immersed in the water. The actual results of tests conducted based upon this theory are given in Table 5.

(a) Influence of dry-treatment

It is generally known that the kiln-dried wood has a weak hygroscopicity than the un-treated wood.¹³⁾

Fig 3 and Table 5 shows the changes of ζ -potential value and hygroscopicity. The higher the temperature of dry-treatment is, the less the hygroscopicity of wood becomes. This phenomenon is caused by the partial adhesion of micell of wood, and the gelstructure of wood is reduced to compact. Next experiments were done to analyze the relation between this partial adhesion of micells and tensile strength of wood. A heartwood of Buna was machined into specimens each $4 \times 25 \times 100$ mm. These specimens were dry treated, and were measured a tensile strength perpendicular to grain of wood. The results are shown in Table 6.

(b) The correlation between ζ -potential, absorption of water and absorption of moisture

A heartwood of untreated Buna was machined into specimens each $2.0 \times 1.5 \times 0.8$ cm (see Fig. 5), dried in the desiccator at room temperature. The samples used comprised 4 kinds made out of the Buna that is, (a) a wood which has not suffered any kind of treatment, (b) a wood that went on a drying for 6 hours under the temperature of 40°C . (c) a wood that has suffered a drying for 6 hours under the temperature of 120°C , and (d) a wood soaked 48 hours in the solution of 1% NaOH. The percentage of water absorption, moisture absorption and swelling has been measured at 20°C , and then were calculated by the formula,

$$\text{Percentage of moisture absorption} = \frac{(\text{weight of absorbed material}) - (\text{dry weight})}{(\text{dry weight})} \times 100$$

others.

The results are shown in Fig. 6, 7, 8, 9 and Table 7, 8. As for the rate of water absorption, there was a significant difference between 120°C treated wood, 40°C treated wood, un-treated wood and treated of 1% NaOH extraction. There was a same relation between the fluctuation of ζ -potential and water absorption due to the lapse of time immersion. (see Fig. 3) There was a same relation between fluctuation of ζ -potential and moisture absorption, too.

II. The relation between ζ -potential of wood and concentration of hydrogen ions

Experiment were done to determine the relation between ζ -potential of wood and concentration of hydrogen ions. Small concentration of electrolytes have been shown to effect the ζ -potential of cellulosic materials that are negatively charged with respect to water. Briggs¹⁴⁾ found from his streaming-potential measurements on cotton that monovalent cations, with the exception of hydrogen, increase the negative ζ -potential up to concentrations of 0.1 milliequivalent. Similar results were obtained by Stamm²⁴⁾ from electro-osmotic measurements on wood sections and by Lattermoser²⁵⁾ from electrophoretic measurements on suspended wood flour.

In our experiment, as samples, we prepared the Buna, the Akamatsu, the urea resin adhesive, the phenol resin adhesive and the soybean glue. All sorts of pH solutions were made by the additions of $\frac{N}{100}$ NaOH and $\frac{N}{100}$ H₂SO₄ to the distilled water. The results are shown in Fig 10. These fluctuations of ζ -potential of woods due to the difference of concentration of hydrogen ion is more like the fluctuation of oxy-cellulose than the fluctuation of standard cellulose.

In th adhesive-adherend interface, it seems improbable that the charge of wood and adhesive is reversely at a certain concentration of hydrogen ion. It may be concluded that the abovementioned adhesion is strong. Some experiment was made to investigate this effect, but these experiments were done not to analyze the effects of ζ -potential.