

# 木材の湿潤性に関する研究 (第5報)†

木材—水系の湿潤熱 (その1) \*1

梶田 熙\*2・椋代 純輔\*2

HIROMU KADITA and JUNSUKE MUKUDAI : Studies on the wettability of wood. V. The heat of wetting of wood in water. (1)

要旨：木材と液体との相互作用について熱力学的な面、とくにそれらの系の湿潤熱から検討するため、まず木材—水系の湿潤熱に及ぼす木材試料条件の影響について検討した。供試材料はヒノキ材で、熱量計は双子伝導型のものである。得られた結果は次のようである。

(1) 木粉粒度 20~250 mesh まで広範囲に検討したが、湿潤熱に及ぼす木粉粒度の影響はほとんどなく、また mesh の大きいものほどデーターのバラツキは小さい。

(2) 湿潤熱に及ぼす木材含水率の影響は大きい。なお、ヒノキ材の絶乾試料の湿潤熱は 18.3cal/g wood であった。

(3) 積分湿潤熱 (-H) と木材含水率 (m) との関係式として次式を得た。

$$-H = \frac{24.97m}{0.092 + m} \dots\dots(1)$$

(4) ヒノキ材の絶乾時の微分湿潤熱は 271.38cal/g H<sub>2</sub>O であった。

(5) ヒノキ材の内部表面積は  $2.35 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{g}$  であった。

## I. 緒言

木材と液体との相互作用は、実際面においてもいろいろな方面で問題になるが、熱力学的な面から系統的に検討されたものは少ない。

ほとんど全ての物理的・化学的变化には必ず熱の出入をとらなう。それらの変化を追跡する熱測定は、界面における分子間相互作用などを検討するための有力な一手段であると考えられる。一般に熱測定といっても、2つの種類があり、(1)示差熱分析などのように、外部から与えた熱の変化をとらえて、その転移または変化点を定性的に求める、いわゆる熱測定と、(2)試料自体の熱変化を直接とらえて定量的に測定する、いわゆる熱量測定とがある。

本研究は、(2)の直接的な熱測定法(湿潤熱)を用いて、木材に液体が接触した直後から熱力学的に安定するまでの経過について熱量測定し、木材と液体との相互作用を熱力学的な面から検討していこうとするものである。

本報は、木材—水系の湿潤熱について、とくに湿潤

熱に及ぼす木材試料条件(木粉粒度、含水率)の影響について検討したものである。

## II. 実験方法

### 1. 供試材料および湿潤熱測定用試料の調製方法

供試材料はヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) 心材、比重0.42の正常材である。これを実験室用ミルで木粉にした後、湿潤熱に及ぼす木粉粒度の影響をみるため、直ちに 20~40 mesh, 40~60 mesh, 60~80 mesh, 80~100mesh, 100~150mesh, 150~200 mesh, 200~250mesh の7段階に篩別した。そして 2cc 容アンプルに木粉約 300mg を入れ、五酸化リン上の真空ラインで絶乾近くまで脱ガスした後熔封し、湿潤熱測定用試料(以後試料という)とした。

湿潤熱に及ぼす木粉含水率の影響をみるための試料は次の方法で調製した。100~150 mesh の木粉を 2cc 容アンプルに約 300mg 入れ、五酸化リン上で充分真空乾燥した後秤量しておく。これを純水をはったデンケーター中に入れ、アンプル中の木粉が恒量となるまで充分吸湿させた。恒量となった後、その木粉を入れ

† Report IV : 日本材料学会誌「材料」18, No.193, 933 (1969)

\*1 本報は第19回日本木材学会大会で発表した(1969, 7)。

\*2 京都府立大学農学部木質材料科学研究室

Laboratory of Wood Materials, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University, Kyoto, Japan.

昭和45年7月31日受理

たアンプル2本（うち1本は含水率測定用アンプル）と木粉を入れてない空アンプル1本，合計3本を五酸化リン上の真空ラインにとりつけ，所定時間脱気する。すなわち，脱気時間を変えることにより木粉含水率を調製した。所定時間脱気が終ると木粉を入れたアンプル1本と空アンプルをマイクロガスパーナーで熔封し，試料とした。含水率測定用アンプルは直ちに秤量し，絶乾法により含水率を求め，湿潤熱測定用試料の含水率とした。

本実験では脱着により調湿したが，この理由は，含水率—湿潤熱の関係についての文献は吸着により調製した試料について得たものが多く，脱着によるものがないこと，その試料調製法が簡単な装置で容易に行なえるためである。なお，吸着過程については別の機会に発表する予定である。

## 2. 湿潤熱測定方法

### 1) 熱量計

湿潤熱測定用微少熱量計(CM-502型，応用電気製)の概略は Fig. 1 に示した。この熱量計は双子伝導型であり，試料容器内に生じた熱量を一定の伝導経路を通じて外部に逃がし，その伝導経路に検出器（シャープ製，サーモエレメント16個の半導体からなるサーモジュールC）をおいて逃げていく熱量を測定するものである。検出感度は  $6.5\text{mV}/^{\circ}\text{C}$  である。双子型とは，全く同一の構造につくられた2個の熱量計機構が同一恒温体の上に対称に配置されたものであり，それぞれの試料容器に生じた熱変化の差，たとえば攪拌熱，アンプル破壊熱，機械的摩擦熱などは互いに相殺され，測定対象の熱変化のみを直接測定することができるものである。また，熱量計本体は  $30^{\circ}\text{C}$  の空気循

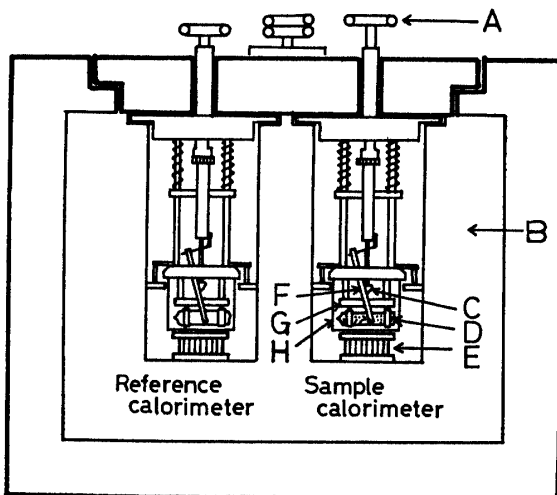


Fig. 1. Principal diagrams of twin-type conduction calorimeter.

A, Pulley; B, Aluminum block; C, Plunger; D, Ampoule; E, Thermoelement; F, Stirrer; G, Heater, H, Reaction cell.

環恒温装置内にすえつけた。

### 2) 測定方法

試料アンプルと空アンプルをそれぞれの破壊攪拌機構にとりつけ，またセル内に純水 40cc を精確に入れる。セルと感熱体とを密接に接触させるため，セルの下部に均一に薄くシリコングリースをぬり，それらを密着させた。このようにしてセットした後，約半日程度そのまま放置し，熱量計が熱平衡に達した後，測定を行なった。両セル内のアンプルは，撃針で破壊されると同時に攪拌され，試料が水と接触し発熱する。この際に発生する温度の時間的な変化を記録紙に全部描かせるように，直流増幅器（DA-104型，応用電気製）の増幅度を調整し，記録計（LER-12A，横河電機製）で記録した。

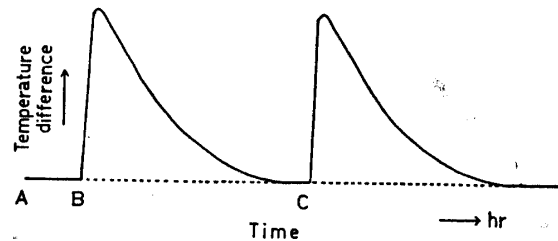


Fig. 2. A typical recording chart of heat

このようにして記録した1例を Fig. 2 に示した。すなわち，図中の AB は熱量計が熱的に平衡状態にあることを示し，基線となる。B 点でアンプルが破壊され，同時に攪拌される。BC は両セルの温度差の時間的な変化を示している。記録計の指針が基線にもどった後，そのままの状態に攪拌機構に内蔵されているヒーター ( $100\text{cal/hr}$ ) を用いて基準熱量による較正を行なう。そして基線にもどった後，記録紙上に描かれた温度差—時間曲線を複写機（複写感光紙，コピスター MDM）で3枚複写し，基線と曲線で囲まれた面積を切り抜いた。この場合，面積の切抜き誤差をより小さくするため，線の外側，内側，中央の3枚を注意深く切り抜いて秤量しおのおの3枚の平均をとり面積を求めた。そして，両者の面積比から試料の発熱量を求めた。なお，複写用紙自体の紙質むらが考えられるが，別に記録紙を複写し，同一面積を切り抜いて秤量し比較した結果，その誤差は  $\pm 1.5\%$  であった。また，熱量計の性能は，試料セル中に内蔵されているヒーターを用いて検討したが，発熱量  $2.7\text{cal}$  の場合，誤差は  $\pm 1.7\%$  であった。

## III. 結果および考察

### 1. 木粉粒度の影響

木粉粒度の影響については，すでに K.E. Kelsey & L. N. Clarke<sup>1)</sup> が klinki pine で，堀池ら<sup>2)</sup> がエゾマ

Table 1. The effect of wood flour size on the heat of wetting.

Wood flour size(mesh)	Heat of wetting (cal/g)		Moisture content (%)
	Individual values	Mean	
20 ~ 40	13.16 16.56 10.98 15.83	14.13	2.8
40 ~ 60	12.47 14.61 16.55 10.70	13.58	2.2
60 ~ 80	12.88 11.14 10.93	11.65	3.7
80 ~ 100	12.51 11.56 14.80	12.96	3.1
100 ~ 150	10.26 10.70 12.79 12.90 12.92 12.99 12.28	12.12	2.3
150 ~ 200	12.15 12.18 12.86 13.21	12.60	2.3
200 ~ 250	12.37 12.65 12.99 12.82	12.71	2.8
Wood sticks 20×1.5 ×1.5mm	11.14 11.22 11.80 12.77	11.73	2.7

ツ心材で検討しているが、本実験では木粉粒度を20~250meshまで広範囲にとり検討した。結果はTable. 1に示した。20~40meshと40~60meshの木粉の湿潤熱はやや大きく、60~80meshの木粉と木片のそれは小さい。60~80meshの木粉の湿潤熱が小さいのは、その試料含水率が他のものよりやや高いことに原因すると思われる。また木粉の場合は実験終了時に全て水中に沈んでいたが、木片の場合は一部浮いたものもあり、充分材中に水が浸透しなかったため、湿潤熱が小さかったと考えられる。なお、有意差検定すると、mesh間では有意差は認められない。

木粉粒度の影響については諸説があり、粒度の影響はないとする説<sup>2)</sup>、meshが大きくなると表面積が増大するため、湿潤熱が大きくなるとする説<sup>3)</sup>があるが、本実験の結果からすると、木粉粒度の影響はほと

んどないと考えるのが妥当であろう。なお、堀池ら<sup>2)</sup>が指摘しているように、meshが大きいかほどデーターのバラツキは小さいので、以後100~150meshの木粉を用いることとした。

## 2. 含水率の影響

吸着等温線から求めた各種含水率での吸着熱に関するデーターは多いが、いろいろ含水率を変えて木材-水系の湿潤熱を実測したのものとしては、B. Volbehr<sup>5)</sup>のspruce材、K. E. Kelseyら<sup>1)</sup>のklinki pine材の2つのデーターしかないようである。そこで、ヒノキ材について、含水率の異なる種々の試料の水に対する湿潤熱を求め、結果をFig. 3に示した。この曲線の型は、多孔質の固体や有機の繊維物質-水系に特有な

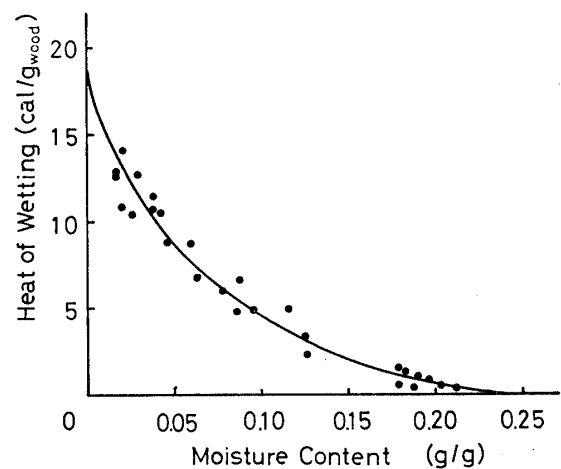


Fig. 3. The heat of wetting of Hinoki heartwood containing various amounts of water\* in water.

\* Sample was prepared under the desorption.

ものである。真空ラインの不備から絶乾試料の湿潤熱は求められなかったが、得られた曲線を含水率0%に外挿して得た値は18.3cal/g<sub>wood</sub>であった。この値は、全湿潤熱ともいい、単位重量の全乾木材の全内部表面が完全に水でおおわれるまでに発生(発熱)する熱量を示している。なお、この値は文献値<sup>1), 5)</sup>(16.6~19.8 cal/g)の範囲内にある。Fig. 3にみられるように、湿潤熱に及ぼす木材含水率の影響は大きいので、測定にあたっては十分注意する必要がある。

一般に熱量をあらわす方法として上記した湿潤熱の他に、積分湿潤熱と微分湿潤熱がある。

積分湿潤熱とは、単位重量の絶乾木材がある含水率まで吸湿する場合に発生する熱量であり、全湿潤熱から各種含水率の試料の湿潤熱を減じることにより求められる。結果はFig. 4に示した。

この積分湿潤熱-木材含水率の関係式として、

$$-H = \frac{24.97m}{0.092 + m} \dots\dots\dots(1)$$

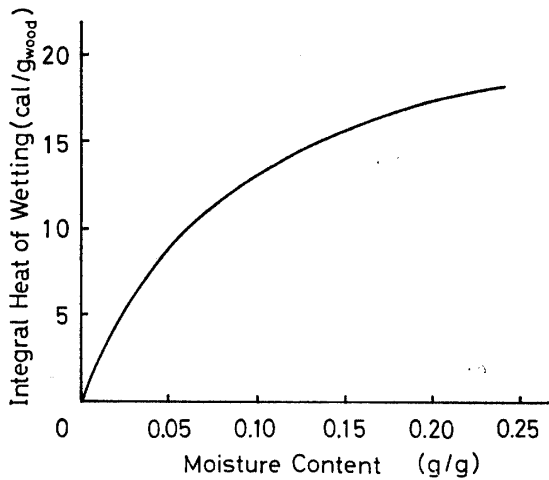


Fig. 4. The integral heat of wetting of Hinoki heartwood in water.

-H : 積分湿潤熱 (cal/g wood),

m : 木材含水率 (g/g)

が得られ, F. Kollmann<sup>5)</sup> が B. Volber のデータから求めた式, すなわち,

$$-H = \frac{22m}{0.07+m} \dots\dots\dots(2)$$

と類似の式を得た。これに対して, K. E. Kelsey ら<sup>1)</sup> は,

$$-H = \frac{m}{A+Bm+Cm^2} \dots\dots\dots(3)$$

という式を示しているが, 本実験には適合しなかった。

一方, 微分湿潤熱とは, ある無限量の木材が, 単位重量の水を吸着するときに発生する熱量であり, いいかえれば, 木材から単位重量の吸着水を離脱させるの

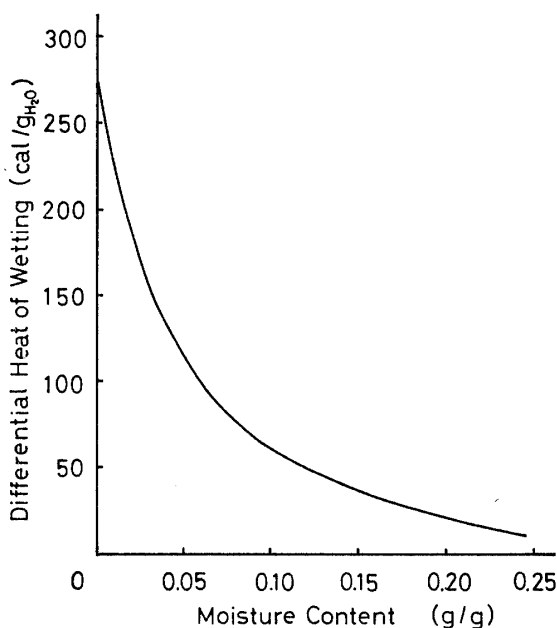


Fig. 5. The differential heat of wetting of Hinoki heartwood in water.

に必要なエネルギーということになる。本実験で得た微分湿潤熱—木材含水率の 関係は Fig. 5 に示した。微分湿潤熱は, 図にみられるように低含水率では大きい値をとるが, 含水率が 増加すると共に急激に減少し, 繊維飽和点に近づくとつれ 0 に近づく。この理由としては, 含水率が高い木材がさらに水分を吸着しようとする力は, 含水率の低い木材のその力に比べて弱いこと, また測定した湿潤熱は, 木材への水分子の吸着により生じた熱量と膨潤に消費される熱量の総和であることなどが考えられている。曲線の型は K. E. Kelsey<sup>1)</sup> らの吸湿により調製した試料について得られたものとよく一致しているが, 絶対値が違っている。これは, 樹種, 測定温度, 木粉粒度が異なるためと考えられる。なお, 絶乾時の微分湿潤熱は 271.38 cal/g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> であり, 文献値<sup>4), 6)</sup> (265~330 cal/g) の範囲内にある。

3. 木材の内部表面積

表面積の測定法としては, 気体透過法, 液相からの吸着, 気相からの吸着 (BET 法) などがよく使用される。湿潤熱から求める方法は Harkins-Jura の絶対法として知られており, BET 法により表面積を求める際の気体分子の断面積を仮定するという必要もなく, 理論的に正しい方法で, BET 法などから求められた表面積の確かめともなる。

F. E. Bartell と Y. Fu は, 表面に吸着層をつくった固体の湿潤熱は, その液体の全表面エネルギーに等しいという考え方にたって, 膨潤系細胞膜をもつ物質の内部表面積を求める計算式として次式を与えている<sup>6)</sup>。

$$\alpha = \frac{-H}{A - \frac{A}{\sigma} T \frac{d\sigma}{dT}} \dots\dots\dots(4)$$

$\alpha$  : 内部表面積 (cm<sup>2</sup>/g) ,  $-H$  : 湿潤熱 (cal/g wood)  $A$  : 固体・液体間の付着張力,  $\sigma$  : 液体の表面張力,  $T$  : 絶対温度

また, A. J. Stamm と L. A. Hansen<sup>7)</sup> によれば, 木材の表面が水の単分子膜でおおわれた時の木材含水率は 7.5% であり, その時の  $A/\sigma$  は 1.68 であるとしている。

本実験で求めたヒノキ材の含水率 7.5% での積分湿潤熱は 11.2 cal/g wood であり, (4) 式を用いて内部表面積を計算すると  $2.35 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>/g となる。この値は White spruce について求められた値<sup>4)</sup> およびその他既往の研究結果<sup>4), 6)</sup> と一致している。一方,  $A=\sigma$  という仮定にもとずき, 全湿潤熱を用いて表面積を求めると  $6.41 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>/g となるが, この値は上記の値よりもかなり大きい。

一般に、木材による水分子の吸着は、吸着等温線より考えて多分子吸着であると考えられている。したがって、後者の値が前者の値および既往の実測値に比較して大きな値を示しているのは、吸着された水分によって新生される内部表面積の他に、単分子的に吸着された水膜上に、さらに水分子が重なりあってできた表面積の一部をも算入されたことによると考えられるし、また、 $A=\sigma$  と仮定した場合、全湿潤熱を用いて計算するのにも問題があろう。なお、内部表面積については、単分子的に吸着されるといわれているベンゼン溶液からのステアリン酸の吸着ならびにその際の湿潤熱から詳細に検討する予定である。

### 引用および参考文献

1) K. E. Kelsey and L. N. Clarke : Australian J.

Appl. Sci., 7, 160 (1956)

- 2) 堀池清・松岡昭四郎：木材学会誌, 5, 181(1959)
- 3) G. H. Argue and O. Maass : Can. J. Research, 12, 564 (1935)
- 4) 梶田茂編：木材工学, p. 104 (1961), 養賢堂.
- 5) F. Kollmann : Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Auf 2, Bd. 1, p. 411, (1951), Springer-Verlag, Berlin.
- 6) A. J. Stamm : Wood and cellulose science, p. 201, (1964), Ronald Press Co., New York.
- 7) A.J. Stamm and L.A. Hansen : J. Phys. Chem., 41, 1007 (1937)
- 8) 水渡英二・荒川正文：表面, 1, (3), 73 (1963)
- 9) 中川有三・他編：粉体理論と応用, p. 154(1962), 丸善.

### Summary

The measurement of the wettability of wood by the so-called heat of wetting is an important method in the studies of the interaction of wood with liquid from the standpoint of thermodynamics.

In this paper the effects of wood sample on the heat of wetting of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) heartwood in water were investigated at 30°C. The heat of wetting was measured by a twin-type conduction microcalorimeter.

Results obtained are as follows :

(1) In the wood flour size ranging from 20 to 250 mesh, the effects of wood flour size on the heat of wetting are very little. And the deviation of the heat values measured for wood flour of large mesh size tends to be somewhat less than those for small mesh.

(2) The heat of wetting of Hinoki heartwood, which were prepared under the desorption, containing various of water, were also measured.

The effects of moisture content on the heat of

wetting are remarkable. The heat of wetting of Hinoki heartwood at zero moisture content is 18.3 cal/g.

(3) When the integral heat of wetting ( $-H$ ) from zero moisture content to fiber saturation point are plotted against moisture content( $m$ ), a curve shown in Fig. 4 is obtained. From a curve the empirical formula may be expressed by Eq. (1) :

$$-H = \frac{24.97m}{0.092+m} \dots \dots \dots (1)$$

(4) The differential heat of wetting at zero moisture content is 271.38 calories per gram of water.

(5) The internal surface area value obtained from the data for the integral heat of wetting is  $2.35 \times 10^6$  square centimeters per gram of wood. This value is in good agreement with the values in literatures, which were obtained by other investigators.