

木材の湿熱性^{*1}

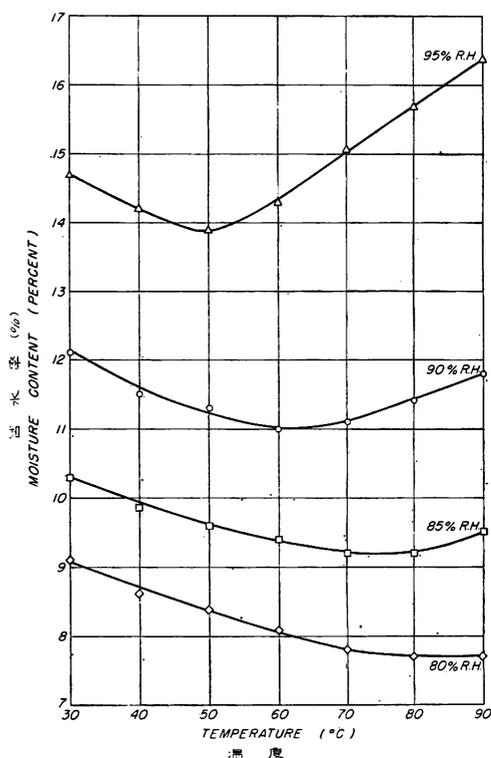
横田 徳郎⁽¹⁾

Harold TARKOW⁽²⁾

まえがき

セルロース性物質による水分吸着は発熱性である。熱力学的な帰結として、一定の相対湿度における平衡含水率 (EMC) は温度とともに減少すべきである。“普通”の状態のもとでは、このことは経験と一致する。しかしながら、URQUHART⁽¹²⁾は、木綿がある相対湿度以上ではEMC-温度曲線に極小値を示すことを報告している(第1図)。すなわち相対湿度 80%以下では正常の温度効果がみられたが、80%以上ではある湿度で極小値がみられ、かつ、その温度は相対湿度が増すとともに低くなる。URQUHARTは、EMCに極小値の生ずる以上の温度では吸着表面が新しく生ずると考えることによつて、この現象を説明した。最近同氏⁽¹¹⁾は、この現象ならびにセルロースの多様な反応性の原因として、セルロース分子のSegment間における水素結合の形成および破壊を考えている。

第2図は第1図を基にしてえられた図で、EMCが極小値を示す温度と相対湿度との関係を示している。この直線を相対湿度 100%に外挿すると、最小 EMC の起こるべき温度は35°~38°Cとなる。すなわち、湿度 100%における木綿の EMC を温度の関数として測定すると、およそ 38°Cで最小値となるはずである。湿度 100%において EMC を測定することは、きわめて困難である。なんととなれば、この湿度では吸



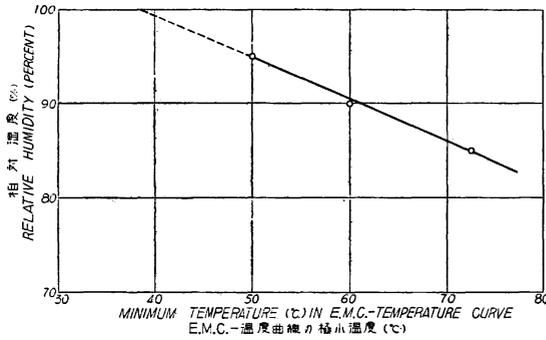
第1図 一定の湿度の下における木綿の含水率と温度との関係

Fig. 1 Relationship between temperature and moisture content of cotton at constant relative humidities (from URQUHART).

*1 この研究は著者横田が 1959年9月から 1960年8月にわたり、米国ウイスコンシン州マジソンにある U. S. Forest Products Laboratory に滞在中に実施したもので、その1部は木材学会誌、7 (1961) p. 217 および Forest Products Journal に発表した。

(1) 林産化学部木材化学科材質第一研究室長

(2) U. S. Forest Products Laboratory, Division of Wood Chemistry. Philosophical Doctor (木材および木製品の物理化学研究室長)



第 2 図 第 1 図の含水率—温度曲線の最小値と相対湿度との関係

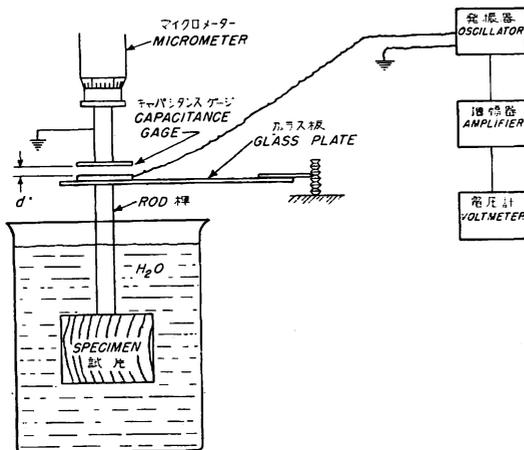
Fig. 2 Relationship between minimum in the moisture-temperature curve of figure 1 and relative humidity.

の場合の URQUHART の最小 EMC の値を検索することが可能ならずである。この研究を始めた目的のひとつはここにあつた。湿熱 (hygrothermal) という語は、木材と水と熱との間に同時に起こる物理的相互作用を表現するために用いた。この言葉は最初、Portland セメント・モルタルと湿気と熱との相互作用を表現するために、POWERS が用いたものである。

実験の部

試料

試料は長さ約 1 m の Sitka spruce の生心材数本で、米国農務省 Forest Service の Pacific Northwest Station から Forest Products Laboratory に送られてきたものである。生の状態を保持したまま、2×2×1/8 in の横断切片を作つた。この場合、年輪が試片の 1 片に平行になるように注意した。切片には番号



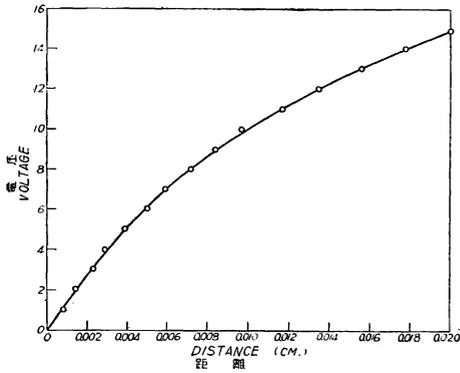
第 3 図 生材の寸法変化測定方法
Fig. 3 Schematic drawing of apparatus for measuring changes in dimension of green wood.

着とは関係のない凝縮が大量に起こるからである。吸着水分は膨潤を起こす原因となるので湿度 100% における寸法を温度の関数として測定することにより、URQUHART がなしたと同様の観察を行なうことが可能ならずである。しかし、木綿繊維を用いて精密な膨潤測定を行なうことは不便である。他方、木材は木綿と同じくセルロース性物質であるとともに、繊維が緊密に集合して固体を形成しており、膨潤測定にははなはだ好都合である。したがつて、水中に浸漬されている木材の寸法変化を温度の関数として測定することにより、湿度 100%

を付し、水中に移して 40°F の温度で保存した。この研究に用いた試片の個数は全部で 26 個である。

測定装置

測定に用いた装置は Forest Products Laboratory で考案された dielectric constant type gage⁹⁾ である (第 3 図)。回路図は付録に示してある。木材の寸法変化は gage に伝達され、さらにこれに相当する dielectric constant の変化を直流電圧に換える。試料を装置した金属棒の熱膨張による寸法変化は、試料の代わりに 2 in の長さの石英棒を装置することによつて求められた。長さの変化と電圧との関係は、gage の上に設け

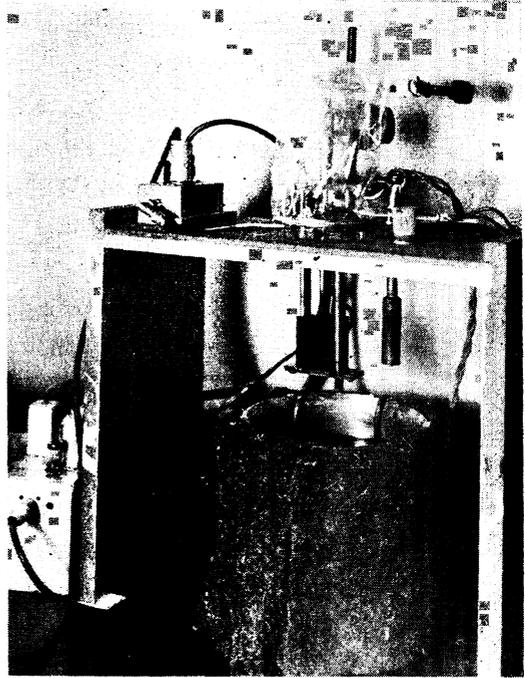


第4図 直流電圧からプレート間隔を求めるための補正曲線

Fig. 4 Calibration curve relating change in gap distance to d. c. voltage.

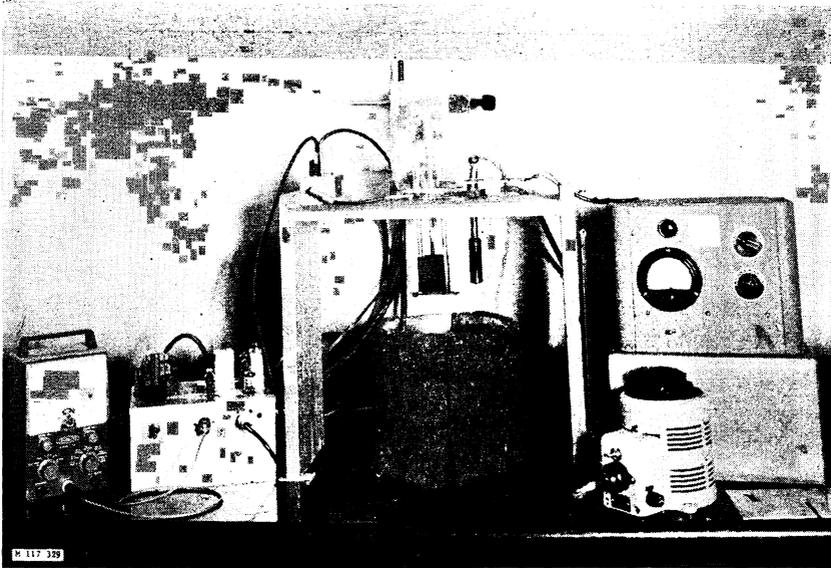
たマイクロメーターを用いて求めた (第4図)。測定可能な最小の寸法変化の値は 0.0001 cm で、長さ 5 cm の試料に対しては 0.002% である。第5図および第6図は、生材の寸法変化を測定するために用いた装置である。

生材試料を金属枠に装置し、これを水中に浸漬して1夜放置し平衡せしめる。水温は加熱、冷却、温度調節の諸装置によつて所要の温度 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) に調節された。



第5図 生材の加熱中に起こる寸法変化を測定する装置

Fig. 5 Equipment for measuring dimension change of green wood as it is heated.



第6図 生材の加熱中に起こる寸法変化を測定する装置

Fig. 6 Equipment for measuring dimension change of green wood as it is heated.

結 果

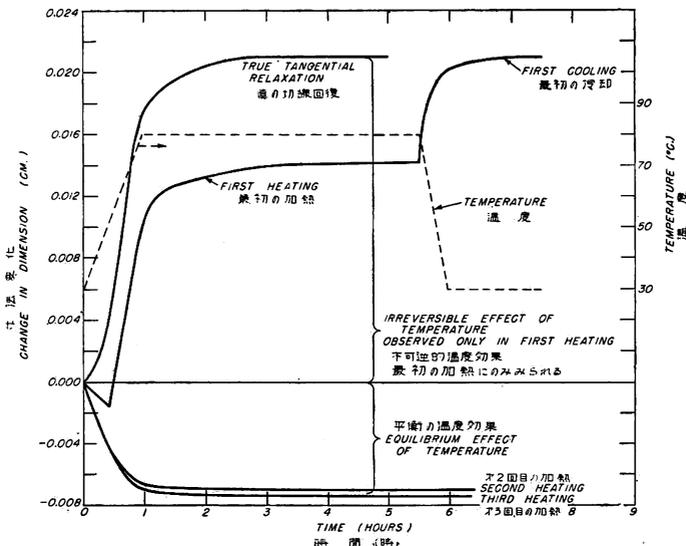
試片を水中に浸漬したまま水温を変え、そのために生じた寸法変化を測定した。すなわち、この寸法変化は湿度 100%のもとにおける変化である。試片には、あらかじめいろいろな前処理を施しておいた。

生 材 (加熱ならびに乾燥されたことのないもの) (Green wood (never heated, never dried))

第7図は、水中に浸漬しつつ加熱、冷却を繰り返した試料の切線方向の寸法変化をまとめたものである。水温は最初室温に近い 30°C に保たれ、次にヒーターで約1時間かかって 80°C に上げられた。そして、その後約 4 $\frac{1}{2}$ 時間 80°C に保たれた (点線)。“最初の加熱”と記されている曲線が、この際観測された寸法の変化である。この曲線を見ると、最初わずかではあるが寸法の減少が起こり、ついで急激な増加が始まって、約3時間ころまでつづく、その後の増加はごくわずかである。5 $\frac{1}{2}$ 時間後に温度を 30°C に下げた。ここで寸法は“最初の冷却”曲線にみられるようにふたたび増加した。試片を水中に浸漬したままふたたび加熱を行ない、“第2回目の加熱”曲線をとった。“第2回目の冷却”は図には掲げられていない。第3回目の加熱は“第2回目の加熱”とほぼ一致する曲線を与えた。

生材を加熱すると、少なくとも2つの現象が起きることは明らかである。最初の加熱では、寸法は著しく増加する。その後の加熱ではこのような増加は認められず、その代わり寸法は減少してある一定の低い値になる。最初の加熱の場合でも、急激な寸法の増加が起こる前にわずかながら寸法の減少が起こる。したがって、最初の加熱では、不可逆的な膨張または膨潤が生ずる。冷却後に生材をふたたび加熱しても、膨張は見られない。この効果は、定性的には 1933 年に KOEHLER⁶⁾によつて述べられている。同氏は生材を短時間熱水中に入れると、入れる前よりも切線方向の長さが大きくなることを見いだした。KÜBLER⁷⁾はこの効果をはじめて系統的に測定した結果、材の膨張は高温において成長応力が除去されることに基因すると解釈した。

第2回目の加熱中にみられる寸法の減少は可逆的である。なんとすれば、冷却すると試料の寸法は減少量とほぼ同じだけふたたび増加するからである。木材の可逆的な膨潤、収縮は可逆的な水分収着および脱



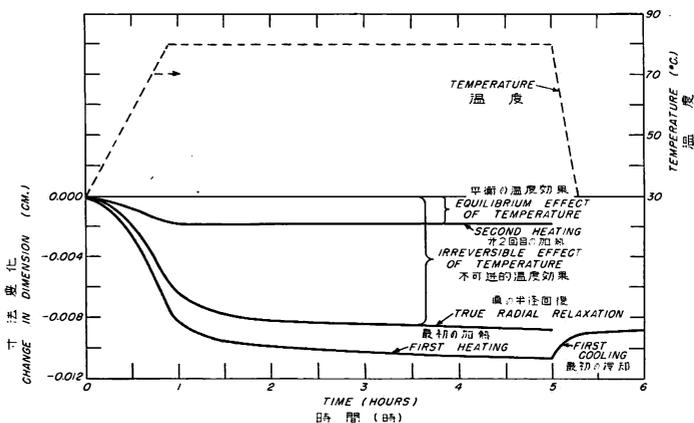
第7図 生材を 80°C に加熱し、後冷却したときに起こる切線方向の寸法変化
Fig. 7 Effect on the tangential dimensions of heating green wood at 80°C. and then cooling.

着によつても起こるものであり、最初の加熱以後に起こる寸法の増減は、収着に対する正常の温度効果と関連があるものと考えられ、この変化が発熱を伴うことの当然の帰結である。普通の純粋な熱膨張はこの2つの効果のかげにかくされてしまつている。

したがつて、最初の加熱中に現われてくる寸法変化は、不可逆的な寸法の増加と、これよりは小さいが、可逆的な寸法の減少との総合的な値である。真の不可逆的寸法変化(真の回復)は、最初の加熱中にみられる寸法変化と、第2回目の加熱中にみられる収縮との和である。この真の不可逆的变化は“真の切線回復”と印された曲線で示されている。その量は元の生の寸法の約0.5%(80°Cに加熱されたとき)である。他方、可逆的の平衡効果は(30°Cと80°Cとの間で)約0.15%で反対の符号をもっている。

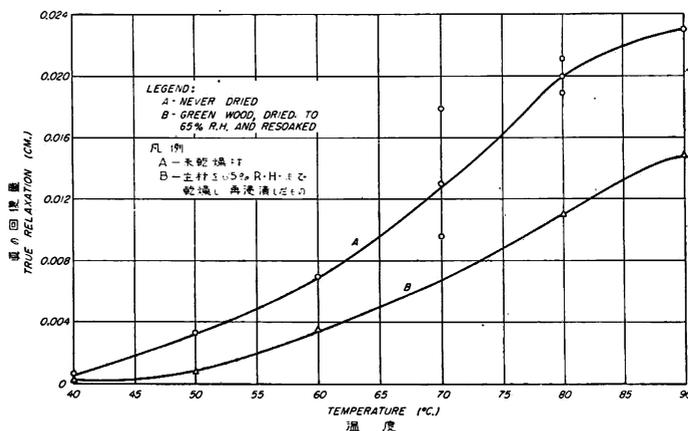
第8図には半径方向のデータが示されている。ここでもまた、最初の加熱中には寸法は不可逆変化を起こす。しかし、その方向は切線方向とは反対である。真の半径回復(80°Cにおける)を求めるには、最初の加熱中の寸法変化の量から第2回目の加熱中の変化量を差し引かなければならない。第2回目以降の加熱による半径方向の寸法変化は可逆的である。80°Cでは、真の半径回復は0.2%で、可逆変化は0.05%である。この場合符号は同じである。

第7図の真の切線回復は80°Cで測定されたものであるが、これと同じ実験を他の温度でも行なつた。回復量と温度との関係は第9図のA曲線に示されている。不可逆変化の量は温度が低くなるとともに減少



第8図 生材を80°Cに加熱し、ふたたび冷却した場合にみられる半径方向の寸法変化

Fig. 8 Effect on the radial dimensions of heating green wood at 80°C. and cooling.



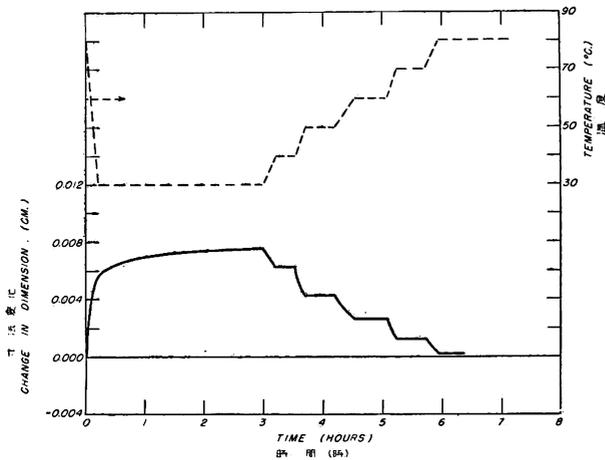
第9図 切線方向の真の回復量と温度との関係

曲線 A……生材、曲線 B……生材を湿度65%までゆるやかに乾燥したのち、水中に2週間浸漬した場合

Fig. 9 Relationship between temperature and true tangential recovery; Curve A green wood, Curve B green wood dried slowly at 65 percent relative humidity and res soaked in water for 2 weeks.

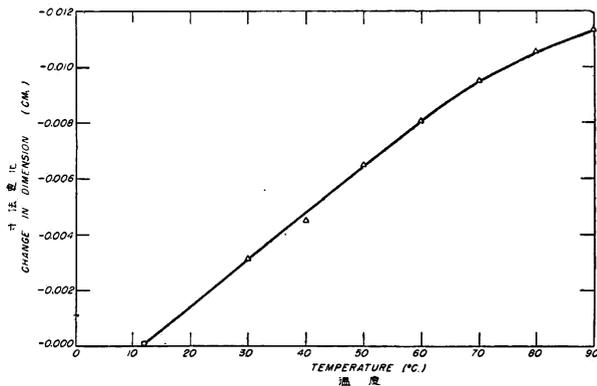
し、35°~38°C で 0 になるようである。これを換言すれば、もし生材試料を 20°C の水中で徐々に加熱すると、その寸法は 35°~38°C までは吸着の発熱性のために減少することを意味する。この温度領域をこえると、不可逆変化が始まり、その大きさが可逆変化量をこえるようになって、寸法変化は逆転するにいたる。この逆転の起こる温度は、URQUHART のデータから予測される値、すなわち 38°C (第 2 図) とよく一致している。これに関し後に述べるように、なお疑問の点も残されてはいるが、重要なことは、35°~38°C 以上の温度では常に不可逆変化がみられ、その程度は温度とともに増加することである。

第 7 図、または第 8 図にみられるように、最初加熱の後に、水温を 80°C から低下させると、寸法は増加する。そのときの増加量は、第 2 回目の加熱において 80°C まで温度を上げたときの寸法の減少量にほぼ等しい。すなわち、第 2 回目の加熱以降は、温度の変化による寸法の変化はすべて可逆的である。こ



第 10 図 最初加熱サイクルを経た後における切線方向の寸法変化の可逆性

Fig. 10. Reversibility of tangential dimensional change after first heating cycle.



第 11 図 生材の切線方向の可逆的寸法変化に対する温度の影響

Fig. 11 Effect of temperature on the reversible change in tangential dimension of green wood.

のときひとつ注意しなければならない点は、第 2 回目以降の最高温度が最初の加熱の最高温度をこえてはならないということである。さらに、ここでは研究されなかつたが、高温で長時間加熱すると、化学的分解による変化が起こる可能性がある。

第 10 図には上記の可逆性が示されている。ここには最初の加熱後に水温が 80°C から急激に 30°C に下げられたときの切線方向の寸法変化と、水温を 30°C から 80°C まで段階的にふたたび上昇させたときの寸法変化とを示してある。用いられた横断切片の試料が水中で平衡含水率に達するために要する時間は、30°C では約 2 時間であつた。もちろん、高い温度ではこの時間がずつと少なくてすんだ。第 10 図にみられる変化は可逆的である。

最初加熱周期が終わつてからふたたび温度を上げると、生材の寸法は減少する。そこで別の実験で、この逆がどの程度あてはまるか試験してみた。すなわち、温度を下げて寸法の増加を測定したのである。第 11 図は、熱によつて回復させた材の切線方向の平衡寸法に対する温度

の効果を示している。この実験では、最初の温度は 30°C であつた。しかし、この曲線は基準となる最低温度を 12°C にとつてある。ここで注目すべき点は、30°C 以下に温度を下げた場合にも寸法が増加する点である。この曲線のもつ意義は、温度が下がると繊維飽和点が増加する事実を示している点にある。全く同様にして、もし水が過冷却状態にまで下げられたとすると、材の寸法は 0°C 以下でも増加しつづけるであろう。このようなわけで、繊維飽和点の値は温度によつて異なるものなのである。以上述べてきた事柄はすべて繊維飽和点の変化についてだけいえることで、繊維飽和点の絶対値そのものは樹種、あるいは個々の材によつて異なるのである。しかし、繊維飽和点の変化はきわめてわずかで、仮に室温における値が 30 % であつたとすると、80°C では約 29 % に低下するに過ぎない (切線方向および半径方向の可逆的寸法変化の量より計算した)。たとえば、12°~90°C という実験温度範囲では寸法は減少しつづける逆転の徴候はない。もちろん、これは木材と水の交互作用が発熱性であることと符合する。KÜBLER⁷⁾ は 70°C で逆転を認めているが、これに対して適切な説明を与えていない。しかし、かれの用いた試片の厚さが 5 mm であつたのに対し、この実験で用いた試料の厚さは約 3 mm であつたことを述べておく必要がある。さらにまた、かれは平衡に達せしめるのに 10 分間という時間しかかけていないが、これはわれわれの実験からみると不十分といわざるをえない。

乾燥、未加熱材 (Once-dried, never-heated wood)

これまで述べた実験は、生材試片で行なつたものである。次に、一度乾燥した未加熱材を用いて実験を行なつた。まず生材試片を気乾し、これを水中に少なくとも 2 週間浸漬した。

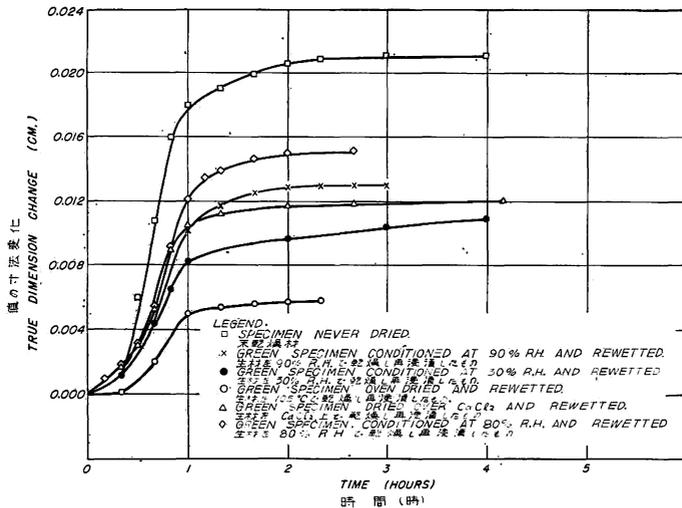
水中に浸漬する前に湿度 65 % で乾燥することの影響

生材試片を逐次高湿度から低湿度に移し、最後に 65 % で平衡に達せしめる。これを水に 2 週間浸漬する。第 9 図の B 曲線は、こうして調製した試片の切線方向の熱回復と温度との関係を示す。各温度における回復量は、生の状態で測定された量の約半分である。この場合にも熱回復の始まる温度は約 35°~40°C である。別の実験によれば、半径方向の熱回復も乾燥によつて約 50 % 減少することが知られた。

生材ならびに一度乾燥した材の 80°C と 30°C との間における可逆的寸法変化の量を比べてみると、それは 80°C における熱回復の量に大体比例していることが明らかとなつた。すなわち、一度乾燥された試料の可逆的寸法変化は、未乾燥材の約 40 % である。この事實は、EMC (可逆的寸法変化の原因となる) と accessible swelling component (不可逆的寸法変化にもなつて増加する) との間に密接な関係のあることを示している。

水中浸漬前の乾燥条件の影響

生材試料 (未加熱、未乾燥) を湿度 90 %, 80 %, 30 %, 塩化カルシウムおよび 110°C で数時間という条件で逐次、徐々に乾燥した。各段階の調湿で平衡に達した試料を取り出し、2 週間水中に浸漬した。これらの試料の 80°C における切線方向の熱回復を測定するとともに、80°C と 30°C の間の可逆的寸法変化をも測定した。第 12 図はいろいろの条件で乾燥した試料の熱回復と時間の関係を示す。すでに述べたように、熱回復の大きさは、乾燥処理によつて減少する。絶乾にされた試料では熱回復の減少が最も著しかつた。図にみるように、絶乾以外の曲線は似たりよつたりである。おそらく、乾燥によつて swelling segment 間の水素結合、または横結合が強化されるのであろう。そのために、再浸漬した材を 80°C の温度に加熱しても未乾燥のように大きな熱回復が現われないのであろう。膨潤単位間の距離が減るほど、すなわち乾燥の程度が強くなるほど、非常に強い水素結合を作る能力が増すのであろう。高い温度では、こ



第 12 図 種々の条件で乾燥したのちに、少なくとも 2 週間再浸漬した試料の 80°C における真の回復量
 Fig. 12 Magnitude of the true recovery at 80°C, of specimens dried in various manners and soaked in water for at least 2 weeks.

く低い含水率にある水分でも容易に拡散し去り、きわめて強固な水素結合が形成される。一度乾燥された後に浸漬された材になお熱回復がみられるのは、もともと生材に存在した弱い結合によるものにながらない。このことは次節で確かめられるであろう。

加熱、乾燥材 (Once-heated, once-dried wood)

以上の実験により、生材だけでなく、一度乾燥した後に水に浸漬した未加熱材も、温度が高くなるとある程度の熱回復を起こすことが知られた。乾燥、未加熱材の回復量は生材に比して小であつた。この事実から結論として述べられたことは、生材の乾燥過程において形成された水素結合は非常に安定で、熱回復を測定した条件のもとでは破壊されないということである。したがつて、生材中に元来存在した弱い結合はこれら安定な結合によつて強化せられ、熱回復は小さくなる。

それでは弱結合が乾燥前に除去されていたならば、熱回復はなくなるであろうか。これを確かめるために、まず生材の切線方向の熱回復を 80°C で測定し、ついで 80°C と 30°C の間の可逆変化をも測定した。この試片を水中から取り出し、湿度 65% で調湿し、ふたたび水中に浸漬して 80°C に加熱した。こうして、ふたたび熱回復と可逆変化を測定した結果は次表のとおりである。

試片の状態	熱回復 cm	80°C と 30°C の間の可逆変化 cm
生材	0.0260	0.0094
上の材を加熱後湿度 65% で乾燥し、ふたたび水中に浸漬	0.0000	0.0040

左にみるように、一度加熱して乾燥された材には熱回復は認められなかつた。すなわち、前に未加熱、乾燥材にみられた回復は、生材の状態で存在した弱い結合が破壊したのによるに相違ない。今度の実験では、この弱い結合は完全に除かれて

いて、その代わりに乾燥中に強い結合ができてい

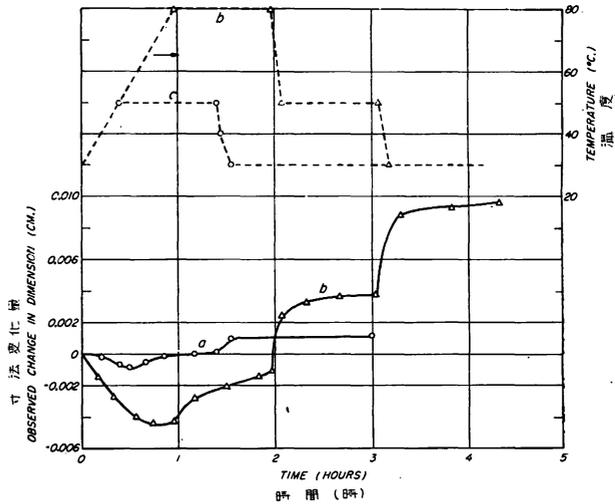
る。加熱されない場合には、乾燥した後においても最初に存在した弱い結合が若干残っている。未加熱、

乾燥材にこのようにして残っている結合が切れることが、熱回復の起こる原因となるのである (第9図, B 曲線)。

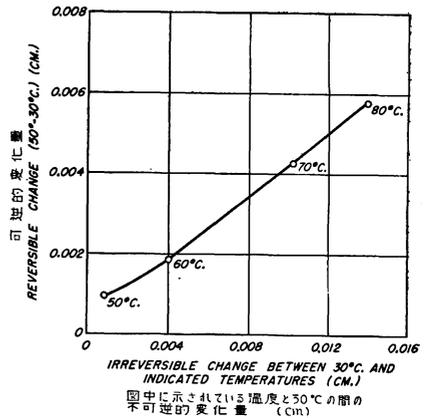
熱回復量が可逆変化量に及ぼす影響

2つの温度間にみられる可逆的寸法変化は、湿度 100%のもとで木材質と結合している水分量が可逆的に変化することに基因する。熱回復が起きると水素結合が破壊され、それが原因となつて水と結合しうるセルロース segment の量が多くなる。それゆえに、熱回復の程度が大きいほど、2つの温度間における生材の可逆的寸法変化もまた増加するものと考えられる。このことに関しては前にも触れた。次にこの点について、さらに詳細な実験を行なつた。

ある1個の試片を用い、50°C、60°C、70°C、80°Cで1時間熱回復を起こさせた後、各温度につき50°Cと30°Cの間の可逆的寸法変化を測定した。温度経過は第13図に示されている。図をわかりやすくするため50°Cと80°Cにおける熱回復の後の50°Cと30°Cの間の可逆変化のみを描いてある。50°Cと30°Cの間の可逆変化を測るには、まず各回復温度から50°Cに温度を下げ、しばらくこの温度に保つのである。第14図には、50°Cと30°Cの間の可逆変化量を熱回復量に対してプロットしてあるが、両者の間の関係は明白である。水素結合の切断する程度が大となるほど(熱回復)、その後の可逆変化の量(50°Cと30°Cの間の)も大となる。換言すれば、一定湿度の下では、水素結合の破壊によつて木材の水分保持力は増加する。定性的にはこれは、しごく合理的である。しかしながら、可逆的寸法変化の量が、なにゆえにそれほど大きい(たとえば、0.0010から0.060 cmに増加)のかはなお疑問を残す点である。可逆変化の量は吸着水分の量に比例すると思われるべきではなからうか。もしそうであるとすれば、実測された可逆変化の値は説明しがたい大きさといわねばならない。



第13図 試料をそれぞれ50°Cおよび80°Cに加熱した後における50°Cと30°Cとの間の切線方向の寸法変化
Fig. 13 Tangential dimensional change between 50° and 30°C, following each heating of a specimen to 50° and to 80°C.



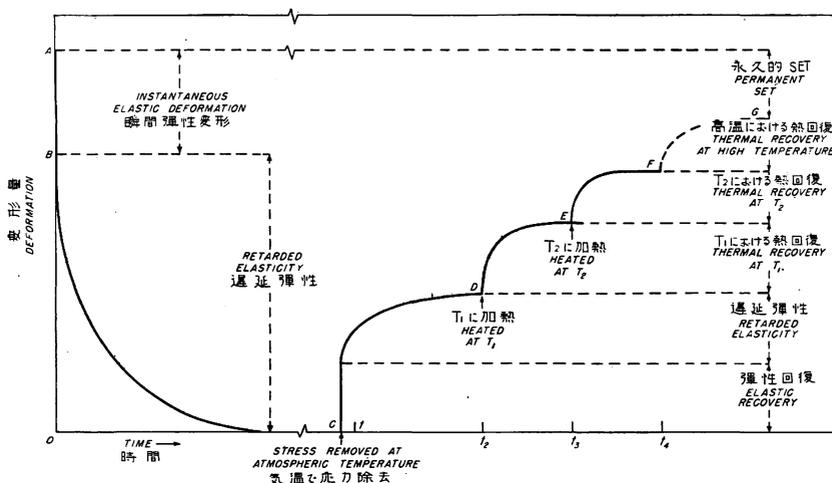
第14図 真の回復量(30°Cと図中に示された温度との間における不可逆的变化)と回復後に測られた50°Cと30°Cの間における可逆的变化量との関係

Fig. 14 Relationship between the true recovery or irreversible change(30°C. to indicated temperature) and the subsequently measured reversible change between 50° and 30°C.

考 察

KÜBLER²⁾は、高温下における木材の不可逆的寸法変化を定量的に研究した。かれの結論によれば、この寸法変化は樹木が成長する間に発生した複雑な応力の回復に基づくものである。木材は viscoelastic な物質であるから、成長応力の一部は可塑性流動によつて除去される。したがつて、不可逆的变化の大きさは測定せんとする組織の年齢に依存すべきである。KÜBLER は実際に、組織が髓に近づくほど、すなわち年を経るほど、切線方向の変化量が減少することを見いだしている。それであるから、ある特定の不可逆変化について考える場合には、その変化が組織の位置によつて異なる多くの値のうち、ひとつの値を示しているに過ぎないことを念頭に置く必要がある。

高分子物質中にはいろいろの分子状態の領域が存在している。非晶領域中の chain segment は、ところどころで副結合によつて結ばれている。副結合のうちには水素結合も含まれている。副結合の強さにはある範囲があり、その強さはもちろん主原子価結合より弱い、セルロース性物質の粘弾性的挙動はこの結合によつて決定される。荷重がかかるとこの結合には歪みが生じ、あるものは切断し、あるものは切断後再結合するが、無歪みの状態にあるものでも、荷重が除かれると、ふたたび歪みを受けた状態になるものもある。これらの挙動は、もちろん温度によつて著しく左右せられ、瞬間弾性、遅延弾性、瞬間回復、遅延回復、不可逆歪み、すなわち永久的セットなどを起こす原因となる。たとえば1本の繊維が、一定荷重によつて引張り力を受けたとしよう。繊維の伸びは最初急激に増加し、やがてその勢いは鈍る。荷重を除くと、繊維は最初急速に収縮するがしだいに速度が遅くなつて、充分時間がたつと速度は0となる。ある種の繊維では、徐々に回復が進行して最初の長さにもどるが、また他の繊維では伸びが残留して“set”を生ずる。温度を上げると、残留伸びの一部が回復を起こす。この種の回復は熱回復と呼ばれ、LEADERMAN (1943) の“Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers”に詳細に述べられている。最初の荷重から熱回復に至る間の寸法変化の様相は、第 15 図に図示されている。



第 15 図 高分子の粘弾性に基づく寸法変化の様式図

Fig. 15 Schematic representation of dimensional changes due to visco-elastics of polymers.

最初荷重を加えた瞬間に瞬間的弾性変形 AB が起こり、この変形は遅延弾性の領域に接続する。荷重を除くと、瞬間弾性回復が起こる。続いて遅延弾性、または遅延回復が生じ、やがて寸法は見かけ上一定の値となる。これを温度 T_1 に加熱すると熱回復が起こる。これは最初急激に起こり、やがてゆるやかになる。ふたたび温度を上げると、さらに熱回復がみられる。永久 set は不可逆歪みを意味する。非常に温度を上げると、高分子は熱分解を起こすことになる。

樹木の成長過程において複雑な応力系の存在することは多数の研究者によつて示されている。たとえば Boyd²⁾ および Jacobs³⁾ は、樹幹の外部に特に著しい切線圧縮応力と半径引張り応力が存在することを報告した。その結果として、切線方向には圧縮歪み、半径方向には引張り歪みが存在することが知られている。この応力は長い間持続するために、これに応じて内部には分子配列に変化が起きる。成長応力が単に結合に歪みを与えただけで破壊するまでに至らなければ、荷重を除去すれば歪みの回復は完全、かつ迅速に行なわれるであろう。応力のために歪みが起こり、結合の一部が破壊し再結合を起こしている場合には、荷重を除くと破壊されていない結合の弾性エネルギーのために迅速な部分的回復が起こるのである。この回復は不完全で遅延要素を含んでいる。すなわち、Tobolsky¹⁾ が述べているように、再結合して無歪み状態にある結合が歪みを受けるようになる。このうち若干は急速に破壊され、室温における“遅延回復”を生ずる。また他の結合は安定で室温では破壊せず、高い温度で初めて破壊する。こうなると遅延回復がふたたび生じ、熱回復の発生となる。

このようにして、生材では熱回復によつて切線方向の寸法が増加し、半径方向の寸法は減少する。この場合、成長歪みは完全には回復しない。なぜならば、弾性エネルギーの一部が熱に変わるとともに、切断した結合の一部は再結合することにより長時間の高温に耐えうる安定性をもっているからである。第15図の曲線の ABC 部分は、立木内部の成長応力のために生じた瞬間歪みと遅延歪みを表わしている。 CD 部分は樹木を伐倒し、常温下に横断切片を採取した後に起こる回復である。 DE は高温 T_1 、 EF は同じく T_2 における回復、すなわち熱回復である。木材は粘弾性的物質であるから、曲線の細部は成長中に組織に加えられた荷重の期間に依存すべきである。

立木中で成長応力を受けている間に破壊し、再生した結合は成長時の温度における熱エネルギーには十分耐えうるほどの強さをもっているに相違ない。換言すれば、この結合は 30°C では安定であるにちがいない。なんとなれば、この温度は成長しつつある組織が相当期間にわたつて受ける最高の温度であるからである。樹木が伐倒され、切片が切り取られると瞬間回復が起きる。これにつづいて遅延回復が起こる。これは新たに歪みを受けた水素結合の破壊によるもので、この水素結合は常温における活性化により破壊するに十分な弾性エネルギーを有している。このような理由により、熱回復が始まる最低の温度は、もともと成長応力が働いていたときの最高温度よりもやや高い温度となるのである。

以上の論議により、熱回復は新しく歪みを受けた水素結合の破断を以て説明せられる。熱回復の始まる温度は、木綿に関する Urquhart のデータを外挿してえた値 (第2図) とよく一致する。このことから、木材の熱回復と第1図の曲線とが原因を同じくすることが推測される。そこで Urquhart の結果も熱回復の説明に用いたと同様の機構で解釈される必要がある。Urquhart は、第1図に示された逆転は温度とともに吸着面積が増加することによるものと考えた。Kawai⁵⁾ は最近 Urquhart の結果を解析して、木綿の制限吸着は水素結合、または cross link の歪みによるものと結論した。すなわち、温度の上昇とともに、cross link 間のセルロース・セグメントの長さは結合の破壊の結果増加する。このセグメントがゴ

ム状弾性をもつていると仮定すると、蓄積された弾性エネルギーが浸透圧(これは EMC を増加させようとする)に等しくなるまでにこのセルロース・セグメントがこうむりうる歪みの量は、結合が破壊するほど増加する。100%以下の湿度では、さらに別の水素結合が形成される。これは生材組織中に存在した水素結合を強化する。その結果、湿度 100%以下で平衡させられた木綿の熱回復は、100%で平衡させたものよりも高い温度で始まる。

本研究、ならびに URQUHART の研究において、現象を支配する共通の原因は水素結合の破壊である。木材の場合には、高温における水素結合の破壊により熱回復が生ずる。すなわち、成長応力に基づく歪みの回復が起きる。木綿の場合には、高温下に水素結合が破壊することによって水分を保持しうるセルロース・セグメントの量が増加する。すなわち、EMCが増加する。この現象は木材でも起こりうるが、この研究ではこれを直接測定することはできなかった。しかし、このことは間接的には示されている。すなわち、EMCに比例すべき可逆変化が熱回復の増加とともに増したのである。

本研究では、レオロジー的な点に関しては全然考察が行なわれていない。すなわち、寸法の変化速度と時間との関係は、測定技術の点の制約から省略せざるをえなかった。

本研究の結果を URQUHART の結果と比較するにあたり、なお、一つ疑問の点がある。生材を水中で加熱すると不可逆的の回復を示す。これは木材中の破壊された結合が水中で冷却されても再結合できないことによる。一度加熱した木材を乾燥し再浸漬した場合には、たとえ最初生材の時に加熱した温度にふたたび加熱しても、もはや熱回復は示さない。すなわち、乾燥中に形成された新しい結合は再浸漬に基づく膨潤作用に対して抵抗力をもち、その強さは最初の加熱温度において受けた熱エネルギーに対して十分な安定性をもっている。その結果、熱回復は起こりえないのである。しかしながら、最初の加熱以上の温度で熱回復を観測する試みはなされなかった。URQUHART の用いた木綿は、あらかじめ煮沸されたものであつた。その後、この木綿が 5 酸化リン上で 115°C で乾燥されたのか、15°C で乾燥されたのかは明らかでない。

URQUHART の報告¹²⁾には両方の操作がのべられている。おそらく、煮沸によつて若干の弱い水素結合は破壊されたことであろう。木綿はつづいて洗浄、乾燥されたが、これが木材と同じような挙動をとつたならば、高湿度領域における EMC-温度曲線には第 1 図のような極小値は現われなかつたであろう。この最小値の原因は結合の破壊であるが、この結合は吸着実験に先だつて行なわれた激しい乾燥過程に形成されたものにちがいない。木材の乾燥中に、このような熱に感じる結合が形成されたであろうか。おそらく、そうであつたことと思われる。そこで、その後の挙動にみられる両者の差異は、乾燥後における吸湿過程の差異によるものと思われる。木材の方は、100%の湿度にするのに乾燥試料を直接水中に投入した。この場合、膨潤応力は極度に高くなるはずである。事実、このような場合には木材の膨潤するのを耳で聞くことができるほどである。このように非常に高い応力が発生するために、新しく形成された結合のあるものは破断される。もし、再調湿が段階的に徐々に行なわれるならば、通常このような破断は起こらないのである。

第 16 図は CHRISTENSEN and KELSEY³⁾の最近の報告に基づいて作られた図で、湿度 88%における EMC が、これに達するまでにとられた湿度段階の数によつて相違することを示している。再調湿の速度が減少(段階数の増加)するとともに EMC は減少する。調湿速度がゆるやかであると結合の破断も少ないのである。水中に直接投入することによつて 100%に調湿された木材では、乾燥によつて形成された弱い結合の大部分はおそらく破断されるものと思われる。これがために、もはや熱回復は起こらない。一方、

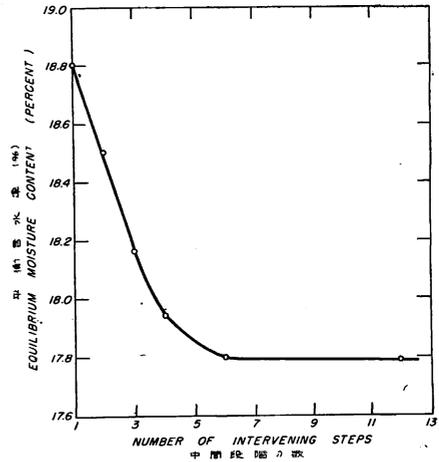
URQUHART の木綿は激しい乾燥の後、きわめて徐々に調湿されたものである。すなわち、吸着等温線をうるために各段階で平衡に達するまで湿度が一定に保たれたのである。こういう条件下では、大きな膨潤応力は発生しえない。したがって、切断する結合の数も少ないのである。破断しなかつた結合はおそらく熱に対して不安定なもので、第1図に示すような逆転の原因となる。

この研究の意義

KÜBLER⁷⁾ は生材の熱回復が 70°C 以上で起こることをのべたが、われわれはこれが常温よりわずかに高い湿度でも起こることを見いだした。これに対して説明を与える試みがなされた。しかし、木材の人工乾燥における熱回復の意義については、なお考察が必要である。木材乾燥時における温度差は、歪み傾斜の原因となる可能性がある。生材の熱回復によつて、生材中の水溶性物質が拡散しやすくなるかもしれない。この点については、今後研究する必要がある。

木材中の水分移動は通常、濃度依存性の拡散係数を考慮した FICK の法則で表わされている。拡散しつつある水が受ける抵抗の性質についてはなんら言及されていない。LONG⁸⁾ は最近ある条件のもとで高分子物質中を移動する蒸気の色度は FICK の法則には従わず、むしろ高分子 network 中の分子鎖間結合が破断する速度によつて定まることを示した。CHRISTENSEN and KELSEY⁹⁾ の研究は、これが木材中の拡散にとつてもあてはまることを示している。すなわち、かれらの実験条件のもとでは、水蒸気の浸透速度は水素結合の破断速度によつて支配されるように思われる。高い温度のもとでは切断する結合の数は大となる。本研究で測定された熱回復現象は、上記のような水素結合が原因である。

最後に、実験の結果によると、最初の加熱以降における生材の温度変化による膨潤、収縮は可逆的である。推測ではあるが、生材は 0°C まで冷却された場合でもおそらく膨潤をつづけることと思われる。このことは、もちろん木材組織が膨潤性高分子として行動するならば当然予想されることである。木材の制限膨潤を証明するためには、必ずしも一次膜による締め付け力の発生を認める必要はない。膨潤性高分子はすべて膨潤のある段階では、液体を“ゲル”中に引き入れようとする浸透圧と、この際発生する応力とが等しくなるような歪みの状態に達するものである。



第 16 図 相対湿度 88% における薄い木材切片 (1 mm) の EMC と、絶乾から最終湿度 (88%) に至る間にとられた段階の数との関係

Fig. 16 EMC of thin sections (1 millimeter) of wood at 88 percent relative humidity as a function of the number of intervening relative humidity stages between the bone-dry condition and the final relative humidity.

結 論

感度の高い測定装置を用いることにより、Sitka spruce の生材を水中で加熱、冷却した場合の寸法変化を測つた。熱回復の起こり始める温度は 35°C と 40°C の間で、温度が高くなるほど熱回復の量は大きくなる。熱回復が 35° ないし 40°C で始まる理由としては、樹木が成長過程でさらされている最高の温度を以て説明がなされた。切線方向では回復は膨張となつて現われ、半径方向では収縮となつて現われる。30°C と 80°C との間における熱回復は、切線方向では、+0.5%，半径方向では -0.2% であつた。この変化は不可逆的である。

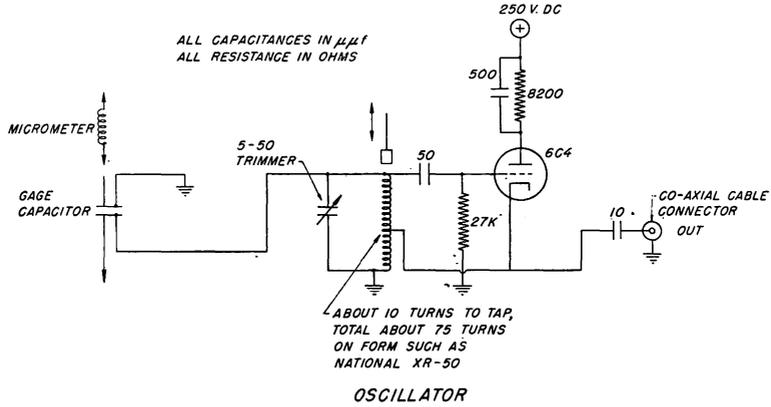
樹木が成長しつつある間に発生する応力の作用に基づいて、ひとつの説明が述べられた。この応力は可逆的な歪みを生じ、水素結合を破断する。巨視的に歪んでいる組織の中で、これら破断された水素結合は、応力を受けていない結合として再生することがある。こうして新しくできた結合は、遅延回復ならびに生材から採取された切片の熱回復の原因となる。第2回目、または第3回目の加熱周期においてみられた第2の効果は詳細に研究がなされた。この変化は可逆的である。生材は加熱により切線、半径両方向ともに収縮する。これは吸着過程が発熱性であることに起因する。換言すれば、最初以降の加熱においては、繊維飽和点が若干減少する。冷却は逆の効果をもたらす。可逆変化の量は、あらかじめ行なわれた熱回復の量が大きいほど大である。このことは可逆変化 (EMC の変化) が水分と関係するセルロース・セグメントの数 (熱回復により増加する) と関係のあることを示している。生材を空气中で乾燥すると、熱回復は減少するが消滅はしない。生材を加熱し、気乾し、再浸漬した場合には熱回復はみられない。最初の熱処理によつて生材中に存在する熱に不安定な、歪みを受けている水素結合が破壊されるのである。

文 献

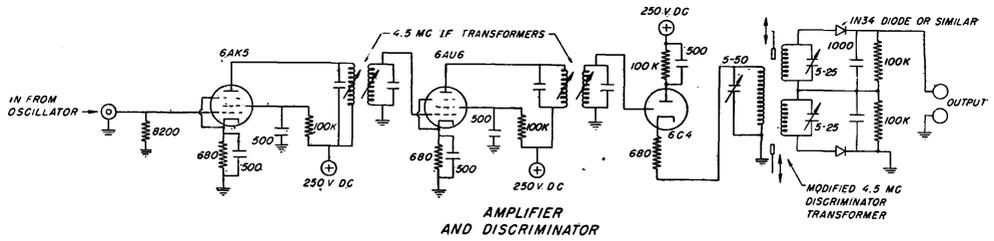
- 1) ANDREWS, R. D. and TOBOLSKY, A. V.: J. App. Phys., 17, 356 (1946).
- 2) BOYD, J. D.: Aust. J. Sci. Res. (B) Biol. Sci., 3, 270 (1950).
- 3) CHRISTENSEN, G. N. and KELSEY, K. E.: Holz als Roh. u. Werkstoff, 17, 178 (1959).
- 4) JACOBS, M. R.: The growth stresses of woody stems, Commonwealth of Australia Forestry Bureau Bull., 28 (1945).
- 5) KAWAI, T.: J. Poly. Sci., 37, 185 (1959).
- 6) KOEHLER, A.: Proc. Am. Wood. Pres. Assoc., 376 (1933).
- 7) KÜBLER, H.: Holz als Roh. u. Werkstoff, 17, 77 (1959).
- 8) LONG, F. A. and RICHMAN, D.: J. Am. Chem. Soc., 82, 509 (1960).
- 9) NORRIS, C. B., JAMES, W. L. and DROW, J. T.: ASTM Bull., 218 (1956).
- 10) POWERS, T. C.: The Physical structure and engineering properties of concrete. Bull., 90, Portland Cement Assoc., (1956).
- 11) URQUHART, A. R.: Text. Res. J., 28, 159 (1958).
- 12) URQUHART, A. R. and WILLIAMS, A. M.: J. Text. Inst., 15, T138, T433, T559 (1924).

付 録

第 17, 18 図に, 実験に使用した装置の oscillator, amplifier, discriminator の回路図を示す。



第 17 図 装置に用いた oscillator の回路図
Fig. 17 Osillator



第 18 図 装置に用いた amplifier および discriminator の回路図
Fig. 18 Amplifier and discriminator.

Hygrothermal Properties of Wood.

Tokuo YOKOTA and Harold TARKOW

(Résumé)

Using a sensitive gage, the dimensions of green Sitka spruce were measured as the wood was heated or cooled in water. Thermorecovery sets in between 35° and 40°C. and increases in magnitude with the rise in temperature. The significance of the first appearance of thermorecovery at 35° to 40°C. is interpreted in terms of the probable maximum temperature to which the tree was subjected during its growth. In the tangential direction, the recovery reveals itself as an expansion; in the radial direction, as a contraction. Between 30° and 80°C., the particular lot of wood showed a thermal recovery of +0.5 percent in the tangential direction and -0.2 percent in the radial direction. Such recoveries are irreversible.

An explanation is offered based on the action of stresses during growth of wood. Such stresses produce some reversible strains and cause some hydrogen bonds to break. These may or may not reform as bonds with zero stress in the macroscopically strained tissue. These newly formed bonds are responsible for the delayed recovery and thermorecovery in those sections cut from the tree. A second but smaller effect is studied in detail in a second or third heating cycle, because it is reversible. On heating, the green wood contracts tangentially and radially. This is a requirement of the exothermic nature of the adsorption process. In other words, following the first heating, subsequent heating causes a small reduction in fiber saturation point. Cooling has the converse effect. The magnitude of the reversible effect increases with increasing previous thermorecovery, showing that the reversible change (change in EMC) is related to the number of cellulose segments that can associate with moisture (which increases with thermorecovery). Air drying of green wood reduces, but does not eliminate, thermorecovery of subsequently resoaked specimens. Thermorecovery was not observed in specimens that were heated in the green condition, air dried, and then resoaked. The first heat treatment destroys the heat-labile, strained, hydrogen bonds present in the original green condition.