

水分の吸・脱着に伴って生じる木材細胞壁の変化と 電気伝導の関係についての一考察

黒田, 尚宏

堤, 壽一

<https://doi.org/10.15017/10799>

出版情報 : 九州大学農学部演習林報告. 52, pp.121-130, 1982-03-31. 九州大学農学部附属演習林
バージョン :
権利関係 :

水分の吸・脱着に伴って生じる木材細胞壁の 変化と電気伝導の関係についての一考察

黒田 尚宏・堤 壽一

A Discussion on Relationship between Electrical Conduction and Structural Change of Cell Wall due to Moisture Adsorption and Desorption

Naohiro KURODA and Juichi TSUTSUMI

1. 緒 言

木材は、いろいろなオーダーの空隙を含む多孔性材料であり、かつ、吸湿性材料であるため、その挙動・性質は他の材料に比べて非常に複雑であることが知られている。木材の吸湿性と多孔性とは、吸湿および脱湿に伴う膨潤・乾縮を通じて、深いかかわりを持っている。すなわち、細胞壁中の空隙は吸湿によって生じ、脱湿によって閉じるころの“transient capillaries”¹⁾として存在する。この transient capillaries は、木材細胞壁中での物質通導の道となっており、通導にかかわる性質・挙動と重要な関係を持っている²⁾³⁾。木材の電氣的性質も例外ではなく、この空隙とこれにかかわる構造が電気伝導の主要な通路であると考えられる⁴⁾。

木材の直流電気伝導率は、吸湿した水分の量、すなわち木材含水率と密接に関係することが知られている¹⁾²⁾。全乾状態から繊維飽和点に至るまで含水率が增加するとき、木材の直流電気伝導率は約 10^{10} 倍の上昇をみる¹⁾⁴⁾。この含水率の変化に対する敏感な応答性のために、直流電気伝導率と含水率との関係についての研究⁵⁾は、木材含水率計の実用化と結びつけて行なわれてきた。したがって、水分の吸着のしくみの変化、および膨潤・乾縮、ひいては transient capillaries と電気伝導のメカニズムとの関連については、いまだにほとんど明らかにされていない。

さて、細胞壁中の transient capillaries は、ミクロフィブリル内外やラメラ間の間隙であり、相対湿度の増加に伴ってその大きさと数が増加し、その結果、木材は膨潤する。したがって、transient capillaries の形状や連絡のしかたなど不明な部分が多い⁶⁾が、含水率の増加に伴って、それぞれの transient capillaries 間の連絡網が広がり、電気伝導にあずかる内部表面積が増加することも、含水率の増加によって直流電気伝導率が上昇する一因となっているはずである。ところで、前報⁷⁾で、直流電気伝導率の異方性が含水率によって影響を受け、このことは含水率の変化に伴う transient capillaries の形状と連絡に関係することを推定した。また、吸着イオンが荷電担体 (charge carrier) として働

くための応答性に基づく電気的挙動と、木材の導電性とのかかわりを、すでに明らかにした⁸⁾。

この報告では、以上に述べた考え方に基づく transient capillaries と電気伝導とのかかわりについて、直流電気伝導率および電気的挙動の異方性とを含水率との関係によって検討している。

2. 実 験

この研究では、九州大学農学部柏屋演習林産の約85年生スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 材から、繊維方向および接線方向が電場方向となるように厚さ約3.6 mm、および直径50 mmの円板を切り出し試験片としている。試験片の調湿法、直流電気伝導率の測定法、および、その他の実験上の操作と方法は前報まで⁸⁾⁹⁾と同様である。

3. 実験結果および考察

3.1. 電気伝導率の含水率依存性と transient capillaries

直流電気伝導率 σ は、含水率の増加で一様に増加することなく、含水率の範囲によって σ の値の増加の程度が異なっている¹⁾⁴⁾。これは、Fig. 1 に示した実験結果からも明らかであるが、この理由として、荷電担体として働く吸着イオンと木材実質との間の吸着力、および、transient capillaries の構造の変化が、全含水率の範囲を通して一様でないことによると考えられる⁷⁾。

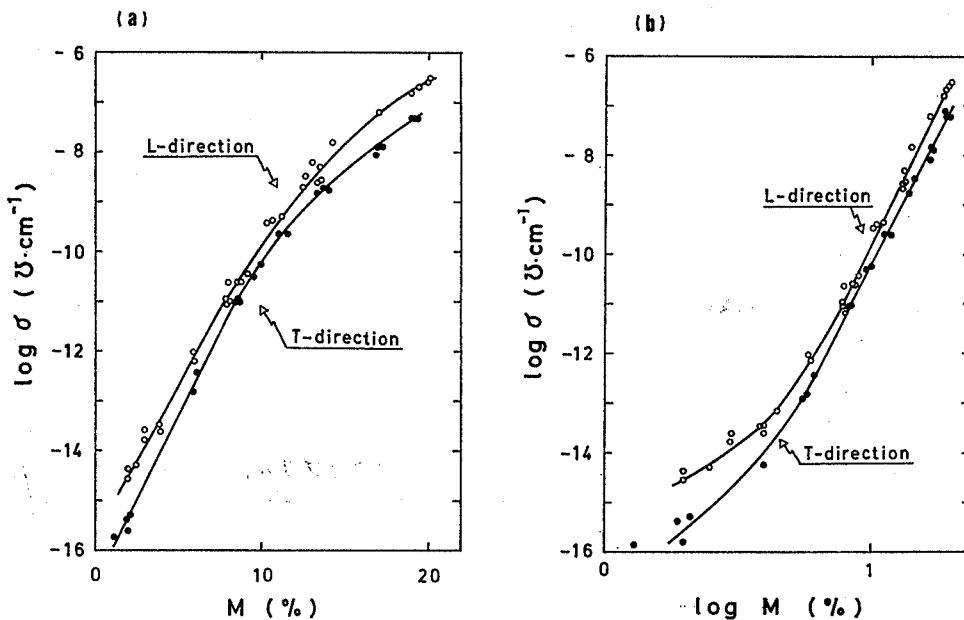


Fig. 1. Effect of moisture content(M) on the electrical conductivity (σ) of sugi-wood for the longitudinal and tangential directions. Conductivity values are at a hundred seconds after application of DC voltage.

- (a) $\log \sigma - \log M$ relationship
- (b) $\log \sigma - M$ relationship

したがって、木材の電気伝導を、全含水率の範囲を通して一つのメカニズムで説明しつくすことは難しいと考えられる¹⁰⁾ が、幾人かの研究者によって、電解質高分子についての Hearle の理論を木材へ適用することが試みられ¹¹⁾¹²⁾¹³⁾、含水率約 20% 以下の含水率範囲であれば、おおよそ木材の電気伝導を説明できるとされてきた。

さて、Hearle の理論によれば、木材の電気伝導率 σ は、次のように表わすことができる。

$$\sigma = N \mu \alpha e$$

ここで、 N は単位体積あたりの荷電担体の数、 μ はイオンの移動度 (mobility)、 α は解離度 (degree of dissociation)、 e は電荷 (charge) である。 $N \times \alpha$ は、伝導イオンの数 (number in conducting ions) を意味し、吸着された水分子と水分吸着に伴いイオンに解離する性質をもつ物質の解離によって決定される。また、 μ で表わされる移動度は、吸着イオンと木材実質との間の吸着力、およびイオンの移動通路の構造に影響を受けると考えられる。

ところで、電気伝導の通路となる transient capillaries 中の水分は、すべてが一様な性質を持つわけではなく、水分の細胞壁実質への吸着力は吸着点からの距離によって異なっている。そのため、transient capillaries の中でのコンダクタンスにはこう配があると考えられ、ひいては、伝導イオンの数を表わす $N \times \alpha$ および移動度 μ は、それぞれの吸着層によって異なるものと考えなければならない。したがって、電気伝導率 σ を、次のように表わすことができる。

$$\sigma \propto N_1 \alpha_1 \mu_1 + N_2 \alpha_2 \mu_2 + \dots + N_n \alpha_n \mu_n$$

ここで、 $1, 2, \dots, n$ は、吸着層の吸着点からの距離の指標、つまり吸着面から数えた吸着層の番号を示すとすれば、 $\alpha_1 > \alpha_2 > \dots > \alpha_n$ 、また、 $\mu_1 > \mu_2 > \dots > \mu_n$ である。すなわち、含水率が高くなることは、吸着点からの距離が大きな吸着層が増えることと等価であるから、含水率が高くなるにつれて、解離度 α が増加し、かつイオンの移動度 μ も増加する。このことは、含水率が高くなるほど、イオンの解離を起こさせるためのエネルギー (dissociation energy) および移動性をあげるためのエネルギー (energy for mobility) が小さくなる¹²⁾ ことに通じる。ところで、 $N_1 \times \alpha_1, N_2 \times \alpha_2, \dots, N \times \alpha_n$ は、それぞれの吸着層で電気伝導に寄与する伝導イオンの数を表わし、電圧に影響を受けるものと考えられている¹⁰⁾。したがって、単分子層吸着水のみが存在すると考えられる約 5% 以下の含水率の範囲では、 σ への電圧の影響が認められない¹⁰⁾ ので、電圧の上昇による伝導イオンの増加が期待できず、 $N_1 \times \alpha_1 \neq 0$ とすることができる。したがって、実験的に電圧を変えて σ と含水率の関係を求めると、Fig. 2 に示すように、低い含水率範囲では、 σ のプロットは 0.4 V と 10 V とを与えたとき同じ曲線上にある。ところで、移動性を上げるためのエネルギーへの含水率の影響に比べて、解離を起こさせるためのエネルギーへの影響は著しくまた、両エネルギーの差は、含水率が高いほど小さくなる¹²⁾。すなわち、Fig. 2 で、含水率が高くなるほど、電圧の上昇が σ に寄与する割合が大きくなり、このことは、解離を起こさせるためのエネルギーが含水率の増加に伴って急激に減少することを裏付けている。また、Fig. 2 で、0.4 V を与えたときの曲線は、10 V を与えたときの曲線よりも低い位

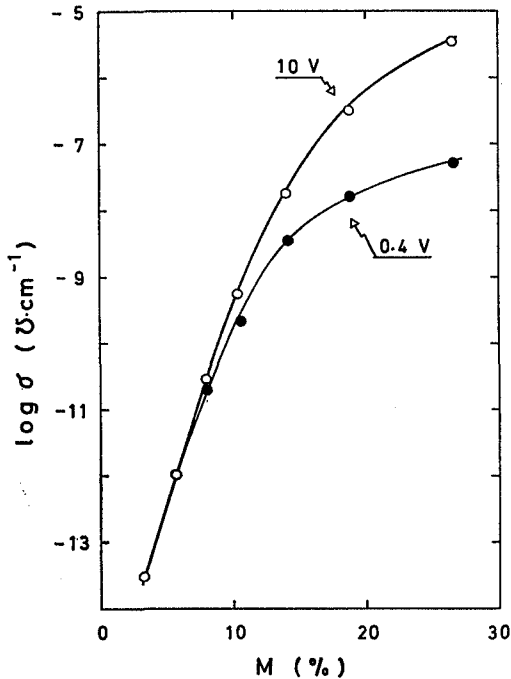


Fig. 2. Effect of moisture content (M) on electrical conductivity (σ).
 Note: Applied DC voltages were 0.4 and 10 volts: the dark circles (●) show the values obtained from 0.4 volts, and the clear circles (○) from 10 volts, respectively.

$$\log \sigma_L = 0.593 M - 15.7 \dots \dots 3)$$

$$\log \sigma_T = 0.694 M - 16.8 \dots \dots 4)$$

上の式から、軸方向と接線方向とで、電気伝導率への含水率変化の影響は異なることが明らかである。ところで、①伝導イオンを作り出すことと深くかかわっている解離度への含水率の影響、および、移動度と与える吸着力の影響は、電場方向を軸方向と接線方向のいずれにとっても相違がないと考えられる。また、②軸方向と接線方向とでの電気伝導率の異方向 σ_L/σ_T が、木材を構成する要素の並び方だけで決まるもの¹⁴⁾であれば、 σ_L/σ_T への含水率の影響は考えなくてもよいはずである。つまり、上述の2点について考慮する必要がないのであれば、式1と2との間、および、式3と4の間での直線の傾きの違いは、電気伝導路の構造、すなわち transient capillaries の構造に与える含水率の影響が、軸方向と接線方向とで異なることを意味することで説明できるに違いない。ちなみに、式1と2の間で認められる傾きの相違は約12%、式3と4の間で認められる傾きの相違は約17%である。このことは、含水率8%以下ではそれ以上の含水率範囲と比べて、transient capillaries の構造が電気伝導に与える影響が、わずかながら大きいことを示している。

置、つまり低い σ として与えられ、曲線のこう配も小さくなっている。これは、電圧が小さければ、含水率が増加しても吸着イオンが伝導イオンとして働くための解離が起りにくいことに原因すると考えられる。なお、電圧はイオンの移動の速さにも影響を及ぼすので、この点についてはあとで考察する。

以上のことから、含水率が増加するにつれて新たな水分の吸着を生じ、水分子とイオンへの解離性を持つ物質の解離が進み、さらに transient capillaries を押し広げて、その結果、イオンの通路が新たにできることで移動量と移動度が増加し、ひいては、電気伝導率が増加すると考えられる。

ところで、Fig. 1 から、軸方向での電気伝導率 σ_L 、および接線方向での電気伝導率 σ_T と含水率Mとの関係は、次の式で表わすことができる。

含水率8%以上:

$$\log \sigma_L = 11.1 \log M - 21.0 \dots \dots 1)$$

$$\log \sigma_T = 9.93 \log M - 20.1 \dots \dots 2)$$

含水率8%以下:

3.2. 印加電圧と電気伝導異方性

含水率が高くなるに伴って、電気伝導への電圧の影響が認められるようになり⁹⁾¹⁰⁾、また、電圧の上昇に伴って、イオンの移動の速さが増加することを示す実験結果が得られている¹⁰⁾。ところで、移動の速さは、イオンが伝導する通路の構造によって影響を受けると推定できることから、上述のことがらを考えあわせて、試験片に与えられる電圧の大きさが、電気伝導の異方性とかかわりを持つと考えねばならない。

さて、電気伝導率の軸方向と接線方向での異方度 σ_L/σ_T と含水率との関係を、電圧をパラメーターとして Fig. 3 に示している。含水率約 8% 以上では、含水率が高いほど異方度が大きくなることは、前報⁷⁾ ですでに報告している。また、電圧の高い方が異方度への含水率の影響が大きく、かつ異方度も大きくなっている。すなわち、低電圧での電気伝導が電気伝導路の構造に敏感でないのに比べて、電圧が高ければ、電気伝導路の構造の変化に敏感な応答を示すことができる。

ところで、transient capillaries の構造の変化が、イオンの移動度とかかわりを持つことをすでに述べた。そこで、移動度と密接なかかわりを持ち、直流電場下での分極形成の速さの目安ともなる t_r ⁸⁾¹⁰⁾ の異方度について、電圧をかえて検討した。含水率 13% のときの結果を Fig. 4 に示している。すなわち、 $\log E=0$ (V)、つまり $E=1$ (V) 以下の低い電圧では、 t_r への電圧および電場方向の影響を認めにくい、一方、電圧が高くなれば、 t_r は電圧の上昇に伴って急激に減少し、かつ、異方性が認められている。含水率 13% での t_r は、イオンの移動の速さと密接に関係していると考えられる¹⁰⁾ ので、電圧が低ければ、イオンの脱着が起りにくいことに加えて、イオンの移動の速さが極めて小さいために、イオンの移動路の構造の変化に応答を示すほどの t_r の差が現れないものと考えてよさそうである。

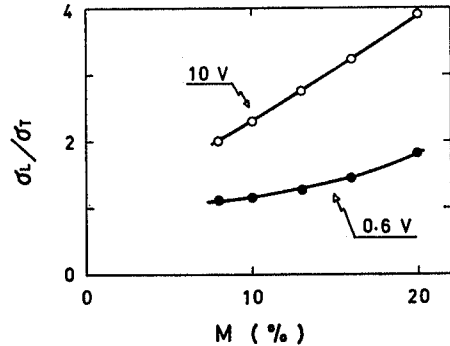


Fig. 3. Effect of moisture content (M) on the electrical conductivity anisotropy (σ_L/σ_T). Note: Applied DC voltages were 0.5 and 10 volts: the dark circles (●) show the values obtained from 0.6 volts, and the clear circles (○) from 10 volts, respectively.

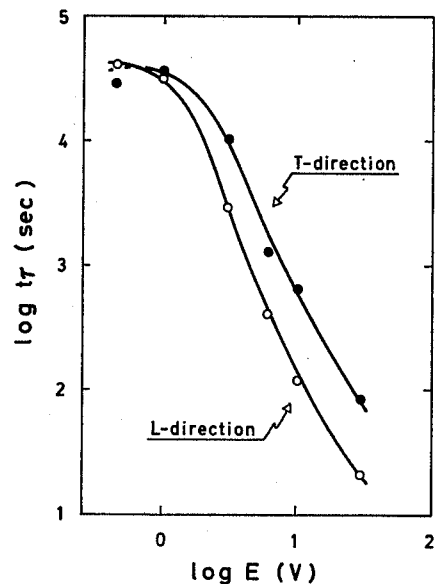


Fig. 4. Effect of applied voltage (E) on t_r , at which the current has attained a constant value after application of DC voltage, for the longitudinal and tangential directions, at 13% moisture content.

3.3. 電圧効果および時間効果と transient capillaries

電気伝導率 σ への電圧と時間の影響が、木材の導電性と密接に結びついていることをすでに報告している⁹⁾。ところで、導電性の指標である σ は、含水率、温度、それに電場方向によって影響を受けることがよく知られている。含水率の上昇に伴う σ の増加が、水分量および transient capillaries の数の増加によるのに対し、一方、温度による σ の増加は、水分量および transient capillaries とは無関係である。さらに、電場方向による σ の違いには、transient capillaries が密接なかかわりを持つと考えられる。

ところで、軸方向に電場方向をとったとき、含水率約 20% 以下で求めた直流もれ電気伝導率の変化と、温度が $-40^{\circ}\sim-20^{\circ}\text{C}$ の条件下で求めた σ_{dc} の変化とが、 σ への電圧と時間の効果に対して与える影響に相違が認められないことを、すでに明らかにしている⁷⁾。したがって、ここでは、含水率と温度の変化に加えて、電場方向の違いを考慮に入れて、電圧印加後の時間経過と電圧が σ の与える影響と σ_{dc} との関係について考察を与える。

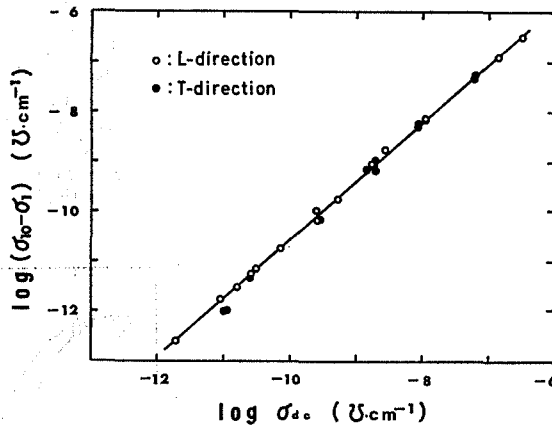


Fig. 5. Relationship between DC leakage conductivity (σ_{dc}) at 10 volts and ($\sigma_{10} - \sigma_1$) which is the conductivity increase due to the voltage increasing from 1 to 10 volts, for the longitudinal and tangential directions.

Note: The dark circles (●) and clear circles (○) show the values for the tangential and longitudinal directions, respectively.

さて、Fig. 5 に、 σ への電圧の影響の大きさの指標⁷⁾ ($\sigma_{10} - \sigma_1$)、と直流もれ電気伝導率 σ_{dc} との関係を示している。すなわち、含水率、温度、電界方向が異なる条件下で求めた $\log \sigma_{dc}$ と $\log (\sigma_{10} - \sigma_1)$ との間には直線関係が得られ、しかも、一本の直線上にプロットされている。ところで、 σ への電圧の影響は、吸着イオンが吸着点から脱着されることと密接に関係している。したがって、 σ への電圧の影響の大きさは、吸着点から脱着されるイオンの量、とその解離によってもたらされる伝導イオンの数のみにかかわるものである。このことは、 σ への電圧の影響が、transient capillaries とは無関係であることを意味している。

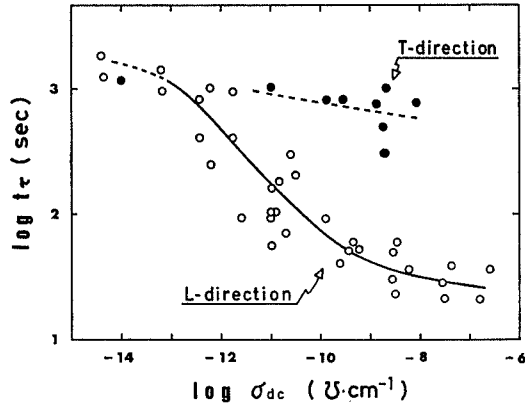


Fig. 6. Relationship between DC leakage conductivity (σ_{dc}) at 10 volts and $t\tau$ at which the current has attained a constant value after application of DC voltage, for the longitudinal and tangential directions.

Note: The dark circles (●) and clear circles (○) show the values for the tangential and longitudinal directions, respectively.

一方、 σ への時間の影響についての指標 t_r と σ_{dc} との関係については、Fig. 6 に示しているように、軸方向と接線方向とで著しい傾向の違いを認めることができる。すなわち、軸方向では、 $10^{-13} \sim 10^{-9} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲で σ_{dc} の増加とともに t_r が著しく減少するが、一方、接線方向では、この σ_{dc} の範囲で軸方向ほどの著しい t_r の減少を認めることができない。ところで、 t_r は、分極の形式、言い換えれば一時的に電荷を“蓄えよう”とする性質にかかわる指標であるため、電荷の“流れやすさ”の指標であるところの σ_{dc} によって、簡単に決定できるものではないことが明らかである。

含水率 5% 以上では、前報⁹⁾¹⁰⁾ までの t_r についての検討から、イオンが transient capillaries 中を移動し、transient capillaries と細胞壁実質との間や、transient capillaries と電極との間の界面にとどまることによる“分極”の形成が、時間経過に伴う σ の電圧印加後の減少に対しておかきわりを持つと推定される。したがって、 t_r にはイオンの移動方向がおかきわりを持ち、ひいては細胞壁の構造がおかきわりを持つと考えられる。すなわち、軸方向では、含水率の増加に伴う transient capillaries の拡大がイオンの移動通路を拡大し、その結果、イオンの移動の速さが増加して t_r が減少する。一方、接線方向では、イオンの移動の方向が細胞壁内のフィブリルの走向に対して直角方向であるため、transient capillaries の拡大がイオンの移動の速さの増加にはほとんどつながらず、ひいては、 t_r の減少にはほとんど影響しないものと考えられる。

ところで、Fig. 6 において、 $10^{-13} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の範囲では、 σ_{dc} の変化と電場方向の違いによらず、 t_r の値はほぼ一定である。すなわちこの範囲では、分極の形成に対して導電性の寄与が認められず、ひいては、吸着イオンの解離と移動がおかきわりを持たないことを示唆している。

なお、Fig. 6 の軸方向の t_r について、 $\log \sigma_{ac}$ の増加に伴う $\log t_r$ の減少の傾向は、 $\log \sigma_{ac}$ が約 -9、すなわち含水率に換算して約 15% を境にして、その含水率の上下で異なることが明らかである。さきに考察しているように、 σ_{ac} が $10^{-13} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の範囲では、transient capillaries を通してのイオンの移動の速さが t_r に対して影響をおよぼしていると推定されることから、この t_r が減少する傾向に変化をきたす原因については、つぎに述べる 2通りの考え方ができるが、恐らくこの2つの考え方の相互作用に起因するものであろう。さて、①すでに前報¹⁰⁾で考察しているように、含水率約 15% 以上で吸湿される水分は、より自由水に近い性格を持つため、吸着力の変化を起こしにくく、ひいては、イオンの移動の速さも変化しなくなるとする考え方、②含水率 15% を越えれば、イオンの移動通路の構造変化、すなわち transient capillaries の構造変化が起こりにくくなり、ひいては、イオンの移動の速さも変化しないとする考え方である。ところで、含水率 15% を越えても、繊維飽和点までは膨潤が起こるから、transient capillaries の構造変化が起こらないとすることはできない。しかし、吸湿に伴って起こる細胞壁の構造の変化を次のように推定すれば、 t_r が含水率の変化によってほとんど変わらなくなることを説明できるであろう。すなわち、含水率 15% までは、水分吸着に伴う新たな transient capillaries の形成を先在する transient capillaries の拡大によって行い、さらに水分吸着が進み含水率が約 15% 以上になると、吸着が十分に進んだ transient capillaries は飽和状態に近ずき、その結果、新たに吸湿される水分は、このほとんど飽和状態にある transient capillaries の数を増加させるほうに働くことで細胞壁は膨潤していく。

以上のことから、電気伝導率への電圧の影響は、transient capillaries の構造の変化とは無関係であるが、一方、直流電圧印加後の経過時間による電気伝導率への影響は、単分子吸着層以上の吸着水分を持つ含水率の範囲で、transient capillaries の構造とかわりを持つと考えられる。

4. 結 論

木材中の電気伝導は主に細胞壁中の“transient capillaries”を通じて行われるため、その電気伝導のメカニズムが、木材への水分吸着のしくみと transient capillaries の構造とにかかわりを持つことを推論し、考察を行った。

すなわち、含水率 5~8% 以下の低い含水率の範囲では、電気伝導に対して細胞壁中の吸着イオンの解離と移動がほとんどかかわりを持たないと考えられ、ひいては、電気伝導に transient capillaries がかわりを持つ度合いが大きくなると考えられる。一方、5~8% 以上の含水率範囲では、電気伝導が吸着イオンの解離度と移動度とに影響を受け、とくに、解離度が電気伝導率に与える影響は大きいと考えられる。また、この解離度が吸着イオンと木材実質との間の吸着力によって支配的な影響を受けるのに対して、移動度は transient capillaries の構造によっても大きな影響を受け、このことが、電気伝導率の異方性、および電気伝導率の時間依存性の異方性へと結びついている。

また、含水率 5~8% 中上の範囲で、イオンの移動速さとかわりを持つ電気伝導率の時間依存性の検討によって、含水率の増加に伴う細胞壁の膨潤に関して次のように推論した。含水率 15% までは、新たな transient capillaries の径の拡大が支配的に働き、一方、含水率約 15% 以上では、ほとんど飽和状態にある transient capillary の数の増加

が支配的に働く。

文 献

- 1) A. J. Stamm, "Wood and Cellulose Science", Ronald Press, New York (1964)
- 2) F. F. P. Kollmann and W. A. Cote, Jr., "Principles of Wood Science and Technology", Springer-Verlag, Berlin (1968)
- 3) J. F. Siau, "Flow in Wood", Syracuse University Press, Syracuse, N. Y. (1971)
- 4) R. T. Lin, *F. P. J.*, 17, 54 (1967)
- 5) 例えば, A. J. Stamm, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1021 (1927)
- 6) 沢辺 攻: "木材細胞壁の空隙構造に関する研究" (1979)
- 7) 黒田尚宏, 堤 壽一: 木材誌. 28, 25 (1982)
- 8) 黒田尚宏, 堤 壽一: 同上, 27, 665 (1981)
- 9) 黒田尚宏, 堤 壽一, 同上, 25, 757 (1979)
- 10) 黒田尚宏, 堤 壽一: 同上, 26, 505 (1980)
- 11) J. H. Brown, R. W. Davidson, and C. Skaar, *F. P. J.*, 13, 455 (1963)
- 12) R. T. Lin, *F. P. J.*, 15, 506 (1965)
- 13) A. Venkateswaran, *Wood Science*, 3, 183 (1971)
- 14) C. A. Hart, *F. P. J.*, 14, 25 (1964)

Résumé

Although a relationship between DC (direct current) conductivity and moisture content has been discussed by several researchers, it has not been clarified how the swelling and shrinkage of wood cell wall relates to the effect of moisture content on DC conductivity of wood. It is the purpose of this study to discuss the moisture content dependence of DC conductivity and the anisotropic electric behaviour for sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) wood, and to clarify the relationship between the mechanism of electrical conduction and "transient capillaries" which relate intrinsically to the swelling and shrinkage of wood.

It is shown through a discussion on the moisture content dependence of electrical conduction that the mechanism of electrical conduction above about five percent moisture content is related to the structure of transient capillaries as well as the mechanism of moisture adsorption in wood. Although the degree of dissociation of adsorbed ions is independent of the structure of transient capillaries, the mobility of ions relates to the structural difference of transient capillaries. Up to about five percent moisture content, it is shown that the dissociation and migration of adsorbed ions are considered not to be important, and that transient capillaries are considered to be important.

As a result of a discussion on the time dependence of DC conductivity which relates intrinsically to the rate of ionic conduction, it is presumed as follows: 1) the swelling is mainly due to the production of new transient capil-

laries and the enlargement of pre-existing capillaries up to fifteen percent moisture content, and 2) the swelling is mainly due to the increase in number of the transient capillaries being in nearly the saturated state above fifteen percent moisture content.