

木材における液体の移動現象とぬれに関する研究

小島和雄

目次

第1章	序論	1
	文献	4
第2章	木材中の液体の移動速度と次元解析	6
2-1	緒言	6
2-2	理論	7
2-2-1	拡散方程式より求まるみかけの拡散係数	7
2-2-2	次元解析より求まるみかけの拡散係数	9
2-3	実験方法	10
2-3-1	試験体	10
2-3-2	使用液体	11
2-3-3	測定方法	11
2-3-4	液体の粘度測定	12
2-3-5	液体の表面張力測定	12
2-4	結果と考察	12
2-4-1	みかけの拡散係数の測定結果	12
2-4-2	純溶媒のみかけの拡散係数	14
2-4-3	水溶液のみかけの拡散係数	15
2-4-4	次元解析の結果	16
2-5	結言	17
	文献	18
第3章	木材の表面性状とぬれ	39

3-1	緒 言	39
3-2	実験方法	39
3-2-1	試験体	39
3-2-2	木材試験体表面の切削方法	40
3-2-3	木材表面の粗さと液滴体積の関係	40
3-2-4	木材の算術表面粗さの測定	40
3-2-5	液滴法による接触角の測定	41
3-3	実験結果と考察	41
3-3-1	表面粗さの影響	41
3-3-2	液滴の量の影響	42
	文献	43
第4章	木材におけるぬれの定量的評価	52
4-1	緒 言	52
4-2	理 論	54
4-2-1	Zisman Plot と臨界表面張力	54
4-2-2	Neumann Plot と臨界ぬれ張力	54
4-2-3	Lucassen-Reynders による水溶液のぬれ	55
4-2-4	水溶液のぬれと表面自由エネルギー	56
4-3	実験方法	57
4-3-1	試験体	57
4-3-2	試験体の調整	58
4-3-3	作業液体の表面張力	58

4-3-4	アクリルアミドの水素結合能	59
4-3-5	測定方法	59
4-4	結果と考察	59
4-4-1	臨界表面張力, 臨界ぬれ張力及び Lucassen-Reynders 式による値の比較	59
4-4-2	作業液体の違いによる臨界表面張力及び臨界ぬれ張力の値	60
4-4-3	樹種ごとの純水の接触角とぬれパラメータの関係	61
4-5	結 言	62
	文献	63
第 5 章	総 括	74
5-1	木材における液体の移動現象	74
5-2	木材表面における接触角測定法によるぬれの定量的評価について	74
	謝 辞	76
	Appendix	77

第1章 序 論

「木材と水」は古くて新しいテーマである。今世紀に入っても尚木材における液体移動現象の重要性は失われず、その解明に深く関わる浸透、拡散、ぬれ、乾燥・調湿等についての研究成果の数も少なくない¹⁻⁵⁾。製品の付加価値を高める目的で、水や水溶液が他の溶媒や溶液にとって代わることで、接着、塗装、保存、樹脂加工等の分野においても、新しい木材の利用、加工の可能性が現れ、これが木材工業の今日的すう勢ともなりつつある^{6,7)}。

液体の浸透に関する基礎的研究に絞ってみても、多くの人たちによる研究成果が後を絶たない⁸⁻¹¹⁾。それは木材が他の素材にない優れた物性に恵まれている一方で、木材組織の複雑性に起因する、不均一性の改善が大きな課題として残されているからである。木材中の液体の浸透・拡散現象は、樹種や材の構造、異方性、含水率、温度、湿度、蒸気圧、液圧、使用液種などによって様々に異なることが知られている。しかしながら、木材における各種液体および溶液の移動現象には、なお解決しなければならない課題が多数残されている。

そのひとつが本研究でもとりあげた木材における水および水溶液の移動速度の問題である。木材中への液体の浸透または移動現象にはキャピラリー内の粘性流動や毛管現象が関わるばかりでなく、含水率が繊維飽和点以下の場合には、木材内の細胞空隙 (fiber cavities) 及び木材繊維一時空隙 (transient cell wall capillary) における移動があり、これには濃度勾配、蒸気圧勾配、温度勾配などがその駆動力 (driving force) となる拡散 (diffusion) も関わってくる¹²⁻¹⁸⁾。このように木材は複雑な要素を多々備えているため、木材中での移動速度を統一的に、簡略化して扱うことの必要性は高いが、それを基礎から扱った事例は意外と少ない。そこで、本論文ではまず第一に、実用的

観点から、木材における液体の移動速度を統一的に表すことを研究の第一目的とし、そのための液体の移動速度として、新たな目安を定義し、その有効性について詳しく検討することにした。

この液体移動の開始時点で問題になるのは拡散方程式を解く際、ぬれを考慮した初期条件並びに境界条件の設定、および吸着¹⁹⁻²⁰⁾や初期拡張係数²³⁾との関係である。液体の浸透速度もぬれの難易によって、相当変わってくると思われる。現在、固体表面のぬれの取り扱いについてはこの辺が明確ではない。それゆえ、木材における液体の移動現象を総合的に扱うためには、このぬれ現象は避けて通れない重要なテーマとなる。

固体表面上のぬれ現象については、長い歴史をもつ Young および Dupre の関係¹⁹⁻²⁰⁾を活用しながら、Zisman が低エネルギー表面を持つ固体のぬれ評価の新たな手法を築き上げた²¹⁻²⁴⁾。しかしながら、扱った材料の中には木材は含まれてなく、長年にわたり蓄積された Zisman の膨大なデータは専ら合成高分子材料に限られている。この Zisman 理論が木材工業の分野に導入されて²⁵⁻²⁶⁾久しいが、木材のぬれに関する研究成果は、未だ統一的なものとはなっていない。そこで、本論文の第二のテーマを木材における液体のぬれの定量的評価とし、木材に Zisman 理論を適用する際の課題を整理し、適切なぬれのパラメータを明確にすることを目的とした。

本論文の構成について、以下に述べる。

第 2 章では、木材における液体の移動現象について調べた。ここでは木材中の液体の移動速度を統一的に表わし、それと液体の物理的諸因子との関係を定量的に関係づけることを目的とした。本章では木材に対する液体の浸透・拡散速度を Fick の拡散係数に倣って定義し、これをみかけの拡散係数として、多くの実測値の算出を試みた。

次にこの移動係数と液体の物理的諸因子との関係を定性的、定量的に明らかにすることとした。更に、得られた移動係数に対し次元解析を行い、導入過程で得られるパラメータの物理的意味について検討した。

第3章では液滴形状法²⁰⁾による接触角測定の精度に及ぼす諸因子を明らかにすることを目的として、木材の表面粗さとぬれとの関係及び液滴のサイズ(体積)と接触角の関係、また、液滴のサイズと重力との関係などを検討した。

第4章では木材におけるぬれを定量的に評価することを主目的とした。まず、木材のぬれパラメータの是非を検討し、与えられた木材の表面で安定した臨界値が得られ難いことの対策として、複数の研究者によって提案された手法も導入して、詳しく検討を加えた。

第5章は総括である。

文献

- 1) Wen-Lu Chao, J.-Vves Parlange Tammo S.Steenhuis:*Transport in PorousMedia* 41, 121-135, (2000) .
- 2) 河合 厚, 飯田生穂, 石丸 優 : 木材学会誌 47 (6) , 493-500 (2001) .
- 3) Sheldon Q. Shi : *Wood Science and Technology*, 41, 645-658 (2007) .
- 4) Siquan Wang, Yang Zhang, Cheng, Xing : *Holz Roh Werkst*, 65, 437-442 (2007) .
- 5) 由井 浩, 星 恵仁, 梶原祐一, 生島和正 : 木材保存, 33-1 (2007) .
- 6) 白石信夫 : 木材学会誌, 21 (11) , 585 (1975) .
- 7) 湊和也 : 木材学会誌 48 (6) , 399-406 (2002) .
- 8) 大越 誠, 中戸莞二, 佐道 健 : 木材学会誌, 22 (1) , 54-58 (1976) .
- 9) 葉石 猛 : 木材学会誌 26 (8) , 510-518 (1980) .
- 10) Banks, W. B.: *Wood Sci. Technol.* , 15, 171-177 (1981) .
- 11) Spolek, G. A., Plumb, O.A. : *Wood. Sci. Technol.*, 15, 189-199 (1981) .
- 12) Stamm, A. J. : *Wood Science and Technology*, 7, 285-296 (1973) .
- 13) Stamm, A. J., Raleigh, N. C. : *Wood Science and Technology*, 1, 205-230 (1967) .
- 14) Skaar, C., Babiak, M. : *Wood Science and Technology*, 16, 123-138 1982) .
- 15) Siau, J.F., Jin, Z., : *Wood Sci. Technol.*19, 151-157 (1985) .
- 16) Nelson, R.M.: *Wood Sci. Technol.*20, 125-135 (1986) .
- 17) Bramhall, G.: *Wood Sci. Technol.* , 29 , 209-215 (1995) .
- 18) Choong E.T. : *For. Prod., J.*, November, 489-498 (1963) .
- 19) 小野 周:”表面張力”, 共立出版, 東京, 1980, pp.71-96.
- 20) 佐々木恒孝 : ”高分子と水”, 高分子学会編, 東京, 1971, pp.99-124.
- 21) Fox, H.W., Zisman, W.A. : *J.Colloid Sci.*, 7, 428 (1952) .

- 22) Ellison, A.H., Zisman, W.A. : *J.Phys.Chem.*, 58, 503-506 (1954) .
- 23) Bernett , M. K. , Zisman, W.A. : *J.Phys.Chem.*, 63, 1241-1246 (1959) .
- 24) Zisman, W. A. : *Am. Chem. Soc.*, Washington D.C.USA, 1973, 109-159.
- 25) Gray, V. R. : *Forest Prod. J.*, 12 (6) , 452-461 (1962) .
- 26) Herczeg, A. : *Forest Prod. J.* 15 (11) , 499-505 (1965) .

第2章 木材中の液体の移動速度と次元解析

2-1 緒言

木材中での液体の移動現象は、木材の多孔性や異方性などに加え、液体の性状も影響しており、理論的に整理することがむずかしい。一方で実用面からは、浸透速度を統一的に表す指標があればその方が簡便であり、実用的であると考えられるが、確立された手法は未だない。現在、木材の吸水過程においては、結合水と自由水の挙動から、拡散現象と液相の流動現象とが共存することは明らかである¹⁾。拡散の駆動力としては濃度勾配または蒸気圧勾配が、また水の流動の駆動力としては毛管力や圧力差など内部の力の非平衡が駆動の原因となることが、これまでの研究で明らかにされた²⁻⁴⁾。繊維飽和点以下の木材中の拡散に関しては、連続した細胞壁内および壁孔膜における結合水の拡散や、細胞内こう、壁孔膜小孔などにおける気相の拡散についても明らかにされている³⁻⁵⁾。一方、繊維飽和点以上の木材における水の非定常状態での移動についても、移動機構に関してさまざまなモデル等が考案されている⁶⁻⁸⁾が、液中の気泡等も抵抗因子であるとの報告もあり⁹⁾、完全な解明には至っていない。水で飽和された木材細胞壁中での無機塩や有機化合物の拡散等についてもかなりの報告^{2, 3, 10-12)}がなされているが、木材に対する水溶液や有機溶媒および高分子水溶液の浸透に関しては物理的作用に加え、化学的作用も複雑で、現段階では統一的な説明はなされていない。浸透に関係の深い現象に吸着や膨潤があるが、これには石丸による総説¹³⁾ならびに関連研究があり、様々な展開が報告されている¹⁴⁻¹⁷⁾。木材における液体の移動を考えると、結合水や蒸気の拡散と自由水の移動とでは、移動機構が全く異なるため、両者を統一的に扱うことはなされていない。この方面の理論的研究では、葉石が木材の吸水量中に占める結合水と自由水の構成比を知るための簡便な方法を

提案し、木材の吸水過程を拡散と浸透に結びつけて説明している¹⁾。ここでは試験開始直後の吸水量が各時点において結合水と自由水の量の和になっていることを明らかにしており、統一的扱いの出発点にもなると考えられる。そこで本研究では、これらの背景を踏まえ、純溶媒をはじめ、無機、有機および高分子化合物水溶液の液体の接線方向への非定常の浸透速度について、マクロ的に Fick の拡散理論^{18・19)}を適用して、拡散と浸透を区別せず一元化した浸透速度の指標を求めることを目的とする。また、得られた木材における拡散係数に相当する移動係数について、次元解析を施し複数の物理的諸因子が浸透速度にどのように関わりあっているかを検討する。

2-2 理 論

2-2-1 拡散方程式より求まるみかけの拡散係数

木材中での液体の拡散速度は、Fick の拡散の法則を利用して求めることができる^{3・5・18・21)}。非定常状態で、かつ K が一定のとき、拡散物質の濃度を C とすれば、Fick の拡散方程式^{19・20)}は、(2-1) のように表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2-1)$$

ここでは、拡散のみを対象としているが、本研究では拡散ならびに浸透現象をも同式で代表させて表現しようと考えた。そこで、 K を「みかけの拡散係数」と呼び、本来の拡散係数 D とは区別した。以後、本論文では、この K をもって木材中の液体の浸透の速さまたは浸透のし易さを表わす指標とする。なお本研究では条件の設定をできるだけ単純化するため、木材のまさ目面への液体の浸透だけを検討する。まさ目面を液体に接触させたとき、表面の濃度は、ただちに平衡値 C_0 に達するものとし、その後、その値が一定に保たれたままで、続いて木材中への液体の移動が、浸透物質の濃度勾配による拡散でおこると仮定する。この場合、試験体の厚さがある程度大であると、

試験体を長時間液面に接触させておいても液体が反対側の面まで到達しないことにより、これを Crank の用いる半無限媒体^{19)・21)}と見なすことにした。いま、式 (2-1) の拡散方程式に付随する初期条件 (2-2) と境界条件 (2-3) を以下に示す。

$$\text{初期条件} \quad C = 0, x > 0, t = 0 \quad (2-2)$$

$$\text{境界条件} \quad C = C_0, x = 0, t > 0 \quad (2-3)$$

これ等の条件のもとで、Laplace 変換を用いて微分方程式の解を求める次式を得る¹⁹⁾。

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right] \quad (2-4)$$

ここに、 $\operatorname{erfc}(x)$ は誤差補関数である¹⁸⁾。式 (2-4) を積分して浸透量 M_t を求めるには、次のように積分誤差関数 $\operatorname{ierfc}(x)$ を用い、式を得る²¹⁾。

$$\begin{aligned} M_t &= C_0 \int_0^\infty \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right\} dx \\ &= 2C_0\sqrt{Kt} \int_0^\infty \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right\} d \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right\} \quad (2-5) \\ &= 2C_0\sqrt{Kt} \operatorname{ierfc} \left\{ \frac{0}{2\sqrt{Kt}} \right\} = 2C_0 \sqrt{\frac{Kt}{\pi}} \end{aligned}$$

この浸透量 M_t を時間の平方根 \sqrt{t} に対してプロットし、初期直線部分の勾配 $2C_0\sqrt{K/\pi}$ を a とし、実測値のグラフからそれを求め次式に代入し、 K を導く。

$$K = \frac{\pi M_t^2}{(2C_0\sqrt{t})^2} = \frac{\pi a^2}{(2C_0)^2} \quad (2-6)$$

本研究においては、濃度 C_0 [kg/m³] を一定とし、その値としては各液体の密度 ρ (20°C) と使用木材の空隙率 (0.68)²²⁾ の積を用いた。以下、式 (2-6) を使って実測データから求めたみかけの拡散係数を Ka とおくものとする。

2-2-2 次元解析より求まるみかけの拡散係数

みかけの拡散係数 Ka と液体の粘性係数、表面張力および密度等との関係は、これら物理的諸因子は互いに独立して存在するものではあるが、相互作用により単独に K との関係を示すことは難しい。そこで K 値に及ぼすこれら物理的因子の相互作用の効果を明らかにするために、次元解析を適用し、その結果から、各種液体の物性と K との関係を見ていくことにした。なお、本研究では拡散係数に影響をおよぼす可能性のある初期含水率、温度、湿度等は一定に保つことで次元解析の対象から外し、液体のみかけの拡散係数 K [m²/s] は、液体の粘性係数 η [Ns/m²]、表面張力 γ [N/m] および密度 ρ [kg/m³] の関数として表わすことができると仮定した。ここで次元を合わせる必要上、重力加速度 g も考慮する。また、この場合の比例係数を k とすれば、 K は次式にて示される。

$$K = k \eta^m \gamma^n \rho^l g^p \quad (2-7)$$

ただし、 m, n, l, p はべき表示の指数で、式 (2-7) を MLT 系の複合単位で表すと、

$$\left[\frac{L^2}{T} \right] = k \left[\frac{M}{T} \right]^m \left[\frac{M}{T^2} \right]^n \left[\frac{M}{L^3} \right]^l \left[\frac{L}{T^2} \right]^p \quad (2-8)$$

ここで、質量[M]、長さ[L]、時間[T]は基本単位である。これを連立方程式を立てて解くと n だけからなるべき表示の因子の積を得る²³⁻²⁵⁾。

$$K = k \eta^{(1-\frac{4n}{3})} \gamma^n \rho^{(\frac{n}{3}-1)} g^{\frac{-n}{3}} = k \left(\frac{\eta}{\rho} \right) \left(\frac{\gamma^3 \rho}{\eta^4 g} \right)^{\frac{n}{3}} \quad (2-9)$$

これより 2 つの無次元数の積からなる次式が得られる。

$$\left(\frac{\eta}{\rho K}\right)\left(\frac{\gamma^3 \rho}{\eta^4 g}\right)^{\frac{n}{3}} = \frac{1}{k} \quad (2-10)$$

これより K を求めると

$$K = k \left[\left(\frac{\gamma}{\eta}\right)^3 \frac{1}{g} \right]^{\frac{n}{3}} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{1-\frac{n}{3}} \quad (2-11)$$

式 (2-11) 中の未知数である n, k は実験結果より、計算して決定しなくてはならない。

なお、式 (2-10) の左辺の無次元数 $\eta/\rho K$ は、所謂 Schmidt 数と呼ばれる数で、運動量の移動と拡散による移動の容易さの比を示す²⁵⁾。

また、式 (2-11) には γ/η ならびに η/ρ が成分として含まれているが、 γ/η は液体の特徴的速度²⁶⁾ と呼ばれる液体のぬれや浸透現象と関係する項であり、 η/ρ は動粘度 (kinematic viscosity)²³⁾ と呼ばれる拡散現象とも関連する項で、この両者のバランスで K の特性が決定される。因みに両者の単位は、前者は [m/sec]、後者は [m²/sec] でそれぞれ速度および拡散係数のそれに対応している。なお以下では式 (2-11) で求めるみかけの拡散係数を Kr と書くことにする。

2-3 実験方法

2-3-1 試験体

試験体としては、カナダ産のベイツガ (*Tsuga heterophylla* SARGENT) の辺材を用いた。試験体寸法は繊維方向 20mm、半径方向 20mm、接線方向 10mm とした。これらを 105°C の恒温器中にて、24 時間乾燥の後、質量及び体積を測定し、絶乾密度 (全乾密度) を算出した。本実験に用いられた試験体の全乾密度の平均値は 0.40g/cm³ で

あった。浸透試験までの間、各試験体は乾燥デシケータ中に保存した。実験中、浸透面以外からの液体の進入を避けるため、浸透面とその裏面を除く側面に塩化ビニルによるコーティングを施した。コーティングは各試験体一片につき3回繰り返した。再びデシケータ中に数日間放置し、実験開始の直前に再度秤量を行い、浸透実験に入った。

2-3-2 使用液体

本実験では、純溶媒9種、水溶液8種の液体を使用した。用いた液体を Fig. 2-1 に示す。

2-3-3 測定方法

測定装置は Fig. 2-2 に示すように、直径 12.5 mm、高さ 2.5 mm のガラス容器 (シャーレ) の中にサラン製 (ビニリデン高分子樹脂) の網を 3 枚重ね、そこに使用する液体を網が丁度浸る深さ 5 mm 程度まで注ぎ入れ、その上に試験体をまさ目面を下にして置いた。液の蒸発を防ぐとともに、内部を常に一定蒸気圧に保つために、すばやく蓋で覆った。容器は電子恒温循環装置 (内寸 200×300×175 mm、厚さ 45 mm) 内に設置し、温度条件 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で試験を行った。試験開始後、経時的に試験体をピンセットで取り出し、その濡れている面には触れることなくコーナーをろ紙にて軽く叩くようにして水をきり、素早く秤量ビンに移し質量を秤量した。秤量時間は、初期は 0.1, 6, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 min とし、それ以後は半日間隔又は1日間隔で平均5日間計測を続けた。初期勾配 a は、実験から得られた $M_t - \sqrt{t}$ 関係のグラフの直線部分から求めた (Fig. 2-3)。

2-3-4 液体の粘度測定

各液体の粘度は、Ostwald の粘度計 (No.2) を使用して温度 20°C のもとで測定した。液体の粘度を η 、水の粘度を η_w 、液体の相対粘度を η_r 、水及び液体の密度を各々 ρ_w, ρ とし、水及び液体が粘度計を流下する時間を各々 t_w, t とすれば²⁷⁾、

$$\eta = \eta_w \eta_r = \frac{\rho t \eta_w}{\rho_w t_w} \quad (2-12)$$

従って、 ρ, ρ_w, t_w, t および η_w がわかれば、液体の粘度を求めることができる。但し η_w については物性定数表^{28・29)} より 20°C のときの水の粘度 $1.0020 \times 10^{-3} [\text{Ns/m}^2]$ を使用した。また ρ_w 及び ρ の測定には、20°C において比重ビンを使用して測定した。

2-3-5 液体の表面張力測定

液体の表面張力はトラウベの滴数計を使用して、温度 20°C のもとで測定した。液体の表面張力を γ 、水の表面張力を γ_w とし一定体積の液体および水が滴数計から滴下する滴数を各々 n, n_w とすれば、次の関係より液の表面張力 γ が求められる²⁷⁾。

$$\gamma = \frac{\rho n_w \gamma_w}{\rho_w n} \quad (2-13)$$

ただし、 γ_w については、物性定数表^{28・29)} の水の表面張力 $72.75 \times 10^{-3} [\text{N/m}]$ (20°C) を用いた。

2-4 結果と考察

2-4-1 みかけの拡散係数の測定結果

みかけの拡散係数 K_a は式 (2-6) に、必要な実測データを代入することで得られる。本研究においては、濃度 C_0 を一定とし、その値としては各液体の密度 ρ (20°C) と使用木材の空隙率 (0.68) の積 (kg/m^3) を用いた。Fig. 2-3 には浸透過程における、初期の直線性の一例を挙げておく。これはベイツガに対するメタノールの t 時における浸

透量 Mt (g) を時間の平方根 \sqrt{t} ($hr^{1/2}$) に対してプロットした曲線の一部であるが、初期の過程においては、このように直線とみなせる部分が存在する。式 (2-5) より、この勾配は $2C_0 \sqrt{K/\pi}$ と表すことができる。

これを a とし、グラフの直線部の勾配から a を求めて K を導き、これをみかけの拡散係数 K_a とする。本測定実験で得られた、純溶媒ならびに各種水溶液のみかけの拡散係数 K_a の値を有効数字 3 桁まで他の文献データ^{28, 29)} とともに Table 2-1 に示す。

木材における各種拡散係数としては、Stamm⁵⁾ の得た結合水の接線方向及び半径方向の、 14.7×10^{-12} 及び 17.1×10^{-12} m^2/sec という値や、Wang-Cho³⁰⁾ が吸湿法によって得た 4 樹種の接線方向の水分拡散係数の値 $7.0 \times 10^{-12} \sim 319 \times 10^{-12} m^2/sec$ 、横田³¹⁾ のスギ (心材) の空腔をパラフィンで充填して測定した収着水の接線方向の平均拡散係数 $30.9 \times 10^{-12} m^2/sec$ などの報告がある。本研究の水のみかけの拡散係数 K_a の値 29.6×10^{-12} (m^2/sec) は、これらの値とかなり近い値になっている。また、Christensen³²⁾ によるユーカリの心材中における塩化ナトリウム水の接線方向の拡散係数が $1.6 \times 10^{-12} m^2/sec$ という報告は、本実験における飽和食塩水のみかけの拡散係数 $1.13 \times 10^{-12} m^2/sec$ にかかなり近い値であった。しかし、これらの値は厳密には、樹種、拡散係数算出の方法、測定条件、実験方法などが異なるので、単純に数値を比較する訳にはいかない。本研究におけるみかけの拡散係数は浸透と拡散を一元化して指標とすることを目指しており、真の拡散係数を求めることは意図していない。従って、厳密な物理的意味からすると、同等には比較できないが、得られた数値は、これら真の拡散係数と同程度のオーダーに収まっており、利用価値はあると考えている。以下では K_a 値の物理的意味について検討する。

2-4-2 純溶媒のみかけの拡散係数

Table 2-2 に、実験で式 (2-6) より算出された 9 種の純溶媒のみかけの拡散係数 K_a および、分子量、分子容そして双極子モーメントの文献値^{28, 29)}を示した。ただし、ここでは分子容は (分子量) / (密度) で定義した。Fig. 2-3 および Fig. 2-4 に、それぞれ K_a 値と、分子量または分子容との関係を示す。いずれも相関係数は高くはないが、概して分子量の小さい方が K_a 値が大きくなる傾向が見られる (Fig. 2-3)。また、純溶媒の分子容が大ということは分子 1 個の容積も大きいことを意味し、浸透もしにくくなるはずであるが、Fig. 2-4 にはそうした傾向は明瞭には現われてこない。ここでは梶田らの研究¹⁴⁾が参考になるが、結論は出せなかった。浸透速度には粒子サイズ以外にもプロトン受容体、供与体あるいは極性プロトンおよび非プロトン溶剤等の影響も考えられるが、次元解析に関わる因子としては粒子サイズを導入することも考えている。Table 2-2 の双極子モーメントの値からは、アセトン、エーテル、水、アルコール等の極性分子では K_a 値が大きく、四塩化炭素、二硫化炭素、アルカン等の極性の小さな分子では小さいことが読み取れた。そこで、双極子モーメントと K_a 値との関係について調べたところ、みかけの拡散係数と双極子モーメントの間には、Fig. 2-5 のように弱い正の相関があることがわかった。これより木材における液体の浸透速度には、極性の影響が若干あると思われる。また K_a と水素結合との関係を Craver の水素結合能³³⁾を用いて検討したが、明確な相関は出なかった。しかし、「木材中の OH 基のほとんど大部分が水素結合している」という谷口らのアクセシビリティの研究³⁴⁾、また、木材の膨潤と水素結合の切断エネルギーを論じた石丸らの研究¹⁵⁾、全湿潤熱と水素結合能の相関を論じた梶田らの研究¹⁴⁾からも明らかなように、浸透速度との関係は深いと考える。一方、液体の浸透量は $\sqrt{\gamma/\eta}$ との関係が深いことが報告されている³⁵⁾。

そこで、本実験の純溶媒の K_a の値の対数を縦軸に、横軸に $\sqrt{\gamma/\eta}$ をとってグラフを作成したところ、Fig. 2-6 のような直線関係が得られた。その結果、純溶媒においては $\sqrt{\gamma/\eta}$ と K_a 値には密接な関係のあることが示された。

2-4-3 水溶液のみかけの拡散係数

次に、各物理因子それぞれの挙動や傾向を具体的に見てみる。みかけの拡散係数 K_a の対数と各水溶液の密度との関係を示したものが Fig. 2-7 である。ここでは密度 ρ の上昇に伴い K_a 値が減少する傾向が見られるが、アクリルアミド水溶液だけは上昇カーブを描く。粘性係数 η との関係を示す Fig. 2-8 では、アクリルアミド水溶液の示す特異性は変わらないが、他は一様に減少傾向を示す。また、PEG, PVA, CMC の高分子水溶液の粘性係数と K_a の関係を両対数のグラフに示すと Fig. 2-9 のようになる。これにより高分子水溶液には粘度の上昇に伴い、 K_a 値が減少する傾向のあることがわかった。Fig. 2-10 に水溶液 7 種 (PVA #2000 を除く) の表面張力 γ とみかけの拡散係数の関係を示す。ここでは表面張力に対するアクリルアミド水、食塩水、ショ糖水の K_a 値との関係は似た傾向を示しているが、PEG, PVA などの高分子水溶液では、表面張力の増加とともに K_a の上昇傾向が見られる。この高分子水溶液の示す傾向は興味ある知見でもあるので、PVA #2000 以外の高分子水溶液に対して対数をとって、比較したところ、Fig. 2-11 のように、表面張力の上昇とともにすべて K_a は増大することがわかった。以上、みかけの拡散係数 K_a が浸透液体の物理的性質によりどのような挙動を示すかをグラフにて見てきたが、それらの挙動は、各物理因子による影響が物性ごとに反映された結果であると考えられる。しかしながら、そこに存在する他の因子との相互作用の結果ということになると、これだけでは何とも言えない。そこで、本研究では次元解析を用いて課題に応えることにした。

アクリルアミド水溶液の特異な挙動等を明らかにするためには、更に界面現象や吸着などといった新たなアプローチにより解明しなくてはならないであろう。

2-4-4 次元解析の結果

ここでは純溶媒および無機、有機、高分子化合物水溶液等すべての液体の次元解析の結果をまとめて、みかけの拡散係数 Kr と各液体の物理量との関係を考察する。Fig. 2-12 は式 (2-9) の左辺の K を含む無次元数と、右辺の K を含まない無次元数の両対数をとってプロットしたグラフである。これらの回帰直線の勾配と切片から式 (2-9) 中の k 及び n を求めることができる。そこで、Fig. 2-12 の回帰方程式を利用して $k \doteq 1.25 \times 10^{-9}$ 及び $n/3 = 0.3861 \doteq 0.4$ を求め、この値を式 (2-11) に代入することにより、みかけの拡散係数 Kr を求めた。

$$Kr = 1.25 \times 10^{-9} \left[\left(\frac{\gamma}{\eta} \right)^3 \frac{1}{g} \right]^{0.4} \left(\frac{\eta}{\rho} \right)^{0.6} \quad (2-14)$$

これを整理すると次式が得られる。

$$Kr = 1.25 \times 10^{-9} \eta^{-0.6} \gamma^{1.2} \rho^{-0.6} g^{-0.4} \quad (2-15)$$

得られた Kr の値を Table 2-1 に示す。また 2 つの方法で得られたみかけの拡散係数 Ka と Kr の関係をグラフにて表示したものが Fig. 2-13 である。 Ka と Kr は全体的にみた場合にはかならずしも比例関係はないが、液体の種類ごとにみると、比較的良い比例関係が存在することがわかる。式 (2-14) を整理して式 (2-15) の形に簡単にすることで現われる粘度、表面張力、密度と Kr との関係を以下で検討する。

Fig. 2-14 に示した Kr と密度 ρ の関係では各水溶液毎に ρ の増加とともに Kr が減少する傾向があることがわかる。これは対応する Ka と ρ の関係を示す Fig. 2-7 の傾向と、アクリルアミドを除くとほぼ同様であり、液種ごとの傾向がより明確に現れている。

Fig. 2-15 の粘性係数 η と Kr との関係に関しても、対応する Fig. 2-8 と比較するとアクリルアマイド以外は相互に類似の傾向を示す。Fig. 2-16 は表面張力との関係であるが、対応する Fig. 2-10 と比較するとやはり同様のことが言える。

なお、アクリルアマイドが特異な傾向を示すことに関しては、アマイド類が木材において過大な膨潤¹³⁾ や湿潤熱¹⁴⁾ を示すことが知られているので、その影響が出たものと思われる。以上のことから一般的には液体の見かけの拡散係数は、式 (2-15) を利用して個々の液体の物性値 (表面張力, 粘度, 密度など) から計算で推測できる場合が多いことが明らかとなった。

2-5 結 言

木材における液体の浸透現象に対して、拡散、浸透の区別をせずに、マクロ的に Fick の拡散理論を適用し、その物質移動係数としてみかけの拡散係数 K を定義し、浸透量の経時変化から K を算出した。その結果、みかけの拡散係数に及ぼす純溶媒ならびに各種水溶液の物理的諸因子の影響を定性的に明らかにすることができた。また、これらの諸因子と K 値との関係を定量的に把握するために K 値の次元解析を行ったところ、各液体の表面張力, 粘度, 密度等との関係を定量的に表現することができた。この関係から、これらの物性値を使って逆に K の値を計算により求めることも可能であることが判った。

文献

- 1) 葉石 猛 : 木材学会誌 26 (8) , 510-518 (1980) .
- 2) 佐道 健 : 木材学会誌 32 (7) , 485-491 (1986) .
- 3) Stamm, A. J., Raleigh, N. C. : *Wood Science and Technology*, 1, 205-230 (1967) .
- 4) Stamm, A. J., Raleigh , N. C. : *Wood Science and Technology*, 1, 122-141 (1967) .
- 5) Stamm, A. J. : *For. Prod., J.*, 11, 536-543 (1961) .
- 6) Bramhall, G. : *Wood Sci. Technol.* , 5 , 121-134 (1971) .
- 7) Spolek, G. A., Plumb, O.A. : *Wood. Sci. Technol.*, 15, 189-199 (1981) .
- 8) Hunter, A.J., :*Wood. Sci. Technol.*, 29, 129-135 (1995) .
- 9) 大越 誠, 中戸莞二, 佐道 健 : 木材学会誌, 22 (1) , 54-58 (1976) .
- 10) Stamm, A . J. : “*Wood Chemistry Vol.2*”, Wise, L. E., John, E.C. ed., Reinhold Pub., N.Y., 1952, pp.691-814.
- 11) Fukuyama, M., Urakami, H. : *Mokuzai Gakkaishi*, 28 (1) , 17-24 (1982) .
- 12) Fukuyama, M., Urakami, H. : *Mokuzai Gakkaishi*, 32 (3) , 147-154 (1986) .
- 13) Ishimaru, Y .: *Mokuzai Gakkaisi*, 42 (12) , 1145-1155 (1996) .
- 14) Kajita, H., Mukudai, J., Yata, S .: *Mokuzai Gakkaisi*, 25 (2) , 95-102 (1979)
- 15) Morisato, K., Ishimaru, Y . Urakami. H.: *Mokuzai Gakkaisi*, 43 (12) , 986-992 (1997)
- 16) Morisato, K., Hattori, A..Ishimaru, Y ., Urakami., H.: *Mokuzai Gakkaisi*, 45 (6) , 448-454 (1999)
- 17) Kawai, A., Iida, I., Ishimaru, Y .: *Mokuzai Gakkaisi*, 47 (6) , 493-500 (2001)
- 18) Jost, W. : “*Diffusion*”, Academic Press, INC., N.Y., 1952, pp.1-62.
- 19) Crank, J. : “ *The Mathematics of Diffusion*”, Oxford Univ. Press, London, 1975, pp.2-5, pp.19-21, pp.28-33, pp.254-257.

- 20) Fujita H.: "Diffusion in Polymers", Crank, J., & Park, G.S.ed.p75-105, Academic Press (1968)
- 21) 滝澤 章：“コンピュータでみる高分子材料中の物質移動”，講談社，東京，1994, pp. 19-26.
- 22) 森林総合研究所監修：“木材工業ハンドブック”，改訂 4 版，丸善，東京，2004, pp.113.
- 23) Beek, W. J., Muttzall, K. M. K. : "Transport Phenomena", Wiley, London, 1975, pp.1-27.
- 24) Brodkey, R. S., Hershey, H. C. : "Transport Phenomena", McGRAW-HILL, N.Y., 1988, pp.327-356.
- 25) 国井大蔵，古崎新太郎：“移動速度論”，培風館，東京，1980, pp.37-40, pp.53-57.
- 26) DeGennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D. : “表面張力の物理学”，奥村 剛訳，吉岡書店，京都，2003, pp. 21-24 .
- 27) 鮫島實三郎：“物理化学実験法”，裳華房，東京，1968, pp.216-224, pp.341-352.
- 28) 東京天文台編纂：“理科年表”，第 61 冊，昭和 63 年，丸善，東京，1988, p447.
- 29) 日本化学会編：“実験化学ガイドブック”，丸善，東京，1984, pp.745
- 30) Wang, S.Y., Cho, C. L. : *Mokuzai Gakkaishi*, 40 (12) , 1290-1301 (1994) .
- 31) 横田徳郎：木材学会誌, 5 (4) , 143-149 (1959) .
- 32) Christensen, G. H. : *J. Australian Council for Sci.Ind. Research*, 18 (1945) p.407 [文献 3) p.212 からの孫引き]
- 33) Craver, J. K : *J. Applied Polymer Science*, 14, 1755-1765 (1970)
- 34) 谷口 隼，原田 浩，中戸莞二：木材学会誌, 12, (5) , 215-220 (1966) .
- 35) 鈴木 寧：木材工業, 12, 455-458, 509-512 (1957)

Table 2-1 Properties and apparent diffusion coefficients of liquids used.

Liquids used	Concentration (% wt)	Density [ρ] (10^3kg/m^3)	Viscosity [η] (10^{-3}Ns/m^2)	Surface tension [γ] (10^{-3}N/m)	Apparent diffusion coefficient [K_a] ($10^{-12}\text{m}^2/\text{sec}$)	Apparent diffusion coefficient [K_r] ($10^{-12}\text{m}^2/\text{sec}$)
Water	100	1.00	1.01	72.8	29.6	21.5
Ethanol	100	0.79	1.19	22.6	5.25	5.50
Methanol	100	0.79	0.61	22.5	11.8	8.18
Carbontetrachloride	100	1.60	0.97	26.8	4.86	5.03
Diethylether	100	0.71	0.24	17.0	32.6	11.0
Carbondisulfide	100	1.29	0.37	32.4	13.5	12.9
Acetone	100	0.79	0.32	23.3	37.3	12.7
n-Pentane	100	0.63	0.23	16.0	12.0	11.3
n-Hexane	100	0.66	0.32	18.4	12.5	10.5
Sodiumchloride aq. solution	0.73 3.2 7 18 32	1.01 1.02 1.05 1.13 1.20	1.01 1.04 1.12 1.47 1.91	73.2 73.8 74.8 78.4 82.9	8.67 6.68 3.7 1.93 1.13	21.5 21.2 20.3 17.4 15.4
Sucrose aq. solution	10 20 30 40 50	1.04 1.08 1.13 1.18 1.23	1.38 1.96 3.17 6.20 15.5	73.0 73.0 73.0 74.0 75.0	7.67 4.65 4.69 2.23 1.05	17.5 13.8 10.1 6.7 3.8
Acrylamide aq. solution	0.08 1 5 10 20 40	1.00 1.00 1.00 1.01 1.02 1.03	1.00 1.00 1.08 1.20 1.43 2.19	71.4 69.4 66.3 61.7 57.1 52.6	9.96 12.1 11.9 13.3 19.1 59.4	21.5 20.4 18.5 15.8 12.9 9.00
PEG (#600) aq. solution	0.1 1 10 50	1.00 1.00 1.02 1.09	1.01 1.04 1.58 15.8	66.8 65.8 62.2 50.5	12.0 14.1 6.54 6.60	19.4 18.7 13.5 2.50
PVA (#500) aq. solution	0.05 1 3 5 7 9	1.00 1.00 1.00 1.01 1.02 1.02	0.99 1.44 3.03 6.38 12.5 25.8	59.2 50.5 46.9 - - -	14.0 15.8 7.79 10.8 5.53 4.96	17.0 11.2 6.60 - - -
PVA (#1500) aq. solution	0.005 0.05 0.5 1 3 4 6	1.00 1.00 1.00 1.00 1.00 1.01 1.01	0.99 1.01 1.39 1.88 5.15 10.0 31.0	68.4 61.2 55.6 53.6 - - -	7.82 6.54 4.72 8.01 3.59 2.95 4.37	20.2 17.5 12.9 10.3 - - -
PVA (#2000) aq. solution	1 3 6	1.00 1.00 1.01	2.22 12.8 170	61.2 - -	9.52 6.48 4.91	10.9 - -
CMC aq. solution	0.004 0.04 0.4 1.6	1.00 1.00 1.00 1.01	1.19 2.37 10.8 221	71.4 70.4 69.9 -	14.0 7.40 4.72 5.35	19.1 12.4 4.90 -

Table 2-2 Properties and apparent diffusion coefficients of aqueous solutions.

Pure Solvent	Molecular Weight	Molar Volume ^{a)} (ml/mol)	Dipole Moment ^{b)} (D)	Relative Hydrogen-Bonding Capabilities ^{c)} [γ]	Apparent Diffusion Coefficient ^{d)} [K_a] ($10^{-12}m^2/sec$)
Water	18.02	18.0	1.94	100.0	29.6
Ethanol	46.07	58.3	1.69	38.0	5.25
Methanol	32.04	40.6	1.66	72.0	11.8
Carbontetrachloride	153.8	96.2	0.00*	–	4.86
Carbondisulfide	76.14	59.0	0.06*	33.0	13.5
Acetone	58.08	73.5	2.90	29.0	37.3
Diethylether	74.12	104.4	1.16	24.0	32.6
n-Pentane	72.15	114.5	0.00*	24.0	12.0
n-Hexane	86.18	130.6	0.09*	24.0	12.5

Note ^{a)}: the ratio of molecular weight to density of liquids, ^{b)}: from Ref. 28) , ^{b) *}: from Ref. 29) , ^{c)}: from Ref. 33) , ^{d)}: the values calculated by the equation (2-6) .

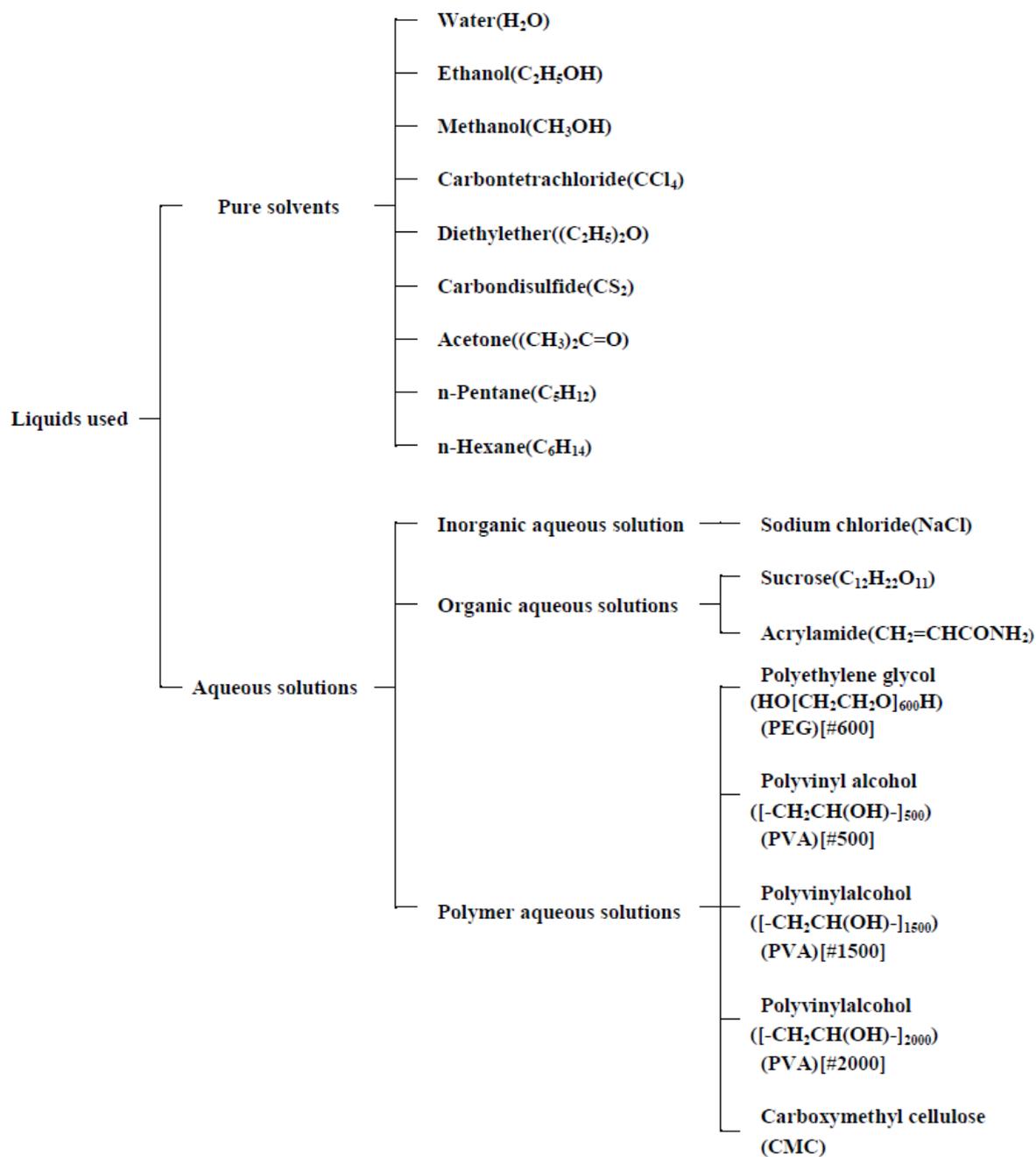


Fig. 2-1 Diagram of liquids used.

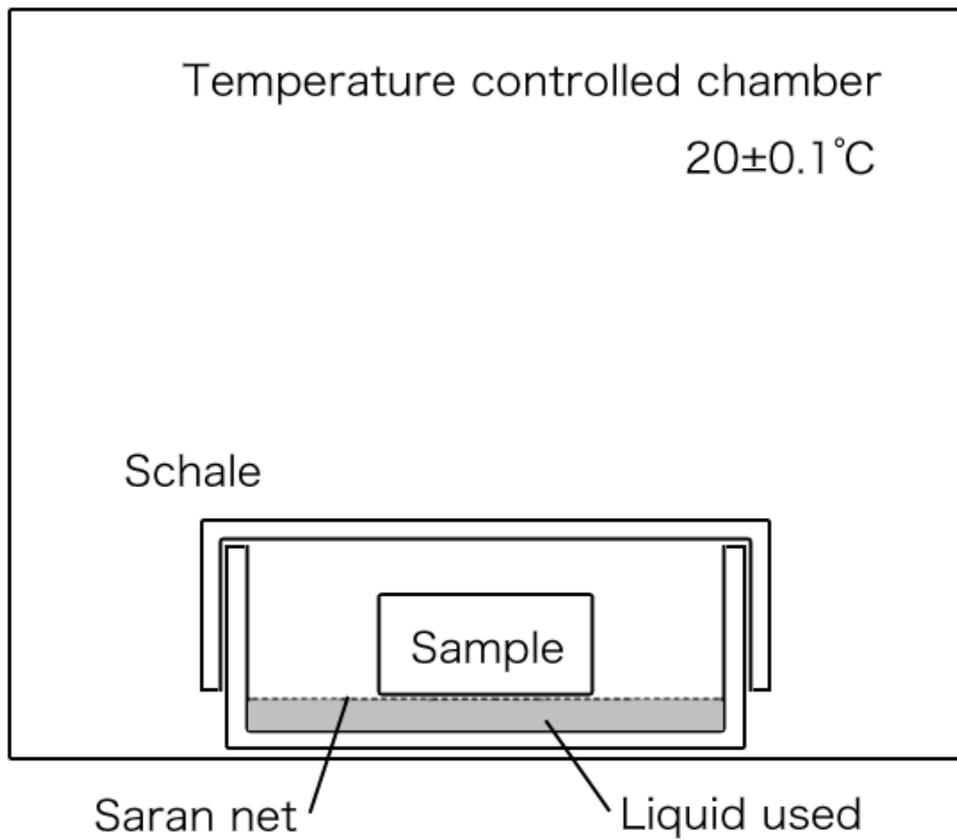


Fig. 2-2 Schematic diagram of liquid-penetration experiment.

Initial rate of penetration of Methanol into Beitsuga

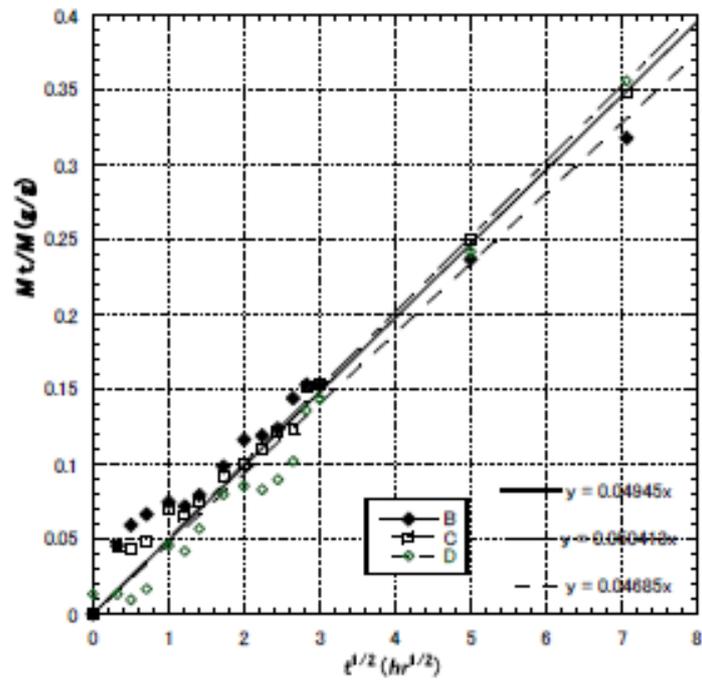


Fig. 2-3 Initial rate of penetration of Methanol into Beitsuga.

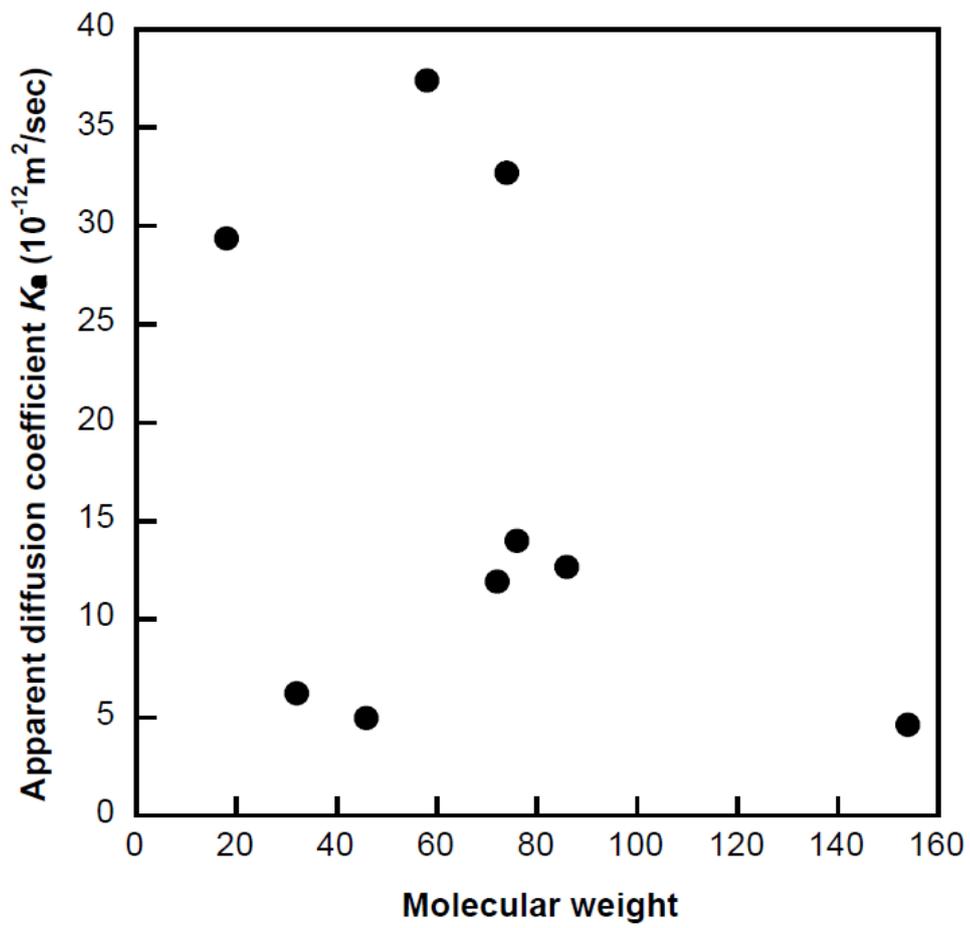


Fig. 2-4 Relationship between molecular weight and
apparent diffusion coefficient K_a

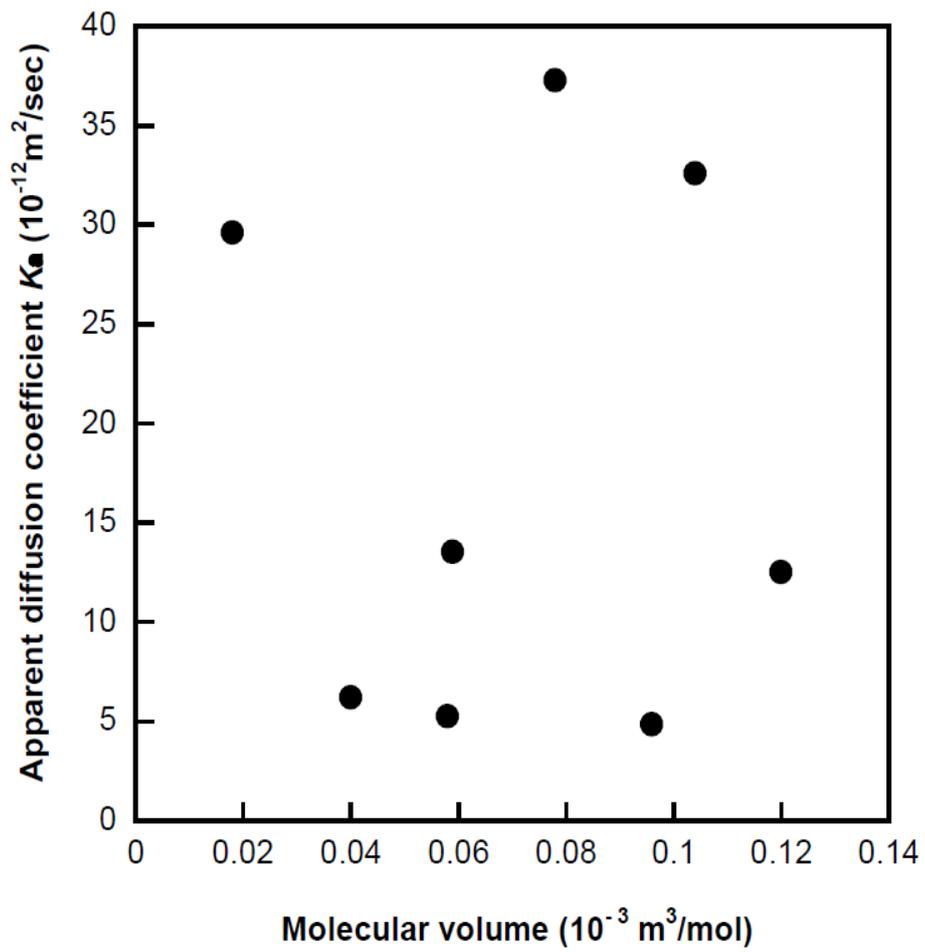


Fig. 2-5 Relationship between molecular volume and apparent diffusion coefficient K_a

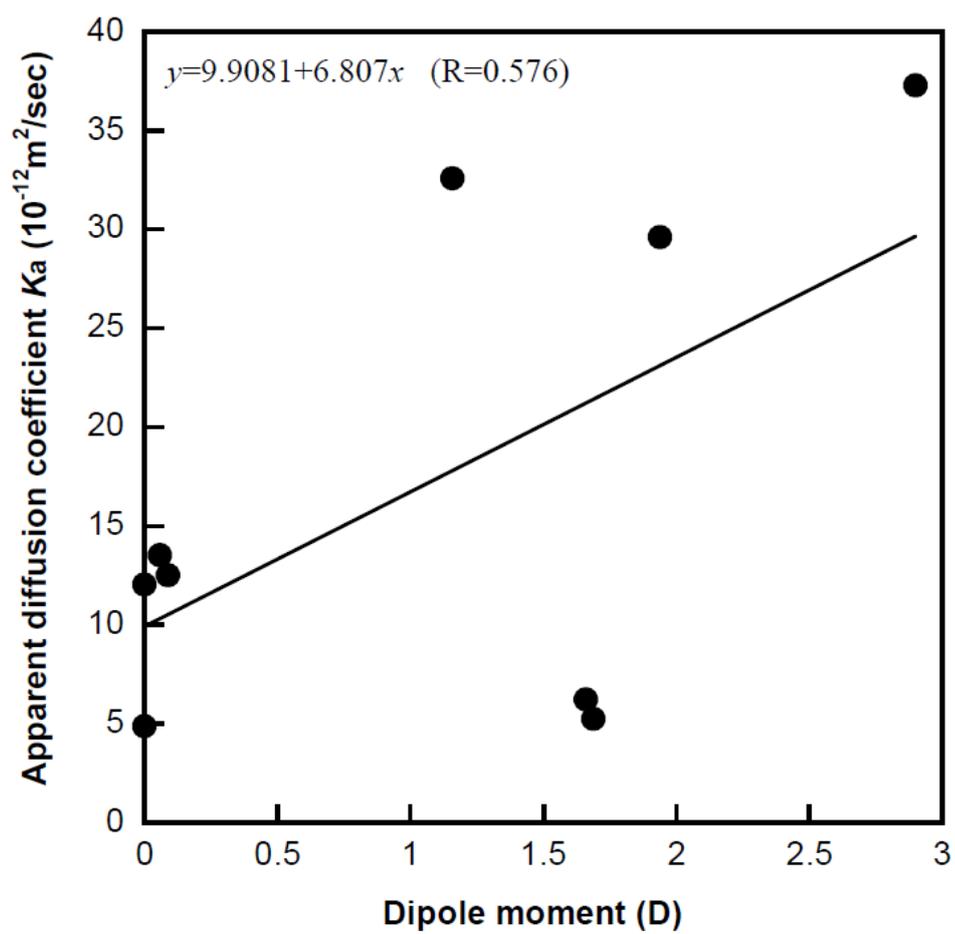


Fig. 2-6 Relationship between dipole moment and
apparent diffusion coefficient Ka

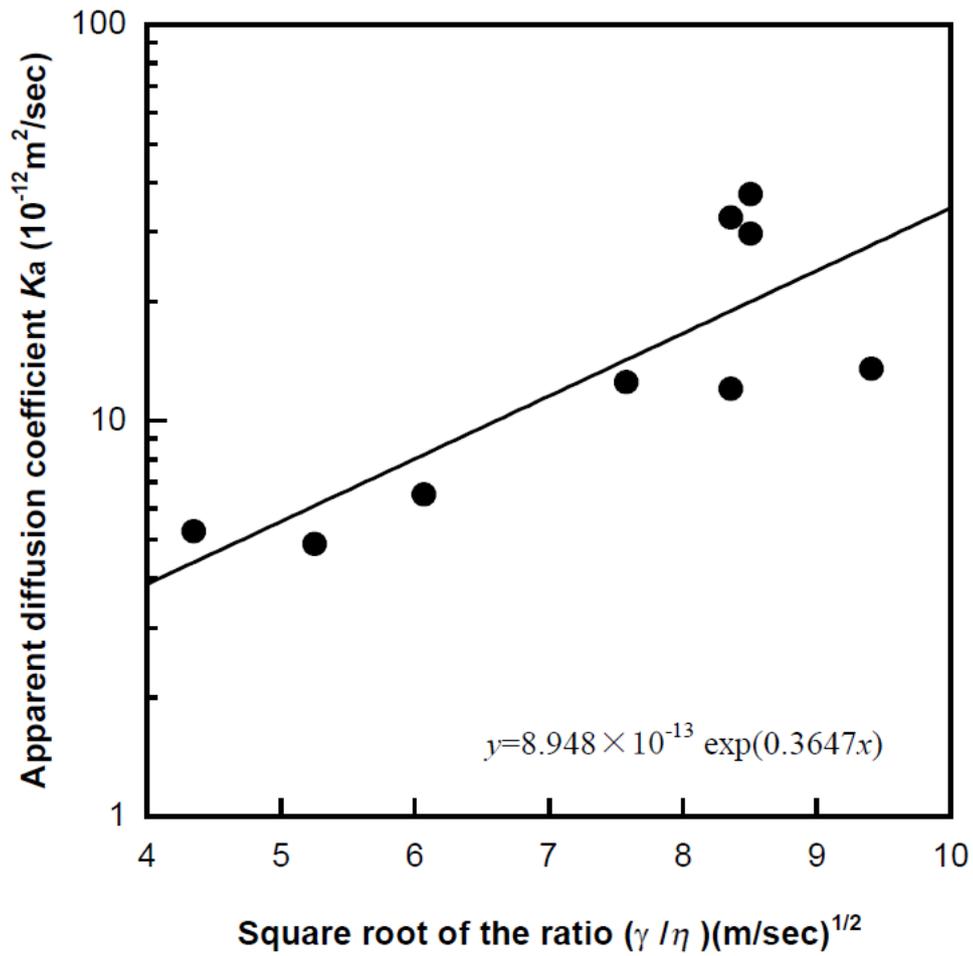


Fig. 2-7 Relationship between square root of ratio (γ/η) and apparent diffusion coefficient Ka.

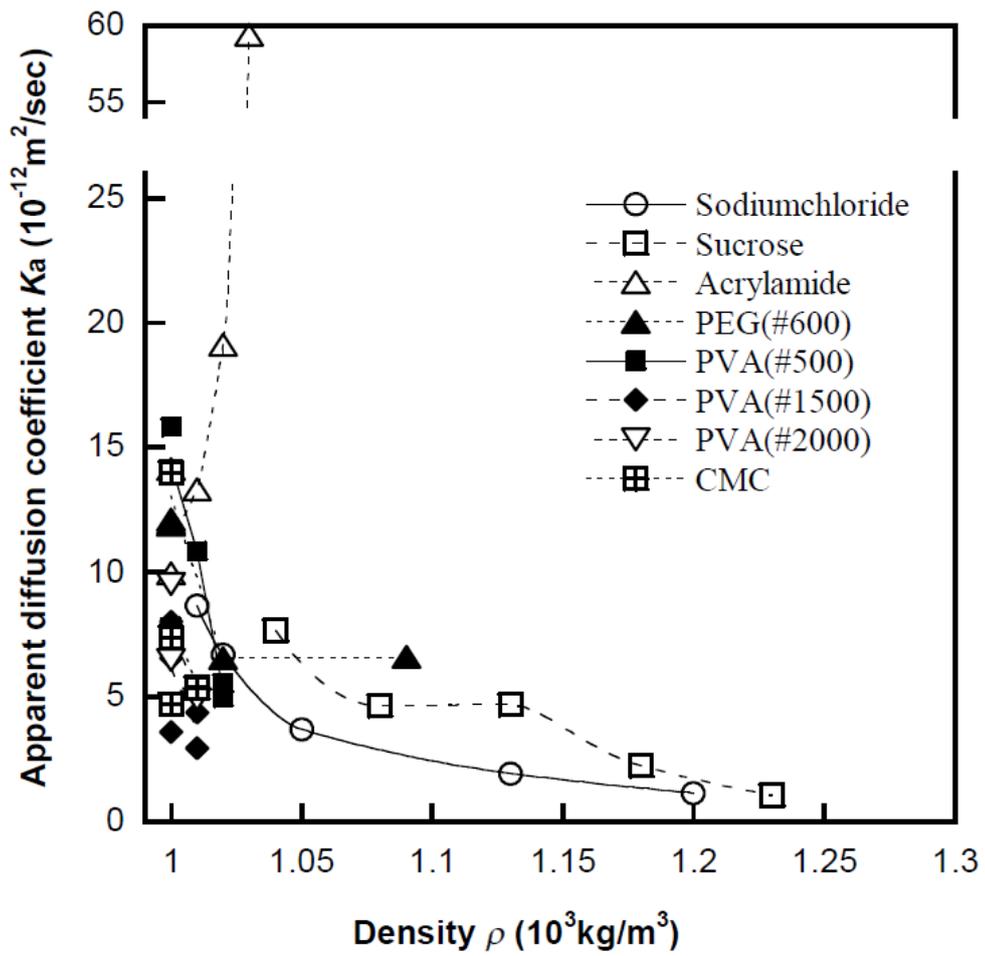


Fig. 2-8 Relationship between density of aqueous solutions and aparent diffusion coefficient K_a

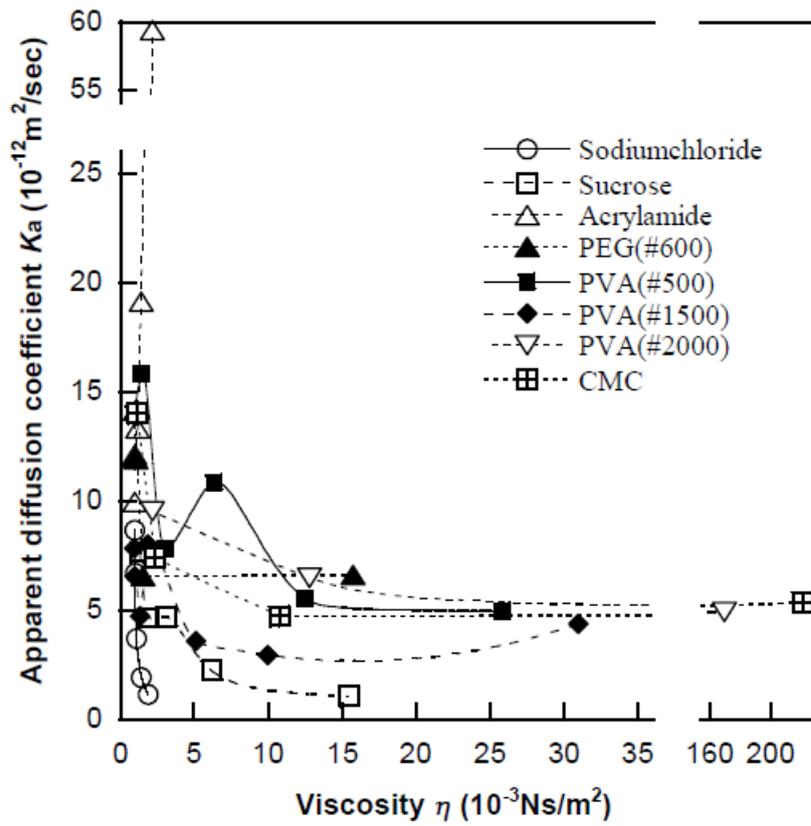


Fig. 2-9 Relationship between viscosity of aqueous solutions and apparent diffusion coefficient K_a .

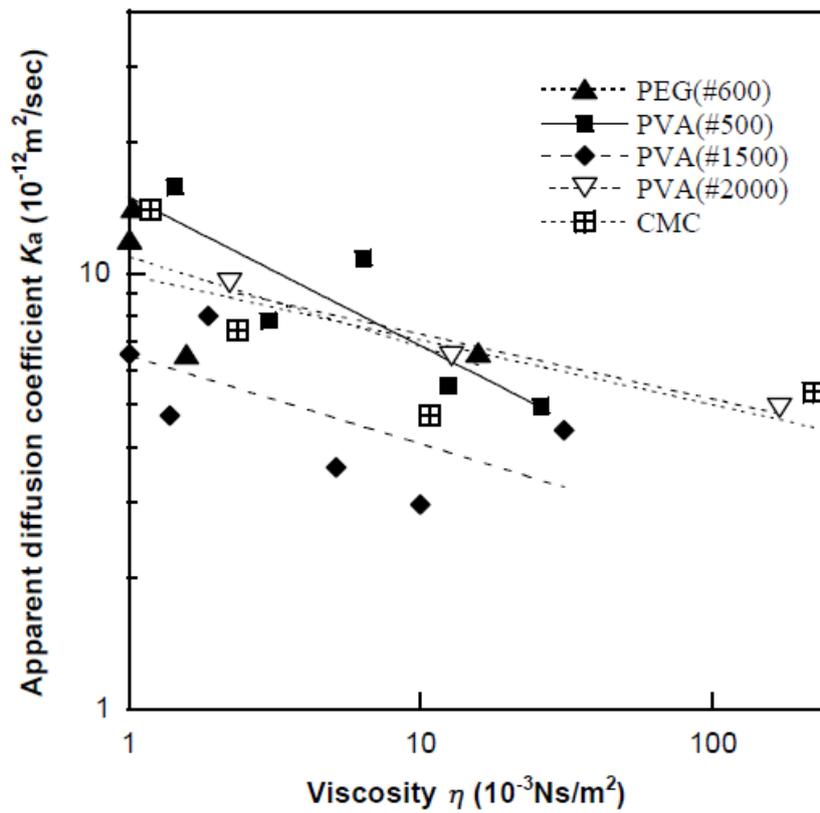


Fig. 2-10 Relationship between viscosity of polymer aqueous solutions and apparent diffusion coefficient K_a .

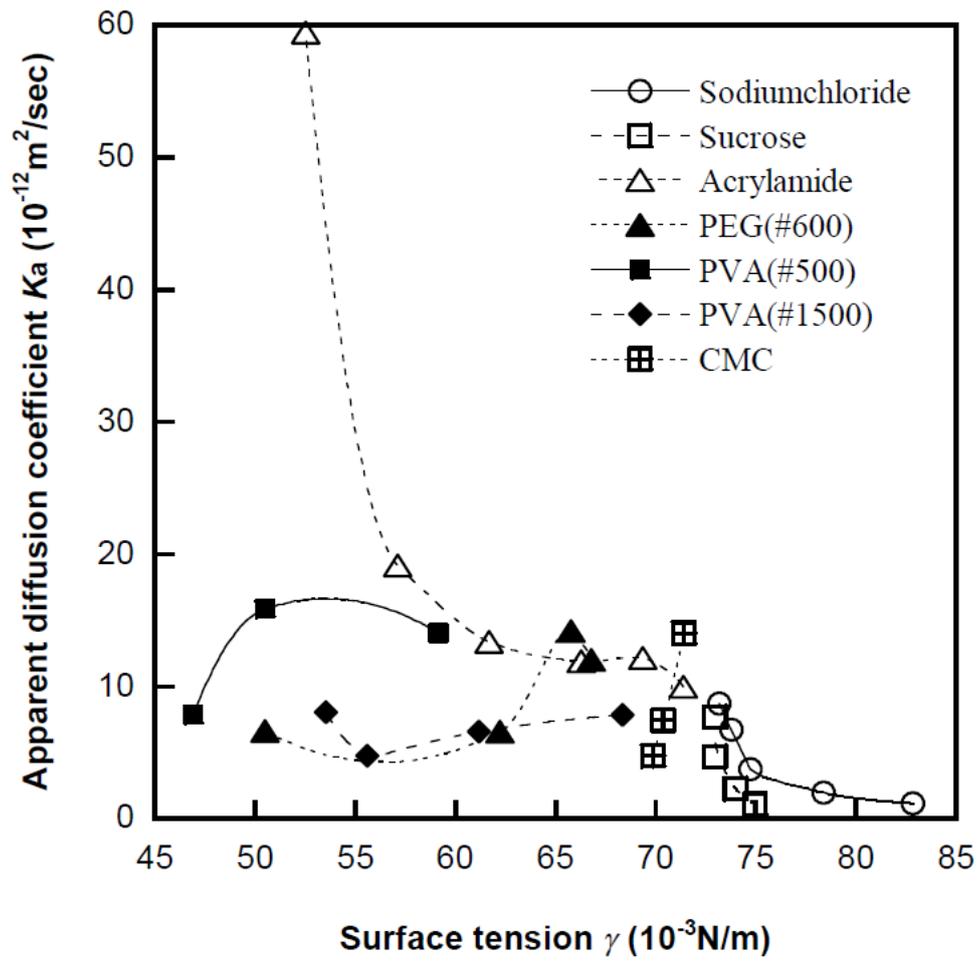


Fig. 2-11 Relationship between surface tension of aqueous solution and apparent diffusion coefficient K_a .

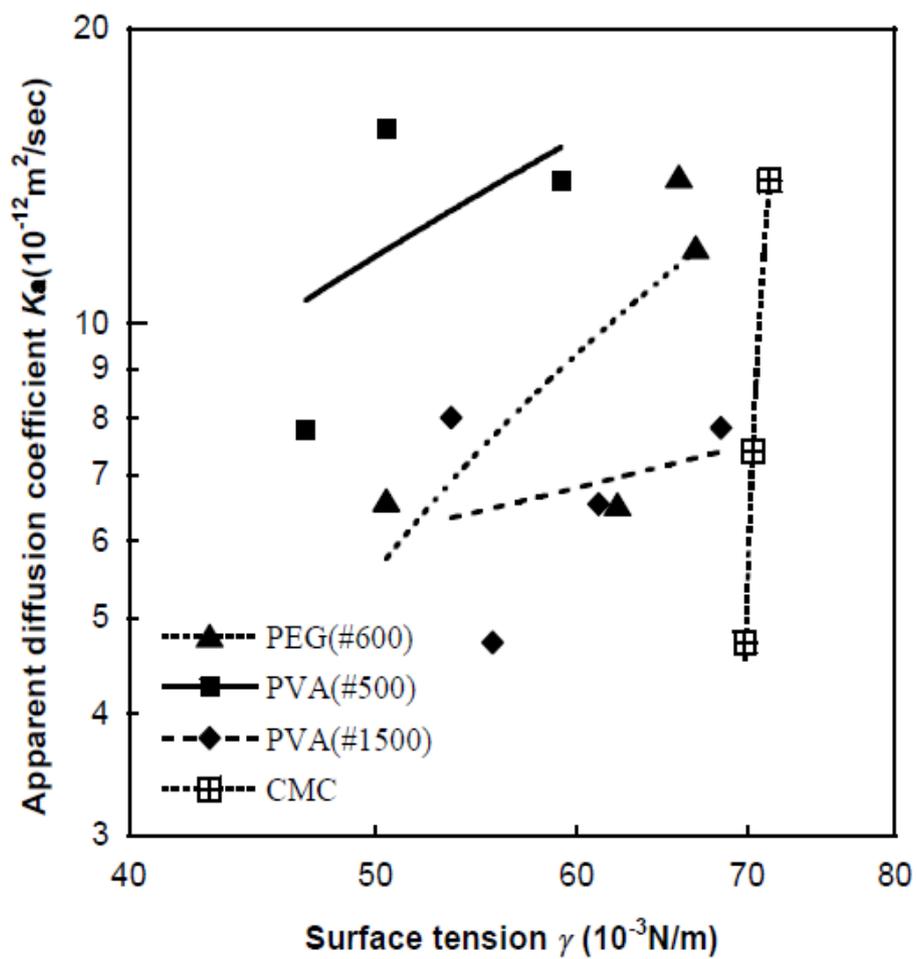


Fig. 2-12 Relationship between surface tension of polymer aqueous solutions and apparent diffusion coefficient K_a

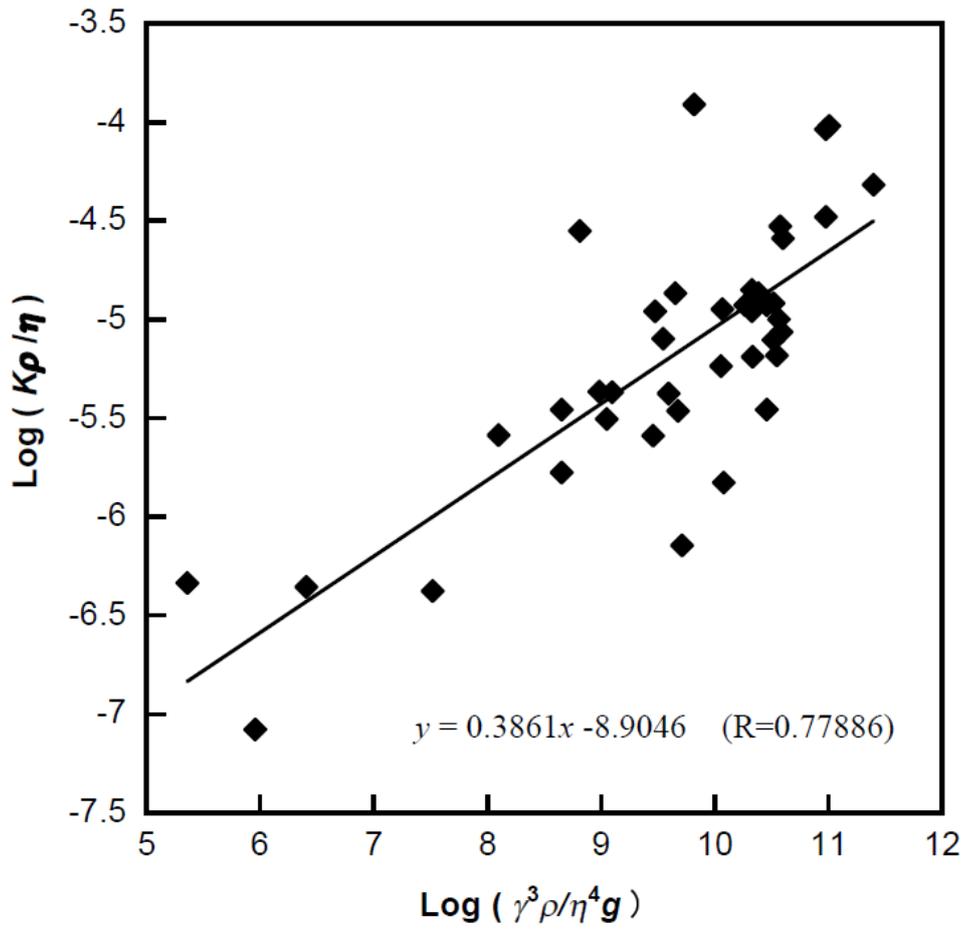


Fig. 2-13 Relationship between logarithms of the dimensionless terms.

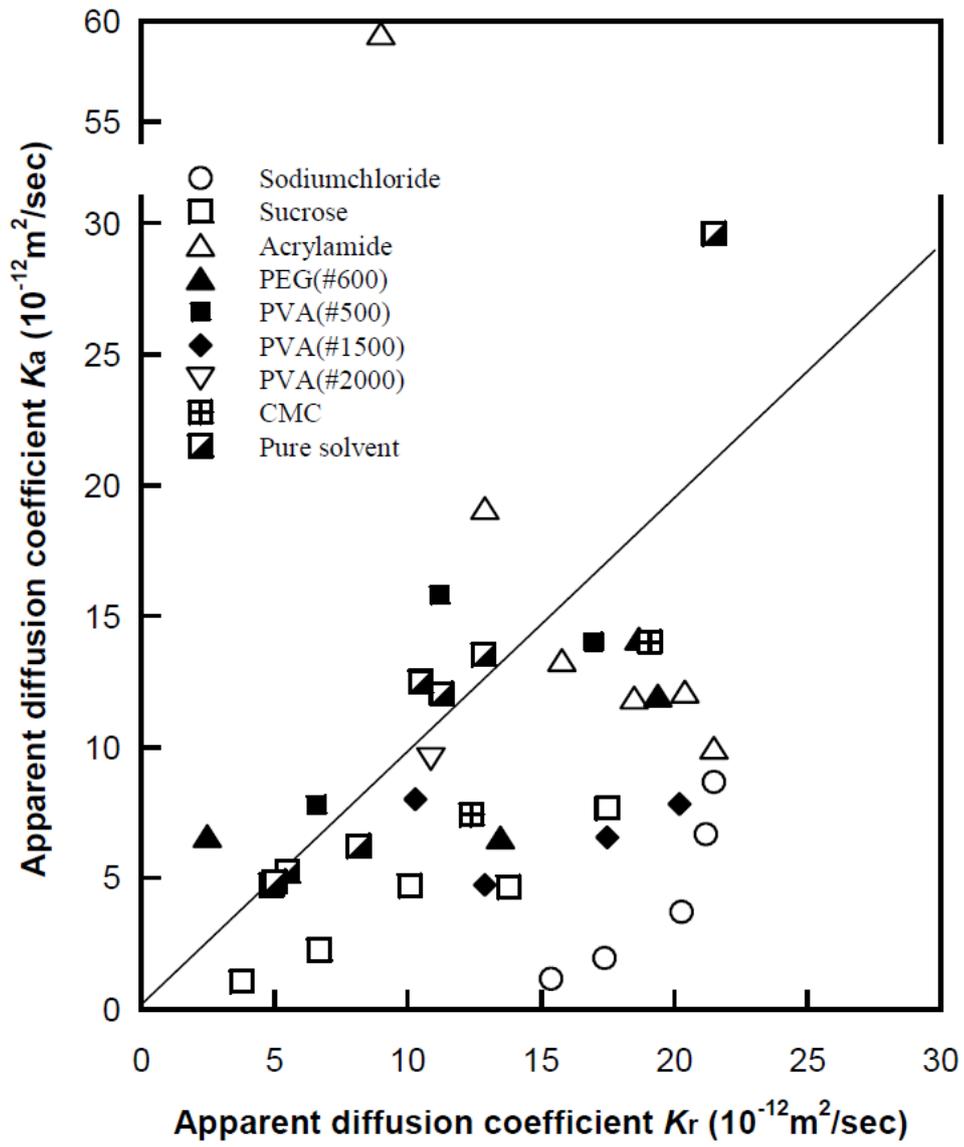


Fig. 2-14 Relationship between two apparent diffusion coefficients Ka and Kr.

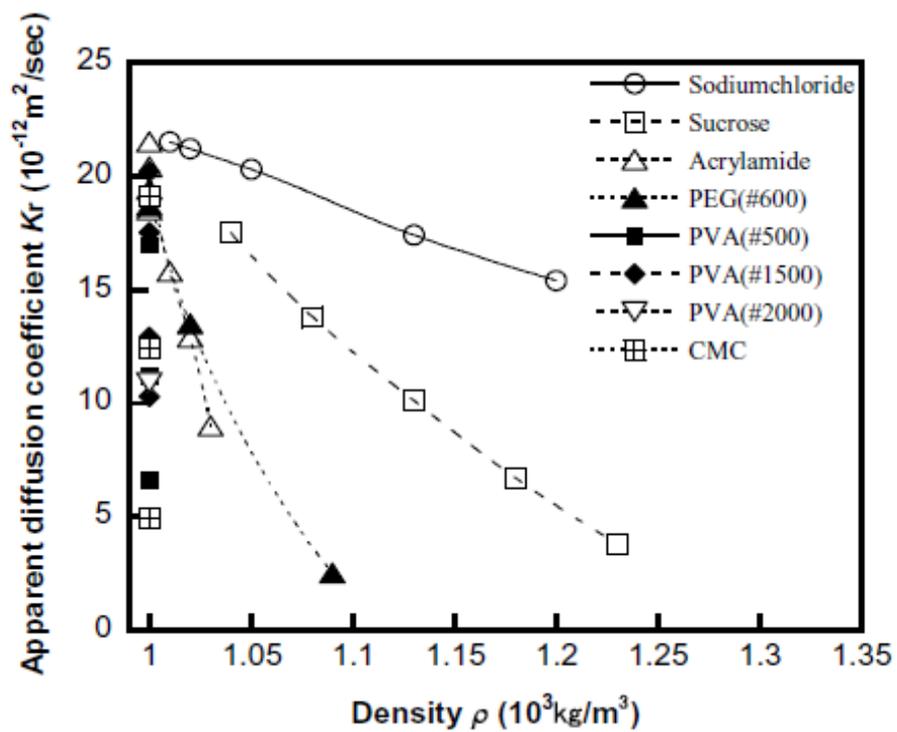


Fig. 2-15 Relationship between density of aqueous solution
And the apparent diffusion coefficients K_r .

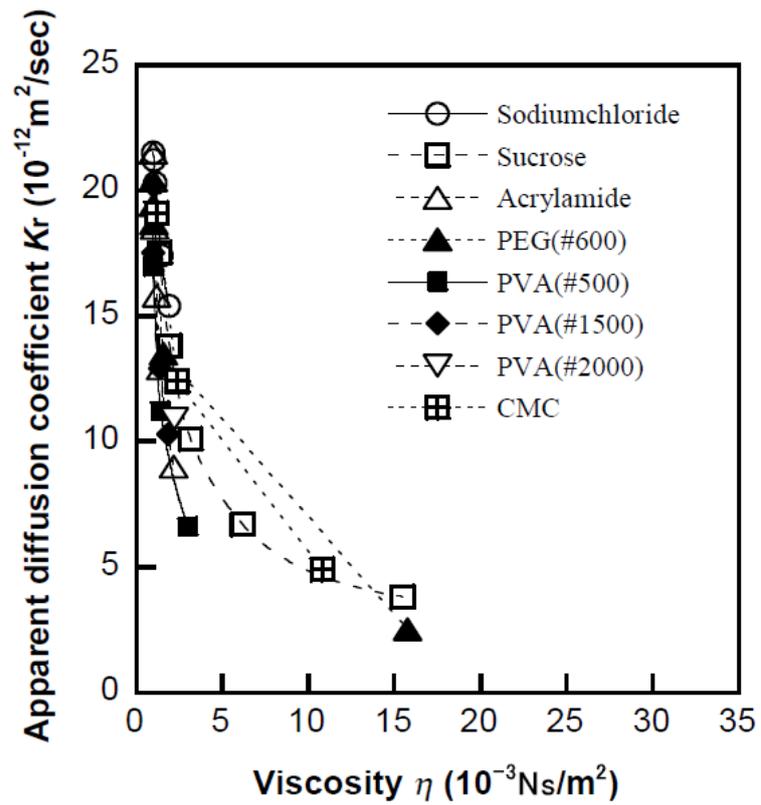


Fig. 2-16 Relationship between viscosity of aqueous solutions and apparent diffusion coefficient K_r .

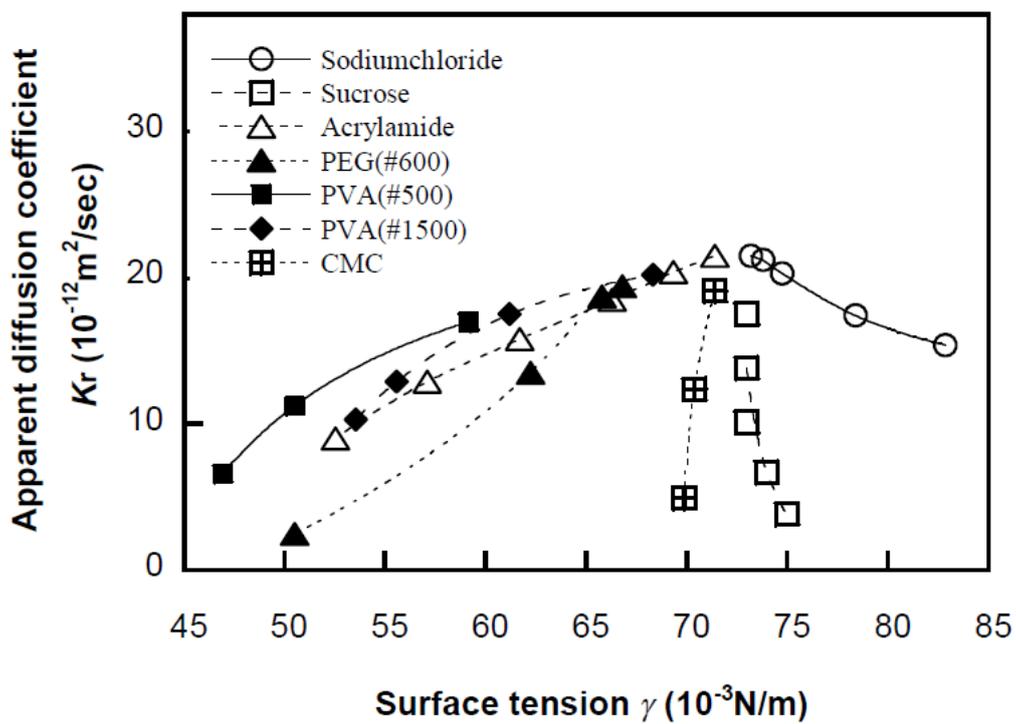


Fig. 2-17 Relationship between surface tension of aqueous solutions and apparent diffusion coefficient K_r .

第3章 木材の表面性状とぬれ

3-1 緒言

木材のぬれに対する接触角を正確に測定するためには木材の表面性状、とくに表面粗さの違いが接触角へ与える影響について確認しておく必要がある。木材の表面には、どんなに平滑に研磨しても、大小さまざまな粗さが残る。この木材独自の凹凸に加えて、機械加工や腐食のような外的要因によっても表面に粗さが導入される。従って、粗さの大きさは数ナノメートル程度の微細なものから切削加工のような処理にて生ずるミクロン以上の粗さに至るまで様々であり、表面粗さに関する一連の国際・国内規格が定められている^{1, 2)}。エネルギー的には、周囲に隣接分子の数の少ない凸部の方が安定性が低く、凹部は安定性が高くなる傾向がある²⁾。こうした加工の方法や材料表面部分の特徴によって表面性状に変化が生じ、接触角などに影響を与えるものと考えられる。本章では表面粗さの指標を JIS B0601-2001 に準じて設け、算術平均表面粗さ Ra ²⁾ を求め、これと接触角の関係を調べることにした。また、本研究では後述するよう、接触角を液滴法^{3, 4)}で測定するため液滴のサイズ(体積)や重力などが結果に影響するかどうかについても確認することにした。

3-2 実験方法

3-2-1 試験体

ここでは試験体として針葉樹のベイツガ (*Tsuga heterophylla*)、ベイマツ (*Pseudotsuga menziesii*)、カラマツ (*Larix spp.*)、広葉樹としてミズキ (*Cornus controversa*)、ホオノキ (*Magnolia obovata*) の各辺材 5 種を用い、作業液体としては蒸留水を使用した。これを繊維方向に 20mm、半径方向に 20mm、接線方向に 10mm 切り取り、半径方向 20mm の間に 15 の年輪を含むものを試験体とした。これらの試験

体を乾燥器に入れ、105℃で全乾にして秤量した後、温度 23℃、湿度 47%の恒温室中にて平衡に達するまで保管し、試験時の平均含水率が 9%前後⁵⁾に保てるようにした。

3-2-2 木材試験体表面の切削方法

木材は複雑な多孔性の高分子材料であるため、接触角の測定において、その粗さによる影響をできるだけ小さくする切削法を検討した。測定面となるまき目面について切削面が放射組織や仮道管と直交または平行になるようにしてプレーナー（自動かんな）またはマイクロトームで切削した。更に、切削方法による接触角への影響を較べるために、プレーナー切削およびマイクロトーム切削により平滑にした二種類の試験体を用意した。

3-2-3 木材表面の粗さと液滴体積の関係

液滴の体積が接触角におよぼす影響を確認するために、1 μ l～10 μ l の体積の範囲において、ベイツガの異なる表面上で、液滴の体積を 1 μ l, 2 μ l, 3 μ l と増やしていくときの接触角の変化する様子を調べた。

3-2-4 木材の算術表面粗さの測定

一般に木材表面の粗さには、日本工業規格 (JIS) の算術表面粗さ Ra が使われる¹⁾。本研究では、表面粗さの影響を調べる実験において、試験体の算術平均表面粗さは、表面形状測定顕微鏡 [KEYENCE VF-7510] を用いて計測し、得られた深さの分布から算出されるものとした。即ち、Ra は Fig. 3-1 の図より明らかなように、横軸 (x 軸) に距離を、縦軸 (y 軸) に高さ方向の変位をとることにより、粗さ曲線を作成し、粗さ曲線の平均線の方に基準長さ 1 を抜き取り、この抜き取り部分の平均線から測定曲線までの偏差 $Z(x)$ の絶対値を合計して平均した値が Ra となる²⁾。

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |Z_n| \quad (3-1)$$

3-2-5 液滴法による接触角の測定

本実験では接触角の間接測定法である液滴形状法³⁾ (Fig. 3-2) により、接触角を測りぬれを評価した。液滴は一定量をシリンジにて正確に測りとり、それを1つずつシリンジの針先から、静かに置くようにして滴下し、滴下後素早く (5 秒以内に) 側面 (板目側) からデジタルカメラにて撮影した。測定は予め粗さを測定した場所に、液滴を滴下することにより行った。なお測定は直接角度を測らず、パソコン上で液滴の画像の縦、横の寸法を測定し、以下の式 (3-2) を用いて接触角 θ を求めた⁴⁾。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{2h}{d} \right) \quad (3-2)$$

3-3 実験結果と考察

3-3-1 表面粗さの影響

Fig. 3-3～Fig. 3-7 に樹種ごとの算術表面粗さと接触角の関係を示す。これを見ると、樹種に関わらず算術表面粗さ Ra の大小が接触角に何らかの影響を与えている様子は伺えない。一方、表面をプレーナーで処理した試料とマイクロトームで処理した試料を比べてみると、算術平均粗さについては5種類の樹種を通じて違いはあまり見られないのに対し、接触角についてはマイクロトームで処理した試料の方が全ての樹種について5%水準で有意に小さくなっている。これはマイクロトームで処理した試料は仮道管の切断面が露出することによって液体が試料内部に浸透しやすくなっている pore 状態⁶⁾ が影響していると考えられる。また、マイクロトーム処理試料の接触角の値はバラ

ツキが大きいものが多かった。そこで、第4章での実験においては、表面をプレーナーで処理した試料を用いることとした。

3-3-2 液滴の量の影響

Fig. 3-8 は液滴の量と接触角の大きさの関係を示す。このグラフを見ると、本研究の範囲である1~10 μ lの間においては液滴の量が異なっても接触角は変わらないということが分かる。このことから、液滴量は今回実験した範囲内であれば任意に決めることができる。重力の影響についても、液滴の寸法が大きくなればなるほど、液滴の表面積が広くなり、重力の影響は無視できなくなるが、グラフの範囲内であれば、いずれの範囲でも特に問題はない。そこで、次章の実験では液滴の量は1 μ lに統一することにした。

文献

- 1) 藤井義久, 吉実真弓, 奥村正悟 : 木材学会誌, 43, (7), 574-579 (1997) .
- 2) 中島 章:“固体表面の濡れ制御”, 内田老鶴圃, 東京, 2007, pp 125-144.
- 3) 佐々木恒孝 : ”高分子と水”, 高分子学会編, 東京, 1971, pp.99-124.
- 4) 小野 周:”表面張力”, 共立出版, 東京, 1980, pp.71-96.
- 5) 林業試験所監修 : 木材工業ハンドブック, 改定 3 版, 後見開き, (1982)
- 6) 鈴木 寧 : 木材工業, 12, 455-458, 509-512 (1957)

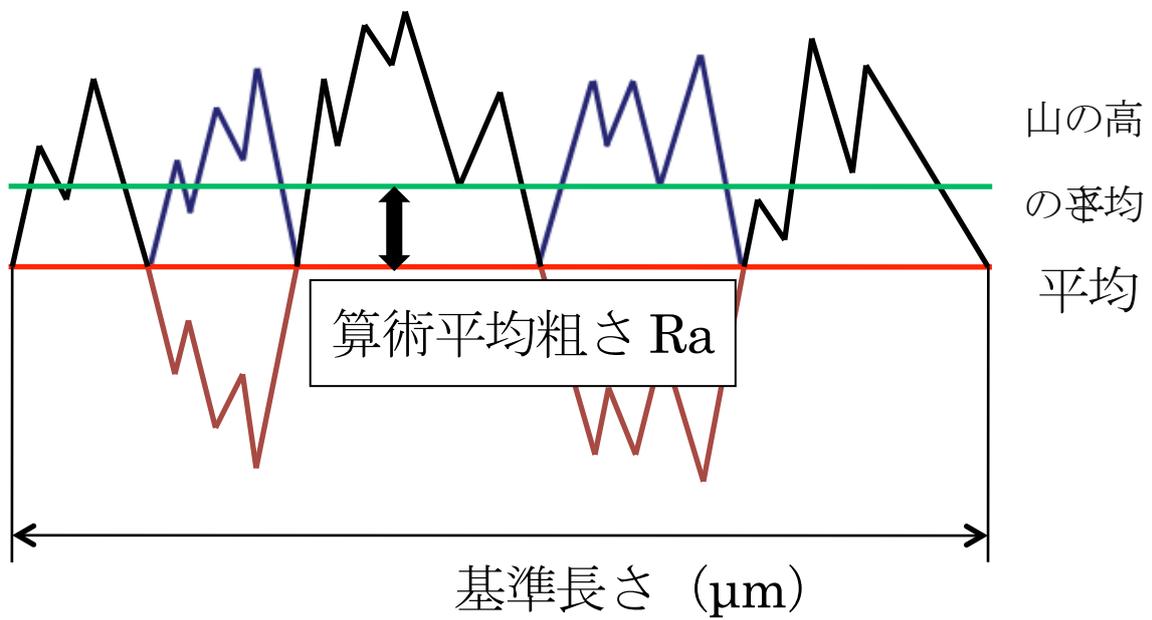


Fig. 3-1 Definition of the arithmetic mean roughness of surface.

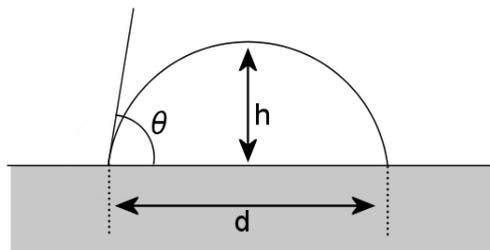


Fig. 3-2 Measurement of contact angle θ of a droplet on wood.

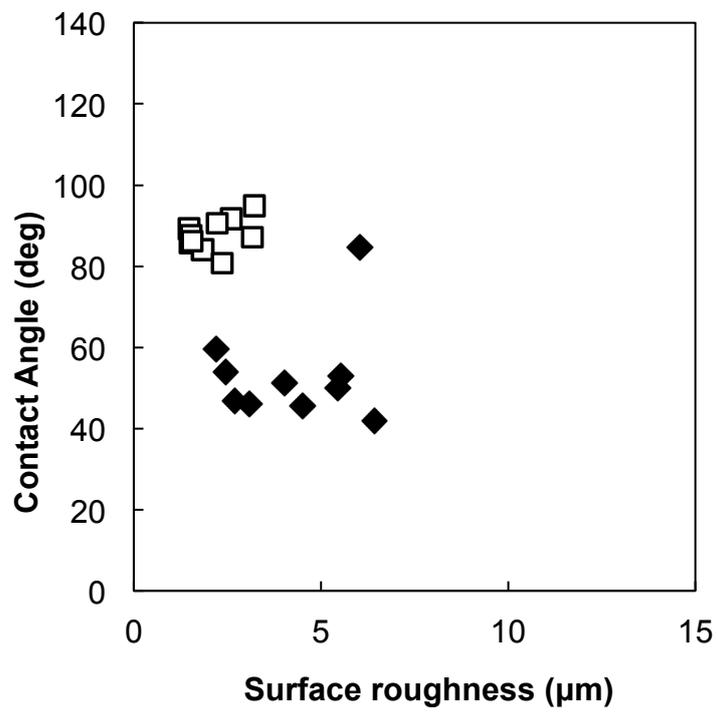


Fig. 3-3 Relationship between the contact angle and surface roughness of Mizuki.

(□: Specimen planarized by the planer, ◆: Microtome section)

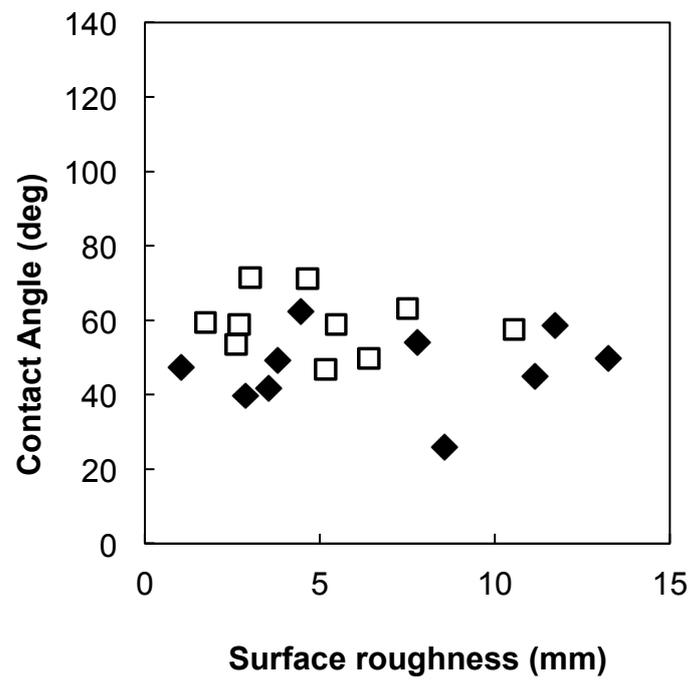


Fig. 3-4 Relationship between the contact angle and surface roughness of Hoonoki.

(□: Specimen planarized by the planer, ◆: Microtome section)

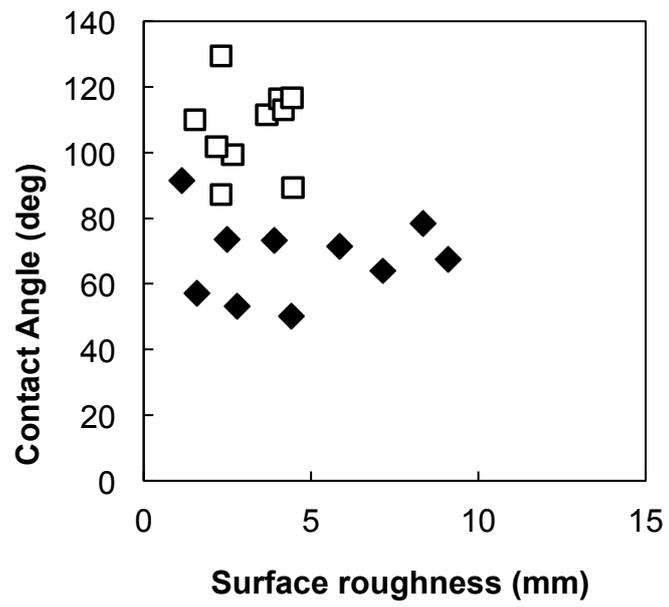


Fig. 3-5 Relationship between the contact angle and surface roughness of Karamatsu.

(□: Specimen planarized by the planer, ◆: Microtome section)

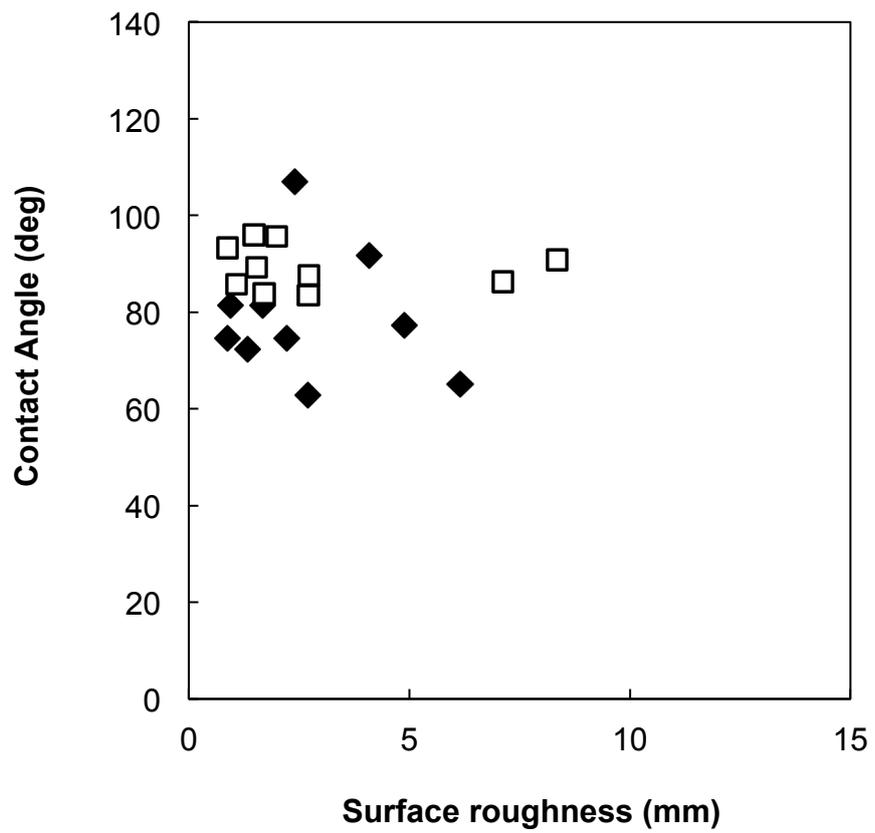


Fig. 3-6 Relationship between the contact angle and surface roughness of Beitsuga.

(□: Specimen planarized by the planer, ◆: Microtome section)

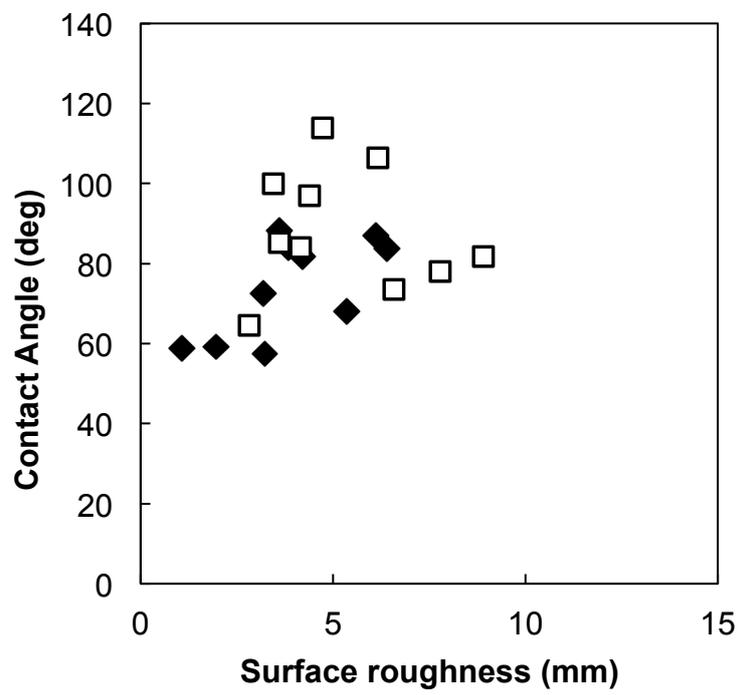


Fig. 3-7 Relationship between the contact angle and surface roughness of Beitmatsu.

(□: Specimen planarized by the planer, ◆: Microtome section)

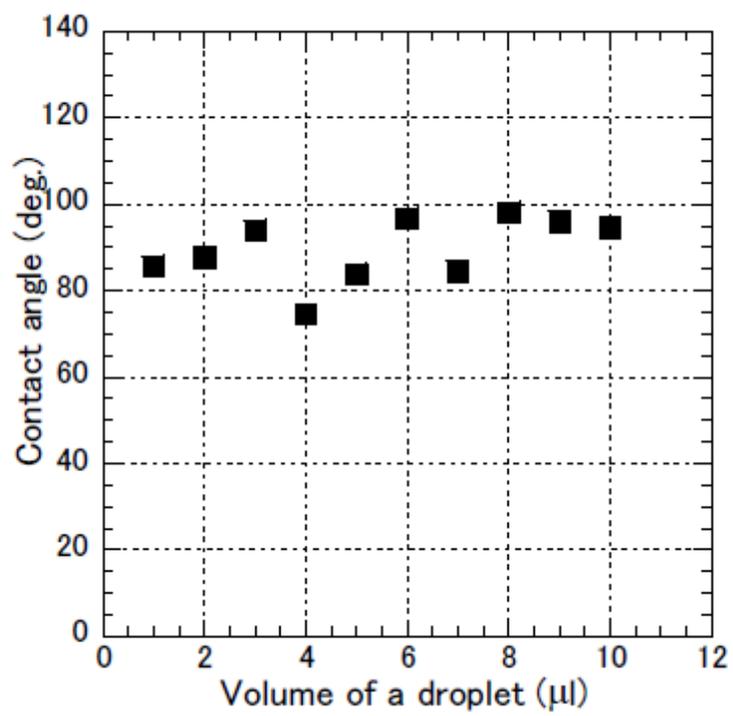


Fig. 3-8 Relationship between the volume of a droplet and contact angle.

第4章 木材におけるぬれの定量的評価

4-1 緒言

固体表面のぬれ現象は、自然界において極めて重要であり、最も日常的な現象のひとつでもある反面、信頼のおける定量的データが存在しない現象でもある。「ぬれとは何ぞや」という問いかけを Gray¹⁾が投げかけて以来、半世紀を迎え、ぬれの定義も「固/気界面が固/液界面に置き換わる現象」²⁾という表現に定着し、ぬれを正確に言い表すことに成功しているが、この簡単にして正確なぬれ概念も、明確に理解されないばかりか、ややもすると誤ったぬれ概念に発展してしまう恐れがある。一般に液/固界面における接触角のデータを Young 式^{2, 3)}へ適用することに基礎をおくものが多いが、Young 式の正当性に関する議論は現在も尚行われていて、接触角法³⁾の信頼性に関しても疑問が残るところである。

木材加工の分野においても接着、塗装、保存などでぬれ関連の研究が様々なされているが⁴⁻⁷⁾、木材表面におけるぬれの理論的研究が盛んになったのは、20世紀も半ばを過ぎて Gray¹⁾や Herczeg⁵⁾らによって木材の分野にも Zisman¹⁰⁻¹³⁾の手法が導入されるようになってからである。低エネルギー表面をもつ高分子化合物同様、木材においてもその表面張力を直接測る手段は発見されておらず、Zisman Plot が導入されるようになってこれまでの困難に立ち向かう機運が一挙に高まったものとする。近年、木材工業においてもこの表面自由エネルギーが話題となる場面も多く^{7-9, 14-16)}、たとえ間接的ではあっても木材固体の表面張力の、安定した簡便な評価法が求められている。

実験に基盤を置いた、半経験的な Zisman 理論による臨界表面張力は正にこの目的にかなった有効性を備えもつ量である一方で、バラツキも無視できず、再現性にも乏しいといった欠点もあるため、その改良にも力が注がれてきた。

本研究においては、接触角法の信頼性を高めるための手法を導入する中で、Zisman Plotの最大の成果ともいえる臨界表面張力を、特に木材における固/液間の相互作用の解明に役立てたい。ぬれの理論は、その後 Fowkes を始めとする多くの研究者¹⁶⁻¹⁸⁾によってより理論的に取り込まれるようになり、現在では固体の表面張力を求めるための理論や理論式が多数発表されている¹⁸⁻²¹⁾。ここでは、木材を中心として研究してきた、臨界表面張力とぬれとの関係について一歩進めて、その仕組みについてまで考えたい。また、実用面での利用法にも発展させたい。接触角は木材表面のぬれの程度をはかる尺度として、長年実用化されてきたという経緯もあり、正しい方法によって測定すれば、接触角自身は再現性のある値であることも知られている。これまで Nguyen^{7, 8)}らを始めとする多くの研究者によって採用されてきた、木材表面上に置いた液滴を直接写真撮影し、接触角を決定するといった光学的技法の利用が圧倒的に多いことや、本研究において、懸念されていた木材の表面粗さ、液滴のサイズ、重力等による影響についても、第3章の実験結果によって測定の許容範囲を確かめることができたので、本研究全体を通して、この液滴形状法を採用することにした。本研究では液滴法によりこれまでの研究者によって提案された評価プロットの妥当性を検証し、より安定したぬれの評価が得られないかを検討した。

4-2 理 論

4-2-1 Zisman Plot と臨界面張力

Zisman は固体表面上に置かれた同族列液体の表面張力 γ_{LV} と与えられた固体表面における接触角の余弦が、液体の表面張力の減少とともにほぼ直線的に増加することから、それと直線 $\cos \theta = 1$ との交点の座標をグラフ上から読み取り、この値 γ_c を材料のぬれの尺度とした¹⁰⁻¹³⁾。これを式化したものが式 (4-1) である。

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_{LV}) \quad (4-1)$$

b は直線の勾配を表す定数である。なお以下においてサフィックス S は固体, L は液体, V は気体を意味する。この式から γ_c より小さい表面張力 γ_{LV} の液体は良くぬれるが、 γ_c より大きい γ_{LV} をもつ液体は部分的にぬれて、一定の接触角が保たれることになる。Zisman らの初期の発表では、与えられたそれぞれの固体に対し同族列にある液体は異なる $\cos \theta \sim \gamma_{LV}$ 直線を与えるが、これらはすべて $\cos \theta = 1$ と共通の点で交叉する、即ち等しい γ_c を与えると報告している¹³⁾。この値 γ_c をぬれの臨界面張力 (critical surface tension) と呼ぶ。他の論文では同族列に属さない液体でも γ_c はある幅をもつバンド内に収まると報じている¹⁰⁻¹³⁾。そのため γ_c のはっきりとした定義はなく、測定の結果、複数の異なる値が出たときには、Zisman に倣って最小の値を採用するのが通例である^{23, 24)}。

4-2-2 Neumann Plot と臨界面ぬれ張力

P.-J.Sell と A.W.Neumann は固体の表面張力 γ_s を求める一連の研究を行う中で、Zisman Plot の定量処理において、データ上発生する大きなバラツキを避ける必要上、式 (4-2) を導入した¹⁶⁾。

$$\beta_{SL} \equiv \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4-2)$$

ここで、 β_{SL} は固/液界面の臨界ぬれ張力、 γ_{SV} は固体の表面張力、 γ_{SL} は固/液界面の表面張力、 γ_{LV} は液体の表面張力、そして θ は接触角を表す。Neumann らは Zisman Plot における横軸の γ の代わりにこの $\gamma_{LV} \cos \theta$ の値をプロットしたところ、バラツキは大きく減少したと報告している¹⁶⁾。彼らは $\cos \theta \sim \gamma_{LV} \cos \theta$ の曲線において $\cos \theta = 1$ へ外挿することにより得られる交点の座標の値を採用し、これを臨界ぬれ張力 (critical wetting tension) β_c とした。また、この新たな座標系によりプロットされる $\cos \theta \sim \gamma_{LV} \cos \theta$ の関係を今後は Neumann Plot と呼ぶことにする²⁴⁾。

4-2-3 Lucassen-Reynders による水溶液のぬれ

Zisman らによってなされた界面活性剤等の水溶液による測定結果では、同族列の有機液体に見られるような直線や帯状のプロット群は得られなかった¹³⁾。Lucassen-Reynders¹⁷⁾ は、水溶液によるぬれについて、グリセリルトリステアレートやパラフィン上の空气中または油中での水溶液の液滴の接触角の測定結果から、次の式 (4-3) の関係が成り立つことを確かめた²⁾。

$$\gamma_{LV} \cos \theta = a \gamma_{LV} + b \quad (4-3)$$

ここで γ_{LV} は水溶液の表面張力、 θ は水溶液と固体面のなす接触角、そして a, b は定数である。これより表面張力 γ_{LV} の逆数を変数とする直線の式 (4-4) を得ることができる²⁾。

$$\cos \theta = a + b/\gamma_{LV} \quad (4-4)$$

この $\cos \theta \sim 1/\gamma_{LV}$ の直線関係において、 $\cos \theta = 1$ との交点から得られる $1/\gamma_{LV}$ の臨界値の逆数を γ_{aw} とおき、木材における Lucassen-Reynders の関係式の適合度についても合わせて検討した。

4-2-4 水溶液のぬれと表面自由エネルギー

ぬれ概念の木材への適用の妥当性は、多くの研究者によって認められてきた^{1, 4, 8)}。表面自由エネルギーとは、応力のない表面 1cm^2 を作りだすのに必要とされるエルグ単位のエネルギーとして定義される。これを、便宜上 γ で表す。表面自由エネルギー及び表面張力の定義は、どちらも液体と同様に固体にも適用する。ところが、固体の表面自由エネルギーを実験的に決定するとなると困難は測り知れない。しかし、この概念は表面ぬれの実験的研究と同様、多くの理論的研究の基礎となる重要性をもつ^{7, 8)}。

ぬれは Young 式によって与えられる、いくつかの変数の関数 (4-5) である。

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_{SL} - \pi_e \quad (4-5)$$

γ_S は真空中で測られた固体の表面自由エネルギー。 γ_{SL} と γ_{SV} はそれぞれ固/液界面の表面自由エネルギーと固/蒸気界面の表面自由エネルギーであり、 γ_{LV} はその蒸気に対する液体の表面張力。そして、 θ は接触角であり、 π_e は固体面上に吸着された液体の蒸気平衡拡張圧で式 (4-6) のように定義される。

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (4-6)$$

また、式 (4-7) で定義される付着仕事 W_a とぬれとは密接に関係する。

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4-7)$$

この式は、固/液界面を切り離す際の、破壊や創生のエネルギーの、単純な和であると見ることができる。式 (4-5) と (4-7) からヤング=デュプレの良く知られた関係 (4-8) を得る。

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (4-8)$$

式 (4-5) から明らかなように、そこには実験的に求められる変数は 2 つである。従って、式 (4-8) は、 θ だけでは決められず、 γ_{LV} と $\cos\theta$ を測定することによって初めてぬれのエネルギー W_a が求められることを意味する。つまり、 γ_{LV} と $\cos\theta$ はぬれを解くための大切な鍵となる訳である。拡張ぬれや付着ぬれの過程において影響を与える、表面の性状や界面間に働く分子間力についての情報を入手する時点で、固体の表面自由エネルギー γ_s には特徴的な要素が要求される。Zisman と共同研究者たちは良く知られた半経験的な手法を導入して、この固体の表面自由エネルギーを見積もった。そして、この臨界表面張力こそが、ぬれの見安として広く活用されるようになるのである。

4-3 実験方法

4-3-1 試験体

針葉樹としてベイツガ (*Tsuga heterophylla*)、ベイマツ (*Pseudotsuga menziesii*)、スギ (*Cryptomeria japonica*)、カラマツ (*Larix spp.*)、広葉樹としてミズキ (*Cornus controversa*)、ホオノキ (*Magnolia obovata*)、ハンノキ (*Alnus japonica*)、ヤマザクラ (*Prunus jamasakura*)、シラカンバ (*Betula platyphylla*) およびマカンバ (*Betula maximowicziana*) の各辺材を計 10 種用いた。これを繊維方向に 20mm、半径方向に 20mm、接線方向に 10mm 切り取り、半径方向 20mm の間に一定数の年輪が含まれる

ものを試験体とした。測定面となるまさ目面については、放射組織や仮道管と直交または平行になるように留意してプレーナーにて表面を切削した。

4-3-2 試験体の調整

木材は複雑な多孔性の天然高分子材料であるため、表面粗さによる影響をできるだけ小さく留めるために、これまでの実験ではマイクロトームとプレーナーによる切削方法を併用してきたが、ここでは、第 3 章の結果に従い、プレーナー仕上げが本研究の目的に叶った有効な方法であることが確認されたので、切削方法としてはマイクロトームに抛る方法は用いなかった。試験体は一度 105℃で全乾にした後、23℃、湿度 47%の恒温室中にて平衡に達するまで静置した。これにより試験時の平均含水率は 9%前後に維持することができた。これらをすべて前記同様の手法により調整し試験体とした

4-3-3 作業液体の表面張力

本研究においては、作業液体としてホルムアミド、アクリルアミド、エチレングリコールそして酢酸の各水溶液を測定温度 23℃、相対湿度 47%のもとで用いた。作業液体の表面張力については、ホルムアミド水溶液では、市販のぬれ張力試験液「JIS 規格 K6768」をその表示に従って直接使用した (試験液は 58.0mN/m～70.0mN/m の範囲では、その成分がホルムアミドと純水の水溶液であることを確認)。アクリルアミド水溶液の表面張力はトラウベの液滴重量法²²⁾に従って測定した。エチレングリコールおよび酢酸の水溶液については、文献値 (エチレングリコール⁷⁾、酢酸²⁵⁾) の表面張力の濃度を参照して調整した。これら試験液体の濃度と表面張力の関係を Table 4-1 に示す。

4-3-4 アクリルアミドの水素結合能

アクリルアミドの水素結合能は、Craver の一覧表には掲載されていないため、アミン類の水素結合能がその分子量に比例するとした著者の説²⁶⁾に従ってアクリルアミドの水素結合能をその分子量から計算した。その結果、アクリルアミドの水素結合能は 72.0 と算出できた。この値は他のアミン類と比較しても妥当な値であったので、以後、本研究ではアクリルアミドの水素結合能としてこの値を用いることにした。

4-3-5 測定方法

本実験では接触角の間接測定法である液滴形状法²⁾ (液滴法) (Fig. 4-1) により、接触角を測定した。使用した液滴の体積は、第 3 章の結果を活かして、1.0 μl を統一して使用することにした。測定作業は、先ず作業液体 1.0 μl をシリンジにて正確に測りとり、それをシリンジの針先から測定箇所上に、静かに置くようにして滴下し、滴下後素早く (5 秒以内に) 側面からデジタルカメラで撮影した。測定面は針葉樹では早材部とし、広葉樹では道管部を避けるようにした。測定毎に新しい表面に液滴を滴下した。なお測定は直接角度を測るのではなく、パソコン上で液滴の画像から縦横の寸法をとらえ、式 (3-2) を用いて接触角 θ を計算で求めた。

4-4 結果と考察

4-4-1 臨界表面張力、臨界ぬれ張力及び Lucassen-Reynders 式による値の比較

例として Fig. 4-2 にはエチレングリコールを用いたベイマツの測定結果を、Fig. 4-3 にはホルムアミドを用いたマカンバの結果を示す。Fig. 4-2 (a), Fig. 4-3 (a) は Zisman Plot である。回帰直線と $\cos \theta = 1$ との交点の座標から γ_c を得る。Fig. 4-2 (b), Fig. 4-3 (b) は Neumann Plot である。(4-2) 式の定義に従って縦軸には $\cos \theta$ 、横軸には試験液体

のぬれ張力 $\gamma_{LV} \cos \theta$ がつてある。これらのプロットに対して二次曲線の回帰式を最小二乗法により求め、 $\cos \theta=1$ との交点の座標をグラフから読んで β_C を決定した。Fig. 4-2 (c) , Fig. 4-3 (c) はLucassen-Reynders Plotによるぬれのパラメータ γ_{aw} を決めるためのものである。縦軸に $\cos \theta$, 横軸に水溶液の表面張力の逆数 $1/\gamma$ をとり、このプロットに対して最小二乗法により直線を引いた。これと $\cos \theta=1$ との交点の座標からパラメータの値 γ_{aw} の逆数の値が得られる。全測定を通して得られた3種のパラメータ値を比較してみると、一般にNeumann Plotから得られる値が最も大きく、Zisman Plotから得られる数値は総じて小さい。そして、Lucassen- Reynders Plotによって得られる値はこの両者の間の値を取るが、どちらかといえば後者に近い値になることが判った。すべての測定結果をTable 4-2にまとめて掲載した。また、すべての樹種と作業液体に基づく測定結果から得られたZisman Plot, Neumann PlotおよびLucassen-Reynders Plotの図をAppendixにまとめて示した。

4-4-2 作業液体の違いによる臨界表面張力及び臨界ぬれ張力の値

作業液体により臨界表面張力等の値の違いが生ずる原因を探るために、以下のような検討を行った。Young式(4-5)において、低エネルギー表面においては平衡拡張圧 π_e は省略できる。従って

$$\gamma_{SV} = \gamma_S \quad (4-9)$$

特に $\cos \theta=1$ のとき、 $\gamma_{LV} = \gamma_C$ および $\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^*$ と置くと、式(4-5)は(4-10)と書くことができる²⁴⁾。

$$\gamma_C = \gamma_S - \gamma_{SL}^* \quad (4-10)$$

この式(4-10)に作業液体と木材間の親和性の大小や臨界表面張力及び臨界ぬれ張力の値を当てはめてみる。 γ_S は固体の表面張力であって、ここでは木材の樹種ごと

に決まった値が存在するはずであるが直接測定する方法は未だ見つかっていない。 γ_{SL} を求める式は P.-J.Sell と A.W.Neumann によって提案されたが完全に実用化されるに至っていない。しかしながら、 γ_{SL} は固体と液体の組み合わせにより異なり、固体と液体の親和力が大きければ大きいほど小さくなることは知られている。式 (4-10) において、固/液の親和性の大小を何らかの形で数値化できれば、そして γ_s についても代替の値があれば γ_c を求めることは可能である。式 (4-10) における固/液の親和性の大小を Craver の水素結合能²⁶⁾の値と関係付けられないかと思い、水素結合能の数値を導入した。 γ_s は樹種毎に異なるが、臨界面張力や臨界ぬれ張力の値をその代替にすることも知られている。 γ_{SL}^* の値には木材と4種の水素結合性水溶液との親和力の大小を、その水素結合能の序列に並べることができると仮定して、それと臨界面張力や臨界ぬれ張力の値との相関を調べた。

まず γ_c と、作業液体の水素結合能の値の関係を Fig. 4-4 にプロットした。水素結合能が大になると γ_c の値も大きくなる傾向が見られた。しかしながら、グラフに顕れる樹種によるバラツキは依然として大きい。そこで Fig. 4-5 に Neumann 法で得られた β_c との関係をプロットしたところ、より明瞭な関係を示すグラフが得られた。また、4種の作業液体から得られる結果を比較したところ、ホルムアミドの水素結合能が水(水素結合能:100)に一番近く、また得られる値も安定していた。従ってホルムアミド水溶液(JIS ぬれ張力試験液)は木材のぬれを定量的に評価する上でも相応しい作業液体と考えられた。

4-4-3 樹種ごとの純水の接触角とぬれパラメータの関係

本研究で得られた Zisman の臨界面張力 γ_c 及び Neumann の臨界ぬれ張力 β_c と純水の接触角との関係を樹種ごとに比較した。作業液にはホルムアミド水溶液を用い、得

られた値を純水の接触角 θ と較べてみたところ, Fig. 4-6 と Fig. 4-7 の結果が得られた。Zisman 法により求めた臨界表面張力 γ_c と θ の比較では, バラツキが目立ち, 一定の傾向は見られない。一方, Neumann 法により得られた臨界ぬれ張力 β_c と θ の間にはかなり高い相関関係が見られた。即ち Neumann 法は木材のぬれ性状を定量的に評価する手法として優れていることが判った。

4-5 結 言

以上の知見を総合すると下記の結論が得られる。

1. 使用する作業液体によって得られる臨界表面張力等の値が異なることが判った。
2. Zisman Plot に比較して, Neumann Plot から得られる臨界ぬれ張力の方が安定した値が得られる。
3. 異なる作業液体により得られるパラメータの値は, Craver の水素結合能と密接な関係にあることが判った。
4. 10 種の木材において純水の接触角と Neumann の臨界ぬれ張力との間には明瞭な関係が見出され, ぬれの定量的評価には Neumann の臨界ぬれ張力が極めて有効な目安となることが判明した。
5. 作業液体としてはぬれ張力試験液 (JIS 規格 K6768) すなわちホルムアミド水溶液は安定した値を得やすく, ぬれを評価する試薬として優れている。

文献

- 1) Gray, V. R. : *Forest Prod. J.*, 12 (6) , 452-461 (1962) .
- 2) 佐々木恒孝 : ”高分子と水”, 高分子学会編, 東京, 1971, pp.99-124.
- 3) 小野 周 : ”表面張力”, 共立出版, 東京, 1980, pp.71-96.
- 4) Freeman, H.A. : *Forest Prod. J.*, 9 (12) , 451-458 (1959) .
- 5) Herczeg, A. : *Forest Prod. J.* 15 (11) , 499-505 (1965) .
- 6) Chen, C.M. : *Forest Prod. J.* 20 (1) , 36-40 (1970) .
- 7) Nguyen, T., Johns, W.E. : *Wood Sci.Technol.*, 12, 63-74 (1978) .
- 8) Nguyen, T., Johns, W.E. : *Wood Sci.Technol.*, 13, 29-40 (1979) .
- 9) Martins, A.K., William, C.F. : *Forest Prod. J.*, 43 (2) , 55-57 (1993) .
- 10) Fox, H.W., Zisman, W.A. : *J.Colloid Sci.*, 7, 428 (1952) .
- 11) Ellison, A.H., Zisman, W.A. : *J.Phys.Chem.*, 58, 503-506 (1954) .
- 12) Bernett , M. K. , Zisman, W.A. : *J.Phys.Chem.*, 63, 1241-1246 (1959) .
- 13) Zisman, W. A. : *Am. Chem. Soc.*, Washington D.C.USA, 1973, 109-159.
- 14) Mantanis , G. I. , Young, R. A.: *Wood Sci.Technol.*31, 339-353 (1994) .
- 15) Gindl, M. , Sinn, G., Gindl , W. , Reiterer, A., Tschegg, S .: *Colloids and Surface A:Physicochem. Eng.Aspects*, 2001, 279-287.
- 16) Sell, P.-J., Neumann, A.W. : *Angew. Chem. internat. Edit.* 5 (3) , 299-307 (1966)
- 17) Lucassen R. : *Contact Angles and Adsorption on Solids*, May 969-972 (1963)
- 18) Fowkes , A. : *Ind. Eng. Chem.*, 56 (12) , 40-52 (1964) .
- 19) Girifalco, L.A., Good, R.J.:*J.Phys.Chem.*61, 904 (1957) .
- 20) Dann, J.R. : *J. Colloid and Interface Sci.*32 (2) , 302-303 (1970) .
- 21) 北崎寧昭, 畑 敏雄 : 日本接着協会誌 8 (3) , 1972, pp.131-142.

- 22) 鮫島實三郎：”物理化学実験法”，裳華房, 1968, pp.216-224, 341-352
- 23) 北崎寧昭, 畑 敏雄：日本接着協会誌 7 (5) , 1971, pp.289-297.
- 24) 北崎寧昭, 畑 敏雄：日本接着協会誌 8 (3) , 1972, pp.123-125.
- 25) 日本化学会編：”化学便覧 基礎編” 改訂 2 版, 丸善, 東京, 1975, pp.615
- 26) Craver, J.K.:*J.Appl.Polym.Sci.*14.1755-1765 (1970) .

Table 4-1 Concentrations and Surface Tensions of Aqueous Solutions

No.	Formamide		Acrylamide		Ethylene Glycol		Acetic Acid	
	Concentration (%)	Surf.Tension (mN/m)						
①	10	70	0.08	71.42	10	68.6	1	68
②	20	67	1	69.38	20	66.3	2.475	64.4
③	30	65	5	66.32	30	63.3	5.001	60
④	46	64	10	61.73	42.5	58.6	10.01	54.61
⑤	50	63	20	57.14	55	55.6	30.09	43.6
⑥	64	62	40	52.55			49.96	69.91
⑦	70	61						
⑧	80	60						
⑨	95	59						
⑩	100	58						

Table 4-2 Results of γ_c , β_c and γ_{aw} Zisman Plot (γ_c)

Probe	Formamide	Acrylamide	Ethylene	Acetic Acid
HBC	94	72	65	41
Beimatsu	56	32	48	29
Beitsuga	45	43	34	37
Sugi	56	43	57	34
Karamatsu	45	20	#	24
Makamba	52	37	52	30
Mizuki	42	47	43	40
Yamazakur	54	44	37	37
Shirakamba	54	46	28	35
Hannoki	53	32	45	35
Hoonoki	36	43	29	41

Neumann Plot (β_c)

Probe	Formamide	Acrylamide	Ethylene	Acetic Acid
HBC	94	72	65	41
Beimatsu	59	48	52	37
Beitsuga	49	59	52	41
Sugi	58	52	62	42
Karamatsu	50	52	65	38
Makamba	58	48	58	45
Mizuki	55	52	50	46
Yamazakur	59	50	55	43
Shirakamba	#	53	55	50
Hannoki	55	54	50	39
Hoonoki	66	60	65	45

Lucassen & Reynders Plot (γ_{aw})

Probe	Formamide	Acrylamide	Ethylene	Acetic Acid
HBC	94	72	65	41
Beimatsu	56	42	50	37
Beitsuga	46	46	42	40
Sugi	56	46	60	37
Karamatsu	45	38	45	33
Makamba	53	44	53	36
Mizuki	42	49	47	42
Yamazakur	55	48	44	38
Shirakamba	55	48	39	37
Hannoki	54	38	48	37
Hoonoki	39	46	41	42

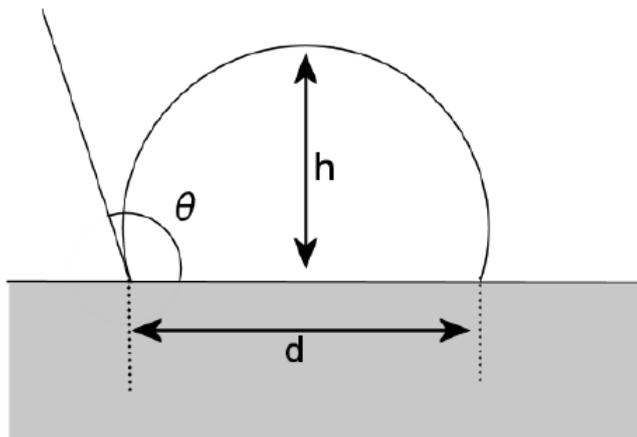
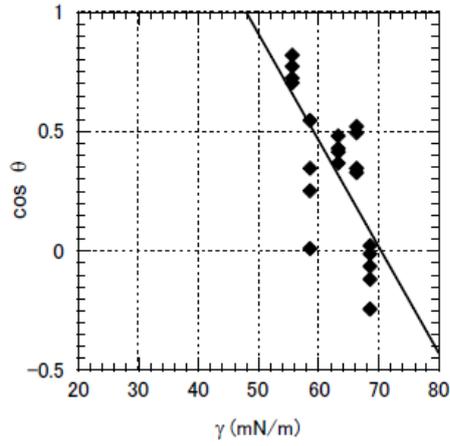
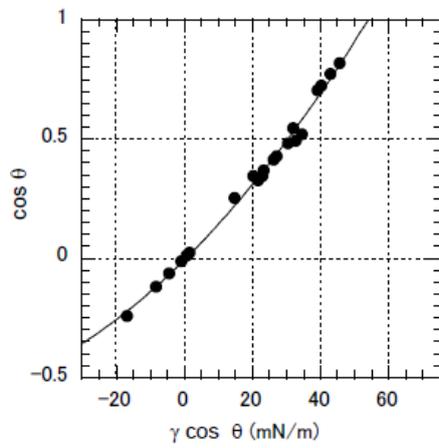


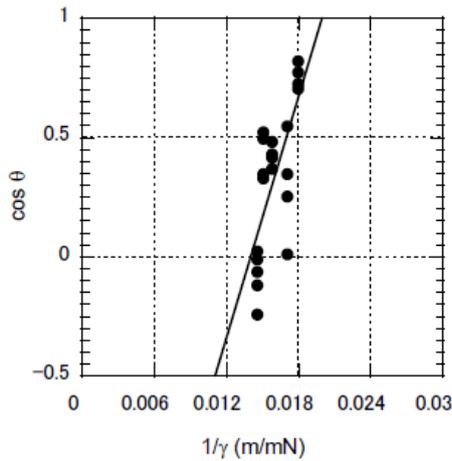
Fig. 4-1 Definition of wetting angle of a sessile drop.



(a) Zisman Plot : $\gamma_c = 48$ (mN/m)

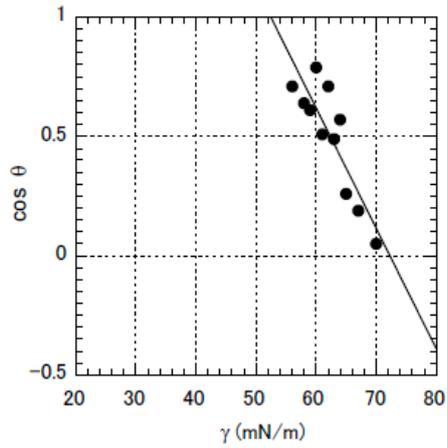


(b) Neumann Plot : $\beta_c = 54$ (mN/m)

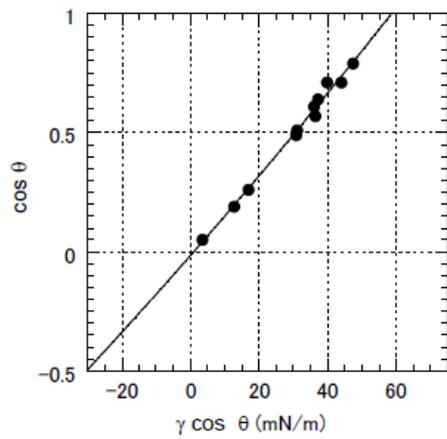


(c) Lucassen-Reynders Plot : $\gamma_{aw} = 50$ (mN/m)

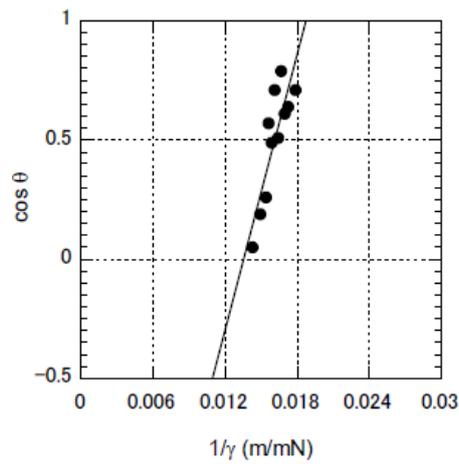
Fig. 4-2 Relationship between cosines of contact angle and surface tension indices of Beimatsu with Ethylene Glycol aq. solutions.



(a) Zisman Plot : $\gamma_c = 52$ (mN/m)



(b) Neumann Plot : $\beta_c = 58$ (mN/m)



(c) Lucassen-Reynders Plot : $\gamma_{aw} = 53$ (mN/m)

Fig. 4-3 Relationship between cosines of contact angle and surface tension indices of Makamba with Formamide aq. solutions.

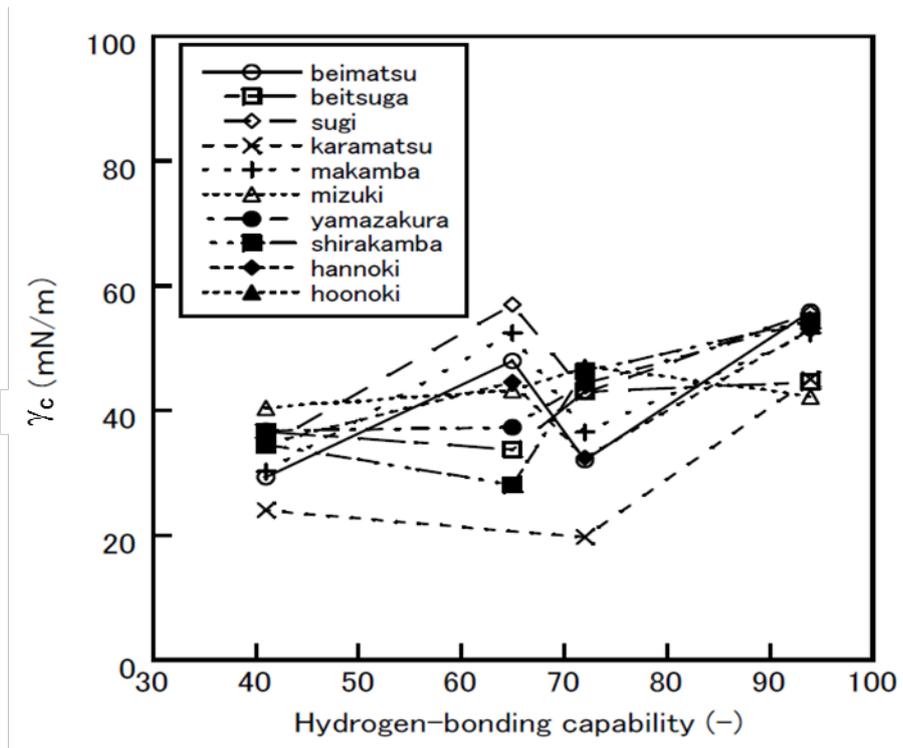


Fig. 4-4 Relationship between critical surface tensions and hydrogen-bonding capability.

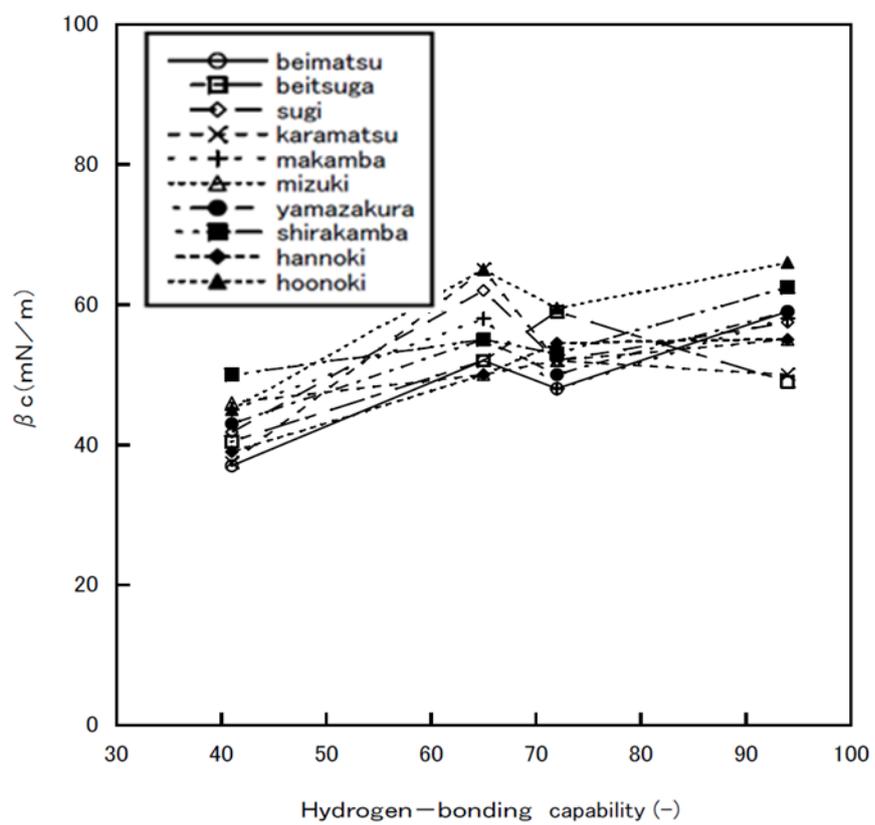


Fig. 4-5 Relationship between critical wetting tensions and hydrogen-bonding capability.

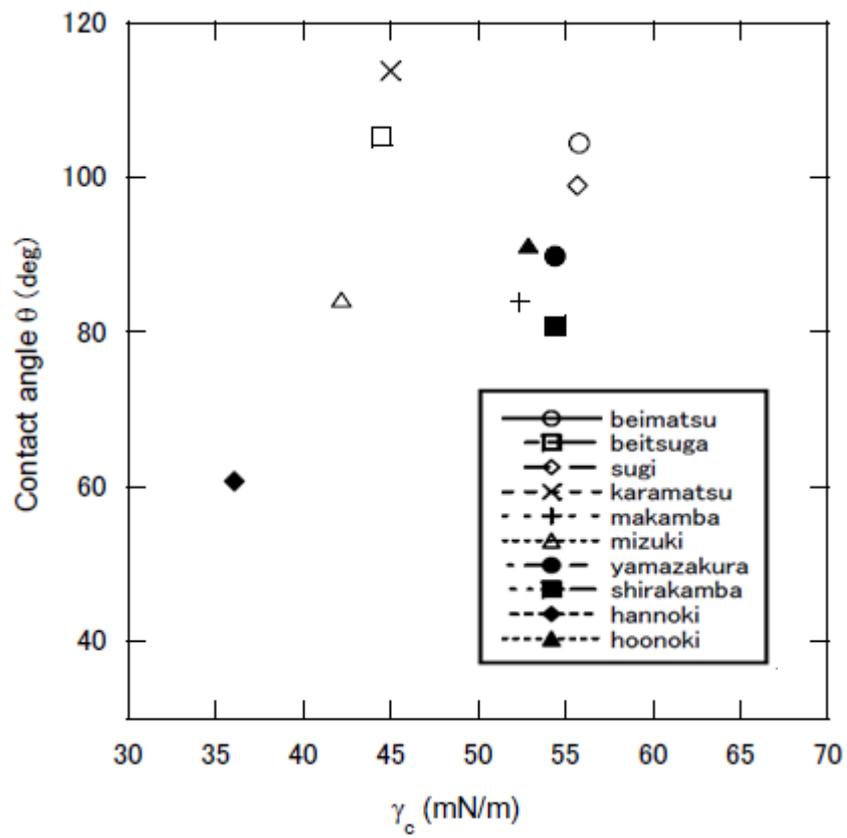


Fig. 4-6 Relationship between contact angle to distilled water and critical surface tensions of ten species.

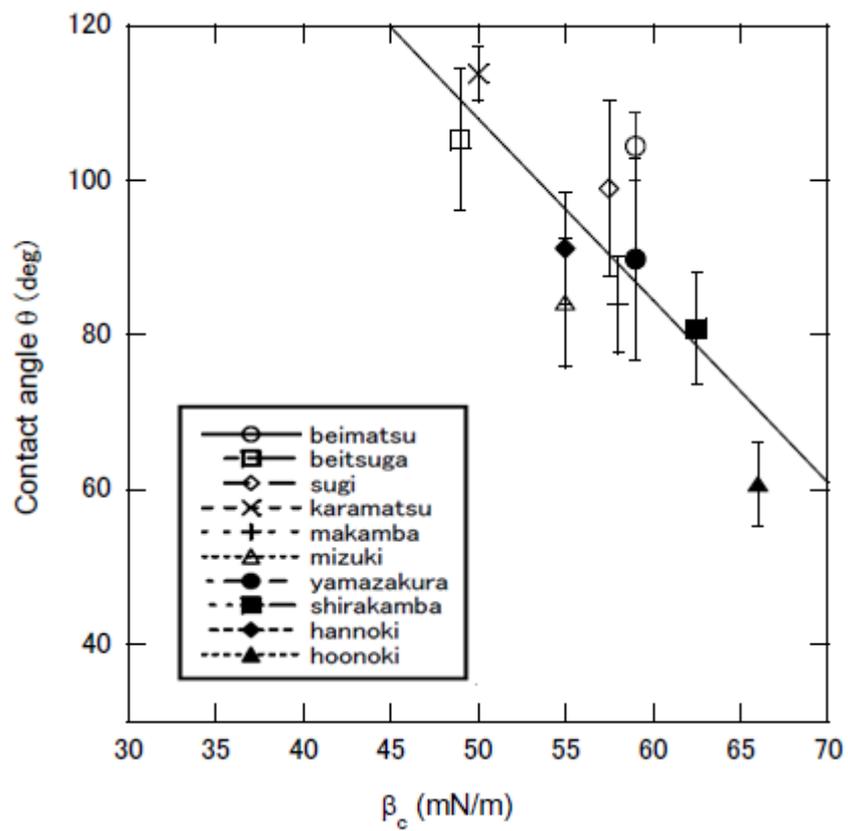


Fig. 4-7 Relationship between contact angle to distilled water and critical surface tensions of ten species.

第5章 総括

5-1 木材における液体の移動現象

本研究では木材に対する液体の浸透速度を設定し、ベイツガについて、接線方向を中心に調べ、液体移動速度と液体の物理的特性(密度及び溶液濃度、粘度、表面張力)との関係を定量的に明らかにすることを試みた。その際木材における液体の浸透速度を表示するために、Fick の拡散係数のアナロジーとしてみかけの拡散係数を設定し、これを木材中での液体の浸透速度の指標として活用するために K 値を算出し、その評価を行った結果、算出された数値やオーダーは一般木材の拡散係数と対比しうる妥当な範囲に納まることが判った。これによって各種水溶液の浸透速度また浸透しやすさの目安として、 K 値の妥当性を定性的かつ定量的に明らかにすることができた。更に、これらの次元解析を行うことにより、 K 値の、水溶液に対する挙動の物理的意味についてもかなりの程度解明することができた。

5-2 木材表面における接触角測定法によるぬれの定量的評価について

10 種の木材(針葉樹 4 種および広葉樹 6 種)に対して 4 系統の作業試験液(ホルムアミド、アクリルアミド、エチレングリコール及び氷酢酸の各水溶液)の接触角から Zisman Plot、Neumann Plot や Lucassen-Reynders Plot による解析を試みた。その結果、用いられた水溶液の表面張力と接触角の間には、樹種及び作業液体の種類に応じて、一定の関係のあることが示された。また、Neumann Plot における回帰曲線(または直線)の決定係数は、Zisman Plot のそれをかなり上回った。これらの結果得られた Zisman Plot による臨界面張力(critical surface tension)と Neumann Plot による臨界ぬれ張力(critical wetting tension)の値は、Lucassen -Reynders の水溶液に対する補正数値と更に比較することにより、その妥当性を評価することができた。

次に、木材のセルロース構造にみられる水素結合の働きに着目し、J.K.Craver の水素結合能 (hydrogen-bonding capability) を新たなパラメータとして加え、作業液体として水素結合能のわかった液体の水素結合能と木材の臨界表面張力あるいは臨界ぬれ張力との関係を調べた。その結果、どの樹種においても両者には強い正の相関があることが判った。このことから、この水素結合能が各木材間のぬれを系統的に把握するための実用的な手段となりうることが分かった。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、多大なる御教授と御指導を賜りました生物材料物理学研究室の太田正光教授、信田聡准教授に心より感謝し、御礼申し上げます。特に、私の指導教員である太田正光教授からは、本研究を進めるうえでの総合的な着眼点や発想をはじめとして、多くの御指導と御助言をいただきました。御自身の研究活動等で忙しいなか、本研究を一貫して御指導くださったことは、感謝の念に堪えません。重ねて御礼申し上げたいと思います。

国際植物材料学研究室の斎藤准教授には研究室所属時からゼミ等を通じて多くの御意見をいただき、深く感謝しております。

木質材料学研究室の安藤直人教授には数多くの得難い御指導と御助言をいただきました。ありがとうございました。

製紙科学研究室の江前准教授には口頭での御指導のみならず表面粗さを測定する際に表面形状測定顕微鏡を快く使用させていただきました。ここに深く御礼申し上げます。

また、生物材料物理学研究室の先輩諸氏、学生諸氏は、日々の研究生活を通して私を支えてくださり、大変良い思い出となっております。この場を借りて感謝の意を表したいと思います。

本研究が無事終了を迎えることができたのも、家族や友人が長年支えてくださったことを抜きに語ることはできません。本研究のために御高配いただいた皆様に多大なる感謝の意を表し、謝辞を結ばせていただきます。ありがとうございました。

2011年1月 小島和雄

Appendix

Fig. 4-001 ~ Fig. 4-120

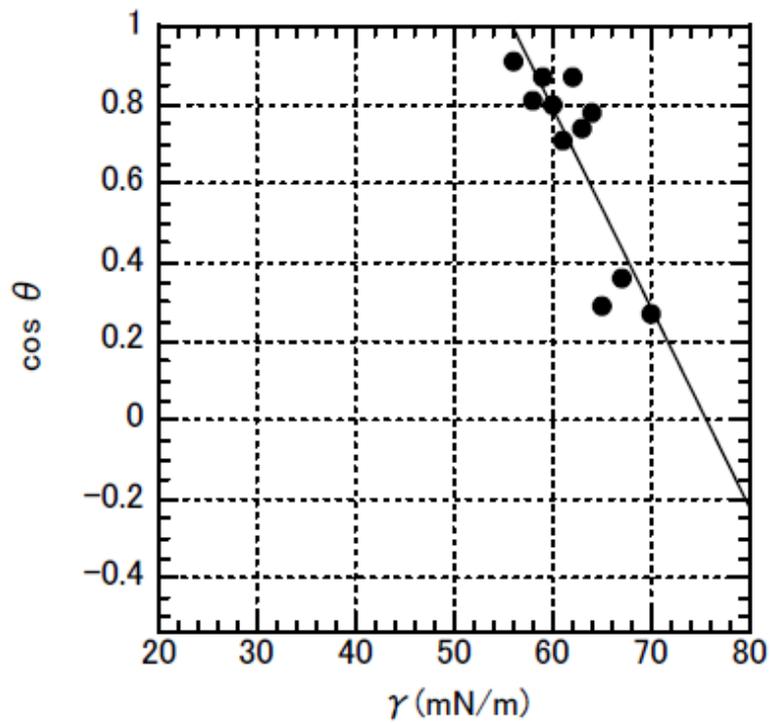


Fig.4-001 Zisman Plot of Beimatsu using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.050605x + 3.825$$

$$R = 0.8522$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 56 (mN/m)

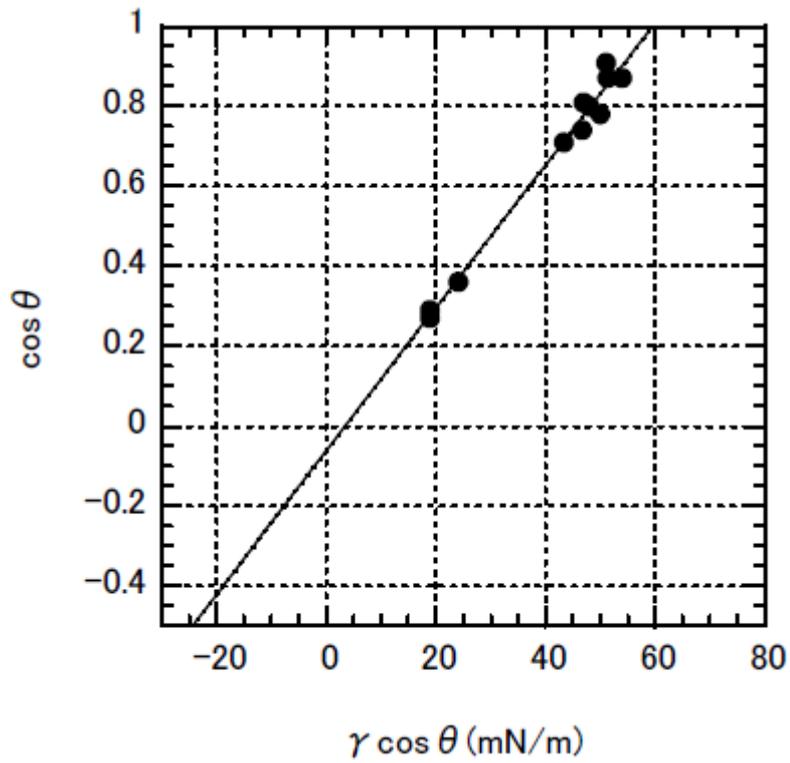


Fig.4-002 Neumann Plot of Beimatsu using Formamide aq.soln.

$$Y = -2.2491 \times 10^{-6}x^2 + 0.01797x - 0.062098$$

$$R = 0.99163$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 59 (mN/m)

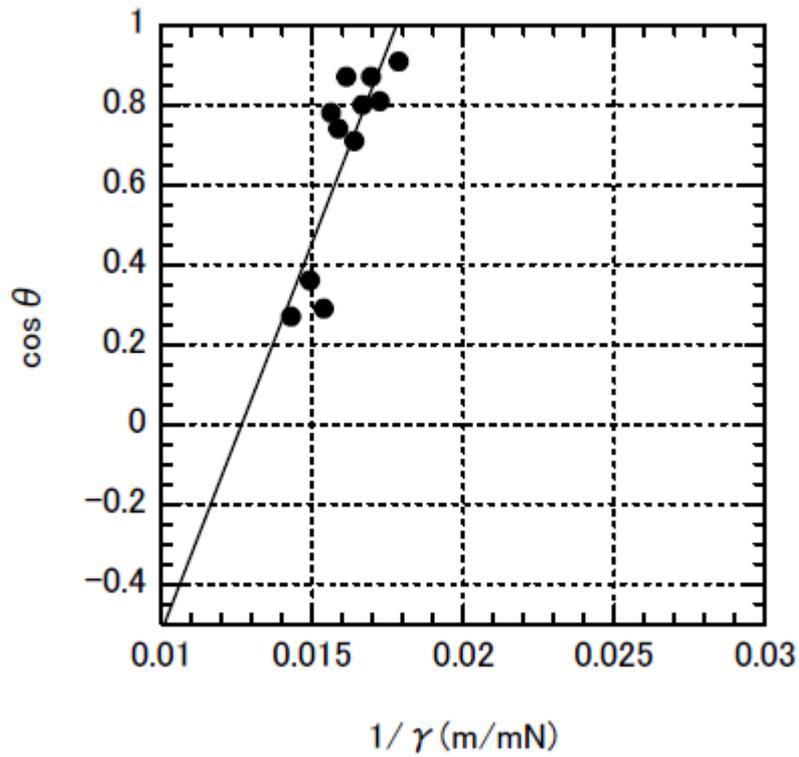


Fig.4-003 Lucassen-Reynders Plot of Beimatsu using Formamide aq.soln

$$Y = 194.57x - 2.463$$

$$R = 0.83695$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 56 (mN/m)

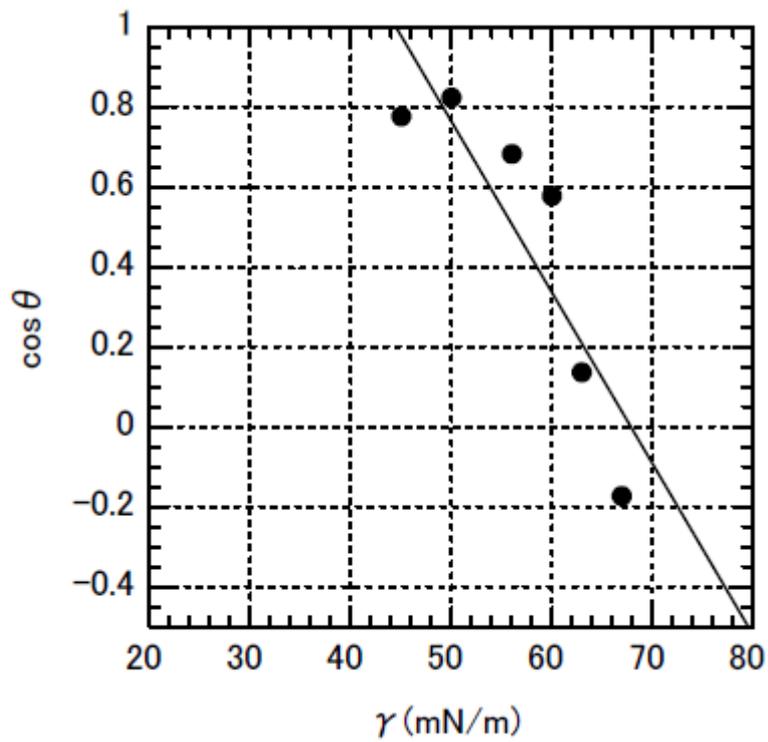


Fig.4-004 Zisman Plot of Beitsuga using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.042722x + 2.8995$$

$$R = 0.87879$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:44.5 (mN/m)

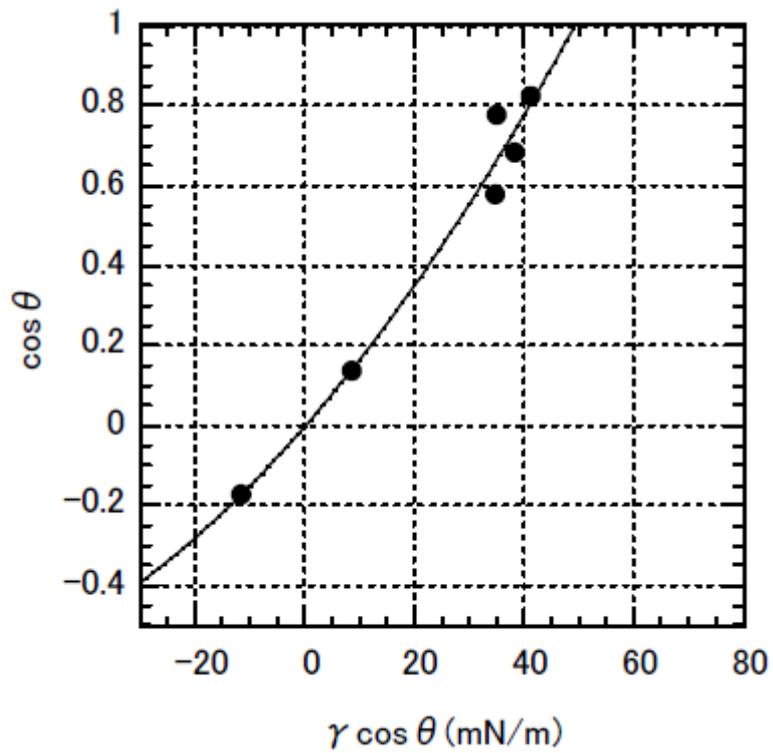


Fig.4-005 Neumann Plot of Beitsuga
using Formamide aq.soln.

$$Y = 9.2699 \times 10^{-5}x^2 + 0.015792x - 0.0032132$$

$$R = 0.98586$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 49 (mN/m)

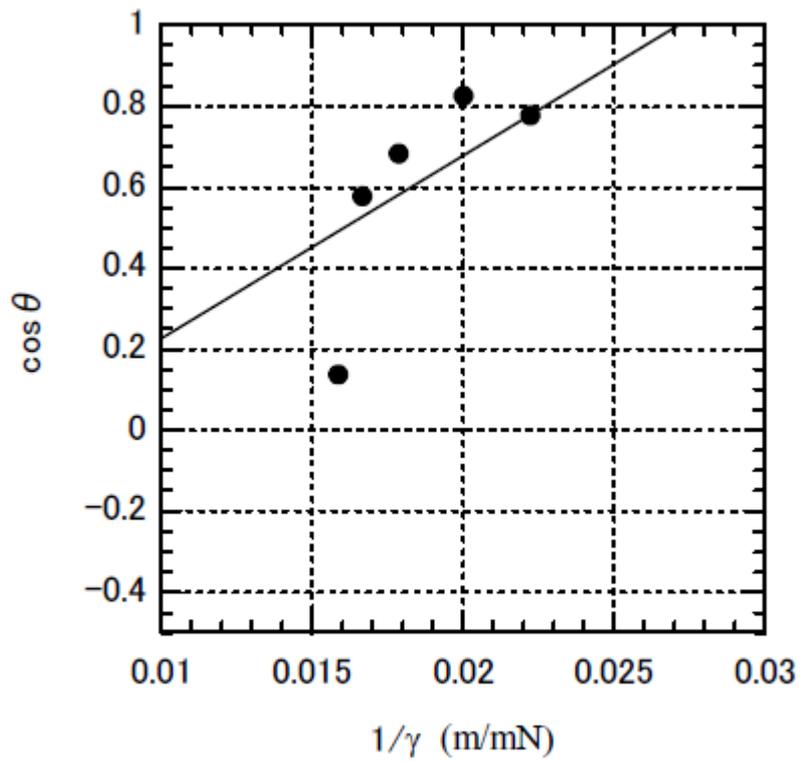


Fig.4-006 Lucassen-Reynders Plot of Beitsuga using Formamide aq.soln.

$$Y = 45.149x - 0.22544$$

$$R = 0.89222$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:37 (mN/m)

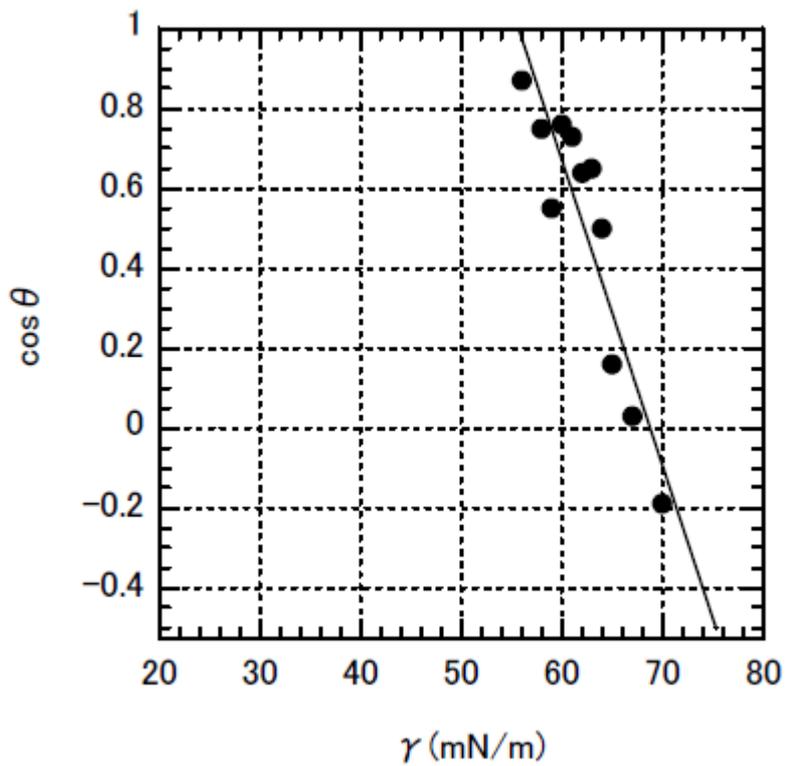


Fig.4-007 Zisman Plot of Sugi using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.076384x + 5.2521$$

$$R = 0.91312$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:55.7 (mN/m)

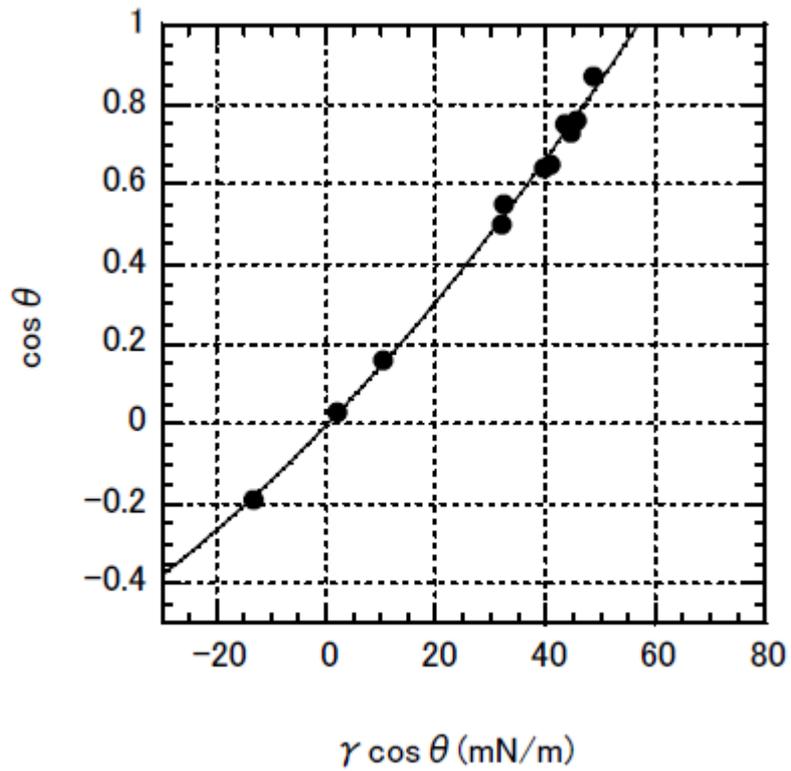


Fig.4-008 Neumann Plot of Sugi
using Formaide aq.soln.

$$Y = 5.9329 \times 10^{-5}x^2 + 0.014292x - 0.0040311$$

$$R = 0.99804$$

Critical Wetting Tension (βc)

:56.5 (mN/m)

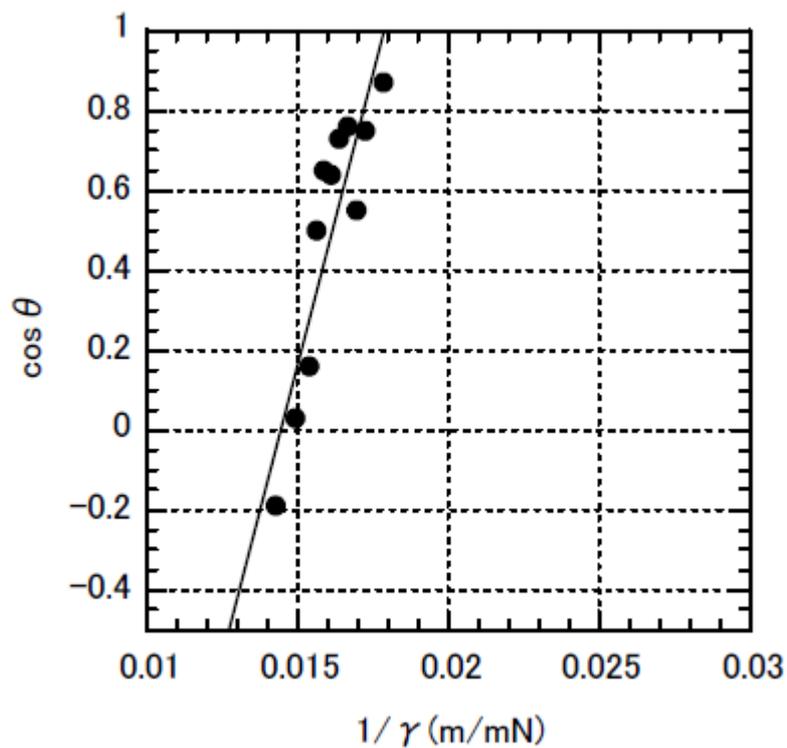


Fig.4-009 Lucassen-Reynders Plot of Sugi using Formamide aq.soln.

$$Y = 292.58x - 4.2212$$

$$R = 0.89346$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})

: 56.0 (mN/m)

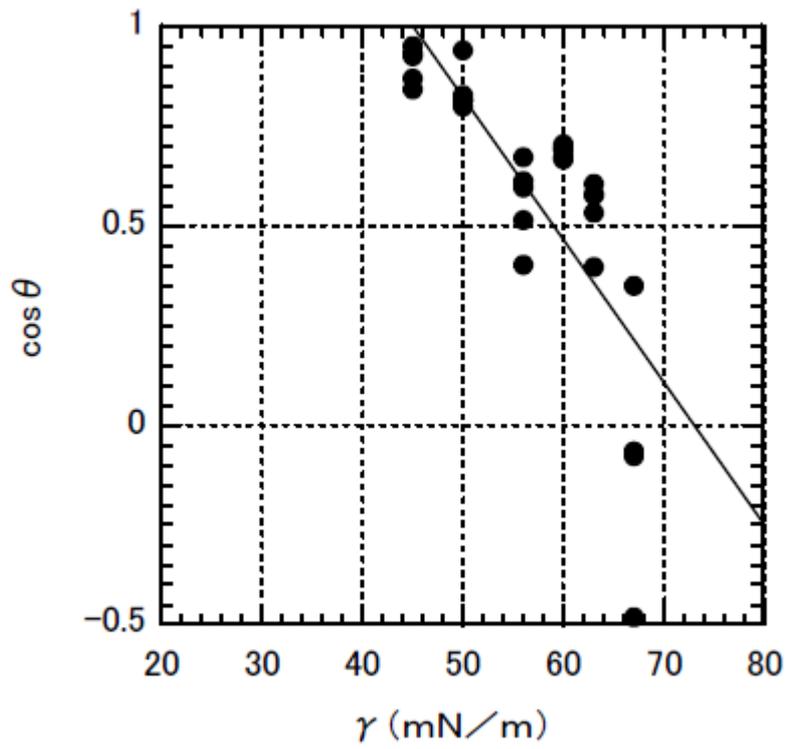


Fig.4-010 Zisman Plot of Karamatsu using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.035716x + 2.6057$$

$$R = 0.78952$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:45.0 (mN/m)

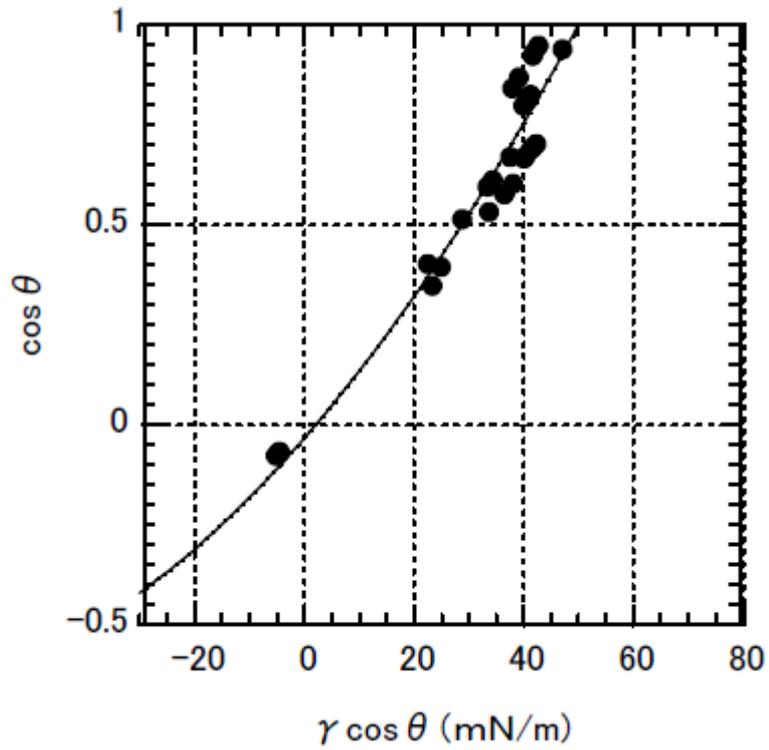


Fig.4-011 Neumann Plot of Karamatsu using Formamide aq.soln.

$$Y = 9.7775 \times 10^{-5}x^2 + 0.015811x - 0.033867$$

$$R = 0.97286$$

Critical Wetting Tension (βc)
:50 (mN/m)

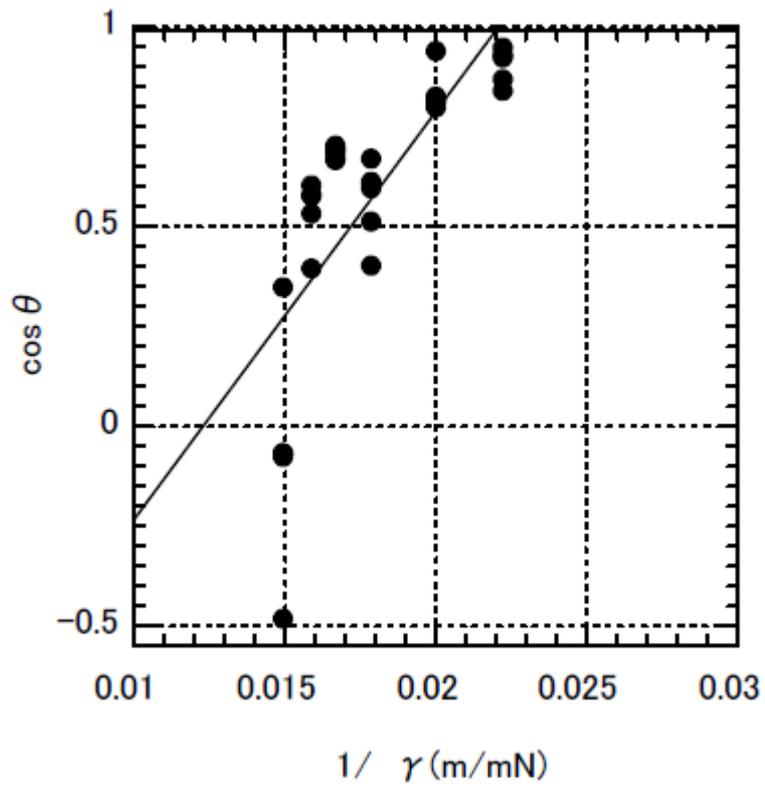


Fig.4-012 Lucassen-Reynders Plot of Karamatsu using Formamide aq.soln.

$$Y = 101.92x - 1.2509$$

$$R = 0.75017$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:45 (mN/m)

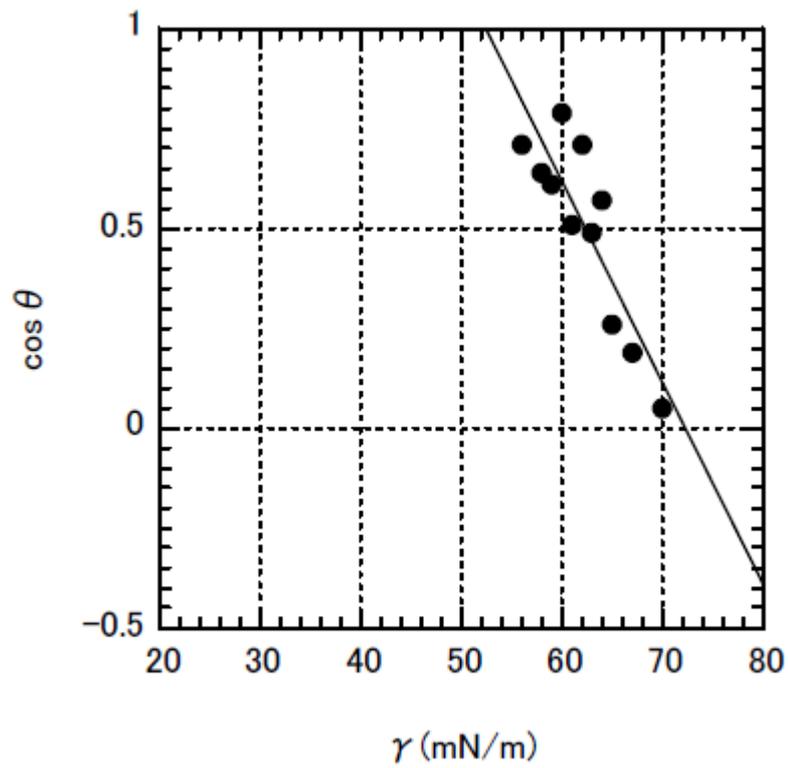


Fig.4-013 Zisman Plot of Makamba using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.05047x + 3.6456$$

$$R = 0.8706$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 52.4 (mN/m)

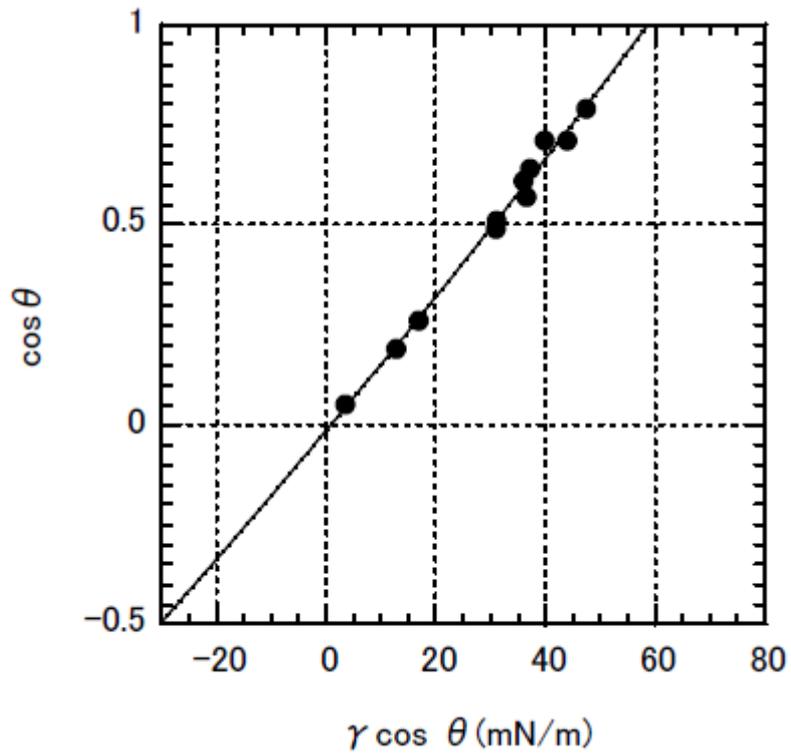


Fig.4-014 Neumann Plot of Makamba using Formamide aq.soln.

$$Y = 1.5483 \times 10^{-5}x^2 + 0.016401x - 0.015172$$

$$R = 0.99512$$

Critical Wetting Tension (βc)

: 58 (mN/m)

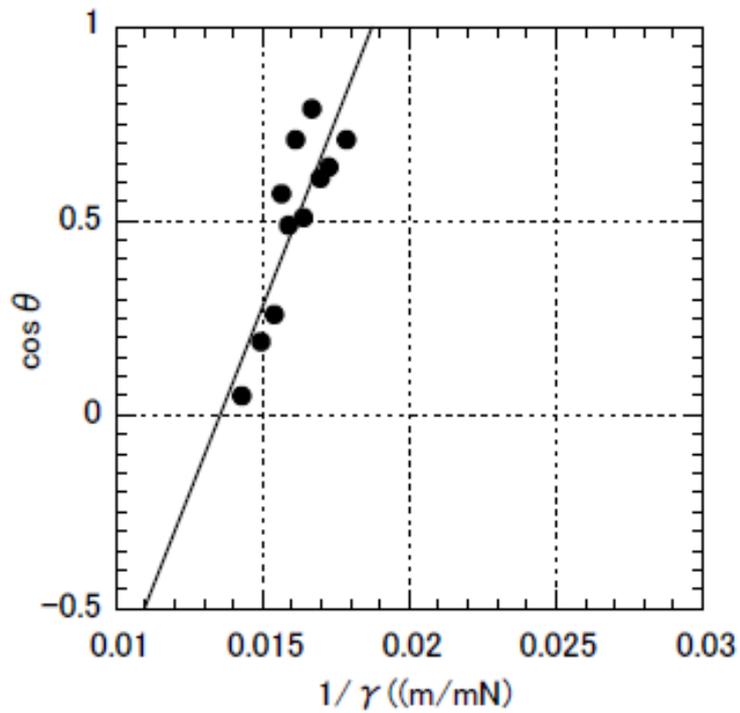


Fig.4-015 Lucassen-Reynders Plot of Makamba using Formamide aq.soln.

$$Y = 192.82x - 2.6058$$

$$R = 0.84967$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 53 (mN/m)

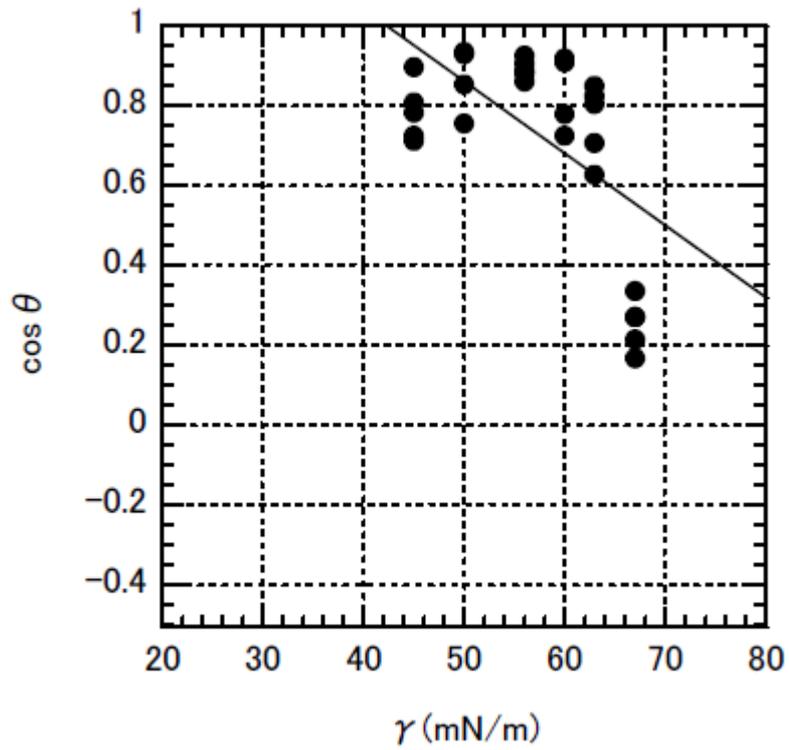


Fig.4-016 Zisman Plot of Mizuki using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.018008x + 1.7604$$

$$R = 0.58405$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 42 (mN/m)

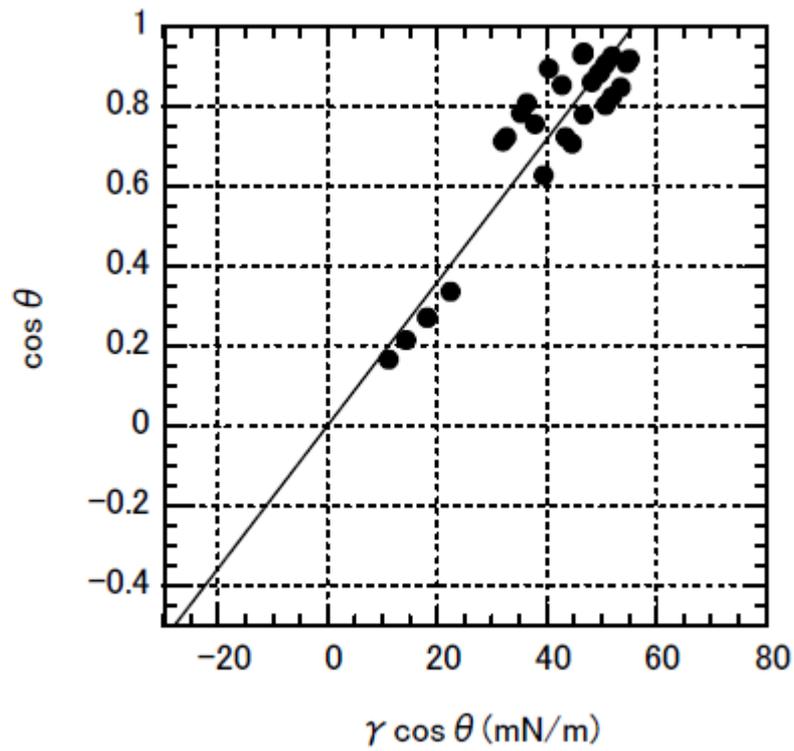


Fig.4-017 Neumann Plot of Mizuki using Formamide aq.soln.

$$Y = 0.017093x + 0.038418$$

$$R \doteq 1$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 55 (mN/m)

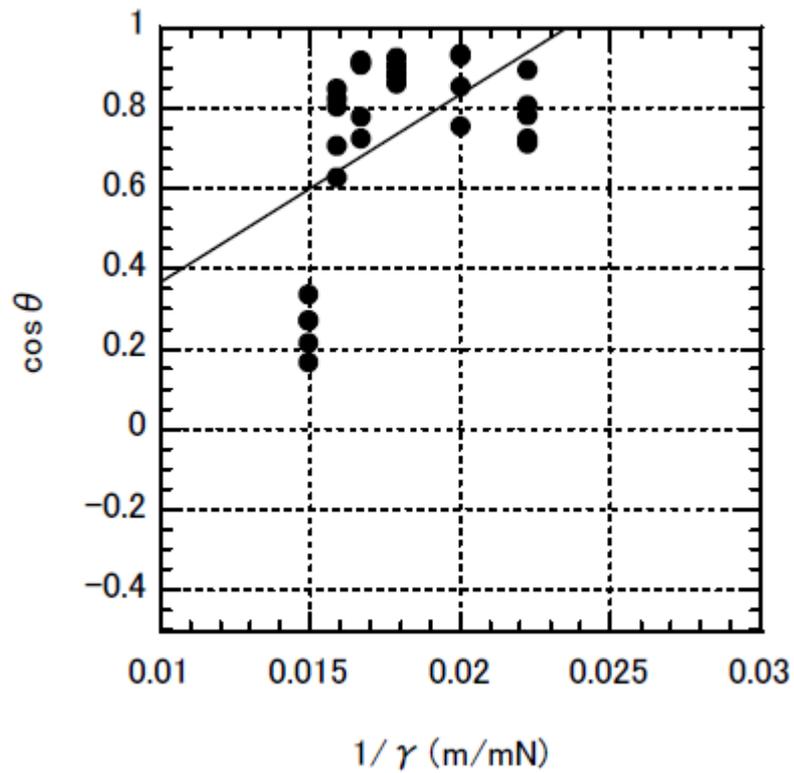


Fig.4-018 Lucassen-Reynders Plot of Mizuki using Formamide aq.soln.

$$Y = 46.751x - 0.10104$$

$$R = 0.5049$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 42.5 (mN/m)

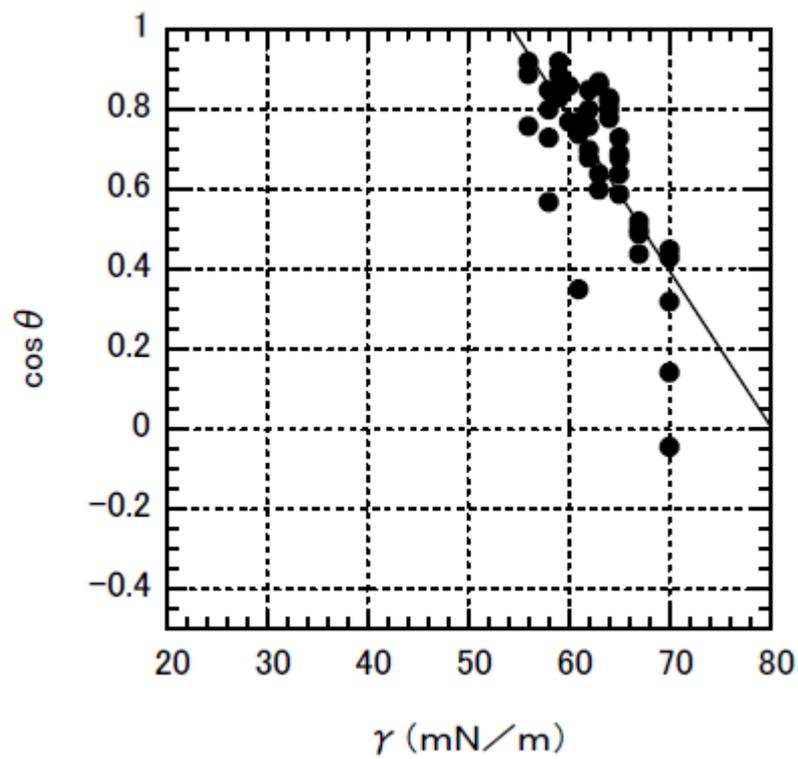


Fig.4-019 Zisman Plot of Yamazakura using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.03866x + 3.103$$

$$R = 0.7369$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 54 (mN/m)

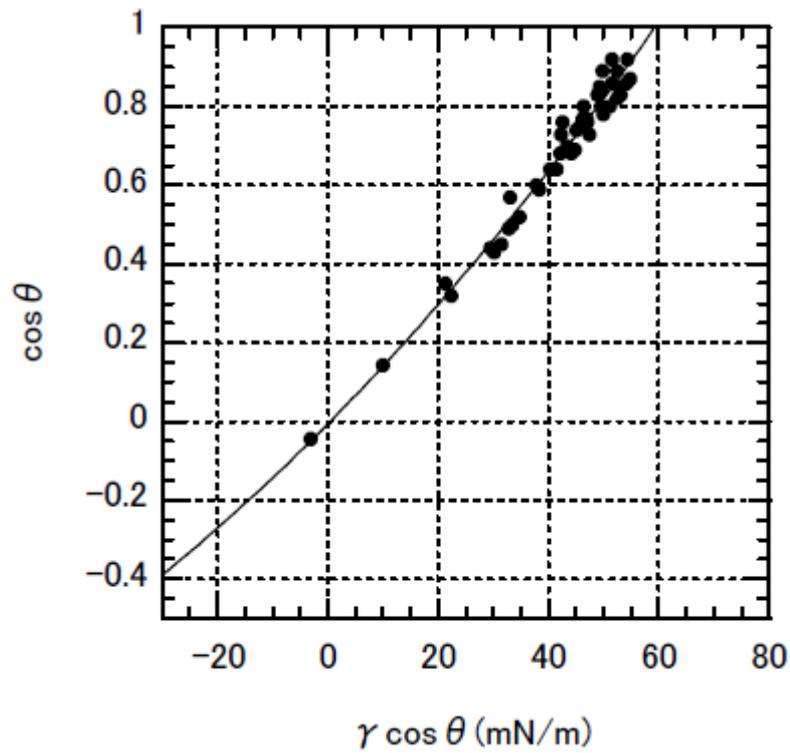


Fig.4-020 Neumann Plot of Yamazakura
using Formamide aq.soln.

$$Y = 4.703 \times 10^{-5}x^2 + 0.01417x - 0.006398$$

$$R = 0.9862$$

Critical Wetting Tension (βc)
:59 (mN/m)

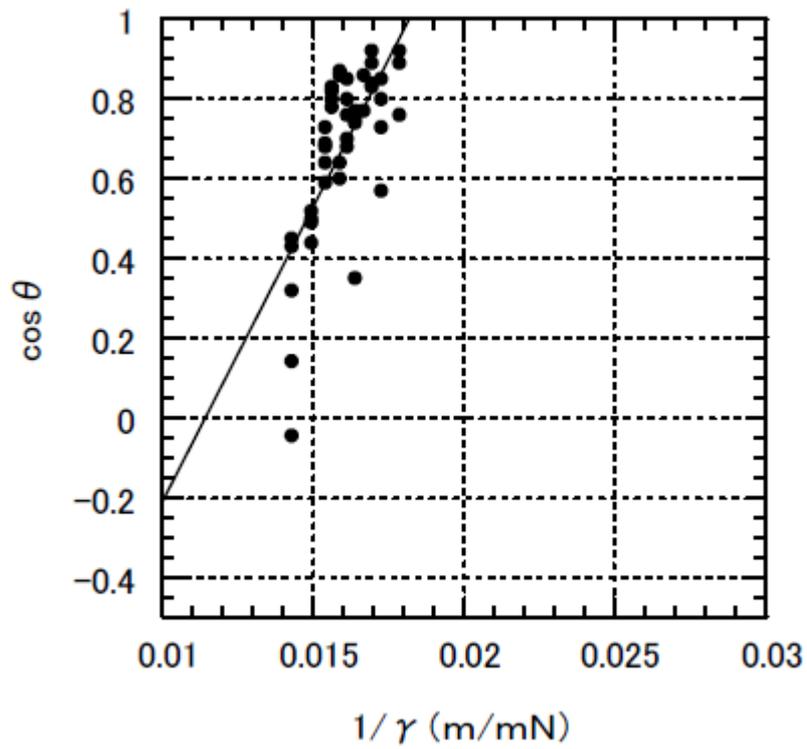


Fig.4-021 Lucassen-Reynders Plot of Yamazakura using Formamide aq.soln.

$$Y = 147.6x - 1.684$$

$$R = 0.7118$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 55 (mN/m)

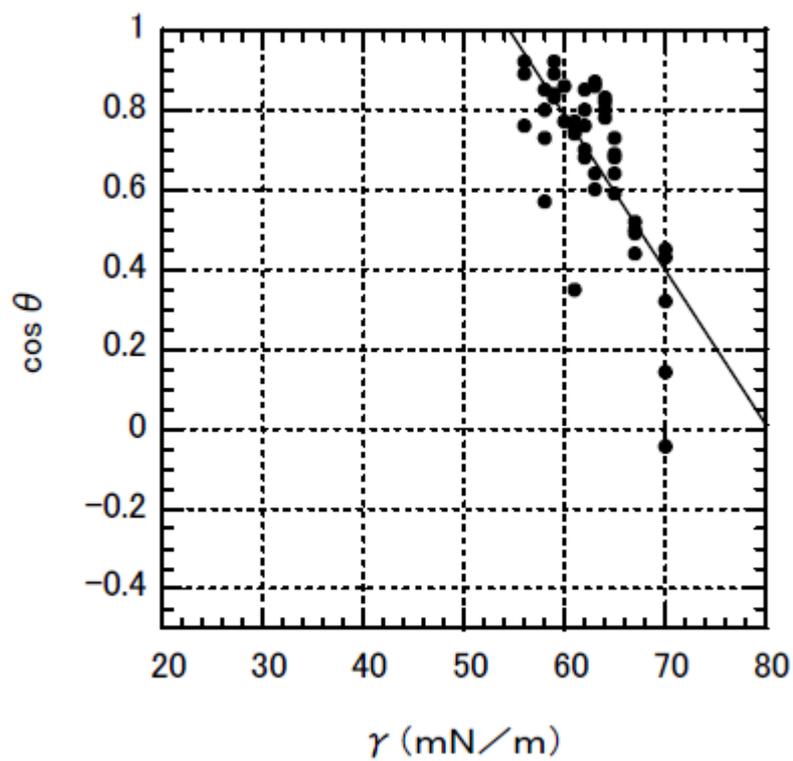


Fig.4-022 Zisman Plot of Shirakamba using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.03866x + 3.103$$

$$R = 0.7369$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:54 (mN/m)

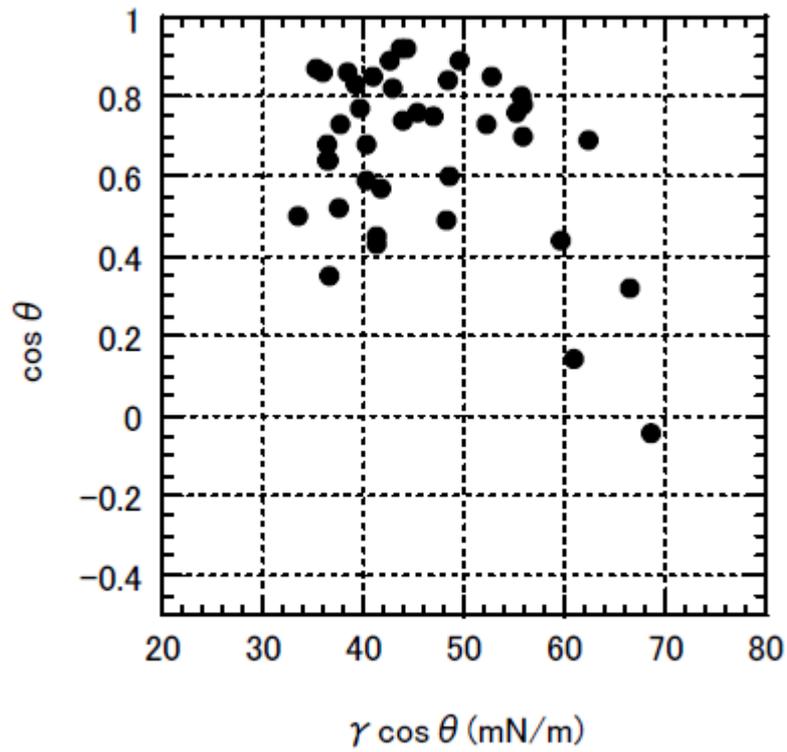


Fig.4-023 Neumann Plot of Shirakamba using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.001397x^2 + 0.1301x - 2.252$$

$$R = 0.6588$$

Critical Wetting Tension (βc)
: (mN/m)

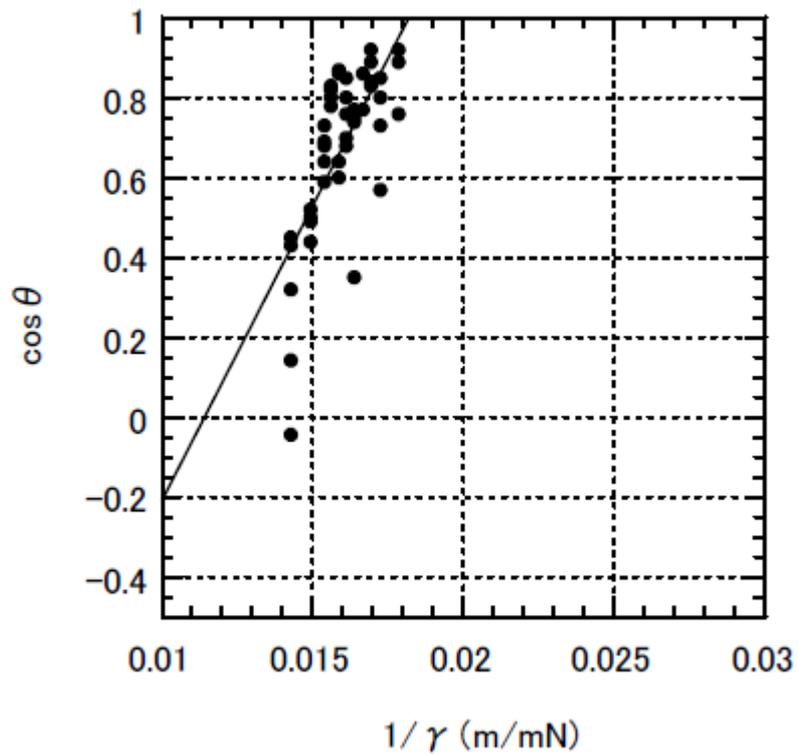


Fig.4-024 Lucassen-Reynders Plot of Shirakamba using Formamide aq.soln.

$$Y = 147.6x - 1.684$$

$$R = 0.7118$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 55 (mN/m)

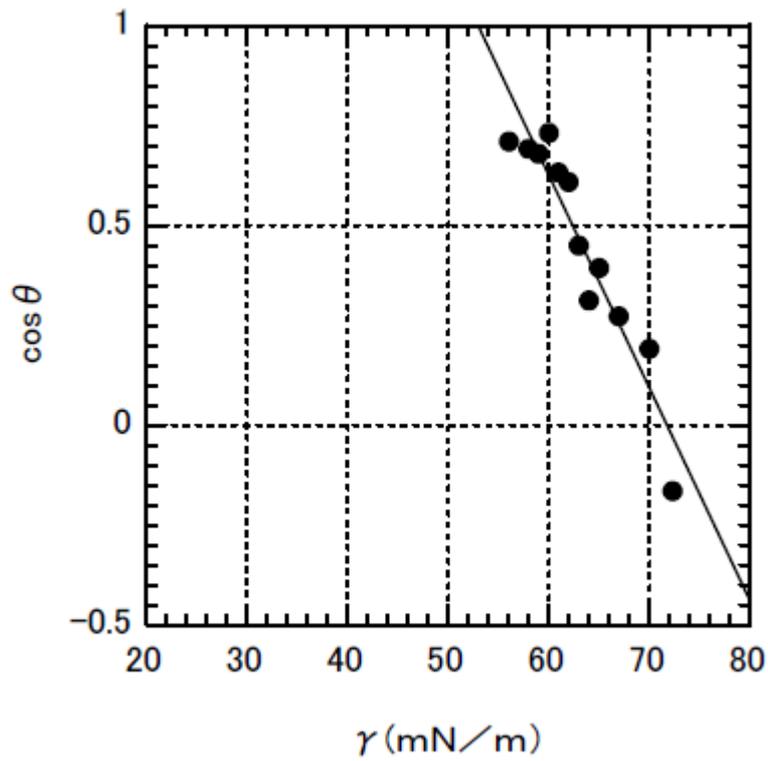


Fig.4-025 Zisman Plot of Hannnoki using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.05316x + 3.814$$

$$R = 0.9493$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:53 (mN/m)

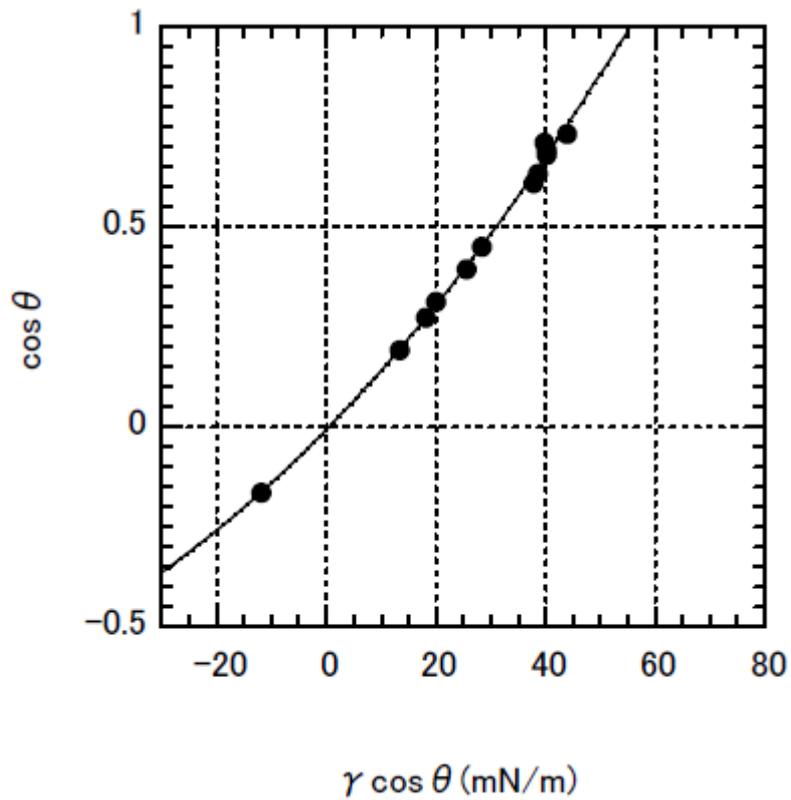


Fig.4-026 Neumann Plot of Hannnoki using Formamide aq.soln.

$$Y = 7.4 \times 10^{-5}x^2 + 0.01409x - 0.007875$$

$$R = 0.9981$$

Critical Wetting Tension (βc)
:55 (mN/m)

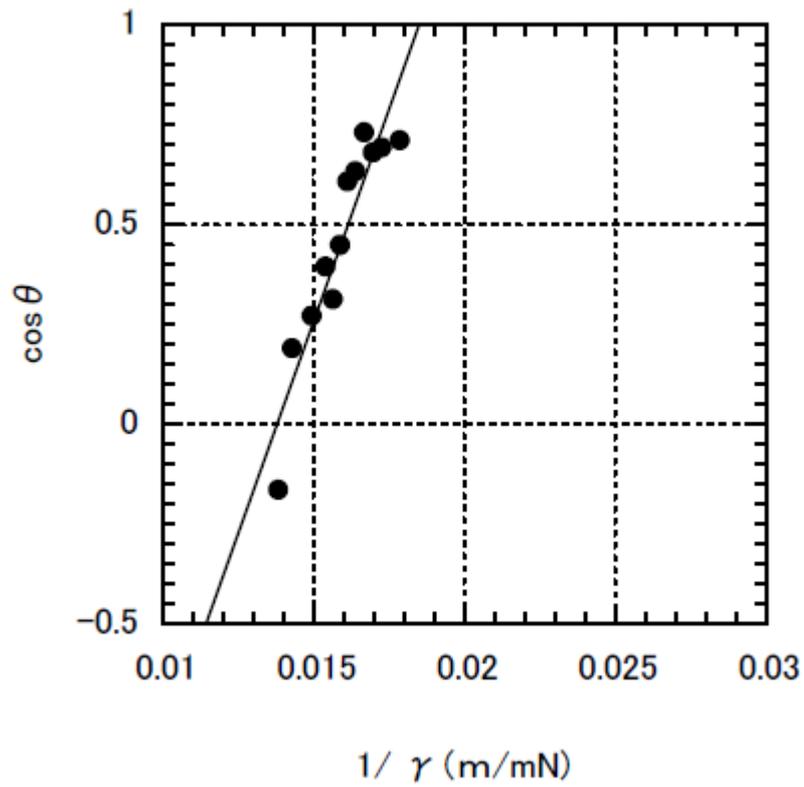


Fig.4-027 Lucassen-Reynders Plot of Hannnoki using Formamide aq.soln.

$$Y = 212.1x - 2.92$$

$$R = 0.9328$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 54 (mN/m)

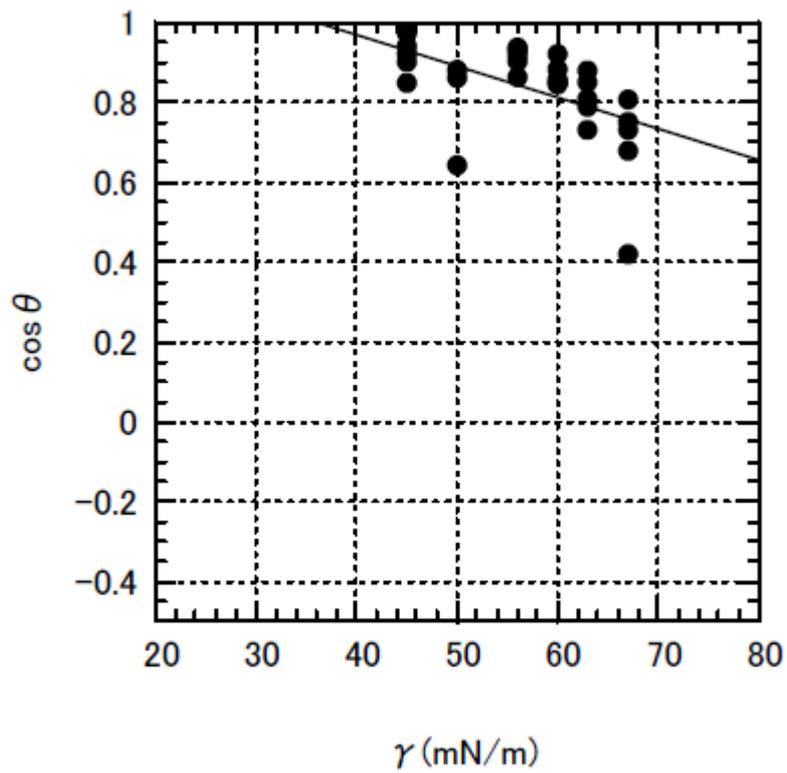


Fig.4-028 Zisman Plot of Hoonoki using Formamide aq.soln.

$$Y = -0.0078174x + 1.2818$$

$$R = 0.52358$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:36 (mN/m)

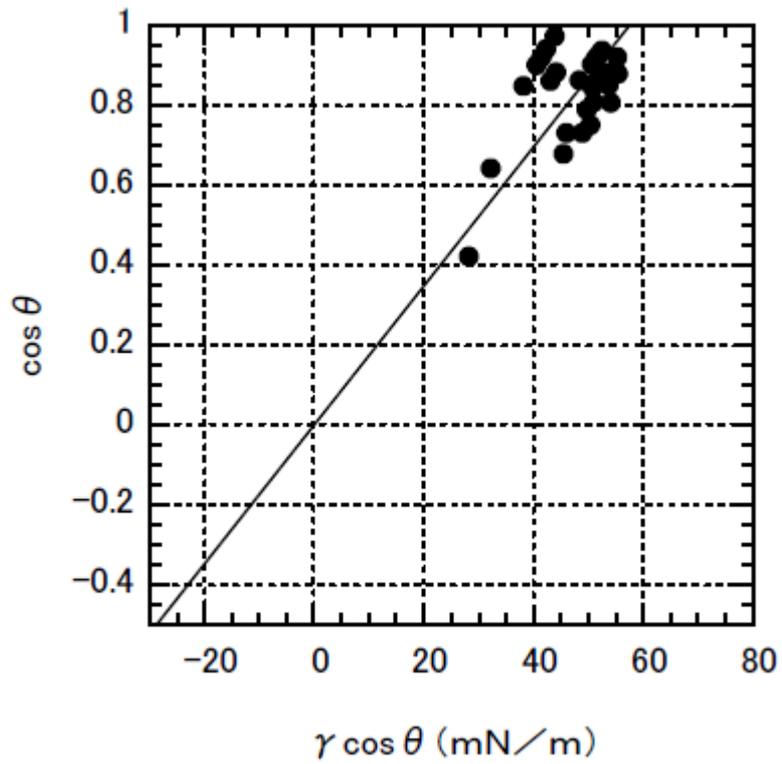


Fig.4-029 Neumann Plot of Hoonoki using Formamide aq.soln.

$$Y = 0.017448x$$

$$R = 0.619$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 57 (mN/m)

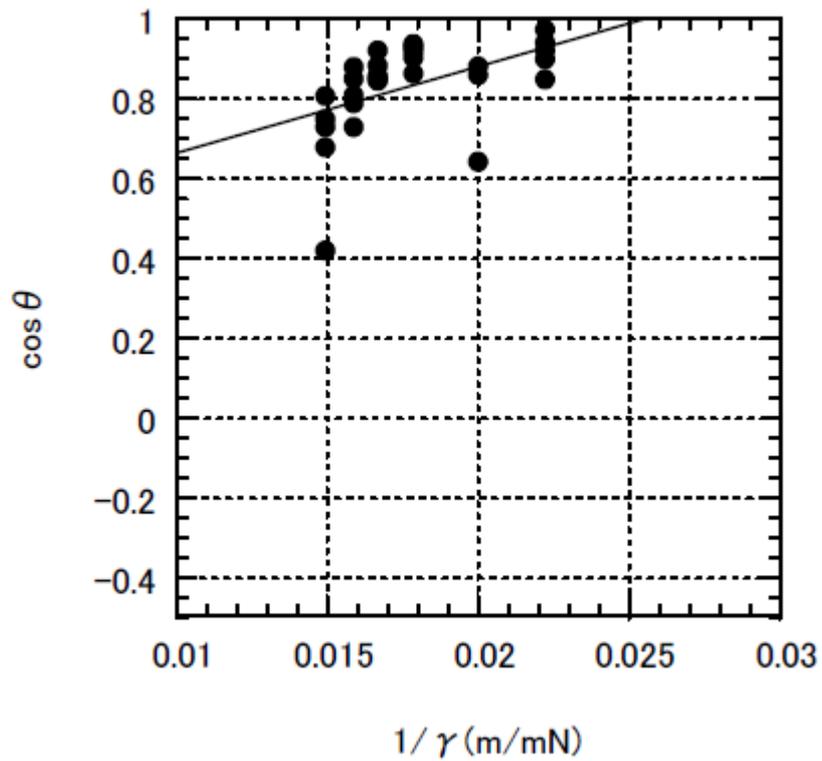


Fig.4-030 Lucassen-Reynders Plot of Hoonoki using Formamide aq.soln.

$$Y = 21.548x + 0.45065$$

$$R = 0.48307$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 39 (mN/m)

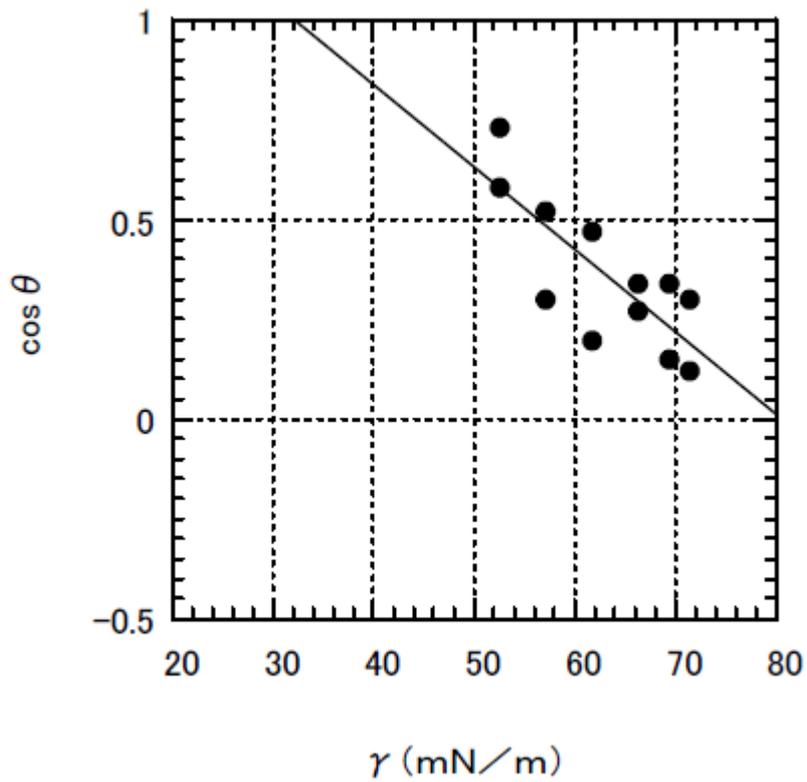


Fig.4-031 Zisman Plot of Beimatsu
using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.020628x + 1.661$$

$$R = 0.78703$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 32.4 (mN/m)

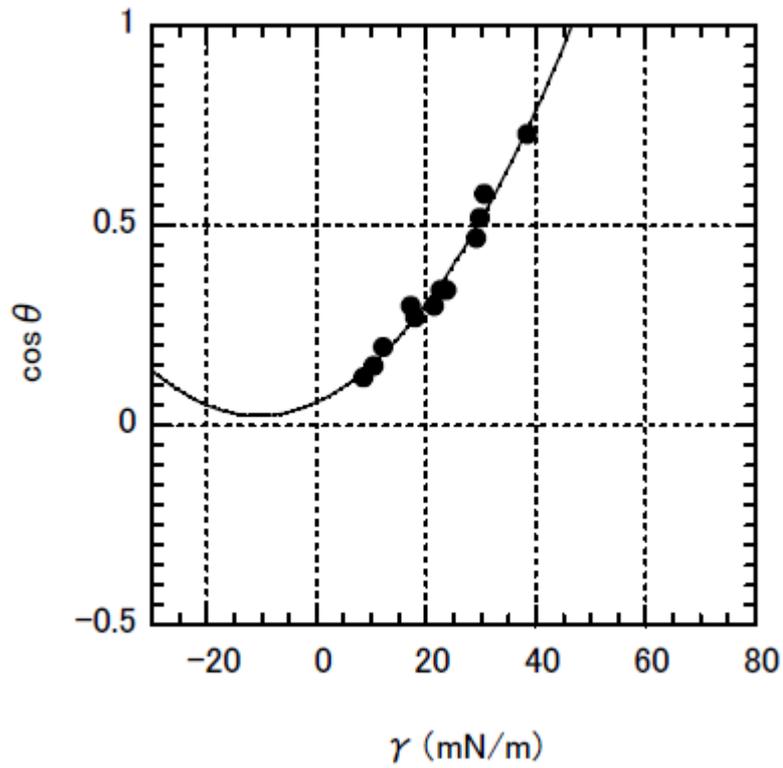


Fig.4-032 Neumann Plot of Beimatsu
using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 0.00029868x^2 + 0.0063315x + 0.057805$$

$$R = 0.98869$$

Critical Wetting Tension (β_c)

: 46 (mN/m)

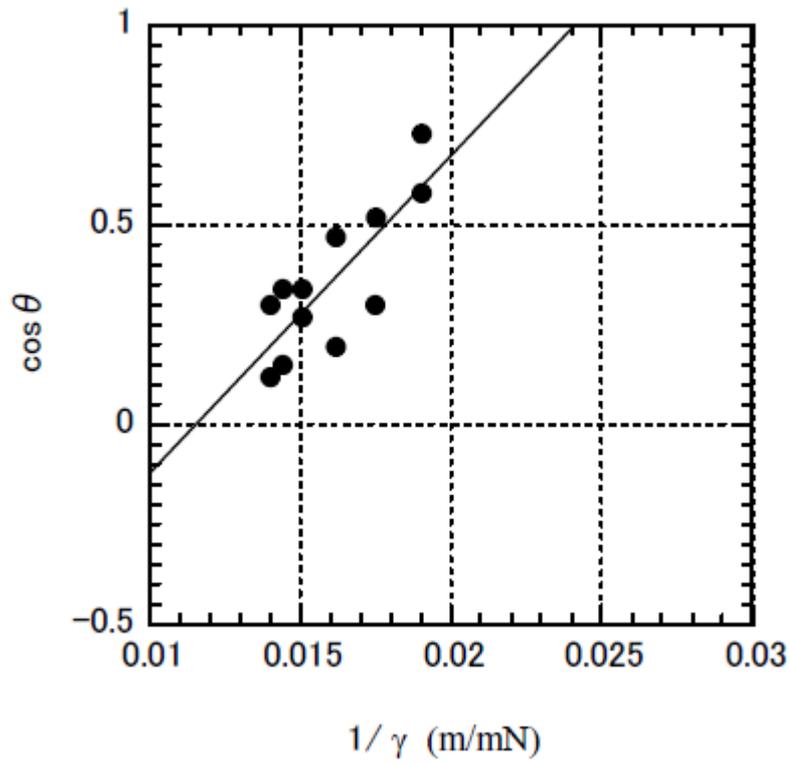


Fig.4-033 Lucassen-Reynders Plot of Beimatsu using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 79.538x - 0.916$$

$$R = 0.8046$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:42 (mN/m)

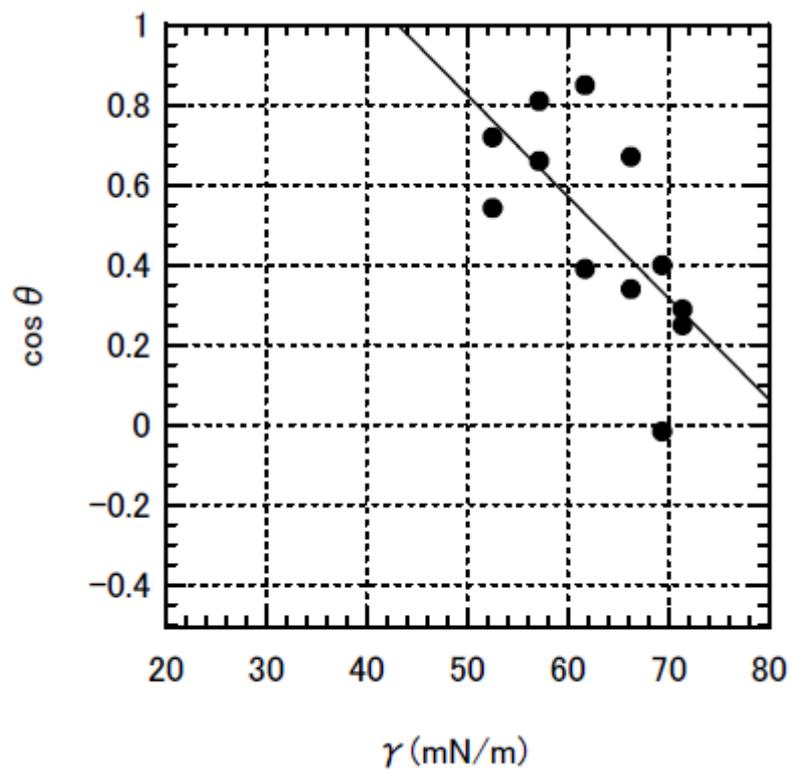


Fig.4-034 Zisman Plot of Beitsuga using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.025338x + 2.0906$$

$$R = 0.68004$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 43 (mN/m)

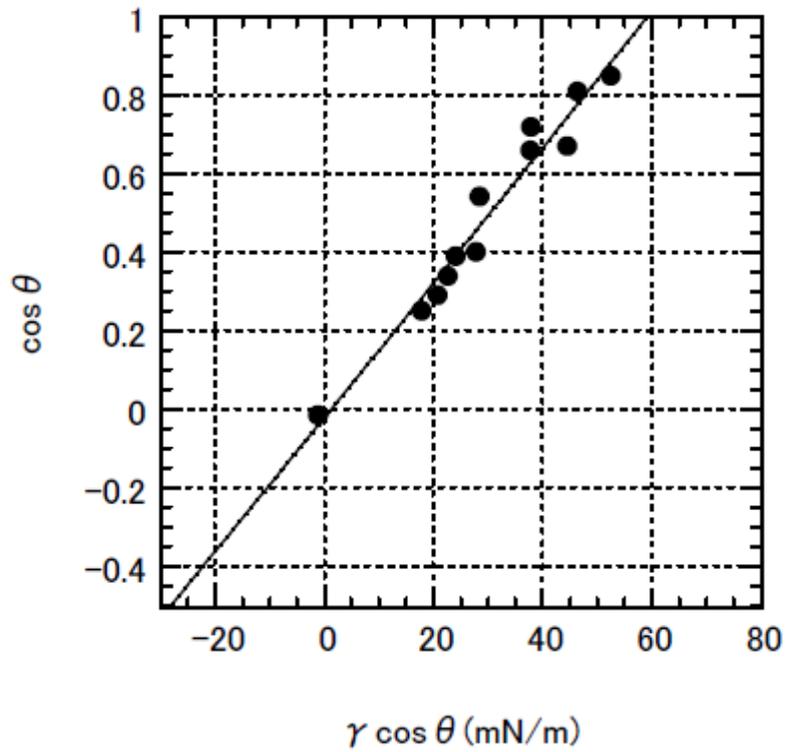


Fig.4-035 Neumann Plot of Beitsuga using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 2.6665 \times 10^{-6}x^2 + 0.0171x - 0.022359$$

$$R = 0.97969$$

Critical Wetting Tension (βc)

: 59 (mN/m)

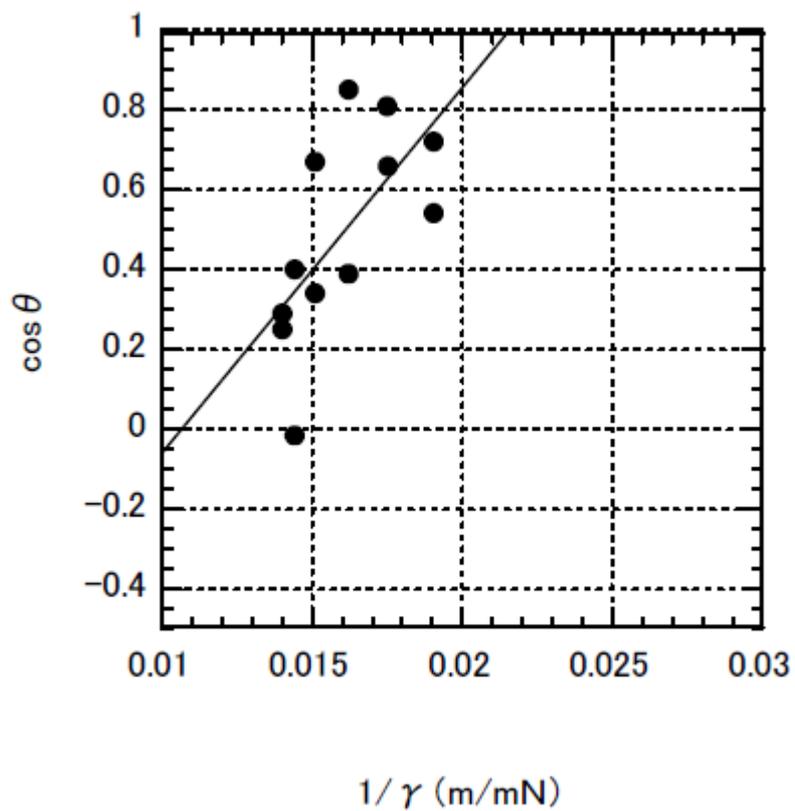


Fig.4-036 Lucassen-Reynders Plot of Beitsuga using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 91.381x - 0.97343 \quad R = 0.65033$$

$$R = 0.65033$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:46 (mN/m)

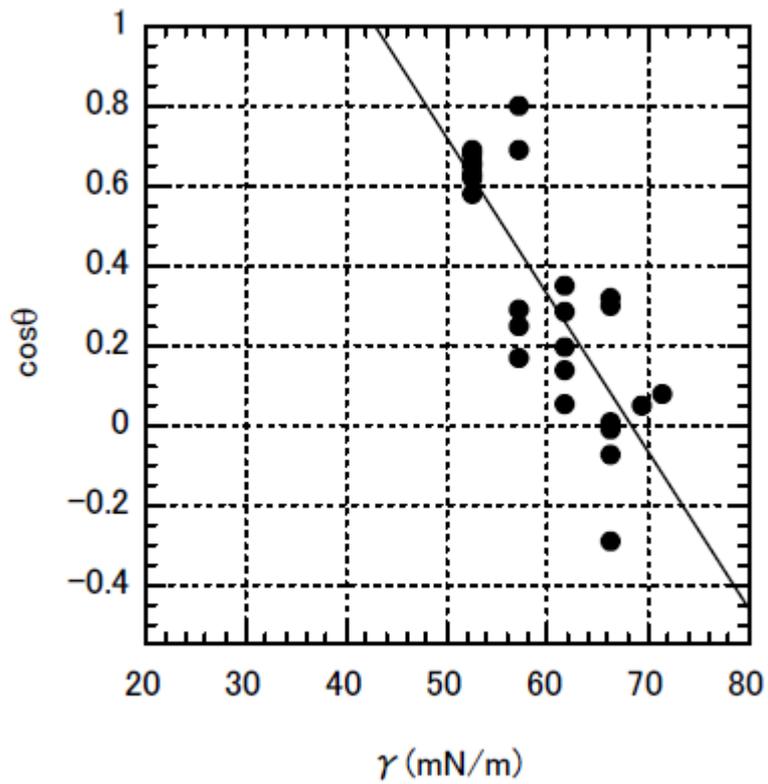


Fig.4-037 Zisman Plot of Sugi using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.039244x + 2.6811$$

$$R = 0.80911$$

Critical Surface Tension (γ_c): 43 (mN/m)

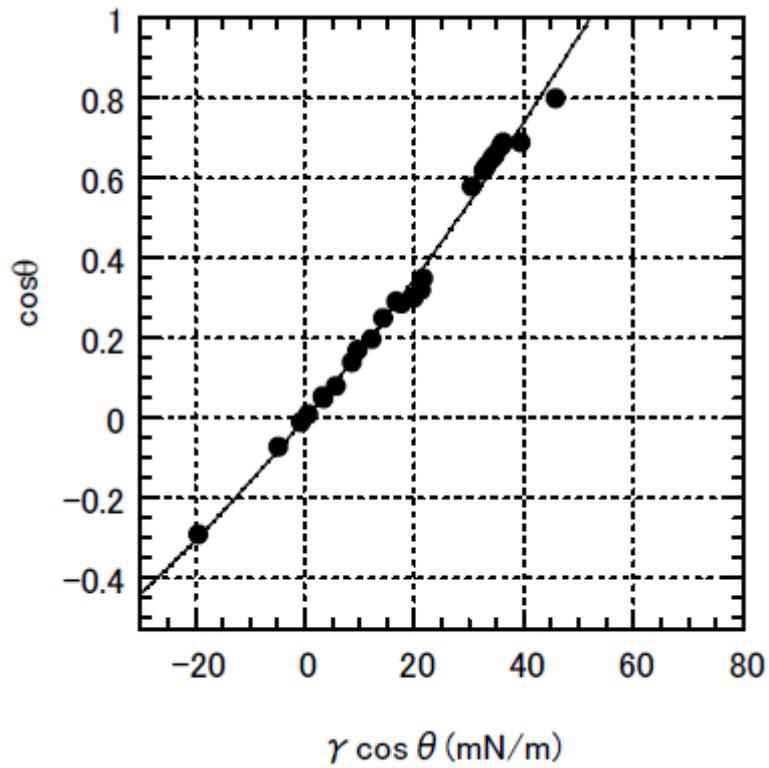


Fig.4-038 Neumann Plot of Sugi
using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 5.6894 \times 10^{-5}x^2 + 0.016317x - 0.0034206$$

$$R = 0.99593$$

Critical Wetting Tension (βc)
:52 (mN/m)

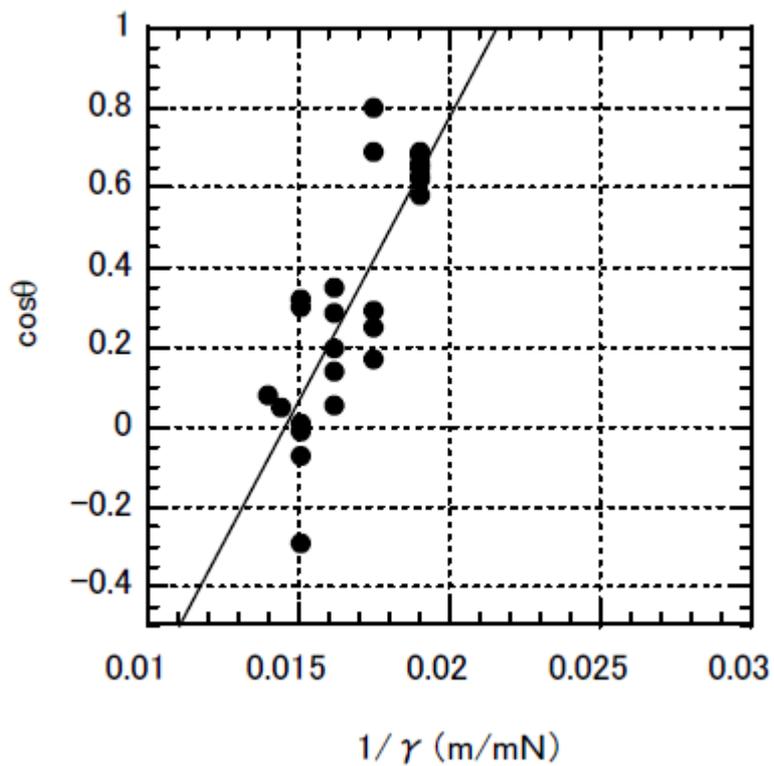


Fig.4-039 Lucassen-Reynders Plot of Sugi using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 142.2x - 2.0672$$

$$R = 0.81856$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:46 (mN/m)

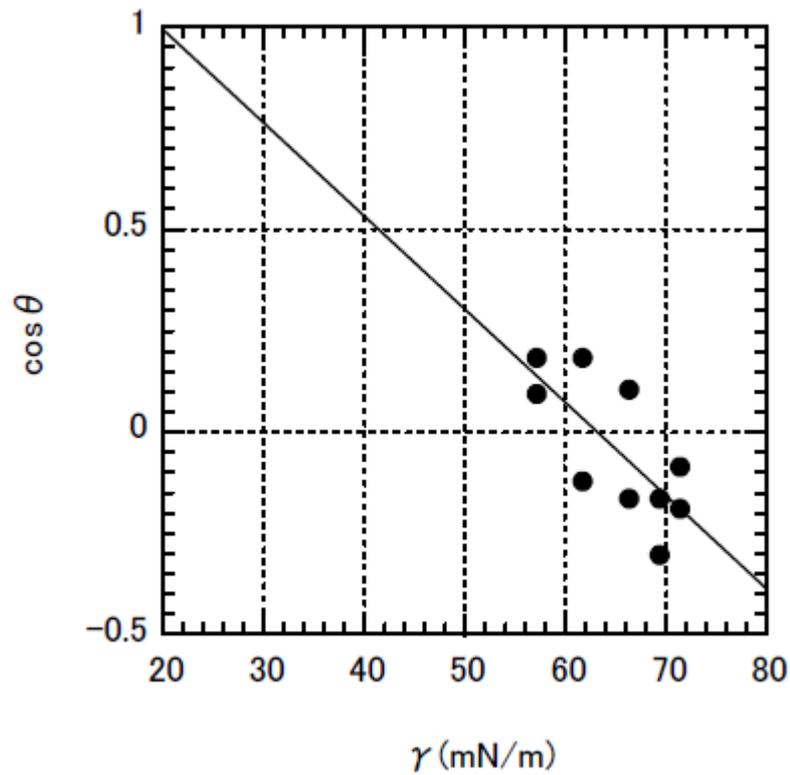


Fig.4-040 Zisman Plot of Karamatsu using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.022975x + 1.4518$$

$$R = 0.7253$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:20 (mN/m)

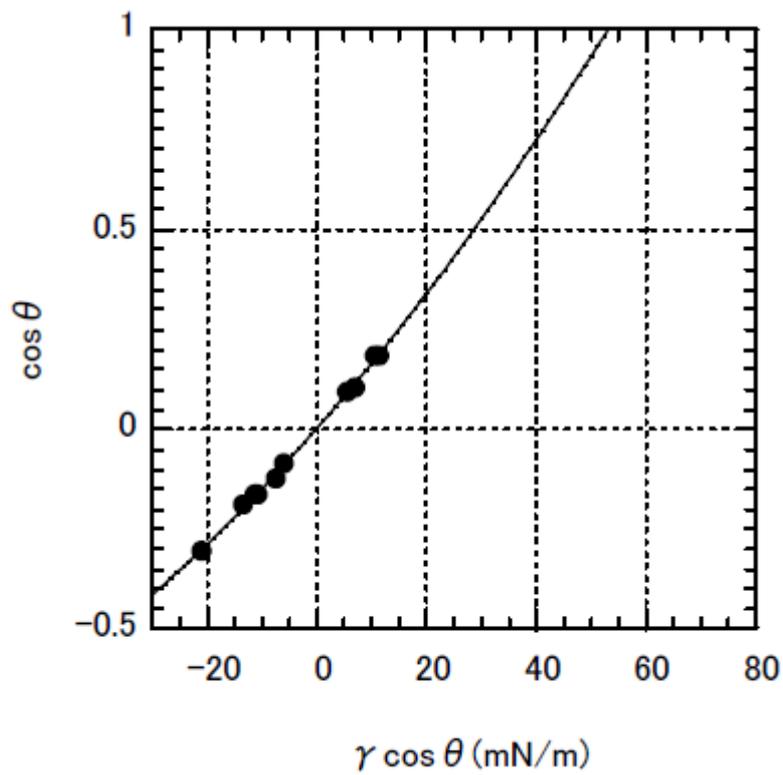


Fig.4-041 Neumann Plot of Karamatsu using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 5.9066 \times 10^{-5}x^2 + 0.015669x + 0.0030967$$

$$R = 0.9991$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 53 (mN/m)

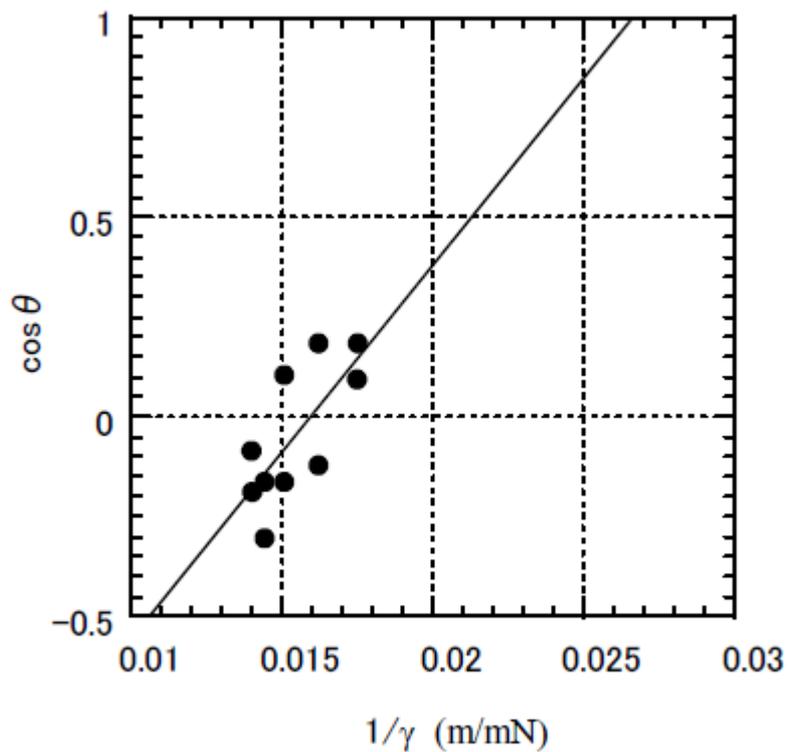


Fig.4-042 Lucassen-Reynders Plot of Karamatsu using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 93.685x - 1.4925$$

$$R = 0.72513$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 38 (mN/m)

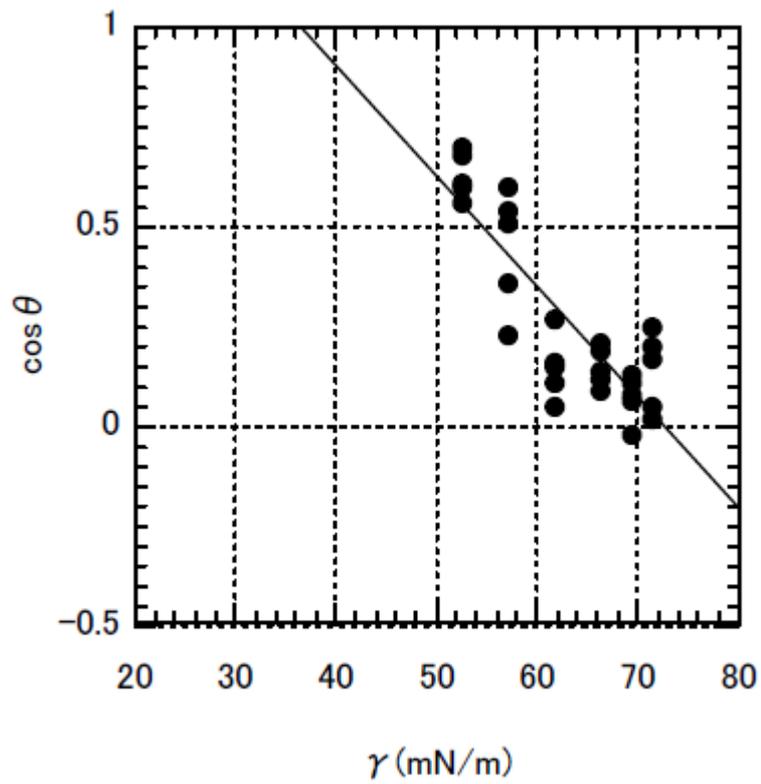


Fig.4-043 Zisman Plot of Makamba using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.027692x + 2.0116$$

$$R = 0.84853$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 37 (mN/m)

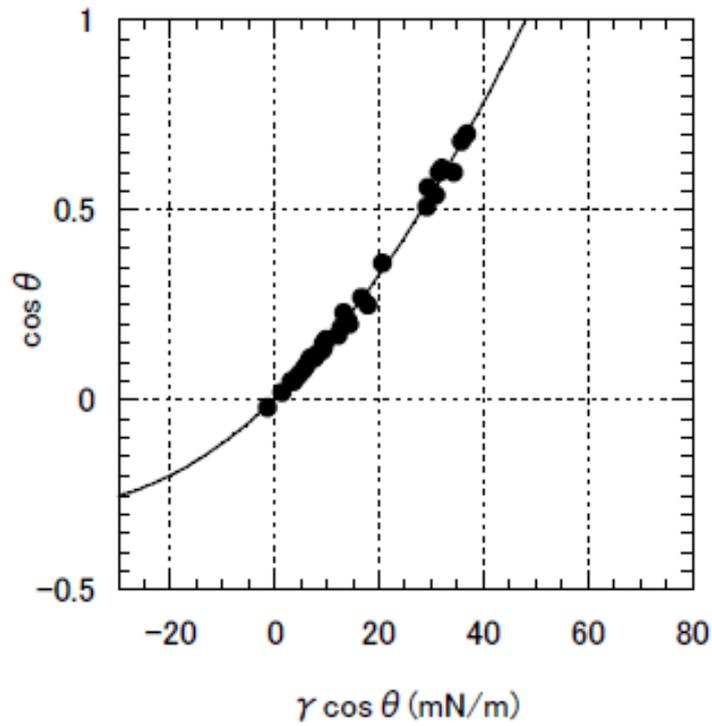


Fig.4-044 Neumann Plot of Makamba using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 0.00015693x^2 + 0.013211x + 0.0027031$$

$$R = 0.9971$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 48 (mN/m)

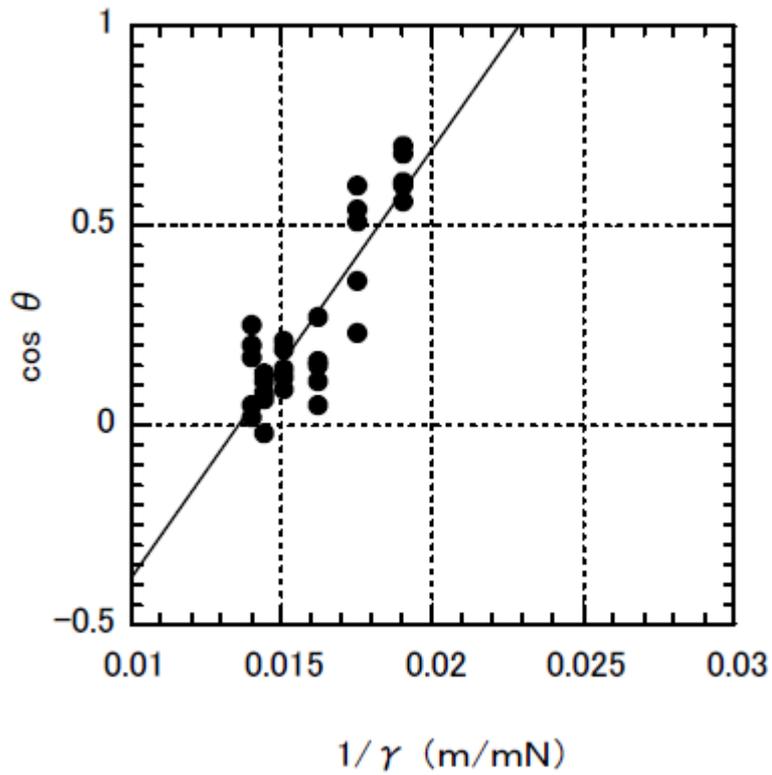


Fig.4-045 Lucassen-Reynders Plot of Makamba using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 107.41x - 1.458$$

$$R = 0.87263$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:44 (mN/m)

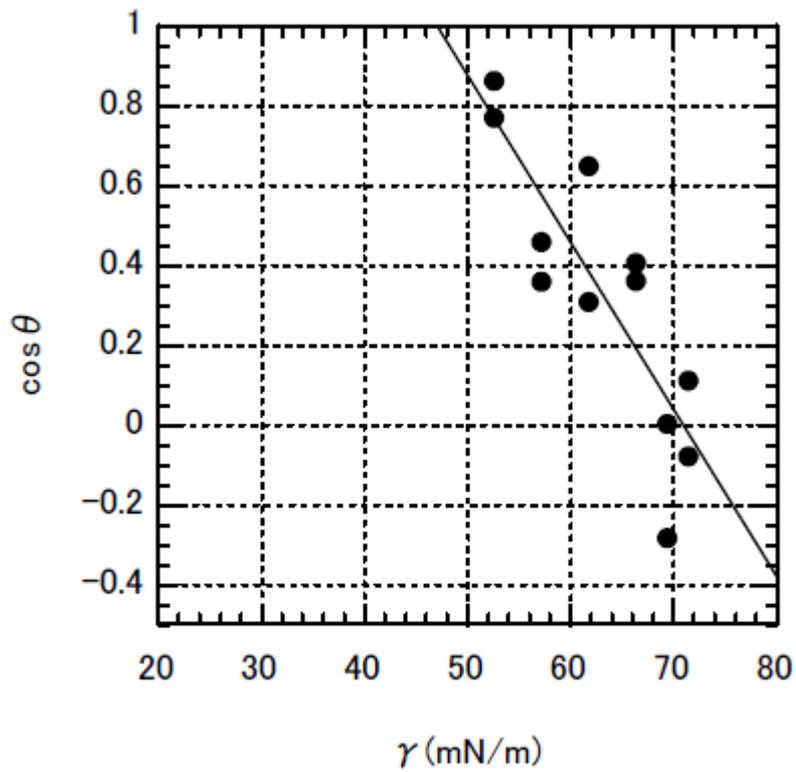


Fig.4-046 Zisman Plot of Mizuki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.04181x + 2.966$$

$$R = 0.84824$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 47 (mN/m)

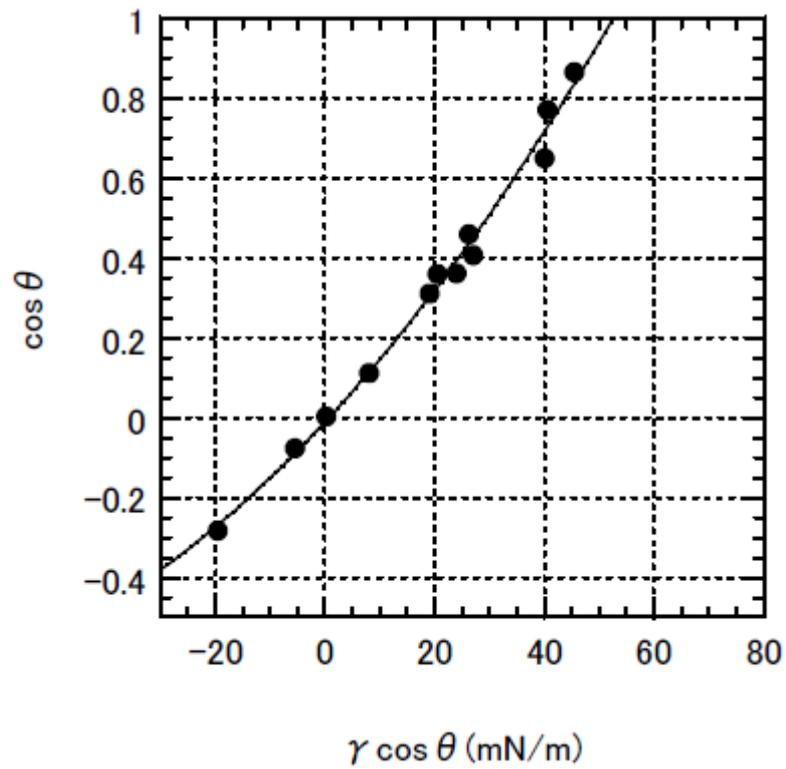


Fig.4-047 Neumann Plot of Mizuki
using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 8.3668 \times 10^{-5}x^2 + 0.014826x - 0.010855$$

$$R = 0.99527$$

Critical Wetting Tension (βc)
:52 (mN/m)

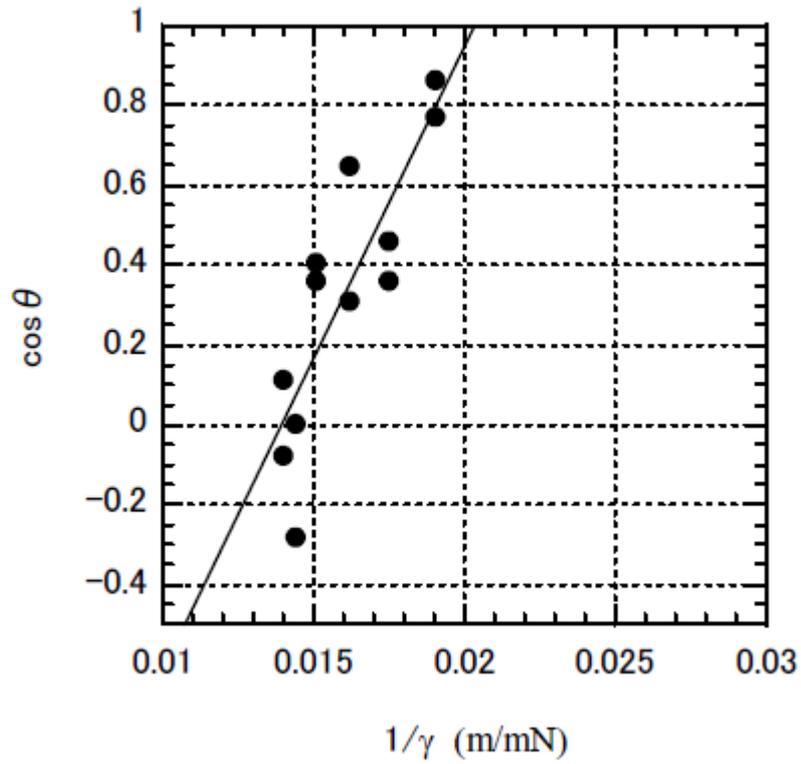


Fig.4-048 Lucassen-Reynders Plot of Mizuki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 156.48x - 2.1813$$

$$R = 0.84181$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:49 (mN/m)

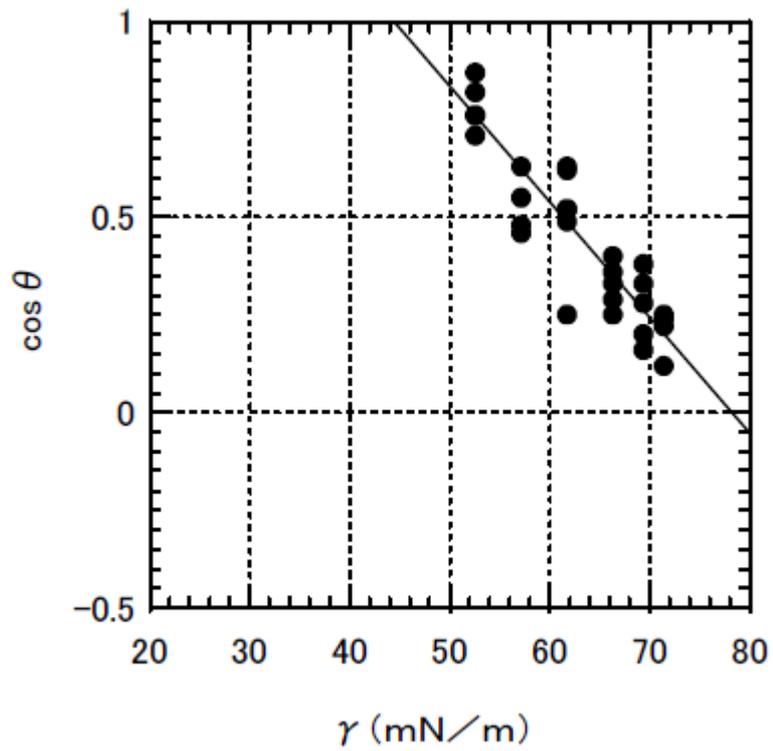


Fig.4-049 Zisman Plot of Yamazakura
using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.029587x + 2.3122$$

$$R = 0.91456$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 44 (mN/m)

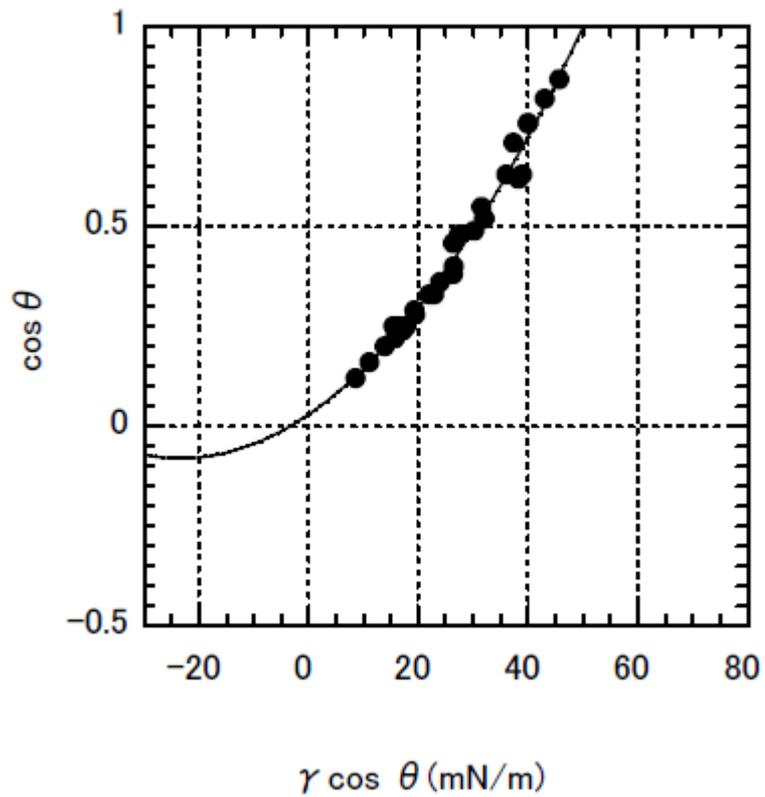


Fig.4-050 Neumann Plot of Yamazakura
using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 0.00020015x^2 + 0.0093872x + 0.029164$$

$$R = 0.99231$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 50 (mN/m)

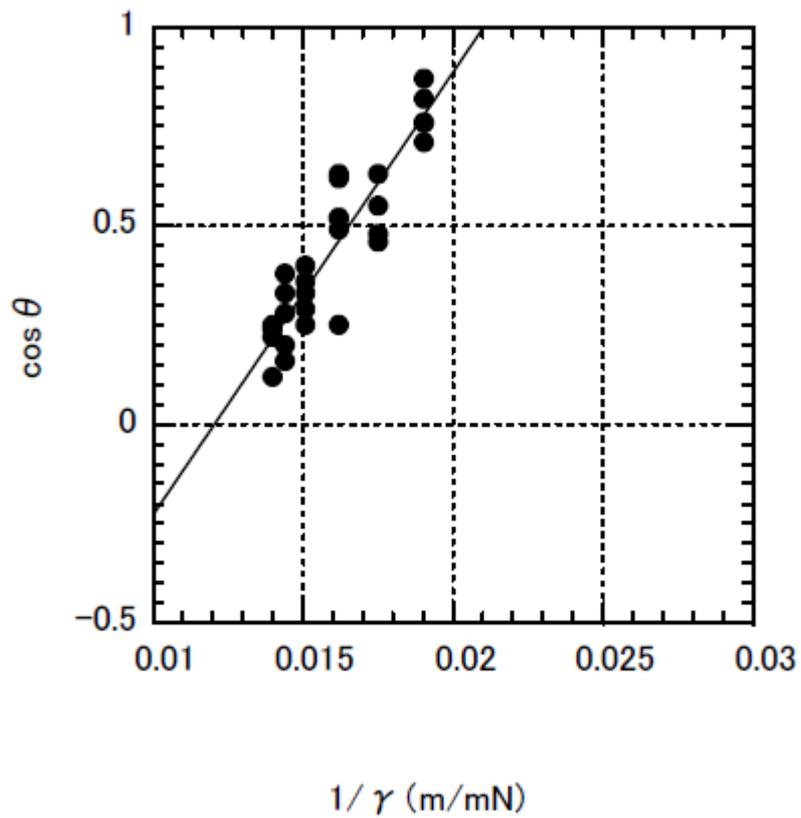


Fig.4-051 Lucassen-Reynders Plot of Yamazakura using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 111.36x - 1.3407$$

$$R = 0.919$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:48 (mN/m)

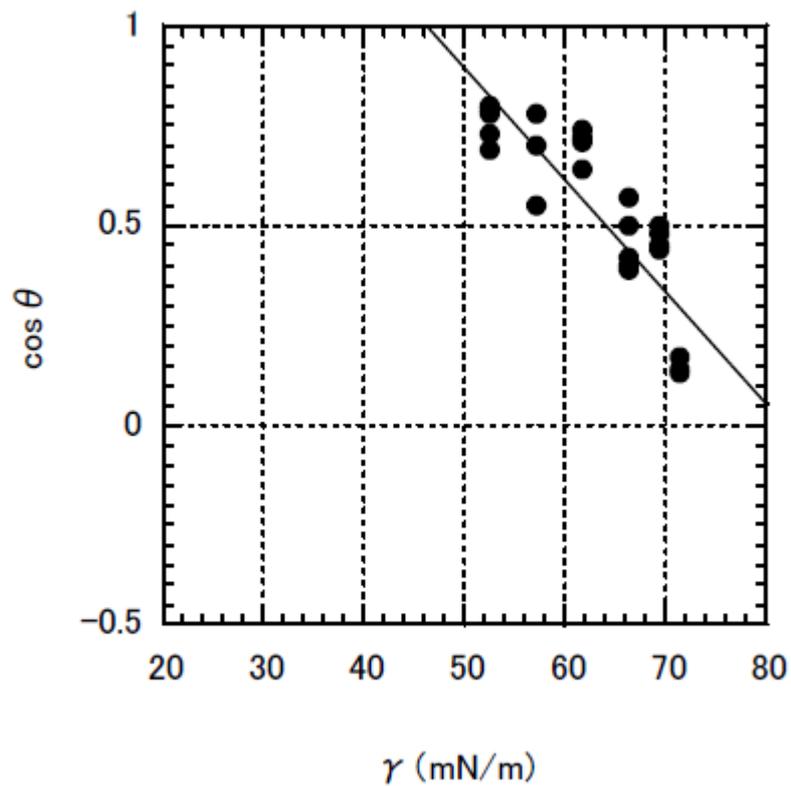


Fig.4-052 Zisman Plot of Shirakamba using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.028044x + 2.296$$

$$R = 0.86171$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 46 (mN/m)

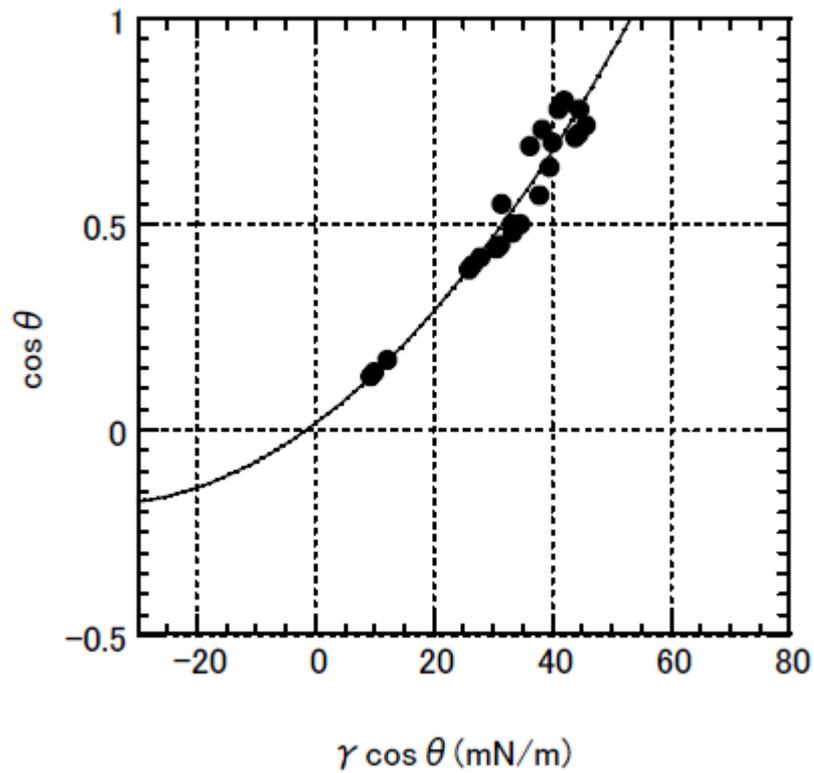


Fig.4-053 Neumann Plot of Shirakamba using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 0.00014579x^2 + 0.010714x + 0.015465$$

$$R = 0.97447$$

Critical Wetting Tension (βc)

: 53 (mN/m)

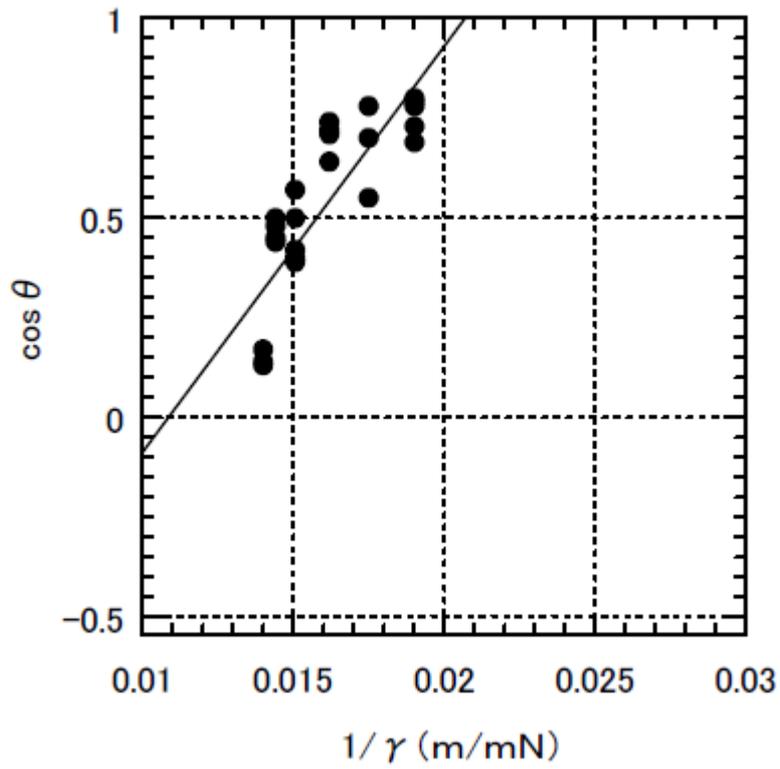


Fig.4-054 Lucassen-Reynders Plot of Shirakamba using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 101.53x - 1.1032$$

$$R = 0.83189$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:48 (mN/m)

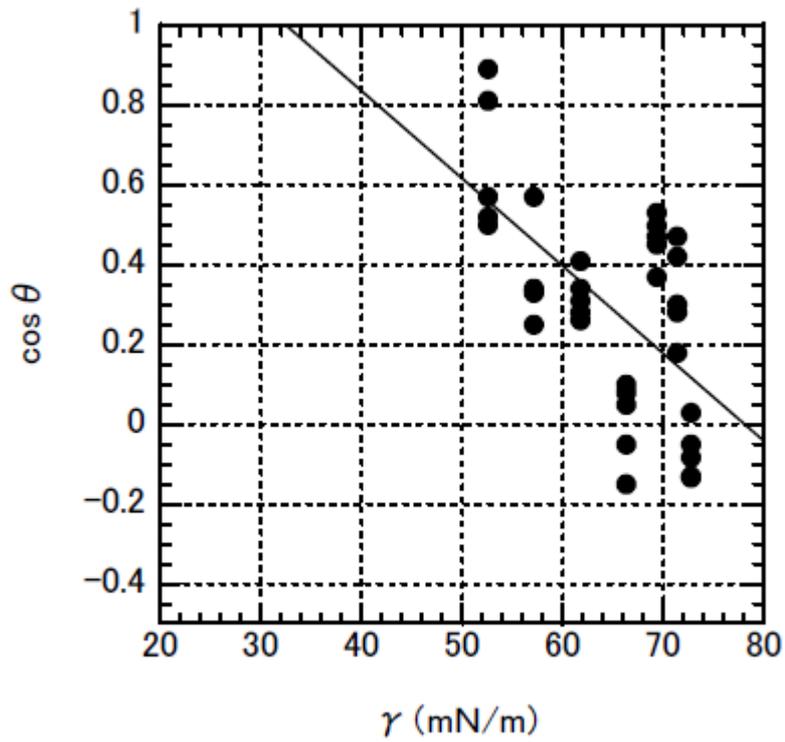


Fig.4-055 Zisman Plot of Hannoki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.021867x + 1.7089$$

$$R = 0.59689$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 32 (mN/m)

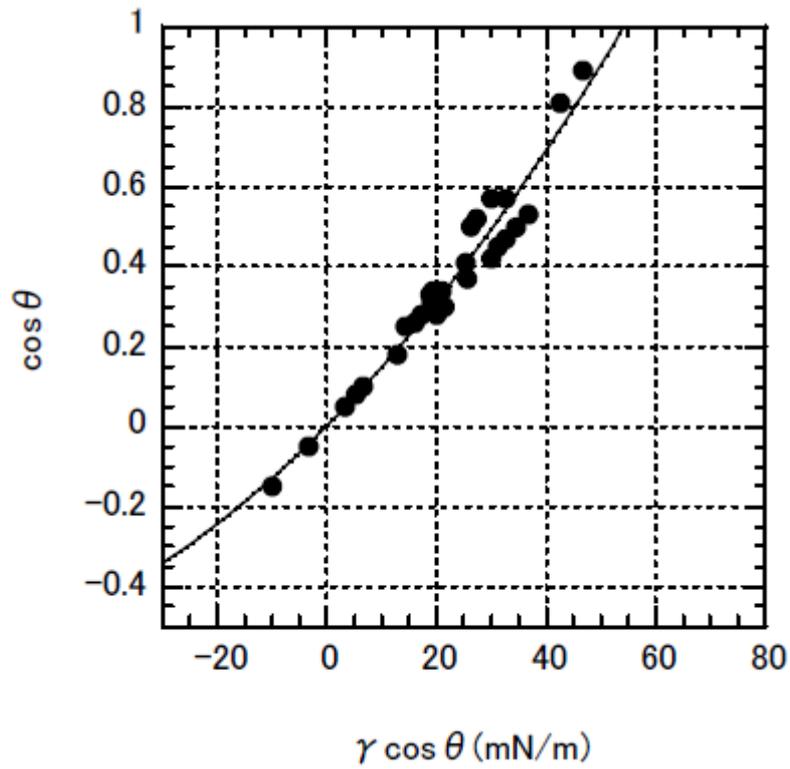


Fig.4-056 Neumann Plot of Hannoki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 8.316 \times 10^{-5}x^2 + 0.013927x + 0.00093742$$

$$R = 0.97655$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 54 (mN/m)

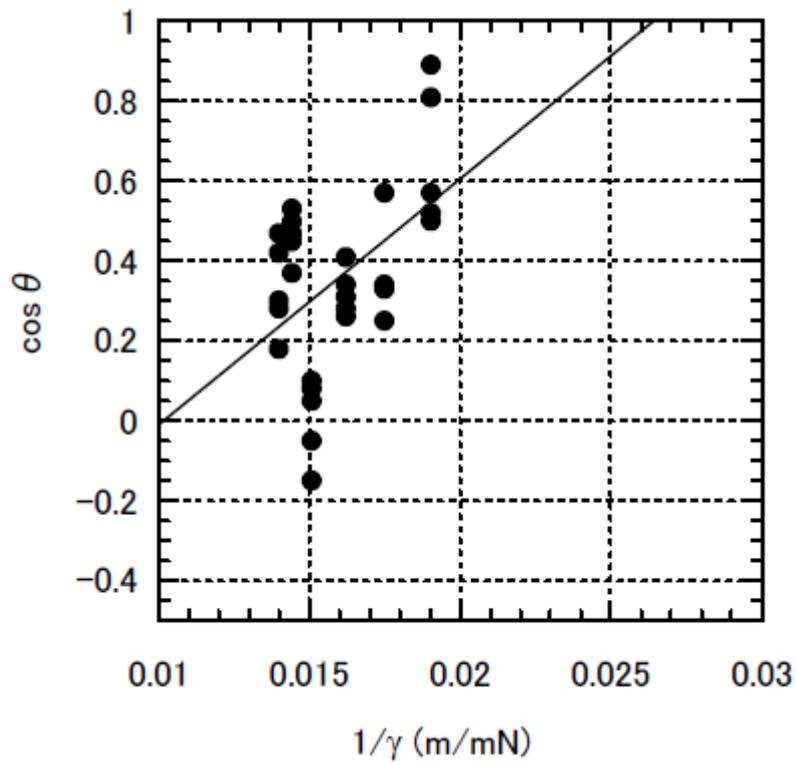


Fig.4-057 Lucassen-Reynders Plot of Hannoki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 61.564x - 0.62635$$

R = 0.49035 Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 38 (mN/m)

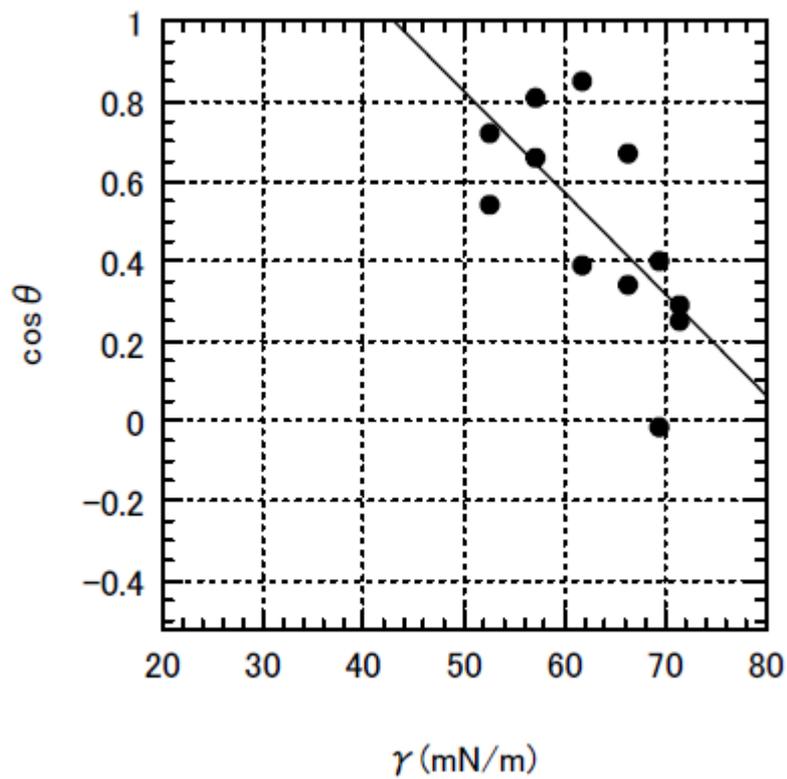


Fig.4-058 Zisman Plot of Hoonoki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = -0.025338x + 2.0906$$

$$R = 0.68004$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 43 (mN/m)

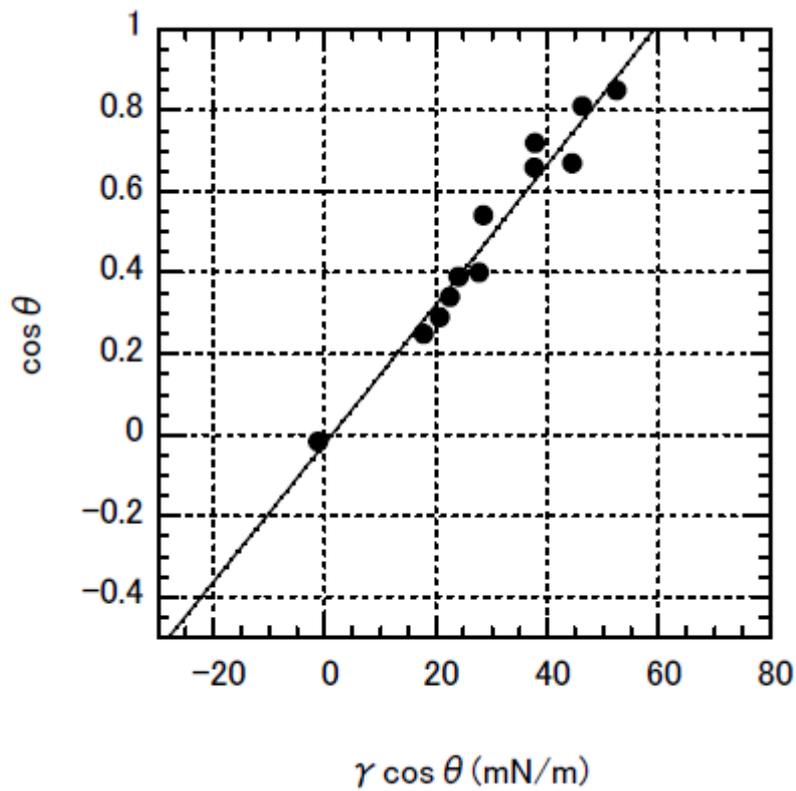


Fig.4-059 Neumann Plot of Hoonoki using Acrylamide aq.soln.

$$Y = 2.6665 \times 10^{-6}x^2 + 0.0171x - 0.022359$$

$$R = 0.97969$$

Critical Wetting Tension (βc)

:59 (mN/m)

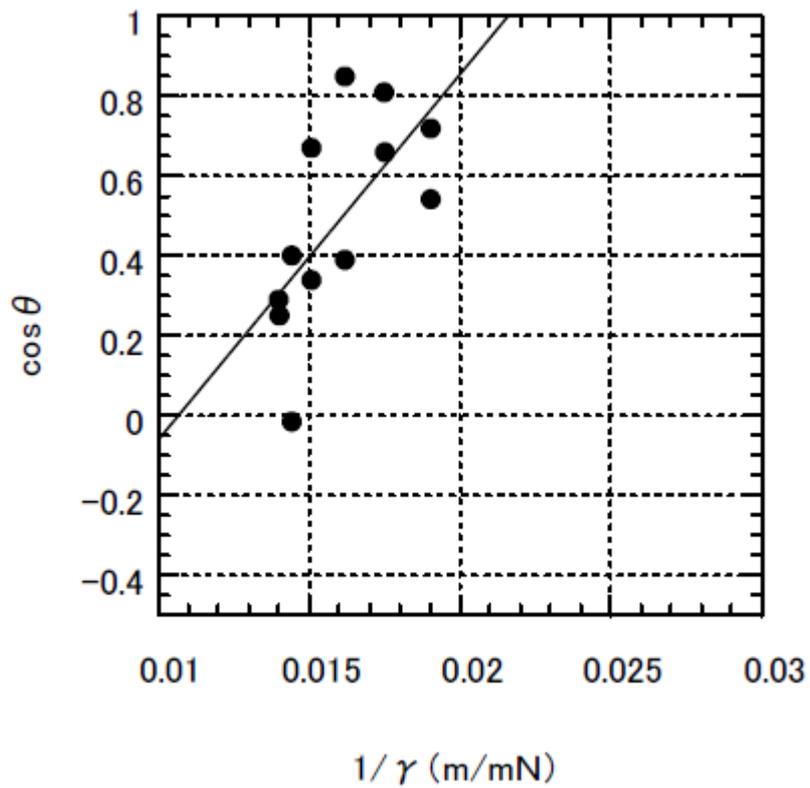


Fig.4-060 Lucassen-Reynders Plot of Hoonoki using Acrylamide.aq.soln.

$$Y = 91.381x - 0.97343$$

$$R = 0.65033$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:46 (mN/m)

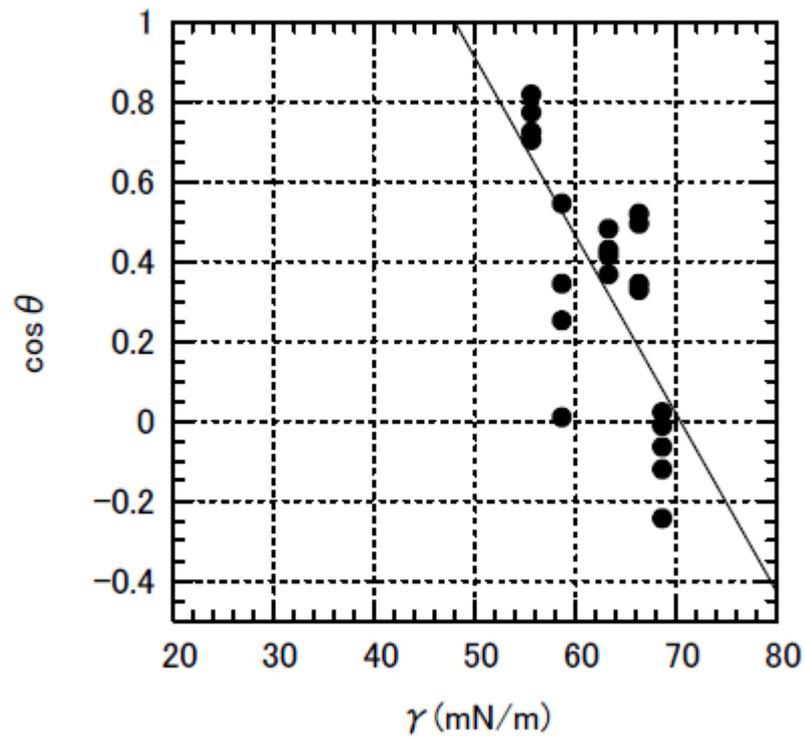


Fig.4-061 Zisman Plot of Beimatsu using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.044471x + 3.1314$$

$$R = 0.72088$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 48 (mN /m)

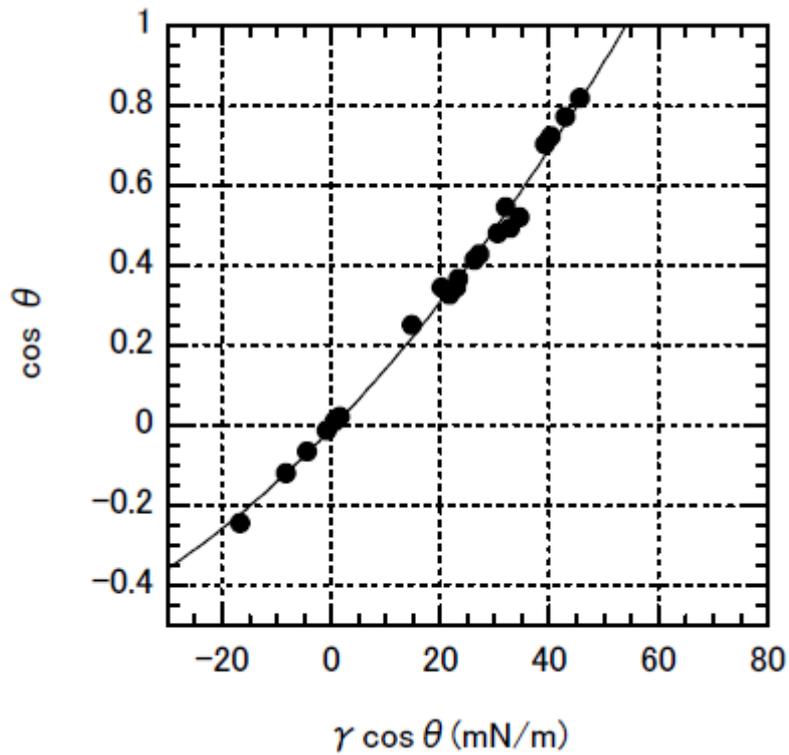


Fig.4-062 Neumann Plot of Beimatsu using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 8.3075 \times 10^{-5}x^2 + 0.014192x - 0.0083495$$

$$R = 0.99355$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 53 (mN/m)

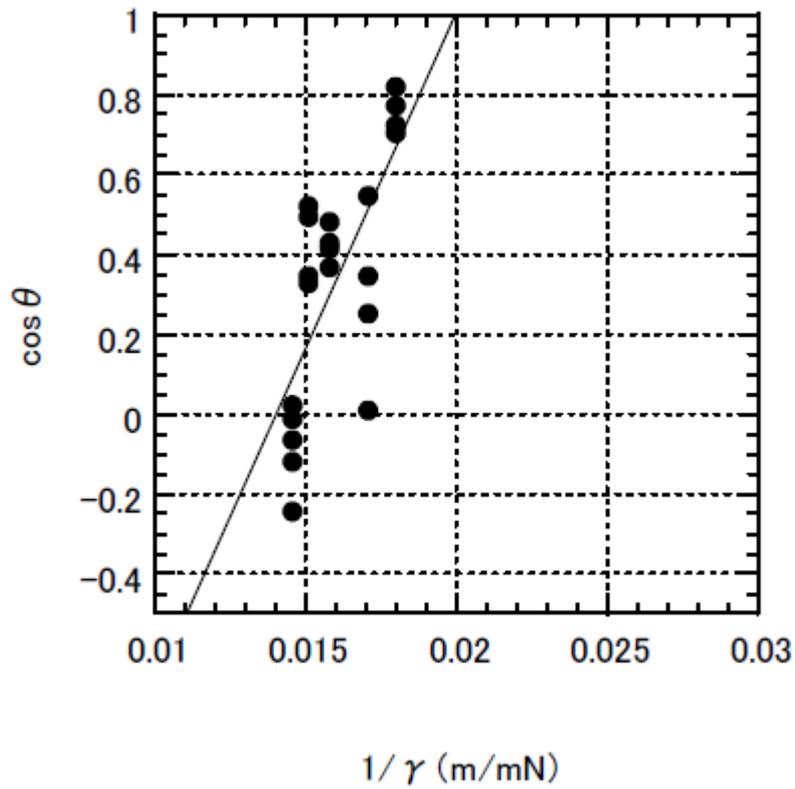


Fig.4-063 Lucassen-Reynders Plot of Beimatsu using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 168.65x - 2.3634$$

$$R = 0.71504$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 50 (mN/m)

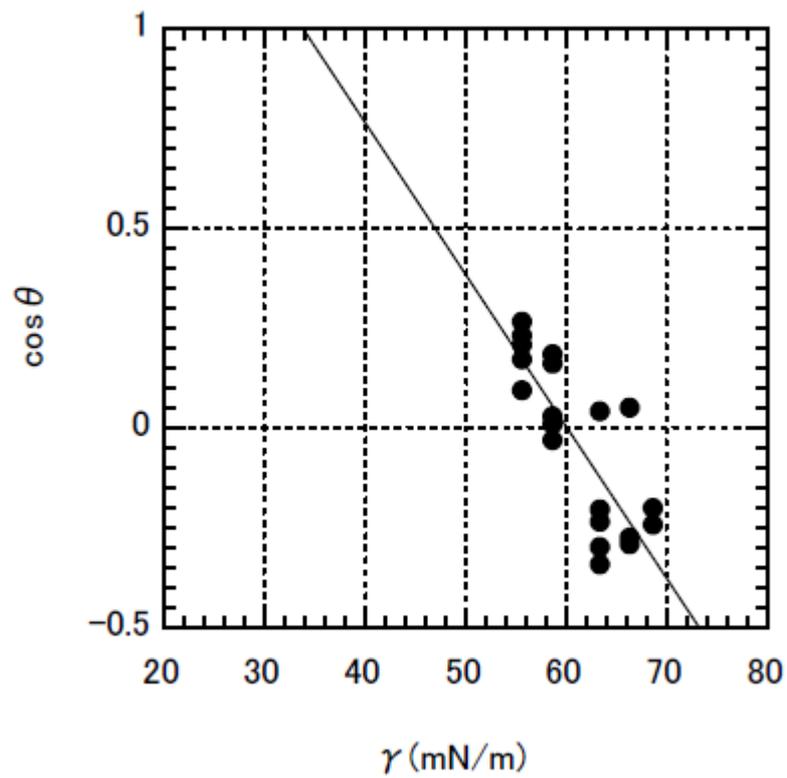


Fig.4-064 Zisman Plot of Beitsuga using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.038066x + 2.2843$$

$$R = 0.80181$$

Critical Surface Tension (γ_c)

: 34 (mN/m)

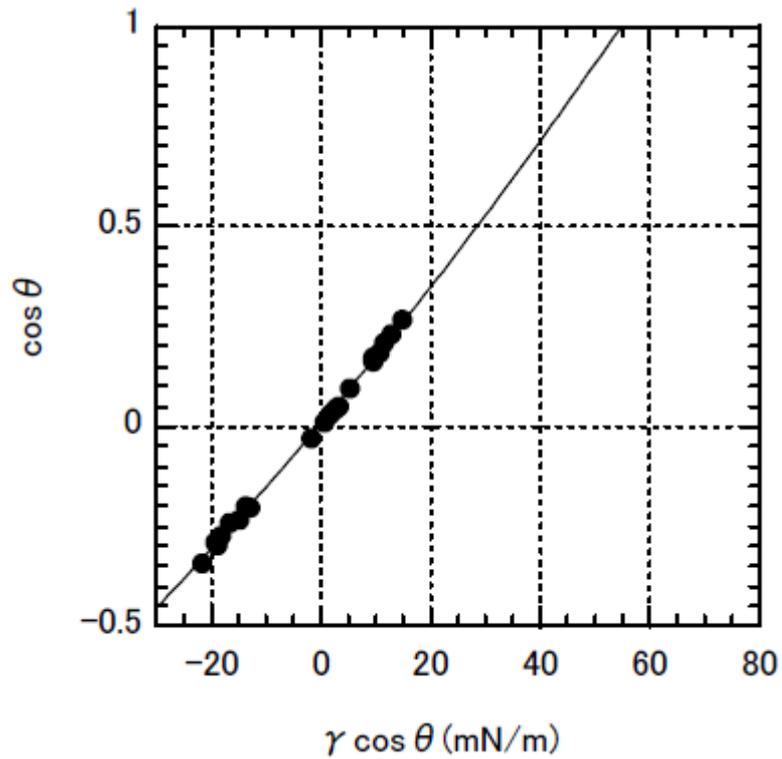


Fig.4-065 Neumann Plot of Beitsuga using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 3.236 \times 10^{-5}x^2 + 0.016361x + 0.0077786$$

$$R = 0.99931$$

Critical Wetting Tension (β_c)
: 55 (mN/m)

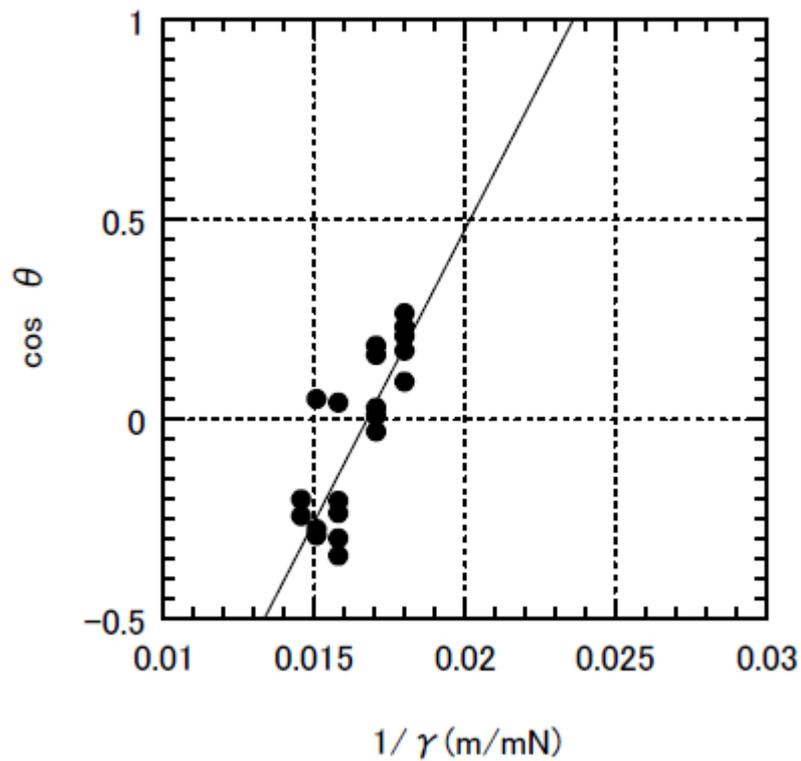


Fig.4-066 Lucassen-Reynders Plot of Beitsuga using Ethylene Glycol.aq.soln.

$$Y = 146.34x - 2.45$$

$$R = 0.8120$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:42 (mN/m)

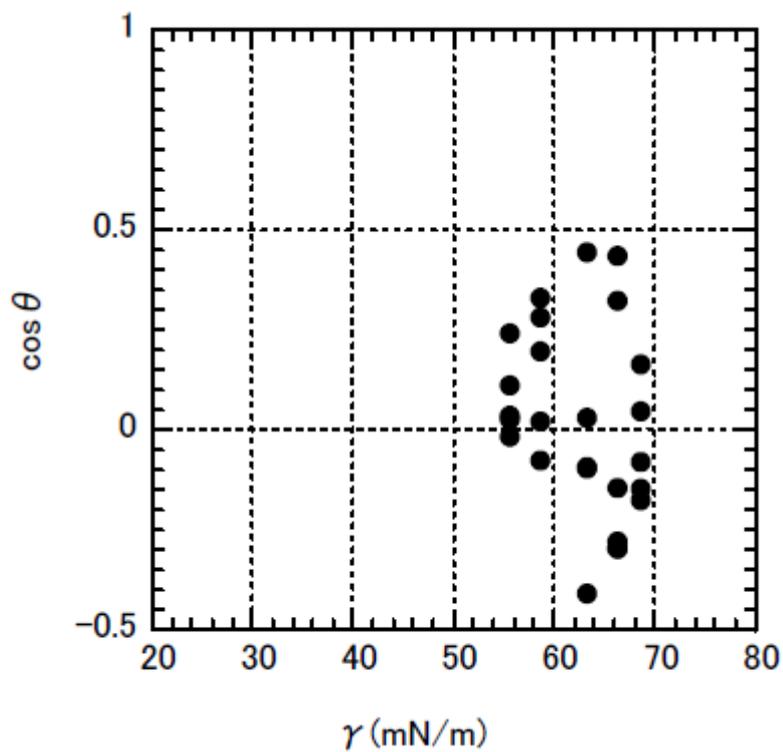


Fig.4-067 Zisman Plot of Sugi using Ethylene Glycol aq.soln

$$Y = -0.01364x + 0.87579$$

$$R = 0.28669$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: (mN/m)

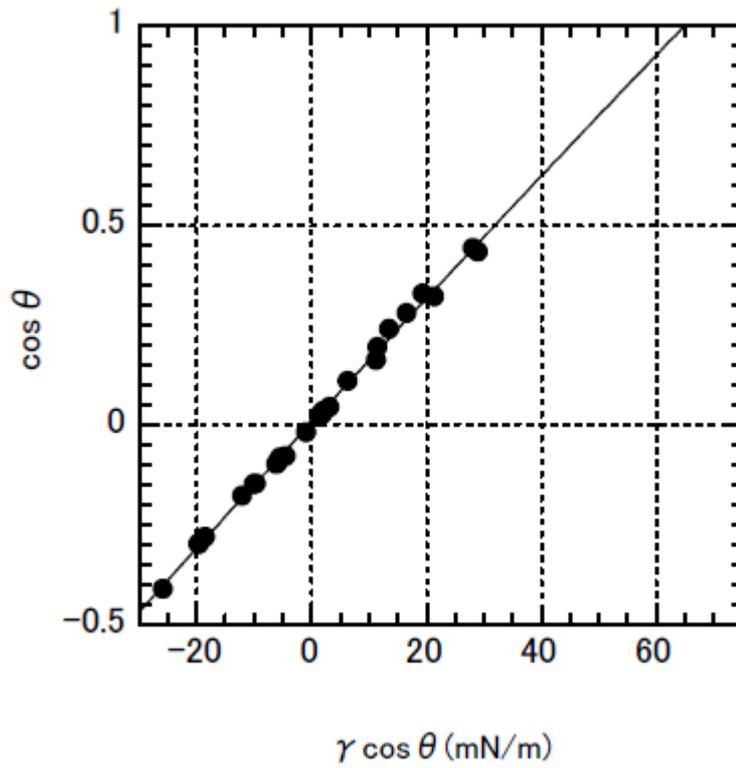


Fig.4-068 Neumann Plot of Sugi using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -5.2292 \times 10^{-6}x^2 + 0.01565x + 0.0063712$$

$$R = 0.99873$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 65 (mN/m)

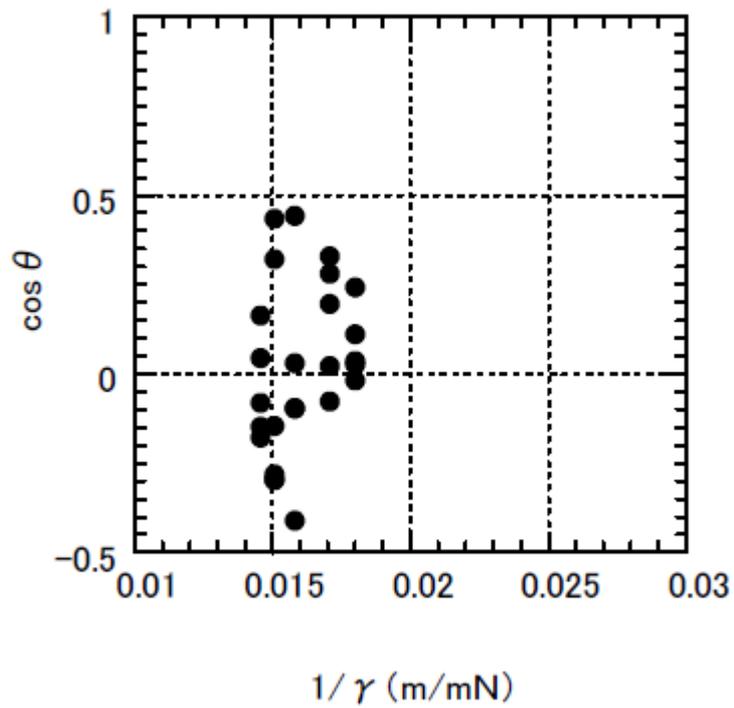


Fig.4-069 Lucassen-Reynders Plot of Sugi using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 51.664x - 0.80828$$

$$R = 0.28514$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 60 (mN/m)

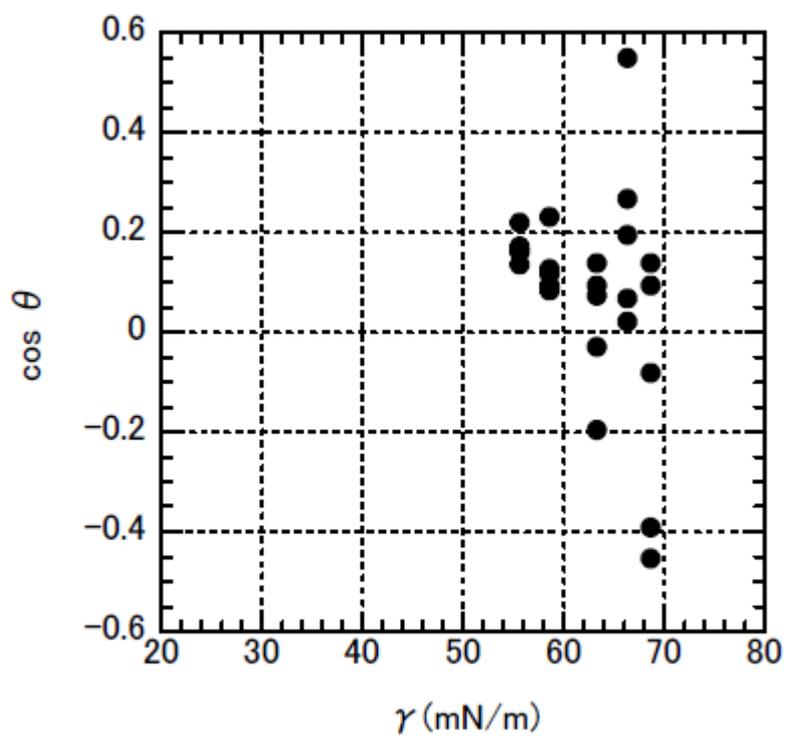


Fig.4-070 Zisman Plot of Karamatsu using Ethylene Glycol aq.soln.

Critical Surface Tension (γ_c)
: (mN/m)

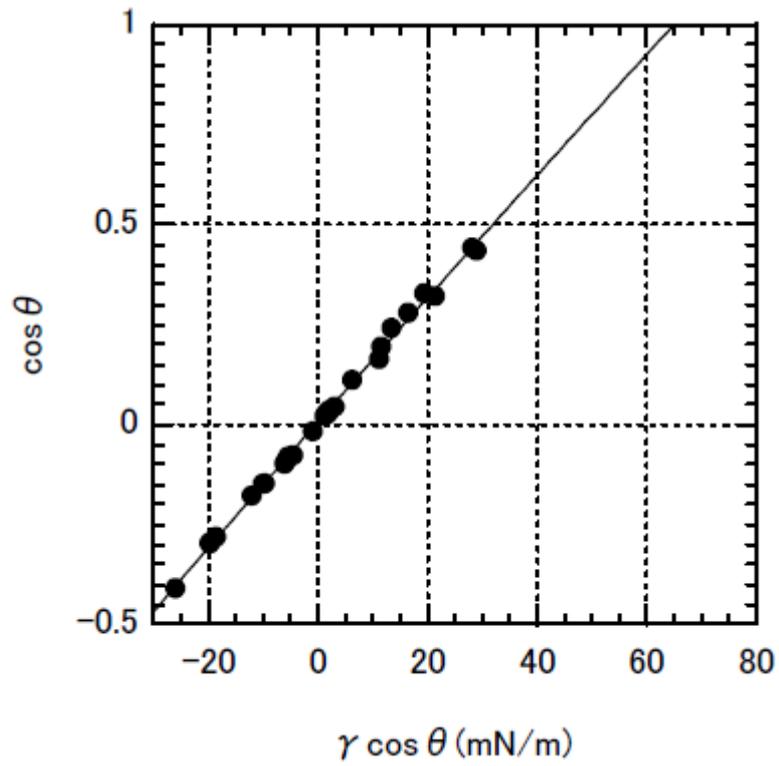


Fig.4-071 Neumann Plot of Karamatsu using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -6.197 \times 10^{-7}x^2 + 0.01512x + 0.0095813$$

$$R = 0.998198$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 65 (mN/m)

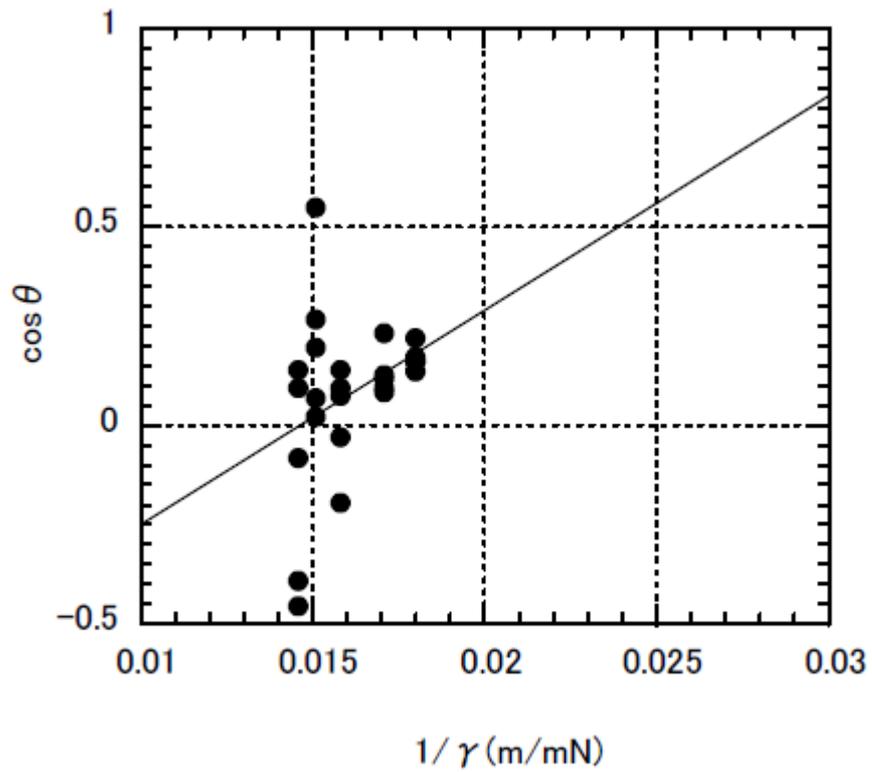


Fig.4-072 Lucassen-Reynders Plot of Karamatsu using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 54.028x - 0.79024$$

$$R = 0.34511$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 30 (mN/m)

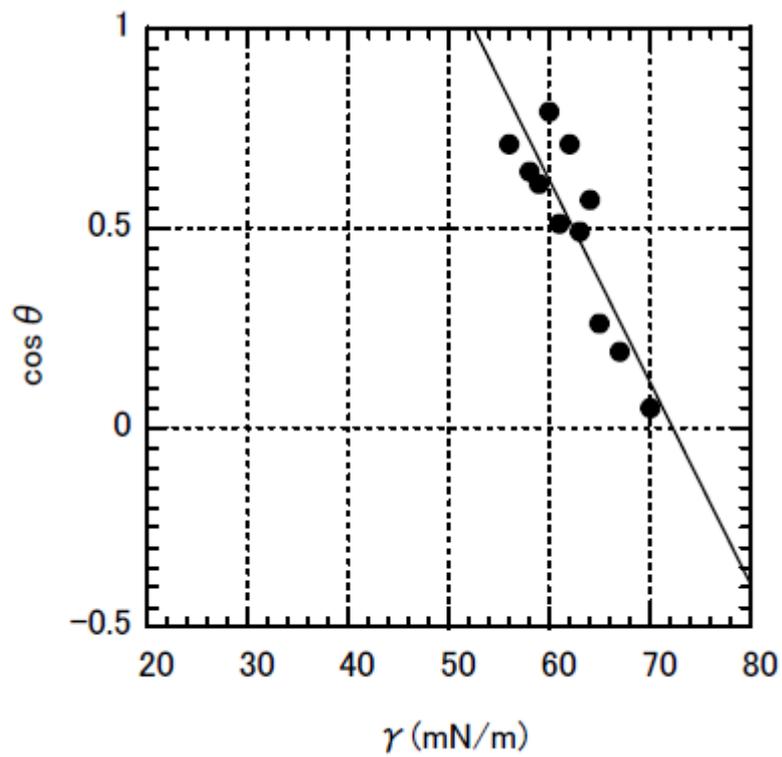


Fig.4-073 Zisman Plot of Makamba using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.05047x + 3.646$$

$$R = 0.8706$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 52 (mN/m)

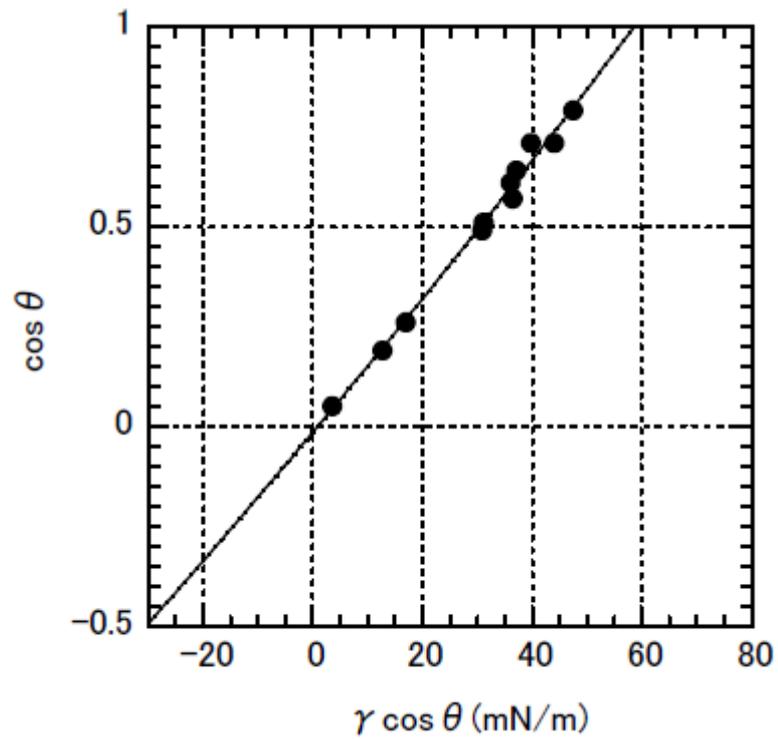


Fig.4-074 Neumann Plot of Makamba using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 1.548 \times 10^{-5}x^2 + 0.0164x - 0.01517$$

$$R = 0.9951$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 58 (mN/m)

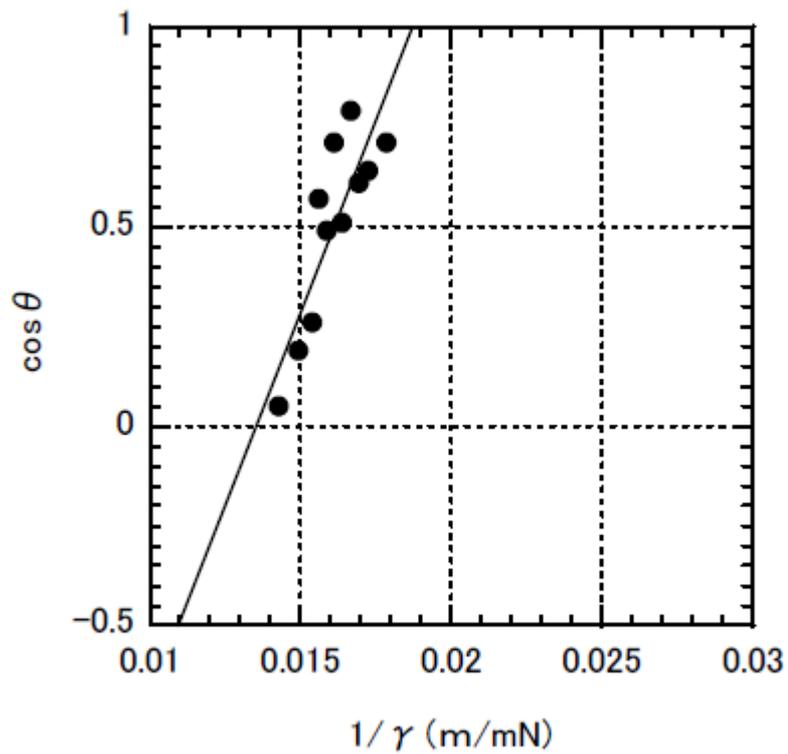


Fig.4-075 Lucassen-Reynders Plot of Makamba using Ethylene Glycol.aq.soln

$$Y = 192.8x - 2.606$$

$$R = 0.8497$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 53 (mN/m)

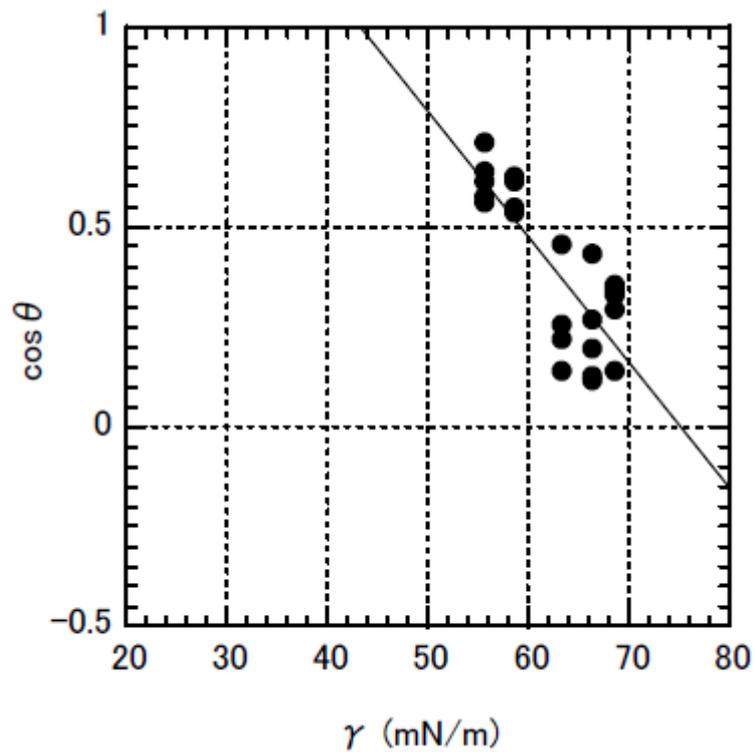


Fig.4-076 Zisman Plot of Mizuki using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.031373x + 2.3556$$

$$R = 0.81082$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 43.2 (mN/m)

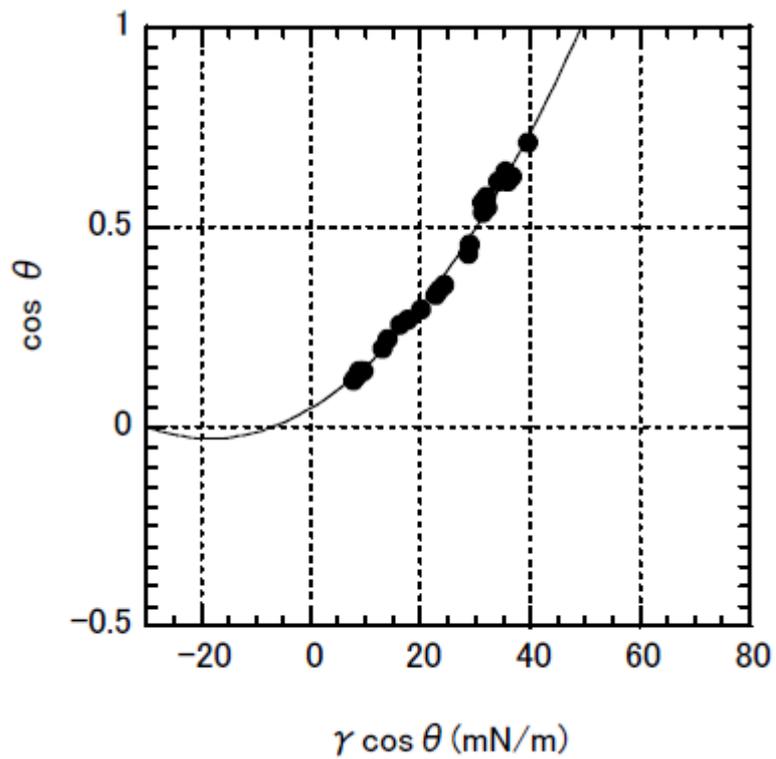


Fig.4-077 Neumann Plot of Mizuki
using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 0.00022426x^2 + 0.0082594x + 0.046209$$

$$R = 0.99480$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 50 (mN/m)

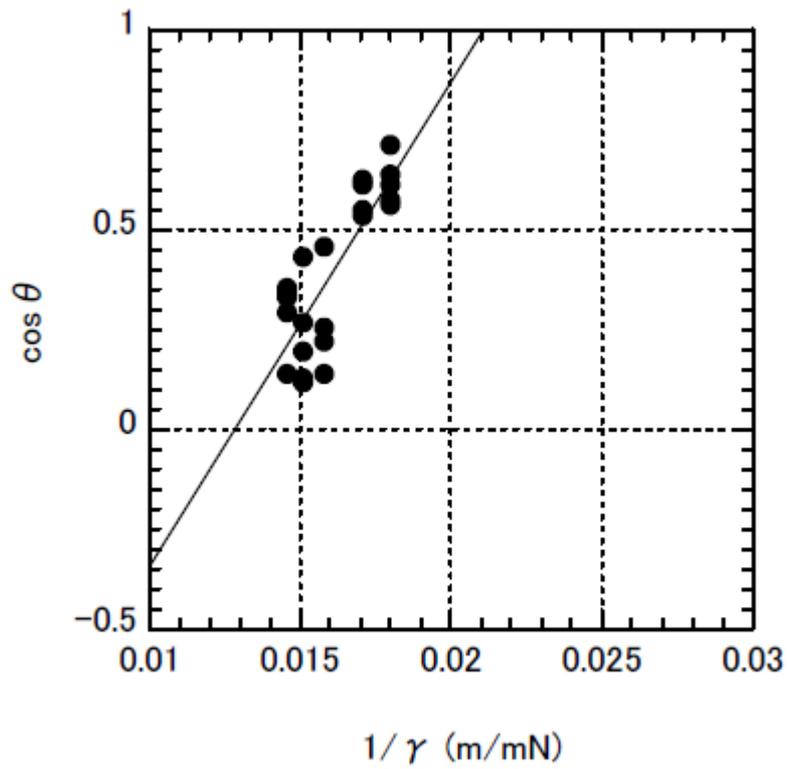


Fig.4-078 Lucassen-Reynders Plot of Mizuki using Ethylene Glycol.aq.soln.

$$Y = 121.22x - 1.5565$$

$$R = 0.82237$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:47 (mN/m)

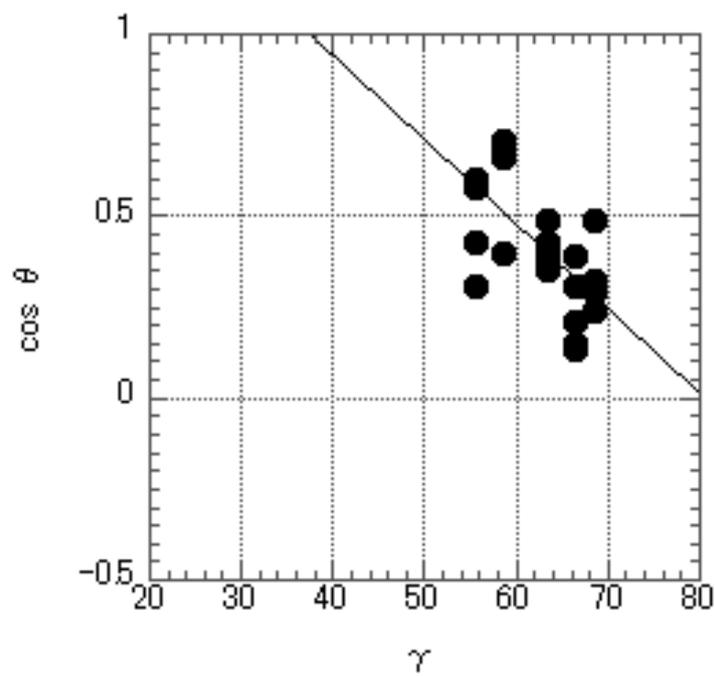


Fig.4-079 Zisman Plot of Yamazakura using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.02307x + 1.86$$

$$R = 0.6553$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 37 (mN/m)

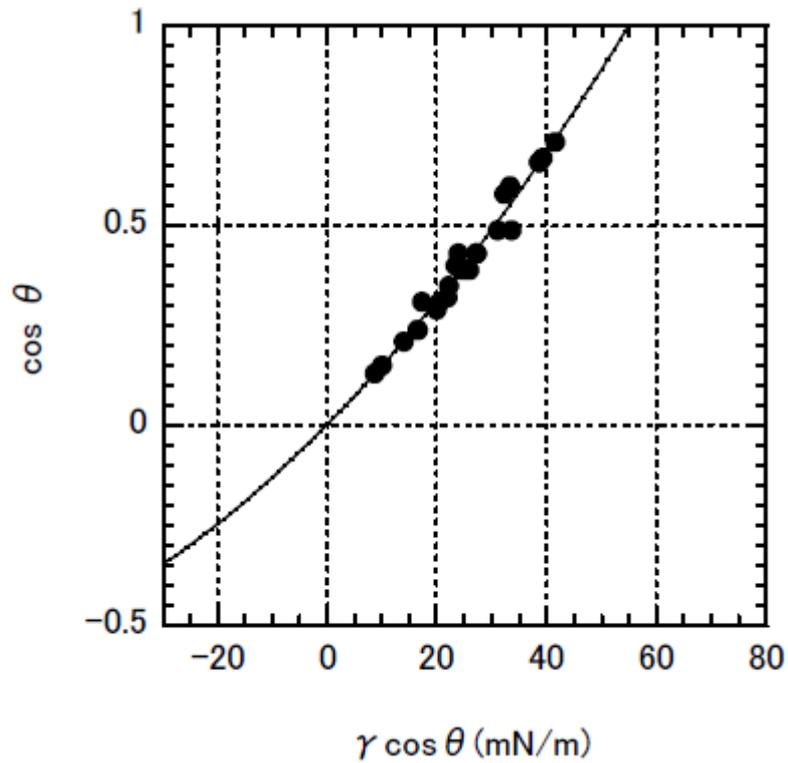


Fig.4-080 Neumann Plot of Yamazakura using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 7.635 \times 10^{-5}x^2 + 0.01396x + 0.002798$$

$$R = 0.9868$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 55 (mN/m)

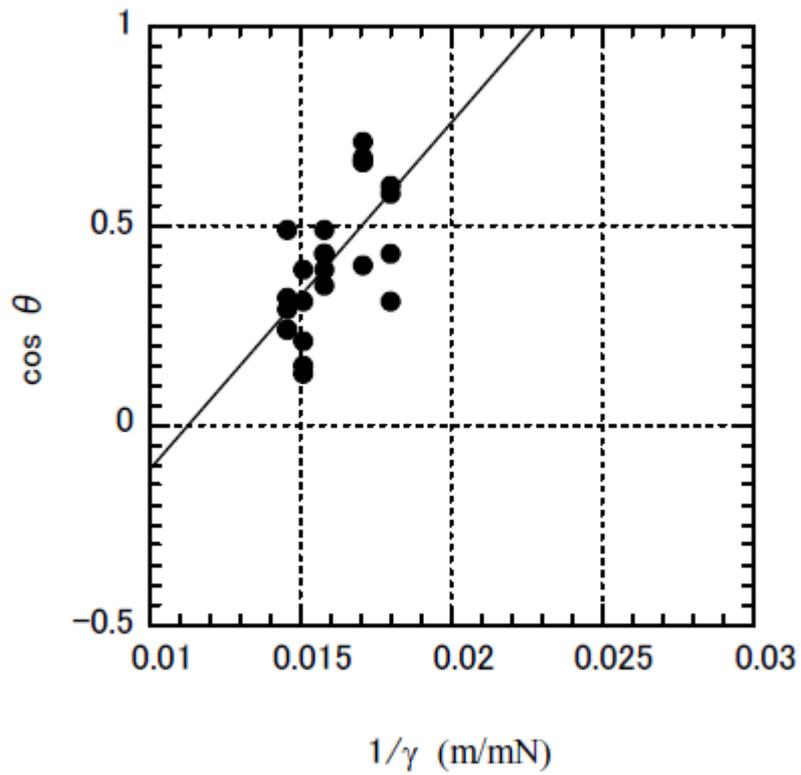


Fig.4-081 Lucassen-Reynders Plot of Yamazakura using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 86.84x - 0.9797$$

$$R = 0.6447$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 44 (mN/m)

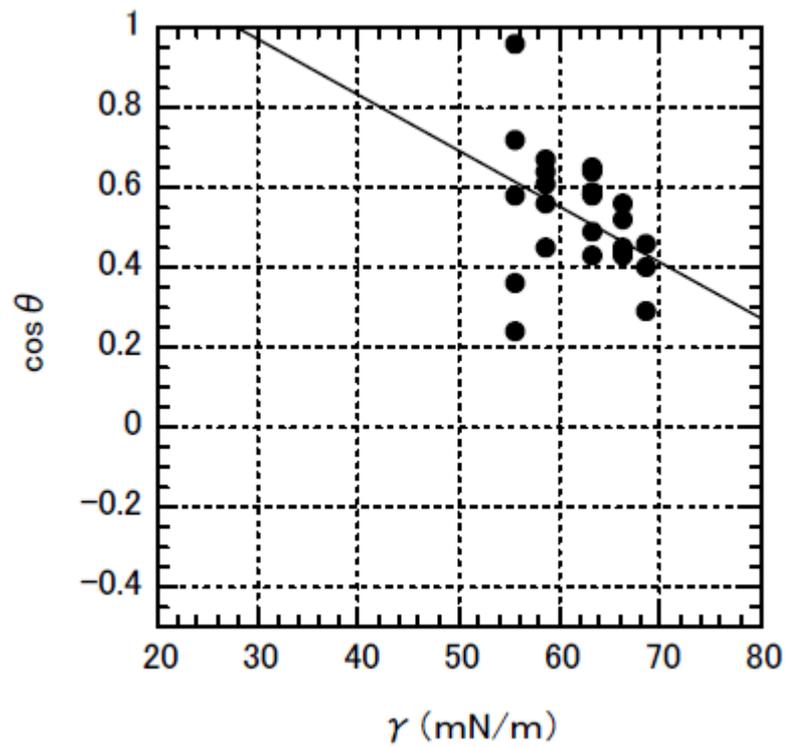


Fig.4-082 Zisman Plot of Shirakamba using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.01401x + 1.393$$

$$R = 0.4244$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 28 (mN/m)

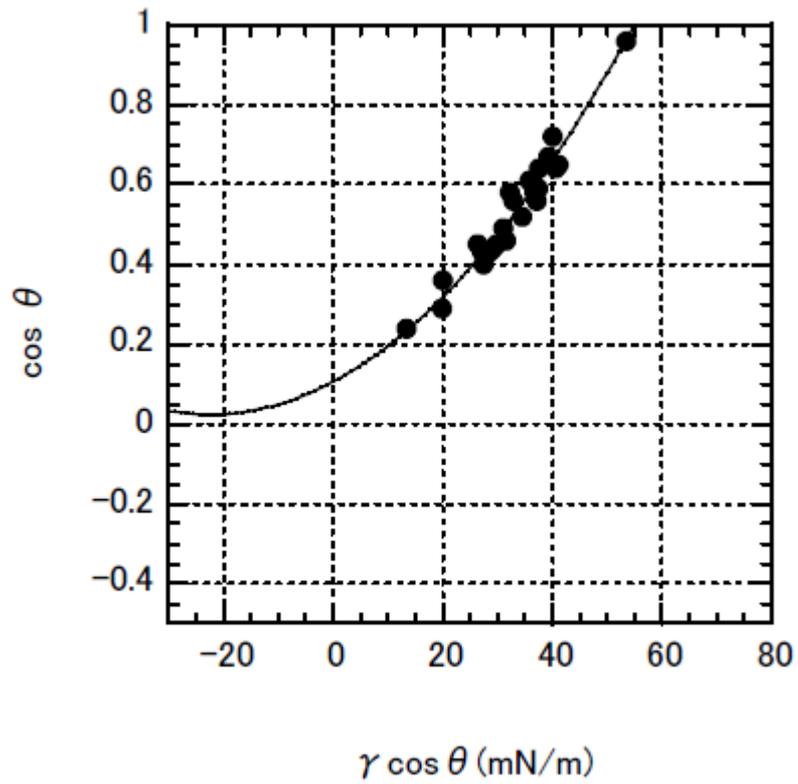


Fig.4-083 Neumann Plot of Shirakamba using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 0.0001634x^2 + 0.007315x + 0.1058$$

$$R = 0.9777$$

Critical Wetting Tension (βc)

: 55 (mN/m)

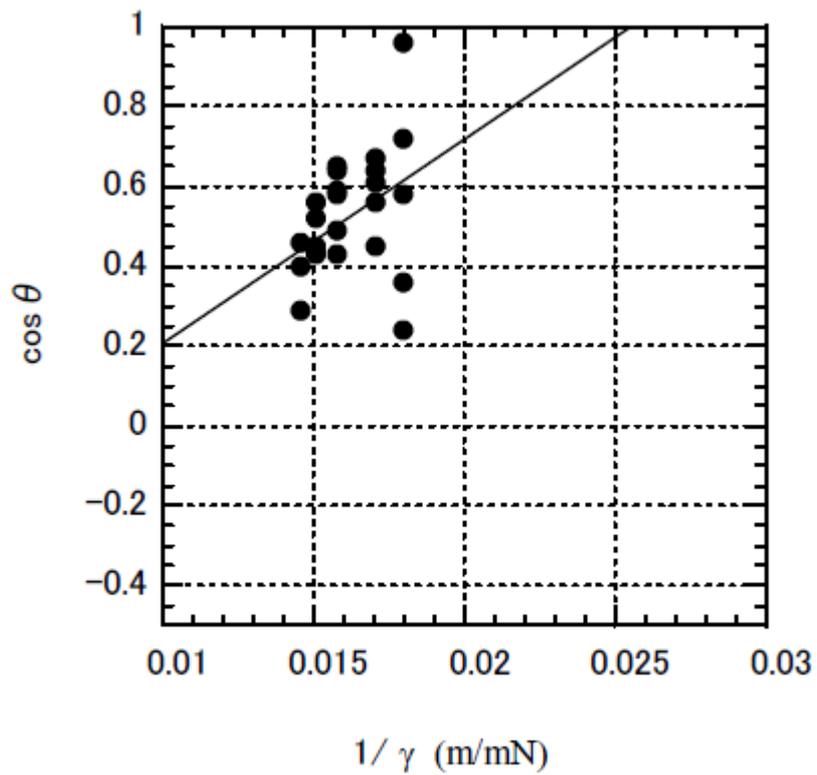


Fig.4-084 Lucassen-Reynders Plot of Shirakamba using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 51.05x - 0.3041$$

$$R = 0.4076$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:39 (mN/m)

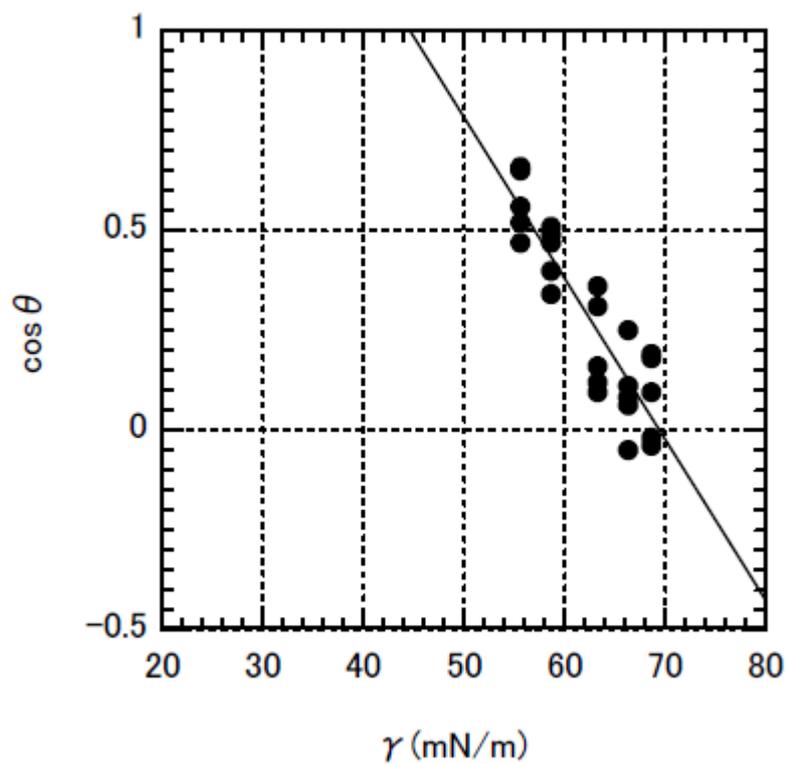


Fig.4-085 Zisman Plot of Hannoki using Ethylene Glycol aq.soln

$$Y = -0.040265x + 2.7947$$

$$R = 0.89862$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 44 (mN/m)

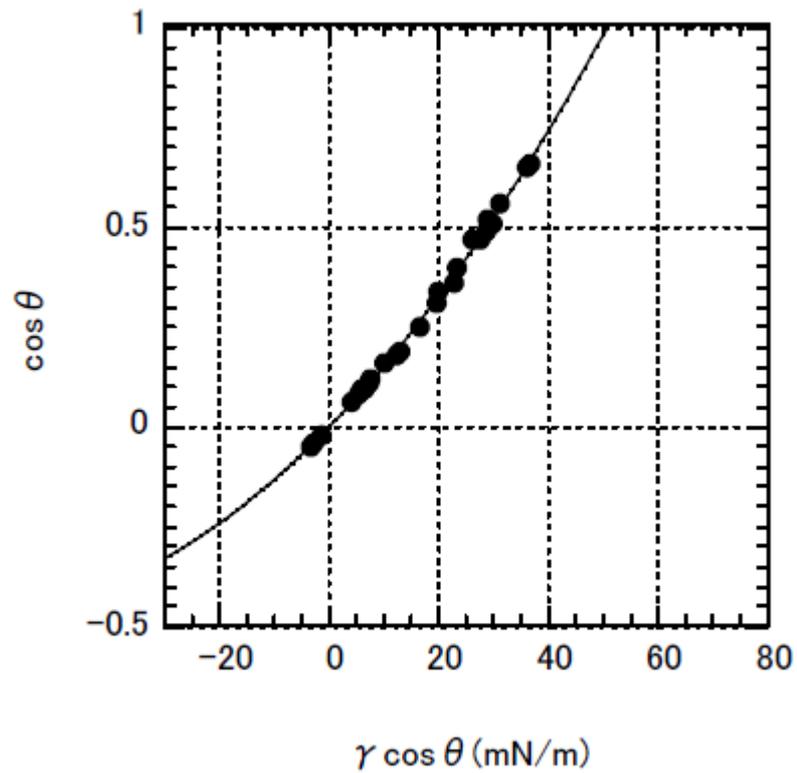


Fig.4-086 Neumann Plot of Hannoki using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 0.00010875x^2 + 0.01423x - 0.00121$$

$$R = 0.99878$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 50 (mN/m)

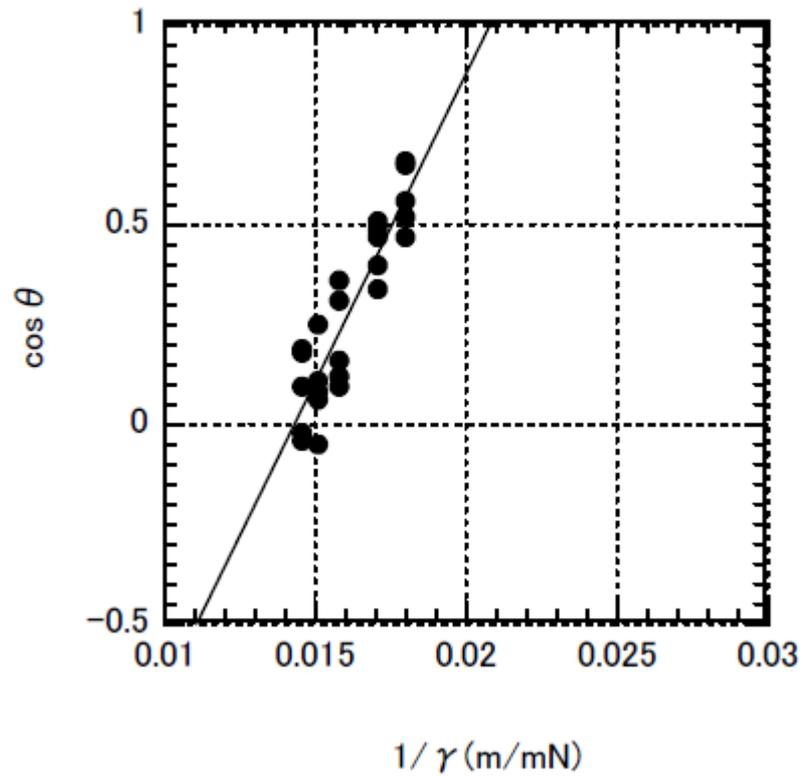


Fig.4-087 Lucassen-Reynders Plot of Hannoki using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 154.26x - 2.2049$$

$$R = 0.90368$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:48 (mN/m)

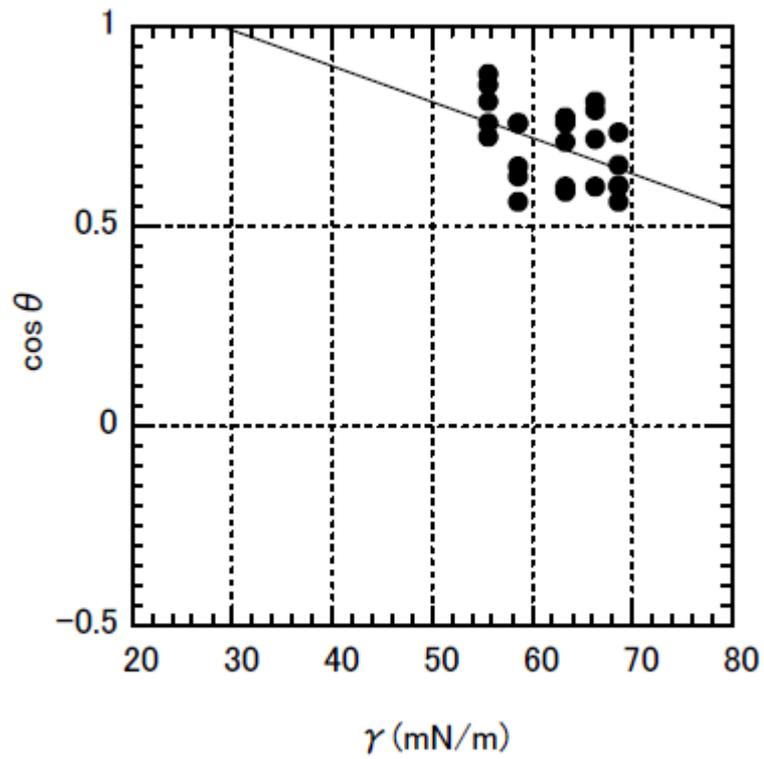


Fig.4-088 Zisman Plot of Hoonoki using Ethylene Glycol aq.soln..

$$Y = -0.0089817x + 1.2615$$

$$R = 0.45645$$

Critical Surface Tension (γ_c)

: 30 (mN/m)

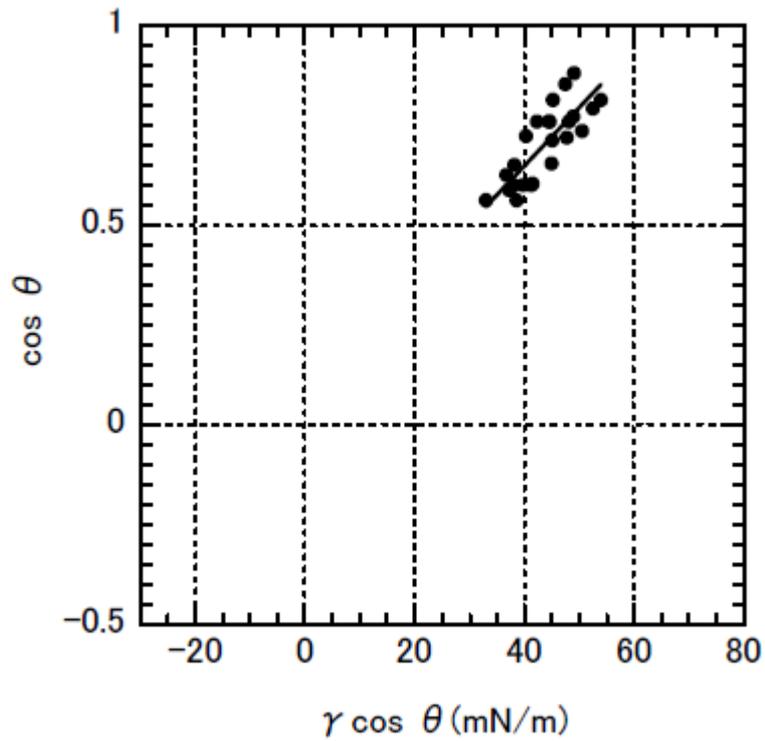


Fig.4-089 Neumann Plot of Hoonoki
using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = -0.00028831x^2 + 0.039804x - 0.47833$$

$$R = 0.81742$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 65 (mN/m)

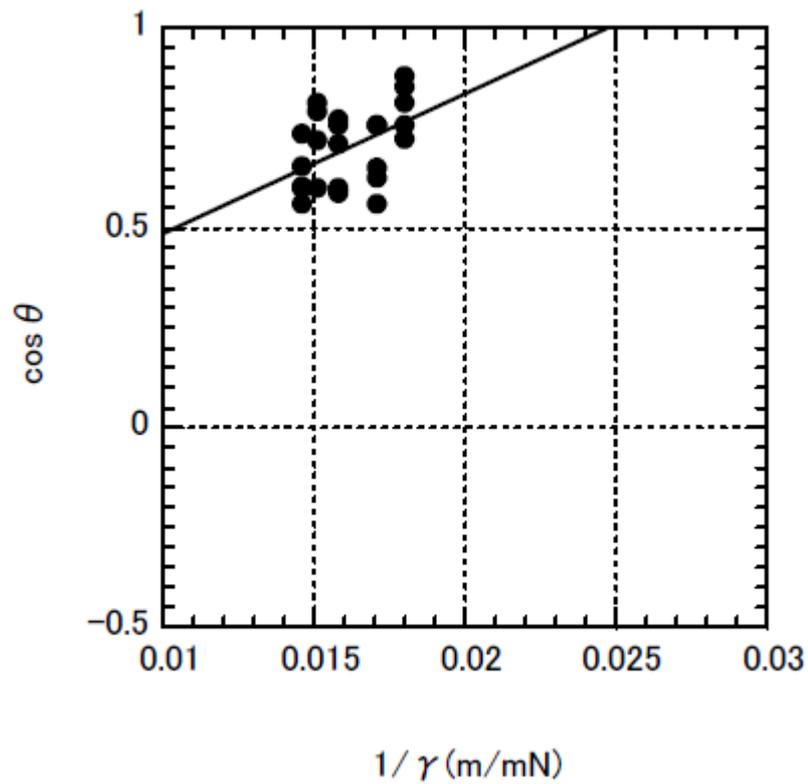


Fig.4-090 Lucassen-Reynders Plot of Hoonoki using Ethylene Glycol aq.soln.

$$Y = 34.901x + 0.13832$$

$$R = 0.46556$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 41 (mN/m)

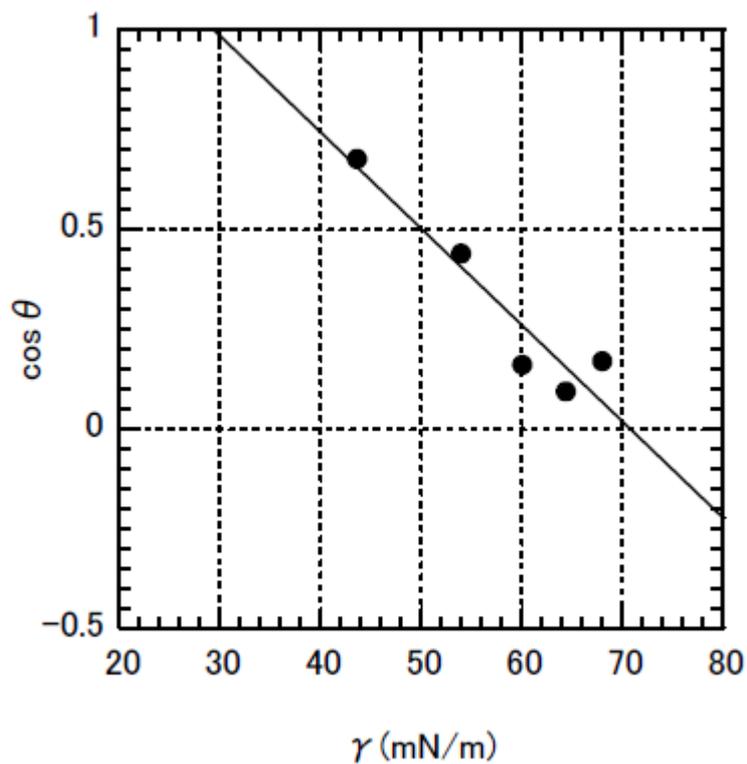


Fig.4-091 Zisman Plot of Beimatsu
using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.024103x + 1.7065$$

$$R = 0.94557$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 30 (mN/m)

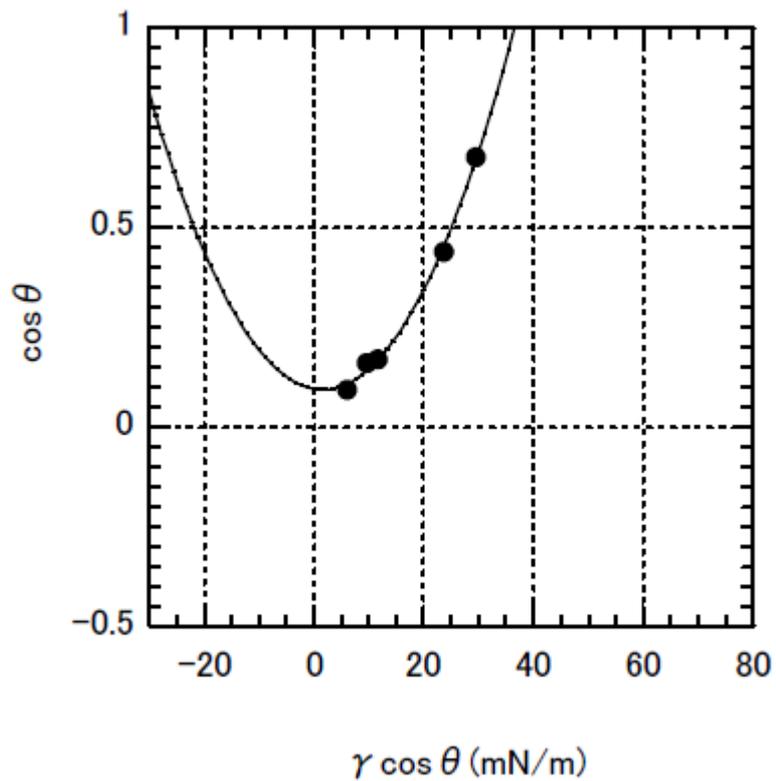


Fig.4-092 Neumann Plot of Beimatsu using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00073918x^2 - 0.0023949x + 0.095816$$

$$R = 0.9981$$

Critical Wetting Tension (β_c)

: 37 (mN/m)

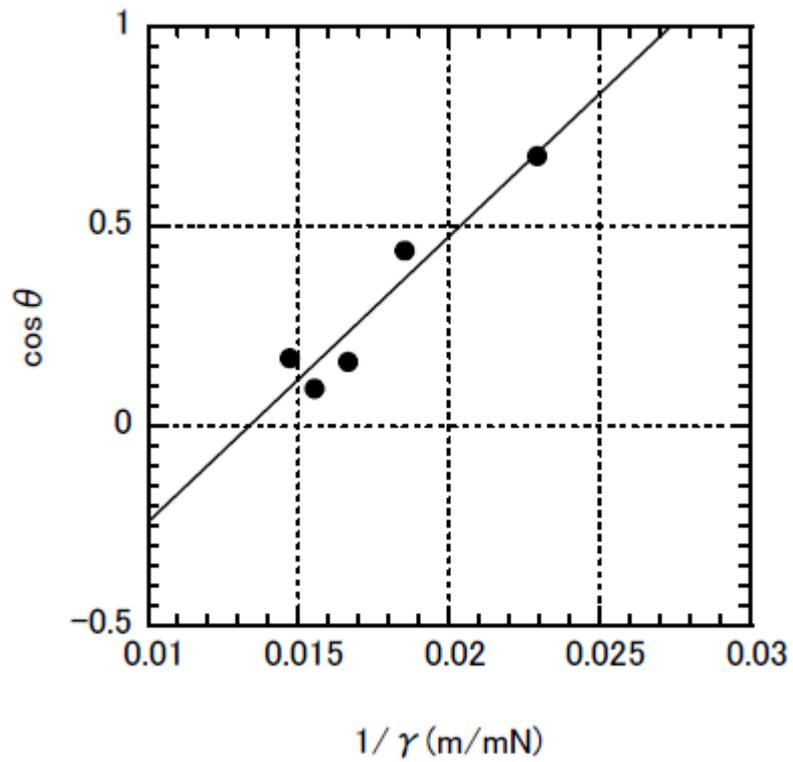


Fig.4-093 Lucassen-Reynders Plot of Beimatsu using Acetic Acid aq.soln

$$Y = 71.582x - 0.95653$$

$$R = 0.95769$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 37 (mN/m)

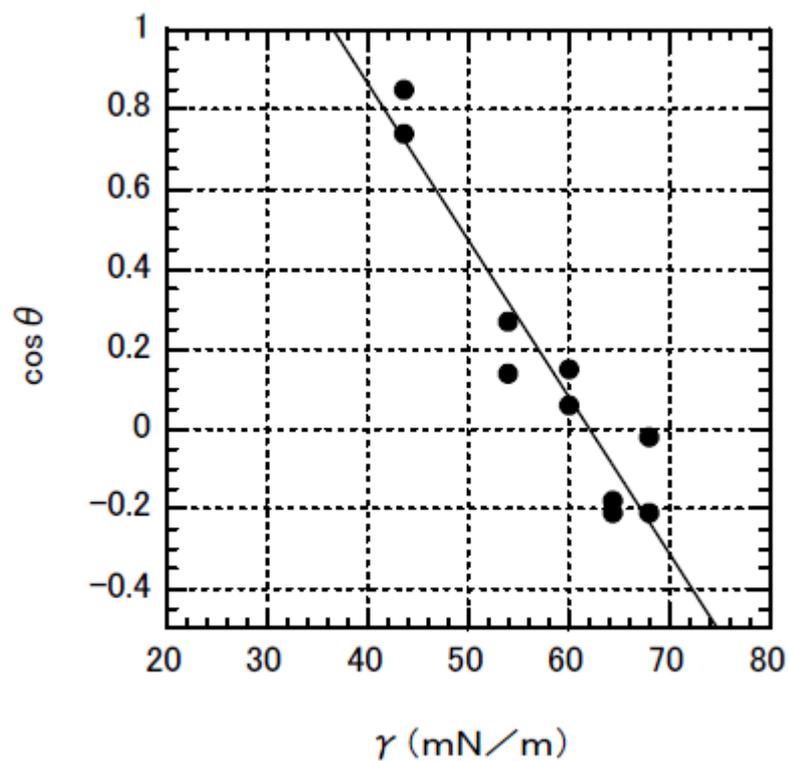


Fig.4-094 Zisman Plot of Beitsuga using Acetic Acid.aq soln.

$$Y = -0.03922x + 2.4345$$

$$R = 0.95$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 37 (mN/m)

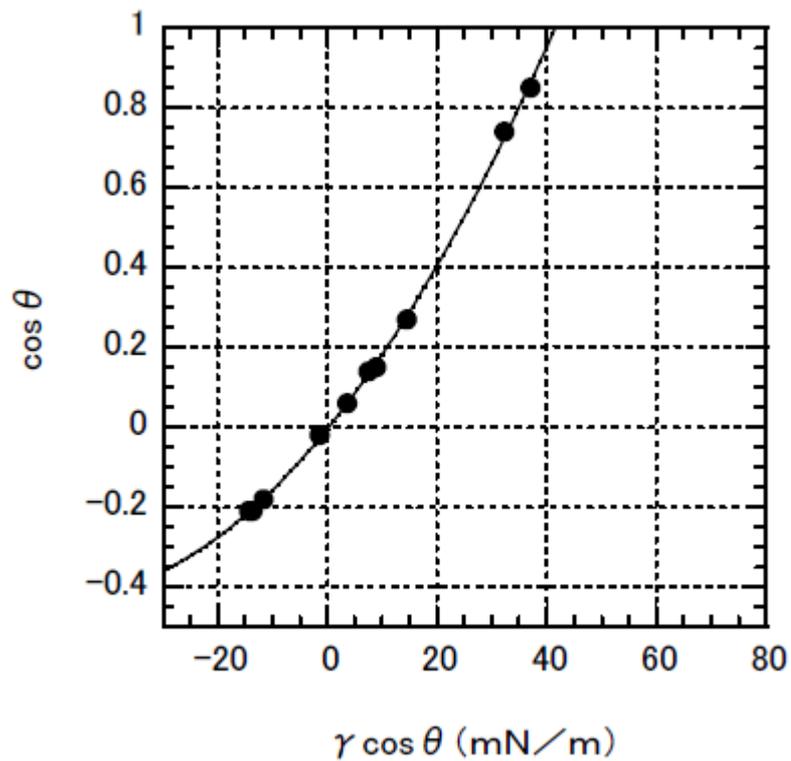


Fig.4-095 Neumann Plot of Beitsuga using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00017213x^2 + 0.017009 - 0.0055451$$

$$R = 0.99967$$

Critical Wetting Tension (βc)

:41 (mN/m)

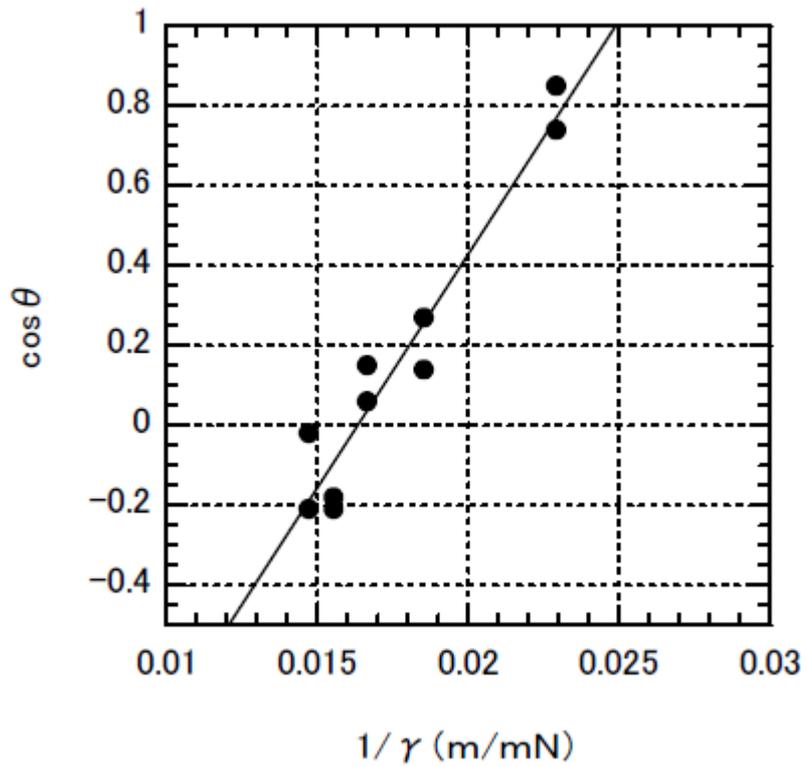


Fig.4-096 Lucassen-Reynders Plot of Beitsuga using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 116.92x - 1.9064$$

$$R = 0.96585$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:40 (mN/m)

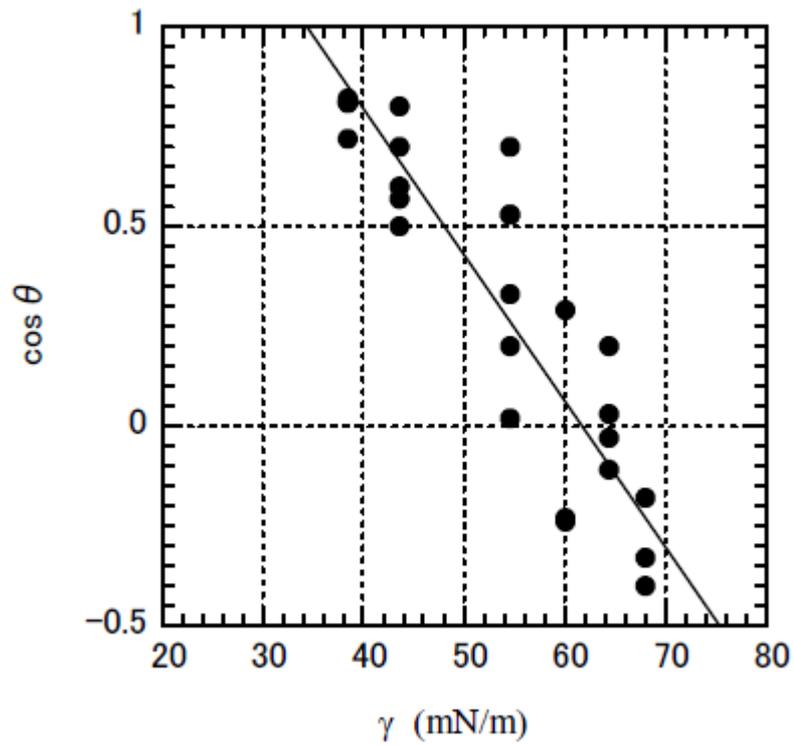


Fig.4-097 Zisman Plot of Sugi using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.03655x + 2.256$$

$$R = 0.90811$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 34 (mN/m)

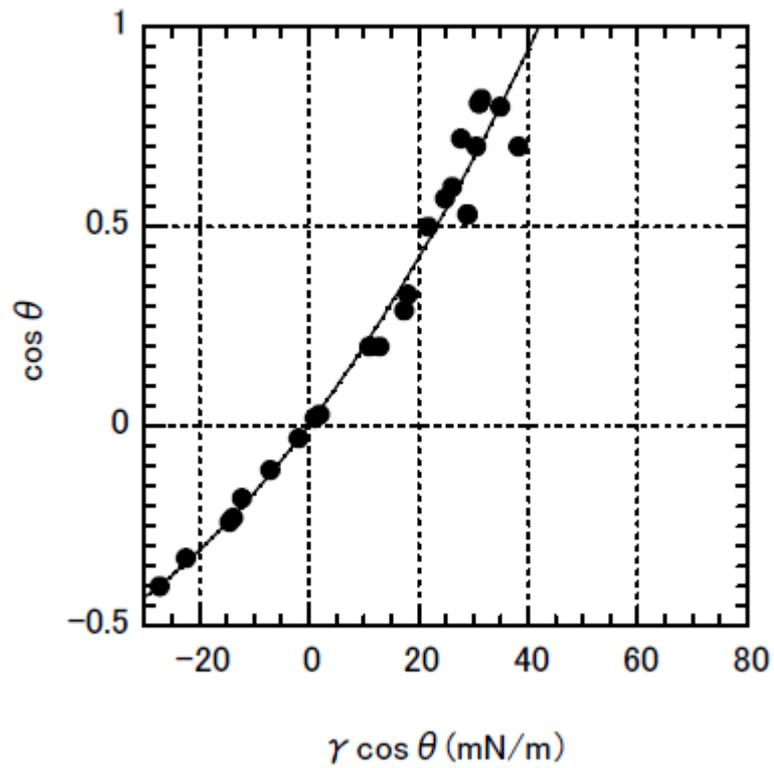


Fig.4-098 Neumann Plot of Sugi
using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00013042x^2 + 0.018317x + 0.0027764$$

$$R = 0.9878$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 42 (mN/m)

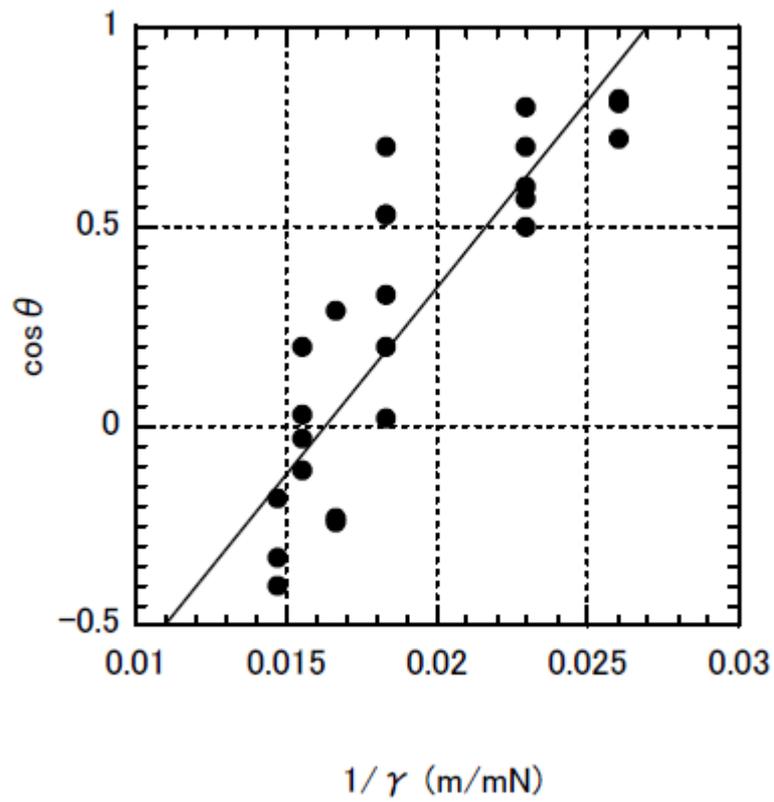


Fig.4-099 Lucassen-Reynders Plot of Sugi using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 93.799x - 1.5277$$

$$R = 0.87936$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 37 (mN/m)

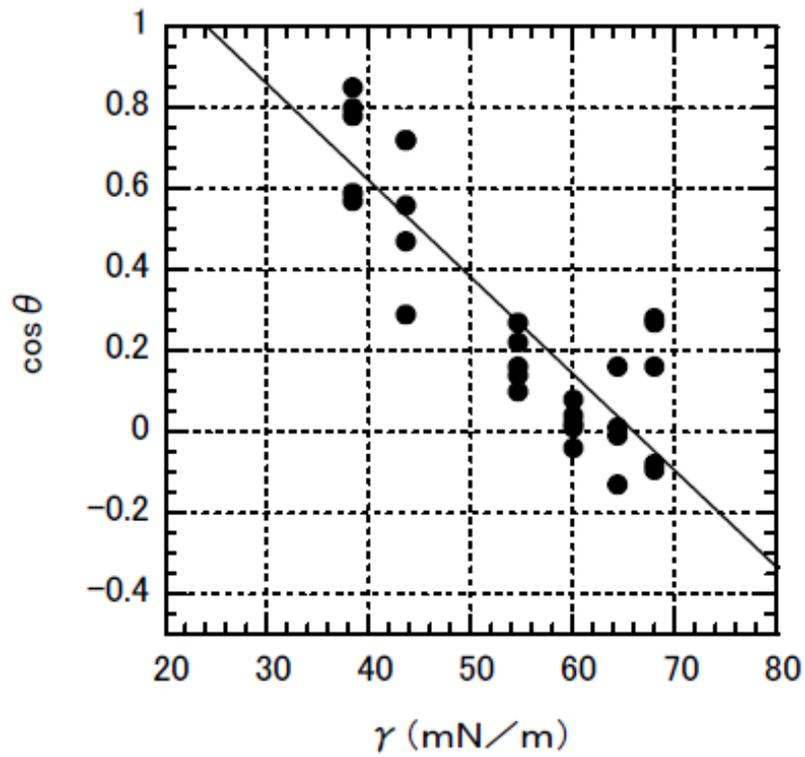


Fig.4-100 Zisman Plot of Karamatsu
using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.023826x + 1.5719$$

$$R = 0.86181$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 24 (mN/m)

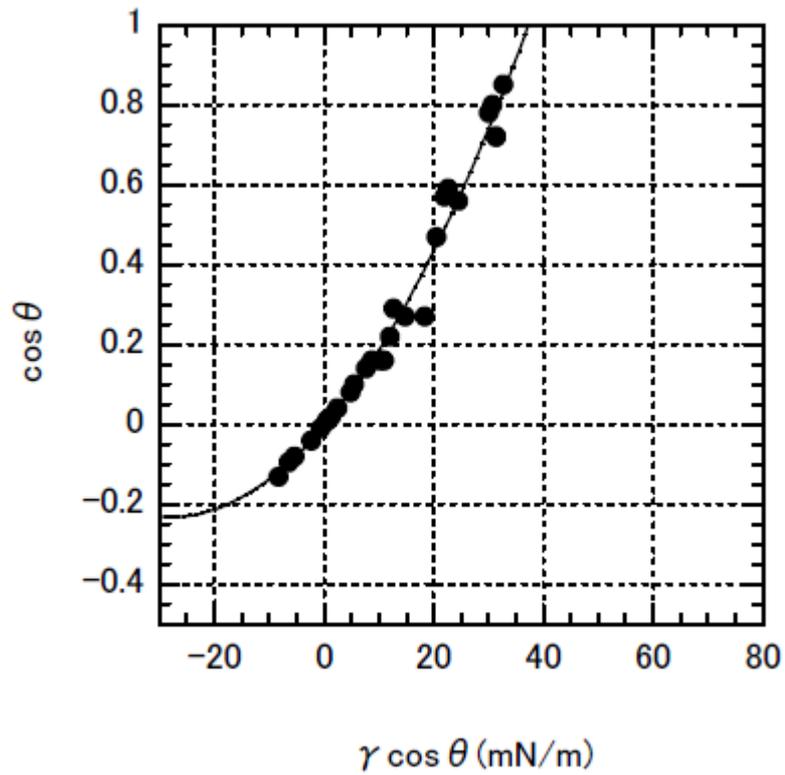


Fig.4-101 Neumann Plot of Karamatsu using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00028846x^2 + 0.016189x - 0.0052991$$

$$R = 0.99085$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 37 (mN/m)

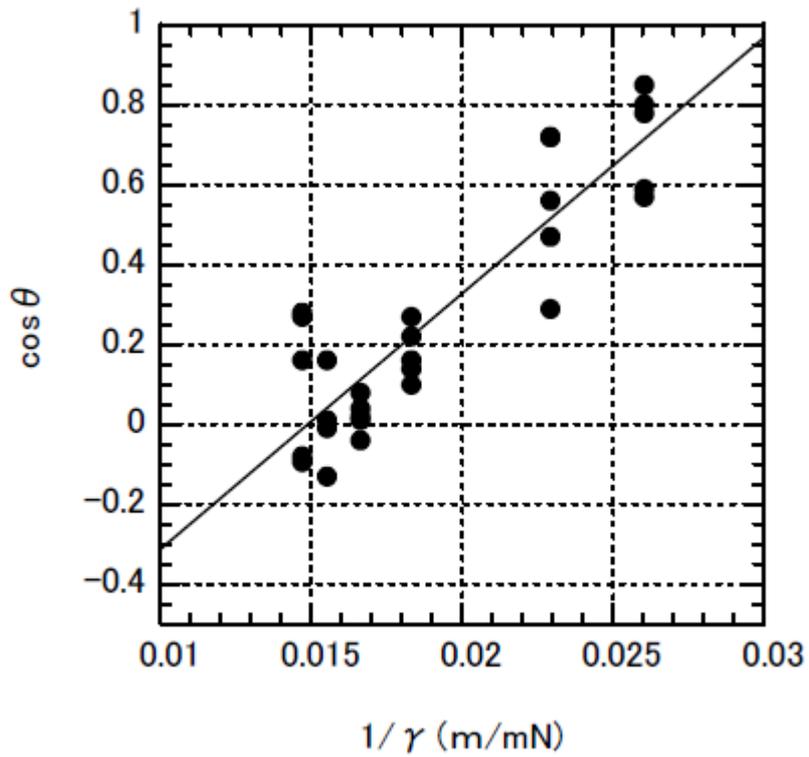


Fig.4-102 Lucassen-Reynders Plot of Karamatsu using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 63.988x - 0.95233$$

$$R = 0.89$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 33 (mN/m)

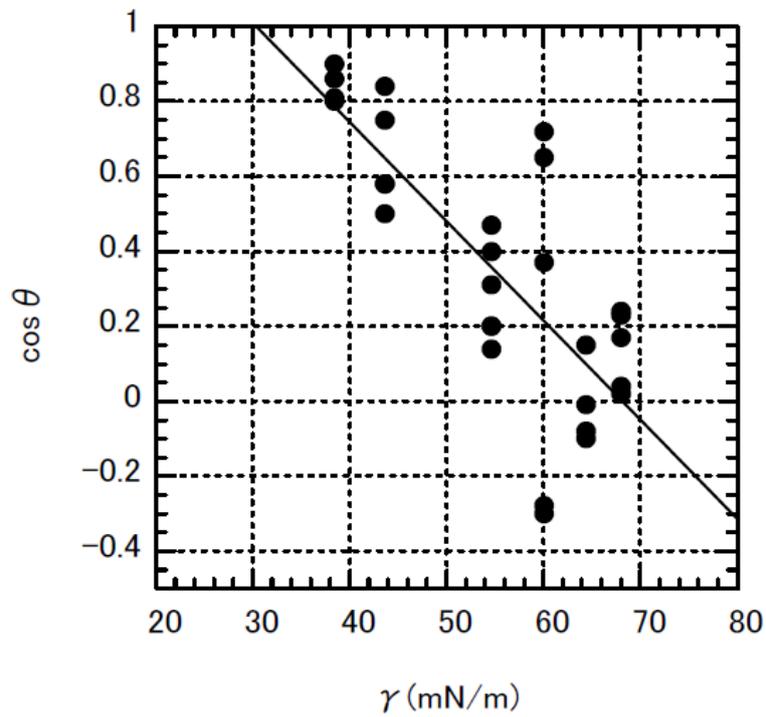


Fig.4-103 Zisman Plot of Makamba using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.02645x + 1.8011$$

$$R = 0.77793$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 30 (mN/m)

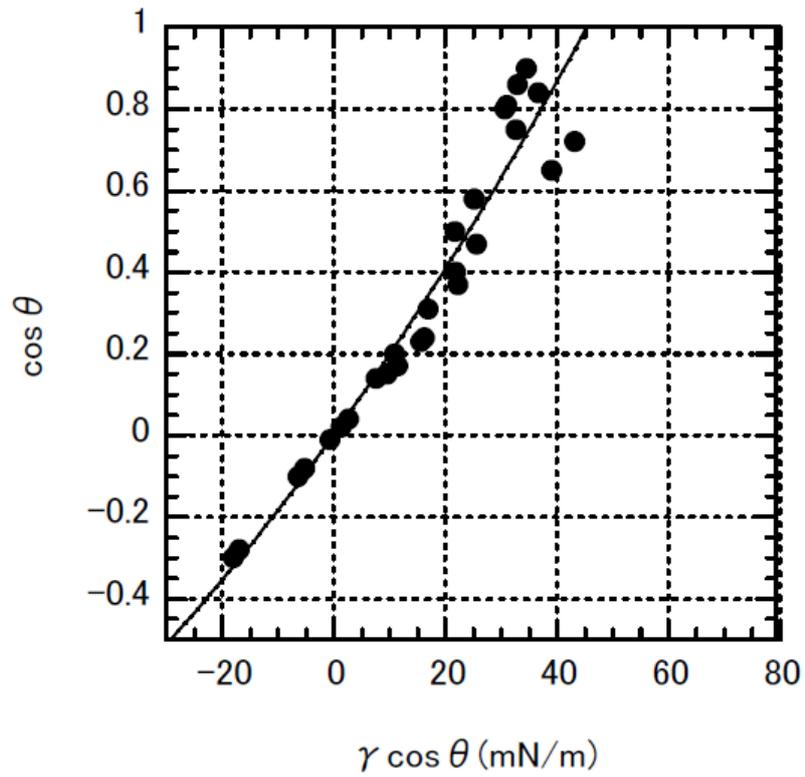


Fig.4-104 Neumann Plot of Makamba using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 6.4697 \times 10^{-5}x^2 + 0.019072x + 0.0010145$$

$$R = 0.96651$$

Critical Wetting Tension (βc)

: 45 (mN/m)

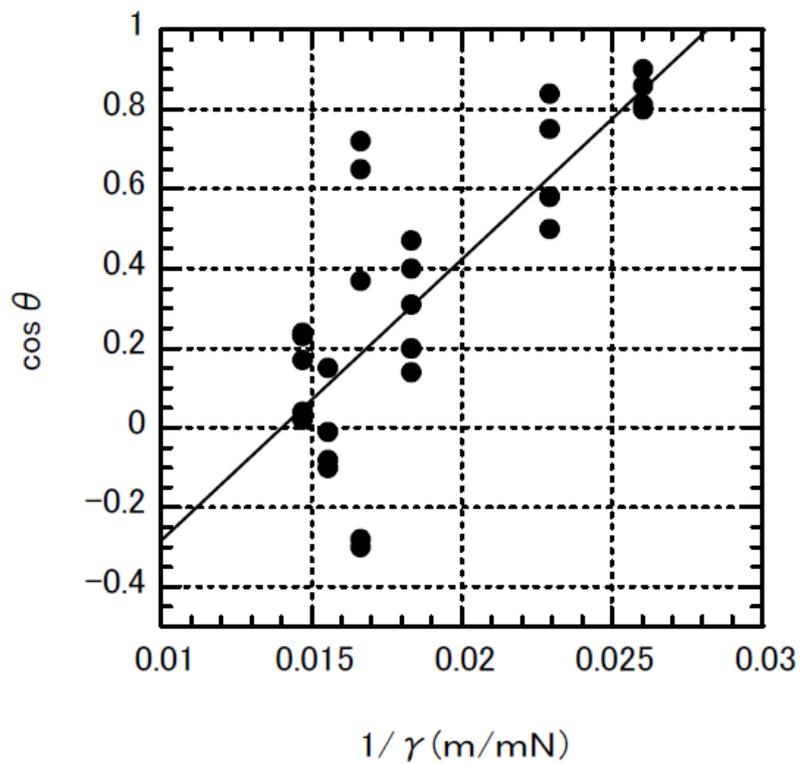


Fig.4-105 Lucassen-Reynders Plot of Makamba using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 70.696x - 0.99097$$

$$R = 0.79037$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 36 (mN/m)

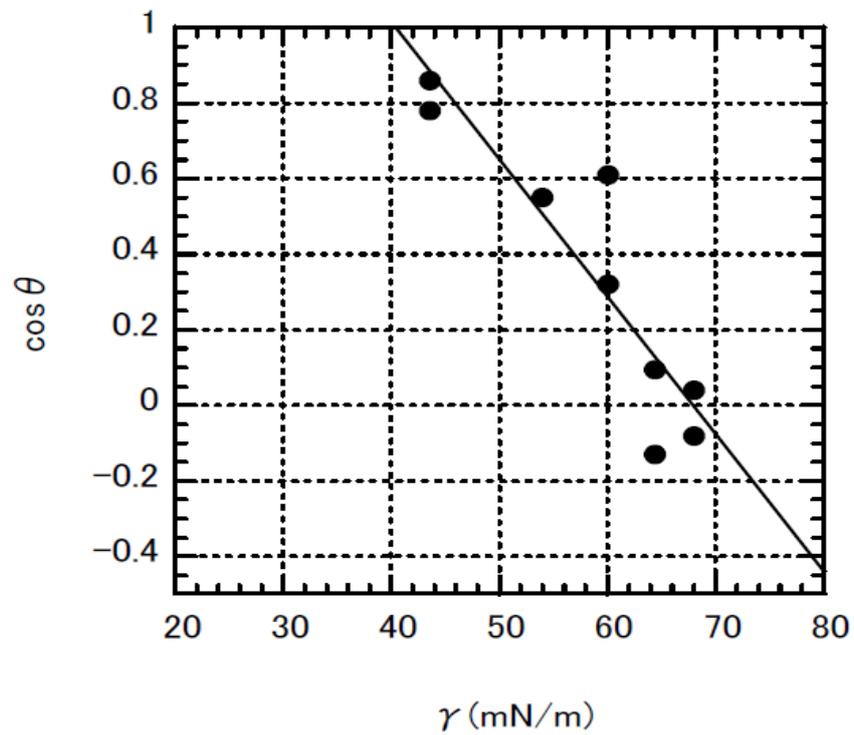


Fig.4-106 Zisman Plot of Mizuki using Acetic Acid.aq.soln.

$$Y = -0.036294x + 2.4652$$

$$R = 0.91137$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 40 (mN/m)

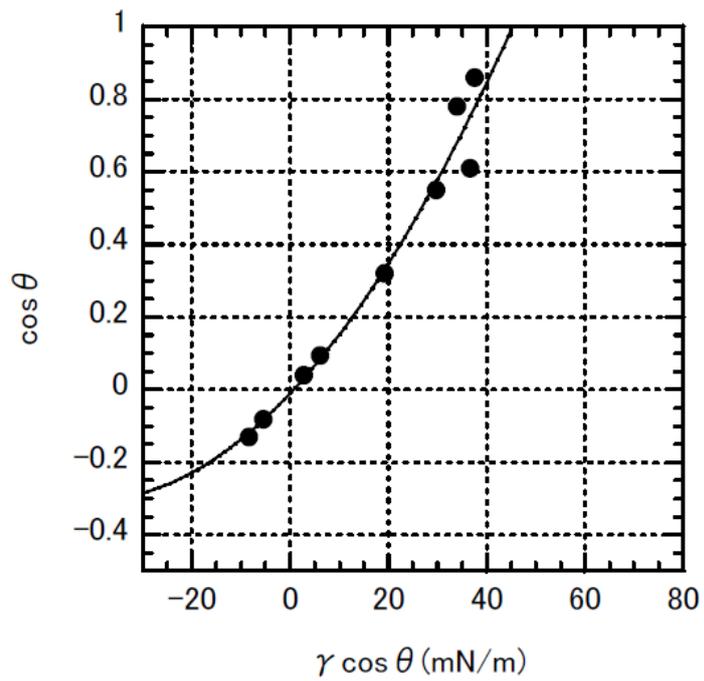


Fig.4-107 Neumann Plot of Mizuki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00017458x^2 + 0.014402 - 0.010339$$

$$R = 0.98337$$

Critical Wetting Tension (βc)

:45.0 (mN/m)

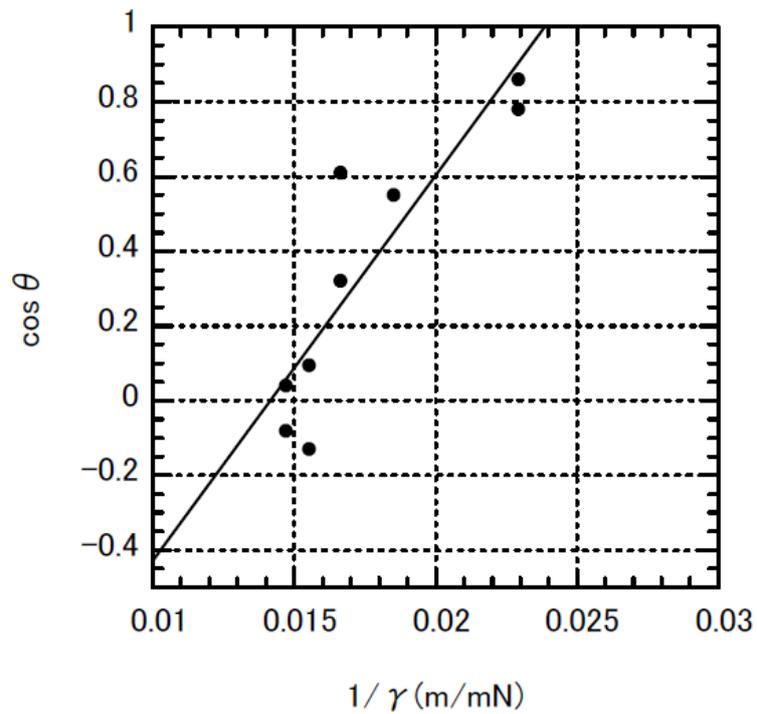


Fig.4-108 Lucassen-Reynders Plot of Mizuki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 102.86x - 1.4577$$

$$R = 0.88087$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 42 (mN/m)

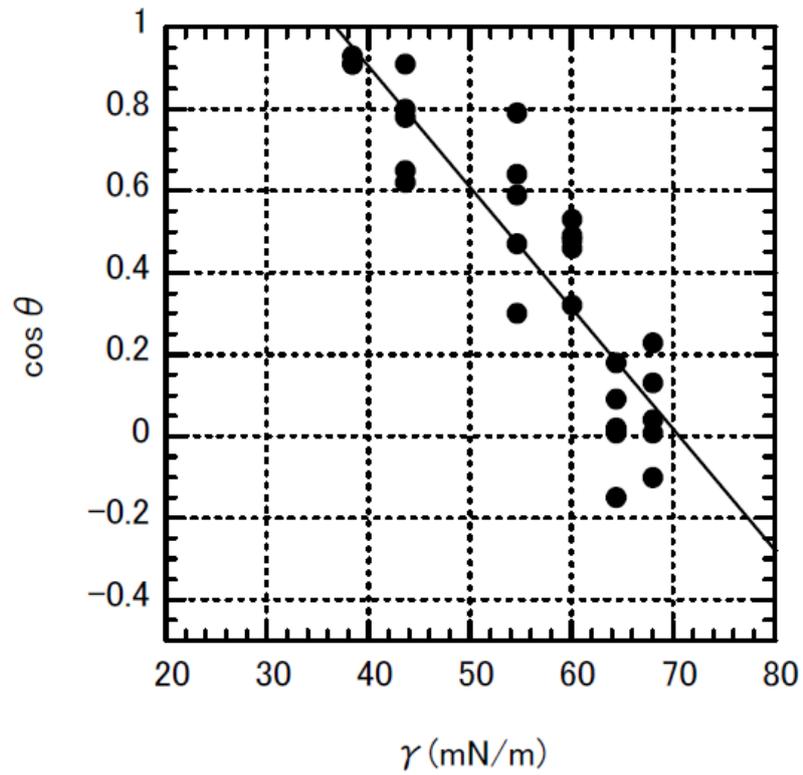


Fig.4-109 Zisman Plot of Yamazakura using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.029539x + 2.084$$

$$R = 0.90437$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 37 (mN/m)

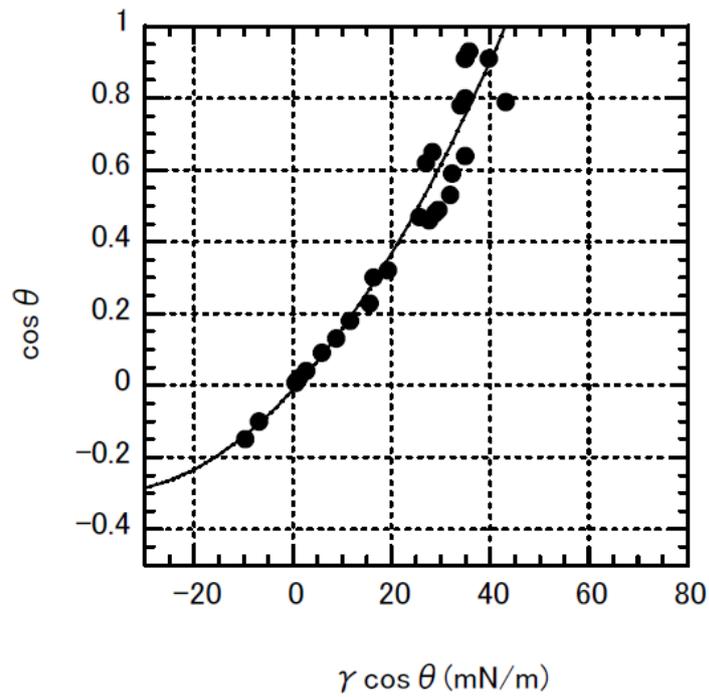


Fig.4-110 Neumann Plot of Yamazakura using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00019697x^2 + 0.015008x - 0.012256$$

$$R = 0.96444$$

Critical Wetting Tension (βc)

: 43 (mN/m)

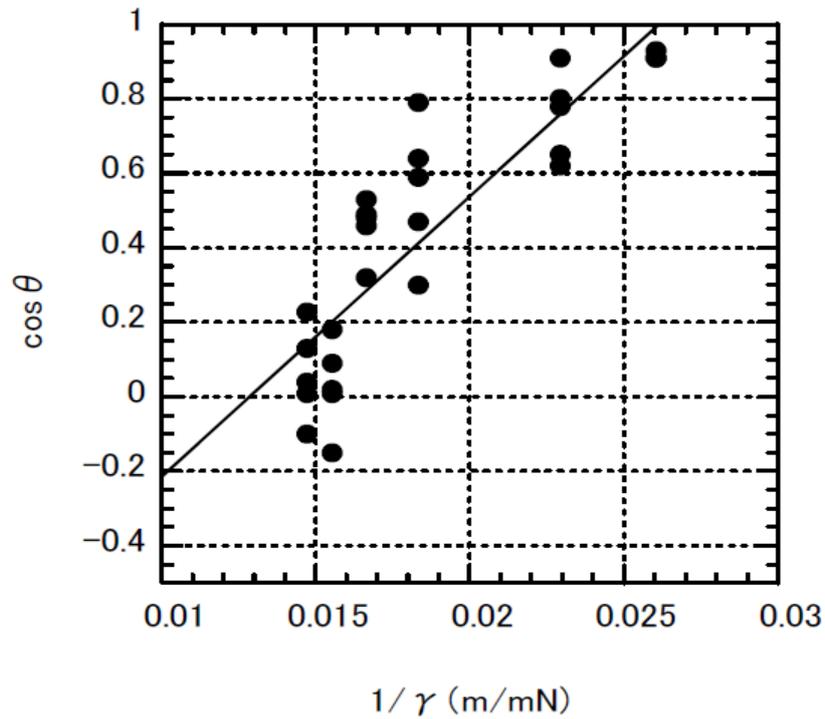


Fig.4-111 Lucassen-Reynders Plot of Yamazakura using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 75.179x - 0.96525$$

$$R = 0.87481$$

Lucassen-ReyndersWetting Parameter (γ_{AW})
: 38 (mN/m)

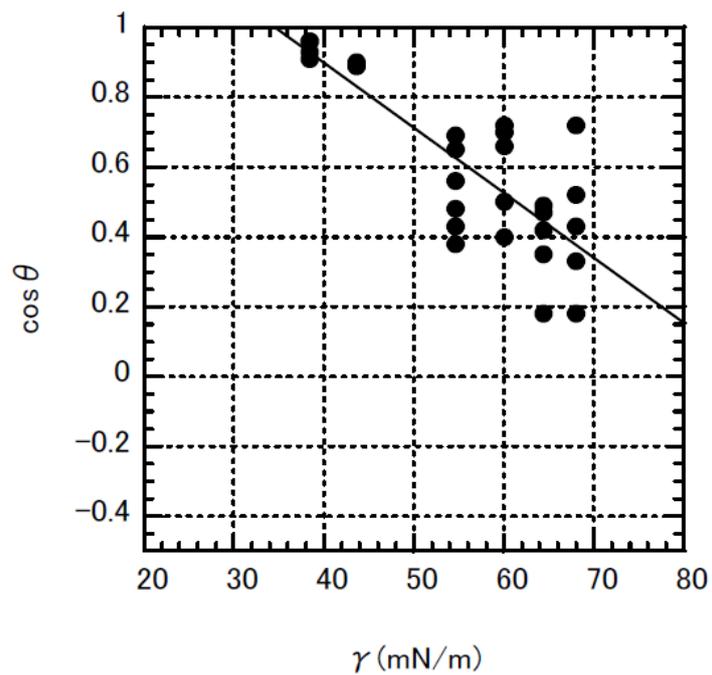


Fig. 4-112 Zisman Plot of Shirakamba using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.018598x + 1.6422$$

$$R = 0.81227$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:34 (mN/m)

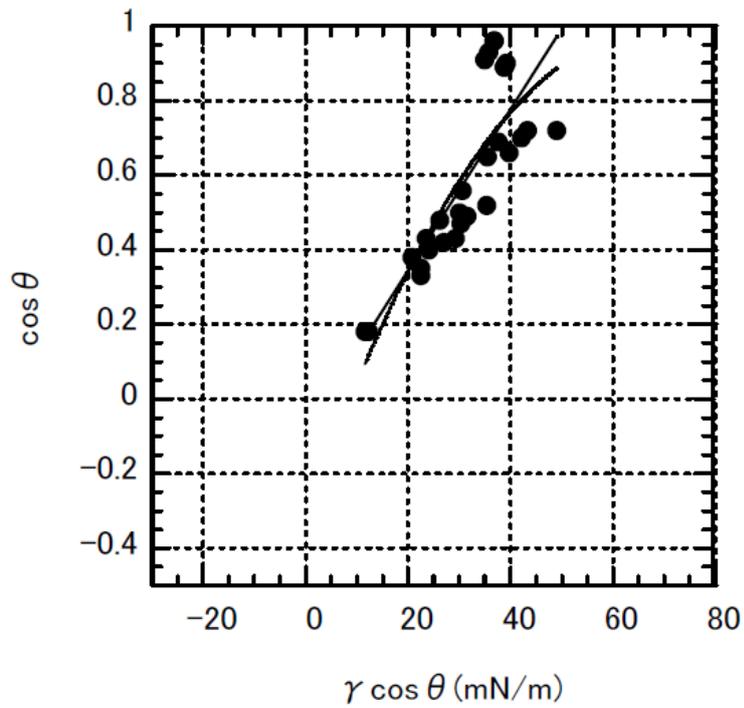


Fig. 4-113 Neumann Plot of Shirakamba using Acetic Acid.aq.soln.

Note ; Linear Line :
 $Y = 0.021649x - 0.088419$
 $R = 0.82191$

Note ; Parabolic Line:
 $Y = -0.00028654x^2 + 0.038576x - 0.31495$
 $R = 0.83086$

Critical Wetting Tension (βc)
: 50 (mN/m)

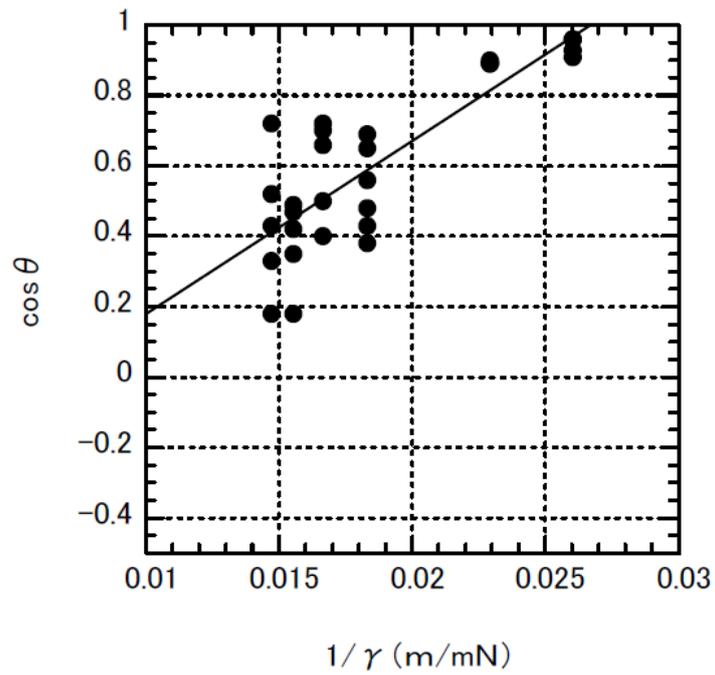


Fig. 4-114 Lucassen-Reynders Plot of Shirakamba using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 49.077x - 0.31014$$

$$R = 0.82051$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 37 (mN/m)

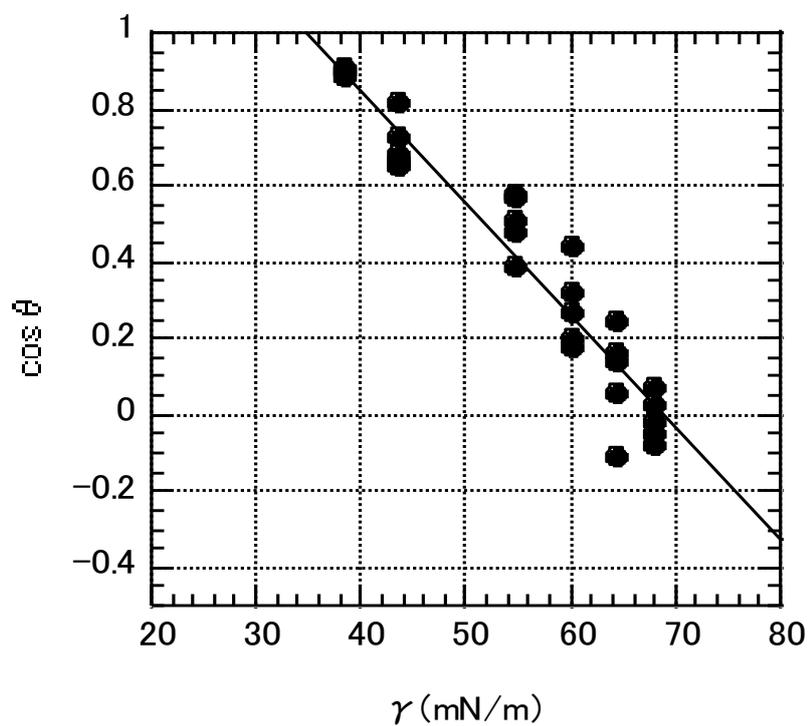


Fig. 4-115 Zisman Plot of Hannoki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.029309x + 2.0166$$

$$R = 0.9605$$

Critical Surface Tension (γ_c)
: 34 (mN/m)

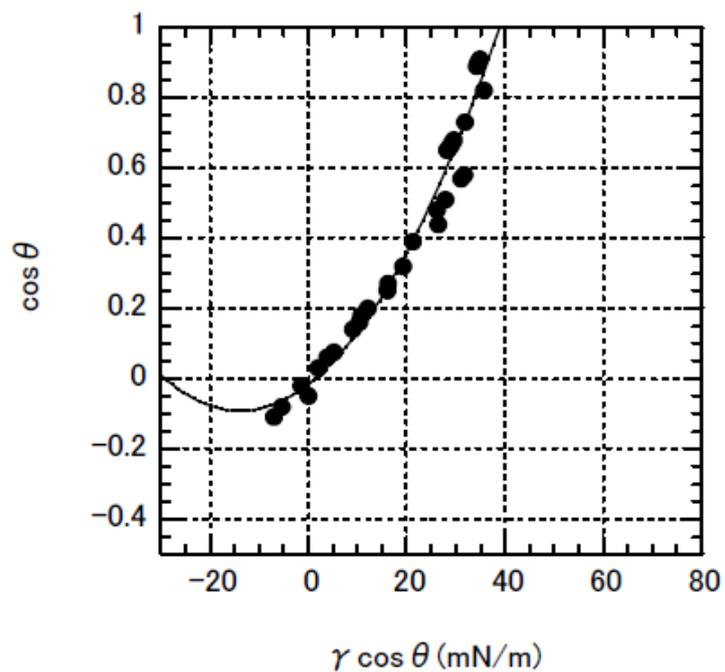


Fig. 4-116 Neumann Plot of Hannoki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.0003912x^2 + 0.010875x - 0.015958$$

$$R = 0.98457$$

Critical Wetting Tension (β_c)
:39 (mN/m)

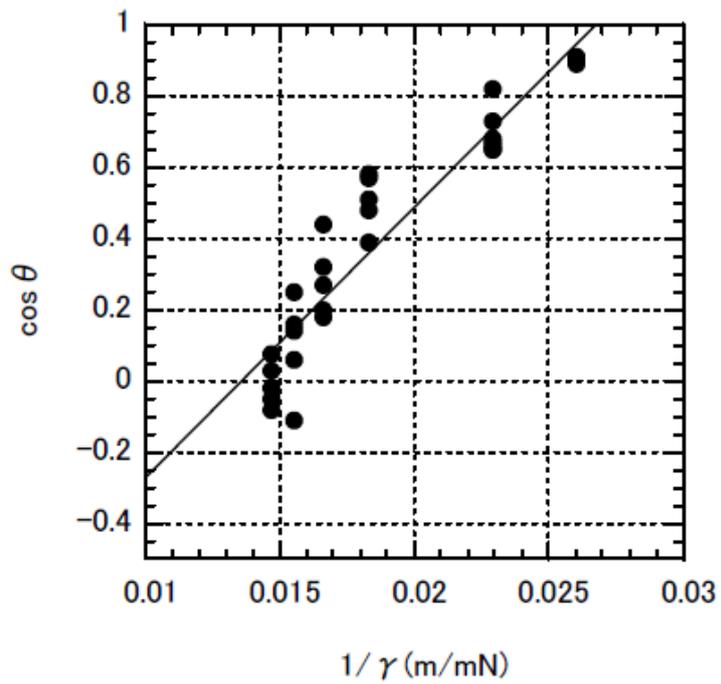


Fig. 4-117 Lucassen-Reynders Plot of Hannoki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 75.971x - 1.0328$$

$$R = 0.94098$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
: 37 (mN/m)

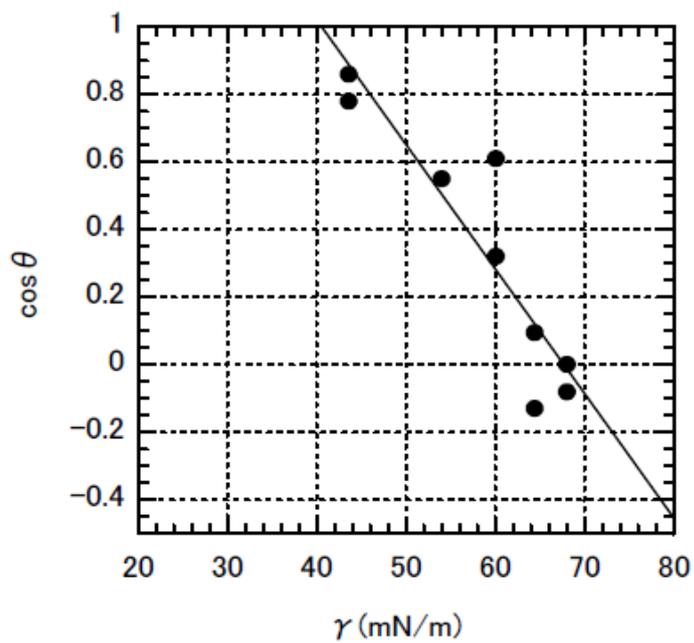


Fig. 4-118 Zisman Plot of Hoonoki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = -0.036835x + 2.4926$$

$$R = 0.91447$$

Critical Surface Tension (γ_c)
:40.5 (mN/m)

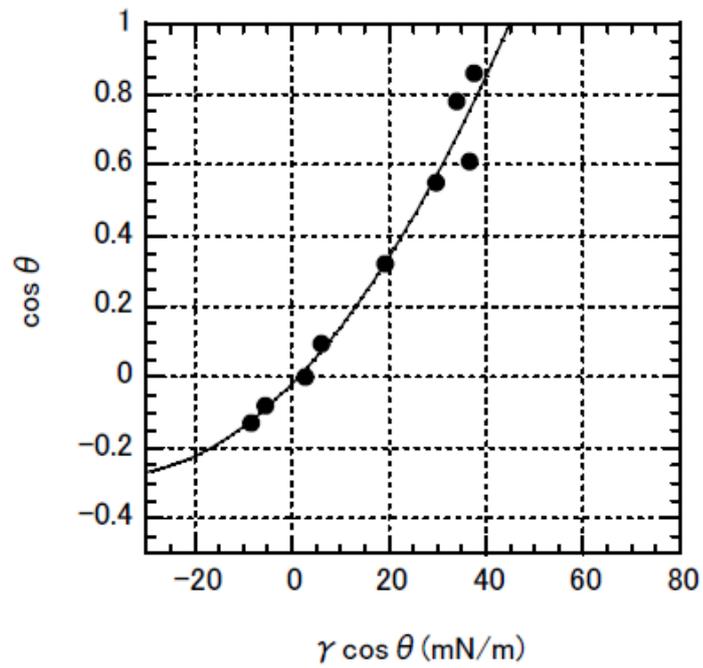


Fig. 4-119 Neumann Plot of Hoonoki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 0.00019239x^2 + 0.014073x - 0.019374$$

$$R = 0.98357$$

Critical Wetting Tension (βc)
: 45 (mN/m)

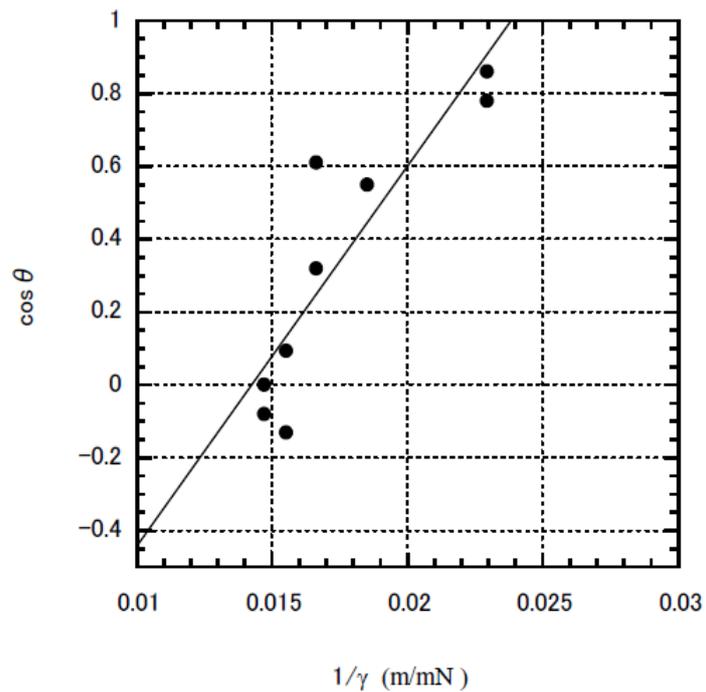


Fig. 4-120 Lucassen-Reynders Plot of Hoonoki using Acetic Acid aq.soln.

$$Y = 104.24x - 1.4861$$

$$R = 0.88256$$

Lucassen-Reynders Wetting Parameter (γ_{AW})
:42 (mN/m)