

非定常状態での木材の水分吸着過程の定式化

中 野 隆 人

Formulation of Non-Steady State Water Adsorption Process for Wood

Takato NAKANO

Non-steady state adsorption process for wood is theoretically discussed, and then an adsorption equation is derived. An equation derived from Fick's law could not represent non-steady state water adsorption of wood. The equation is similar to Langmuir's equation which represents monolayer adsorption theory. Therefore, based on the assumption that water molecules create a new secondary internal surface as the water adsorption proceeds, the adsorption process in non-steady state was discussed. The process of water adsorption was regarded as an auto-catalyzed reaction. Additionally, the effect of the ultra-structure of wood was also considered. Consequently, a rate equation of adsorption and an adsorption equation could be theoretically obtained which satisfactorily represented the process of water adsorption.

Keywords: non-steady state, adsorption process, wood

非定常状態, 吸着過程, 木材

メカノソープティブを説明することを目的として, 木材への非定常状態での水分吸着について考察し, 吸着速度式, 吸着式を導いた。

非定常状態における水分の木材への吸着は, Fickの拡散方程式を用いた取り扱いではLangmuirの速度式となり, 妥当ではなかった。そこで, 木材の膨潤による吸着点の形成を仮定し, 非定常状態の吸着過程を考察した。その結果, 吸着過程を自己触媒反応として取り扱い, 木材の微細構造を考慮することにより, 理論的に定式化することが可能であった。得られた吸着速度式, 吸着式は実験値と比較したところ, よく一致した。

1. 諸言

木材の力学的挙動は, 水分の影響を顕著に受ける。その中の特異な挙動として, 水分吸着脱着過程における緩和挙動がある^{8, 9, 11, 12)}。この現象はメカノソープティブ¹⁾と呼ばれる。メカノソープティブのメカニズムについて種々の説が提案されているが, 十分には解

明されていない^{12, 13, 19, 20)}。メカノソープティブは水分の吸脱着下で発現するから, 緩和関数は含水率の時間変化の関数が含まれていなければならない。緩和関数が明らかにされるには, 二つのことが必要である。第一に水分の木材への吸脱着過程を定式化すること, 第二に吸着式と緩和関数との関係を明らかにすること

である。

水分の木材への吸着の問題に関しては多くの報告がある^{2-6,9,19,20}。しかし、多くは吸着平衡の問題を熱力学的に取り扱ったものである。本稿は、メカノソープティブのメカニズムを明らかにすることを目的として、木材への水分の吸着過程を考察した論文の要旨である^{14,15}。

2. 結果と考察

木材内への水分の拡散は、多くの場合 Fick の法則を適用して扱われている^{3-6,16-18}。しかし、Fick の法則の妥当性については、Babbitt²⁾の指摘以来多くの研究者によってその妥当性が検討されてきた。Babbitt によれば、Fick の法則は理想状態においてのみ妥当であり、広い範囲で成立するには濃度勾配を圧力勾配に置き換えることが必要である。これに関連して、拡散係数を水分の関数として取り扱う試み等多くの試みがなされている³⁻⁵。そこでまず、細胞内孔への拡散を近似的に細胞壁表面の水蒸気濃度の時間変化に置き換え、非定常状態の吸着の問題を Fick の法則を用いて取り扱うことの妥当性を検討した⁷⁾。その結果、得られた式は McBain の吸着式、あるいは Langmuir の式となった。細胞壁表面の水蒸気濃度を一定として取り扱っても同様な結論を得た。しかし、木材の水分吸着においては、Langmuir の吸着理論は実測値と一致しない^{10,21}。このことは、上記問題に Fick の拡散方程式を直接用いることが妥当でないことを意味する。

そこで、非定常の水分吸着過程を反応速度論的に考察し定式化を試みた。木材の吸着過程を議論する場合、実験的事実から以下の二つのことを考慮しなければならない。木材が水分の吸着によって膨潤すること。水分の拡散は木材の微細構造に影響されること。これに関連して、山田、梶田は、木材の水分吸着が単分子吸着であることを実験的に明らかにした。単分子吸着でありながら、単分子吸着を記述する Langmuir 型の吸着式が木材の吸着を表すことができないという矛盾を解決するために、彼らは

Langmuir 吸着理論における吸着点が一一定であるという仮定に代えて、膨潤による吸着点の生成という考えを導入した新たな単分子吸着理論を提案した^{10,21}。吸着点の生成は、吸着水分量と膨潤率との比例関係を考えて、妥当な仮定であると考えられる。そこで、山田、梶田の考えを基礎として、吸着過程での水分吸着を取り扱うことにする。すなわち、以下の議論では次のことを仮定する。水分の吸着は新たな吸着点を形成する。この吸着点の数は、吸着水分量に比例する。

新たに形成される吸着点への水分の拡散は、木材の微細構造によって制限を受ける。この制限は、時間的に後に形成された吸着面ほど大きい。この仮定は、木材の膨潤が吸着水分量に比例するという実験事実から導入した。この仮定は、新たに形成された吸着点は吸着の進行とともに、次第に水分子の熱運動が制限される領域に新たな吸着点が形成されるとの考えに基づき導入した。

仮定 を考慮すると、吸着過程は自己触媒反応過程として考えることが可能である。自己触媒反応過程とみなすと下式を得る。

$$d(W)/dt = k_0 W(1-W) \quad (k_0 = \text{const.}) \quad (1)$$

ここで、 W は含水率、 t は時間である。(1)式では、水分の吸着に伴う新たな吸着点の形成は考慮されているが、微細構造の影響は考慮されていない。この影響は水分子の熱運動を空間的に阻害する吸着阻害であるといえる。さらに、仮定 から、この効果は時間の関数である。これを $f(t)$ と表すと(1)式は下式で書くことができる。

$$d(W)/dt = f(t) k_0 W(1-W) \quad (2)$$

$f(t)$ は、水分の吸着に伴い形成される吸着領域に関して、吸着初期と平衡に近い時では吸着のし易さに難易があることを考慮した重みである。実験事実の要請から、 $f(t)$ は下式のように表わされる。

$$f(t) = 1 - \exp(-k_i/t) \quad (t > 0, k_i = \text{const.}) \quad (3)$$

(2)式へ(3)式を代入して下式を得る。

$$d(W)/dt = k_0 (1 - \exp(-k_i/t)) W(1-W) \quad (t > 0) \quad (4)$$

この式が、吸着に伴う膨潤と木材の微細構造の両者

を考慮した木材への水分の吸着速度式である。

吸着式は、(4)式で表される微分方程式を解くことで得られる。指数積分を考慮して、近似式を用いて解くと下式を得る。

$$\delta W = [1 + \exp(-r(\log t - a))]^{-1} \quad (t > 0) \quad (5)$$

(5)式が、木材への水分の近似的な吸着式である。式は、0と1を漸近値とし点(a, 1/2)に変曲点を有する関数である。rは、曲線の形状に関係する定数である。実験値との比較を行ったところ、(5)式はRH43~93%(25°C)の条件範囲で実験値と極めてよく一致した。

文献

- 1) Armstrong, L. D. : Deformation of wood in compression during moisture movement, *Wood Sci.*, 5, 81-86 (1972)
- 2) Babbitt, J.D. : On the differential equations of diffusion. *Can. J. Res.*, 28A, 449-474 (1950)
- 3) Bramhall, G. : Fick's laws and Bound-water diffusion, *Wood Sci.*, 8, 153-161 (1976)
- 4) Bramhall, G. : Sorption diffusion in wood, *Wood Sci.*, 12, 3-13 (1979)
- 5) Bui, X., Choong, E. T., Rudd, W.G. : Numerical methods for solving the equation for diffusion through wood during drying, *Wood Sci.*, 13, 117-121 (1980)
- 6) Choong, E. T. : Diffusion coefficients of softwoods by steady-state and theoretical methods, *Forest Prod. J.*, 21-27 (1965)
- 7) Crank, J. : The mathematics of diffusion, Oxford university press (1975)
- 8) Grossman, P. U. A. : Requirements for a model that exhibits mechano-sorptive behaviour, *Wood Sci. Technol.*, 10, 163-168 (1976)
- 9) Huffmeyer, P., Davidson, R.W. : Mechano-sorptive creep mechanism of wood in compression and bending, *Wood Sci. Technol.*, 23, 215-227 (1989)
- 10) Kajita, S. : Studies on the water sorption of wood, *Wood Reserch*, No. 23, 1-61 (1959) .
- 11) Hisada, T. : Creep and set behaviour of wood relating to kiln drying. I, *Mokuzai Gakkaishi*, 25, 688-696 (1979)
- 12) Leicester, R. H. : A rheological model for mechano-sorptive deflections of beams, *Wood Sci. Technol.*, 5, 211-220 (1971)
- 13) Mukudai, J., Yata, S. : Modelling and simulation of viscoelastic behaviour (tensile strain) of wood under moisture change, *Wood Sci. Technol.*, 20, 335-348 (1986)
- 14) Nakano, T. : Non-steady state water adsorption of wood. Part I, *Wood Sci. Technol.*, 28, (in press)
- 15) Nakano, T. : Non-steady state water adsorption of wood. Part II, *Wood Sci. Technol.*, 29, (in press)
- 16) Nelson, R. M. Jr. : Diffusion of bound water in wood, *Wood Sci. Technol.*, 20, 125-135 (1986)
- 17) Rosen, H. N. : Exponential dependency of the moisture diffusion coefficient on moisture content, *Wood Sci.*, 8, 174-179 (1976)
- 18) Skaar, C. : A model for bound-water transport in wood, *Wood Sci. Technol.*, 16, 123-138 (1982)
- 19) Takemura, T. : Plastic properties of wood in relation to the non-equilibrium states of moisture content, *Mokuzai Gakkaishi*, 13, 77-81 (1967)
- 20) Takemura, T. : Plastic properties of wood in relation to the non-equilibrium states of moisture content, *Mokuzai Gakkaishi*, 14, 406-410 (1968)
- 21) Yamada, T. : Adsorption of wood, *Wood Research*, No. 9, 42-62 (1952)

—性能部 接着塗装科—
(原稿受理 H 5. 10. 20)