

# 木材の吸湿 第2報

山田 正・梶田 茂

(木材物理第1研究室)

Tadashi YAMADA and Sigeru KADITA : Adsorption of Water Vapour on Wood (II)

## V. S型吸着の諸理論と木材の吸湿

等温吸着式には古く FREUNDLICH の経験式、及びそれを出発点として毛管凝縮の機構を加味した PATRICK の式があるが何れも S 型等温線の式ではない。

POLANYI は吸着体の表面に強力な吸引力の中心(吸着点)を想定し、各吸着点に特有な、即ち、温度や被吸着質の如何に関わらない吸着ポテンシャル (E) を電氣的ポテンシャルと同様に定義し、等ポテンシャル面を吸着体の表面との囲む容積 ( $\varphi$ ) との関係  $E=f(\varphi)$  を示性曲線 (characteristic curve) と呼び、 $\varphi$  内にある気体の密度の温度変化より、実験的に求められた一つの等温線より他の等温線を誘導してゐる。

表面のポテンシャルを考へて吸着式を理論的に求めたのは R. M. BARRER<sup>(1)</sup> 等である。要約すると、自由な空間に於ては容積  $V_g$  を占める  $n$  モルの被吸着気体が、表面の

$$E = -\frac{c}{r^3}$$

$c$  : 常数

$r$  : 表面からの距離

の大きさのポテンシャル場内にくると、容積が  $\text{larg } v$  となるならば、そのときの自由エネルギーの低下は

$$F - F_g = -\int_{V_g}^V PdV - \frac{nNc}{r^3}$$

$N$  : アボガドロ数

である。気体は表面の単分子層に至るまで、すべて、van der Waals の式に従ふと仮定して、上式を  $(Nn)$  で微分し、両相の化学ポテンシャルを等しいとおけば、

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \alpha\theta\right)} = \theta g \cdot e^{\dots} \quad (1)$$

なる近似式をうる。こゝに

$$\theta = \frac{b \cdot n}{V}, \quad \theta g = \frac{b \cdot n}{V_g}$$

$$\alpha = \frac{2a}{bRT}, \quad \beta = \frac{c_1}{r^3RT}$$

$a, b$  : van der Waals 常数

$R$  : 気体恒数

$T$  : 絶対温度

$c_1$  : 常数

$E_1$  に適当な値を与へて  $c_1$  をきめると、上式より各蒸気圧に対して  $(\theta-r)$  の図が求められ、これを図式積分して等温式をうるが、分子が平らな吸着体の表面上に層をなすと考へた場合は interface が存在する故

$$\frac{\text{任意の面に於ける分子の中心の密度}}{\text{層の中心面に於ける分子中心の密度}} = P(r)$$

なる周期函数  $P(r)$  を考へに北れる必要が生ずる。 $P(r)$  を適当に定めて

$$\frac{\int_{r_i}^{r_{i+1}} \theta(r) P(r) dr}{\int_{r_i}^{r_{i+1}} P(r) dr} = \bar{\theta}$$

$a, b$  : 常数

を考へたのが JH 式である。

圧力  $p$  のときの吸着量を  $\phi$  とすると

$$\pi = \frac{RT}{V\Sigma} \int_0^p \frac{\phi}{p} \cdot dp$$

$V$  : 気体の分子容

$\Sigma$  : 固体の比表面積

上式を微分すると

$$d\pi = \frac{RT}{V\Sigma} \cdot \frac{\phi}{p} \cdot dp$$

又、式(2)に

$$\sigma = \frac{\Sigma V}{N\phi}$$

を代入して微分を求めると

$$d\pi = -\frac{\sigma \Sigma V}{N} \cdot d\left(\frac{1}{\phi}\right)$$

なる量を求め

$$\Sigma \bar{\theta} \text{ vs } x$$

を図式積分により求めるならば、これは全吸着量  $\phi$  と全表面を単分子層で覆いつくしたときの吸

着量  $v_m$  との比即ち、 $\phi/v_m$  の値と  $x$  との関係を与えるものである  $E_1$  を調節することにより上記の理論値は時に実験値と一致することもあるが、むしろ、BARRER 等は、定性的に吸着の諸型式を説明しうる点に意義を認めてゐるにすぎず、S 型の吸着に対しては平坦な表面上への多層吸着に於て、van der Waals potential  $\frac{2a}{b}$  が  $E_1$  より小か、それに近い場合であるとしてゐる。

吸着層に三次元の状態式を考へる上記の理論に対して、二次状態式

$$\pi = b - a\sigma \dots\dots\dots (2)$$

$\pi$  : 表面圧

$\sigma$  : 1 分子当りの面積

$d\pi$  に関する上の二式を組合せて、圧力  $p$  から  $p_0$  迄積分すると、 $p_0$  のときの吸着量を  $v_0$  とし

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{a\Sigma^2V^2}{2NRT} \left[ \frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{\phi^2} \right]$$

今

$$A = \frac{a\Sigma^2V^2}{2NRT}$$

$$B = \frac{A}{v_0^2}$$

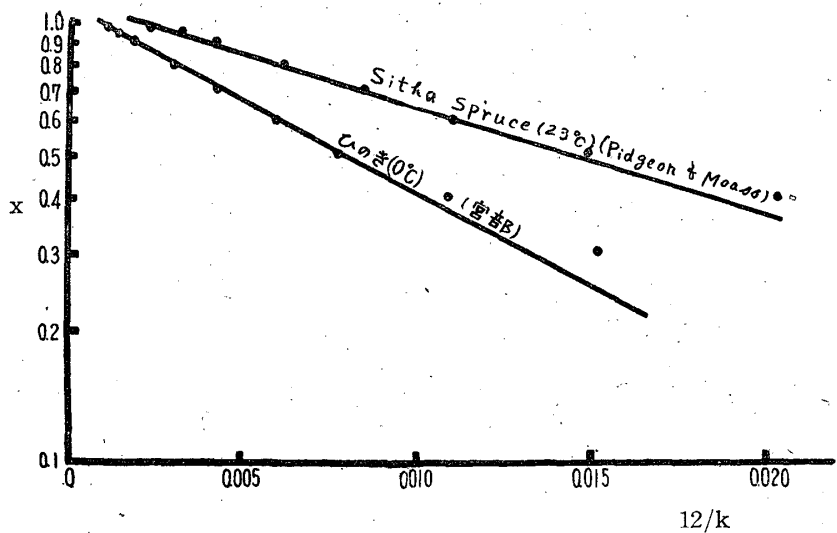
とおくと

$$\ln \frac{p}{p_0} = B - \frac{A}{\phi^2} \dots\dots\dots (3)$$

JH 式の適合性  $\ln \frac{p}{p_0}$  vs,  $\frac{1}{\phi^2}$  の直線関係をみればよく、木材の吸湿に対しては Fig. 1 にみられるように適合範囲は高压部に限られてゐる。

BARRER が分子間力の分散効果を取り上げて吸着式を誘導したのに対して、分子間力の誘起効果を考へて吸着式を得たのは BOER and ZWIKKER (1929) である。即ち吸着体表面のイオンにより被吸着質に双極子能率が誘起せられ、それが順次上層に及んでこれらの双極子の引力により気体が多分子層をなして吸着されるとし、第  $i$  層の分子モーメントは

Fig. 1. Adsorption of water on wood plotted according to Eq. (3) (Tura & Hailsnequao itins)



$$v_i = C_1 C_i$$

$C_1, C$  : 常数

で与へられると仮定する。すると第  $n$  層の結合エネルギー  $v_n$  は、双極子能率の二乗に比例する故

$$\varphi_n = C_2 C^{2n}$$

第  $n$  層の平衡圧  $P_n$  は、Bolts man によれば

$$P_n = C_3 e^{-\varphi/RT}$$

故に

$$\log \frac{p_n}{C_3} = -\frac{C_2 C^{2n}}{RT}$$

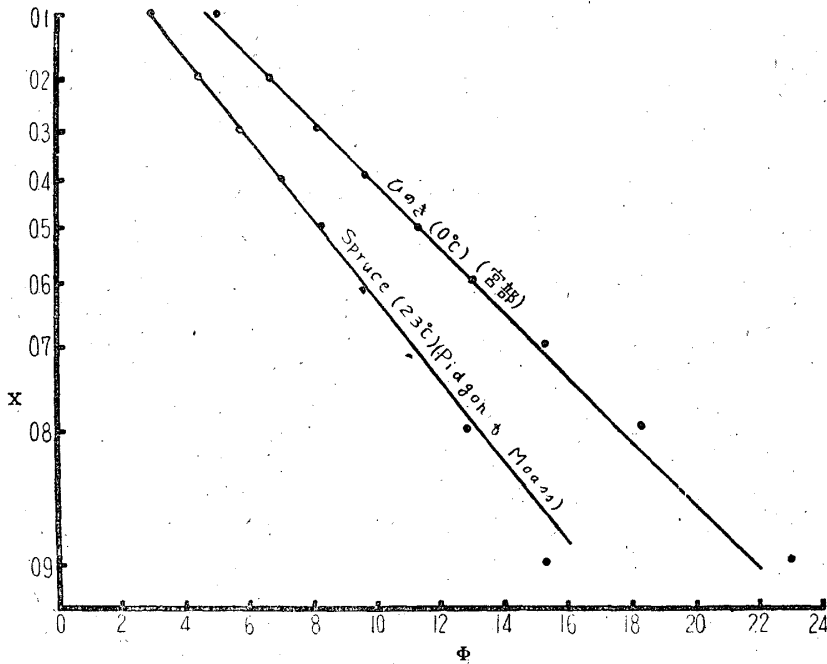
常数を整理すれば

$$\log \log \frac{p_0}{p} = \log K_2 + n \log K_1 \dots \dots \dots (4)$$

$K_1, K_2$  : 常数

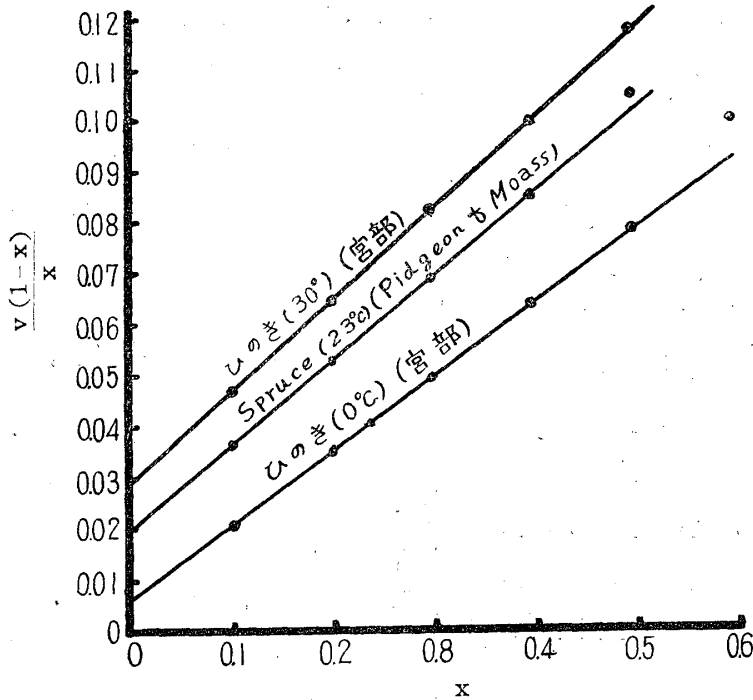
$n$  は吸着量  $v$  に比例する値であるから  $\log \log \frac{p_0}{p}$  vs.  $\phi$  の直線関係を検討すればよい。木材の吸湿に対しては Fig. 2 にみられるように圧力の中間部に於てかなりよくあう。

Fig.2. Adsorption of water on wood plotted according to eq. (4)  
(polorization theory)



以上は静的な状態における分子の性質についての簡単な法測から諸種の吸着式が誘導されたのであるが、動力学的に吸着平衡を論じて吸着式を誘導したものは LANGMUIR の単分子層説、それを剛性ゲルに対する多分子層模型に拡張した BET 式や HÄTTIG 式、及び、弾性ゲルに対する拡

Fig. 3, Adsorption of water on wood plotted according to B,E,T, simple equation.



大表面模型に適用した筆者の式である。

BET 式や Hüttig 式についてわ前報で検討した。

(Fig. 3 及 Fig. 4 を参照)

BET 式の修正や批判は多い。以下、そのいくつかについて結論のみをあげる。

(i) PICKETT<sup>(4)</sup>

第 n 層に於ける  $b_n/a_n$  の値は  $b_2(1-x)/a_2$  に等しいと仮定して第 n 層迄の吸着に対し次式を得てゐる。

$$\theta = \frac{cx(1-x^n)}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (a)$$

上式については前報<sup>(13)</sup>で論じた。

多孔性の吸着体に対しては

$$\theta = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \left\{ \beta(1-x^n) + (1-\beta) \left[ 1 - \frac{x^n}{1-\log x/a} \right] \right\}$$

常数  $\beta$ , ひいては  $a$  を調整することにより上式は Portland Cement Pasta 及び木綿に対し充分適合するというそのとき

の木綿に対する常数の値は

$$v_m = 0.0319 \quad n = 3.5 \quad \beta = 0.85$$

$$c = 11.2 \quad a = 0.04$$

である。

(ii) ANDRSON

n が  $\infty$  の場合。

$$\theta = \frac{cx}{(1-jx)(1-x+cx)}$$

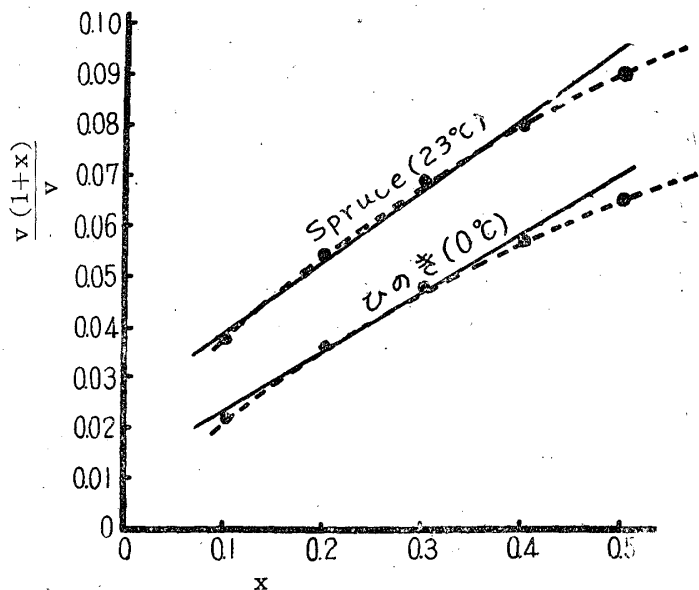
j 常数:

上式に於て  $j=0$  とすれば LANGMUIR の式。

j=1 BET 式

又, n を有限にとつたときの特別な場合として式 (a) を得てゐる。

Fig. 4. Adsorption of water plotted according to Hüttigs equation.



(iii) HQLSEY<sup>(6)</sup>

吸着熱に関する B. E. T. 假定を否定して

$$x = e^{-\frac{\gamma}{\theta}}$$

なる吸着式を誘導してゐる。

両辺の対数をとつて、

$$\log \log \left[ \frac{p_0}{p} \right] = r \log \theta$$

木材の吸湿データ (ひのきについての宮部, Sitka spruce についての Pidgen & Maass) は、上式の直線関係を示さず、両軸に凸な曲線となる。

(iv) COOK<sup>(7)</sup>

各層で異なる吸着熱を考慮に入れて複雑な式を得ている。

(v) WALKER and ZETTLEMEYER<sup>(8)</sup>

表面を吸着熱の大きいさより二つの部分に分けて B. E. T. 理論を拡張してゐる。

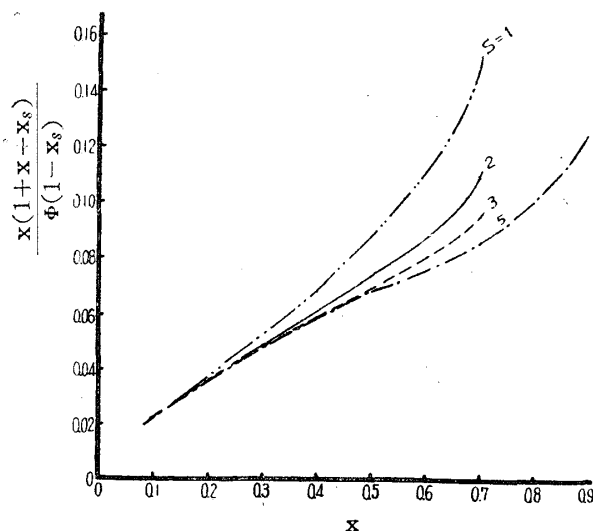
(vi) TELLER 他<sup>(9)</sup>

受定性的に表面張力を考えるべき事を提案してゐる。

(vii) THEIMER<sup>(10)</sup>

$n \rightarrow \infty$  の場合

Fig. 5. Adsorption of water on Hinoki at 0°C plotted according to Eq. (6) of Theimer.



$$\theta = \frac{cx}{1+cx} \cdot \frac{1+x-x^S}{1-x^S}$$

$S=1$ : BET 式

$S=\infty$ : HÜTTIG 式

木材の吸湿について Fig. 5 に検討した。

(viii) DOLL<sup>(11)</sup>

localised adsorption に対しては

$$\theta = \frac{y(a_1 + 2y^2 a_1 a_2 + 3y^3 a_1 a_2 a_3 + \dots)}{(1 + y a_1 + y^2 a_1 a_2 + y^3 a_1 a_2 a_3 + \dots)}$$

ここに

$$y = x/a_L$$

$a_i$ : 第  $i$  層の分子の分配函数

$a_L$ : 液相分子の分配函数

分配函数について適当な假定をおけば、そ

れに従つて、各種の吸着式をうる。

(ix) BARRER 外<sup>(12)</sup>

$$\theta = y \, dlu \left( 1 + \frac{cy}{m_1} + \frac{cy^2}{m_1 m_2} + \dots + \frac{cy_i}{m_1 m_2 \dots m_i} + \dots \right)$$

こゝに

$$y = x/g$$

$$\frac{b_2}{m_1 a^2} = \frac{b_3}{m_2 a_3} = \dots = \frac{b_i}{m_{i-1} a_i} = \dots = g$$

$$b_i/a_i = C$$

$m_i$ ： 整数は分数

$m_i$  に種々の数値を与えることにより多種の吸着式をうる。

以上の外、吸着の統計力学には MIYAHARA (1948), HILL (1946~), 榊 (1952), らの報告がある。又、HONIG (1953) は表面の吸着 energy の分布を色々に假定して吸着式を求めてゐる。

以上の諸理論は、多分子層横型を採る場合、即ち、剛性ゲルの吸着に関するものである。此に対し、弾性ゲルの吸着に対する表面拡大横型をとつた理論<sup>(13)</sup>を木材の吸湿のデータについて検討しながら拡張してみよう。

前報に於いて、木材の体膨脹率 ( $\beta$ ) を全乾比重 ( $\gamma_0$ ) の比が略1に等しいこと、吸湿量と膨脹量の時間的比較の実験、及び先輩の諸研究の結果を綜合して吸湿の機構を、

「水分子が気状拡散によりミセル表面や非結晶領域に存する吸着点に近接し、衝突が或る条件に適へば結合して非結晶領域に存在する隣接吸着点との距離を増大する。この変位は弾性的に直ちに外形の変化を惹起し、その大いさは  $H_2O$  分子の大いさに等しい。」

と推定し、Fig. 5 の樹型により次式を得た。

$$\theta = \frac{cx}{1+cx} \cdot \frac{1-x^n}{1-x} \dots\dots\dots (7)$$

$\theta$ ： 平衡吸着率

$x$ ： 関係蒸気圧

C は次式で与へられる常数である。

$$C = TR \cdot e^{(E_i - E_L)/RT}$$

TR： 速度恒数

$E_i$ ： 第一次面の吸着熱

$E_L$ ： 自由な液面への凝縮熱

R： 気体恒数

T： 絶対温度

Fig. 6. Simple surface model.

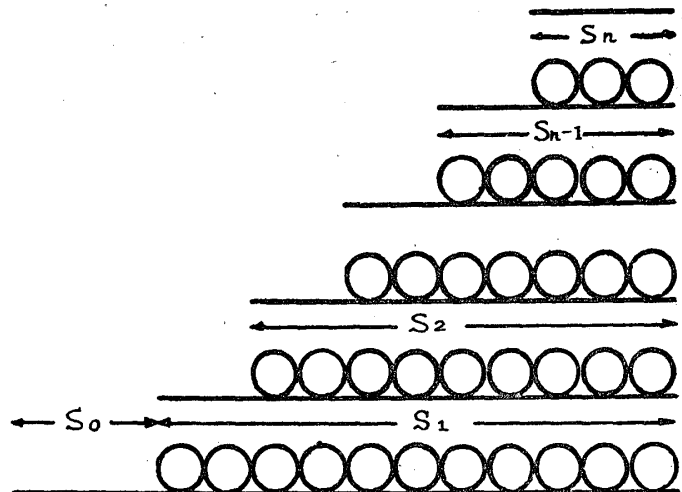
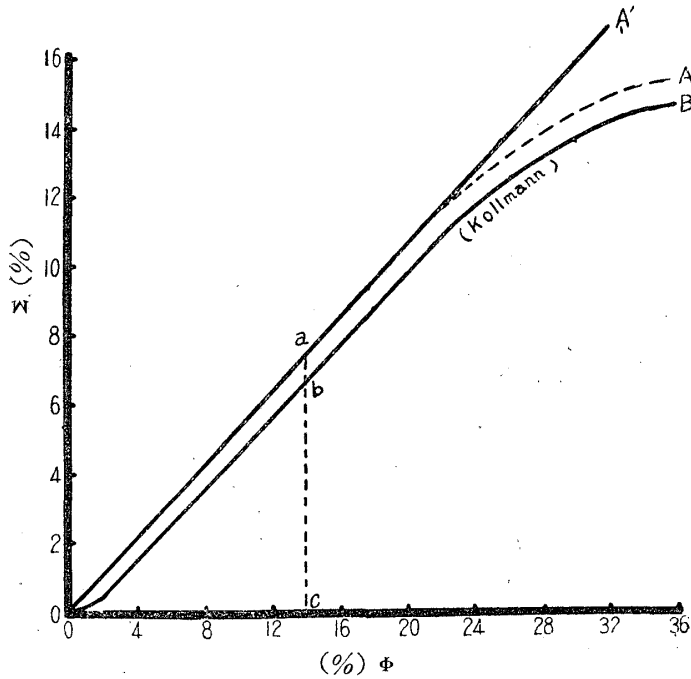


Fig. 6 の模型によるときは、吸湿歪 ( $\epsilon$ ) と含水率 ( $\phi$ ) との間に原点を通る直線関係を要する。Fig. 7 に於て、OaA' なる過程をとらねばならぬ。併し、事實は ObB なる経過を辿る。このような膨脹の弛緩を A. J. STAMM<sup>(14)</sup>等は吸着水の収縮に求めてゐる。が、前報にのべたように変形に

Fig.7. Relationship between moisture content ( $\phi$ ) and swelling strain ( $\Sigma$ )



必要なのは activation energy であつて水の容積ではない。故に此は

- i) 非結晶領域中に存する空孔（実質分子間の相互作用の全く働かない微小な空間）の一部の充填
- ii) 糸状分子自身の構成空間内の間隙の充填（見かけの吸着水の収縮）

によるためと考へるのが妥当であらう。

i) 空孔の存在。

<sup>(15)</sup> 金丸によれば、種々の纖維素物質中に存在する空気層は、全体の1.1~2.8%で、ラミーのような排列のよいものでは小さく、藁などの配列の悪いものでは大きな値を示す。

ii) 分子の構成空間内の間隙

×線解析によれば、木材纖維を構成する native cellulose を強膨潤剤で膨潤せしめた後、水で洗滌した Cellulose hydrate は、隣接分子間距離が a 軸方向で  $10\text{\AA}$  となる。<sup>(16)</sup> 此の変位  $\delta_a (=10 - 8.35\text{\AA})$  と  $\text{H}_2\text{O}$  分子の直径 ( $2.9\text{\AA}$ ) との比は

$$\frac{\delta_a}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.57$$

非結晶部分は ×線解析にかゝらず、詳細は不明であるが、Chain 間の結合は弱いとみれば、

$$\frac{\delta_a}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \rightarrow 1$$

と考へらる。

空孔の充填に関する考察を更に引張り強度につき確める。分子の結合エネルギーから計算すれば  $2260\text{kg/mm}^2$  となるべき纖維の引張り強度が木棉で  $30\sim 80\text{kg/mm}^2$ 、リグノセルローズと  $< 50\text{kg/mm}^2$  なる値を示すのは、各糸状分子が一樣に引張りの力を受けもたないで、不均一な応力分布を示すためであるという。更に引張り強さと含水率 ( $\phi$ ) との関に Fig.8 のような関係のてあることを Hermans は次のように説明する。

Fig.10に於て、乾燥時には Fig. a の模型のように非結晶領域内の各所で chain が互に

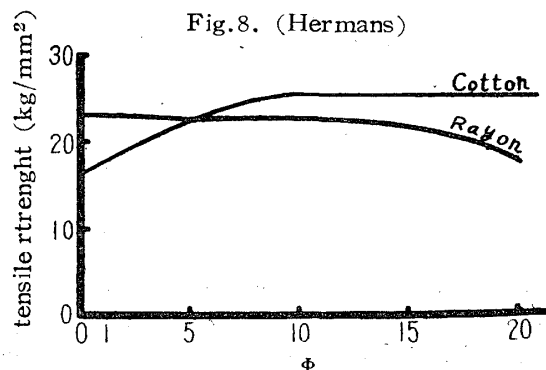
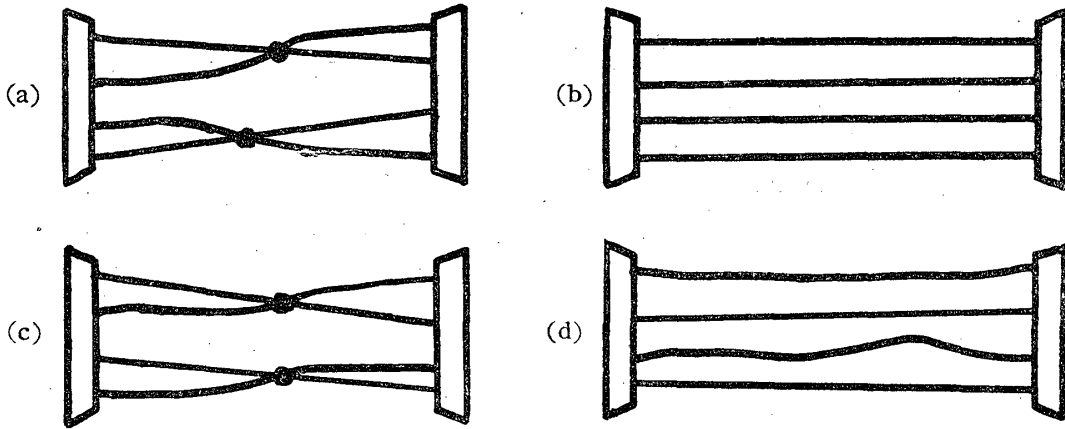


Fig.8. (Hermans)



Fig.9. (Hermans).



強く結合して結びFig.を作り、二本で外力を支えるに対し、吸湿と共に (Fig.b) 木綿の如く配列がよく、又、貫通ミセル構造の傾向をもつものでは、最初の数%の吸着水により上述の chain 写の強い結合が弱められて、結び目がほどけて三〜四本の chain で荷重を受けもつようになるために強度が増大して流動硬化の現象を呈するが、レーヨンのような配列の悪い、孤立ミセルの傾向をもつ繊維にあつては、膨潤後は (Fig. d) のように一本の chain で引張り力を支えるようになり強度が低下するという。そうであるならば、レーヨンに於て、含水率12%辺り迄、略一定の強度を保たせる原因は何か。局所的な流動効果も期待できるが、それと共に、 $H_2O$  による空孔の充填に伴う力の場の形成が一役割を果してゐると考へられる。

木綿の吸湿量を1としたとき、同一条件下でのレーヨンの吸湿量は略、1.9であるが、木材では1.25である。又、木材の引張り破壊は細胞間の接合部に生ずることではなく、膜そのものにかかる。従つて木材の

Fig.10. (Kollmann)

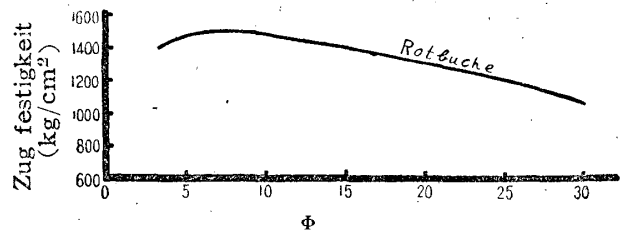
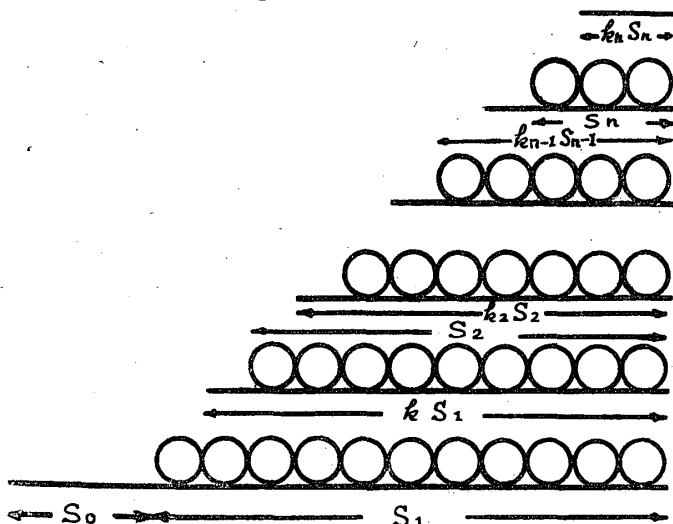


Fig.11. Spreading surface model



引張り強度は上の二つの傾向の中間をとるべきであるが、KOLLMANNの著書中の図・10は此を実証してゐる。

空孔の充填に用いられた  $H_2O$  Hは木材の外形変化にあづからないとして図・11の模型を想定する。即ち、既存の第一次表面上で  $S_1$  を占めた  $H_2O$  分子は直ちに  $kS_1$  なる第二次面を形成する第二次面上に  $S_2$  を占めた  $H_2O$  分子は  $k_2 S_2$  なる第三次面を形成し、以下同様にして第  $n$  次面上に  $S_n$  を占めた分子

は  $k_n S_n$  なる第  $(n+1)$  次面を作る。各表面に於ける平衡条件式は

$$\begin{aligned}
 a_1 p S_0 &= b_1 (S_1 - \lambda_2 S_2) e^{-E_1/RT} \\
 a_2 p (k S_1 - S_2) &= b_2 (S_2 - \lambda_3 S_3) e^{-E_2/RT} \\
 a_3 p (k_2 S_2 - S_3) &= b_3 (S_3 - \lambda_4 S_4) e^{-E_3/RT} \\
 &\dots\dots\dots \\
 a p (k_{n-1} S_{n-1} - S_n + k_n S_n) &= b_n S_n e^{-E_n/RT}
 \end{aligned} \tag{8}$$

こゝに

- $E_i$  : 第  $i$  次面の吸着熱
- $R$  : 気体恒数
- $T$  : 絶導温度
- $a_i$  : 各面の凝縮係数
- $b_i$  : 蒸発係数
- $\lambda_i$  : 常数

今, B. E. T. 假定

$$\frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \dots\dots\dots = \frac{a_n}{b_n} \tag{9}$$

$$E_2 = E_3 = \dots\dots\dots = E_L$$

$E_L$  : 自由な液面への凝縮熱

をとり, 又,

$$\begin{aligned}
 k_2 = k_3 = \dots\dots\dots = k_n &= 1 \\
 \lambda_2 = 0, \lambda_3 = \lambda_4 = \dots = \lambda_n &= 1
 \end{aligned} \tag{10}$$

とすれば,

$$\begin{aligned}
 \frac{a_2}{b_2} \cdot p \cdot e^{E_L/RT} &= x \\
 \frac{a_1}{b_1} \frac{b_2}{a_2} \cdot e^{(E_1 - E_L)/RT} &= c
 \end{aligned} \tag{11}$$

と置いて

$$\begin{aligned}
 S_1 &= c x S_0 \\
 S_2 &= k x S_1 = k c x^2 S_0 \\
 S_3 &= x S_2 = k c x^3 S_0 \\
 &\dots\dots\dots \\
 S_n &= x S_{n-1} = k c x^n S_0
 \end{aligned}$$

をうる。したがつて

$$\sum_{i=1}^n S_i = c x S_0 \left( 1 + k \cdot \frac{x - x^n}{1 - x} \right)$$

又、

$$S_0 + S_1 = S_0(1 + cx)$$

単位表面上に吸着される H<sub>2</sub>O の量を  $\phi_0$  とすると全吸着量  $\phi$  は

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 \sum_{i=1}^n S_i \\ &= cx\phi_0 S_0 \left( 1 + k \cdot \frac{x - x^n}{1 - x} \right) \end{aligned}$$

又、第一次面をおおいつくす吸着分子の量  $v_m$  は

$$v_m = \phi_0(S_0 + S_1) = \phi_0 S_0(1 + cx)$$

故に

$$\frac{\phi}{v_m} = \theta = \frac{cx}{1 + cx} \left( 1 + k \cdot \frac{x - x^n}{1 - x} \right) \dots \dots \dots (12)$$

$n \rightarrow \infty$  とすると

$$\theta = \frac{cx}{1 + cx} \cdot \frac{1 - x(1 - k)}{1 - x}$$

或は、

$$\frac{x\{1 - x(1 - k)\}}{\phi(1 - x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{1}{v_m} x \dots \dots \dots (13)$$

$c$  及  $v_m$  は  $n$  に関係しない常数であるから上式の左辺を縦軸、 $x$  を横軸にとつたとき、得た直線の裁片及正切からこれらの常数を決定することができる。

又、 $k=1$  とおけば式 (12) は式 (7) となる。

液面の平衡を考へるならば、 $x$  が間係蒸気圧を示すことは容易に理解できる。

Fig. 7 及 Fig. 11 を比較すれば明らかなように

$$\begin{aligned} \overline{ab} &= \phi_0 S_1(1 - k) \\ \overline{bo} &= \phi_0(kS_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n) \\ &= \phi_0 k S_1 \frac{1 - x^n}{1 - x} \end{aligned}$$

今

$$\frac{\overline{ab}}{\overline{bo}} = \rho$$

とおけば

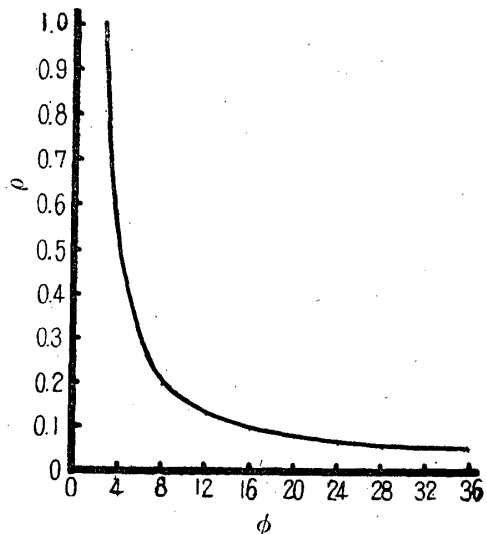
$$\rho = \frac{1 - k}{k} \cdot \frac{1 - x}{1 - x^n}$$

依つて

$$k = \frac{1 - x}{(1 - x) + \rho(1 - x^n)}$$

任意の含水率  $\phi$  に対する  $\rho$  の値は Fig. 12 に

Fig. 12.



与へられてゐる。これは KOLLMANN のデータから計算したものである。

$|x|$  が小さい間は

$$k \approx \frac{1-x}{1-x+\rho}$$

$c$  及  $v_m$  の快定には  $k$  の此の近似値を用いて充分である。

Spruce 材についての PIDGEON and MAASS, ひのきについての宮部のデータを用いて上述の理論式を検討してみよう。 $k$  の値は表・1のようになる。(Fig.13)

Table 1

x	Spruce (23°C)			ひのき(0°C)		
	$\Phi$	$\rho$	$k_{n=\infty}$	$\Phi$	$\rho$	$k_{n=\infty}$
0.1	2.9	0.85	0.51	5.0	0.36	0.71
0.2	4.4	0.44	0.65	6.7	0.25	0.76
0.3	5.7	0.30	0.70	8.1	0.19	0.79
0.4	7.0	0.23	0.72	9.6	0.16	0.79
0.5	8.2	0.19	0.72	11.3	0.13	0.78

Fig. 6 にみらるるように吸湿率 ( $\epsilon$ )—含水率 ( $\phi$ ) の関係は高圧部で再びズレる。此は表面の拡張を伴ふ吸着、即ち、比較的大なる既存の空隙部分への多分子層吸着と考へられる。此を第1及第2次面について模型的に示すとFig.14のようになる。

従つて吸着式は

$$\theta = \frac{cx}{1+cx} \cdot \left\{ 1 + K \cdot \frac{x-x_n}{1-x} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

$$K = k + m$$

となる。表・2にみられるように多層吸着(即ち常数  $m$ ) は、極く高圧部で表われてくる。

Fig. 13. Adsorption of water of wood plotted according to Eq. (13)

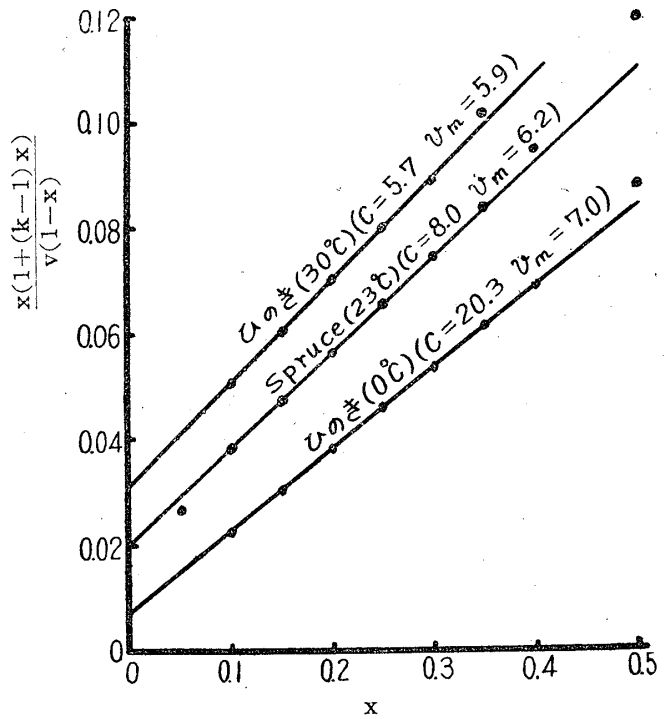


Fig. 14. Combination of multilayer and spreadis sureface models.

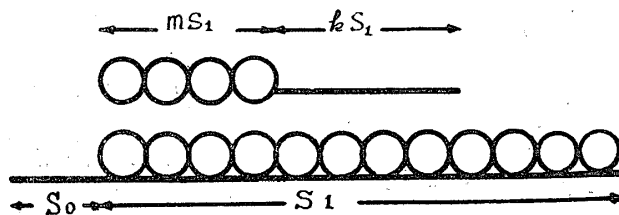


Table. 2.

x	Spsuce (23°C)			ひのき (0°C)		
	$kn=3.4$	m	$\phi$	$kn=4.5$	m	$\phi$
0.1	0.51	—	2.9	0.71	—	5.0
0.2	0.65	—	4.4	0.76	—	6.7
0.3	0.70	—	5.7	0.79	—	8.1
0.4	0.72	—	7.0	0.79	—	9.6
0.5	0.73	—	8.2	0.79	—	11.3
0.6	0.73	—	9.5	0.79	—	13.0
0.7	0.74	—	11.0	0.79	—	15.3
0.8	0.74	—	12.8	0.80	—	18.3
0.9	0.75	—	15.2	0.81	0.05	23.0
0.95	0.75	0.10	17.6	0.81	0.12	26.5
0.98	0.78	0.10	20.7	0.82	0.19	30.0

表・2のデーメーについて  $S_1, S_2, \dots$  を求めてみると表・3のようになる。

Table. 3.

x	Spruce					
	$\phi$	$S_1\phi_0$	$S_2\phi_0$	$S_3\phi_0$	$S_4\phi_0$	$S_5\phi_0$
0.1	2.9	2.8	0.1	—	—	—
0.2	4.4	3.9	0.5	—	—	—
0.3	5.7	4.4	1.0	0.3	—	—
0.4	7.0	4.7	1.4	0.6	0.3	—
0.5	8.2	5.0	1.8	0.9	0.5	—
0.6	9.5	5.1	2.3	1.3	0.9	—
0.7	10.9	5.3	2.7	1.8	1.2	—
0.8	12.7	5.4	3.1	2.4	1.8	—
0.9	15.3	5.4	3.7	3.3	2.9	—
0.98	20.7	5.5	5.2	5.1	4.9	—
	ひのき(°C)					
0.1	5.0	4.7	0.3	—	—	—
0.2	6.7	5.6	0.9	0.2	—	—
0.3	8.1	6.0	1.5	0.5	0.1	—
0.4	9.6	6.2	2.1	0.9	0.3	0.1
0.5	11.3	6.4	2.6	1.3	0.7	0.3
0.6	13.0	6.5	3.0	1.9	1.1	0.6
0.7	15.2	6.5	3.5	2.4	1.7	1.1
0.8	18.1	6.6	3.6	2.9	2.3	1.8

表・3をみて具体的に理解出来ることは、第一次面に吸着が完了した後に、第二次面に、次に第二次面が完了後に第三次面に、と順次に吸着されるのではなくて、同時に各面に吸着が起るということで、従つて、吸着熱—吸着量の関係図が滑らかな曲線を描く理由の一つが説明できるわけで、 $E_2 = E_3 = \dots = E_n = E_L$  とおく假定に矛盾のない事を証明する。

$(1-k)S_1\phi_0$  は  $H_2O$  で埋められた空隙で此を  $h$  とおく。

$h$  の最大値  $hmax$  は非結晶領域中に存在する空孔の容積である。 $h' = hmax - h$  は未だ埋められない空隙を示す。又  $\phi_0(S_2 + S_3 + \dots) = \Sigma$  は弱結合空間を与へる。

$S_1\phi_0$  は配列の向上及空孔内における力の場の形成に比例する  $\frac{S_1\phi_0}{h' + \Sigma}$  と  $\phi$  との関係を示すと図・15のようになる。

Fig.15から明らかなように、含水率が10～12%以上になると弱結合空間の割合が次第に大きくなるのは、含水率と引張り強さや弾性との関係と比較して興味深い。

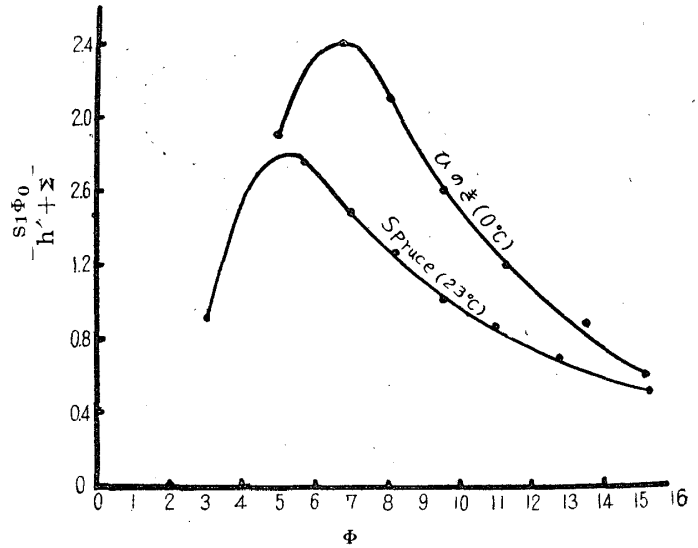
式(12)の誘導には、 $\lambda_2=0$ を仮定した。即ち、第一次面上に吸着された分子の蒸発を、第二次面上に吸着された分子が少しも拘束しないことを仮定してゐる。しかし、もし、この vertical interaction も考慮に入れるとすれば

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \dots = \lambda_n = 1$$

を仮定することになり、他の条件を同様にとるならば式(12)の代りに次の式(15)をうる。

$$\theta = \frac{cx}{1+(c-k)x} \left( 1 + k \frac{x-x^n}{1-x} \right) \dots \dots \dots (15)$$

Fig. 15.



Résumé

There are many theories of S-type isotherms, for example, Polarization (1929), B.E. T. (1938), J.H. (1943), Hüttig (1948), Halsey (1948), Theimer (1952), Potential theory (Bar-rer and Robins) (1951), ect.

In a quantitative comparison between experimental adsorption of water on wood and calculated values, some equations are strictly applicable in limited range of pressure, but others are not. (See Fig. 1~5). More" over, these theories base on the multimolecular layer model which is adoptable to rigid gels and not to elastic gels. There fore any other model should be assumed on elastic gels, and it may be the spreading surface model wh-ich can be demonstrated in the reference (13).

Now, in Fig. 6. ( $S_0+S_1$ ) is the internal surface of dry wood. ( $E_1$  is the adsorption heat of this surface.) If adsorbote occupys  $S_1$  of this primary surface, the distance between the neighbouring chain molecules in disordered area will be increased. Therefore, the other adsorbate molecules can cnter easily into their interual, vig., the secondary surface ( $kS_1$ ) is formed, and so on.

The eqilibrium condition for each surface is given by the equation (8). Assuming (9) and (10), then we obtain

$$\frac{\phi}{v_m} = \theta = \frac{cx}{1+cx} \cdot \left( 1 + k \cdot \frac{x-x^n}{1-x} \right)$$

where,  $\phi$  : amount of vapore adsorbed.

$v_m$  : amount of vapore adsorbed, when the entire  $E_1$ -surface is covered with a complete unimolecular layer.

$$c = TR \cdot e^{(E_1 - E_L)/RT}$$

TR : kinetic factor

$E_L$  : heat of liquefaction

R : gas constant

T : absolute temperature

Constant  $k$  can be calculated from the next equation.

$$k = \frac{1-x}{1-x+\rho(1-x^n)}$$

where  $\rho$  is given according to the relaxation about the relationship between moisture content and volume swelling which is showed in Fig. 7 as  $\frac{\bar{ab}}{bo}$ .

In this calculation of  $k$  we assumed the existance of submicroscopic voids of small total volume in the disordered area of Meyer's micell model (1941), but did not the compression of bound water. It will be confirmed in comparison with Fig. (8), (10) and (15).

At high pressure, the  $\varepsilon$ - $\phi$  curve deviates from the linear relationship. It shows the multilayer adsorption in holes of cell wall which do not contribute to the volume swelling. In order to express this effect, a constant  $m$  should be introduced. Its meaning is shown in Fig. 14.

Put  $k+m=K$ , and we obtain

$$\theta = \frac{cx}{1+cx} \left( 1 + K \cdot \frac{x-x^n}{1-x} \right)$$

This equation is satisfactorily applicable to the water adsorption of wood (See Table 2).

When  $K=1$

$$\theta = \frac{cx}{1+cx} \cdot \frac{1-x^n}{1-x}$$

$n=1$  : Langmuir's equation

$n=2$  : Hüttig's equation

$n=\infty$  : B.E.T simple equation

## 文 献

1. Brunauer, S : Adsorption of Gases and Vapors. 1(1943)
2. Barrer, M.R. and. Robins, A.B. : Trans. Farad. Soc, 47.773.(1951)

3. Jura, G. and Harkins, W.D. : J.Chem.Phys. 11. 430.(1943)  
Livingston, H.K. : J.Chem. Phys. 15. 617.(1947)
4. Pickeff, G. : J.A.C.S. 67. 1958.(1945)
5. Anderson, R,B, : ibid 68. 686.(1946)
6. Halsey, G. : J.Chem. Phys. 16. 931.(1948)
7. Cook, M.A. : J.Am. C.S. 70. 2925.(1948)
8. Walker, W.C. and. Zetlmeyer, A.C. : J.Phys. and. Colloid. Chem. 52. 47.(1948)
9. Mc Millan, W.G. and.Teller,E. : ibid, 55. 17.(1951)
10. Theimer, O. : Trans.Farad. Soc. 48. 326.(1952)
11. Doll,M. : J.Chem. Phys. 16. 25.(1948)
12. Barrer, R.B. Mackensie, N and Mcleod,D. : J.Chem. Soc. (Lond.) 1736.(1952)
13. 山田. 梶田. : 木材研究 9.(1952)
14. Stamm, A,J. and. Tarkow, : J.Phys. and. Colloid. Chem. 54. 745.(1950)
15. 金丸. 祖父江. : 高分子構造論 (中巻)
16. Hermans, P.H. : Physics and Chemistry of Ceilulose Fibers (1949)
17. F.Kollmann : Technologie des Holzes und Werkstoff (1951)