

既報吸着式中の常数の意義

On the Constants of the Adsorption Equation

山 田 正・梶 田 茂
Tadashi YAMADA Sigeru KADITA

(木材物理第1研究室)

吸着体の熱処理がその内部表面(従つて吸着量)を減少せしめることは一般的な現象であつて, sintering とよばれている。例えば coconut charcoal の sintering は, 表・1 のようである¹⁾。

表・1

処理温度 (°C)	N ₂ の吸着量 (cc/g) (25°C, 760mmHg)
900~1000	8.2
1100~1300	3.9
1600	0.2

sintering の機構としては, 普通加熱による微小体の生長が考えられている。繊維質材料の熱処理が表・2 のように複屈折率を増加するのは材料の結晶性の向上を意味する。外に, 繊維

質材料の加熱が結晶領域を拡大することは X 線的研究によつても実証されている²⁾。熱処理の効果としては, この外に, 吸着熱の増加も報告されている。以上の諸傾向を木材について検討し既報³⁾の弾性ゲルに対する吸着式

表・2 ヴィスコース人造繊維 (金丸)

処 理 経 過	複 屈 折 率
無 処 理	0.0128
蒸 熱 (100°C)	0.0150
乾 熱 (100°C)	0.0154

$$v = \frac{CV_m X}{1 + CX} \cdot \left(1 + k \cdot \frac{X - X^n}{1 - X}\right)$$

x : 比蒸気圧, v : 吸着量

に於ける常数 n , v_m 及び c の具体的な意味を考察しよう。

"n" について

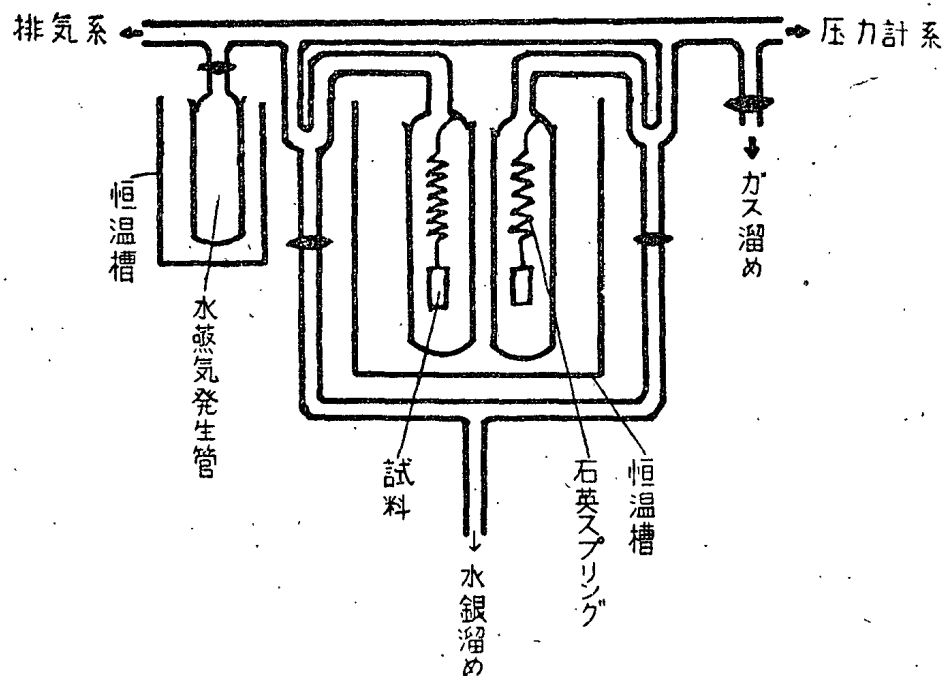
飽湿状態から気乾状態迄高周波乾燥した材と自然に乾燥した材（何れもヒノキ）との吸湿比較

試片：繊維方向 1.5mm 切線方向 8mm, 半径方向 60mm

処理温度 100~105°C, 3時間。

実験経過：図・1 の装置で恒温槽を用いず、室温の下、

図・1



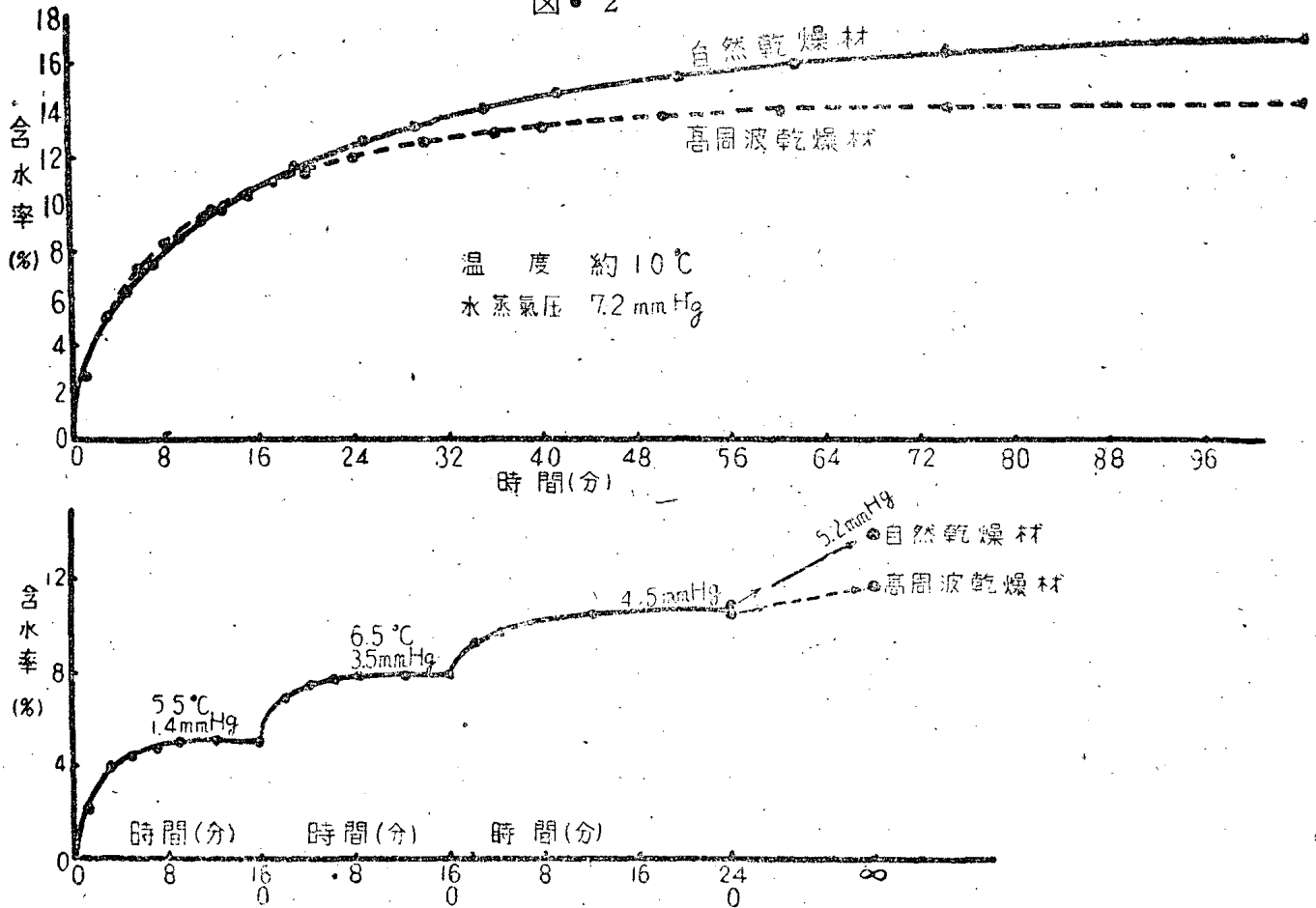
(i) 吸湿速度

(ii) 各蒸気圧での平衡吸着量

を測定した。2個の石英 spring に処理材と無処理材を1片づゝ吊し、読取顕微鏡 ($\frac{1}{100}$ mm) を左右に移動して比較測定した。吸湿速度の測定は水銀溜めを上下する事により A 及び B を同時に開閉して吸湿開始時間の同時性を期した。圧力は水銀差圧計をカセットメーター ($\frac{1}{20}$ mm) で測定した。

実験結果：一例を 図・2 に示す。即含水率 11% 辺り迄は両者全く相等しい経過

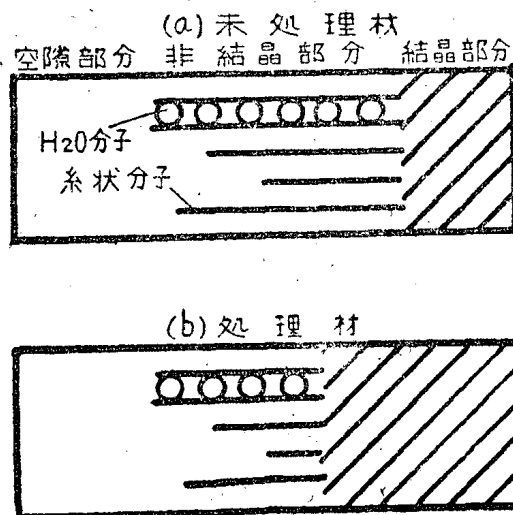
図・2



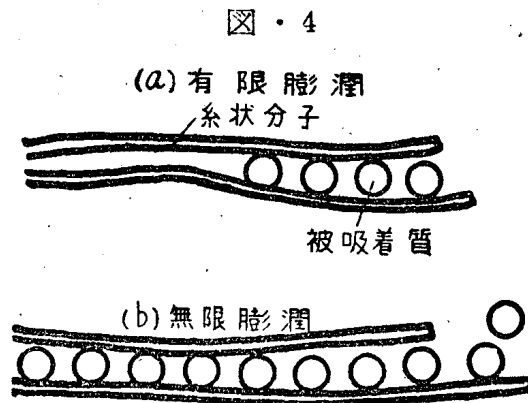
を辿るもそれ以上では差異を生じてくる。此れは上の吸着式中の常数 c 及び v_m に変化はなくて、 n が変化する事を意味し、熱処理材の方が n の値は小さい。

考 察：上記の吸着式の誘導は、極く高压部を除き H_2O が木材実質中の吸着点に吸着される際、非結晶領域に存する隣接糸状分子間の距離を増大して単分子吸着層を作るという模型によつた。此れを図示すると図・(3)(a) に於て H_2O 分子は 2 本の糸状分子の作る空間の中、結晶領域と空孔との間に単分子層吸着して並んで

図・3 木材各部分の割合の模式図



いることになる ($K=1$ の場合)。そして $x \rightarrow 1$ のときの一並びの分子数の最大値が n を与えるわけである。従つて $n \rightarrow \infty$ とは 図・4 (b) のように糸状分子間の結合がなくなることによって無限膨潤を意味する。



上の実験結果のように他の常数が一定で n の値のみを異にする場合、 n が大となれば非結晶領域の増大、 n が小となれば結晶領域の増大を意味する (図・3・b)。即ち、熱処理は木材の結晶領域の増大を意味する事が吸着式の常数 n の変化より直ちに判断できるわけである。

" v_m " 及 " c " について

乾燥材を加熱した材と自然乾燥材の吸湿比較、

試片：ヒノキ、寸法は上の実験と略同一、

熱処理経過：1部に P_2O_5 を入れた容器中に試片を入れて、サツカーで約4時間排気後、その容器のコックを閉じてそのまま恒温器中で 130°C の下 5時間加熱した。

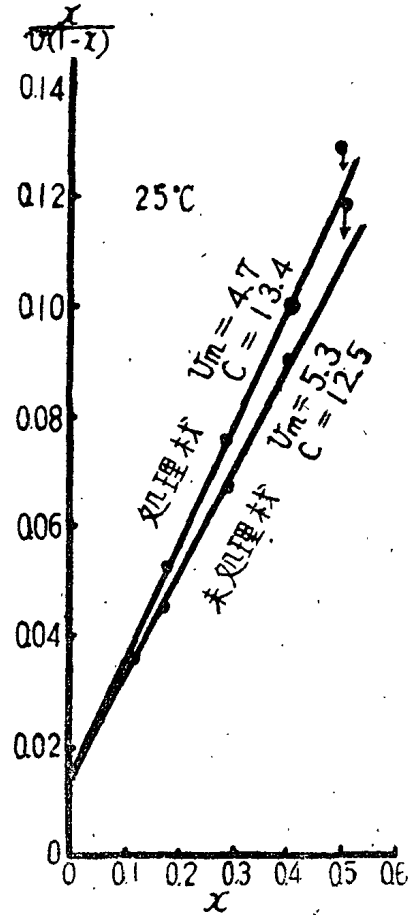
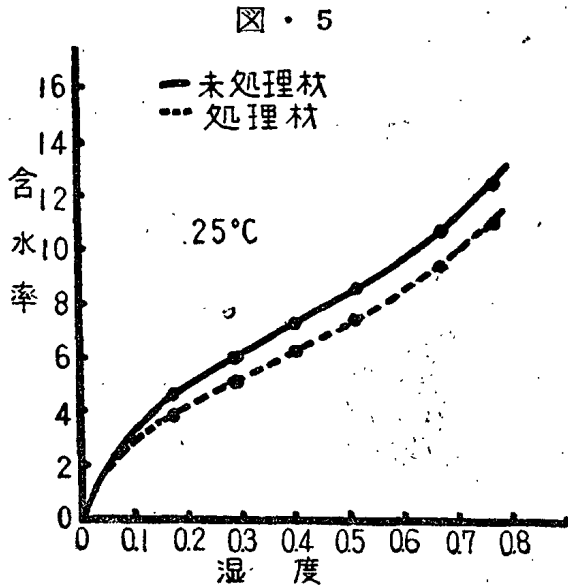
実験経過：前と同じ装置で恒温槽を働かせて等温線を求めその data から

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{1}{v_m}x$$

より c 及 v_m を決定した。

結果の一例を図・5 及図・6 に示す。即ち、 v_m の減少、 c の増加をみた。

図・6



考察：先ず v_m の減少の原因として熱処理による

(1) 結晶領域の変化

(2) 組成分の変化

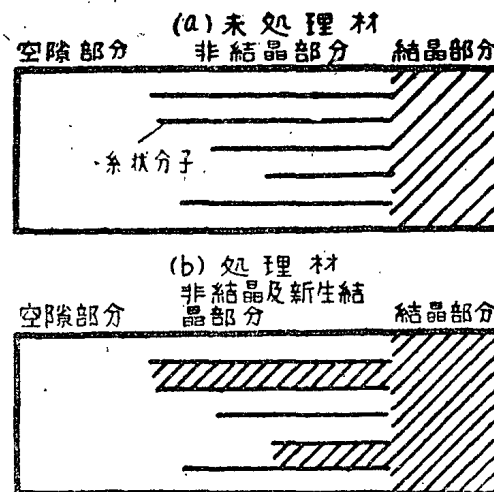
の 2 つが考えられる。

(1) 結晶領域の増大

組成分に変化がないと仮定して、 v_m 減少の機構を考えるに、 v_m が減少するとゆうのは、 $K=1$ を仮定した場合図 (3)(a) の $n=1$ なる位置の H_2O 分子の中或るものがなくなること、即ち、非結晶領域中に走行する相隣る 2 つの糸状分子が、熱エネルギーを得て原子間距離が小さくなり強く結合したために、(ether linkage の形成と STAMM はのべている)、後に H_2O 分子が近接してもその結合が破れなくなると考え得るわけで、此れを図示すると、図・7(a) の未処理材に対して、同図

(b) に示すように突出型結晶領域が形成されるわけである。即ち、結晶領域拡大の機構に2種あり、1つは "n" 効果にもとづくもので、例えると、氷砂糖の生長型であり、他は上記の2条件を仮定した場合の " v_m " 効果にもとづくもので、金平糖の "つの" 形成型である。

図・7 木材各部分の割合の模式図



併し、木材の吸湿に於て、 $K \approx 1$ は既報の通りで、この場合、空隙部分の壁面への吸着を考慮に入れる必要があり、組成分変化の影響も考えられる。

(2) 組成分の変化

135°C, 2 日間熱処理をうけた材の組成分変化は次表のようである⁹⁾。材はシトカトウヒである。

表・3 (HAWLEY & WIERTELAK)

組 成	無 処 理 材	処 理 材
分解による減量	—	1.6
冷、温水及び1% NaOH 抽出物合計	16.4	19.1
エーテル、アルコール ベンゾール抽出物計	4.8	7.9
リグニン	28.5	33.6
セルロース	56.8	51.0
ペントーザン	7.0	4.7

排気下, 処理温度も稍低く, 処理時間も短い本実験の試片に於て, 組成分の変化は多少あるとしても, 著しいものとは考え難い。エネルギー常数Cの増加の僅かなことは, 此の推論を間接的に証明しているのではなからうか。将来の粘弾性の研究, X線的研究を俟つて明らかになる問題である。

文 献

- (1) S.BRUNAUER : Adsorption of Gases and Vapours. I
- (2) 金丸・祖父江 : 高分子構造論
- (3) 山田・梶田 : 科学 23. 312. (1953)
木材研究 11 (1953)
- (4) A.J.STAMM : I.E.C. 29. 839. (1937)
- (5) 芝本・栗山 : 木材炭化