繊維状多孔性物質への滲透拡散について

鈴木　惠

Megumu Suzuki : An Analysis for Adsorption-Controlled Diffusion in a Fibrous Material

(1955年12月10日受理)

1. 緒　　言

繊維のような多孔性物質中への滲透拡散過程の数学的理論は，繊維の染色のような現象と関連して相当重要である。

染色過程は簡単の拡散理論を応用して解析されたが，実験事実と一致しない場合が出現し，繊維の染色は内部の吸湿により多少制限され，又濃度にも相当影響される筈である。既に，Crank et al[1][2][3] と Wilson[4] は円筒状の繊維の内部の染色の比は Freundlich 型の等温曲線になると言明し，それらの数学的解の一として羊毛繊維によく HCl を吸収する場合について Lindberg[5]により実験的に確められた。吸収と共に起る拡散過程の場合は化学反応に関係すると Reese と Eyring[6] 及び Katz, Kubu と Wakelin[7]により夫々研究された。然し，吸収過程に対し非可逆の分子運動を使用し，吸収よりも拡散がもつと早く進むという仮定を設けていて，一般の場合に応用されるか疑問である。藤田[8]はそれでこの点を吟味するためには，物質の連続方程式と上述の運動的の関係から成立する非線型の偏微分方程式を使用した。それ故，この論文においても，藤田[9]の論文を更に拡張しようと試みたものである。

2. 基 礎 方 程 式

濃度が一定c_0に保たれる溶液の中にある繊維のような一様な多孔性物質を考える。吸収は多孔の Space を通つて拡がつて内部に吸収される。もしも溶液の流入が厚さの方向に一次元流であるという仮定を満足するならば，その物質の連続方程式は次の形で表わせる。

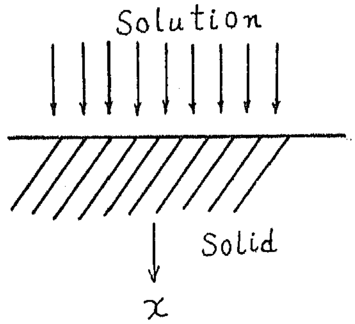
$$\partial c/\partial t=\partial/\partial x\,[D(c)\,\partial c/\partial x]-1/\alpha\cdot\partial n/\partial t \qquad \cdots\cdots(1)$$

こゝでcは吸収液相の濃度，nは物質の単位体積当りの表面積が吸いとつた量，αは物質の多孔性常数，xは座標原点からの距離，tは時間，D(c)は拡散係数である。

次に，二分子間の運動による拡散物質の吸収の割合を仮定する[7][8]。

$$\partial n/\partial t=kc\,(N-n) \qquad \cdots\cdots(2)$$

こゝで，kは比例常数，Nはnの飽和体積である。



第1図

(1)，(2)式により繊維状多孔性物質への滲透拡散の基礎的関係を成立させる。しかし非線型という理由で数学的解析は非常に困難であるので，Katz-Kubu-Wakelinの方法と同様に(1)式の右辺の $1/\alpha\cdot\partial n/\partial t$ 項は $\partial/\partial x\,[D(c)\,\partial c/\partial x]$ 項と比較して省略する。この省略は拡散が吸収の割合に比較してすみやかであるという仮定を満足する時用いられる。

この様な現象は濃度が小さい時屢々みられる。濃度小さく，拡散係数D(c)が吸収濃度に c に一次的に比例するとき[10]

$$D(c)=D(o)\,[1+\beta c] \qquad \cdots\cdots(3)$$

なる形で表わせる。こゝにD(o)は液相の吸収濃度零の時の拡散係数である。それ故，(1)(3)式より

$$\partial c/\partial t=\partial/\partial x\{D(o)\,(1+\beta c)\,\partial c/\partial x\} \qquad \cdots\cdots(4)$$

この(4)式は熱伝導論でよくみられる型の拡散方程式である。従つて(2)(4)式を聯立して解くと良い。

次に，初期条件としては，最初は非吸収に等しい物質という事より

$$c\,(x.o)=0,\quad n\,(x.o)=0\quad (x>0) \qquad \cdots(5)$$

境界条件としては

$$c\,(o,t)=\gamma c_0 \qquad (t>0)\cdots(6)$$

こゝにγは物質の境界の二相の間の吸収の分布函数である。

3. 数　値　解

条件(5)，(6)式の下で数値解を求めるためには無次元な変数に導いた方が便利故に[11][12]

$$c \longrightarrow u, \qquad z=\frac{x}{2\sqrt{D(o)t}}$$

$$\gamma c \longrightarrow u_o, \qquad \psi = N-n$$

の如く置き換えると(1)，(2)，(5)，(6)式は次の式の如くなる。

$$2z\ \partial u/\partial z+\partial/\partial z\ (1+\beta u)\ \partial u/\partial z=0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(7)$$

$$\left.\begin{array}{l}(u)_{z=0}=u_o\\(u)_{z=\infty}=0\\\psi=\exp(-K\int_0^t udt)\end{array}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(8)$$

(7)式の解で(8)式を満足するものはu_oの昇巾の級数に展開されるものと仮定する。即ち

$$u=u_o\varphi_1(z)+u_o^2\ \varphi_2(z)+u_o^3\varphi_3(z)+\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots+u_o^n\ \varphi_n\ (z)+\cdots\cdots \quad (9)$$

とし，この函数$\varphi_1(z)$，$\varphi_2(z)$，$\varphi_3(z)$……は夫々

$$\left.\begin{array}{ll}\varphi_o(o)=1, & \varphi_1(\infty)=0\\\varphi_2(o)=0, & \varphi_2(\infty)=0\\\cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots\\\varphi_n\ (o)=0 & \varphi_n\ (\infty)=0\\\cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots\end{array}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

を満足するものとす。

(9)式を(7)式に代入してu_oの全ての巾の係数を零とすると

$$d^2\varphi_1/dz^2+2z\cdot d\varphi_1/dz=0 \quad \cdots\cdots(11)$$

$$d^2\varphi_2/dz^2+2z\cdot d\varphi_2/dz=-\beta/2\cdot d^2\varphi_1{}^2/dz^2 \quad \cdots\cdots(12)$$

$$d^2\varphi_3/dz^2+2z\cdot d\varphi_3/dz=-\beta\cdot d^2(\varphi_1\varphi_2)/dz^2 \quad \cdots\cdots(13)$$

が得られる。こゝに

$$\varphi_1(z)=1-\varPhi(z) \quad \cdots\cdots(14)$$

で与えられる事は明らかである。但し，

$$\varPhi(z)=2/\sqrt{\pi}\int_0^z \exp(-\lambda^2)d\lambda$$

(14)式はβを無視した場合の解である。(14)式を(12)式に代入すると

$$d^2\varphi_2/dz^2+2z\cdot d\varphi_2/dz=-4\beta/\sqrt{\pi}\cdot z\cdot e^{-z^2}$$
$$+4\beta_1\sqrt{\pi}.z.e^{-z^2}.\varPhi(z)-4\beta\sqrt{\pi}.e^{-2z^2} \quad (15)$$

となる。(15)式を解くために

$$d\varphi_2/dz=v(z).w(z) \quad \cdots\cdots(16)$$

とおくと，次の式を得る。

$$wdv/dz+v(dw/dz+2zw)=-4\beta/\sqrt{\pi}.z.e^{-z^2}$$
$$+4\beta/\sqrt{\pi}.z.e^{-z^2}.\varPhi(z)-4\beta/\pi.\ e^{-2z^2} \quad (17)$$

wを

$$dw/dz+2z\cdot w=0$$

を満足するように決定する事にする。即ち

$$w=e^{-z^2} \quad \cdots\cdots(18)$$

を採る事にして，(18)式を(17)式に代入すると

$$dv/dz=-4\beta\sqrt{\pi}.z+4\beta/\sqrt{\pi}.\ z\varPhi(z)-4\beta/\pi.e^{-z^2} \quad (19)$$

$$v=-2\beta/\sqrt{\pi}.z^2+4\beta/\sqrt{\pi}.\int_0^z\lambda\varPhi(\lambda)d\lambda$$
$$-2\beta/\sqrt{\pi}.\varPhi(z)+C' \cdots\cdots(20)$$

こゝにC′は積分常数である。

(20)，(18)式を(16)式に代入すると

$$d\varphi_2/dz=2\beta/\sqrt{\pi}.z^2.e^{-z^2}+4\beta/\sqrt{\pi}.e^{-z^2}\int_0^z\lambda\varPhi(\lambda)d\lambda$$
$$-2\beta/\sqrt{\pi}.e^{-z^2}.\varPhi(z)+C'e^{-z^2}$$

を得る。これを積分すると

$$\varphi_2(z)=-2\beta/\sqrt{\pi}\int_0^z\lambda^2e^{-\lambda^2}d\lambda+4\beta/\sqrt{\pi}\int_0^\lambda e^{-\lambda^2}d\lambda\ \times$$
$$\int_0^\lambda s\varPhi(s)ds-2\beta/\sqrt{\pi}\int_0^z e^{-\lambda^2}\varPhi(\lambda)d\lambda+C_1\varPhi(z)+C_2$$

となる。こゝにC_1及びC_2に積分常数である。この式中で

$$\int_0^z\lambda^2e^{-\lambda^2}d\lambda=-z/2\cdot e^{-z^2}+\sqrt{\pi}/4\cdot\varPhi(z)$$

$$\int_0^z\lambda\varPhi(\lambda)d\lambda=z^2/2\cdot\varPhi(z)+z/2\sqrt{\pi}\cdot e^{-z^2}-1/_4\cdot\varPhi(z)$$

$$\int_0^z e^{-\lambda^2}d\lambda\int_0^\lambda s\cdot\varPhi(s)ds=-z/4\cdot e^{-z^2}\cdot\varPhi(z)$$
$$-e^{-2z^2}/4\sqrt{\pi}+1/4\sqrt{\pi}$$

$$\int_0^z e^{-\lambda^2}\varPhi(\lambda)d\lambda=\sqrt{\pi}/4\cdot\ [\varPhi(z)]^2$$

と書けるから(10)式を満足する解は

$$\varphi_2(z)=\beta\ [(ze^{-z^2}/\sqrt{\pi}+1/\pi)(1-\varPhi(z))-e^{-2z^2}/\pi]$$
$$+\beta\varPhi(z)/2.(1-\varPhi(z)) \cdots(21)$$

である。今簡単の為に

$$\phi_1(z)=(z\sqrt{\pi}.e^{-z^2}+1/\pi+\varPhi(z)/2)(1-\varPhi(z))$$
$$-e^{-2z^2}/\pi \quad \cdots\cdots(12)$$

とおくと

$$\varphi_2(z)=\beta\phi_1(z) \quad \cdots\cdots(23)$$

故に微分方程式(13)は次の如くなる。

$$d^2\varphi_3/dz^2+2z.d\varphi_3/dz=-\beta\ d^2/dz^2$$
$$[\beta(1-\varPhi(z))\phi_1(z) \cdots(24)$$

然るに

$$d^2y/dz^2+2z.dy/dz=-\beta\ d^2p(z)/dz^2$$

の積分はC'_1，C_2' を積分常数とすると

$$y=\beta\ [-p(z)+2\int_0^z\lambda p(\lambda)d\lambda-2\int_0^z e^{-\lambda z}d\lambda\int_0^\lambda e^{Sz}p(s)ds$$
$$-4\int_0^z e^{-\lambda z}d\lambda\int_0^\lambda s^2e^{Sz}p(s)ds]\ +c'_1\varPhi(z)+c_2'$$

と書ける。故に(10)式を満足する$\varphi_3(z)$は

$$\varphi_3(z)=\beta^2\chi_1(z) \quad \cdots\cdots(25)$$

にて与えられる。但し$\chi_1(z)$は

$$\chi_1(z)=-(1-\Phi(z))\phi_1(z)+2\int_0^Z\lambda(1-\Phi(\lambda))\phi_1(\lambda)d\lambda$$
$$-2\int_0^Z e^{-\lambda^2}d\lambda\int_0^\lambda e^{Sz}(1-\Phi(s)\phi_1(s)ds$$
$$-4\int_0^Z e^{-\lambda^2}d\lambda\int_0^\lambda s^2.e^{Sz}(1-\Phi(s))\phi_1(s)ds$$
$$-2\ [2\int_0^\infty\lambda(1-\Phi(z))\phi_1(\lambda)d\lambda$$
$$-2\int_0^\infty e^{-\lambda^2}d\lambda\int_0^\lambda e^{Sz}(1-\Phi(s))\phi_1(s)ds$$
$$-4\int_0^\infty e^{-\lambda^2}d\lambda\int_0^\lambda s^2e^{Sz}(1-\Phi(s))\phi_1(s)ds]\quad(26)$$

を表わす。従つて

$$u=u_0(1-\Phi(z))+u_0{}^2(\beta\phi_1(z))+u_0{}^3(\beta^2\chi_1(z))+\cdots\cdots\cdots\cdots\quad(27)$$

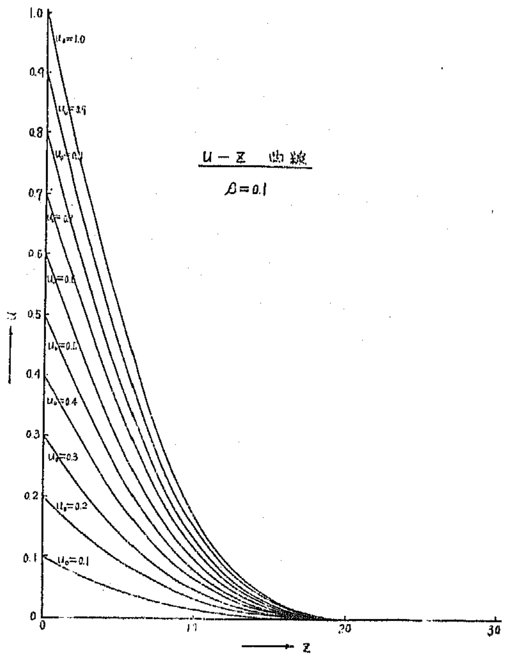
又(8)式より

$$\ln\ \phi/k=-\int_0^t\ [u_0(1-\Phi(z))+u_0{}^2(\beta\phi_1(z))+u_{03}(\beta^2\chi_1(z)+\cdots\cdots]dt\quad(28)$$

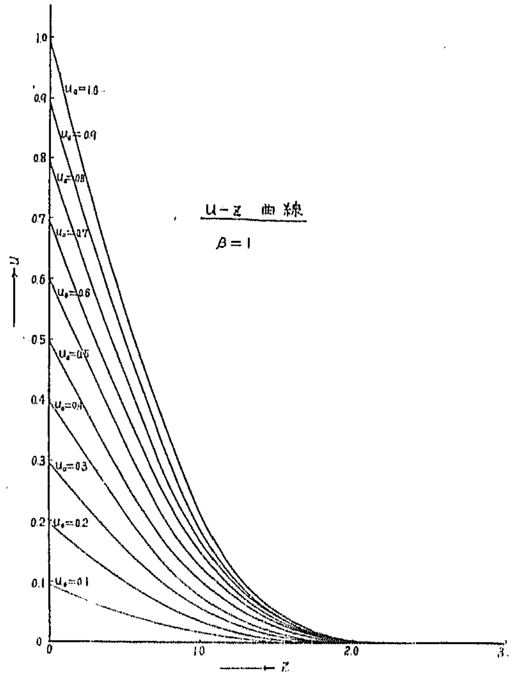
となる。

4. 計　算　例

(27)式において，$\beta=1$，0.1とした時の u～Z 曲線は第2，3図である。これについては Cowley-Levy[13] 又日高[14]の計算がある。

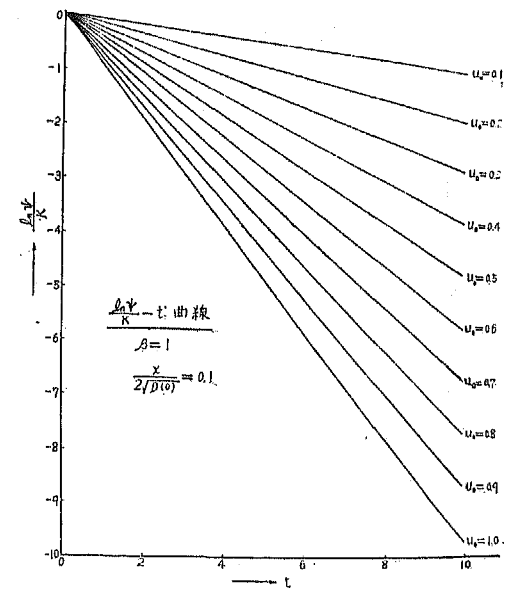


第2図

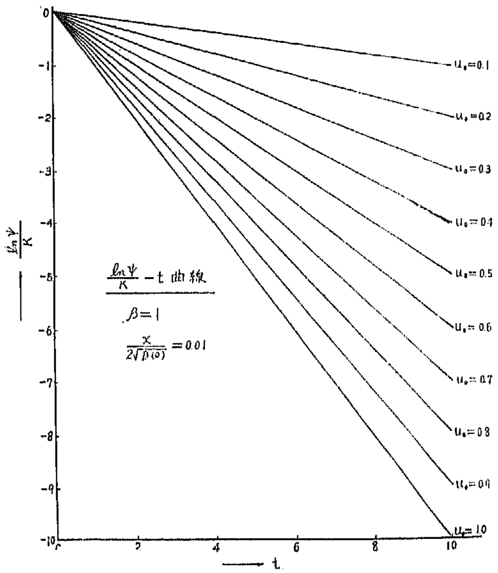


第3図

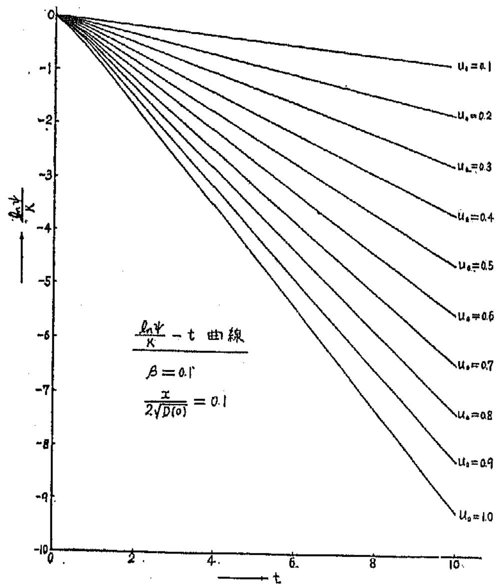
(28)式において，$\beta=1$；$x/2\sqrt{D(o)}=0.1$，0.01の各場合の $\ln\varphi/k$～t 曲線は第4，5図である。又$\beta=0.1$；$x/2\sqrt{D(o)}=0.1$，0.01 の各場合の $\ln\varphi/k$～t 曲線は第6，7図である。



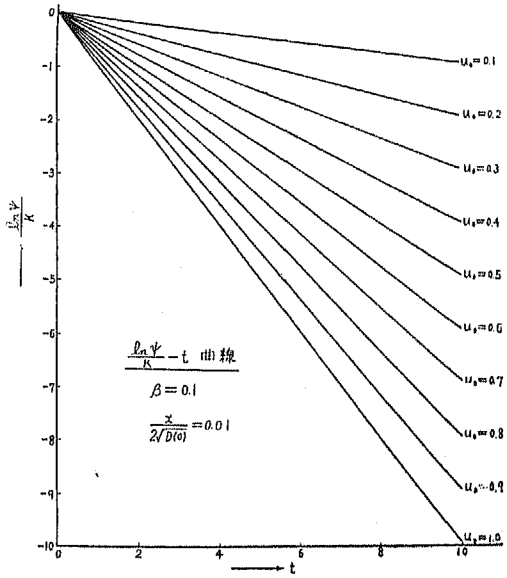
第4図



第5図



第6図



第7図

これらの計算は一例にすぎないが，実際問題に合うか否か今後の研究に待つ次第である。終りに御指導と御鞭撻をいただいた慶大工学部 栖原豊太郎，荒井渓吉両先生，又計算を手伝つて下さつた服部祐夫君に感謝致します。

参 考 文 献

(1) Crank. J. : Phil. Mag., 39, 140 (1948)

(2) —— : Phil. Mag., 39, 362 (1948)

(3) ——, and Godson. S, M, : Phil. Mag. 38, 794 (1947)

(4) Wilson. A. H., : Phil. Mag. 39. 48 (1648)

(5) Lindberg, J., : Tex. Res. J. 20, 381 (1950)

(6) Reese. C. E. and Eyring. H., : Tex. Res. J., 20, 743 (1950)

(7) Katz. S. M., Kubu. E. T. and Wakelin, J. H., : Tex. Res. J. 20, 754 (1950)

(8) Fujita. H., : Tex. Res. J. 22, 281 (1950)

(9) —— : Tex, Res. J. 22, 757 (1950)

(10) 細野 正夫：高分子 2, 6 (1953)

(11) 寺沢 寛一：自然科学者の為の数学概論（岩波）

(11) 小平 吉男：物理数学（下） （岩波）

(13) Cowley. W. and Levy. H, : Phil. Mag. XLI, 584 (1921)

(14) 日高 孝次：数値積分法（下） （岩波）

Summary

This paper is analysised mathematically for the adsorption controlled diffusion in a fibrous porous material, such as dying and is expanded more the study that Dr. Fujita did.

The adsorption-controlled diffusion equation is following : ——

$$\partial c/\partial t=\partial/\partial x\ [D(c)\partial c/\partial x]\ -1/\alpha.\,\partial n/\partial t \quad \cdots\cdots(1)$$

where c is the concentration of adsorped liquid, n the adsorped quantity at unit surface area per unit volume of the material, α porosity constant, x distance from origin of the cordinate, t time, and D(c) the diffusion coefficient.

The rate of adsorption of the diffusion material by the two molecules motion is showed in equation (2)

$$\partial n/\partial t=kc\ (N-n) \quad (2)$$

where k is constant and N the saturated volume of n. If D(c) is showed in the following form,

$$D(c)=D(o)\ [1+\beta c] \quad (3)$$

where β is constant and D(o) the diffusion constant on the concentration 0, and on the case where $1/\alpha.$ $\partial n/\partial t$ is neglected, equation(1) is

$$\partial c/\partial t=\partial/\partial x\ [D(c)\partial c/\partial t] \quad \cdots\cdots(1')$$

The result got by equations (1′) (2) and (3) is following. ——

$$\ln \psi/k=-\int_0^t [u_o(1-\Phi(z))+u_o^2(\beta\psi_1(z))+u_o^3(\beta^2\chi_1(z))+\cdots\cdots]\ dt \quad \cdots\cdots(4)$$

where $\psi=N-n$, $z=x/2\sqrt{D(o)t}$; $\Phi(z)$, $\psi_1(z)$ and $\chi_1(z)$ are functions of z, and for calculation c and γc_o the product of the distribution function of adsorption between two phases of boundary and constant concentration of liquid, are put u and u_o.

This paper is caluculated in equation (4) the relations between ln ψ/k and t on each case $\beta=1$, $x/2\sqrt{D(o)}=0.1,\ 0.01$; $\beta=0.1$, $x/2\sqrt{D(o)}=0.1,\ 0.01$, but writer hope to do much experiment studys in future.