

## 1. はじめに

出土木材の保存処理法には、高分子物質含浸法、凍結乾燥法などがある。含浸法に用いられる代表的な高分子物質は、ポリエチレングリコール (PEG) である。凍結乾燥法の場合、比較的短時間で処理できるが、設備に多大の費用を要し、特に大型の出土品を処理するためには莫大な費用がかかる。これに対し、PEG 含浸法は処理時間が長いという難点はあるが、大型の出土品を比較的安価に処理でき、実用的である (沢田:1977)。

PEG 含浸法には、上述の処理時間の長期化という問題の他に、処理後の変形の問題がある。前者は PEG の含浸速度、後者は濃度分布の問題であり、いずれの場合にも、これらの問題を解決するためには、PEG の含浸機構を明らかにする必要がある。

本研究では、木材内への PEG の含浸過程を拡散現象と考え、拡散モデルに基づいて含浸速度、及び濃度分布の理論的な解析を試みた。さらに、現在のところ主に経験に頼っている処理時間の決定法についても検討した。

## 2. 基礎方程式

出土木材は水分で飽和されており、乾燥重量基準の含水率は200~1500%になる (松田:1980) ことが知られている。従って、PEG はその中を主に拡散によって浸透していると考えられる。この拡散を支配する基礎方程式は、3次元直交座標 (x, y, z) 系で表すと、次式で与えられる。

$$\frac{\partial W_A}{\partial t} = D_A \left[ \frac{\partial^2 W_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 W_A}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

ここで、t は時間、 $W_A$  は点 (x, y, z) における PEG の局所重量濃度、 $D_A$  は PEG の有効拡散係数である。PEG の拡散は、木質構造による移動抵抗、密度差に起因する対流など種々の因子の影響を受けるので、 $D_A$  は必ずしも分子拡散係数と等しくはならない。

最初 (t = 0) は木材内に PEG は存在しないので、木材内のすべての点で  $W_A = 0$  である。また、PEG 溶液に浸漬された木材表面は常に PEG 溶液に接触しているので、表面濃度は PEG の溶液濃度  $W_{A0}$  に等しい。即ち、木材表面の全ての点で、 $W_A = W_{A0}$  である。厳密に考えれば、木材に含浸された PEG の量だけ溶液の PEG 濃度が薄くなるが、溶液の体積が木材体積に比べ十分に大きい場合には、溶液の濃

1) 奈良工業高等専門学校化学工学科: 639-11 奈良県大和郡山市矢田町22

度変化は小さく、一定と考えてよい。以下では、この条件を満たしている場合を考える。

このような初期条件、境界条件の下では、平板、円柱、球、直方体などの簡単な形状に対して解析解が得られている (Crank : 1955)。

### 3. 試料片の作製および測定

出土木材は、土中埋没中に嫌気性微生物の分解作用によって、木材の骨格となるセルロースとヘミセルロースを失い、その形状は微生物による分解を受けにくいリグニンによって維持されている。この傾向は木材の種類によって異なり、針葉樹よりも広葉樹のほうが骨格成分を消失し易い。従って、PEG の拡散速度も出土木材の樹種によって変化すると考えられる。本研究では、奈良国立文化財研究所から提供された広葉樹 (含水率860%) の出土木材から試料片を作製した。拡散速度は木目構造の影響を受け、拡散方向によって変化することが考えられる。そこで、試料片は、各方向の平均的な値が得られるように、1辺が3cmの立方体とした。

図1に測定装置を示した。作製した試料片をPEG4000 (分子量3000) の20%水溶液に浸漬してPEGを含浸させ、液中に釣り下げた状態での重量の経時変化を測定した (石垣 : 1983)。拡散係数に及ぼす温度の影響を調べるため、測定は25℃と30℃で行った。また、界面活性剤添加の効果を知るため、界面活性剤を添加した場合についても測定した。界面活性剤は湿潤剤、乳化剤としてよく使用されている dioctyl sodium sulfosuccinate (商品名 Aerosol OT) を用い、これを20% PEG水溶液に0.1%含有させた。

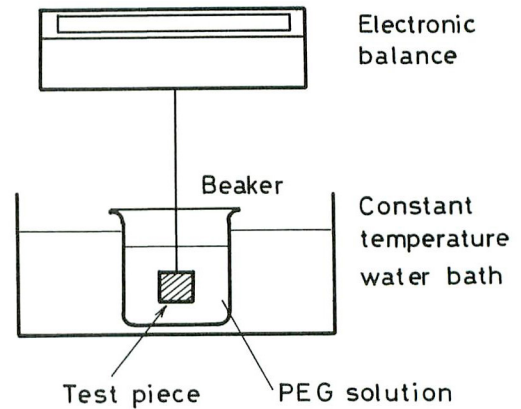


図1 実験装置  
Fig.1 Experimental Apparatus.

### 4. 有効拡散係数

重量変化曲線を拡散モデルに準拠して解析し、有効拡散係数  $D_A$  を求めた。立方体の場合、座標の原点を立方体の中心におくと、(1)式の解は次式で与えられる (Crank : 1955)。

$$\Psi(x, y, z, t) = 1 - \phi(x, t) \cdot \phi(y, t) \cdot \phi(z, t) \quad (2)$$

ここで、 $\Psi(x, y, z, t)$  は時間  $t$  における点  $(x, y, z)$  での局所飽和度であり、 $\Psi = W_A / W_{A0}$  で定義される。また、 $\phi$  は次式で表される関数である。

$$\phi(u, t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left\{ -(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_A t}{a^2} \right\} \cos \left\{ \frac{(2n+1) \pi u}{a} \right\} \quad (3)$$

ここで、 $u$  は  $x, y, z$  を表す。平均飽和度  $\bar{\Psi}$  は(2)式を積分して、次式で与えられる。

$$\bar{\Psi}(t) = \frac{1}{a^3} \iiint \Psi(x, y, z, t) dx \cdot dy \cdot dz$$

$$= 1 - \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ -(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_A t}{a^2} \right\} \right]^3 \quad (4)$$

時間  $t$  が十分大きい場合、平均飽和度  $\bar{\Psi}$  は上に示した級数解の第 1 項のみで近似できるので、(4)式は次式のように簡単化できる。

$$\ln(1 - \bar{\Psi}) = \ln(512/\pi^6) - (3\pi^2 D_A/a^2)t \quad (5)$$

従って、 $t$  の大きい領域では  $\ln(1 - \bar{\Psi})$  対  $t$  は直線関係になり、その勾配 ( $= 3\pi^2 D_A/a^2$ ) から有効拡散係数  $D_A$  を求めることができる。任意の時間における平均飽和度  $\bar{\Psi}$  は、試料片重量  $M$  の測定値から、 $\bar{\Psi} = (M - M_0)/(M_F - M_0)$  で求められる。

ここで、 $M_0$  は試料の初期重量、 $M_F$  は含浸が完了して平衡状態に達したときの重量である。図 2 に  $\ln(1 - \bar{\Psi})$  対  $t$  の関係を示した。プロットの記号の違いは試料の違いを表しており、試料 No. と測定条件の関係は表 1 と同じである。No. 1~No. 3 のデータは、同じ出土木材の同一部位から作製した試料片を、同じ実験条件下で測定した結果である。これらの結果にはほとんど差異がなく、実験の再現性が確認された。No. 4 は温度を変化させたときの結果、No. 5 は界面活性剤を添加した場合の結果である。図中の実線は、直線部分の勾配から求めた有効拡散係数を用い、厳密解(4)式から計算した値である。このグラフから、実測値と計算値はよく一致しており、PEG の含浸過程は拡散モデルによって表せることが分かる。

図 2 の直線部分の勾配から求めた各試料の有効拡散係数を表 1 にまとめて示した。温度の影響は No. 1~No. 3 と No. 4 の比較から分かり、温度が 25°C から 30°C に上昇すると  $D_A$  は 1.45 倍になる。また、No. 4 と No. 5 の比較から、界面活性剤の添加は  $D_A$  を小さくし、含浸速度に関しては逆効果であることが分かる。

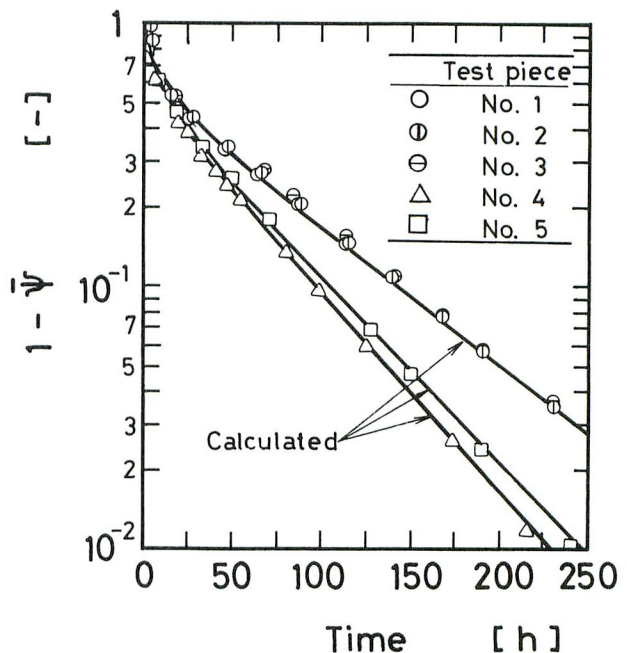


図 2 立方体の場合の  $1 - \bar{\Psi}$  対時間の関係  
Fig. 2 Relation between  $1 - \bar{\Psi}$  and time for cubic block.

表1 各条件下の有効拡散係数

Table 1 Effective diffusion coefficients under various conditions

試料 No	温度 [°C]	界面活性剤	拡散係数 [cm <sup>2</sup> /day]
1	25	無添加	0.0864
2			
3			
4	30	添加	0.125
5			0.117

### 5. 木材内の濃度分布及び処理時間

平均飽和度 $\bar{\Psi}$ と立方体の中心(0, 0, 0)における飽和度 $\Psi_0$ の関係は(2)~(4)式から求められ、 $\bar{\Psi} > 0.87$ であれば級数解の第1項のみで近似でき、次式のように簡単化できる。

$$\Psi_0 = 1 - (\pi^3/8)(1 - \bar{\Psi}) \quad (6)$$

木材内の飽和度の最大偏値は、表面と中心の間の飽和度の差、すなわち $(1 - \Psi_0)$ で与えられる。処理後の変形などの問題を考慮すれば、含浸処理の終了時において、この最大偏差ができるだけ小さいことが望ましい。表2に(6)式から求めた中心飽和度 $\Psi_0$ 、及び最大偏差 $(1 - \Psi_0)$ を示した。

許容できる飽和度の最大偏差を決定するためには、PEGの濃度差に起因する木材内の応力及び歪の

表2 立方体の中心飽和度及び最大偏差

Table 2 Saturation at the center of cubic block and maximum deviation

平均飽和度 (%)	中心飽和度 (%)	最大偏差 (%)
90.0	61.2	38.8
99.0	96.1	3.9
99.9	99.6	0.4

分布を知る必要があるが、これに関する研究は見あたらない。ここでは、便宜的に以下のように考えた。表2に示したように、 $\bar{\Psi}$ が99%のとき、木材内における $\bar{\Psi}$ の最大偏差は3.9%である。この場合、処理後に濃度差に起因する変形を起こさせる恐れがあり、含浸終了時の $\bar{\Psi}$ は99%以上が望ましい。しかし $\bar{\Psi}$ を過大にとると処理時間が長くなり、実用的でない。そこで、最大偏値が0.4%であれば、濃度差に起因する処理後の問題は少ないと考え、このときの平均飽和度である99.9% (表2参照) に達するのに要する時間を処理時間 $t_p$ と定義する。従って、立方体の処理時間 $t_p$ は、 $\bar{\Psi} = 0.999$ として(5)式から次のように求められる。

$$t_p = \frac{\ln \{512/\pi^6/(1 - \bar{\Psi})\}}{3\pi^2 D_A/a^2} = \frac{0.212}{D_A} a^2 \quad (7)$$

濃度分布は物体の形状によって変化するが、立方体の場合と同様、平均飽和度が99.9%になると、物体内の濃度差は小さいと考えられるので、立方体以外の形状に対しても、平均飽和度が99.9%に達

する時間を以って処理時間  $t_p$  とした。従って、他の形状の場合にも付録に示したそれぞれの平均飽和度から、立方体のときと同様にして処理時間  $t_p$  を推算する簡便式が得られる。これをまとめて表3に示した。この表には、これら簡便式が1%の誤差内で適用できる条件を併せて示してある。

実際の保存処理の場合、例えば直径10 cmの丸太で1.5年 (=548日) 要すると言われている (増澤 :

表3 各形状の処理時間に対する簡便式 ( $\bar{\Psi}=0.999$ )  
Table 3 Simplified expressions to estimate treatment time ( $\bar{\Psi}=0.999$ )

形 状	簡 便 式	成 立 条 件
平 板	$t_p = (0.679/D_A) a^2$	全ての $t_p$
無 限 円 柱	$t_p = (0.283/D_A) d^2$	全ての $t_p$
球	$t_p = (0.162/D_A) d^2$	全ての $t_p$
直 方 体	$t_p = \frac{0.636/D_A}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}}$	$t_p > 0.2a^2/D_A$ a は最大辺長
有 限 円 柱	$t_p = \frac{6.33/D_A}{\frac{23.1}{d^2} + \frac{9.87}{\ell^2}}$	$t_p > 0.2 \ell^2/D_A$ かつ、 $t_p > 0.03d^2/D_A$

1983)。この場合の処理時間を、表3の無限円柱の簡便式を用い、直径10 cmとして計算すると、25°Cで328日となる。実際の保存処理はPEGの溶液濃度を数段階変えて行う。上述の1.5年はこの全ての処理を完了する日数であり、また、処理時間はPEG濃度、温度、樹種などによっても異なることを考慮すれば、上に示した処理時間の推算法は妥当なものと考えられる。

中空円柱の場合にも解析解が得られるが、解が複雑であるため、上述のような簡便式を得ることはできなかった。しかし、以下のようにすれば、近似的な処理時間を推定することができる。外径  $d_1$ 、内径  $d_2$ 、長さ  $\ell$  の中空円柱を考える。 $d_2/d_1 = 0$  は場合は通常の円柱である。 $d_2/d_1 \approx 1$  の場合、厚さ  $(d_1 - d_2)/2$  の平板と見なせるので、平板の簡便式が適用できる。 $0 < d_2/d_1 < 1$  では、厚さ  $(d_1 - d_2)/2$ 、幅  $\pi(d_1 + d_2)/2$ 、奥行  $\ell$  の直方体で近似できる。

さらに複雑な形状をもつ物体の場合、解析解は得られないが、数値解法により拡散方程式(1)式を解くことができる。数値解法に関しては種々の文献があるのでこれらを参照されたい (例えば、Minkowycz *et al.* : 1988)。

## 6. まとめ

出土木材へのPEG含浸速度を拡散現象と見なし解析し、PEG含浸による木材重量の時間変化は拡散モデルによる計算値とよく一致することを明らかにした。次に、木材内のPEG濃度分布について検討し、平均飽和度が99.9%であれば、木材内の濃度差は非常に小さくなることが分かった。そこで、平均飽和度が99.9%に到達する時間を以って、含浸処理の終了時間とみなし、これを処理時間と定義

した。この定義に基づく平板，直方体，円柱，球の処理時間を推算する簡便式を得た。

本研究で得られた結果は，本実験条件に対する限定された結果である。本法を実際の保存処理に適用するためには，樹種，温度，PEG 濃度など，多くの因子の影響を明らかにする必要がある。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり，奈良国立文化財研究所・沢田正昭氏から試料の提供，ならびに貴重な御助言を戴きました。ここに記し，深謝致します。

### 〈付 録〉 各形状の平均飽和度

平板，直方体，無限円柱，有限円柱，球の平均飽和度をそれぞれ  $\bar{\Psi}_P$ ， $\bar{\Psi}_B$ ， $\bar{\Psi}_C$ ， $\bar{\Psi}_{CL}$ ， $\bar{\Psi}_S$  とする。

(1) 平板：板厚を  $a$  とする。

$$\bar{\Psi}_P(a, t) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ - (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_A t}{a^2} \right\} \quad (A-1)$$

(2) 直方体：各辺の長さを  $a$ ， $b$ ， $c$  とする。

$$\bar{\Psi}_B(a, b, c, t) = 1 - \{1 - \bar{\Psi}_P(a, t)\} \cdot \{1 - \bar{\Psi}_P(b, t)\} \cdot \{1 - \bar{\Psi}_P(c, t)\} \quad (A-2)$$

(3) 無限円柱：長さ  $l$  が直径  $d$  に比べ十分大きい場合。

$$\bar{\Psi}_C(d, t) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2} \exp \left[ -4\alpha_n^2 \frac{D_A t}{d^2} \right] \quad (A-3)$$

ここで， $\alpha_n$  は  $J_0(\alpha_n) = 0$  の解 ( $\alpha_n > 0$ ) で， $J_0$  は 0 階のベッセル関数である。特に， $n=1$  のとき， $\alpha_1 = 2.405$  になる。

(4) 有限円柱：直径を  $d$ ，長さを  $l$  とする。

$$\bar{\Psi}_{CL}(d, l, t) = 1 - \{1 - \bar{\Psi}_C(d, t)\} \cdot \{1 - \bar{\Psi}_P(l, t)\} \quad (A-4)$$

(5) 球：直径を  $d$  とする。

$$\bar{\Psi}_S(d, t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ -4n^2 \pi^2 \frac{D_A t}{d^2} \right] \quad (A-5)$$

## 参 考 文 献

- 石垣 昭(1983) 遺跡出土木材の保存法に関する基礎的研究(第1報) 奈良工業高等専門学校研究紀要 第19号: 39-42.
- 沢田正昭(1977) 化学からみた「保存科学」の現状. 化学の領域 第31巻: 1082-1090.
- 増澤文武(1983) 出土木質遺物保存の実施作業. 日本文化財科学会会報 第2号: 24-29.
- 松田隆嗣(1980) 出土木材の化学的性質. 「考古学・美術史の自然科学的研究」 日本学術振興会: 602-609.

Crank, J(1955) "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford : 42-98.

Minkowycz, W. J., Sparrow, E. M., Schneider, G. E. and Pletcher, R. H.(1988) "Handbook of Numerical Heat Transfer", John Wiley & Sons, Inc., New York : 52-84.

**Theoretical Consideration on Impregnation Treatment  
of Waterlogged Wood with PEG**

Mikio KAWAGOE and Akira ISHIGAKI

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology,  
22 Yata-machi, Yamato-Koriyama, Nara 639-11, Japan

The impregnation treatment of waterlogged wood with polyethylene glycol (PEG) was investigated theoretically based on the diffusion model.

First, the variation in weight of test pieces submerged in the 20 % aqueous solution of PEG was measured. From the relation between the weight of test pieces and time, effective diffusion coefficients of PEG in the wood were obtained. The effective diffusion coefficient was found to increase with a increase of temperature.

Second, simplified expressions to estimate the treatment time were given from the solution of the differential diffusion equation. In the present work, the treatment time was defined as the time at which 99.9 % saturation of wood with 20 % PEG solution is reached.