(昭和 36 年 3 月 10 日 受理)

再生纖維素皮膜の水蒸気収着

(1) 種々の溶剤処理で乾燥した再生纖維素皮膜の水蒸気収着

(2) 種々の温度で乾燥した再生纖維素皮膜の水蒸気収着

京都大学工学部 繊維化学教室 小野木重治・浅井治海*

SORPTION PROCESSES OF REGENERATED CELLULOSE FILMS (1) (2)

By Shigeharu Onogi and Harumi Asai

(Department of Textile Chemistry, Kyoto University, Kyoto City, Japan)

(1) WATER VAPOR SORPTION OF REGENERATED CELLULOSE FILMS DRIED UNDER VARIOUS SOLVENT-TREATMENTS

The sorption process of water vapor into regenerated cellulose films dried under various solvent-treatments have been investigated at 21°C using the integral sorption technique.

Small pieces of wet film sampled before drying process in a commercial plant were treated successively with aqueous solutions of ethyl alcohol of increasing concentration and then finally with benzene for two days for each step, and then dried in vacuum on phosphorus pentoxide for three or four days. Four samples thus obtained were subjected to the sorption test, and the following is a list of the treatment of the samples.

- (a) 50%, 70%, 95%, and 100% (99.5 volume %) ethyl alcohol and benzene
- (b) 50%, 70% and 95% ethyl alcohol and benzene
- (c) 50%, and 70% ethyl alcohol and benzene
- (d) 50% ethyl alcohol and benzene

The rate of drying increases from sample (a) to sample (d). The lower the rate of drying, the higher the rate of sorption; the effect of drying rate is remarkable. Water contents at sorption equilibrium of these samples are almost the same, but time to reach the equilibrium differ greatly.

At a constant temperature, a sample dried more severely has lower sorption rate and requires longer time to reach its equilibrium.

If regenerated cellulose is plasticized (for example, with the sorbing species or with plasticizers), then the rate of sorption shows a marked two-stage behavior. There is a rapid initial stage sorption which appears to involve Fickian diffusion to a quasi-equilibrium. This is followed by a much slower second stage sorption which does not appear to conform to the Fick's law.

(2) WATER VAPOR SORPTION OF REGENERATED CELLULOSE FILMS DRIED AT VARIOUS TEMPERATURES

It is very interesting to note the relation between the rate of sorption and drying temperature. Films dried at various temperatures from 40 to 145°C for the same length of time have been tested, and the results show that the lower the temperature, the higher the rate of sorption, in general.

At about 60°C, however, an abnormally low rates of sorption and desorption are found. The rates are even lower than those for films dried at 70°C.

The cornification of cellulose in drying process has also been examined by the similar experiments with regenerated cellulose films dried at room temperature under low humidity (on phosphorus pentoxide) and high humidity (on Mg-acetate sat. soln.) after being treated with methyl

alcohol, ethyl alcohol, pyridine, acetone, benzene, xylene, ethyl ether etc. It is found that the mechanism of cornification of cellulose can be characterized by these sorption techniques.

Present address ;

Shigeharu Onogi : Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, Mass., U. S. A.

Harumi Asai : The Japanese Geon Co. Ltd., Central Laboratory,

Taishikawara-Yako, Kawasaki City

(Received March 10, 1961)

1) 緒 言

いわゆる二次転位点以下の温度にある高分子物質皮膜に低分子蒸気を収着あるいは脱着させると、その挙動は非フィック型になることが多い。これは、低分子蒸気の収着あるいは脱着がフィックの拡散に関する法則に従う通常の拡散機構の外に、高分子物質特有の構造の緩和機構にも支配されていることを示している。また、高分子物質に可塑剤あるいは収着蒸気を含ませておいた場合には、2段階の収着過程がみられる。すなわち、実験の初期においては、収着速度が非常に早くてフィックの法則に従う収着挙動を示し、これにつづいて比較的緩慢な第2の収着過程のつづくことが知られている¹⁾。

このような挙動は、再生繊維素皮膜に水蒸気を収着あるいは脱着させた場合およびグリコール系可塑剤を含有させた場合にも見出された。ただし、グリコール系可塑剤を含有させた場合は非フィック型ではない。

再生繊維素を種々の有機溶剤で乾燥することによつて起こる微細構造上の差異は、例えば再生繊維素の水酸基に重水置換を行なつて、その赤外吸収スペクトルを求めて検討され、これらの薬剤処理による角質化現象について若干の知見が得られている²⁾。この問題にさらに検討を加えるために、これらの処理再生繊維素皮膜の吸湿ならびに脱湿の性質を調べ、同時に密度・含水量をも測定して有機溶剤による乾燥の影響を明らかにした。これら乾燥処理中の含水量の変化は、処理後の再生繊維素皮膜の密度と直接結びつき、その物理的性質を大きく左右するものと考えられる。

n-アルコールで脱水乾燥処理したときの再生繊維素皮膜の密度と *n*-アルコールの炭素数との間には簡単な関係が存在する。この関係はこれらの *n*-アルコールの再生繊維素への solubility parameter および再生繊維素皮膜の密度と *n*-アルコールの炭素数との関係³⁾に類似している。

また、再生繊維素皮膜をよりか酷な条件で脱水乾燥すれば、皮膜の水蒸気収着速度はより小さくなり、収着平衡に達するのに要する時間は長くなる。

2) 実 験

試 料

再生繊維素皮膜の工業的製造過程で柔軟処理を行なう直前の水洗浴から皮膜を採取した。この皮膜は水洗、脱硫、漂白などの処理をできるだけ十分に行なつたもので残存するイオウ化合物の量は再生繊維素に対してゼンテート型イオウ 0.0008%, 還元型イオウ 0.0000%, 遊離のイオウ 0.0009% であつた。これをさらに十分量の蒸留水で洗つた。

この再生繊維素皮膜の表面遊離付着水を除いた後、次の各種有機溶剤によつて乾燥処理を行ない、直ちにデシケータ中で減圧下に五酸化リンの上で5日間乾燥して実験に用いた。有機溶剤による処理の方法としては、低濃度溶剤から高濃度溶剤へと段階的に処理乾燥する微分乾燥法と、表面遊離付着水を除去した再生繊維素皮膜を直ちに100%の有機溶剤に浸せきして脱水乾燥する積分乾燥法とを用いた。それぞれの有機溶剤処理は、微分乾燥法の場合も、積分乾燥法の場合も、ともに3日間以上20°Cで行なつた。

A) 微分乾燥法

イ) エタノールを用いた場合

- 1) エタノール 50%, 70%, 95%, 100% (99.5 Vol. %)
- 2) エタノール 50%, 70%, 95%
- 3) エタノール 50%, 70%
- 4) エタノール 50%

ロ) エタノールとキシレンを用いた場合

- 1) エタノール 50%, 70%, 95%, 100% (99.5 Vol. %) さらにキシレン
- 2) エタノール 50%, 70%, 95% さらにキシレン
- 3) エタノール 50%, 70% さらにキシレン
- 4) エタノール 50% さらにキシレン

ハ) エタノールとベンゼンを用いた場合

- 1) エタノール 50%, 70%, 95%, 100% (99.5 Vol. %) さらにベンゼン
- 2) エタノール 50%, 70%, 95% さらにベンゼン
- 3) エタノール 50%, 70% さらにベンゼン
- 4) エタノール 50% さらにベンゼン

B) 積分乾燥法

* 現在の勤務先日本ゼオンKK 中央研究所

Fig. 1. Experimental apparatus.

メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、アセトン、ピリジン、キシレン、ベンゼン、トルエンおよびエチルエーテルなどを用いて脱水乾燥処理した再生繊維素皮膜を、さらに減圧下で五酸化リンを用いて乾燥したのち実験に用いた。

水蒸気収着用の標準試料としては、上記の未乾の再生繊維素皮膜を20°C、65% R. H.、風速 3 m/min で6時間風乾したのち、減圧下 (10⁻² mm Hg 以下) で五酸化リンの上で5日間乾燥処理したものを用いた。

上記の処理に用いた試薬は、試薬一級を蒸留精製して用いた。

実験装置および実験方法

実験に用いた装置は第1図に示したとおりである。装置は収着管、収着用蒸気だめ、収着蒸気用液体管およびその乾燥管と収着蒸気圧を測定するためのマノメータからなり、10⁻² mm Hg 以下まで排気できるようになっている。試料は石英製スプリングにかけて収着管内につるしガイスラー管で10⁻² mm Hg 以下の減圧にして五酸化リン上で3日間乾燥し、恒量になってから測定を始める。収着用液体管内で発生した水蒸気はガス留めにいれられ、マノメータで計量される。この蒸気を急激に収着管内の試料にふれさせ、一定蒸気圧下における石英スプリングの伸びの時間による変化を読み取り顕微鏡を用いて測定し、これから重量測加、すなわち吸湿量を知る。本実験では、ガスためが収着管にくらべて極めて大きいから、蒸気を急に収着管内に導いた場合も、この系には蒸気圧に認め得る程度の変化が起こらない。収着試験中は収着管内の蒸気圧は一定である。

測定は収着平衡に達して石英スプリングの伸びが全く変化しなくなるまでつづける。収着平衡に達すると、試料を急激に10⁻² mm Hg 以下の状態にして、逆に時間とともに変化する重量の減少を観察して、脱湿量を求め、水蒸気の脱着速度を求める。

装置全体は±0.5°Cに調節した恒温室内にあり、特に

蒸気収着管は±0.05°Cの恒温水槽中に納めてある。実験は主として21°Cで行なつた。

再生繊維素皮膜の密度の測定はニトロベンゼン-四塩化炭素系密度勾配管を用いて、20.0 ± 0.01°Cで測定した⁸⁾

微分乾燥ならびに積分乾燥過程に五酸化リンで乾燥する前の含水量はカル・フィッシャー法を用いて測定し、再生繊維素に対する百分率で示した。実際には、処理に用いた有機溶剤の種類によって容易には測定できないものもある。

収脱着の速度定数

J. Crank⁴⁾ は、拡散定数が濃度とともに連続的あるいは非連続的に変化する場合においても、平面状シートの蒸気収着の時間曲線が、拡散定数一定の場合の曲線とあまり変わらない形を示すことを見出した。

この場合には、フィックの第2法則により、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

である。シートが十分に semi-infinite であれば、上式は次のように解くことができる⁵⁾。

$$\text{収着の場合} \quad \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4\sqrt{D_s}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{l_0}}$$

$$\text{脱着の場合} \quad \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4\sqrt{D_d}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{l_0}}$$

$$\bar{D} = \frac{1}{2} (\bar{D}_s + \bar{D}_d)$$

Fig. 2. Successive sorption of regenerated cellulose.

Fig 3. Integral sorption of regenerated cellulose.

ここで、 $\bar{D}_s$, $\bar{D}_d$ はそれぞれ吸着ならびに脱着の速度定数で、 $\bar{D}$ は積分拡散定数である。また、 M_t は時刻 $t=t$ における吸着蒸気の g 数で、 M_∞ は $t=\infty$ の平衡状態における吸着蒸気の g 数である。 l_0 はシートの $t=0$ での厚さを示す。

3) 結果と考察

(1) 再生繊維素の水蒸気積分吸着

再生繊維素の水蒸気微分吸着については A. C. Newns⁸⁾ が詳しく報告しているで (第2図)。著者らは風乾再生繊維素皮膜、すなわち標準試料に水蒸気圧をいろいろ変えて積分吸着および脱着を試みた (第3図, 第4図)。

吸着させる水蒸気圧を高くするに従つて、再生繊維素皮膜の水蒸気吸着速度は増大すると同時に、吸着平衡に達するのに要する時間が短くなる。すなわち、高湿度での再生繊維素皮膜の吸湿速度は大きくなり、早く平衡に達する。しかし、相対湿度あるいは吸着蒸気圧と吸着速度定数の間には直線関係が成立しない。一般に非フィック型の吸脱着の場合にみられる拡散定数の濃度依存性と全く類似の関係がみられる。再生繊維素皮膜の水蒸気吸着が典型的な非フィック型であることを示す一例を第5図にあげた。この図から明らかとなおり、水蒸気吸着曲線はシグモイド型であつて、吸着の初期の速度は脱着の場合より小さい。

再生繊維素への水蒸気吸着量が再生繊維素あたり約 4

Fig 5. Typical sorption-desorption of regenerated cellulose: Non-Fickian

Fig 4. Desorption of regenerated cellulose.

%近くである場合には、その吸脱着挙動に特異な現象が現われる。すなわち脱着速度が予想されるよりもはるかに小さくなる。このような現象は、再生繊維素の見掛けの密度が、含水量約 4% において大きく変化することなど⁷⁾を考えあわせると、水蒸気の再生繊維素への毛管凝縮現象に起因するものではないかと考えられる。

再生繊維素皮膜に可塑剤を含ませたいわゆるセロファン⁹⁾の水蒸気吸着ならびに脱着は、可塑剤によつて大きく影響される。再生繊維素皮膜の水蒸気吸着速度定数の濃度依存性は第6図に示したとおりであるが、実験の結果可塑剤の濃度依存性はこれに類似している⁸⁾。

可塑剤として Triethylene Glycol を 2.9% 用いた場合の例を第7図, 第8図に示す。一般に再生繊維素皮膜の水蒸気吸着にみられる典型的なシグモイド型吸着曲線を示さず、吸着の初期に直線部分をもつたいわゆる二段階吸着挙動を示している。吸着の初期においては吸着速度の大きい、フィックの法則に従う挙動がみられ、これにつづいて比較的緩慢な吸着過程がみられる。

(2) 微分乾燥再生繊維素皮膜

微分乾燥した再生繊維皮膜を用いて $\Delta P=10.5$ mm Hg (21.0°C) の水蒸気圧で積分吸着あるいは脱着させた

Fig 6. Concentration dependence of sorption and desorption rate.

Fig 7. H₂O-vapor sorption of plasticized cellulose with triethylen glycol (2.9wt%)

Fig 8. Softener content dependence of sorption and desorption rate.

Fig 9. H₂O-vapor sorption of EtOH treated regenerated cellulose.

Fig 10. H₂O-vapor sorption of EtOH-xylene treated regenerated cellulose.

Fig 11. H₂O-vapor sorption of EtOH-benzene treated regenerated cellulose.

Fig 12. Density vs concentration of alcohol at successive drying.

結果を第9図・第10図・第11図に示した。いずれの場合にも、エタノール50%、70%、95%、100%と4段階に処理した試料(1)からエタノール50%だけで処理乾燥した試料(4)に至るまで乾燥処理速度は段階的に大きくなる。一般に、一定温度で乾燥速度を早くすると、その処理を受けた再生繊維素皮膜の水蒸気収着速度定数は小さくなる。すなわち、皮膜の水蒸気収着が平衡に達するのに要する時間は長くなる。微分乾燥処理の場合の例を第1表に示す。第2表は、その密度および微分乾燥処理過程で五酸化リンによる乾燥直前の含水量を示し、

処理したアルコールの最高濃度に対してこれらをプロットしたのがそれぞれ第12図、第13図である。

微分乾燥試料の五酸化リン乾燥前の含水量は、処理溶剤の最終濃度とともに直線的に減少し、その傾向はメタノールに比べてエタノールの方が大きい。このことは、E. F. Thode ら⁹⁾が示した。Solubility Parameter をみても理解できる。すなわち、メタノールの方がエタノールより大きい Solubility Parameter をもちこれらのアルコールに浸せきした場合の膨潤による体積増加もメタノールの方が大きい。密度の減少はエタノールの方が大きい(第12図)。

第1表 微分乾燥再生繊維素皮膜の水蒸気収着速度定数

処	理	$\bar{D} \times 10^8 \frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$
イ) エタノール		
エタノール 50%, 70%, 95%, 100%		26.7
エタノール 50%, 70%, 95%		17.3
エタノール 50%, 70%		14.7
エタノール 50%		14.4
ロ) エタノールおよびキシレン		
エタノール 50%, 70%, 95%, 100% およびキシレン		54.9
エタノール 50%, 70%, 95% およびキシレン		38.0
エタノール 50%, 70% およびキシレン		16.3
エタノール 50% およびキシレン		9.0
ハ) .		
エタノール 50%, 70%, 95%, 100% およびベンゼン		67.7
エタノール 50%, 70%, 95% およびベンゼン		39.1
エタノール 50%, 70% およびベンゼン		18.8
エタノール 50% およびベンゼン		12.6

第2表

微分乾燥試料の密度と五酸化リン乾燥直前の水分量

処	理	水分量 (%)	密度 g/cc
メタノール 50%		152.3	1.491
メタノール 50%, 70%		97.0	1.491
メタノール 50%, 70%, 95%		19.5	1.465
メタノール 50%, 70%, 95%, 100%		14.9	1.469
エタノール 50%		106.7	1.509
エタノール 50%, 70%		76.7	1.486
エタノール 50%, 70%, 95%		25.7	1.397
エタノール 50%, 70%, 95%, 100%		14.2	1.362

(3) 積分乾燥再生繊維素皮膜

メタノール, エタノール, エチルエーテル, アセトン, ピリジン, キシレン, ベンゼン, 四塩化炭素などを用いて積分乾燥した皮膜の吸湿の挙動をそれぞれ第14図・第15図に示す。図中, 水と示るのは, 上有機溶剤による処理乾燥を施さずに, 直ちに五酸化リンを用いて減圧下で乾燥したものである。

収着させた水蒸気圧は $\Delta P = 6.0 \text{ mm Hg}$ で, 温度は

Fig 14. H₂O-vapor sorption of various solvent-treated regenerated cellulose.

Fig 13. Water content vs concentration of successive treatment.

21.0°C である。これらの皮膜の水蒸気収着に対しては, 次の二つの影響が大きく現われていると考えられる。

- (1) 有機溶剤による乾燥処理の影響
- (2) 五酸化リンによる乾燥処理の影響

前者は再生繊維素自体と有機溶剤との相互作用および有機溶剤の繊維素中の水との置換能力などによつて左右されるものである。

後者には, 前者の処理によつて残っている水をいかにどの速度で, 除去するかという乾燥速度の因子が含まれる。これらの過程でいかわゆる角質化(再結晶化)の影響は見逃がせない。祖父江ら²⁾は筆者らと類似の有機溶剤処理および五酸化リン乾燥(低湿度での乾燥)あるいは飽和酢酸マグネシウム水溶液上での乾燥(高湿度での乾燥)を行ない, 重水置換によつて角質化の問題を研究している。この結果とわれわれの水蒸気収着の結果とは, 前述の二つの影響を十分に考慮すれば, よく一致する。

Fig 15. H₂O-desorption of various solvent-treated regenerated cellulose.

第3表 有機溶剤乾燥試料の水蒸気収着ならびに脱着速度定数と
平衡水分量 (21.0°C, $\Delta P=6.0$ mmHg)

	$D^* \times 10^8 \frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$	Sorption Rate $\times 10^8 \frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$	Desorption Rate $\times 10^8 \frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$	平衡水分量 (ΔC) (g/g)	五酸化リン乾燥前の含水量 (%)
H ₂ O	1.45	1.49	1.40	0.065	—
MeOH	2.36	2.42	2.29	0.065	17.2
EtOH	6.83	7.35	6.31	0.064	15.0
iso-PrOH	—	—	—	—	16.0
n-BuOH	—	—	—	—	10.6
Ethyl Ether	1.88	2.52	1.23	0.074	35.8
Acetone	14.35	4.84	23.85	0.057	18.0
Pyridine	10.14	11.51	8.77	0.058	31.9
Benzene	2.12	2.35	1.88	0.069	215.1
Xylene	1.71	1.86	1.56	0.074	—
CCl ₄	2.32	2.84	1.80	0.068	—

$$D^* = \frac{1}{2} (\text{Sorption Rate} + \text{Desorption Rate})$$

特に後者の効果のみがきいている場合には、その水蒸気収着速度が非常に小さいものであることは、第14図に「水」としてある曲線をみてもわかる。

これら有機溶剤で乾燥した再生繊維素皮膜の水蒸気収

着速度定数・脱着速度定数および収着平衡量を 21.0°C, $\Delta P=6.0$ mmHg で求めた結果を第3表に示す。この表には有機溶剤処理を行ない五酸化リン乾燥を行う直前の含水量をも示した。

第3表に示した D^* と ΔC の順位をわかりやすく表にして示したのが第4表である。第4表に示した D^* および ΔC の順位は、H₂O の特別の例を除いて、完全に逆の順位にある。すなわち、収着の拡散速度が大きくなるにともない水蒸気平衡収着量は減少していることがわかる。しかし、五酸化リンによる乾燥直前の含水量は有機溶剤による乾燥のみの影響によつて支配されるものであつて

D^* や ΔC のように五酸化リンによる乾燥の影響を受けていないから、その順位は D^* や ΔC の順位とよくは一致しない。しかし、含水量の順位 (第16図) は第17図に示したように、有機溶剤による積分乾燥繊維素皮膜の密

Fig. 16. H₂O content of various solvent-treated regenerated cellulose.

Fig. 17. Density of various solvent-treated regenerated.

第4表 D^* および ΔC の順位

イ) D^* の順位
Acetone>Pyridine>EtOH>MeOH>CCl ₄ >Benzene>Ethyl Ether
>Xylene>H ₂ O
ロ) ΔC (平衡水分量) の順位
Ethyl Ether, Xylene>Benzene>CCl ₄ >H ₂ O, MeOH>EtOH
>Pyridine>Acetone

第5表 有機溶剤で積分乾燥した再生繊維素皮膜の密度 (20°C)

1st Treatment	H ₂ O	MeOH	EtOH	<i>n</i> -PrOH	<i>n</i> -BuOH
2nd Treatment a) P ₂ O ₅	1.515	1.504	1.499	1.480	1.463
b) Mg(OAc) ₂	—	1.522	1.513	1.508	1.483

Acetone	Pyridine	Ethyl Ether	Benzene	Xylene	CCl ₄
1.478	1.463	1.512	1.515	1.487	1.510
1.505	1.509	1.512	1.515	1.504	—

Fig 19. Relation between number of C-atom in *n*-ROH and its solubility parameter. Fig 20. Volume increase on swelling by *n*-ROH. Fig 18. Density of *n*-ROH-treated regenerated cellulose. Fig 21. Relation between the volume increase on swelling by *n*-ROH and its solution parameter.

度の順位と一致する (第5表)。

一般に後乾燥が五酸化リンによる低湿度での乾燥であるよりも、酢酸マグネシウムの飽和水溶液による高湿度での乾燥の方が、再生繊維素皮膜の密度は大きくなる。このことは、高湿度における乾燥が再生繊維素の再結晶化を促進させる²⁾と考えると理解される。

第18図には種々の *n*-アルコール (*n*-ROH) で処理乾燥した再生繊維素皮膜の密度をアルコールの炭素数に対しプロットした。密度は炭素数の増加とともに急激に減少する。この傾向は、*n*-ROH の繊維素への Solubility Parameter を炭素数に対してプロットした E. F. Thode ら⁹⁾の結果、すなわち第19図と類似する。また、膨潤による体積増加と *n*-ROH の炭素数との間にも近い関係がある (第20図・第21図)。

したがって、*n*-ROH が再生繊維の組織内にどれほど入りこみ、組織を膨潤させるかが再生繊維素の密度を大

きく左右するものと考えられる。もちろん、E. F. Thode らの結果は再生繊維に対するものでなく天然繊維素に関するものであるが、おそらくその傾向に差異はないであろう。

4) 結 論

有機溶剤を用いて湿潤再生繊維素皮膜を微分ならびに積分乾燥した場合のその皮膜の水蒸気の収着および脱着を検討した結果、つぎの結論に達した。

(1) 再生繊維素皮膜の水蒸気収脱着は典型的な非フイック型である。

(2) 再生繊維素皮膜が約4%含水しているとき、その水蒸気脱着速度は異常に小さい。

(3) 可塑剤を含む再生繊維素皮膜は2段階収着挙動を示し、その初期にはフイックの法則に従いこれについて比較的緩慢な収着過程がみられる。

(4) 微分乾燥速度が早いほど、水蒸気の収着速度は遅くなり、また収着平衡に達するのに要する時間が長くなる。

(5) 各種溶剤で積分乾燥した再生繊維素皮膜の D^* ($1/2$ (収着速度定数+脱着速度定数)) の順位は、 ΔC (平衡収着水分量) の順位と全く逆になる。

(6) 高湿度で乾燥した方が、再生繊維素皮膜の密度は大である。

(7) 乾燥処理に用いた n -ROH の C 数の増加にともない、その再生繊維素皮膜の密度は低下する。

文 献

1) 小谷寿, 倉田道夫, 田村幹夫; 高分子討論会(1958)

- 2) 祖父江寛, 福原節雄; 工化, 62, 481 (1959)
- 3) J. J. Hermans et al.; *J. Poly. Sci.*, 1, 156 (1946)
- 4) J. Crank; *Trans. Faraday Soc.*, 47, 450 (1951)
- 5) W. Jost; "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", p 41; Academic Press, New York (1952)
- 6) A. C. Newns; *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1533, (1956)
- 7) P. H. Hermans; "Contribution to the Physics of Cellulose Fibres" p. 77
- 8) 小野木重治・浅井治海・第 12 回日本化学会年会 (1959)
- 9) E. F. Thode and R. G. Guide; *TAPPI*, 42, 35 (1959)

第 2 報 加熱乾燥した再生繊維素皮膜への水の収着

1) 緒 言

再生繊維素の加熱乾燥の基本問題を明らかにすることは工業的に非常に重要であるのみならず、学術的にも大きい意義をもつものと考えられる。J. F. Clark および J. M. Preston¹⁾ はビスコース人絹の膨潤度、破壊強度、破壊伸度などにおよぼす乾燥温度の影響を検討して、50~60°C の乾燥温度において再生繊維素の性質に検討を要すべき特長ある変化の起こることを見出した。筆者らはこの現象に注目し、さらに解明を加えるために、種々の温度で乾燥した再生繊維素皮膜の水蒸気収脱着、密度、結晶化度、X線図などについて検討した。

上記の Clark および Preston の結果は、再生繊維素を約 55°C の温度で乾燥した場合に、その物理的性質に変化が認められるというものである。例えば、再生繊維素の乾燥温度と水による膨潤度との関係においては、乾燥温度 50~60°C において膨潤度に極小値があらわれる。また、破壊強度は 55°C 以上で乾燥した場合に急激に低下し、破壊伸度は 50~60°C の乾燥温度で極大となる。

このような彼らの結果は、再生繊維素の特性が乾燥温度によつて大きく変化することを示している。G. M. Bryant および H. Wakeham²⁾ は、40~50°C の間で応力-温度関係に極小値が存在し、これは再生繊維素がガラス状態からゴム弾性をもつた状態に移行する点であると指摘している。筆者らは volume dilatometry を行なつてこの点を確かめるとともに、種々の温度で乾燥した再生繊維素皮膜の密度、水蒸気収着量および収着速度と脱着速度、X線図ならびにX線法および沃素吸着法などによる結晶化度などを測定し、彼らと同様に 55~60°C において諸性質の特長的な変化を認めることができた。このような再生繊維素の乾燥における特異な挙動は繊維素

分子間の結合および繊維素と水との間の水素結合の安定性とその形成速度および崩壊速度に支配される平衡状態の特異性によるものであらうと考えられる。

2) 実 験

実験方法

(1) 吸脱湿実験

第 1 報³⁾に同じ。

(2) 密 度

第 1 報³⁾に同じ。

(3) X線図

島津製自記記録式X線回折装置を用いた。試料は一定方向に配向しているため、X線に対して回折角を変えても常に試料面が垂直であるように固定し、反射法によつて測定した。

(4) 結晶化度

(a) X線法

P. H. Hermans らの方法⁴⁾によつた。

(b) ヨウ素吸着法

Lyle E. Hessler らの方法⁵⁾によつた。

(5) Volume Dilatometry

通常の Dilatometer を用いて測定した⁶⁾。

試 料

第 1 報³⁾に示したと同じ湿潤再生繊維素の表面付着水を除いたのち、ウルシ塗り鉄板にはりつけて固定し、オーブン内で所定の温度で 1 時間乾燥する。オーブン内部は 20°C で 55% R. H. の空気を循環させた。したがつて実験は一定の絶対湿度で行なつたことになる。乾燥温度はオーブン内の温度をもつて示し、40°C から 130°C 付近まで変化させた。この乾燥試料をさらに減圧下で五酸

Fig. 1. H₂O-vapor sorption of regenerated cellulose dried at various temperatures.

Fig. 2. H₂O-desorption of regenerated cellulose dried at various temperatures.

Fig. 3. H₂O-diffusion constant vs drying temperature of regenerated cellulose.

Fig. 4. Change of H₂O-swelling of regenerated cellulose dried at various temperatures.

Fig. 5. Degree of crystallinity (X-ray method) vs drying temperature.

Fig. 6. Iodine sorption of regenerated cellulose dried at various temperatures.

Fig. 7. Degree of crystallinity (Acid-hydrolysis method) vs drying temperature.

化リンで5日間乾燥してから実験試料とした。

一方、55°Cと75°Cで、乾燥時間を30分から24時間まで変えた試料も作った。

Volume dilatometryを行なうための試料は、上記の湿潤再生繊維素皮膜を十分大量の蒸留水で洗ったのち、メタノールで可溶部分を除去、*n*-ヘキサンでイオウ化合物を抽出してから風乾し、五酸化リン上で10日間10⁻²

Fig. 8. Equilibrium H_2O -content at 32.2% R.H. vs drying temperature.

Fig. 9. Density of regenerated cellulose vs drying temperature.

Fig. 10. Change of apparent volume of regenerated cellulose vs temperature.

Fig. 11. H_2O -sorption regenerated cellulose dried at 55°C.

Fig. 12. H_2O -desorption of regenerated cellulose dried at 55°C

Fig. 13. H_2O -sorption of regenerated cellulose dried at 75°C.

Fig. 14. H_2O -desorption of regenerated cellulose dried at 75°C.

mmHg 以下の減圧で乾燥して試料とした。

3) 結果と考察

再生繊維素皮膜の乾燥処理の場合、乾燥速度の大きい程、すなわち、よりか酷な条件で乾燥を行なうほど、その皮膜の水蒸気収着速度が減少することはすでに述べた⁷⁾とおりである。再生繊維素皮膜の加熱乾燥温度が上昇するにともない、一般にその皮膜の水蒸気収着速度は小さくなる(第1図)。同様のことは水蒸気脱着速度の場合にもみられる(第2図)。ところが第3図に示したように、再生繊維素を 60°C 付近の温度で乾燥した場合には、それより高い温度および低い温度で乾燥した場合よりも収着の速度は小さくなっている。このような 60°C 付近の加熱乾燥処理による性質の特長ある変化は、前にも述べたように、Clark ら²⁾が種々の温度で加熱乾燥したビスコース人絹糸の膨潤度、破壊強伸度などについても見出している。

加熱温度 20°C の場合の膨潤度を標準の膨潤度として、各温度で処理した場合の膨潤度との比を第4図に示す¹⁾。この図から明らかなように、膨潤度は乾燥温度 60°C において極小値をもつ。一方、X線図をみると、例えば、 $2\theta=12^\circ$ における山の高さは乾燥温度が高くなるにしたがい順次高くなっているが、60°C の場合では、70°C の場合より逆に高くなっている。しかし、X線法による結晶化度は、加熱乾燥温度が 60°C 付近の場合に極小値を示している(第5図)。このことは、塩酸加水分解法⁸⁾およびヨウ素吸着法によつて結晶化度を求めた場合においても同様である(第7図・第6図)。

したがつて、60°C における加熱乾燥では、それより高温および低温における加熱乾燥の場合よりも、再生繊維素の結晶化が進みにくいものと考えてよいであろう。

第8図には 21.0°C で $\Delta P=6.0$ mmHg (R. H. 32.2%) の場合の平衡水蒸気収着量を示した。この平衡収着量にも、60°C における加熱乾燥の場合に極小があらわれている。従来から、結晶化度が下ると水蒸気平衡収着量は増加すると考えられている。このことからすると、乾燥温度 60°C における現象は全く異常な現象である。この現象をさらに密度の測定結果から検討すると、60°C で密度—加熱乾燥温度曲線に極小値を見出すことができる(第9図)。また、再生繊維素の容積温度曲線は非結晶性高分子の場合にみられるような大きい変化はないが、やはり 60°C 付近において容積の温度による変化率が急激に変化していることがわかる(第10図)。さらに、第11図・第12図に示した 55°C で加熱乾燥した皮膜の水蒸気収着ならびに脱着挙動および第13図・第14図に示した 75°C で加熱乾燥した皮膜の結果を比較すると、前者の場合は

収着・脱着の挙動が加熱乾燥時間によつてほとんど変化しないのに対し、後者の場合には乾燥時間によつて大きく変化することがわかる。

G. M. Bryant ら²⁾が指摘しているように、60°C 付近に再生繊維素の転位点が存在するとすれば、この転位点における構造上の微細な変化が多く、性質に変化を与え、上述の複雑な現象を起こすものと考えられる。

60°C 付近以下の温度では、繊維素分子間の結合の生成速度、繊維素と水との結合の生成速度、およびそれらの崩壊速度の間である平衡にあるのが、60°C 付近以上の温度では他種の平衡に移動するものであろう。

X線図の $2\theta=12^\circ$ 付近の山の位置は、非晶部分の影響を無視してみれば、加熱温度の高くなるに従つて順次 2θ の大きい方に移動し、60°C 付近で最も大きく移動した後、再びもとにもどつてくる。すなわち、非晶部分の影響によるX線図のひずみは 60°C 付近で乾燥した場合に最も大きい。このことは、検討すべき多くの要素を含んでいるものと思われる。第5図は非晶部分の影響を無視すればX線図の山が左右対称になるものと仮定して、 2θ が 12° と 20° 付近のものの相互作用を消すように補正したと考えられる結果である。したがつて、X線図から結晶化度を求めるために従来から使用されている方法は、特にここで示したような転位点付近の温度で試料を加熱するような場合には、十分注意を払つて使用されるべきものと考えられる。

4) 結 語

加熱乾燥処理を行なつた再生繊維素皮膜の水蒸気収着ならびに脱着の挙動を検討し、60°C 付近で加熱乾燥するときの特異な挙動を調べるため、さらに密度・X線図結晶化度を測定するとともに volume dilatometry により 60°C 付近に転位点が存在するという G. M. Bryant らの説を支持した。さらに、このような転位点における密度・水蒸気収着速度・膨潤度の変化を知るとともに、X線法によつて結晶化度を求める場合には特に注意が必要であることを指摘した。

文 献

- 1) J. F. Clark and J. M. Preston; *J. Text. Inst.*, 47, T413, T417, T419 (1956)
- 2) J. M. Bryant and H. Wakeham; *Text. Res. J.*, 25, 222 (1955)
- 3) 小野木重治, 浅井治海; 繊維学会誌投稿中
- 4) P. H. Hermans and A. Welding; *J. Poly. Sci.*, 4, 135 (1949)
- 5) L. E. Hessler and R. E. Power; *Text. Res. J.*, 24, 822 (1954)
- 6) 日本化学会編“実験化学講座”8, p. 88
- 7) 小野木重治, 浅井治海; 第12回日本化学会年会(1959)
- 8) 浅井治海; 未発表