吸 湿

滝 沢 章

1. 水の平衡収着

繊維，一般的には高分子物質を大気中におくと水分を吸収する。これには，2つの現象を含み，1つは，その材料の表面に水分子をひきつけるような力場があって（とくに親水性基といわれるような化学的構造がその原因となる），この部分に水分子が付着し，材料表面の水の濃度が大気中のそれより高くなるもので，吸着（Adsorption）といわれる現象である。他は，水分子が材料表面を通過して固体の内部にまで浸入し，ここにとけこんだ状態で存在する現象で，吸収（Absorption）といわれる。この2つは実際には区別し難い場合も多く，両者を総括して収着（Sorption）という。吸湿（Moisture sorption）とは，水分の収着現象を広く意味している。これに対し，脱湿（一般的には脱着 Desorption）は，材料の表面および内部に存在する水分が，大気中に逃げてゆく現象である。

1930年前後，Urquhartらは綿，レイヨン，アセテートなどについて丹念な吸湿実験を行なったが，これがこの方面の古典的研究として引用される¹⁾。新しい合成繊維，合成高分子材料が出現すると，その吸湿データがつけ加えられて現在に至っている^{2,3)}。

材料の吸湿は，実際の問題と密接な関係をもつ。衣料繊維の場合では，水を吸う性質が，皮膚を乾いた状態に保つという直接的有用さの外に，後述するように吸湿脱湿の際熱の出入があるので，繊維は一種の熱源となる。乾燥の難易については，日常経験する所である。吸湿の結果，膨潤がおこると，材料の寸法が変わり，繊維の場合であれば，繊維の剛さ，通気性に影響する。また，吸湿量は，材料の力学的性質，熱的性質とくに電気的性質を決定するのに大切な因子である^{3,4,5)}。

吸湿の問題は，このような技術的重要性の他に，高分子材料の非晶部分の構造と物性に関する知見を与えるためと手段として，その重要性を増している。

以下，吸湿測定に必要な用語の解説を簡単に述べる。

湿度（Humidity）：大気中の絶対湿度 h は，単位容積

中の水の質量（通常 kg/cm^3 ）である。大気中の水蒸気分圧も蒸気圧 P （通常 mmHg ）として用いられる。相対湿度 H は $h/h_s \times 100\%$ （ h_s は同温度で水で飽和した空気の絶対湿度）であるが，常温では，対応する蒸気圧の比 P/P_s と殆ど同じである。性能試験のための標準の温湿度条件は， 20°C ，相対湿度 65% である。

吸湿平衡（Moisture sorption equilibrium）：高分子材料があるふんいき中におかれると，始め急激に，ついで徐々に減少する速度で水分を吸収し（脱湿の場合は水分を失ない），ついには水分量の変化しない状態，即ち平衡に達する。これは，一定時間中に試料から蒸発する水分子数が，試料に凝縮し収着される水分子数に等しい場合の動的平衡状態である。

水分率（Regain）と水分含有量（Moisture content）
繊維の場合の定義は以下の通りである。

水分率

$$R = (\text{試料中の収着水の質量} / \text{乾燥試料の質量}) \times 100\%$$

水分含有量

$$M = (\text{試料中の収着水の質量} / \text{湿潤試料の質量}) \times 100\%$$

従って

$$M = R / (1 + R/100)$$

ヒステリシス（Hysteresis）と収着等温曲線（Sorption isotherm）：始め異なった水分率をもった2つの試料を同じふんいき中で平衡に達せしめると，始め高い水分率をもっていた試料は，平衡においても高い水分率を示す。

第1図 典型的等温曲線（アルカリ煮沸綿，A：収着，B：脱着，C：中間）¹⁾

Moisture Sorption

AKIRA TAKIZAWA

Nagoya Institute of Technology

名古屋工業大学教授（工博）

これをヒステレシスといい、前歴に応じた擬安定な平衡状態をとる。従って、水分率～相対湿度関係は、通常第1図¹⁾のように2つの曲線であらわされ、A曲線は等温収着曲線といい、乾燥状態から出発して順次高い湿度に試料を持来す際の平衡水分率を示し、B曲線は始めの湿潤状態から、順次低湿度に持来した場合で、脱着等温曲線である。A、B両曲線の間の点も、適当な吸湿履歴を与えることによって平衡点として到達でき、C曲線は、始め収着曲線を辿らせたのち、ある相対湿度から脱湿させたときの結果である。A、B、C曲線ともS字型をかく。

2. 測定法の分類と特長

水分率測定法を大別すると、(i)重量法(Gravimetric method)、(ii)容量法(Volumetric method)、(iii)その他の方法に分類される。重量法はさらにばね秤りを含む吸着秤り法と秤量瓶法とにわけられるが、何れも直接重量を測定して水分率を求める方法で、比較的水分率の高い場合に用いられる。容量法は、水分率を気体法則を用いて圧力又は容量測定から求める方法で、水分量の少ない場合に有用である。その他の方法は間接的な方法で、材料の吸湿によって変化する物性を測定し、その物性と水分との間に予め知れている関係を用いて水分率を求める方法で、赤外線乾燥法、電気抵抗水分計、高周波水分計、カールフィッシャー法など^{2,6)}がある。市販の水分計はこの型に属する。

ここに大別した方法は何れも一長一短あって、個々の実験の目的に応じた選定がなされるべきである。概括的にいえば、精度の高い実験には、吸着ばかり法、容量法がよく、前者は吸湿過程の動的測定にも適している。これらに比して、秤量瓶法は特に真空装置を必要とせず、簡便であるが、測定精度と測定時間を要することに難がある。日常作業としては、水分計の使用が有用であろう。

3. 測定法の実際と最近の進歩

3.1 試料の調整と乾燥

高分子材料は、その履歴によって内部構造および表面が大きく変るため、試料の調湿(Conditioning)を適確に行なわないと水分測定は再現性が悪い。表面には付着した不純物を除去し、一定湿度の容器中に長時間放置したり、吸湿、脱湿を繰返すなどの方法が推奨される。

一般に乾燥温度が高いと平衡乾燥質量は低下するから、物質に応じて基準乾燥条件をきめておく必要がある⁷⁾。これは、水分をなるべく少なくすること、乾燥により変質せず、基準乾燥状態では再現性のあることなどを考えて決定される。とくに結晶性ポリマーは、ガラス

転移点以上で結晶化が進行するので、そのような温度はさげなければならない。

水分率は、材料の非晶分率とともに増加し、結晶領域には殆んど入れない^{2,8)}ので、ポリマー本来の吸湿性を精度よく求めるためには、結晶度の低いできれば非晶化の試料を用いたい。このため、ポリマー溶液(親水性ポリマーの場合は水溶液)をつくり、丸底フラスコに入れて液体窒素で冷却しながら廻転させてフラスコ壁に凍結されたポリマー溶液の層をつくり、凍結状態のまま真空乾燥して容媒を除去する。所謂凍結乾燥法が便利である⁹⁾。

3.2 重量法

3.2.1 ばねばかり法：ばねばかり法については、矢野の方法¹⁰⁾、Long¹¹⁾ およびその改良方法など著名であるが、これらはすでに成書⁹⁾に記述がある。これら諸方法の特長をとり、精確な実験に適し、適用範囲の広い著者等の装置^{9,12,20)}について以下にのべる。

装置の概要を第2図に示した。Sは収着管で、この中に石英ばね秤りにつるした石英製皿に試料をのせる。直接高分子フィルムをつるしてもよい。M₁は低圧用(内径20mm以上)、M₂は高圧用(内径10mm)の水銀圧力計で収着管の圧力を直接指示する。Eは蒸気溜めで、拡散過程の検計など圧力変動が小さい必要のある場合に用いるが、このときはコックC₅をあける。水蒸気の導入に際しては、先ず蒸溜水をフラスコF₁に入れ、次いで真空蒸溜により(導入先を液体窒素で冷す)フラスコF₂について毛細管L最後に収着管に連ったトラップT₂に移す。この毛細管は正確に校正しており、T₂に水を取込む前後の水柱の高さを氷水の浴を用いて毛細管部分を温調しながら測定すれば、収着管に入った水蒸気量が正確に判る。C₁～C₆は水銀カットオフで、収着管自身も水銀シールされており、収着系はグリースコックを含まないので長期に亘って10⁻⁶mmHg以下の高真空に保つことができる。各水銀カットオフの下には、バイトン隔膜をもつグリースレススクリュー型コックを配し、カットオフの水銀量を固定する。この方法は、装置の各部分を独立に保って、1ヶ所の破損が全体に及ぶことを防ぐ。カットオフの水銀の上下は水銀溜H₂の上下により調整し、H₁部分は排気してH₂の上下を有効ならしめる。Gは廻転型マクレオドゲージ、Dは水銀拡散ポンプで廻転真空ポンプに続く。装置全体を恒温室(通常25°C)に入れ空気温調するが、さらに収着管にジャケットを付し水などによる温調が簡便にできる。収着管のパネののび、マノメーターの読み、毛細管のメニスカスの測定を一台の読取顕微鏡で測定できるよう。装置の前面に、左右方向にスライドできるハンドル付顕微鏡台を配

第2図 収着測定装置

置する。第2図は、収着管の一系列を示すものであるが、一真空系に収着管の多系列を有して能率の向上が可能である。

収着管Sを第3図¹³⁾に拡大した。S₁は石英皿は、S₃ばね秤りであるが、その伸びの基準指標としてS₂のガラス線を用い、先端を赤くして測定し易くする。S₄は蒸気入口で、その取入れ時、S₂、S₃が揺れないよう二重管にしてある。ばね秤りへのグコースの付着を防ぎ、またね着管の取りはずしを容易にするためS₅の部分は透明研磨のボールジョイント方式とし、収着管本体とキャップの部分を重ね合せ水銀シールするだけで、高真空がえられる。収着管には、第2図のトラップT₂が付属するが、これは試料乾燥時、長時間、 10^{-6} mmHg以下の真空度を用いる際、収着管内に水銀が凝縮するのを防ぐためのもので、ドライアイス-メタノール系でT₂を冷却して、この部分に水銀をあつめるようにする。

ばねばかりとしては石英線が最もすぐれている。これは、弾性率の温度係数、熱膨脹係数が小で温度変化の影響の少ないこと、弾性の疲労と余効が少なく、蒸気に犯されず、蒸気の収着も無視できるなど多くの長所を備えているためである。ばねの感度については成書⁹⁾に詳しいが、大体1 (mm/mg)のオーダーで、国産の読取顕微鏡の精度は0.01 mmであるから、約0.01 mgの精度が測定できる。

前述の方法で、順次水蒸気を導入し、その圧力と平衡

第3図 収着管

第4図 微分法による水蒸気の導入

状態にある試料の水分子吸着量をばね秤りの伸びで決定する。平衡に達するまでの速度過程の解析は、拡散機構を明かにする上で重要であるが、ここでは、その測定が可能であることを言うにとどめる。通常 3~4 日を要し平衡に達し、等温吸着曲線の一点が求まる。次の水蒸気圧の高い点での吸着量を求めるには二つの方法がある。一つは積分法¹⁴⁾といわれるもので、水蒸気をつぎたすことをせずに、圧力ゼロから直接所期圧力まで増加せしめるものである。これは試料の途中の履歴に影響されない利点があるが、多数の吸着管を要したり、一点毎に試料を乾燥する必要がある。もう一つは微分法¹⁴⁾で、水蒸気を順次つぎたしてゆく方法で、能率的であるのは勿論、拡散挙動がある水の濃度範囲で変る場合、それも判るので通常これが用いられる。この場合、吸着管への水の導入の際トラップ T_1 を液体窒素で冷却すると、試料からの脱湿が急激におこるためばね秤りが破損することもあるので多少の工夫を要する。前の実験が平衡に達して次の水蒸気を導入する際は、まず C_4 の水銀コックを半ば下

げる。 C_4 コックの右側の腕には、磁石を封入したすり合せバルブがあるが、これに腕管の外から磁石を用いてすり合せの合致を阻げながら水銀を上昇せしめる。左側の腕管ではすり合せが合致してシールされるのが、右側の腕管では水銀はすり合せ部分を通過して上部の分岐点に達する。そのわずかな所で管外の磁石をはずすと水銀が上昇したままでシールできる(第4図)¹⁵⁾。そのちを液体窒素浴で冷却すれば吸着管には全く影響しない。水の導入が終り、冷浴をはずして T_1 部分の水を蒸気化し、分岐管内の両腕の圧力が等しくなった所で水銀を下げれば、吸着管本体と T_1 部分が同圧の状態、水蒸気が導入される。

脱着等温曲線をかくためには水蒸気を吸着管から抜くことになるが、吸着管の水蒸気圧が飽和蒸気圧であるような温度に毛細管 L の部分を調温し、 C_4, C_5 のコックをあけ、ついで L の部分の温度を徐々に低下して、吸着管内の水蒸気を毛細管内に凝縮せしめる。脱着平衡の達成は吸着平衡にくらべて、通常 1~2 日余計に要する。

3.2.2 その他の重量：吸着てんびんを用いる方法としては、Gregg のソソノイド法、Gee の微小天秤を用いる方法などがあるが、これらの詳細は成書⁹⁾にゆずる。この系統に属するものとして近年 Cahn 社の精密電気天秤を用いる方法が使われる¹⁶⁾。第5図に原理¹⁶⁾を示したが、未知重量を磁場中にあるコイルに流れた電流により平衡させることを利用したもので、吸着にともなう重量変化から槓が動き、これが光電管電流をかえ、この電流が槓の中心で磁場に入っているコイルに流れてモーメントを作り槓を平衡点にもどす。試量重量に対応するコイル電流が正確に測定されて記録計に画かれる。吸湿実験に際してはガラス製のすり合せ容器中にこの天秤をセットすればよい。

第5図 電気精密天秤¹⁶⁾

3.3 容量法

容量法は、広義には、収着前後の容量または圧力を測定して気体法則により収着量を求める方法であるが、狭義には前者のことをいう。

容量測定法は、温度、圧力一定で試料と水蒸気を共存させ、試料の吸湿による水蒸気の減少分を水銀ビューレットで補償し、ビューレット（容積）の目盛から吸湿量を求める。主に不活性ガスの吸着に用いられる。吸湿についてはタン白質の場合に用いられた Frey らの装置¹⁷⁾が代表的であるが、一般にこの測定法は、ばね秤法などにくらべて取扱いが面倒であり、飽和に近い湿度で水蒸気が凝縮し易いこと、容器への吸着がかなりあることなどから、水分収着にはあまり用いられない。

圧力測定法は、一定容量の容器を用い、収着前後の圧力差から収着量を求めるもので Barrer などの装置¹⁸⁾がこれに当る。ここでは著者等の第2図で、この圧力測定法が精度よく適用されることを述べる。先ず容積既知のコック付フラスコを収着管の部分に融着して一定圧力のアルゴンガスを入れ、このガスを収着管部分に膨張させたときの圧力変化から収着管の容積がえられる。また正確に計量された水を毛細管 L から収着管内に導入してその圧力を測定すると、気体法則から予期される圧力よりは低く、その差は収着管内壁への水の吸着量を示すので、このガラス管壁への水の吸着等湿曲線を正確に求めておく。以上のように装置定数が決定されると、収着管内に試料をセットし、正確に計量された水を L から収着管に導入し、測定される平衡圧力と試料に収着がないとしたときの圧力との差が試料による収着量を与える。ばね秤法で求めたものとよく一致し、しかも精度が高い。

3.4 重量法と容量法（圧力測定法）の併用：混合蒸気の収着測定法

第2図の装置は重量法および圧力測定法の両法が可能であり、これは相互のチェックに用いられることは当然であるが、さらに混合蒸気収着に用いられ、例えば、ポリマーに対して水およびアルコールの混合蒸気を収着させるとき、各成分を収着量を分離して求められる¹⁹⁾。

この目的のため、第2図には示していないが、フラスコ F₁、F₂ およびコック C₁ および C₂、毛細管 L のもう一列 (F₁'、F₂'、C₁'、C₂'、L') が必要である。実験方法は、単一成分の場合と同じであるが、2成分の導入量を毛細管 L および L' により正確に測定しておく必要がある。

今 P₁ および P₂ を収着管内の成分 1 および 2 の分圧、n₁ および n₂ を蒸気相およびポリマー相の成分 1 および 2 の総モル数（毛細管 L および L' から導入された量に近似的に等しい）、n₁' および n₂' をポリマー相に収着さ

れた成分 1 および 2 のモル数、S₁ および S₂ をポリマー相に収着された成分 1 および 2 の重量 (g)、M₁ および M₂ を成分 1 および 2 の分子量、P を収着管内の総圧力、S を総収着量 (g)、V を収着管内の容積、T を収着温度とすると

$$P = P_1 + P_2 = \frac{(n_1 - n_1') RT}{V} + \frac{(n_2 - n_2') RT}{V}$$

$$= \frac{RT}{V} \left[(n_1 + n_2) - \left(\frac{S_1}{M_1} + \frac{S_2}{M_2} \right) \right]$$

$$S = S_1 + S_2$$

から

$$S_1 = (n_1 + n_2) - \frac{S}{M_2} - \frac{PV}{RT} \frac{M_1 M_2}{M_2 - M_1}, \quad S_2 = S - S_1$$

によって、測定値を用いて、S₁ および S₂ の分離ができる。

4. 吸湿に関する実験結果

主として吸湿等温曲線に関する結果は、最近のデータを含めてまとめられているので、文献をあげるに止める^{1,2,8,9,19)}。

5. 実験結果の解析

等温収着曲線は相対蒸気圧 $x = P/P_s$ とは収着量 n との関係であるが、これからね収着機構や収着媒ポリマーの構造との関係を論ずるためには、収着理論によらねばならない。それを詳細に述べる余裕はないので、ここでは代表的な収着理論につき、実験結果への適用の観点から概述することにする。

5.1 BET 式

n をポリマー 1 g に収着された水の量 (g またはモル数)、 x を相対湿度、 n_m を単分子吸着量 (g またはモル数)、 C を吸着エネルギーに関する定数とすれば、BET 式 (Brunauer, Emmett, Teller の式¹⁹⁾) は次のように $x/n(1-x)$ と x の直線関係を表す。

$$x/n(1-x) = 1/n_m C + (C-1)/n_m C \cdot x$$

これは $x = 0.05 \sim 0.35$ の範囲で成立し、その直線関係から n_m および C の値が求まる。前者は高分子の比表面に対応し、後者は高分子-低分子間の相互作用の強さを表す。 n_m の値を窒素吸着 (-195°C) の場合と比較すると、水蒸気 (25°C) 収着の方が圧倒的に高い⁸⁾。これは測定温度の相異と極性基表面が表面に組入れられるためであろう。しかし単分子層の値 (水のモル数で表示) と極性基のモル数は、小数のタン白質については一致するが、通常のポリマーについては、単分子層の値は極性基数の数十分の一に過ぎない^{9,20,21)}。これは極性基同志が水素結合により結ばれて、吸着当席としての能力を失っているのであろう。

5.2 Dole の式

BET モデルを基調として統計熱力学的取扱いのうちで最も包括的なものが M. Dole 理論²²⁾である。

$$n/n_m = +C_1x + C_1C_2x^2 + C_1C_2C_3x^3 + \cdots$$

$$C_1 = a_1/a_L, \quad C_2 = a_2/a_L, \quad C_3 = a_3/a_L, \cdots$$

a_i は第 i 層に対する分配函数, a_L は液体状態に対する分配函数で, C_1 は先の BET 式の C と同義であり, $C_2 = C_3 = \cdots = 1$ のとき BET 理論となる。二三のポリマーについて等温収着曲線を全圧力範囲に亘ってあらわす実験式をたて, それと上の Dole の式を比べると各 C_i の値が算出される。その結果, 二三のが負値を有することがあり, 分配函数は負の値をもちえないから, このような系には BET モデルが適用されないことになる¹²⁾。

5.3 Flory-Huggins の理論

Rowen と Simha²³⁾ は Flory-Huggins の溶液理論:

$$\ln x = \ln v_1 + (1 - V_1/V_2)v_2 + \chi_1 v_2^2$$

(v_1, v_2 は凝縮した蒸気とポリマーの容積分率, V_1, V_2 は溶媒とポリマーの部分分子容, x は相対蒸気圧, χ_1 は相互作用係数) を繊維素-水系などに適用した。 χ_1 は全圧力範囲に亘って変化し, 飽和に近い所で一定値を示すに至る。Rowen らは, このような傾向について BET 型の吸着から溶解型への転移が行なわれるとしたが, そのためには, 極性の強い基についた水が無秩序に分布し直す必要がある, このままでは説明に無理がある。

PVA⁹⁾ およびポリメチルアクリルアルコール²⁴⁾ などではむしろ高湿度側で χ_1 が低下し, 吸湿にともないポリマーの水に対する親和性の増加を示す。PVA の場合, $x=1$ における χ_1 の値は希薄溶液物性から求めた値に漸近する。

5.4 吸着と溶解の並起理論

極性の強い基についた水分子が無秩序に分布し直すことが無理であれば, 実際には, 吸着現象と溶解現象が同時におこっていると推定することが妥当である。統計熱力学的計算²⁵⁾の結果, PB を P ケのポリマー分子あたりの極性基の数, X を PB ケの極性基のうち水分子に吸着された極性基数, $A-X$ をポリマーセグメントと無秩序に混った水分子数, M をポリマー分子あたりのセグメント数, K を吸着エネルギーに関する定数とすると

$$\ln x = \ln \frac{A-X}{A+PM-X} + \frac{PM}{A+PM-X} + \chi_1 \left[\frac{PM}{A+PM-X} \right]^2$$

$$X = \frac{PBKx}{1+Kx}$$

上式は, P ケのポリマー分子あたり吸着された水分子数 A と相対蒸気圧 x との関係を与えるものである。式中の X は Langmuir 型吸着を示すが, 実験等温曲線の極低

圧部分はこの型の吸着のみが起っているとして公式中の定数がきめられる。この定数を用い, $X \sim x$ 関係が計算され, 収着量 A (実験値) からこの X をさしひいたものを上の方の式に入れて χ_1 が算出される。分子間相互作用の比較的小さいポリマーでは χ_1 の恒定性はいちじるしくよくなり, また他の方法からえられるものとよく一致する²⁶⁾。

5.5 クラスター函数

Zimm および Lundberg^{26,27)} によって, クラスター函数 G_{11}/V_1 は次式であたえられる。 a_1, v_1 および V_1 は夫々水分子の活動度 ($=P/P_s$), 容積分率および分子容である。

$$G_{11}/V_1 = -v_2 [\partial(a_1/v_1)/\partial a_1]_{P,T} - 1$$

$v_1 G_{11}/V_1$ は, まわりの水分子の平均濃度よりもどれだけ水分子の数が多いか (会合しているか) を示す。低圧側では水分子は特定のポリマーの吸着坐席に吸着されるために大きい負値を存するが, 圧力の増加とともに漸次クラスター傾向を増して, かなりの水分子の会合がおきていることが多くのポリマーについて示される^{28,29)}。吸着理論とクラスター函数との関係は多少の検討が行なわれているが, なお整理の必要がある。

5.6 その他の吸着理論

Hailwood-Horrobin の理論, White-Eyring の理論, Herkins-Jura の式, Polarization 理論などがあるが, 何れも定数の意味が明瞭でなかったり, 三定数式で任意性が入り, 機構の考察には妥当でなく, 実験式としての意味合いが強い⁹⁾。

5.7 収着熱について

吸湿の際は, ポリマー極性基と水分子間の相互作用により, 結合により安定なエネルギー状態となり, 差額のエネルギーが熱として放出される。放出される熱には各種の表示法がある。

収着の微分熱 (吸収熱または吸着熱ともいわれる) は 1 g の水が一定の水分率をもった無限大量の物質により収着されるとき放出される熱量 (cal/収着水 1 g) である。水蒸気からの微分熱を Q_v , 液体水からの微分熱をとすれば $Q_v = Q_l + L$ で Q_l は膨潤熱ともいわれる (L : 蒸発熱)。収着の積分熱 (混潤熱ともいわれる) は乾燥重量 1 g で一定の水分率の試料が完全に湿潤されるとき放出される熱量で, 乾燥物質 1 g 当りのカロリーで表示される。これを W とすれば, $W = \int_r^{r_s} (Q_l/100) dr$ である。 r は水分率, r_s は飽和水分率を示す。湿潤熱は熱量計を用いて測る。すなわち, 一定質量の物質をきめられた水分率で熱量計中におき, これに余分の水を加えるときの, 系の温度上昇と熱容量とから放出された熱量が計算され湿潤熱が求まる。注意深い実験技術と, 精度の高

い温度測定が必要で、詳細は文献³⁰⁾を参照されたい。

収着の微分熱はより実際の意義をもち、理論的検討の際にも重要となるが、湿潤熱の微分値としてえられる外、温度を変えた等温収着曲線に Clausius-Clapeyron の式を適用し、次式により算出される。

$$\{\partial \ln x / \partial (1/T)\}_T = -(Q_0 - L)/R = -Q_i/R$$

この関係は、問題にしている系が熱力学的平衡状態にある場合にのみ厳密に適用される。収着の微分熱は、強い極性基が存在し、収着量の少ないとき大である。

5・8 吸湿過程の解析

ポリマーの非晶領域の構造と拡散挙動との関係は興味深く、実際面でも重要な課題であるが、紙数がつきたので文献をあげるにとじめる^{14,31)}。

文 献

- 1) A. R. Urquhart; "Moisture in Textiles" p. 14 (J. W. S. Hearle and R. H. Peters eds., Butterworths, London) 1960)
- 2) 滝沢章：繊維と工業，3，360 (1970)
- 3) 高分子学会編：材料と水分ハンドブック（共立）1968
- 4) W. E. Morton & J. W. S. Hearle; "Physical Properties of Textile Fibers" (Butterworths), 1962
- 5) 高分子学会編：“高分子材料の工学的性質（Ⅰ），（Ⅱ）”（地人書館）1967
- 6) 舟坂渡，室井要：水分の定量（東京化学同人）1069
- 7) 矢野泰：“材料と水分ハンドブック” p. 171（高分子学会編）1968
- 8) 滝沢章：“繊維便覧 原料編” p. 239（繊維学会編，丸善）1969
- 9) A. Takizawa et al.; *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 475 (1968)
- 10) 矢野泰：日化，76，668 (1955)
- 11) S. Prager and F. A. Long; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2742 (1951)
- 12) 滝沢章：高分子，19，499 (1967)
- 13) 滝沢章：“第6回高分子と吸湿講習会要旨集”，p. 42 (1970)
- 14) H. Fujita; *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 3, 1 (1961)
- 15) J. D. Wellons, V. Stannett; *J. Polymer Sci. A-1*, 4, 593 (1966)
- 16) Cahn Instrument Company; *Electrobalances catalogue*
- 17) H. J. Frey, W. J. Moore; *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3644 (1948)
- 18) R. M. Barrer et al.; *J. Polymer Sci.*, 22, 177 (1958)
- 19) S. Brunauer; "Physical Adsorption of Gases and Vapors" p. 140 (Oxford Univ. Press) 1945
- 20) 滝沢章他：高化，27，225 (1970)
- 21) A. Koshimo, T. Tagawa; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 45 (1965)
- 22) M. Dole; *J. Chem. Phys.*, 16, 25 (1948)
- 23) J. W. Rowen, R. Simha; *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 921 (1949)
- 24) A. Takizawa et al.; *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, 11, 239 (1968)
- 25) A. Takizawa; *J. Phys. Chem.*, 71, 1611 (1967)
- 26) B. H. Zimm; *J. Chem. Phys.*, 21, 934 (1956)
- 27) B. H. Zimm, J. L. Lundberg; *J. Phys. Chem.*, 60, 425 (1956)
- 28) H. W. Starkweather, Jr.; *J. Polymer Sci.*, B, 1, 133 (1963)
- 29) W. S. Schneider et al.; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 527 (1968)
- 30) J. W. S. Hearle; "Physical Methods of Investigating Textiles" p. 186 (Interscience) 1959
- 31) J. Crank, G. S. Park; "Diffusion in Polymers" (Academic Press) 1968