セルロース—水系 (第1報)*

浅井 治 海**

The Cellulose-water System (I)

Harumi Asai

(Dainihon Transparent Paper Mfg. Co. Ltd.)

It has been known that in many systems diffusion processes do not obey Fick's Law of diffusion, and that for systems in which one component was a high polymer the deviations were often considerable. Observations of the non-steady state transfer of vapors in polymers below their so-called second-order transition temperatures indicated that these processes were not entirely controlled by a diffusion mechanism for which the diffusion coefficient was a function of concentration alone. The cellulose-water system was investigated under the interpretation that the kinetics of sorption processes should be of use in analysing the general characteristics of such high concentrated polymer solutions.

In order to interpretate the drying phenomena of regenerated cellulose film, the detail investigations about cellulose-water system were done. The diffusion of this system was abnormal, that is, non-Fickian.

はじめに

セルロースへの水蒸気の拡散に関する研究は多くの人々によってなされてきた。特に、結晶性高分子であるセルロースへの水の拡散が異常現象を示すために、その挙動を解析するのに多くの困難があるにもかかわらず A. J. Stamm¹⁾, A. C. Newns²⁾, P. Doty³⁾, D. K. Asphole⁴⁾, V. A. Kargin⁵⁾, L. Valentine⁶⁾, K. Lauer⁷⁾, M. Wahba⁸⁾, T. Gillespie⁹⁾, 小栗¹⁰⁾, 小野木¹¹⁾, 浅井¹²⁾によって数多くの報告がなされている。

再生セルロースの吸湿ならびに脱着の現象を詳しく調べて十分に理解することは、ビスコース人絹やセロファンの製造時の乾燥条件を決定するうえに非常に大切なことであり、工業的にも未解決の問題が多々残っている。

高分子学会の高分子と水に関する委員会は、共通の研究テーマとしてこの問題を取上げている。

ガラス転位点 T_g 以下の温度にある無定形高分子への水蒸気の拡散はフィックの法則を用いて考察することができるが、セルロースの場合にはフィックの法則に従わない。例えば、ナイロンやポリメチルメタクリレートの水蒸気収着はフィック型である¹²⁾が、ポリ

ビニールアルコールや再生セルロースは非フィック型である¹²⁾。このような再生セルロース—水系の拡散現象をその異常性の面から検討した。

実 験

○試 料

未乾の再生セルロース皮膜、すなわちゲルセロファンを十分に水洗し 20°C, 55% R. H., 3 m/min の風速で24時間出来るだけ張力のかからないようにしながら風乾する。これを 20°C で五酸化燐上減圧 (ガイスラー管で 10^{-2} mm Hg 以下) で乾燥したものを試料とする。

○実験装置および実験方法

小野木・浅井^{11~12)} が用いたと同じ装置で実験を行ない、同様の方法で操作した。

○拡散恒数の求め方

低分子気体あるいは蒸気の高分子への拡散が一次元で非定常状態にあるとき、その拡散をあらわす方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (1)$$

であらわされる。ここで、 c は時間 t および方向 x における濃度で、 D は拡散定数をあらわす。 D が一定でない時は (1) 式の厳密解は得られない。しかし、Boltzmann¹³⁾ の取扱いによると D が c のみの函数で

* 原稿受付 34. 1. 5

** 大日本セロファンKK

あれば、皮膜が十分に semi-infinite である限り収着量が $\sqrt{t}$ に比例することが分る。

Crank¹⁵⁾ は拡散定数が濃度とともにかなり変化するとき、その変化が連続的あるいは非連続的であっても、皮膜への収着量と時間 t であらわされる収着曲線は拡散定数が一定である場合とあまり変わらないことを示した。すなわち、(1) 式は

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

と書き表わされる。皮膜の厚みが十分に semi-infinite であれば

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l_0} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで M_t は時間 t での収着量、 M_∞ は平衡収着量で、 l_0 は皮膜の厚みである。もし D が一定でなければ (3) 式は濃度の適当な範囲内の平均値をあたえる。

結果と考察

フィック型拡散と非フィック型拡散

セルロース-水系の拡散現象はフィックの法則 (第1図) に従わない異常拡散であることをいろいろの実験結果より知ることができた。

Fig. 1 Fick 型拡散

ガラス転位点以下の温度で高分子中を蒸気が非定常状態で拡散する過程は、拡散定数が濃度のみの函数であるという通常の拡散機構には従わずに、収着曲線の傾斜は増加し初期の傾斜は収着曲線より脱着曲線の方が大きい。この結果はつぎの2つの事実によって説明出来ると考えられる²⁾。

i) 履歴に依存する拡散定数およびいろいろの表面濃度に支配される履歴依存性をもった拡散過程。

ii) 拡散過程中的系内の応力効果の変化。

Fig. 2 非Fick型拡散

このような通常の拡散機構に従わない非フィック型の異常拡散現象とはどのようなものであろうか。

非フィック型拡散の収着ならびに脱着曲線の特長^{11~12)} は次のごとくである。

a) 第2図に示すように収着・脱着いずれの場合にも、 M_t 対 $\sqrt{t}$ の曲線は t の小さいところで直線とならず、収着曲線は変曲点を持つことが多い。他の方法で D が c とともに増加することが分っているにもかかわらず、収着脱着曲線は交叉することがある。

b) 終圧力 P_f を一定にし初圧力 P_i を変化した場合、得られる M_t 対 $\sqrt{t}$ 曲線の原点における傾斜は、 P_i の増加とともに極大となり、それから減少することがある (フィック型ならば傾斜は P_i の増すとともに単調に減少する)。

c) フィック型拡散過程では試料皮膜の厚み l_0 の影響は $\sqrt{t}/l_0$ で理解できるが、非フィック型拡散過程では不可能な場合がある。実際、厚い膜の方が蒸気を早く吸収することがある。

d) 透過法で測定した D の値は、収着曲線を解析して計算した値よりはるかに大きいことがある。

e) P_i および P_f の値によって収着曲線がみかけ上ではフィック型になったり、非フィック型になったりする。

このようなフィック型拡散機構から予知できない収着ならびに脱着の過程を非フィック型過程あるいは異常過程と言っている。

再生セルロースの水蒸気異常拡散現象

再生セルロース-水系の拡散現象はいわゆる異常拡散過程である。その過程は第2図に示したように、収着曲線がシングモイド型で脱着の初期においては収着曲線は脱着曲線の下側にある。再生セルロース皮膜の厚みが増加するとき (12.4μ から 39.4μ に) の水蒸気収着は、皮膜が厚くなるほど初期収着速度は小であるが、

より早く収着平衡に到達し、より薄い方が初期収着速度が大であるにもかかわらず平衡になるのに時間がかかる(第3図)。収着速度定数が濃度に依存することを(第4図)に示した。このような収着速度定数の濃

Fig. 3

再生セルロースの水蒸気収着

Fig. 4 収着速度定数の濃度依存性

度依存性は PMA-Alkyl acetate 系および PVAc-Allyl chloride 系についてもみとめられている(昭和

Fig. 5 セロファンの水蒸気収着

34年5月, 高分子談話会, 於京都)。このような再生セルロース皮膜の厚みによる吸脱湿挙動の変化は $\sqrt{t}/l_0$

Fig. 6 微分収着

Film thickness 26.2 μ

の変数で処理できない。第5図にはトリエチレングリコール 1.9% 含有の厚みがそれぞれ 20.6 μ および 41.6 μ のセロファンに $\Delta P = 5.8$ mm Hg ($\Delta P = P_f - P_i$, P_i はガイスラー管で 10^{-2} mm Hg 以下) で 25°C における吸湿曲線を示す。この場合も皮膜の厚い方が初期の吸湿速度は大であるが薄い方に比較してより早く平衡に達する。トリエチレングリコール 2.9% 含有セロファンに $\Delta P = 3.5 \sim 12.0$ mm Hg (25°C) の水蒸気を積分収着させた場合には、収着初期に直線部分が存在し、典型的な非フィック型の挙動を示さない。これは明らかに可塑剤の影響と考えられ、高温時には吸湿曲線が2段階よりなっていると考えることができる。

再生セルロース-水系の微分収着曲線を第6図²⁾に示した。ここで微分収着とは水蒸気圧約 0mm Hg より出発してある蒸気圧で収着平衡とし、更に微少の一定水蒸気圧で収着平衡とするような過程を繰返すことをいう。

このような再生セルロースの水蒸気収着の挙動は他の高分子系の2次転位点以下での有機溶剤収着の場合に類している¹⁵⁾。ある条件下ではいわゆる2段階の収着挙動が観察される。2次転位点以下の温度にある高分子皮膜に低分子蒸気が浸透拡散するとき、低分子と高分子セグメントとの間の位置交換は容易ではないと考えられるから、拡散の挙動は非フィック型となる。皮膜中の低分子濃度が次第に高くなって行くにつれて順次高分子鎖間の相互作用が弱められ高分子セグメントの動きが容易になってくるから、低分子の拡散速度も大きくなって収着曲線は次第に短時間側へ移行する。さらに、皮膜中の低分子濃度が高くなって、高分子皮膜内に収着の測定タイムスケールと同じ程度の緩和時間の領域があらわれる。この領域への低分子蒸気の拡散は低分子と高分子セグメントとの間の位置交換が容易であると考えられるからフィックの法則に従うようになり、いわゆる2段階収着の第1段階があらわれる。すなわち、低い低分子蒸気濃度領域の収着曲線が濃度が高くなるとともに高分子セグメントの運動が比較的自由になり、さらにこの領域への低分子の拡散が続き、これが終ると擬平衡の状態がみられる。ガラス状態の部分もやがては膨潤圧によって機構が緩和され低分子の拡散が認められるようになる。これがいわゆる第2段階である。ここではまず前の段階で拡散した低分子で可塑化された領域からの拡散が行なわれる。その速度は気相中から低分子が高分子の可塑化された領域へ浸透する速度と比較すると非常に小さいと考えられるから、高分子皮膜中の低分子濃度分布は均一のままで増加する。その重量増加速度は、ガラス状態に

ある部分の高分子鎖が緩和される過程によってきまる。薄い皮膜で全濃度変化が小さい場合には、第2段階の拡散速度は初期の段階の拡散速度より大である。

前者は比較的広い皮膜の厚みの変化の範囲内で皮膜の厚みに無関係である。このことは第1段階で平衡に到達する速度が $\sqrt{l_0}$ とともに変化的なものと対照的である²⁾。第2段階の収着が皮膜の厚みに無関係であるということは、拡散速度が非常に大きいからであると考えられる。

最後にあたり本研究の発表を許可された会社当局に対し感謝します。

参考文献

- 1) A. J. Stamm; J. Phys. Chem., 60, 76 (1956)
- 2) A. C. Newns; Trans. Faraday Soc., 52, 1533 (1956)
- 3) P. Doty; J. Chem. Phys., 14, 244 (1946)
- 4) D. K. Asphole; Proc. Roy. Soc. (London), A 212, 112 (1952)
- 5) V. A. Kargin; J. Poly. Sci., 23, 47 (1957)
- 6) L. Valentine; ibid., 27, 313 (1958)
- 7) K. Lauer, J. E. Ayer and Abdel Latif A. Seoud; ibid., 24, 67 (1957)
- 8) M. Wahba, S. Nashed and K. Aziz; J. Text. Inst., 49, T 519 (1958)
- 9) T. Gillespie; J. Colloid Sci., 13, 32 (1958)
- 10) 小栗捨藏, 照井総治, 工化, 34, 515 (昭6)
- 11) 小野木重治, 浅井治海, 第12回日本化学会年会 (於京都) 発表 (1959)
- 12) 浅井治海, 未発表
- 13) Boltzmann; Ann. Physik Lpz., 53, 959 (1894)
- 14) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion" Oxford Univ. Press, (London) (1956)
- 15) 岩本昭, 前川悦治, 高分子と水に関する討論会第4回 (於京都) (1959)