

スポーツウェアなど被服材料の吸脱湿,  
透はっ水機構に関する研究

—セルロース系繊維の等温収脱着曲線について—

	兵庫教育大学	河合弘 勉
(共同研究者)	同	高岡 昭
	同	木幡和 徳
	同	宮川 真利子

**Fundamental Studies on the Moisture  
Sorption and Water Permeation Mechanisms  
of Textiles Including Sports Wears  
—Moisture Sorption and Desorption Isotherms  
of Cellulosic Fibers—**

by

Hiromichi Kawai, Akira Takaoka,  
Kazunori Kohata and Mariko Miyagawa  
*Department of Practical Life Studies, Faculty  
of Teacher Education, Hyogo University  
of Teacher Education*

**ABSTRACT**

Twelve kinds of cellulosic fiber, including natural, regenerated, and chemically modified fibers, were prepared for measuring the moisture sorption and desorption isotherms at various temperatures from 10 to 50°C by two types of gravimetric method, a weighing bottle method and a sorption balance method with quartz spring in vacuum.

From the temperature dependence of the sorption isotherms, the excess energy of moisture sorption on the cellulose fibers was found, on the basis of thermodynamics, to be the largest in dry state ranging up to 100 cal/gr of liquid water, and to decrease rapidly down to almost zero with increas-

ing relative humidity up to saturation.

The sorption isotherms at 30°C were analyzed by BET multilayer adsorption model to discuss the nature of the adsorbed water in terms of the BET parameters,  $v_m$ ,  $C$ , and  $n_{\max}$ ; maximum volume of unilayered-adsorbed water per gr of dry material, bound energy characteristics between adsorbent and water, and a maximum number of adsorbed layers  $n$  below which the calculated moisture sorption never exceeds the experimental one. The natures of adsorbed waters with  $n=1$  (Langmuir's unilayered), with  $n_{\max} \geq n > 1$  (multilayered), and with  $n > n_{\max}$ , were examined in comparison with a recent analysis of the adsorbed waters by differential scanning calorimetry, revealing that the waters with  $n > n_{\max} + 2$ ,  $n_{\max} + 2 > n > n_{\max}$ , and  $n_{\max} > n$  correspond, respectively, to the bulk free water, freezable bound water, and non-freezable bound water.

## 要 旨

種々のセルロース系天然および人造繊維の水分収脱着挙動を、10~50°Cの種々の温度で観測し、その水分収脱着機構を等温収脱曲線の解析より考察し、従来の解析結果の問題点を指摘した。

等温収着曲線の温度依存性より、収着過程が可逆過程と仮定し、熱力学的に誘導される吸湿過剰エネルギー (TΔS) の関係湿度依存性から水分収着機構を考察した。

特定温度 (30°C) における等温収着曲線を B.E.T. の多層吸着モデルによって解析し、モデル常数  $v_m$ ,  $C$  を各試料について決定し、層数  $n=1$  (Langmuir 吸着) と  $n_{\max} \geq n > 1$  (多層吸着) を分離し、多くのセルロース系試料について  $n_{\max}$  がほぼ 6 であることを示した。

さらに最近の微小熱量測定の結果と対比し、自由水と凍結結合水との限界が  $n \approx 8$ 、凍結結合水と不凍結結合水との限界が  $n \approx n_{\max} + 1$  であることを示した。

## 緒 言

被服材料の水分に対する収脱着機構に関する研

究は戦前主として天然繊維 (親水性) について、気体の固体への吸着に関する Langmuir の単分子層吸着<sup>1)</sup> あるいは Brunauer, Emmett, Teller のいわゆる B.E.T. の多分子層吸着<sup>2)</sup> の立場から多くの研究が行われ、また水蒸気拡散に関する研究とともに一応完成したかに見える。一方、戦後高分子化学の発展にともなう合成繊維の生産の活発化するにつれ、それらが主として疎水性繊維であるため、水蒸気の収脱着、拡散に関する研究は必ずしも活発でなかったが、疎水性繊維の部分的な化学修飾による親水性化、高度保水性のヒドロゲルの用途拡大とともに、最近疎水性繊維でありながら水分収着度の比較的高い多孔性繊維、表面改質繊維などが出現するにおよび、その水蒸気収着機構には水の毛細管凝結機構など新たな機構を併せ考える必要がおきてきた。

本研究の目的は繊維の水分に対する収脱着機構を上記の3種の機構について水分の拡散機構を含め研究し、被服の着衣性能を特性化するにある。特に毛細管凝結機構を高分子材料と水とのぬれ角および表面張力、孔の径に係する現象として、ぬれ角の鋭角の場合 (毛細管凝結) のみならず、鈍

角の場合（はっ水）を含め広く考察することは、布の透はっ水条件を含め一般的に取扱うことになり、着衣の機能化に役立つものと信じる。

本報告では、代表的な親水性繊維であるセルロース系繊維について、その水分収脱着機構を古典的であっても最も基本的な等温収脱着曲線の解析より考察し、従来の解析結果の問題点を明確にし、本研究の進展に資したいと考える。

### 試料および測定装置

表1は本研究に供せられた12種類のセルロース系繊維およびそれらの二、三の物理特性；密度、結晶化度、結晶配向および結晶系を示している。この内上4種は天然繊維であり、中4種は再生セルロース系のレーヨン類、下4種はセルロースの化学修飾物である。天然繊維の内ラミーおよび木綿は1%か性ソーダ浴で110°C、1時間精練され

たもので、この精練木綿はさらにそれぞれ18%および35%か性ソーダ冷浴に一昼夜浸漬してマーセル化された。結晶系はX線回折によってセルロースIよりセルロースIIへの転移が確認されている。

4種の再生セルロース系レーヨンはいずれも工場で製造された標準品である。化学修飾物の内Na-c.m.cは銅安レーヨンの不織布を繊維状でグルコース残基当り18.3wt.% Na-カーボオキシメチル化、親水性を増大したもので、di-acetateおよびtri-acetateはそれぞれグルコース残基当り55.2および61.6wt.%酢酸化された通常のアセテートおよびトリアセテートレーヨンである。なお非晶性セルロースは完全乾燥トリアセテート粉末を無水状態で鹼化作成されたもので、X線回折実験より結晶化度推定の基準のため作成されたものである。

表1 Physical Characterization of Natural, Regenerated, and Modified Cellulosic Fibers

Specification	Density <sup>+</sup> (g./c.c.)	Degree of Crystallinity		Degree of Crystal <sup>++</sup> Orientation	Crystal Structure
		X <sub>d</sub> <sup>#</sup>	X <sub>x</sub> <sup>##</sup>		
Scoured ramie	1.545 <sub>1</sub>	63%	55%	Extremely highly oriented	Cellulose I
Scoured cotton	1.537 <sub>4</sub>	57	50	Fairly well-oriented	Cellulose I
Mercerized cotton I	1.510 <sub>3</sub>	37	39	Fairly well-oriented	Cellulose II
Mercerized cotton II	1.507 <sub>3</sub>	34	37	Fairly well-oriented	Cellulose II
Normal viscose rayon	1.503 <sub>1</sub>	31	34	Well-oriented	Cellulose II
High-tenacity rayon	1.496 <sub>1</sub>	24	27	Highly oriented	Cellulose II
Polynsic rayon	1.501 <sub>8</sub>	30	40	Highly oriented	Cellulose II
Cuprammonium rayon	1.507 <sub>2</sub>	34	37	Highly oriented	Cellulose II
Na-carboxymethylated rayon	1.536 <sub>6</sub>	—	18	Moderately oriented	Cellulose II (possibly)
Di-acetate rayon	1.313 <sub>5</sub>	—	16	Slightly oriented	Pseudo-Ortho (possibly)
Tri-acetate rayon	1.300 <sub>0</sub>	—	19	Slightly oriented	Pseudo-Ortho
Noncrystalline cellulose	1.477 <sub>4</sub>	7.0	11	Non-oriented	None

<sup>+</sup> determined by a density gradient column method of CCl<sub>4</sub>/nitrobenzene or *n*-heptane at 30.0±0.1°C.

<sup>#</sup> determined from bulk density of specimen.

<sup>##</sup> determined from X-ray diffraction intensity distribution.

<sup>++</sup> qualitative estimation from paratropic interferences in X-ray diffraction pattern.

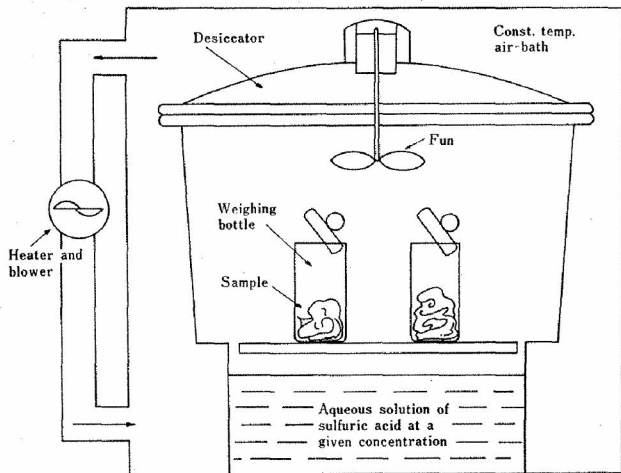


図1 Block diagram showing a principle of a weighing bottle method used for the measurement of moisture up-take of fiber specimen at a given temperature and a given relative humidity.

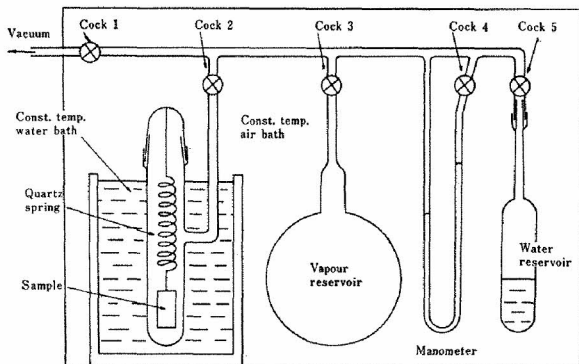


図2 Block diagram showing a principle of a sorption balance method with quartz spring in vacuum.

図1および図2はいづれも重量法によって等温収脱着曲線を決定するため用いられた二種の装置を示す模式図である。前者は秤量瓶法、後者は吸着ばかり法と呼ばれ、それぞれ Urquhart<sup>3)</sup> および McBain<sup>4)</sup> 以来種々の改良を加え、広く用いられてきた。秤量瓶法は、一定温度に保たれた密閉容器底部に、例えば濃度既知の硫酸水溶液をおくことによって、容器中の水蒸気圧を特定値に保つものである。硫酸濃度したがって蒸気圧の相異した多数の容器を準備することによって、広い範囲の等温収脱着曲線を比較的容易に得ることができるが、収脱着平衡に達するのに特に高湿側で長時

間を要する。他方、吸着ばかり法は真空、減圧系を取扱う点で操作が煩雑であり、試料の収脱着平衡は比較的短時間で達せられるが、その間蒸気圧が厳密に一定値に保ち難いなどの難点がある。収脱着過程を追求しうること、一般に測定精度が高く、特に低湿側における精密な測定が可能である。なおここで注意すべきことは、等温収着あるいは脱着曲線の測定には十分乾燥あるいは飽和吸湿に達した試料を用いて実施すべきことで、さも無いといゆる収脱着挙動におけるヒステレシスの影響を受け、必ずしも再現性のある結果が得られない。

### 測定結果および考察

#### 水分収着の熱力学

図3は主として秤量瓶法によって得られた通常のビスコースレーヨンの10~50°Cの種々の温度における平衡水分収着量と環境の水蒸気圧*p*との関係、等温収着曲線を示している。図より明らかなように、一定蒸気圧における平衡吸湿量は温度の上昇とともに低下することがわかる。これは吸湿過程が一種の発熱過程であることを考慮すると、熱力学的に妥当な結果である。

さて、繊維の吸脱湿過程は上に述べたようにヒステレシス現象をとめない、必ずしも可逆過程ではないが、等温収着曲線が環境の水蒸気圧変化に対し可逆的なものであると仮定すると、Gibbs-Helmholtzの式を用いて、吸湿過程を熱力学的に取扱うことができる。すなわち

$$\Delta G = Q_L - T\Delta S \quad (1)$$

ここで  $\Delta G$  は吸湿にともなう系の自由エネルギーの減少分、 $Q_L$  は系によって失われた熱量(微分収着熱)、 $\Delta S$  は系のエントロピー減少分で、いづれも絶対温度  $T$  においてリゲーン  $\alpha$  をもつ無限量の繊維に1グラムの水分が吸収された場合を想定している。

Shorter<sup>5)</sup>はクラウジュスークラペイロン式に基

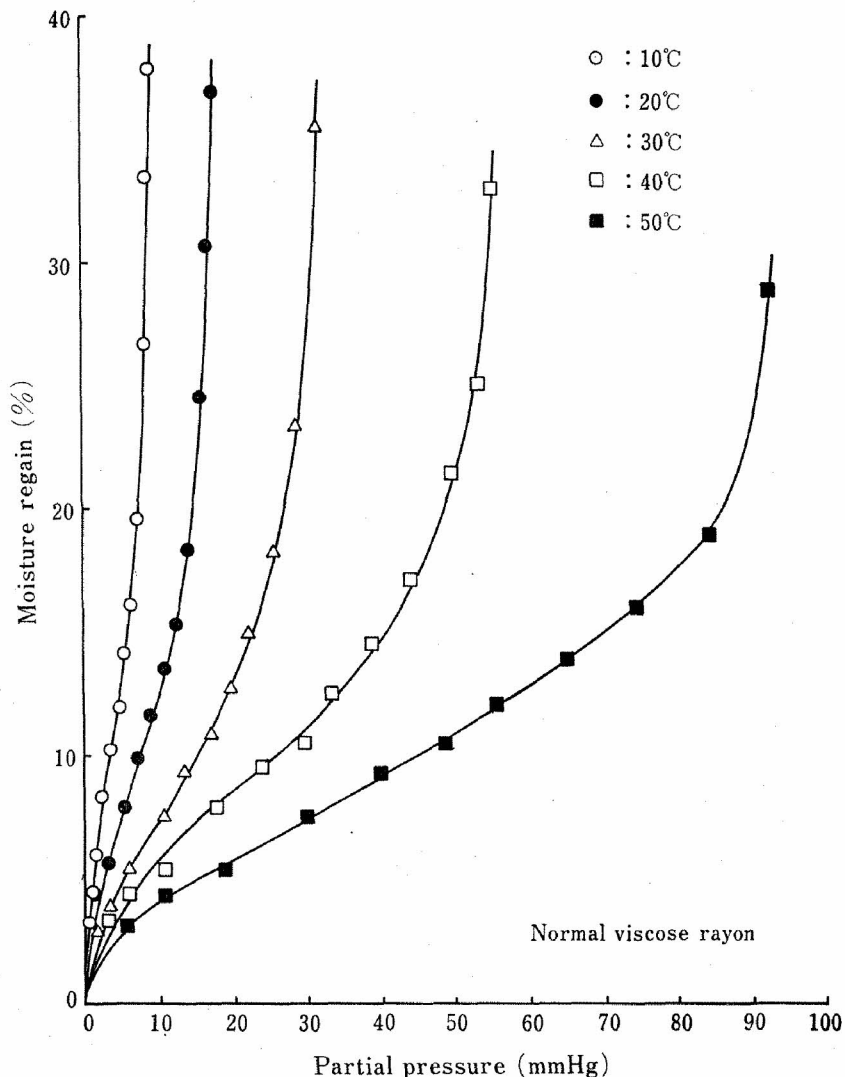


図3 Moisture sorption isotherms at various temperatures for a normal viscose rayon plotted against partial vapour pressure, not relative humidity.

づいて、 $Q_L$  について次式を導いた。

$$Q_L = \left( \frac{RT^2}{M} \cdot \frac{d \ln h}{dT} \right)_\alpha \quad (2)$$

上式は容易に

$$Q_L = \left[ -\frac{R}{M} \cdot \frac{d(\ln h)}{d(1/T)} \right]_\alpha \quad (3)$$

ここで  $h$  は ( $=p/p_s$ ) で与えられる関係湿度、 $R$  はガス常数、 $M$  は水の分子量である。すなわち、図3において種々の  $\alpha$  の特定値において、 $p$  と  $T$  との関係、さらに  $\ln h$  の  $1/T$  プロットからその勾配  $d(\ln h)/d(1/T)$ 、ひいては  $Q_L$  を決定することができる。さらに1グラムの水の吸収による自由エネルギーの減少分は次式で与えられる。

$$\Delta G = \frac{RT}{M} \ln(p_s/p) \quad (4)$$

図4は以上のようにして決定された  $Q_L$  と  $\Delta G$  の  $h$  依存性を  $30^\circ\text{C}$  の特定温度について示したものである。図中  $Q_L$  に関する実線は Rees<sup>6)</sup> および Guthrie<sup>7)</sup> により14種のセルロース系繊維に対し平均的に与えられたもので、従来最も確からしい結果とされてきたものである。一方、白丸印は Urquhart および Williams の精練木綿に対する古い極めて精緻な実験結果、黒丸印は Jeffries による比較的最近の多くの実験結果の内強力レーヨンに関する結果、三角印は図3に示した筆者ら

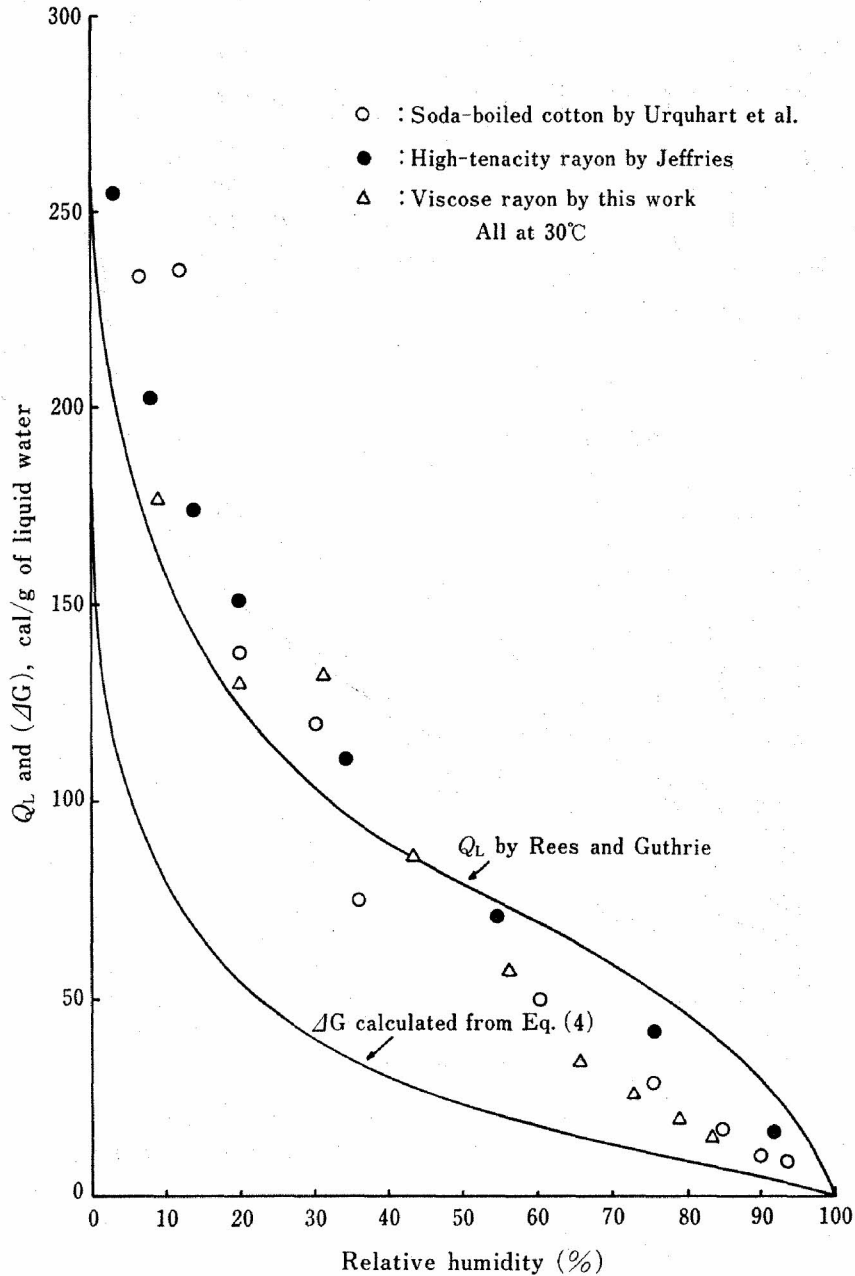


図4 Plots of differential heat of moisture sorption  $Q_L$  against relative humidity for three kinds of cellulose fiber at 30°C. Solid curve of  $Q_L$  is the results by Rees and Guthrie for 14 kinds of cellulosic fiber and solid curve of  $\Delta G$  is calculated from Eq. (4).

の実験結果に対し、(3)式を適用して算出した結果を示している。算出結果は定性的には実線で示される Rees-Guthrie の結果に一致するが、低湿側では余程高精度の測定結果でない限り、算出精度が不足し、両者は必ずしも一致しない。他方、高湿側、特に飽和関係湿度に近い領域では、算出結果は実線よりかなり低い点は、後述する水分の

収着機構とも関連して注意が必要であろう。

図5は、図4の結果より(1)式に基づいて算出された(TΔS)、すなわち収着された水分の収着体に対する結合エネルギーの自由水形成の結合エネルギーに比較した過剰エネルギー、およびエントロピーΔS自身の関係湿度依有性を示している。算出結果は、定性的には Rees-Guthrie の実

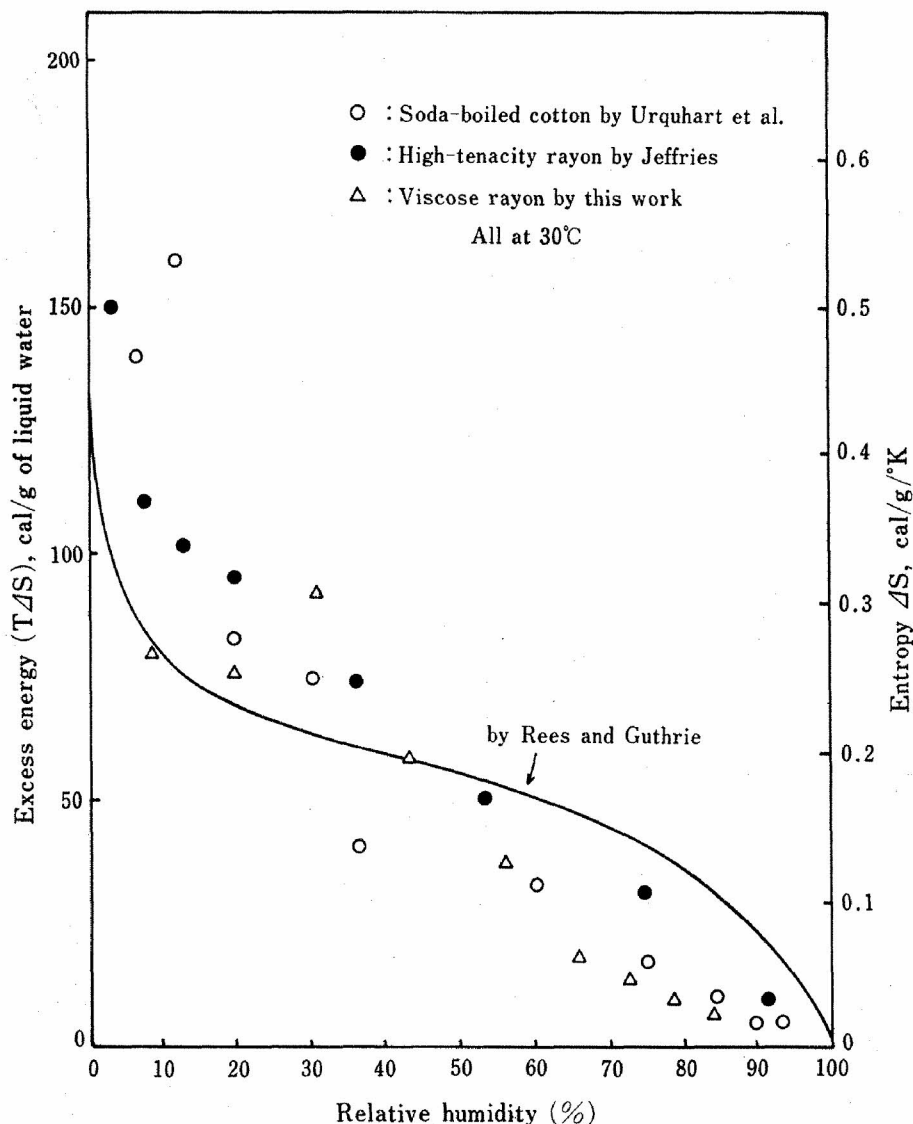


図5 Plots of excess energy ( $T\Delta S$ ) and change in entropy ( $\Delta S$ ) against relative humidity at 30°C. Solid curve is the results by Rees and Guthrie for 14 knids of cellulosic fiber.

線結果に一致するが、定量的には上述  $Q_L$  の結果を反映して必ずしも一致せず、特に高湿側では小さい値を示す。

過剰エネルギー ( $T\Delta S$ ) の値が極低湿側において最も大きく、関係湿度の上昇とともに最初急激に、以後徐々に減少し、飽和関係湿度において始めて零に近づくことは、水の収着機構を考察する上で重要である。すなわち、初期に収着された水は極めて強固に収着体に結合されており、以後収着量の増大にともない結合エネルギーは減少するが、飽和蒸気圧近辺に達するまでは ( $T\Delta S$ ) は零

ではなくなお有限の値をもっていることで、次項で述べるいわゆる水の多分子層収着の概念を導くものである。

初期に収着された水はその  $Q_L$  の値からセルロースの水酸基と水素結合を形成していると推察され、過剰エネルギーは少なくとも 100 カロリー (液状水 1g 当り) に達する。この過剰エネルギーは氷の融解潜熱に近く、初期の水分子の収着状態が氷に対比できるような水分子の配向、会合性をもっていることを暗示する。また飽和蒸気圧の近傍においても、過剰エネルギーがなお有限であること

は、この近辺において収着された水が、自由水に比較してなお幾分かの結合、規則性をもつことを暗示している。

**B.E.T. の多分子層吸着理論による等温収着曲線の解析**

図6はB.E.T.の多分子層吸着を示す模式図で、図中  $A_i$  は  $i$  層の多分子層吸着を示す内部表

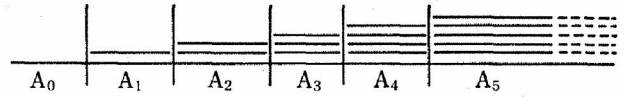


図6 Multi-layer adsorption on solid surfaces.

面積（乾燥物質 1g 当り）を示す。B.E.T. の無限層および有限層（最大  $n$  層まで）の吸着理論式はそれぞれ、

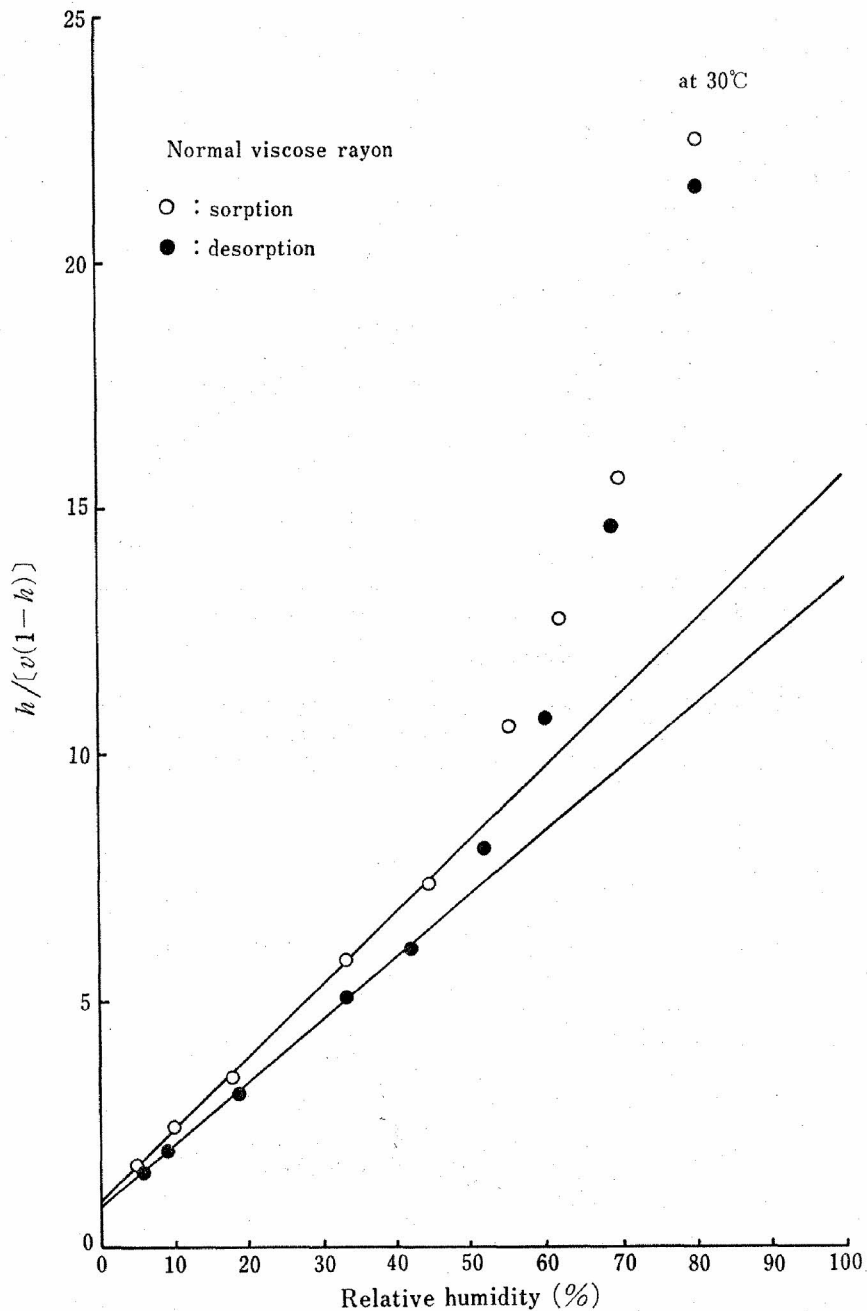


図7 Linear plots of  $h/[v(1-h)]$  against relative humidity  $h$  to determine the B.E.T. constants,  $v_m$  and  $C$ , for sorption and desorption isotherms of a normal viscose rayon at 30°C.



$$v = \frac{v_m C p}{(p_s - p)[1 + (C-1)h]} \quad (5)$$

$$v = \frac{v_m C h}{(1-h)} \frac{1 - (n+1)h^n + nh^{n+1}}{1 + (C-1)h - Ch^{n+1}} \quad (6)$$

ここで

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} A_i \quad (7)$$

$$v_m = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} A_i \quad (8)$$

$$C = C_0 \exp[(U_1 - U_L)/RT] \quad (9)$$

で定義され、 $v_0$  を単位内部表面積当り 吸着される第1層の水分量 (重量) と考えれば、 $v$  は通常のリゲーンに、 $v_m$  は単分子層吸着 (Langmuir

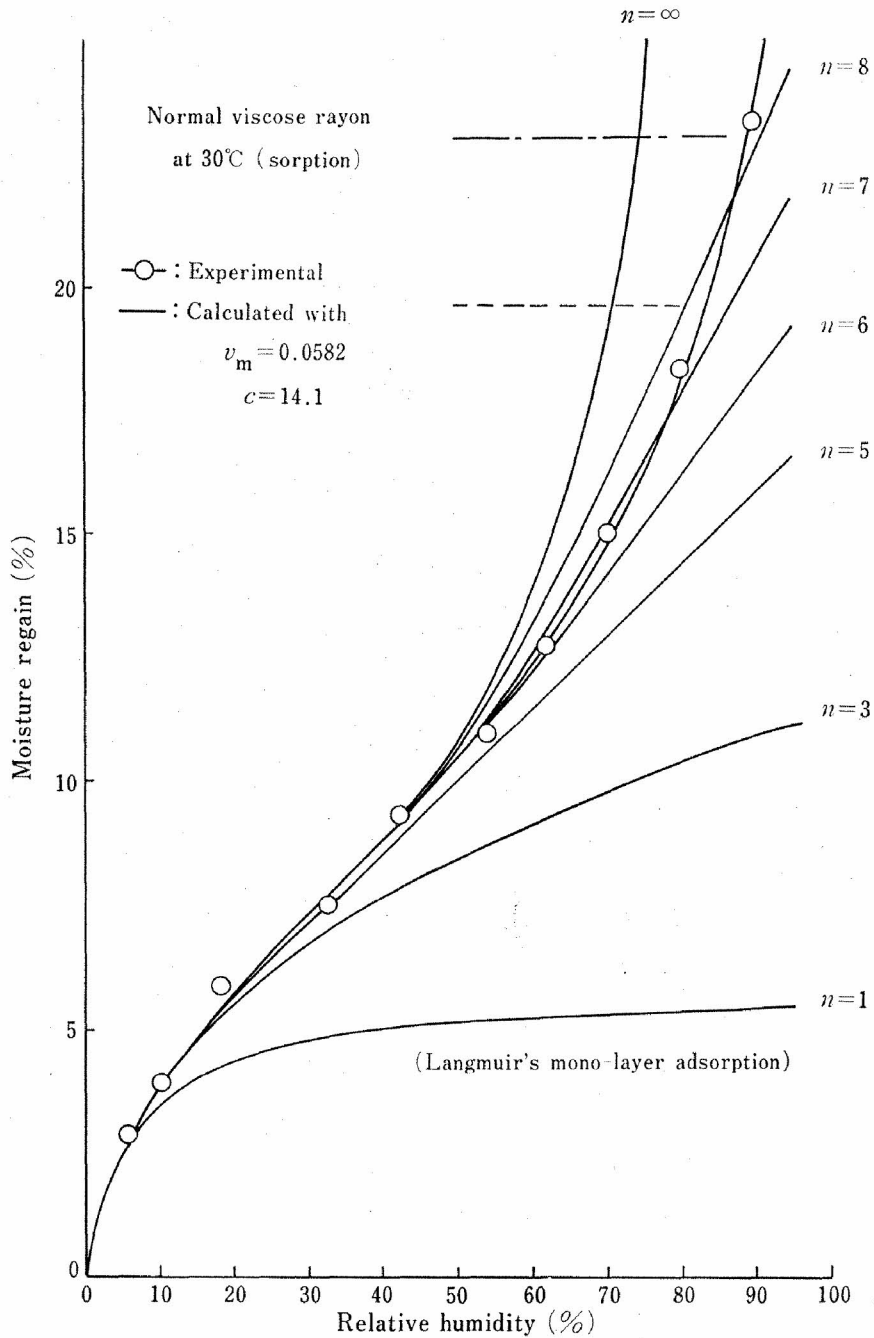


図8 Comparison of absorption isotherm observed for a normal viscose rayon at 30°C with those calculated from B.E.T. multilayer adsorption theory, keeping B.E.T. constant  $v_m$  and  $C$  at 0.0582 and 14.1, respectively, but varying the number of multilayers from unity to infinite.

吸着)するリゲーンに相当する。また  $U_1$  は第1層形成に際する水分子と吸着体との間の結合エネルギー、 $U_L$  は第2層以上の層形成に際する水分子同志の結合エネルギーであり、上式は  $U_2 = U_3 = \dots = U_L$  と仮定して、いづれも水蒸気の液化熱に等しいと考えている。

(5)式を変形すると

$$\frac{h}{v(1-h)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot h \quad (10)$$

すなわち、 $h/[v(1-h)]$  を関係湿度  $h$  に対しプロットすると直線関係が成立し、その勾配および縦軸切片より、 $v_m$  および  $C$  を決定することができる。

図7は通常ビスコースレーヨンの30°Cにおける収脱着ヒステレシス曲線に対し、(10)式を適用した一例であり、比較的低湿側において直線性が成立し、収脱着過程に対し  $v_m = 0.0582$  および

0.0665、 $C = 14.1$  および 16.7 の値が得られ、ヒステレシス現象の機構の考察に役立つ。

図8は通常ビスコースレーヨンの30°Cにおける等温収着曲線(白丸点)に対し、上述の手法によって  $v_m$  および  $C$  を決定、(6)式を用いて種々の層数  $n$  に対し算出された等温吸着曲線群を示している。図より明かなように、 $n=1$  は Langmuir の単分子層吸着であり、 $n=6$  は実験結果を越えない最多数層 ( $n_{max}$ ) 吸着曲線と見なすことができる。

上のB.E.T.の多分子層吸着による取扱いは、その吸着の物理的モデルが内部表面の存在を仮定する限り、比較的明確であり、また極く微細な毛細管壁を内部表面に含ませれば、高湿側における(TAS)の極めて小さい吸着を含めいわゆる毛細管凝集機構へも拡大解釈しやすいが、問題は果し

表2 Moisture Adsorption Characteristics of Cellulosic Fibers and Films at 30°C in Terms of B.E.T. Parameters.

Specification	$v_m$	$C$	$n_{max}^+$	$X_x$	Moisture regains at 90% r.h.			Moisture regain at 65% r.h. in bulk
					$n=1$	$n_{max} > n > 1$	$n > n_{max}$	
Scoured ramie	0.0290	17.8	6	55%	2.8%	6.5%	2.6%	6.9%
Scoured cotton	0.0290	17.9	6	50	2.7	6.3	3.2	6.8
Mercerized cotton I	0.0420	18.1	6	39	3.9	9.1	4.6	10.0
Mercerized cotton II	0.0446	18.9	6	37	4.2	9.8	5.7	10.7
Normal viscose rayon	0.0582	14.1	6	34	5.4	12.8	5.1	13.3
Cuprammonium rayon	0.0559	13.4	6	37	5.2	12.6	4.1	12.7
Polynosic rayon	0.0547	19.5	6	40	5.2	12.1	3.3	12.4
High-tenacity rayon	0.0628	17.7	6	27	5.9	13.7	5.0	14.6
Di-acetate rayon	0.0301	2.98	6	16	2.2	6.7	2.0	6.5
Triacetate rayon	0.0320	1.14	4	19	1.7	4.2	1.8	4.5
Na-Carboxymethylated rayon (18.3 wt. % c.m.)	0.0785	14.0	7	18	7.2	17.1	20.7	18.8
Acetate film (44.7 wt. % ace.)	0.0447	6.42	6	—	3.9	10.0	7.5	11.5
Acetate film (55.0 wt. % ace.)	0.0313	2.67	6	—	2.2	7.1	2.9	6.5
Acetate film (61.6 wt. % ace.)	0.0289	1.78	4	—	1.8	4.1	4.0	5.2

+ Maximum number of layers beyond which the calculated moisture adsorption exceeds the experimental one at intermediate range of relative humidity.

てそのような内部表面を仮定することの妥当性、また数層に及ぶ多分子層吸着を仮定しうる程収着分子相互間に遠距離相互作用性が果して存在するのかなどの疑問をいだかせる。

一方、Cassie<sup>8)</sup>、Hill<sup>9)</sup>らは上述の多分子層吸着の物理的モデルとは無関係に、純熱力学的立場で等温収着を取扱い、結果的に(5)式に、またDole<sup>10)</sup>は有限層吸着として(6)式と同等な結果を誘導し、層数 $n$ が水クラスターを形成する水分子数に対応することを示した。

表2は、表1に示される試料以外に酢化度の相違する3種のアセテート皮膜を加え、それらの30°Cにおける等温収着曲線のB.E.T.多分子層吸着理論による解析結果を示している。表中には90%関係湿度における単分子層吸着による(水分

率)リゲーン、 $n$ が第2層より $n_{max}$ 層に及ぶリゲーン、および65%関係湿度における実験的に決定された全リゲーンを公定水分率(20°C, 65% r.h.)に代るものとして併せ示してある。表より明かなように、 $n_{max}$ の値は3酢酸セルロースの4, Na-c.m.c.の7を除いて、すべてのセルロース系物質について6であることが特徴的である。

図9は、表2に示されたすべての試料について、 $v_m$ と90%関係湿度における $n=1$ の単分子層吸着水分率(黒丸点)および $n_{max} \geq n > 1$ の多分子層吸着水分率(白丸点)との関係をプロットしたものである。前者の関係は酢酸化度55.0wt.%以上の2½および3酢酸セルロースを除いて良好な直線関係が成立する。

単分子層吸着が(6)式の $n=1$ とおいたLang.

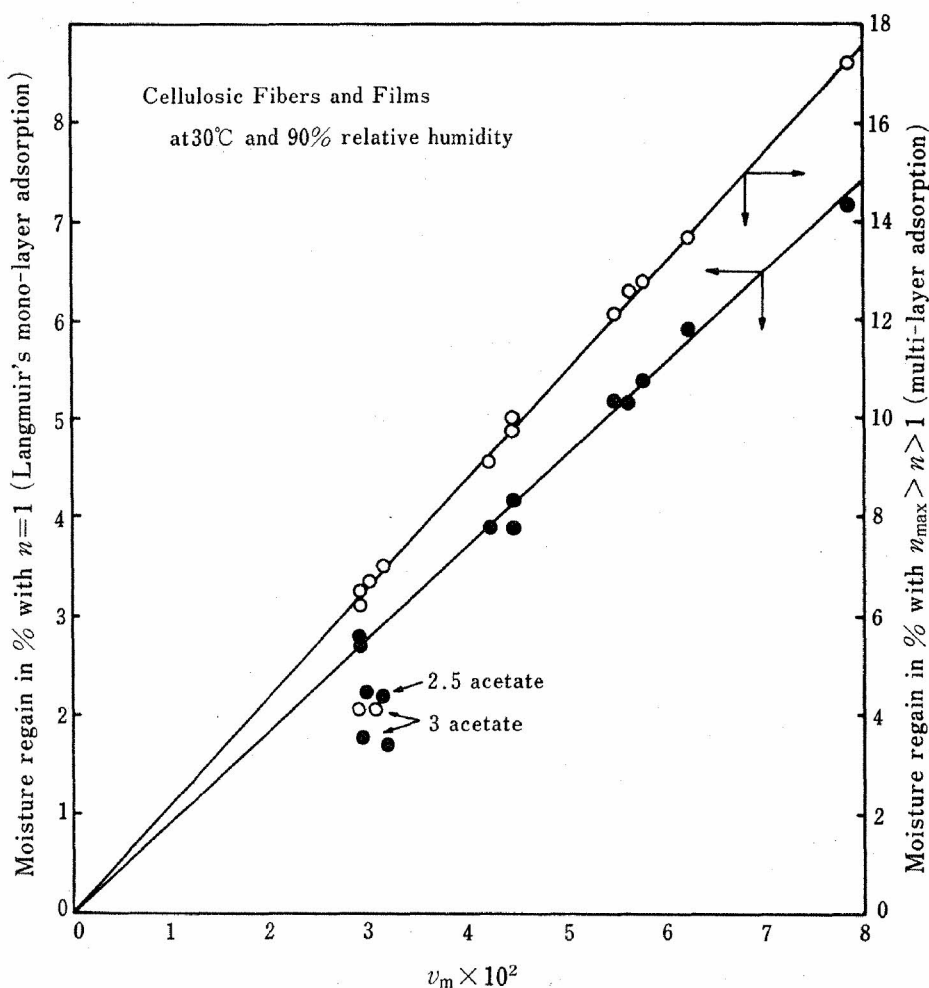


図9 Plots of calculated moisture regains with  $n=1$  and  $n_{max} \geq n > 1$  against  $v_m$  for various cellulosic fibers at 30°C and 90% relative humidity.

muir の吸着式

$$v = v_m \frac{Ch}{(Ch+1)} = v_m \cdot f(C, h) \quad (11)$$

で与えられることを考慮すると、 $f(C, h)$  の関数値の一定性が  $h=0.9$  において上述酢酸セルロースを除いて広く成立することを示している。一方、後者の白丸点で示される多分子層吸着水分率についても、3 酢酸セルロースを除いて良好な直線性が得られる。ここで Na-c.m.c. については  $n_{max}$  を 7 とせず 6 とし、3 酢酸セルロースについては 4 とし算出されたもので、(6) 式において

$$v = v_m f_{n=6}(C, h) \quad (12)$$

とした  $f_{n=6}(C, h=0.9)$  の関数値の一定性が期待される。

図10は  $v_m$  を各試料の非晶化度  $(1-X_x)$  に対しプロットした結果を示している。図より明かなように、プロットは再生セルロース系、天然セルロース系および酢酸セルロース系の三群に対し、勾配の相違する直線関係で分類されることがわかる。換言すると、 $v_m$  を非晶化度で規格化した値（直線の逆勾配）は試料群の吸湿性の低下と共に減少し、水分の収着が試料の非晶領域の物理化学的性質に支配されるという概念の妥当性を支持するものと思われる。実際、図9に示された  $n=1$

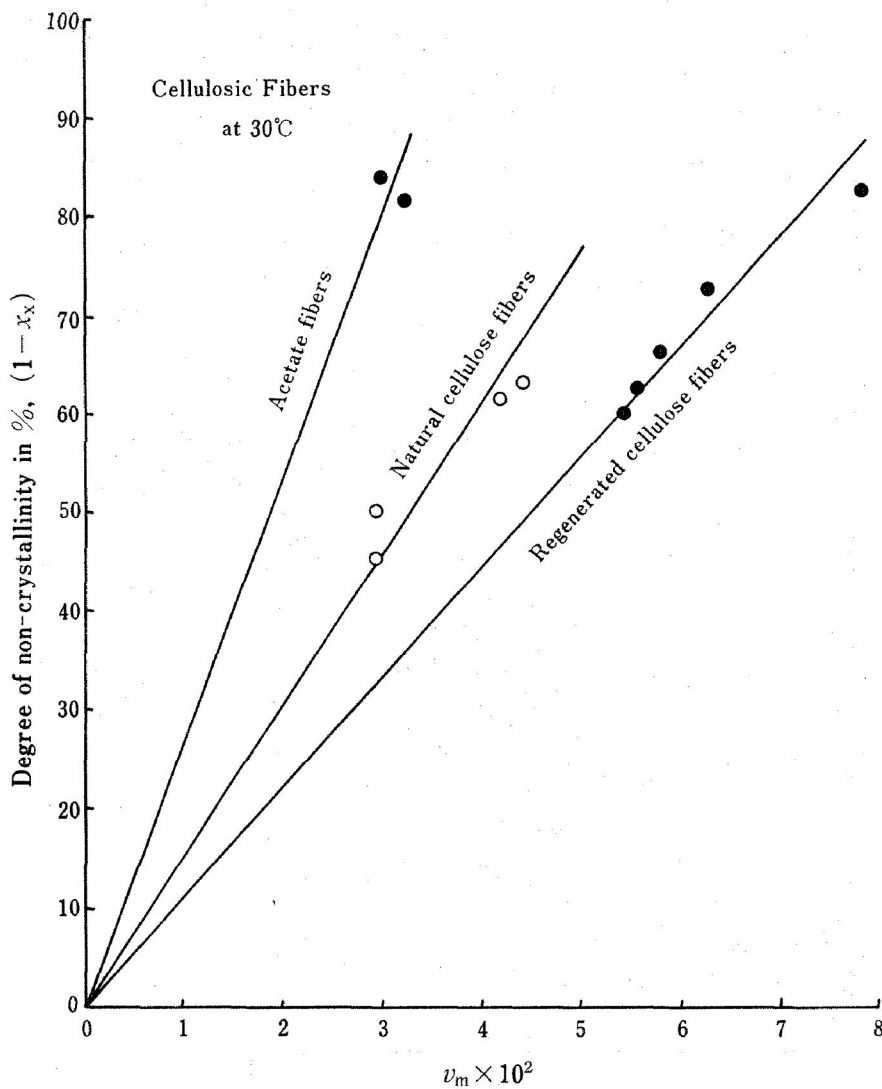


図10 Plots of degree of noncrystallinity against  $v_m$  for three groups of cellulosic fiber; acetate fibers, natural cellulose fibers, and regenerated cellulose fibers including Na-c.m.c. fiber.

の90%関係湿度における単分子層吸着水分率を  $v_m/(1-X_x)$  に対しプロットすると、図11に示されるように酢酸セルロース系を含め全試料に対し単一の曲線関係が得られる。試料群の吸湿性の増大とともに曲線の勾配の増大が見られ、酢酸セルロース系近傍の勾配は再生セルロース系近傍の勾配の約 $\frac{1}{3}$ であることがわかる。この勾配の相違は、(8)式による  $v_m$  の定義からして  $v_0$  すなわち単位内部表面積当りの水吸着座席密度の相違に関連するものと考えられるが、セルロース分子の微細構造、特にグルコース残基の各水酸基および

それらの親水性あるいは疎水性基の特定の置換を含め<sup>11-13)</sup>、今後の研究課題と考えている。

図12は、(9)式で定義される水分子と吸着体との間の結合特性を示す  $C$  と、各試料のセロビオース単位の水酸基の数との関係をプロットしたもので、水酸基の数の増大につれ  $C$  の増大が定性的に指摘され、また水酸基の数が零でも  $C$  は有限の値をもつことがわかる。これらの詳細に関しても、上述のようにグルコース残基の各水酸基の機能性の相違を考慮した今後の研究に待つ所が多い。

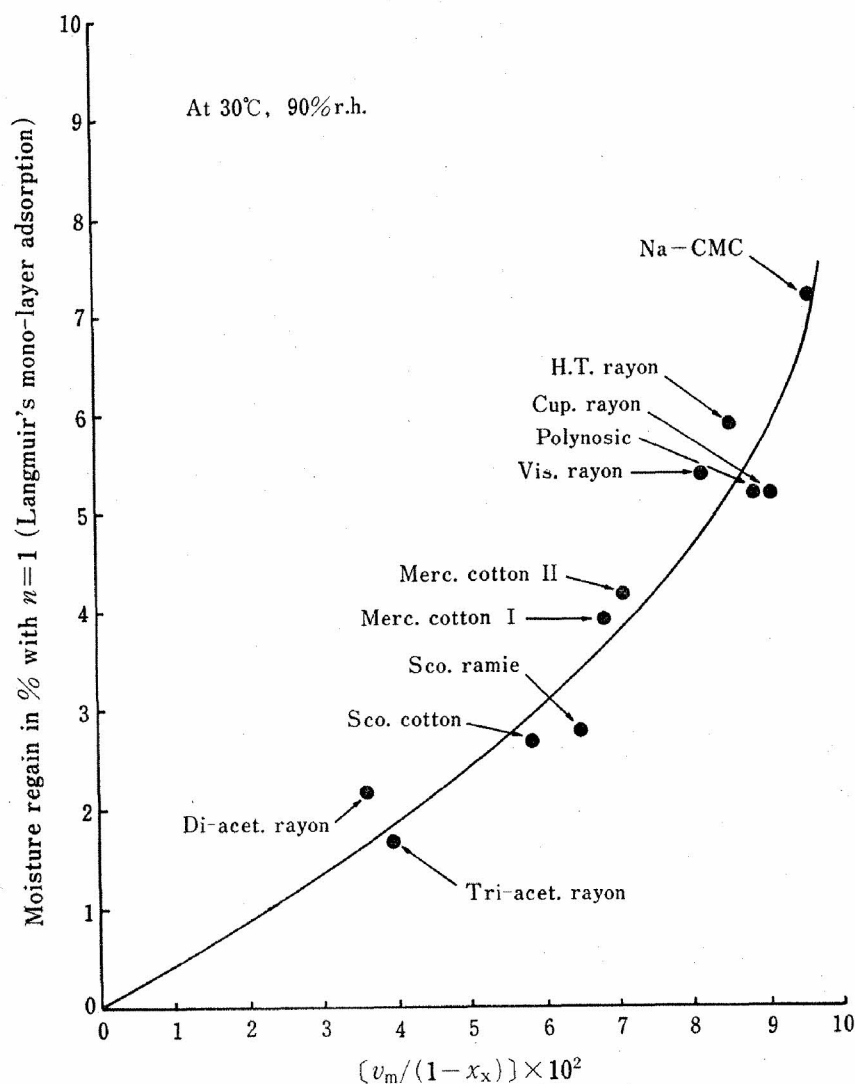


図11 Plots of calculated moisture regain with  $n=1$  (langmuir's monolayer adsorption) against  $v_m$  normalized by degree of noncrystallinity for various cellulosic fibers at 30°C and 90% relative humidity.

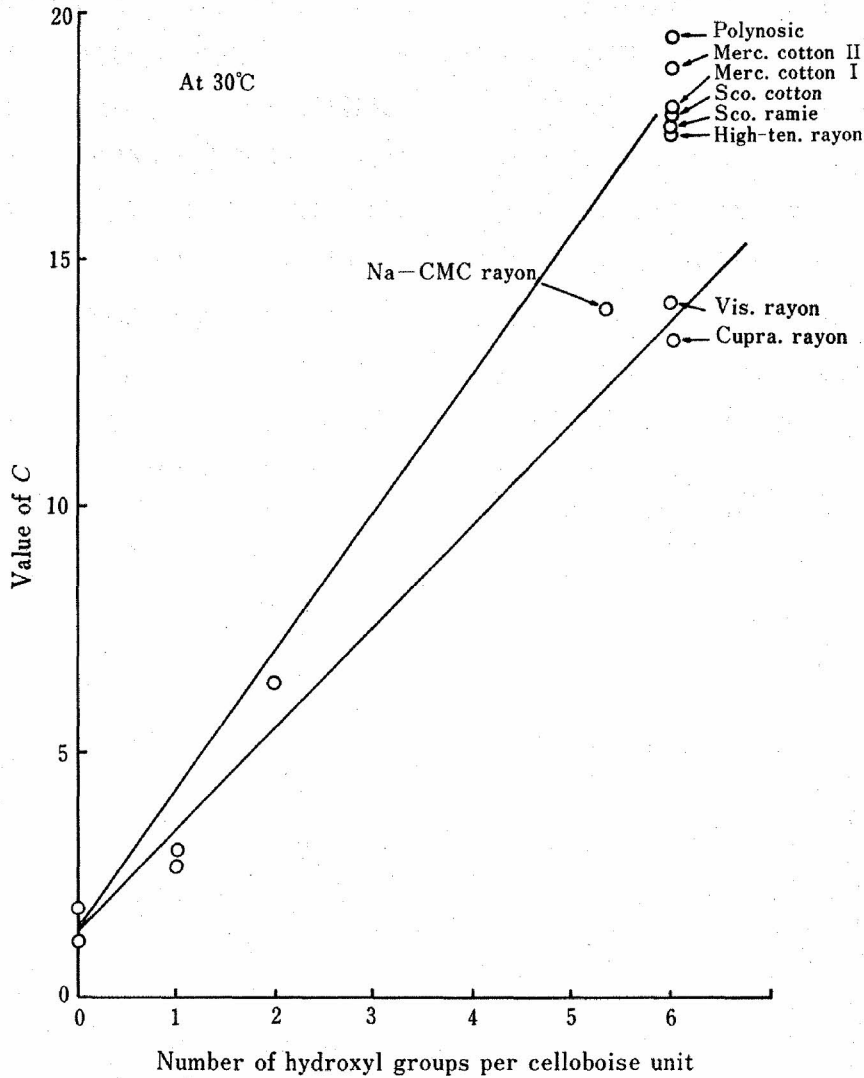


図12 Plots of  $C$  against number of hydroxyl groups per cellobiose unit for various cellulosic fibers at 30°C.

### 収着水の特性化

前節水分収着の熱力学的考察では、収着された水の特性化を (TΔS) で定義される通常の液相水と比較した過剰エネルギーを用いて表現した。すなわち、乾燥初期の蒸気圧の極めて低い状態で吸着された水の過剰エネルギーが氷の融解熱に相等する程大きい値をとることから、吸着座席に水素結合を通じ極めて強固に結合されたものであり、一方、過剰エネルギーは収着量の増大とともに急激に減少するがなお有限の値をもつことから、B.E.T. の多分子層吸着あるいは水クラスター形

成という収着水に対しなおかなりの相互規則性を課したモデルが必ずしも否定されないことを示した。また過剰エネルギーが水蒸気圧の飽和に近いところで、どのような様式で零に到達するか、換言すれば収着水の一部が真に自由水として存在するか否かを論じてきた。

しかしながら、これらはいずれも熱力学的現象論あるいは特定の物理モデルに基づく推論であって、より直接的な実験的検証が必要であろう。この意味で、最近急速に進展した核磁気共鳴吸収あるいはフーリエ変換赤外吸収等による分光学的手法、あるいは高感度の微小熱量計による熱的解析

表 3 Characterization of Sorbed Water by Differential Scanning Calorimetry for Cellulosic Materials at Room Temperature<sup>+</sup>

Specimen	Degree of crystallinity, $X_x$ (%)	Official regain at 20°C, 65% r.h. (%)	Non-freezing (%)	Moisture regains Freezing (%)	Total bound water (%)
Linen yarn	69	7	10.5	0.8	11.3
Cotton yarn	54	8	14.0	2.0—2.1	16.0—16.1
Cotton lint	52	8	17.8	2.1—2.2	19.9—20.0
Wood cellulose	44	11	18.6	3.8—4.1	22.4—22.7
Jute	36	12	18.4	5.5—5.9	23.9—24.3
Kapok	33	10	14.9	7.9—8.5	22.8—23.4
Polynosic rayon	46	12	19.8	1.4—1.5	21.1—21.2
Cupra rayon	43	11	18.0	3.7—4.0	21.7—22.0
Viscose rayon	42	11	19.6	3.2—3.4	22.8—23.0

<sup>+</sup> K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry, *Text. Res. J.*, **51**, 607—613 (1981).

手法が役立つものと思われる。

表 3 は、最近中村、畠山、畠山<sup>14)</sup>によって報告された示差走査熱量計 (D.S.C.) による各種セルロース試料の熱解析の結果の一部を示したものである。表 1 および表 2 に示され本研究の試料とは必ずしも一致しないが、例えばビスコースレーヨンに関する不凍結および凍結結合水の含有量 (リゲーン) の上限レベルを図 8 に破線および鎖線で示してある。

破線で示された不凍結結合水の上限レベルを90%関係湿度の B.E.T. 理論による算出結果と対比すると、 $n=6\sim7$  の範囲にあり、他方凍結結合水の上限レベルは  $n=8$  の結果に対応する。換言すれば、 $n>8$  の収着水は自由水と特性化されると共に、凍結結合水の範囲が意外に狭い反面、不凍結結合水の範囲が非常に広いことがわかる。この不凍結結合水の広い範囲は、B.E.T. 理論における多分子層吸着モデルの妥当性あるいは (T<sub>4</sub>S) で与えられる過剰エネルギーがかなりの高湿側においてもなお十分有限の値をもつことに対応するが、熱力学的解折で指摘された第 1 層吸着に対応する (T<sub>1</sub>S) の極めて大きいことについては含有

水の凍結挙動を追求した本熱測定の結果では解折されず、むしろ熱天秤による水分蒸発過程の追求が有効であろう。

#### 文 献

- 1) I. Langmuir; *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
- 2) S. Brunauer, P.H. Emmett and F. Teller; *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 3) A.R. Urquhart and A.M. Williams; *J. Text. Inst.*, **15**, T138 (1924)
- 4) J.W. McBain and A.M. Bark; *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 690 (1926)
- 5) S.A. Shorter; *J. Text. Inst.*, **15**, T328 (1924)
- 6) W.H. Rees; *J. Text. Inst.*, **39**, T351 (1948)
- 7) J.C. Guthrie; *J. Text. Inst.*, **40**, T489 (1949)
- 8) A.B.D. Cassie; *J. Soc. Dyers & Col.*, Symposium "Fibrous Proteins" 86 (1946)
- 9) T. Hill; *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1946)
- 10) M. Dole; *J. Chem. Phys.*, **16**, 25 (1948)
- 11) K. Kamide, K. Okajima and M. Saito; *Polymer J.*, **13**, 115 (1981)
- 12) K. Kamide and K. Okajima; *Polymer J.*, **13**, 127 (1981)
- 13) K. Kamide and K. Okajima; *Polymer J.*, **13**, 163 (1981)
- 14) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama; *Text. Res. J.*, **51**, 609 (1981)