HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セルロース各種結晶変態の吸湿性，酸加水分解によるアクセシビリティおよびレベルオフ重合度
Author(s)	林，治助；末岡，明伯；渡辺，貞良
Citation	北海道大學工學部研究報告，75，93-104
Issue Date	1975-07-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41275
Type	departmental bulletin paper
File Information	75_93-104.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

セルロース各種結晶変態の吸湿性，酸加水分解による アクセシビリティおよびレベルオフ重合度

林　　治助*　末岡明伯*　渡辺貞良*

(昭和49年9月30日受理)

The Hygroscopic, Accessibility and $\overline{\text{LODP}}$ of Cellulose Fibers with Various Crystalline Structures

Jisuke HAYASHI, Akinori SUEOKA and Sadayoshi WATANABE

(Received September 30, 1974)

Abstract

The hygroscopic water, the accessibility in acid hydrolysis reaction and the leveling-off degree of polymerization ($\overline{\text{LODP}}$) of cellulose fibers with various crystalline structures and fine structures were examined.

The hygroscopic water at an atomosphere of 5～10% relative humidity was found to be influenced mainly by crystalline structures. That of cellulose I, III_I and VI_I with "bent" form moleculer conformation was larger than in others. But it was found that the hygroscopic water in ordinary atomosphere and the accessibility on acid hydrolysis reaction were influenced mainly by fine structure of fibers, especially their crystallinity. The lower hygroscopic water in cellulose I and IV_I under normal atomospheric conditions were explained by their crystalline structures with bridge oxygen covered hydrogen bonds and higher crystallinity.

1. 緒　　論

セルロースは親水性を示す水酸基を有しているため，吸湿性が強い。この現象は，セルロース繊維の諸性質に大きな影響を与えるので，重要な性質であることから古くから研究されている。

セルロースの酸加水分解は，微細構造，特に結晶および非晶領域量の定量的表現を行うために大変有効なものである。このセルロースの吸湿性および酸加水分解は，結晶領域量（結晶化度）と重要な相関関係を有することは知られている。

本研究では，各種結晶変態を用い，吸湿性および酸加水分解を行い，従来ほとんど注目されていない結晶構造とこれら吸湿性および酸加水分解の関連性について検討し，いくつかの特徴的な結果について考察した。

また，微細構造を解明するうえで有効な手段となりうる $\overline{\text{LODP}}$（レベルオフ重合度）を各種の結晶変態について測定した。

2. 理　　論

2.1 セルロースの吸湿性

セルロースはガス吸着性であり，水あるいは液状有機物の蒸気で囲まれているときには，平衡

* 応用化学科　第四講座

に達するまでその蒸気を吸収するか，蒸発する。任意の条件で物質の蒸気との相互作用の一般過程を，収着 (sorption) と呼んでいる。さらに水または他の蒸気の吸収を吸着 (adsorption) と呼ばれている。特に水の吸着現象により，セルロースの化学的，機械的，電気的性質，たとえば，重量，容積（膨潤），電気伝導度，強伸度，剛性率……等は大きく変化するので，この現象は重要なものである。

(a) 吸着等温線 高湿度の空気中で，セルロースにより吸収される水の量は，水の蒸気圧，温度，試料の性質や処理状態等に影響される。一般には，試料を恒温で種々の相対湿度 (R. H= relative humidity) を有する空気中に置き，平衡に達した時の繊維中の水分含量を測定する。この水分量と相対湿度 (R. H) の関係を曲線で表したのが吸着等温線である。

図1に一例としてラミー (Cell. I) の吸着等温線を示した。

試料を完全に乾燥した後（相対湿度0%），空気中の相対湿度を増加させると，図の下の曲線を画く。これを吸収等温線 (absorption isotherm) と呼ぶ。

相対湿度100%で平衡に達した後，湿度を次第に減少すると，図の上の曲線を画く。これを脱着等温線 (desorption isotherm) と呼ぶ。この操作を繰返すと2つの曲線が再現される。また図にみられるように，S字形を画くのが，セルロースの場合の，特徴の一つとなっている。即ち，相対湿度の低い時 (A～B 部) には水分の吸着量は相対湿度の増加と共に急速に増加するが，中間程度の湿度 (B～C) ではゆるやかに直線的に増加し，さらに飽和蒸気圧に近づくと (C～D) 吸着量は再び急激に増加し縦軸に対しほぼ平行になる。

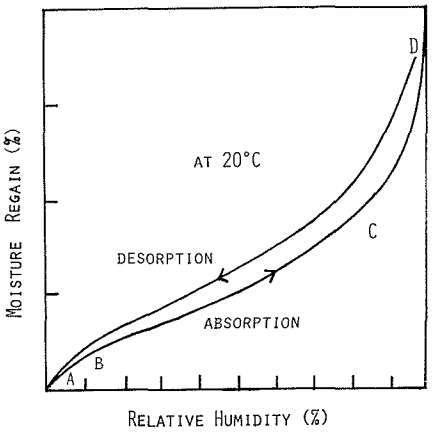

Fig. 1 Moisture sorption isotherm on cellulose

(b) ヒステリシス (hysterisis) 吸着曲線はS字形を画くこととの他にヒステリシス（履歴現象）を有することが特徴である。つまり，ある相対湿度における吸着量は，低温度からその相対湿度にもっていった場合よりも，高温度からその温度に変化させた時の方が常に大きな値を与える。図2はセルロースにおけるヒステリシス曲線を示したものである。

ぬれたままの試料を平衡を保ちながら順次低湿度に移行させていくと，曲線-1のようになる。こうして絶乾し，試料 (R. H=0%) を順次高湿度に平衡を保ちながら移行させていくと曲線-3となる。(absorption isotherm) これを再び脱着すると曲線-2となる。このような周期で吸着，脱着を繰返すと，曲線2, 3で囲まれた領域内でヒステリシスを起こす。たとえば，A点から脱着していくと脱着曲線 A～B を画く。またC点から吸着させていくと吸着曲線 C～D を画く。

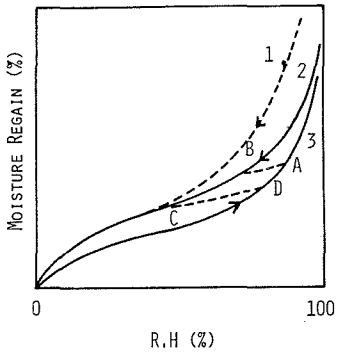

Fig. 2 Hysteresis on cellulose

(c) 吸着の機構 吸着機構については，まだ完全な理論はないが，次のような説明がなされている。

吸着曲線は単なる吸着のみであれば，Langmuir の式に従う飽和曲線になるはずであるが，実

際にはセルロースの場合飽和曲線とはならず，図1に示したように相対湿度の小さな範囲（曲線A～B 部）と極めて大きい部分（曲線 C～D 部）において吸湿量は著しく増す。この吸湿量が急増する A～B 部では，水はセルロース分子の OH 基と強固に水素結合している。さらに湿度を増すと吸湿量は曲線 B～C を画いて増加する。即ち，非結晶領域の吸着が飽和してくるに従って水は多分子層をつくって吸着され，さらに繊維組織の間隙にも毛細管凝縮によって水が凝縮吸着され，繊維は膨潤を起こし，さらに相対湿度が増すと吸着量は C～D 曲線を画いて急上昇し，全体の曲線は S 字形となる。この際，Cell. I は非晶部にのみ水分子は入り，結晶部には侵入できずその表面に吸着される。

吸湿したセルロースは湿度が下がるとそれに対応して脱湿が起こり，脱着等温線を画く。前記したように，同一湿度では，脱着時の水分は吸着時の水分よりも多い（ヒステリシス現象）。この原因については，水の吸着と共に繊維の微細構造が膨潤変化し，新たに活性の OH 基が現われ，このため水分子が強固に結合されるものと考えられている。

また，繊維を加熱乾燥すると活性表面が減じ，吸湿性は相当減少する。

セルロースの非晶領域が増し，自由な OH 基が多くなると吸湿性が増すので，逆にこれらの吸湿量から結晶化度が求められている。この値は X 線回折法による結晶化度と良い相関を示すという報告もある。

2.2 セルロースの酸加水分解

セルロースの酸加水分解は大別して，均一加水分解と不均一加水分解がある。均一加水分解は高濃度の強酸で加水分解すると起こるので，セルロースが酸に完全に溶解し，液-液の均一相で加水分解される。これはセルロースの分解又は崩壊現象に関連し，多くの研究がなされている。

不均一反応は，低濃度の酸で加熱処理すると進行する。これは，セルロースの微細構造を推論するために大変有効であり，この面の研究も多い。Nickerson らは，セルロースを低濃度の酸で(2.4 N-HCl) 不均一加水分解すると，処理時間とセルロース溶解量との間に特徴的な相関曲線の画けることを見い出した。即ち，加水分解処理時間と加水分解による試料の減少量（%）をプロットしたもので，加水分解減量曲線と呼ばれる。図3はセルロースのそれである。これによると，加水分解の初期段階では減量が著しく (O～A 曲線部)，次いで減量がゆるやかになり，ある時間以上では減量は直線的となる (A～B 直線部)。これは，初期段階において酸は結晶部内へ浸入するのが困難であるのに対して，非晶部へは容易に浸透し加水分解を起こすため，急激な減量が起こる (曲線 O～A 部)。次いで残った結晶部分が表面から徐々に加水分解を受けるため，以後はゆるやかな減量が起こり直線 A～B を画くと判断されている。A′～A は非晶部と結晶部の溶解が同時に起こっている領域と考えられている。そのことから，直線 A～B を処理時間 O に外挿した点 P が非晶量に対応することになる。この方法による結晶化度の測定は X 線回折等による相対量と異なり，絶対量を求めうるという特徴を有している。Philipp らはこの方法で各種のセルロース試料の結晶化度を測定している。しかし，X 線回折法や比重法のような物理的測定法による結晶化度に比べ，一般に大変大きな値となって表われる。Ingersoll らは加水分解による再結晶化が原因と述べている。また，絶対量には相違があっても，相対的結晶性は X 線法と加水分解法とで，いろいろな種類について測定してもほぼ同じ順序に

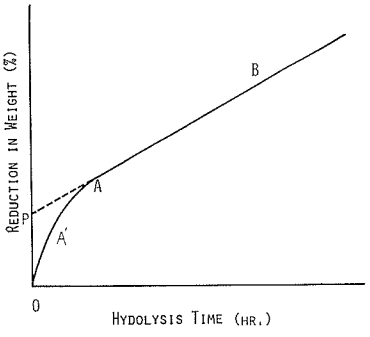

Fig. 3 Rate of hydrolysis on cellulose

配列するといわれている。

ただし，この不均一加水分解の反応機構について，不明な点がまだ多い。たとえば，図3のAからBになるに従がい，従来の考えでは結晶粒子のサイズは減少するはずであるが，X線回折による結晶サイズの測定では減少せず，むしろ増加する事もある。これらはさらに研究する必要があると思われる。

3. 実　　験

3.1 セルロースの吸湿性

(a) 試料　吸水性の測定を次の11種の試料について行った。

① Cell. I……精製ラミー
② Cell. II ……フォルチザン
③ Cell. II ……強力人絹
④ Cell. II ……マーセル化ラミー
⑤ Cell. III_I …ラミーを液体アンモニア処理して生成した
⑥ Cell. III_{II} …フォルチザンを同上処理
⑦ Cell. III_{II} …強力人絹を同上処理
⑧ Cell. III_{II} …マーセル化ラミーを同上処理
⑨ Cell. IV_I …ラミーから生成した Cell. III_I をグリセリン加熱処理
⑩ Cell. IV_{II} …強力人絹を同上処理
⑪ Cell. IV_{II} …強力人絹から生成した Cell. III_{II} を同上処理

上記の各試料をおよそ1g用いた。また各試料のX線回折の測定を行い，転移を確認した。

(b) 実験方法　図4は実験装置を示したものである。秤量瓶に入った試料をデシケーターに入れた。このデシケーターを恒温槽に入れ，一定湿度に保った。デシケーター内の湿度は硫酸濃度を変化させることにより調節した。相対湿度 (R. H%) と硫酸濃度とは図5の関係があり，図より相対濃度を求めた。

処理温度；20.5°C

処理時間；2～5日間，各試料を秤量し，重量が平衡になった時，そのR. Hにおける試料重量とした。

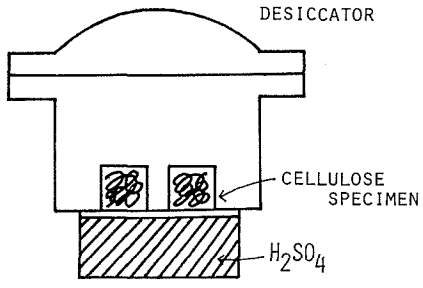

Fig. 4 Experimental apparatus for measuring of moisture regain

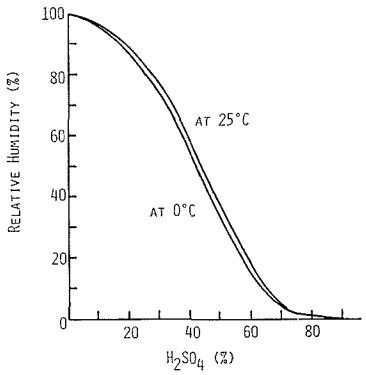

Fig. 5 Relationship between H_2SO_4 concentration and relative humidity

吸湿量 (moisture regain)；吸湿量は次の式から求め，%で表した。

M. R(%)＝100×(一定 R. H%における試料重量)－(絶乾重量)/(試料絶乾重量)

絶乾試料；五酸化リンの入った真空乾燥器で 110°C，2日間乾燥し，さらに五酸化リンの入った真空デシケーター中，2日間（室温）乾燥した試料を秤量し，絶乾試料重量とした。

3.2 セルロースの酸加水分解

(a) 試料　次の10種の試料の酸加水分解を行った。

① Cell. I……精製ラミー
② Cell. II ……フォルチザン
③ Cell. II ……強力人絹
④ Cell. II ……マーセル化ラミー
⑤ Cell. III_I …ラミーを液体アンモニア処理して生成
⑥ Cell. III_{II} …フォルチザンを同上処理
⑦ Cell. III_{II} …強力人絹を同上処理
⑧ Cell. III_{II} …マーセル化ラミーを同上処理
⑨ Cell. IV_I …ラミーから生成した Cell. III_{II} をグリセリン処理
⑩ Cell. IV_{II} …強力人絹を同上処理

上記の各試料のおよそ 1 g を精秤した。

(b) 実験方法　精秤したおよそ 1 g の試料を塩酸で加水分解した。

浴比；100倍

塩酸濃度；2.42 N

処理温度；100±0.5°C

試料および塩酸は空気冷却管の付いた三角フラスコに入れ，それを油浴で加熱した。

反応時間；0, 1/4, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10時間。

反応終了後，1 G-3 ガラスフィルターで濾過し，2 N-NH_4OH で洗浄，さらに多量の蒸留水で濾液が酸性を示さなくなるまで十分洗浄し風乾した。さらにこの加水分解試料を P_2O_5 の入ったデシケーター中で真空乾燥し，精秤した。

減量 (%, reduction in weight) は次の式から算出した。

減量(%)＝(未処理試料の重量)－(加水分解後の試料重量)/(未処理試料の重量)×100

3.3 $\overline{\text{LODP}}$

各種結晶変態試料を 2.4 N-HCl 中 100°C 1時間加水分解し，銅安粘度法により $\overline{\text{LODP}}$ 値を求めた。詳細については下記の Staudinger の式を用いた。

$K.\ P=V_{SP}/C$

$V_{SP}=(V_1-V_0)/V_0$

V_1; falling times of solution (Sec.)

V_0; falling times of solvent (Sec.)

V_{SP}; specific viscosity

C; concentration (g/l)

K; constant, 5×10^{-4}

P; degrees of polymerization

4. 実 験 結 果

4.1 X 線による結晶化度

各種試料の X 線による結晶化度の測定を行った。

各試料を粉末化し，200 メッシュ以下の絶乾試料 0.20 g を用い，反射法で 2θ トレース (5°～45°) を行い，積分強度を測定し結晶化度を求めた。

表 1 は，Cell. I (ラミー) を 100 としたときの各試料の相対結晶化を示したものである。

Table 1 The crystallinity of various modifications by x-ray diffraction method

Material	Crystallinity (%)
Cell. I	
Ramie	100
Cell. II_I	
Fortisan	56
M. Ramie	59
H. T. R	38
Cell. III_I	
Ramie→III_I	66
Cell. III_{II}	
Fortisan→III_{II}	47
M. Ramie→III_{II}	59
H. T. R→III_{II}	36
Cell. IV_I	
Ramie→III_I→IV_I	78
Cell. IV_{II}	
H. T. R→IV_{II}	53
H. T. R→III_{II}→IV_{II}	53

4.2 吸 湿 性

表 2 は，各種試料の absorption 時における各相対湿度 (R. H %) に対する吸湿量 (M. R %) を示したものである。表 3 は desorption 時における結果である。

図 6 は各種 Cell. I および II, 7 は III_I および III_{II}, 8 は IV_I および IV_{II} の吸着等温線 (20.5°C) である。実線は absorption, 点線は desorption 等温線を表わしている。○, ×, ● および △ はそれぞれ出発原料が，ラミー，フォルチザン，マーセル化ラミーおよび強力人絹であることを表わしている。

これによると，それぞれ共に S 字曲線を画いており，また absorption が desorption より常に吸湿量が下回っていることなど，等温線の特徴を有している。

4.3 酸加水分解による減量曲線

表 4 は各試料を 2.4 N-HCl 中，100°C 各種時間加水分解した時の減量 (%) を示したもので

Table 2 Moisture absorption (%) on various modifications

R. H (%)	Cell. I	Cell. II			Cell. III_I	Cell. III_{II}			Cell. IV_I	Cell. IV_{II}	
	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	H. T. R	H. T. R →III_{II}
1,0	0.56	1.12	0.99	1.47	0.97	0.99	0.94	1.38	0.65	1.55	1.55
4.5	0.93	1.93	1.72	2.45	1.50	1.73	1.73	2.26	1.13	1.93	1.93
9.5	1.45	2.76	2.49	3.41	2.14	2.56	2.62	3.36	1.63	2.79	2.75
15.5	2.04	3.73	3.41	4.56	2.78	3.52	3.53	4.79	2.22	3.84	3.64
20.0	2.52	4.25	4.03	5.34	3.40	4.21	4.19	5.69	2.68	4.56	4.26
24.0	2.71	4.66	4.41	5.88	3.66	4.57	4.69	6.21	2.85	4.98	4.64
33.5	3.50	5.96	5.59	7.48	4.65	5.70	5.92	7.87	3.62	6.23	5.88
44.5	4.54	7.44	7.14	9.76	5.98	7.17	7.68	10.19	4.63	7.87	7.49
55.5	6.46	9.66	9.60	13.11	8.00	9.61	10.09	13.26	6.33	10.64	9.49
64.5	6.79	10.14	10.15	13.82	8.36	10.03	10.68	13.95	6.58	11.18	10.02
75.5	8.28	12.02	12.22	16.47	9.95	11.96	12.58	17.15	7.85	13.21	12.28
90.0	10.99	15.68	16.53	22.03	12.86	15.19	16.43	22.39	9.99	17.45	16.07

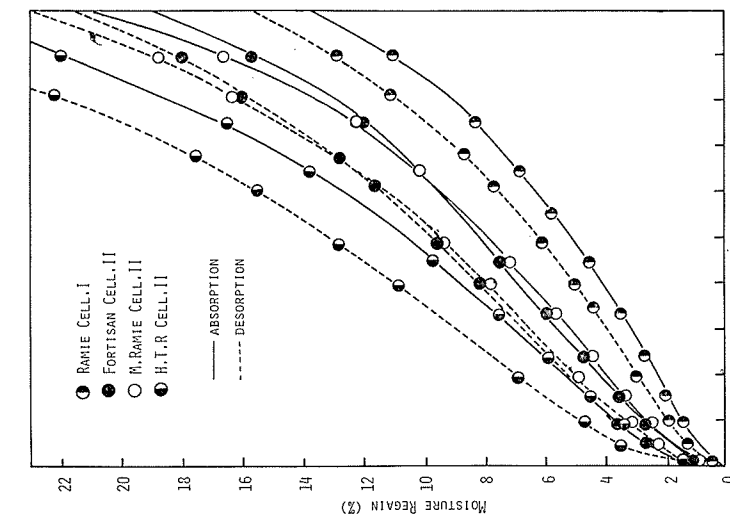

Fig. 6 Sorption isotherm on Cell, I & II

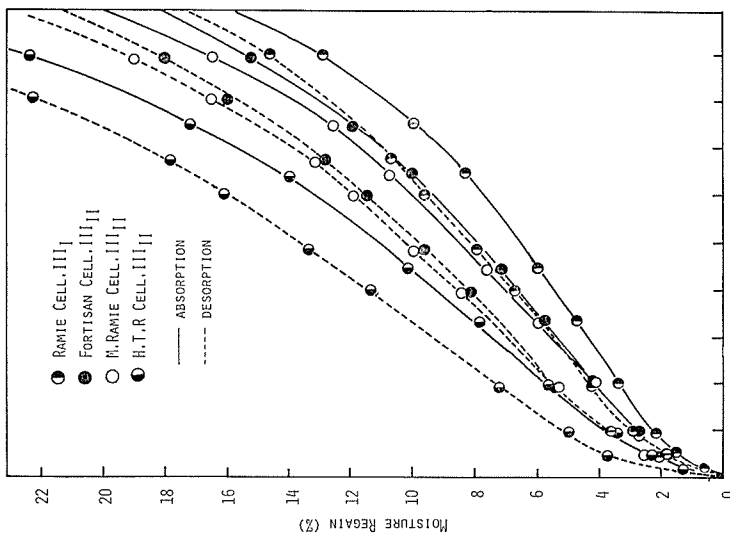

Fig. 7 Sorption isotherm on Cell. III$_I$ & III$_{II}$

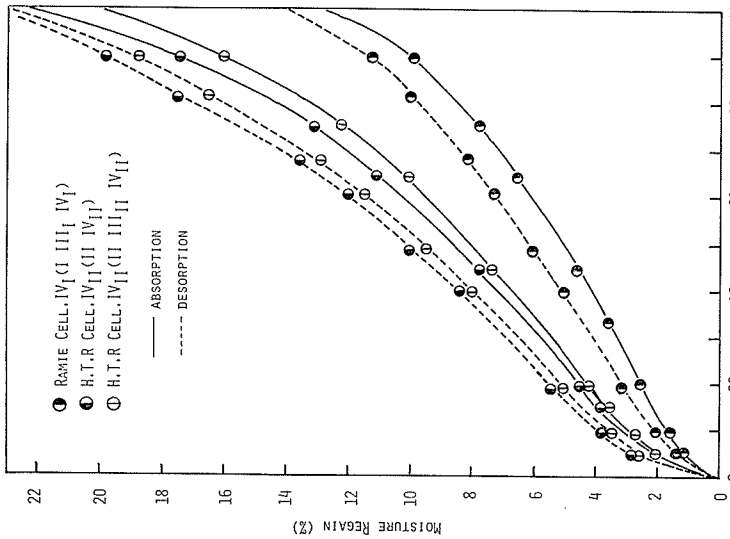

Fig. 8 Sorption isotherm on Cell. IV$_I$ & IV$_{II}$

Table 3 Moisture desorption (%) on various modifications

R. H (%)	Cell. I	Cell. II			Cell. III_I	Cell. III_{II}			Cell. IV_I	Cell. IV_{II}	
	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	H. T. R	H. T. R →III_{II}
90.0	12.85	17.93	18.77	25.49	14.52	18.11	19.03	24.93	11.20	19.86	18.69
81.5	11.07	15.96	16.22	22.20	13.06	16.06	16.46	22.30	10.06	17.51	16.60
67.5	8.62	12.80	12.85	17.54	10.66	12.85	13.16	17.87	8.13	13.59	12.90
60.5	7.64	11.54	11.40	15.55	9.58	11.55	11.85	16.04	7.30	12.07	11.51
48.5	6.23	9.59	9.37	12.77	7.92	9.63	9.91	13.38	6.10	10.10	9.59
40.0	4.95	8.11	7.81	10.78	6.68	8.04	8.33	11.30	5.02	8.44	8.10
34.5	4.42	7.07	6.66	9.00	5.61	7.06	6.95	9.43	4.42	7.40	6.98
19.5	3.06	5.37	4.94	6.99	4.20	5.40	5.33	7.21	3.15	5.48	5.14
10.0	1.90	3.61	3.19	4.64	2.85	3.47	3.56	4.87	2.03	3.73	3.46
4.5	1.28	2.76	2.32	3.53	1.99	2.52	2.65	3.82	1.39	2.77	2.62

Table 4 Hydrolysis on various modifications

Times (hr.)	Cell. I	Cell. II			Cell. III_I	Cell. III_{II}			Cell. IV_I	Cell. IV_{II}
	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	H. T. R
0.25	3.0	7.5	6.0	12.0	1.2	2.2	1.5	2.6	1.4	8.3
0.5	3.7	11.3	8.1	15.0	5.3	6.8	5.4	11.5	4.9	11.6
1	4.4	14.8	10.2	19.8	9.2	12.4	10.0	20.6	9.6	19.4
2	6.5	18.4	13.4	24.9	12.4	18.7	14.2	25.3	12.9	25.8
3	7.3	23.0	16.2	27.8	14.8	21.9	19.8	32.4	15.6	31.9
4	8.4	25.7	17.5	31.7	16.3	24.7	20.8	39.0	17.4	33.9
5	8.7	27.8	20.5	34.7	19.1	26.4	23.9	43.1	18.0	37.9
8	10.8	34.0	26.0	45.9	21.8	32.5	28.0	54.0	22.5	48.0
10	12.0	39.2	29.8	52.8	24.1	38.0	32.0	60.1	25.5	56.0

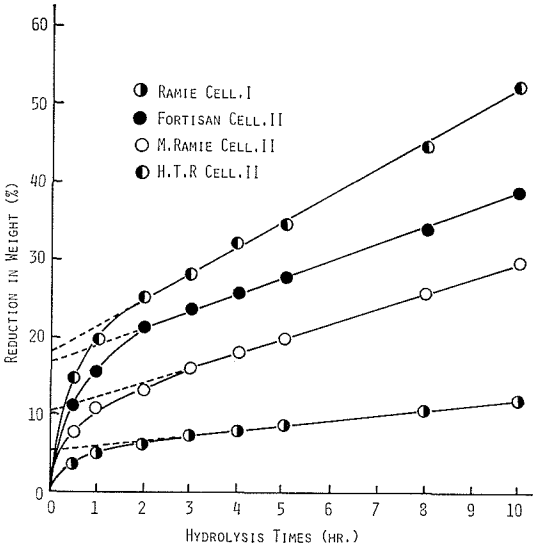

Fig. 9 Rate of hydrolysis on Cell, I & II

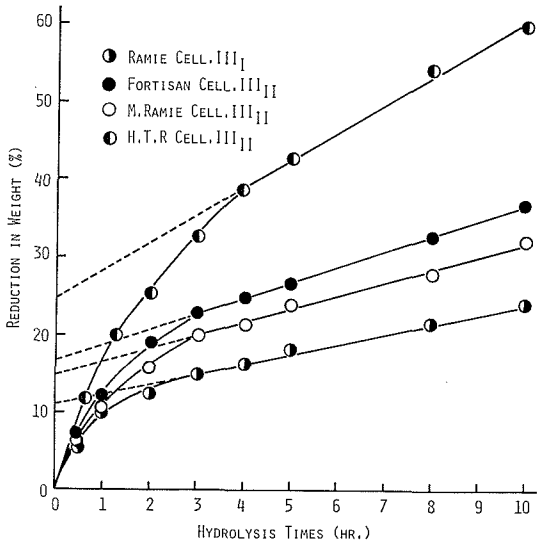

Fig. 10 Rate of hydrolysis on Cell, III & III

ある。図9は Cell. I および II, 図10は III_I および III_{II}, 図11は Cell. IV_I および IV_{II} の減量曲線（表2の結果から処理時間と減量をプロットしたもの）である。○, ×, ●および△印はそれぞれ出発原料がラミー, フォルチザン, マーセル化ラミーおよび強力人絹であることを表

わしている。

これによると，いずれもおよそ1時間処理までは減量が急激に進み，その後，比較的ゆるやかに直線的に減量が起こり減量曲線の特徴を有している。

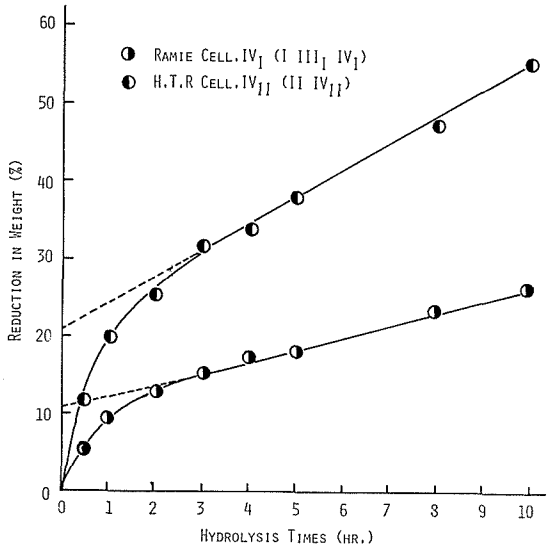

Fig. 11 Rate of hydrolysis on Cell. IV & IV

5. 考　　察

5.1 吸　湿　性

図 6～8 に示したような吸着等温線について，定量的取り扱いあるいは数値としての表示の方法についていくつかの報告がなされている。

Hermans は，相対湿度 (R. H) が 0～10%および 80～100%の吸湿量が急激に増加する領域を除き，10～70%の比較的穏やかに増加する領域について，一定の相対湿度で，ある繊維の吸湿量を，天然繊維（木綿）の吸湿量で割るとその値が恒数となると報告している。Hermans はそれを収着比と (sorption ratio) 名付けている。さらに R. H＝10～70%の収着比の平均をとり，平均収着比とし，これを繊維に固有の値としている。簡単に各試料を比較する際には，一定温度で R. H＝60%の時の試料の吸湿量を一般には用いている様である。

表 5，6 はそれぞれ absorption, desorption の収着比（ラミー Cell. I を 1.00）を示した。表 7 は，R. H＝10～70%の収着比の平均（平均収着比）を示した。この収着比の値の意味は，数値が高い程吸湿量が小さく，数値が低い程吸湿量が大きい。

X 線による結晶化度（表 1）と比較すると，両者の数値の間に良い相関関係を有している。即ち，結晶化度の大きいものは表 7 の平均収着比も大きい。しかし，全体的に収着比の方が大きな値を示すことや，その数値は厳密には一致しない。

また，収着比は出発原料がラミーのもの（I 系）は他に比べ大きく，フォルチザンとマーセル化ラミーのものが同程度の値を示し，強力人絹が小さい値を示した。

I 系の III_I と IV_I は 5%～10% (R. H) 領域では繊維と水との物理的吸着の影響は少なく非

Table 5 Absorption ratio on various modifications

R. H (%)	Cell. I	Cell. II			Cell. III_I	Cell. III_{II}			Cell. IV_I	Cell. IV_{II}	
	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	H. T. R	H. T. R →III_{II}
5.0	1.00	0.48	0.54	0.38	0.62	0.54	0.54	0.41	0.82	0.48	0.48
10.0	1.00	0.50	0.58	0.41	0.69	0.58	0.55	0.41	0.90	0.50	0.50
15.0	1.00	0.55	0.60	0.45	0.73	0.58	0.58	0.43	0.92	0.53	0.56
20.0	1.00	0.56	0.61	0.46	0.74	0.58	0.58	0.43	0.94	0.54	0.57
23.9	1.00	0.57	0.62	0.48	0.76	0.61	0.59	0.45	0.94	0.55	0.60
33.9	1.00	0.58	0.61	0.46	0.75	0.61	0.57	0.44	0.97	0.55	0.59
45.0	1.00	0.61	0.64	0.47	0.76	0.63	0.59	0.45	0.98	0.58	0.61
55.0	1.00	0.64	0.65	0.47	0.78	0.65	0.61	0.45	0.99	0.58	0.62
65.0	1.00	0.67	0.67	0.49	0.81	0.68	0.64	0.47	1.03	0.61	0.65
75.0	1.00	0.69	0.68	0.49	0.83	0.69	0.66	0.48	1.05	0.63	0.67
90.0	1.00	0.70	0.66	0.50	0.85	0.72	0.67	0.49	1.10	0.63	0.68

Table 6 Desorption ratio on various modifications

R. H (%)	Cell. I	Cell. II			Cell. III_I	Cell. III_{II}			Cell. IV_I	Cell. IV_{II}	
	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	Fortisan	M. Ramie	H. T. R	Ramie	H. T. R	H. T. R →III_{II}
90.0	1.00	0.72	0.68	0.50	0.87	0.71	0.68	0.52	1.15	0.65	0.69
75.0	1.00	0.69	0.69	0.49	0.84	0.68	0.67	0.49	1.08	0.63	0.68
65.0	1.00	0.67	0.97	0.49	0.81	0.67	0.65	0.48	1.05	0.63	0.66
55.0	1.00	0.65	0.67	0.49	0.78	0.65	0.64	0.47	1.03	0.62	0.65
45.0	1.00	0.64	0.66	0.48	0.78	0.64	0.63	0.46	1.03	0.61	0.64
33.9	1.00	0.63	0.64	0.47	0.76	0.64	0.60	0.44	1.00	0.61	0.64
23.9	1.00	0.62	0.62	0.46	0.74	0.63	0.58	0.44	0.97	0.59	0.62
20.0	1.00	0.61	0.62	0.64	0.73	0.62	0.57	0.44	0.97	0.59	0.61
15.0	1.00	0.59	0.59	0.45	0.72	0.61	0.56	0.43	0.94	0.57	0.61
10.0	1.00	0.53	0.60	0.41	0.67	0.55	0.53	0.39	0.90	0.51	0.55
5.0	1.00	0.46	0.56	0.36	0.64	0.51	0.48	0.34	0.92	0.46	0.49

Table 7 The average sorption ratio on various modifications

	I	II			III_I	III_{II}			IV_I	IV_{II}
	Ramie	For.	M. R	H. T. R	Ramie	For.	M. R	H. T. R	Ramie	H. T. R
Absorption	1.00	0.60	0.62	0.46	0.76	0.62	0.60	0.45	0.97	0.56
Desorption	1.00	0.62	0.64	0.46	0.76	0.63	0.60	0.45	1.00	0.59

For.=fortisan, M. R=mercerized ramie, H. T. R=high tenacity rayon

晶部分の自由状態の OH への吸着が大きく効いてくると考えられるので，I 系と II 系の分子鎖形態の相違に帰因しているかもしれない。たとえば，OD 伸縮振動の相違に対応した理由に帰因しているものとも推察される。

吸湿性と結晶変態との関連性で，最も大きな特徴は IV_I が I と共に大変大きな収着比を示すことである。特に，表6および7から，I より大きな収着比を示す領域 (R. H) もある。即ち IV_I は吸湿性が大変低いことを示すものである。この事実は結晶化度との関連性では説明出来ない。これは，IV_I では I と同様に，bridge oxygen への分子間水素結合が存在しているため，その部分に水が吸着できないことが原因の一つになっているものと思われる。また，一般に繊維を熱処理すると（IV^I はグリセリン中高温処理し生成される）角質化が起こるとされているが，このために，吸着表面積が減少し吸着量が減少することも推察される。これは，物理的吸着の影響の大きいとされている R. H の大きな領域で収着比が Cell. I より小さくなっていることとも対応する。

上記のように，各変態試料の吸湿性に関し，一部，その結晶構造に影響されると推察された

Table 8 Accessibility of various modifications by acid hydrolysis method

Material	Accessibility (%)
Cell. I	
Ramie	5.4
Cell. II	
Fortisan	16.8
M. Ramie	10.3
H. T. R	18.0
Cell. III_I	
Ramie→III_I	11.0
Cell. III^{II}	
Fortisan→III_{II}	16.8
M. Ramie→III_{II}	15.0
H. T. R→III_{II}	24.4
Cell. IV_I	
Ramie→III_I→IV_I	10.8
Cell. IV_{II}	
H. T. R→IV_{II}	20.7

が，全体的には，試料の結晶性および各種転移処理による微細構造の変化に大きく影響される結果が得られた。

5.2 酸加水分解

表8は，図9～11の減量曲線から求めたアクセシビリティを示したものである。

表8および図9～11に見られるいくつかの特徴について述べる。

結晶化度および収着比の大きい IV_I は，アクセシビリティも大きい。一般に結晶化度とアクセシビリティは逆比例すると考えられているが，この考えと一致しない。これは，Cell. IV_I を生成する際（グリセリン中加熱処理）に，部分的に酸化または分解が生じ，その結果，加水分解を容易にうけやすくなることに帰因しているものと思われる。IV_{II} も結晶化度に比べアクセシビリティが大きいこととも一致する。

また，3種の III_{II} は，その出発原料である II に比べ共に大きな減量を示している（図9および10)。これは液体アンモニア処理によるアクセシブルな部分が多く生成されることによるものと考えられる。

全体を通じ，結晶構造とアクセシビリティとの間に明確な関連性は見られなかった。

6. 各種結晶変態試料のレベルオフ重合度（$\overline{LODP}$）

表9は，Cell. I, II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}, I' および各種処理して生成した III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II} の $\overline{LODP}$ 値を示したものである。

セルロースを酸加水分解すると重合度は急激に減少しある一定の値となり，その後加水分解処

Table 9 $\overline{LODP}$ values of various modifications

Material	$\overline{LODP}$
Cell. I	
Ramie	200
Cell. II	
Fortisan	41
M. Ramie	84
H. T. R	45
Cell. III_I	
Ramie→III_I	82
Cell. III_{II}	
Fortisan→III_{II}	44
M. Ramie→III_{II}	78
H. T. R→III_{II}	42
Cell. IV_I	
Ramie→III_I→IV_I	82
Cell. IV_{II}	
H. T. R→IV_{II}	36
Cell. I'	
III_I→I'	86
T. A. C→I'	78
T. N. C→I'	76
Cell. III_I	
III_I→I'→III_I	72
T. A. C→I'→III_I	56
T. N. C→I'→III_I	43
Cell. IV_I	
III_I→I'→IV_I	98
T. A. C→I'→IV_I	65
T. N. C→I'→IV_I	80
Cell. IV_I	
III_I→I'→III_I→IV_I	90
T. A. C→I'→III_I→IV_I	36
T. N. C→I'→III_I→IV_I	49
Cell. II	
For.→T. A. C→II	37
Mer.→T. A. C→II	44
Cell. III_{II}	
For.→T. A. C→II→III_{II}	41
Mer.→T. A. C→II→III_{II}	45
For.→T. N. C→II→III_{II}	38
Mer.→T. N. C→II→III_{II}	43
Cell. IV_{II}	
For.→T. A. C→II→III_{II}→IV_{II}	41
Mer.→T. A. C→II→III_{II}→IV_{II}	36
For.→T. N. C→II→III_{II}→IV_{II}	38
Mer.→T. N. C→II→III_{II}→IV_{II}	29

For.=Fortisan

Mer.=M. Ramie

理を続けても変化しない。この値が $\mathrm{LO\overline{DP}}$ と呼ばれている。

表9によると，およそ200, 80, 40といずれも40の整数倍の値を有している。グルコース単位はおよそ 5 Å の長さを有しているので，$\mathrm{LO\overline{DP}}=40$ は $40\times5=200$ Å に対応している。この200 Å は本研究室で考えている折りたたみ構造における折りたたみ周期と一致するので，表9の結果は，セルロースが折りたたみ構造を有することを支持している。