

綿および再生セルロース系スポーツ  
下着の繊維構造と湿潤熱

武庫川女子大学 水谷 千代美  
(共同研究者) 京都大学 辻井 敬 亘  
同 福田 猛

**Effect of Fiber Structure on Heat of Wetting of Cotton and  
Regenerated Cellulose Fibers for Sports Underwear**

by

Chiyomi Mizutani  
*Mukogawa Women's University*  
Yoshinobu Tsujii, Takeshi Fukuda  
*Institute for Chemical Research, Kyoto University*

**ABSTRACT**

A new type of calorimeter was constructed for precisely measuring the heat of wetting, with which measurements were made for cotton, regular viscose rayon, high-wet-strength viscose rayon and Tencel® in order to investigate the relationships between the heat of wetting and fiber structure, crystal structure, degree of crystallinity and water regain of the fibers.

It was found that (1) despite its relatively high water regain, the heat of wetting of cotton is the lowest among the studied fibers and (2) the heat of wetting of cellulosic fibers is little dependent on fiber structure, crystal structure and crystallite size, but decreases proportionally with increasing degree of crystallinity of the fibers. Furthermore, the heat of wetting has a close relation with the amount of bound water estimated

by differential scanning calorimetry. These results were discussed from the viewpoint of designing high-performance cellulosic materials for sports underwear.

## 要 旨

本研究では、湿潤熱を高精度に測定可能な熱量計を設計・試作し、代表的なセルロース系繊維である綿、普通レーヨン、強力レーヨンおよびテンセルの湿潤熱を測定し、繊維の高次組織構造、結晶構造、結晶化度および吸水特性と湿潤熱との関係を検討した。

綿は比較的高い水分率 (water regain) を有するにも拘わらず、湿潤熱は測定試料の中では一番低い値であった。これはその高い結晶性に基因し、湿潤熱は試料の高次組織構造や結晶構造および微結晶サイズなどには余り影響されず、主として試料の結晶化度に依存することが判明した。また、湿潤熱はセルロース分子に吸着された結合水量と良い相関関係にあり、結合水量の多い試料ほど湿潤熱が高いことを明らかにした。これらの結果をもとに、スポーツ用衣料素材に適したセルロース系繊維の分子設計指針について言及した。

## はじめに

衣服着用時の着心地や快適性は、繊維素材の吸湿性や織物の水分移動特性と密接に関係していることが指摘されて以来、吸湿性や水分移動特性と快適性との関連については数多くの研究が行われているが、湿潤熱に関する研究は非常に少ない<sup>1)~4)</sup>。湿潤熱 (heat of wetting) は、繊維に存在する種々の官能基に水分子が強固に結合した結果として放出される吸着熱 (heat of moisture sorption) の積算したもので、羊毛は非常に暖かく、外套衣として優れているのは、高い湿潤熱が一つの要因であることが知られている。

一方、下着衣料などに多用されている綿やレー

ヨンを構成するセルロースも代表的な親水性高分子であるが、セルロース系繊維はその種類によって繊維構造が異なるため、湿潤熱は非常に異なる。しかしながら、綿や再生セルロース系繊維の高次組織構造と湿潤熱、吸水性と湿潤熱の関係などを系統的に研究した報告はまだない。

本研究では、湿潤熱を高精度に測定可能な熱量計を設計・試作し、代表的なセルロース系繊維である綿、普通レーヨン、強力レーヨンおよびテンセルの湿潤熱を測定するとともに、繊維の高次構造や吸水特性と湿潤熱との関係などを明らかにしてスポーツ用下着素材の快適性に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

## 1. 綿と再生セルロース繊維の構造的相違

綿の組織は、種子の表皮細胞が伸びたものであり、一本一本の天然の撚りがあるため、適度の弾力性を持ち、柔らかくふっくらとして肌触りがよい。さらに、繊維はパイプ状に中空になっているため、中に含む空気によって保温機能を有し、水分の吸収もよく、直接肌に着けるには最適の繊維であり、まさに創造の神の傑作である。合成繊維の発達した今日においても綿の生産高は全合成繊維の生産高よりも多く、繊維生産量の約50%を占めていることがこれを示している<sup>5), 6)</sup>。

再生セルロース繊維も綿と同じく、セルロースという天然の高分子でできているが繊維の高次および組織構造はまったく異なり、後述するように、繊維の高次組織構造という観点からみれば、再生セルロース繊維は綿繊維の比較対象となる繊維ではない。ビスコース法レーヨン (レーヨン) や銅アンモニア法レーヨン (キュプラ) が開発された当初は、高価な絹の代替品として用いられたこと

からもわかるように、綿の模倣繊維ではない。綿繊維の巧緻な組織構造に学び、綿類似の高次構造を有する繊維を創製することは次世代における夢の繊維技術の一つと考えられている<sup>5)</sup>。そこで、本節では、結果の考察に必要な綿繊維の高次組織構造の特徴を概説しておくことにする。

綿繊維の特徴は、オングストローム (Å) オーダ (幅90~100Å) のマイクロフィブリルが非晶質のニカワ質で互いに接合された構造をとっており、マイクロフィブリルは高度に結晶化していることである。また、高結晶性のマイクロフィブリル間の接合部が水に対する細孔の役目を果し、高結晶性にも拘わらず、フィブリル化現象も起こさず、高吸湿性でしなやかな風合いを示すことに大きな役割を果している。

一方、再生セルロース繊維は、セルロースを溶解し、ノズル (口金) より押し出した後、凝固させて繊維状にすると同時に元のセルロースに再生して作る。このときセルロース分子を繊維軸方向に配向 (ドラフト・延伸) することによって強度を持つようにする。配向は結晶とはまったく別の事柄で、配向度は結晶化度や結晶の大きさとともに繊維の性質を決定づける重要な因子である。強力レーヨンやポリノジックは、凝固浴を低酸性にして凝固を遅らせ、延伸・配向することによって結晶化度と配向度を向上させた繊維である<sup>6, 7)</sup>。

最近、英国のコートルズファイバー社が新しい再生セルロース繊維「テンセル」を開発したが、これは、従来の水溶液系からの再生セルロースとは異なり、有機溶媒である N-メチルモルフォリン-N-オキソド (NMMO) を溶媒とし、ろ過後、アミノオキソドの希薄水溶液に紡糸する乾湿式法で製造している。テンセルの繊維としての特徴は繊維の断面が比較的円形で、結晶化度が高く、従来のレーヨンに比べて湿潤強度の低下が余りないことである<sup>7, 8)</sup>。

## 2. 吸着熱の熱力学的取り扱い<sup>3)</sup>

繊維が水分あるいは水蒸気を吸着するときに発生する湿潤熱は、微分吸着熱 (differential heat of sorption) を用いて熱力学的に取り扱うことができる。微分吸着熱  $Q_L$  (水蒸気の場合は  $Q_V$ ) は、水分率が  $r$  % の状態にある無限大量の繊維が 1 g の水を吸着する際に発生する熱量と定義される。いま、水蒸気が繊維の内部で凝縮してある一定の水分率  $r$  % を与える系を考える。これに対してクラウジウス-クラペイロン式を適用すると、水分率  $r$  % における蒸気圧  $p$  ならびにこの蒸気圧での水蒸気の比容  $V$  に関して次式のような関係式が得られる。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_r = \frac{Q_V}{TV} \quad (1)$$

ここで、水の比容は水蒸気のそれに比べて著しく小さいため無視されている。また、水蒸気に関する場合の微分吸着熱  $Q_V$  は、その温度における水蒸気の凝縮熱  $L$  を含んでいる。

$$Q_V = Q_L + L \quad (2)$$

よく知られているように  $L$  の値は非常に大きく、20°C における  $L$  値は 584 cal/g である。(1) 式を、相対湿度  $RH = \frac{p}{p_s} \times 100\%$  ( $p_s$ : 水の飽和蒸気圧) を用いて変形すると

$$\left(\frac{\partial \ln RH}{\partial T}\right)_r = \frac{1}{RT^2} (Q_V - L_r) = \frac{Q_L}{RT^2} \quad (3)$$

$$Q_L = RT^2 \left(\frac{\partial \ln RH}{\partial T}\right)_r = -R \left(\frac{\partial \ln RH}{\partial (1/T)}\right)_r \quad (4)$$

となり、水分率  $r$  一定のもとでの相対湿度の温度変化より微分吸着熱  $Q_L$  を求めることができる。

これに対して、湿潤熱は、水分率が  $r$  % の状態にある繊維が完全に水に浸漬されたときに発生する、絶乾試料重量当たりの熱量として定義される積分吸着熱 (integral heat of sorption)  $H_w$  に対応する。図 1 は、湿潤熱の水分率依存性を示すが、水分率  $r$  % における勾配が微分吸着熱であ

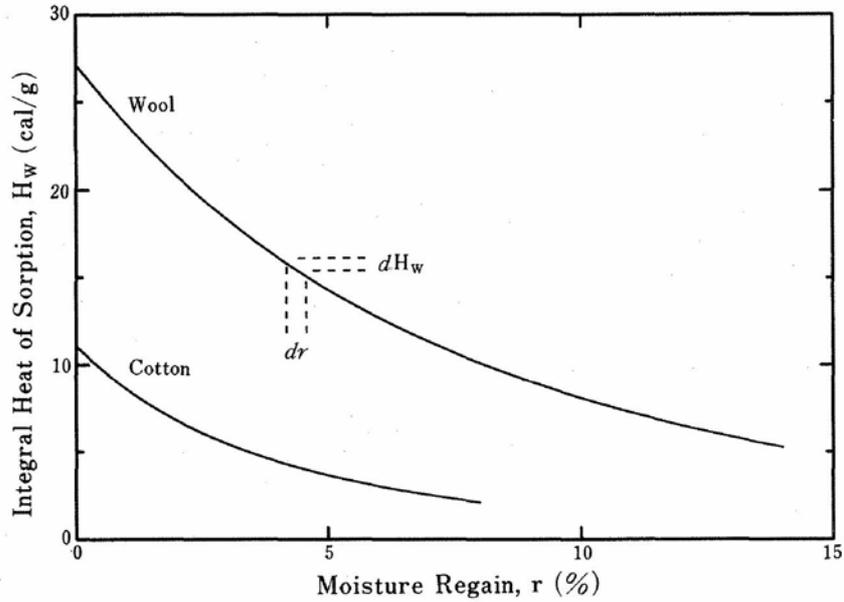


図1 Relationship between moisture regain and integral heat of sorption

り、両者は次のような関係にある。

$$H_{W_r} = \int_r^{r_s} \frac{Q_L \cdot dr}{100} \quad (5)$$

$$Q_L = -100 \frac{dH_{W_r}}{dr} \quad (6)$$

(4) 式を用いて微分吸着熱を測定する方法は、温度可変範囲に限度があるため、十分な精度を得ることが困難である。そこで本研究では、絶乾状態（水分率  $r = 0$ ）の試料に対する湿潤熱（積分吸着熱： $H_w$ ）を測定した。

### 3. 湿潤熱とスポーツ用素材

人体の皮膚表面からは、一日に約900 mlの水分が蒸発すると言われており、これらの水分を吸湿し、その際に発生する熱量（湿潤熱=吸着熱=吸湿熱）が大きい衣料素材ほど保温機能が良い。

はじめにも述べたように、羊毛などの獣毛繊維の湿潤熱は非常に高い。これは四季の変化や激しい環境変化に対応するための自己防衛手段として機能している。これら天然繊維の特性に学び、現在では、吸湿発熱性の合成繊維も開発され、防寒着、カジュアルウェア、サポータ、靴下など種々

の商品が上市されている<sup>9)</sup>。

一方、夏場のように、気温の高いときは、湿潤熱に伴って内部温度の上昇よりも、吸湿に伴う温度低下により快適に感じることになる。獣毛が防寒用被服材料、ときには防暑用被服材料としても多用されているゆえんである。

## 4. 実験

### 4.1 試料

試料として、綿および普通ビスコースレーヨン、超高強力ビスコースレーヨン、テンセルの各種再生セルロース繊維を用いた。

これら繊維試料の物性値を表1に示す。綿は0.5% NaOH水溶液で30分間煮沸して夾雑物を除去した後、水洗、乾燥して試料とした。また、二種類のビスコースレーヨンとテンセルはソックスレー抽出器を用い、ベンゼン・エタノール溶液で6時間精製した後、乾燥したものを試料として用いた。

### 4.2 湿潤熱の測定

湿潤熱は、断熱型カロリーメータを自作し測定した。図2に、測定装置の概略図を示す。測定精

表1 Physical properties and structure of sample fibers

	Tencel	Viscose rayon		Cotton
		High-wet-strength	Standard	
Denier (d)	1.5	1.5	1.5	1.9
Fiber length (mm)	38	38	51	28
Tensile strength (g/d)				
dry	4.3	4.4	2.2	3.2
wet	4.0	3.1	1.7	3.2
Elongation at break (%)	14.0	11.0	20.0	2.0
Structure of fiber	full skin	full skin	skin / core	hollow, porous

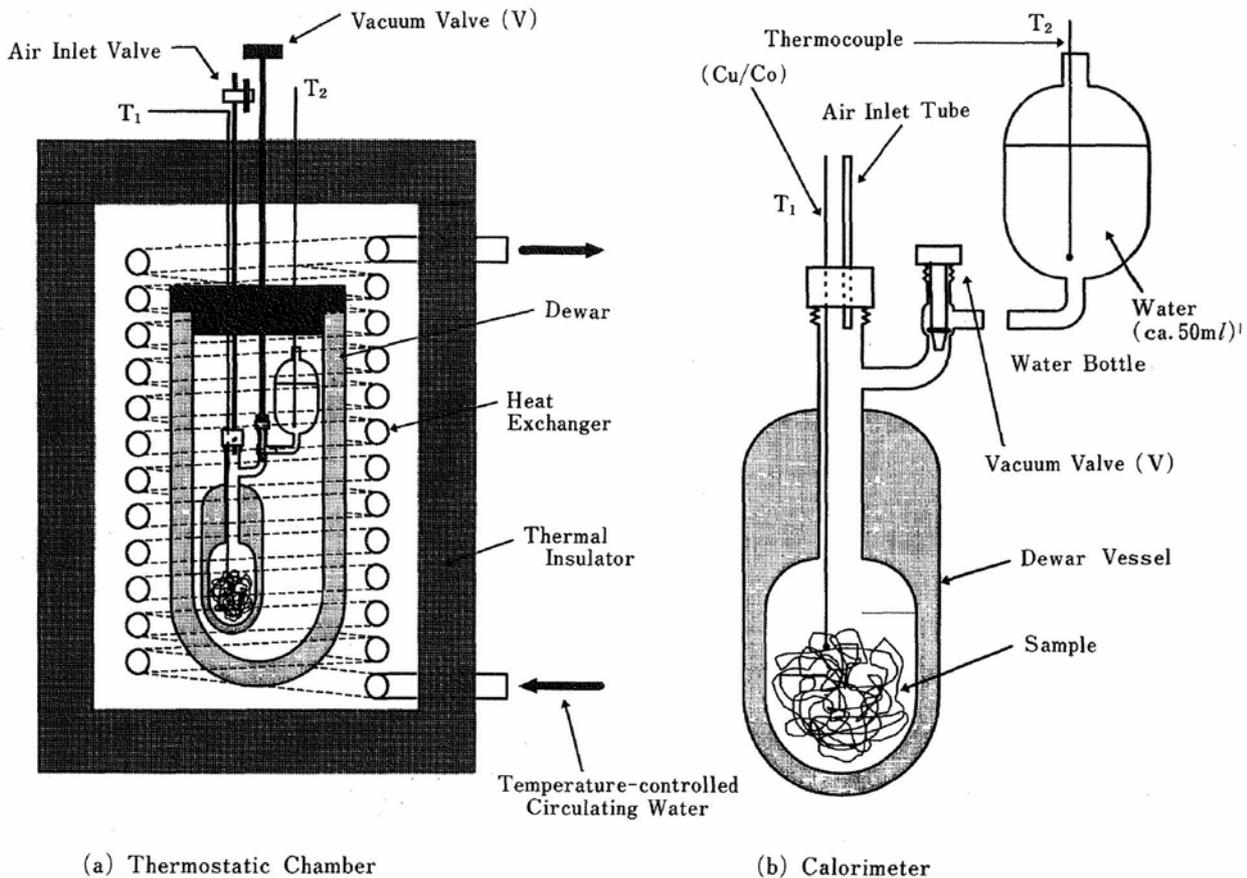


図2 Schematic illustration of adiabatic type of calorimeter

度は断熱の度合いに依存するため、装置は二重恒温槽方式(図2(a))とした。温調は、サーキュレータを用いて外槽に一定温度(22.0℃)の水を循環させることにより行った。熱量計本体の詳細を図2(b)に示す。発生した熱を逃さないために、デュアービン(真空断熱)構造となっている。この容器に水タンク(約50 ml)を取り付けて、約50℃で4日間以上真空乾燥した試料(約1 g)

を入れて密閉した。

水タンクの水温と繊維試料温度が平衡になるまで(約24時間)放置した後、真空用グリスレスコックVを開いて水を注入した。熱量計本体内部ならびに水タンク中の温度は銅コンスタンタン熱伝対( $T_1$ ,  $T_2$ )を用いて測定し、熱量計の温度上昇より湿潤熱を算出した。

### 4.3 吸水特性評価

材料の親水性を示す表現に吸水性と吸湿性があるが、両者は本質的には同義語で材料が示す水分子との相互作用の相対的な度合いを示す術語である。たとえば、20℃、65% RH の環境下での水分の吸着量は標準状態時の水分率と言われ、商業取引の際の基準を示す用語として公定水分率が使われている。

一方、材料への気体状態の水分子の吸着実験に関しては「吸湿」という表現を、液体状態の水を用いて行った吸着実験に関しては「吸水」という表現を用いて区別される場合がある。本研究では術語の混乱を避けるために統一して水分率 (moisture regain) と含水率 (moisture content) を用いることにする。絶乾試料重量 ( $W_0$ ) および湿潤試料重量 ( $W$ ) を用いて、それぞれ下記のように定義される。

$$\text{含水率} = \frac{W - W_0}{W} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{水分率} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (8)$$

また、浸漬法 (water-of-imbibition method)<sup>10,11)</sup> を用いて評価した水分率と標準状態 (20℃、65% RH) で測定した水分率とを区別するために、前者の水分率を water regain とした。

本研究では、繊維試料の吸水特性を評価するために moisture regain (Rm), water regain (Rw), および結合水量を下記の方法で測定した。

Moisture regain (Rm)

JIS 法に準じてまず、試料を20℃、65% RH の環境条件下に24時間以上放置した後、試料重量 ( $W$ ) を精秤し、(8) 式より算出した。

Water regain (Rw)

既報に示した「遠心脱水法」を用いた<sup>10,11)</sup>。試料を減圧下で一昼夜水に浸漬した後、遠心分離器を用い、一定条件下 (4000 rpm (2000 g), 4 分間) で遠心脱水した試料の重量 ( $W$ ) を精秤し、

(8) 式から算出した。

結合水量<sup>10,11)</sup>

セイコー電子製示差走査熱量計 (DSC) SSC 5200 H を用いて測定した。アルミニウム製試料容器は揮発性試料用密閉パンを用い、アルミニウム表面と水との特異な作用をなくすため、蒸留水で2時間以上煮沸したものをを用いた。試料は繊維の配向を効果を除くために細粉末化し、20℃で2週間真空乾燥し、この試料の4 mg を精秤してアルミパンに充填した後、マイクロシリンジで既知量の蒸留水を加えて密閉した。試料パンは同じ熱履歴を持つように、測定前に70℃で3時間熱処理をした後、平衡状態にするため、20℃で7日間放置した。DSC 装置の冷却用には冷却媒体として液体窒素を用い、昇温および降温速度は8℃/min とした。

### 4.4 X線回折

微粉末化した試料を厚さ1 mm の円盤状に加圧成形したものをX線試料とした。測定には理学電気製 RINT-1500 自動記録式X線回折装置を用い、X線出力、40 kV、100 mA の CuK  $\alpha$  線で赤道方向に  $2\theta$  が5-50°の範囲を走査させることにより行った。結晶化度はアモルファスセルロースのX線回折図を基準にして面積比から求めた<sup>12)</sup>。

## 5. 結果と考察

### 5.1 試作熱量計の検証

まずはじめに、本研究で自作したカロリメータの性能評価を行った。熱量計本体ならびに水タンクを二重恒温槽中に設置した後、約24時間で両者は熱平衡に達し同一温度となった。熱平衡時の温度ドリフトは、0.01℃/h 以下であった。実際の測定結果を図3に示す。繊維試料を入れた熱量計本体への水の注入により、熱量計の温度が上昇し始め約20分ではほぼ一定となり (図中、黒丸)、その後、0.03℃/h 程度のゆっくりした速度で熱平衡状態へ戻った。これは、発生した熱を温度上

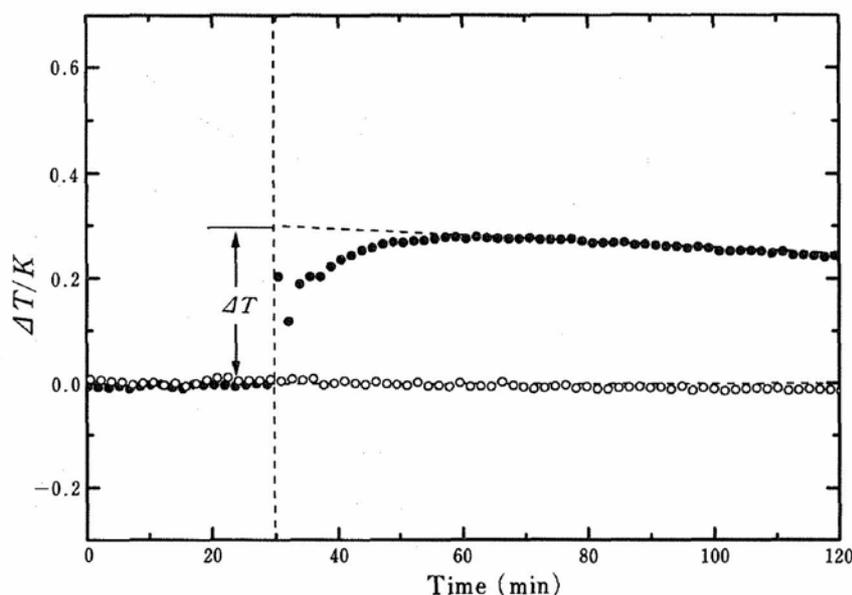


図3 Temperature change induced by heat of wetting

昇分としてほぼ定量的に観測できることを示している。わずかではあるが熱の散逸を補正するために、実際の温度上昇 ( $\Delta T$ ) は熱量計の温度を水注入時に外挿して求めた。

観測される温度上昇は、繊維の湿潤熱のみならず、水のかくはん仕事による発熱を含むと考えられる。そこで、繊維試料を挿入していない熱量計への水の注入実験を行い、かくはん熱の影響を調べた。図3の白丸で示すように、ほとんど温度上昇は観測されず、かくはん熱の寄与は無視できることが判明した。したがって、絶乾重量  $W_0$  g の試料に  $W_{H_2O}$  g の水を加えたときに観測される温度上昇分  $\Delta T$  より、次式を用いて湿潤熱  $H_w$  (cal/g) を算出できる。

$$H_w = \frac{(S_h \times W_{H_2O} + C_V) \times \Delta T}{W_0} \quad (9)$$

ここで、 $S_h$  は水の比熱 (1.0 cal/K・g)、 $C_V$  は熱量計本体の熱容量である。(9)式を変形して

$$\frac{1}{\Delta T/W_0} = \frac{S_h}{H_w} \times W_{H_2O} + \frac{C_V}{H_w} \quad (10)$$

を得る。すなわち、注入する水の重量  $W_{H_2O}$  を変化させて温度上昇  $\Delta T$  を測定することにより、

(10)式を用いて熱量計本体の熱容量  $C_V$  および湿潤熱  $H_w$  を求めることができる。図4に普通ビスコースレーヨンの結果を示す。直線の勾配より、普通ビスコースレーヨンの湿潤熱は23.8 cal/g、切片より熱量計本体の熱容量は11.4 cal/Kと決定される。なお、この熱量計本体の熱容量の値は、繰り返し行ったブランク試験の結果とも一致した。

## 5.2 繊維の高次構造と湿潤熱

表2に試料の湿潤熱と結晶化度、表3に moisture regain と water regain の値を示す。既に述べたように、綿と再生セルロース繊維とは高次の組織構造が非常に異なり、綿は高い結晶性と網目構造の一次細胞膜の存在により水に対する膨潤度は非常に低いことが知られている<sup>6)</sup>。しかし、表3から明らかのように、毛細管的多孔質構造と中空状のルーメン部の存在により比較的高い water regain を示すことがわかる。一方、綿の moisture regain は実験誤差内で文献値<sup>6)</sup>ともよく一致し、測定した試料の中では一番低い値であった。これは、綿が測定試料の中では一番高い結晶化度を有していることを反映しているものと考え

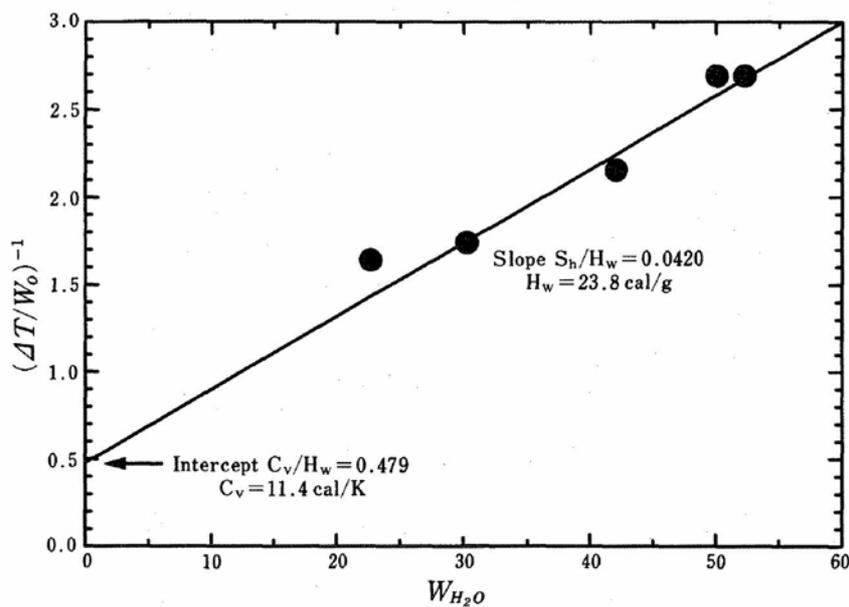


図4 Relationship between  $W_{H_2O}$  and  $(\Delta T/W_0)^{-1}$  for regular viscose rayon (Estimation of  $H_w$  and  $C_v$  according to equation 10)

表2 Heat of wetting for cellulosic fibers and wool

Sample	Crystallinity <sup>a)</sup> (%)	Heat of wetting (cal/g) <sup>b)</sup>
Cotton	71 <sup>c)</sup>	10.6
Tencel	51	17.4
Viscose rayon		
High-wet strength	47	19.1
Regular	28	23.8
Wool <sup>d)</sup>		26.9

a) estimated by Ruland's method <sup>12)</sup>

b) cal per unit mass of dry material from zero moisture regain at 22°C

c) from reference 6

d) from reference 3

表3 Water absorbency of cellulosic fibers

	Tencel	Viscose rayon		Cotton
		High-wet-strength	Regular	
Moisture regain (%) <sup>a)</sup>	12.0	13.0	14.0	8.0
Water regain (%) <sup>b)</sup>	59.2	67.7	82.0	46.0
Bound water (g/100 g)	31.4	34.2	37.5	22.0

a) measured at 20°C and 65% RH

b) measured by water-of-imbibition method

られる。

図5に湿潤熱と結晶化度および非結晶化度との関係を示す。ここで、非結晶化度(100-X)の値は単純に実測した結晶化度Xを用いて換算した値である。湿潤熱は試料の結晶化度と比較的良好な直線関係にあり、結晶化度の増大とともに低下する。湿潤熱は2節で概説した試料の高次組織構造

や結晶構造および微結晶のサイズ<sup>8)</sup>などの差異にはあまり影響されず、試料の平均の結晶化度によって決まることを示唆している。

すなわち、セルロース分子が分子内・分子間水素結合で安定な凝集状態(フィブリル)を形成すれば、繊維の乾燥強度(dry strength)に対する湿潤強度(wet strength)の低下度は減少する

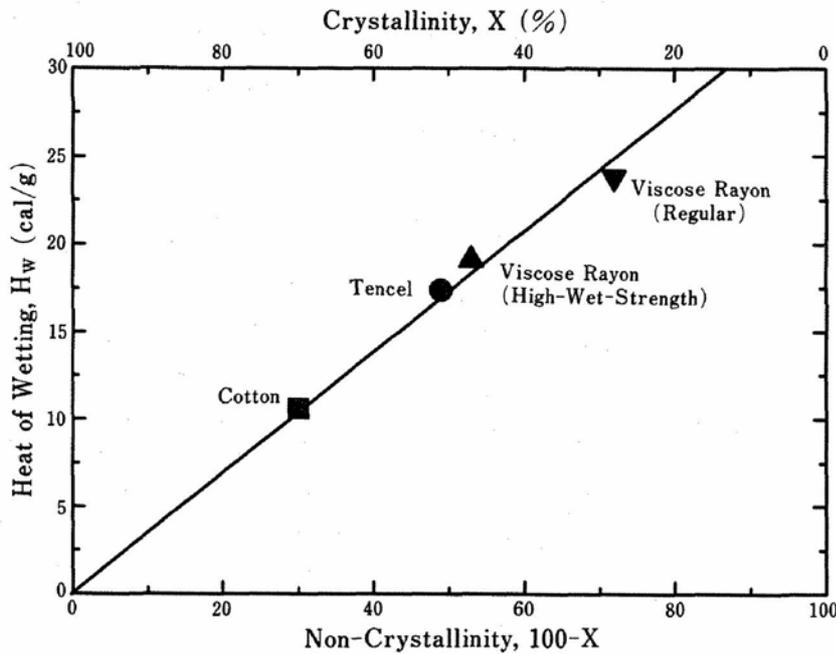


図5 Relationship between non-crystallinity and heat of wetting ( $H_w$ )

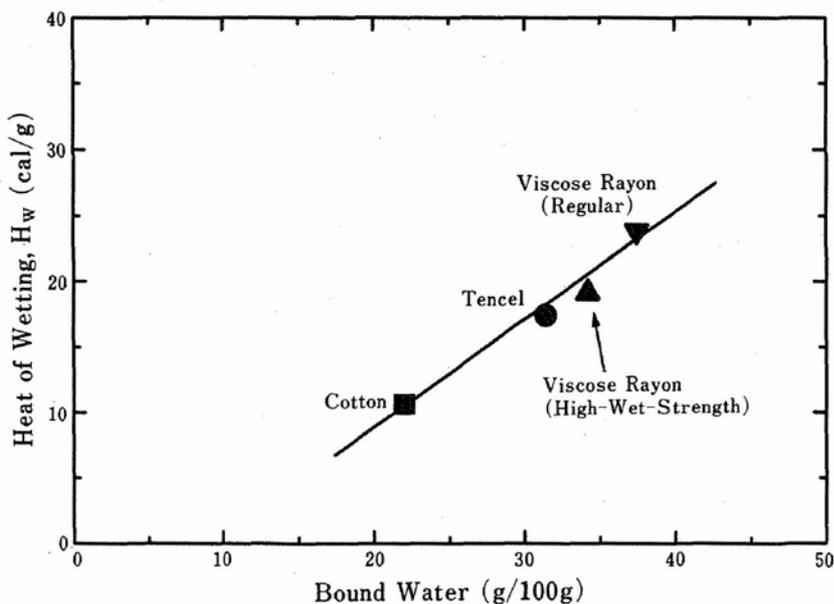


図6 Relationship between bound water and heat of wetting ( $H_w$ )

が、湿潤熱も減少することを示している。事実、セルロース分子に吸着された結合水量と湿潤熱の関係は図6に示すように良い直線関係にあることが判明した。高分子に吸着された水には自由水とは性質の異なる結合水が存在し、結合水には凍結-融解が可能な結合水(中間水)と不凍水が存在するが、本実験では両者を結合水としてDSCより評価した<sup>10,11)</sup>。

以上の結果は、湿潤熱が大きく、スポーツ用素材に適した高吸湿性のセルロース系繊維としては、綿のように繊維性能に優れた繊維を軽度に親水化<sup>10,11,13,14)</sup>することが有効な方法の一つであることを示していると言える。再生セルロース繊維の場合、低結晶性にすれば汎用レーヨン系のように湿潤熱の高い繊維になるが湿潤強度が極度に低下するという欠点を有するからである。上記したような軽度親水化綿に関しては前報<sup>13,14)</sup>で報告した。今後はこれらの軽度親水化綿や他の親水化綿の湿潤熱と熱特性について詳細に検討していく予定である。

#### 文 献

- 1) S. A. Shorter ; Thermodynamics of water adsorption by textile materials, *J. Text. Inst.*, **15**, T328 (1924)
- 2) W. E. Morton, J. W. Hearle ; Heats of sorption, in "Physical Properties of Textile Fibers", *The Textile Institute*, BUTTER WORTHS, Manchester, Chapter, 8 (1962)
- 3) 近土 隆 ; 羊毛の構造と湿潤熱, 繊維機械学会誌, **38**, 32 (1985)
- 4) M. Fukuda, K. Kohata, K. Fukuda, H. Kawai ; Fundamental studies on the interction between moisture and textiles Part III, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, 8 (1989) & Part X, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, 367 (1989)
- 5) 本宮達也ほか ; 新繊維科学-ニューフロンティアへの挑戦, 次世代繊維科学の調査研究委員会編, 通商産業調査会出版部 (1995)
- 6) 宮本武明, 本宮達也 ; 新繊維材料入門, 日刊工業新聞社 (1992)
- 7) 宮本武明, 箕田雅彦 ; セルロース系繊維の新しい展開, 染色工業, **41**, 534 (1993)
- 8) Seongho Cho, 蒲田昌美, 早水 朗, 柴山充弘, 野村春治 ; 有機溶媒を用いた再生セルロース繊維の紡糸とその構造特性, 繊維学会誌, **51**, 422 (1995)
- 9) 寺田達雄 ; 吸熱発熱繊維「N-38」, 繊維と工業, **51**, 211 (1995)
- 10) 水谷千代美, 小野木禎彦, 稲垣 博, 佐藤貴哉, 宮本武明 ; 軽度化学修飾綿の吸水性に及ぼす置換基の効果, 繊維学会誌, **48**, 326 (1992)
- 11) 水谷千代美, 小野木禎彦, 稲垣 博, 佐藤貴哉, 宮本武明 ; 軽度カルボキシメチル化綿の吸水特性, 繊維学会誌, **48**, 677 (1992)
- 12) 宮坂啓象 ; 繊維・高分子測定法の技術, 繊維学会編, 朝倉書店, 166 (1985)
- 13) 宮本武明, 辻井敬亘, 小野木禎彦, 水谷千代美, 坂部 寛 ; 天然繊維の機能変換によるスポーツ用衣料素材の開発, デサントスポーツ科学, **12**, 54 (1991)
- 14) 辻井敬亘, 宮本武明, 小野木禎彦, 坂部 寛 ; スポーツ用下着素材としての綿繊維の改質に関する研究, デサントスポーツ科学, **13**, 148 (1992)