

合繊系高吸水性繊維の繊維構造と湿潤熱

平安女学院短期大学 水谷 千代美
(共同研究者) 京都大学 辻井 敬亘
国立松江工業 宮本 武明
高等専門学校

Effect of Fiber Structure on Heat of Wetting of Synthetic Fibers Having High Water Absorbency

by

Chiyomi Mizutani,
Heian Jogakuin (St. Agnes') College
Yoshinobu Tsujii
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Takeaki Miyamoto
Matsue National College of Technology, President

ABSTRACT

The aim of this study is to elucidate the relationship between the fiber structure and the heat of wetting of synthetic fibers, which is one of the important factors affecting the comfort of clothing. To this end, the heat of wetting of some commercial synthetic fibers having high water absorbency was measured using an adiabatic calorimeter constructed in our laboratory, in addition to the moisture regain, the water content and the amount of bound water.

It was found that (1) the relationship between the water content and the moisture regain is very different among the studied fibers, (2) the heat of wetting of the fibers

has a close relation with the moisture regain and the amount of bound water, but not with water content, and (3) carboxyl groups are about ten times more effective than hydroxyl groups in promoting the water absorbability of synthetic fibers.

要 旨

本研究では、化学構造の異なる種々のアクリル系繊維を試料として吸水特性と湿潤熱との関係を検討した。試料の吸水特性は吸湿・吸水率並びに結合水量を評価し、湿潤熱は著者が設計・試作した断熱型カロリーメーターを用いて測定した。湿潤熱は、アクリル系繊維の化学構造や繊維構造とは無関係に繊維の吸湿率および結合水量と良い直線関係にあることを見出した。また、アクリル系繊維に存在するカルボキシル基当たりの発熱量は、再生セルロース繊維であるレーヨンなどの有する水酸基に比べて非常に高いことが判明した。これらの結果は、高吸湿性で湿潤熱の高いアクリル系繊維を調製するためには適度のカルボキシル基を導入し、繊維構造を制御することが重要であることを示している。

はじめに

高吸水性繊維の衣料用素材としての特性の一つに湿潤熱がある。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¹⁾、衣料素材に暖かさを付与する機能化法として利用されている。しかし、湿潤熱を高精度にかつ再現性良く測定することが可能で簡便な熱量計が市販されていないこともあって、湿潤熱と繊維の化学構造、高次構造、吸水特性との関係を系統的に研究した報告は比較的少ない²⁻³⁾。

我々は先に、湿潤熱を精度良く簡便に測定可能な熱量計を試作して、スポーツ用下着として多

用されているセルロース系繊維の湿潤熱と高次構造、吸水性との関係を検討し、湿潤熱は繊維の高次組織構造や結晶構造には余り影響されず、主として繊維の結晶化度に依存することを明らかにした⁴⁾。

本研究では、これらの研究をさらに発展させるために、現在市販されている高吸水性繊維の中から、保温性繊維素材として上市されている代表的な試料を選び、試作した湿潤熱測定装置を用いて湿潤熱を測定し、繊維の化学構造並びに吸水特性との関係を検討した。対象とした試料はいずれもアクリル系繊維である。結果を先のセルロース系繊維の結果と比較した。

1. 軽涼および保温繊維素材の最近の動向

地球に優しい製品の開発は、今やすべての産業の合い言葉になっており、新しい繊維製品も「環境」というキーワードに収斂されるが、衣料用繊維の分野では快適性を付与した広義の環境繊維が今最も注目されており、多種多様の快適性繊維が上市されている⁵⁻⁷⁾。

快適性を創り出す機能は、化学的、物理的、生物学的、感性的機能に大別されるが、素材的にみた最も基本的な機能は化学的機能、特に、水分と熱移動特性を制御した「軽涼」、「保温」機能で、新しい特徴を備えた「快適性」素材の開発が活発に行われている。春・夏物用衣料やスポーツ用下着には「軽くて涼しい」や「蒸れたり、べとつきのない」素材が求められ、秋・冬物用衣料には「軽くて暖かい」素材が求められているからである。

前者の製品には主として、単繊維内、繊維間、

組織間の空隙を制御して毛細管現象を引き起こし、衣服内の水蒸気や汗をすばやく吸収・拡散さす手法が用いられ、発汗時には毛細管現象によって優れた放熱効果が得られるように工夫されている。代表的な商品として、帝人と日清紡が開発した「エコシス 28℃」や東洋紡の「快適シャツ 28℃—適応—」などがある。また、クラレは最近開発した水溶性ポリビニルアルコール繊維「クラロン K-2」を用いて、これを綿と一緒に撚り合わせて一本の糸にした後、水洗して K-2 を除去することにより、空洞繊維を作り、通気性のみならず、軽くて涼しいユニークな繊維の素材の開発に成功している⁸⁾。

一方、後者の秋・冬物用には、保温性に優れたあるいは着ているうちに暖くなるような繊維素材が求められているが、暖かさ獲得の手法は主として、本研究の主題である吸湿による発熱現象である。天然繊維の中では、羊毛繊維の吸着熱が最も高く⁹⁾、結果として、その積算値である湿潤熱が非常に高いが、近年、羊毛繊維の高い湿潤熱と保温性に学んだ高性能保温素材が数多く開発されている¹⁰⁻¹²⁾。前述した綿と K-2 の組み合わせを、羊毛と K-2 の組み合わせに変えて空洞構造にした羊毛中空糸などはその一例である。しかし、素材的には、アクリレート系繊維や綿繊維に高い湿潤熱を発生する親水基を導入したものが主流となっている。本研究の目的は、これらアクリル系保温繊維素材の吸湿能と発熱量との関係を、繊維の構造化学的観点から定量的に検討することにある。

2. 実験

2.1 試料

試料として4種類の市販のアクリル系高吸水性繊維を化学改質することなく、そのまま供試した。

試料はいずれも製造各社より提供していただいたものであるが、結果を公表する許可をまだ

正式に得ていない。そこで、本報告では商品名を記載せず、単に試料 A, B, C および D とした。これは本研究の主目的が湿潤熱の精密測定と繊維の湿潤熱と化学構造並びに吸水性との関係を検討することであり、後述するように、結果の考察には支障とならないと判断したからである。

比較試料としてレギュラー・アクリル (R—Acryl) およびレギュラー・レーヨン (R—Rayon) を用いた。試料はいずれもソックスレー抽出器を用いてエタノール／ベンゼン (1／1) で6時間精製した後、乾燥して試料とした。

2.2 試料の化学構造特性

試料 A (9デニール糸×51mm) は、カルボン酸含有エチレン系モノマーと反応性基含有エチレン系モノマーからなる水溶性共重合体を溶融紡糸した後、加熱処理により架橋し、不溶性にした高吸水性繊維で、親水基としてカルボキシル基を有する。

試料 B (5デニール糸×51mm) は、アクリル繊維をアルカリ水溶液中で加熱処理し、下記反応 (図1参照) にしたがって、ニトリル基の一部をカルボキシル基に変換して高吸水性にした繊維である。この試料の特徴は、繊維の表層部にのみ上記の反応を施しているため、繊維中心部のポリアクリロニトリルと二層構造をとっていることである。吸水してヒドロゲル化した繊維の表層部が溶解しないように架橋処理が施されている。

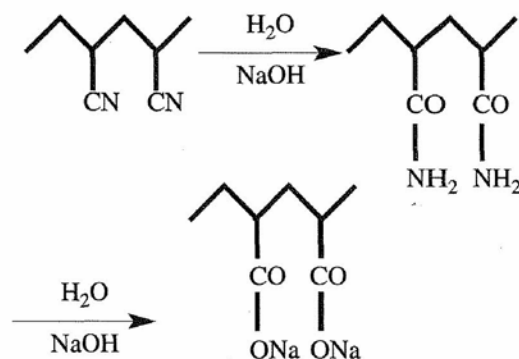


図1 The hydrophilized reaction of sample B

表 1 Characteristics of samples examined

Sample code	Form	Carboxyl content (mM/g)	Remarks
Sample A	Staple	4.8	Water-soluble copolymer, crosslinked
Sample B	Staple	3.5	Acrylic fiber, lightly crosslinked
Sample C	Staple	4.5	Acrylic fiber, highly crosslinked
Sample D	Staple	0 ^{a)}	Porous acrylic fiber
R- acryl	Staple	0 ^{a)}	Regular acrylic fibers
R- rayon	Staple	0 ^{a)}	Regular rayon

a) Not detected

b) Hydroxyl content = ca.20mM/g

試料C (4デニール糸×50mm)は試料Bと類似の方法でアクリル繊維を高吸水性繊維にしたものであるが、試料Cよりも高度に親水化しているため(カルボキシル基含有量を増やしているため)試料Cより、より高度に架橋処理が施されていると推定される試料である。

試料D (1.5デニール糸×51mm)は、多孔質構造のアクリル繊維で、微細孔の毛細管現象による吸水性が付与されている試料である。レギュラー・アクリル (2デニール糸×51mm)は、日本エクスラン工業 (株) 製を用い、レギュラー・レーヨン (1.5デニール糸×51mm)は、東邦レーヨン (株) 製を用いた。

2. 3 カルボキシル基含有量の測定

カルボキシル基含量の定量は逆滴定により行った。0.1N HClにて、酸型とした後、絶乾し、0.05N NaOH水溶液に一晩攪拌下で浸漬し、pH電極を用い、0.05N HClで逆滴定することにより算出した。表1に試料の特性化結果を示す。

2. 4 湿潤熱測定

湿潤熱の測定は、前報⁴⁾で報告した断熱型の熱量計を用いて行なった。測定には80℃で3日間真空乾燥した試料約1.0g (ただし、試料BとCについては約0.3g)を用いた。湿潤熱の算出は (1) 式に準じて算出した。

$$H_W = \frac{(S_h \times W_{H_2O} \times C_V) \times \Delta T}{W_0} \quad (1)$$

ここで、 H_W : 湿潤熱 (cal/g)

S_h : 水の比熱 (1.0cal/K/g)

W_{H_2O} : 注入した水の重量 (g)

C_V : 熱量計本体の熱容量 (8.86cal/K)

ΔT : 水注入後の温度上昇 (℃)

W_0 : 絶乾試料重量 (g)

を示す。

図2に測定結果の一例 (試料C)を示す。試料を入れた熱量計本体への水の注入により、熱量計の温度は急激に上昇し、数分以内ではほぼ一定となった。試料によっては熱平衡状態になるのに要する時間が10~20分必要であった。このような場合、実際の温度上昇 (ΔT)は熱量計の

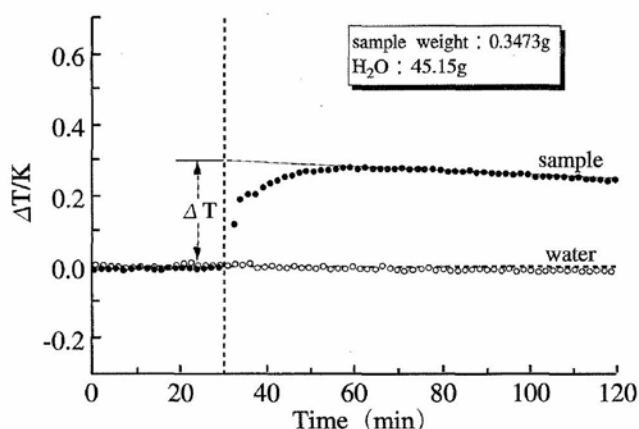


図 2 Temperature change induced by heat of wetting (sample C)

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、水の攪拌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、攪拌熱の影響を調べたが、ほとんど温度上昇は観測されず、攪拌熱の寄与は無視できることが判明した¹³⁾。なお、熱平衡時の温度ドリフトは0.01℃/h以下であった。

2. 5 吸水特性評価

吸水特性として、吸湿率、吸水率および結合水量を測定した。吸湿率は試料を20℃、65% RHの環境条件下に24時間以上放置した後、試料重量を秤り、(2)式により算出した。

$$R_m = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 R_m : 吸湿率 (%)

W_1 : 20℃、65% RHの環境条件下で放置した試料重量 (g)

W_0 : 110度で4時間真空乾燥した試料重量 (g)

を示す。

吸水率は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、4000rpmの一定条件下(2000g、4分間)で遠心脱水した試料を精秤し、(3)式より算出した。

$$R_w = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 R_w : 吸水率 (%)

W_2 : 一定条件下で遠心脱水した試料重量 (g)

W_0 : 110℃で4時間真空乾燥した試料重量 (g)

を示す。

結合水量は示差走査熱量計 (DSC) SSC5200H (セイコー電子製) を用いて測定した¹⁴⁾。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るため、蒸留水で2時間以上煮沸したものを用いた。試料は繊維の配向の効果を除くために細粉末化し、20℃で2週間真空乾燥した。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。

3. 結果と考察

3. 1 高吸水性繊維の吸水特性

表2に各試料の吸湿率と吸水率との関係を示す。試料Aはカルボキシル基を数多く付加した繊維で、吸湿性のみならず吸水性も非常に高い値を示すことがわかる。

汎用のアクリル繊維の吸湿率は1.2~2.0% (20℃、65% RH) で、ポリエチレンテレフタレート (PET) の0.4~0.5%より高いが、ナイロンの3.5~5.0%よりも低く、吸湿性のない繊維に属する。試料BとCはアクリル繊維を改質したもので、後者は前者に比べてカルボキシル基含量が高い

表2 Water absorbency of sample fibers examined

Sample	Moisture regain (%)	Water content (%)	Bound water (g/100g)
Sample A	40.0	271	61.5
Sample B	5.5	136	16.9
Sample C	43.0	105	68.0
Sample D	1.6	15	8.5
R- acryl	1.8	11	8.0
R- rayon	14.0	82	37.5

繊維である。この化学構造の違いを反映して試料Cは非常に高い吸湿性と吸水性を示す。しかし、試料Bの吸水特性は試料Cとは異なり、吸湿性はレギュラー・レーヨンよりも低いにも拘わらず、吸水性は試料Cよりも非常に高い値となっている。これは、試料Bは試料Cに比べて後述する自由水¹⁴⁾をより多く保持できる繊維構造になっていることを示唆している。一方、試料Dの吸湿率はレギュラー・アクリルの値とほぼ同程度であるが、多孔質構造を反映して吸水率は約40%高くなっている。

表2には、各試料の結合水量の結果も併せて示してある。高分子中に存在する水には結合水(束縛水)と自由水に大別される¹⁴⁾。結合水は厳密には、氷結—融解という相転移を示さない不凍水と相転移を示す中間水とが存在することが知られているが、本実験では、不凍水と中間水の両者を結合水として評価した。

結合水量と吸湿率の関係をプロットしたのが図3である。以前我々は軽度カルボキシメチル化綿や再生セルロース繊維の場合、結合水量は吸湿率とよい直線関係にあることを報告した¹⁵⁾が、これらの試料では、カルボキシメチル化度(置換度)や結晶化度が異なるだけで、繊維を構成している高分子骨格の化学構造は同じであった。本研究で供試した試料においては、主成分である高分子の骨格構造は互いに異なっているにも拘わらず、結合水量と吸湿率との間により相関関係が存在することは興味ある結果と言える。一方、結合水量と吸水率との関係は、前報の結果⁴⁾とは異なり、相関関係は見られない。これが合繊系高吸水性繊維の特徴と言える。レギュラー・アクリル繊維では、吸水率は低いが、吸水状態での水の約80%は結合水であるのに反して、試料Bの場合は約80%が自由水であることを示している。また、表2の結果は、アクリル系繊維の場合でも、化学構造と繊維の組織構造を制御

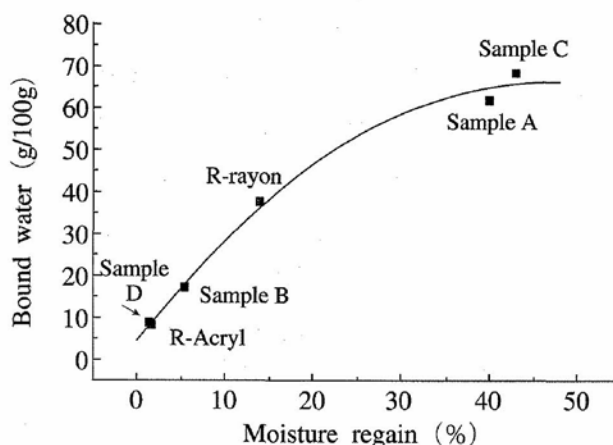


図3 Moisture regains vs. content of bound water of various samples

すれば、綿や再生セルロース繊維と類似の吸水特性を有する吸水性繊維の製造が可能であることも示唆している。

3. 2 湿潤熱と吸水特性との関係

表3に湿潤熱の測定結果を示す。結果を一瞥すれば明らかなように、湿潤熱は吸湿率とよい相関関係にあることを示唆する。事実、図4(a), (b)に示すように、湿潤熱は吸湿率および結合水量と非常に良い相関関係にある。注目すべき点は、親水基として水酸基しか有していないレギュラー・レーヨンも他のカルボキシル基含有吸水性繊維と同様に、よい直線関係を示すことである。つまり、吸湿による発熱現象を利用して保温性に優れた、あるいは着ているうちに暖くなるような繊維素材を創出するために親水性のある官能基を付与するが、熱の発生という観点のみからみれば、カルボキシル基であれ、水酸基であれ、吸湿率が同じであれば、発熱量はほぼ同じである。また、本研究で検討した高吸水性繊維は、

表3 Heat of wetting of sample fibers examined

Sample code	Heat of wetting (cal/g)
Sample A	40.4
Sample B	12.2
Sample C	47.5
Sample D	3.2
R-acryl	3.0
R-rayon	23.8

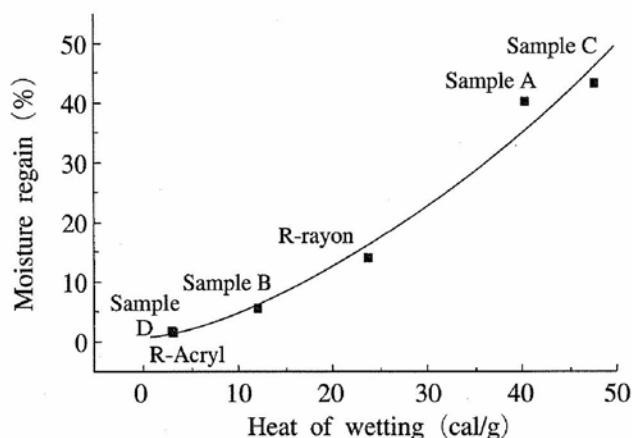


図4 (a) The relationship between heat of wetting and moisture regain of various samples

試料Bのように吸水率は非常に高いが、発熱量の小さい繊維と、試料Aのように、吸水率も発熱量も大きい繊維に大別される。しかし、これらの結果に関連して付言しておきたいことは、水酸基はカルボキシル基と同程度の吸湿能を有していることを意味している訳ではないということである。先に我々は、綿の化学改質による吸水性付与に関する研究より、カルボキシメチル基の吸水能はジヒドロキシプロピル基に比べて約10倍優れていることを報告した¹⁶⁾が、表1に示したレギュラー・レーヨンの水酸基含量(約20mM/g)と試料A~Cのカルボキシル基含量の比較から明らかのように、カルボキシル基当りの吸湿能および発熱能は水酸基に比べて非常に高い。素材の繊維構造の保持という観点からは、親水化のために導入される親水基の割合は少ない程良いことは明らかである。合成繊維系の高吸水性繊維はいずれもカルボキシル基が導入されているのはこの理由によるが、中性の水酸基と比較して、イオン性のカルボキシル基は金属イオンの存在下では吸水能が極度に低下することが欠点となっている。

4. まとめ

研究室で試作した高精度の湿潤熱測定装置を用いて、市販されている合繊系高吸水性繊維の

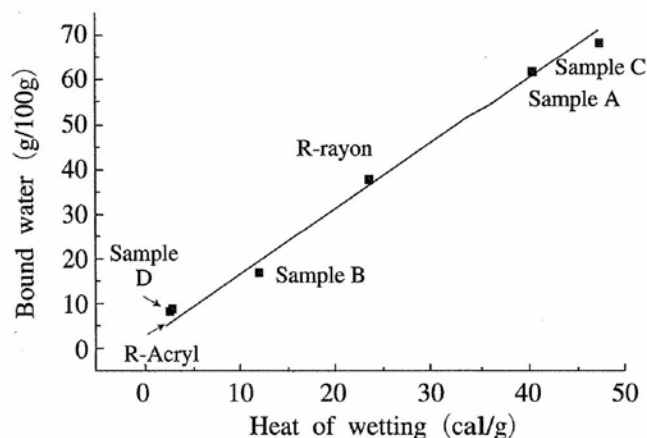


図4 (b) The relationship between heat of wetting and bound water content of various samples

湿潤熱を測定し、繊維の化学構造並びに吸水特性との関係を検討し、以下の結果を得た。

1. 合繊系繊維の吸湿率と吸水率との関係は、繊維の化学構造や組織構造の違いを反映して、試料間で非常に異なる。
2. 繊維の湿潤熱は吸湿率並びに結合水量と良い相関関係にある。
3. 湿潤熱の観点からみたカルボキシル基の発熱能は水酸基に比べて約10倍高い。

文 献

- 1) W.E.Morton, and J.W.Hearle,; "Heat of Sorption, in ch.8 Physical Properties of Textile Fibers," The Textile Institute, Butterworths, Manchester, U.K., pp.173 (1962)
- 2) M.Fukuda, K.Ohtani, M.Iwasaki and H.Kawai; Fundamental Studies on Interaction between Moisture and Textile, Part VI, Sen-i Gakkaishi 43 (11), 567 (1987); Part III, 45 (1), 8 (1989); PartX, 45 (9), 367 (1989); Part XV, 51 (2), 71 (1995)
- 3) 松本喜代一, 小川宣伸, 泉由美子, 植嶋宏元; 湿潤発熱機能性アクリル繊維の開発, 繊維誌, 52, 36 (1999)
- 4) 水谷千代美, 辻井敬宣, 福田猛; 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, デサントスポーツ科学, 17, 77 (1996)
- 5) 原田隆司, 林清秀, 勝間初美; 最近の特化合繊

- 素材（衣料用・家庭用）について [1995~1996年], 繊維誌, 50, 5 (1997)
- 6) 樋口富壮: 繊維, 染色工業, 47, 358 (1998)
 - 7) 原田隆司, 林清秀, 勝間初美; 最近の特化合纖素材（衣料用・家庭用）について [1997~1998年], 繊維誌, 52, 5 (1999)
 - 8) 山内一平; コットン中空糸「スピンエアー」, 繊維誌, 52, 27 (1999)
 - 9) 近土隆; 羊毛の構造と湿潤熱, 繊維誌, 38, 32 (1985)
 - 10) 寺田達雄; 吸熱発熱纖維「N-38」, 織学誌, 51, 211 (1995)
 - 11) 高橋智三; 超吸水性纖維, 高分子38巻, 1074, (1989)
 - 12) 尾上宏, 水上義勝, 手島勉, 上利勝美, 福本洋子; 高吸水性纖維「ベルオアシス」の架橋と吸水性, 吸湿性, 繊維学会予稿集 (1996)
 - 13) C.Mizutani, Y.Tsujii, N.Bertoniere; Effect of Fiber Structure on Heat of Wetting of Cotton and Regenerated Cellulosic Fibers, *Textile Res.J.*, 69 (8), 559 (1999)
 - 14) 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, 織学誌, 48 (12), 677 (1992)
 - 15) 水谷千代美, 小野木禎彦, 天野敏彦; 化学的親水化处理木綿纖維の吸水および放湿挙動, 織消誌, 35 (6), 333 (1994)
 - 16) 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, 織学誌, 48 (8), 326 (1992)