

(平成5年11月12日受理)

## 羊毛および脱スケール羊毛繊維の吸湿特性

聖徳栄養短期大学  
お茶の水女子大学 生活科学部  
牛腸ヒロミ  
中島 利誠

## Sorption Behavior of Water Vapor on Wool and Descaled Wool Fibers

Hiromi Gocho\*<sup>1</sup> and Toshinari Nakajima\*<sup>2</sup><sup>1</sup> Seitoku Junior College of Nutrition, Katsushika-ku, Tokyo, 124 Japan<sup>2</sup> School of Human Life and Environmental Science, Ochanomizu University,  
Bunkyo-ku, Tokyo, 112 Japan

**Abstract:** In order to elucidate the effect of the cuticle on the sorption behavior of wool fibers, the sorption of water vapor on Merino and chemically descaled wool fibers was measured with the weighing bottle and quartz spiral-balance methods. The equilibrium water uptake was higher for Merino wool than that for the modified one. This difference was ascribed to the decrease in the amount of polar groups in the modified wool. At the initial stages of water sorption, the sorption capacity of the modified wool was higher than that of Merino wool. The relationship between the water uptake and the square root of the sorption time showed that epicuticle and exocuticle layers of Merino wool acted as barriers for the water vapor penetration.

(Received November 12, 1993)

## 1. 緒 言

羊毛の吸湿性は古くから研究されており[1], 水分子がアミノ基などの官能基に選択的に吸着していること[2-4]や, 吸着サイトが水分子を引き付ける能力に違いがある[5]ことなどが報告されている。最近では羊毛等の繊維の吸湿性を精密に測定し, NMR からの結果と詳細に比較検討した報告[6]や, DSC を用いて羊毛の吸着水の状態を議論した[7]もの等がある。

我々は前報[8]で, メリノ羊毛と, 酸化法によりクチクル層を剥離させた脱スケール羊毛とを用いて, 脱スケールの効果を種々検討した。その結果, 強伸度や平衡吸着量はほとんど変化しないのに対し, 表面吸着挙動が変化し収縮性が改善されたことを明らかにした。本報告では, 更に平衡吸着量および吸湿速度を詳細に検討し, 羊毛繊維と脱スケール羊毛繊維との吸湿挙動の違いを考察した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試 料

試料繊維は平均直径21.3  $\mu\text{m}$  のオーストラリア産メリノ羊毛(Wと略記する)と, これにスケール剥離処理を施したもの(Vと略記)(共に新潟ハイスピナー(株)提供)を用いた。

提供された脱スケール羊毛は, 以下のように処理された。即ち, 重金属を触媒として用い, 次亜塩素酸ナトリウムを分解させてスケールを剥離させ, 続いてアルカリ処理を行って塩素化反応を停させ, 処理過程で生成される塩酸を中和した。次に, ホルマリン浴中で80  $^{\circ}\text{C}$ , 2~3分処理後, 水洗し, カチオン性の紡績油剤の浴を通し乾燥した[9]。供与された試料をイオン交換水で1時間以上煮沸し, その後, メタノール, ベンゼンにより各々一晩ソックスレー抽出器で抽出し実験に用いた。

## 2.2 密度測定

キシレン/四塩化炭素を用いた密度勾配管法により乾燥試料の密度を25.0 $\pm$ 0.1  $^{\circ}\text{C}$ で測定した。

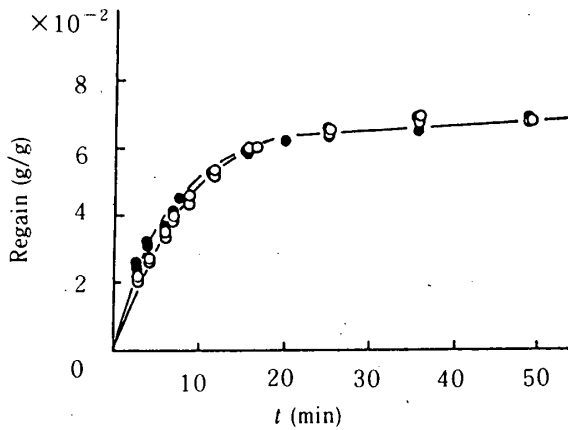


Fig. 1 Sorption curves of water vapor on Merino and descaled wool fibers at 20 °C and 22.8%RH: (○) wool, W: (●) descaled wool, V.

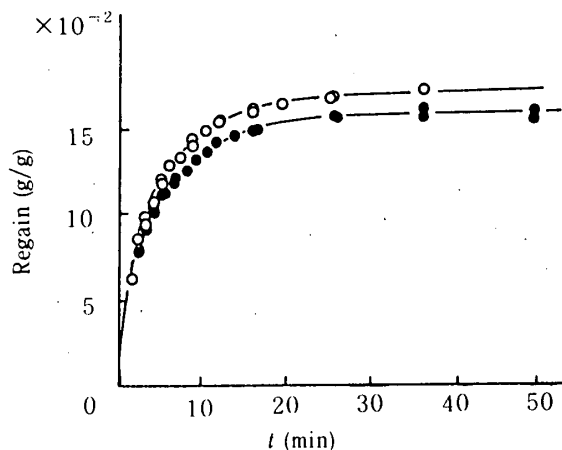


Fig. 2 Sorption curves of water vapor on Merino and descaled wool fibers at 20 °C and 75.4%RH: (○) wool, W: (●) descaled wool, V.

### 2.3 吸湿速度の測定

既報[10]に示した吸着ばかり法により、 $20.0 \pm 0.1$  °Cでの吸湿量の経時変化を測定した。繊維試料を $105 \pm 2$  °Cで約1時間乾燥後、50 mgを石英バスケットに入れて、吸着筒内の石英スプリングに取り付け、真空度約 $10^{-3}$  mmHgで恒量になるまで真空乾燥した。その後、酢酸カリウムと塩化ナトリウムを用いて調製した塩の飽和溶液の蒸気と接触させて吸湿量を測定した。

### 2.4 平衡収着量の測定

デシケータ法により、 $20 \pm 1$  °CでのWとVの平衡収着量を測定し、平衡収着等温線を求めた。調湿には塩化リチウム (11.0%RH)、酢酸カリウム (22.8%RH)、炭酸カリウム (43.3%RH)、塩化ナトリウム (75.4%RH)、塩化カリウム (85.0%RH)、硝酸カリウム (93.8%RH)の各塩の飽和溶液を用いた。括弧内に20 °Cにおける相対湿度を記した。測定に先立ち、繊維試料約2 gの絶乾

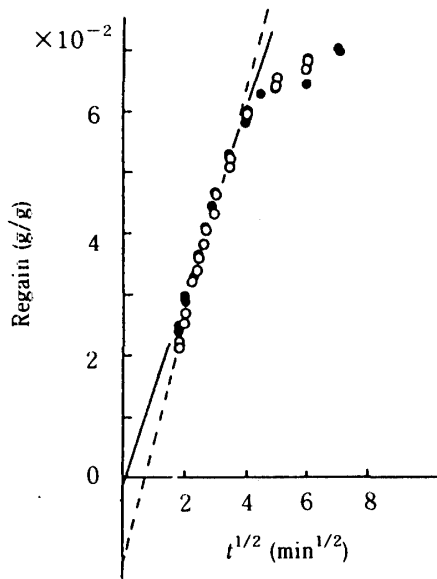
重量をJIS L 1096により求めた。なお平衡脱湿量測定においては、試料をあらかじめ硝酸カリウム飽和水溶液デシケータ中 (93.8%RH) で平衡吸湿させてから用いた。各デシケータ中の試料の重量変化が、試料重量の0.1%以下になった時点での重量から平衡収着量を算出した。

## 3. 結果および考察

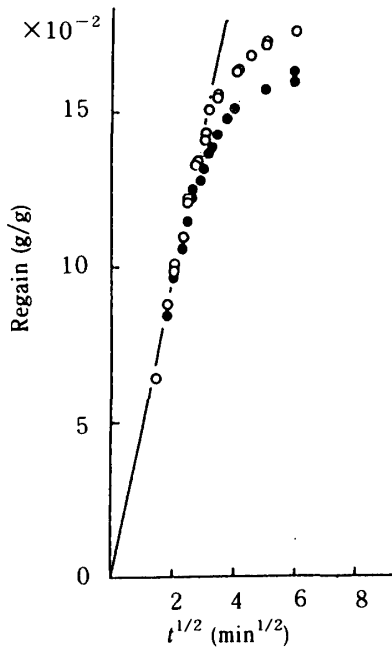
### 3.1 吸湿速度

図1および2に20 °C、22.8%RHと75.4%RHで測定したWとVの吸湿量の測定時間に対するプロットを示す。図1に見られるように、吸湿初期の10分までは、WよりVのほうがわずかに吸湿量大きいのが、吸湿時間が経過するに従い、ほぼ同程度の値になっている。初期においてWよりVのほうが吸湿量大きいのは、Wは表面が疎水性のエピクチクルによって覆われているのに対し、Vは疎水性のエピクチクルとエキゾクチクルが剥離され、表面が軽度架橋された状態で、親水性のエンドクチクルが露出している[11,12]ためである。図2では測定時間全体にわたってVよりWのほうが大きな値を示し、最も大きい所で10%弱の差がある。このような現象は水酸化カリウムのプロパノール溶液によりスケール脱離処理したメリノ羊毛繊維[13]でもみられており、滝はスケール脱離処理をした羊毛の平衡水分量が低下するのは、スケール脱離過程でのランチオニンの生成等により、水分子の吸着座席数が減少したためである[14]としている。本実験の試料は、脱スケール後、軽度ホルマール化しているので、2つの処理による橋かけ、親水基の疎水化が、吸湿量を低下させ、高い相対湿度の下での吸湿速度を低下させたものと推定した。

図3および4に吸湿量と時間の平方根との関係を示す。図3に見られるように、低い相対湿度の下ではW、Vともに吸湿の初期に吸湿量と $\sqrt{t}$ の間に直線関係が成立した。Vの場合、直線部分を $t=0$ に外挿すると、ほぼ原点を通る直線になるが、Wの場合は、吸湿量の外挿値が負になる。このような相違は、羊毛の酸性染料による染色の速度にも見いだされており、HampsonとRattee[15]および上甲と古賀[16]は、表皮層(クチクル)の形態および構造変化を考慮してこの相違を定量的に説明している。本実験の結果は低い相対湿度の下では、吸湿に対するクチクルの妨害が有効に働くことを示している。吸湿速度の目安になる吸湿初期の直線部分の傾きがWよりVの方が小さいのは、スケール剥離後に施されるホルマール化により、水の拡散速度が低下したためと考えられる。図4の高相対湿度での測定では、吸湿初期のデータが少なくWとVの吸湿初期の直線部分の挙動の違いを判定し難いが、高い相対湿度の下では、初期から吸



**Fig. 3** Regain plotted against square root of sorption time at 20 °C and 22.8%RH for wool fibers: (○) wool, W; (●) descaled wool, V.

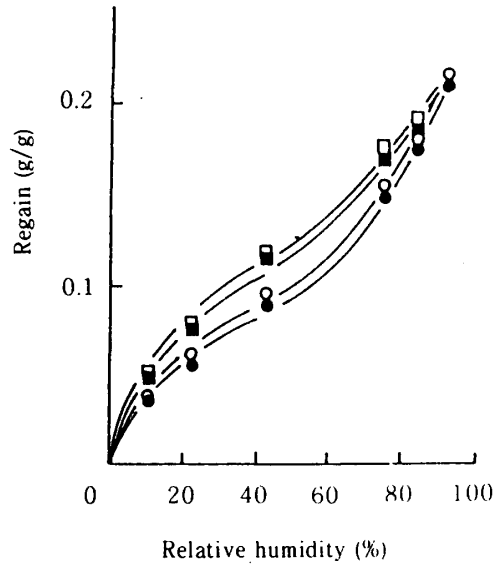


**Fig. 4** Regain plotted against square root of sorption time at 20 °C and 75.4%RH for wool fibers: (○) wool, W; (●) descaled wool, V.

湿量が大きくなっているため、吸湿された水による可塑性により、ホルマール化による効果が打ち消され、拡散速度の相違が小さくなっているものと思われる。

**3.2 平衡収着量**

図5に、20 °Cでの平衡収着量を相対湿度に対してプロットした。W、Vそれぞれ、平衡吸湿量より平衡脱湿量の方が大きな値を示し、Jeffries [17]が測定した羊毛



**Fig. 5** Sorption isotherms of water vapor on the wool fibers at 20 °C: Adsorption: (○) wool, W, (●) descaled wool, V and desorption: (□) wool, W, (■) descaled wool, V.

の収着等温線と同様にヒステリシス現象が見られた。平衡収着量はWよりVの方がわずかに小さな値を示した。これは、前述の脱スケール、ホルマール化処理の効果であると考えられる。このようなWとVの吸湿挙動の違いを検討するために、この系に式1で示されるBETの収着理論を適用した。

$$\frac{x}{N(1-x)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{(C-1)x}{N_m C} \tag{1}$$

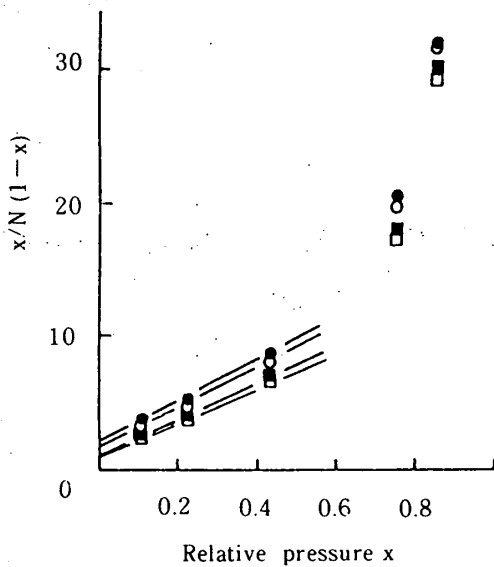
ここで、Nは繊維1g当りに収着された水の量 (g/g)、xは相対圧、N<sub>m</sub>は単分子収着量 (g/g)、Cは収着エネルギーに関する定数である。式1から明らかのようにxとx/N(1-x)とは直線関係にあり、その直線の傾き(C-1)/N<sub>m</sub>Cとy切片1/N<sub>m</sub>CからN<sub>m</sub>とCが求まる。本実験では図6に示したように、x-x/N(1-x)プロットは相対圧0.1から0.4の範囲で直線関係を示した。即ち、従来述べられている[2-5]ように低相対圧領域では、水分子は羊毛のアミノ基やカルボキシル基などの官能基に局在化吸着していると言える。直線の傾きとy切片とから求めたBET定数を表1に示した。N<sub>m</sub>の値は、WよりVの方がわずかに小さかった。これは、前述したように、Vの親水性が低いことに対応すると考えられる。

**3.3 クラスタ関数による解析**

次に、WとV中の水の存在状態を、クラスタ関数を用いて解析した。クラスタ関数は次式で表される。

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -\phi_2 \left\{ \frac{\partial (x/\phi_1)}{\partial x} \right\}_{p,T-1} \tag{2}$$

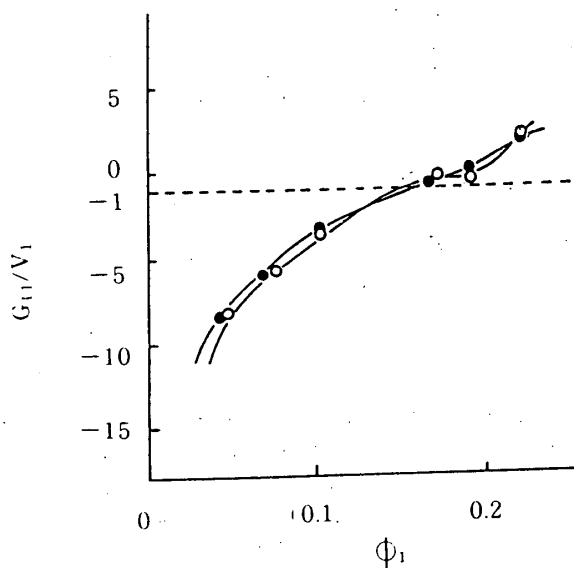
ここで、G<sub>11</sub>はクラスタ積分、V<sub>1</sub>は水分子の分子容、



**Fig. 6** BET plots of water vapor adsorption and desorption on wool fibers at 20 °C: Adsorption: (○) wool, W, (●) descaled wool, V and desorption: (□) wool, W, (■) descaled wool, V.

**Table 1** BET Parameters for Water Vapor Adsorption and Desorption on Wool Fibers

| Sample           | Adsorption  |      | Desorption  |      |
|------------------|-------------|------|-------------|------|
|                  | $N_m$ (g/g) | C    | $N_m$ (g/g) | C    |
| Wool, W          | 0.060       | 10.7 | 0.073       | 14.2 |
| Descaled wool, V | 0.057       | 9.1  | 0.068       | 16.3 |



**Fig. 7** Cluster function plotted against volume fraction of water adsorbed by wool fibers: (○) wool, W; (●) descaled wool, V.

$\phi_1$ は繊維中に存在する水分子の体積分率、 $\phi_2$ は繊維の体積分率、 $x$ は相対圧である。図7に吸着水の体積分率 $\phi_1$ とクラスター関数 $G_{11}/V_1$ とをプロットした。W、Vともに $\phi_1$ の小さい領域で、 $G_{11}/V_1$ は負の値を示し、 $\phi_1$ の増大とともに $G_{11}/V_1$ も増大した。 $\phi_1$ が0.16近辺で、理想溶液を意味する-1になった。 $\phi_1$ の小さい領域で $G_{11}/V_1$ が負の値を取るという現象は羊毛系[18]でよく見られ、吸着した水分子が局在化していることを示している。Vの方が、Wより局在化はわずかに低い、これはこれまでの議論通り、極性基の減少に対応すると考えられる。

### 謝 辞

試料の提供をいただいた新潟ハイスピナー(株) (現在は日本ハイスピナー(株))および北條博史氏に謝意を表します。

### 文 献

1. P. Alexander and R. F. Hudson, "Wool, its Chemistry and Physics", Chapman & Hall, London, p. 87 (1954).
2. L. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **27**, 313 (1958).
3. J. D. Leeder and I. C. Watt, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3280 (1965).
4. I. C. Watt and J. D. Leeder, *J. Text. Inst.*, **59**, 353 (1968).
5. R. L. D'Arcy and I. C. Watt, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1236 (1970).
6. M. Miyagawa, K. Kohata, A. Takaoka, and H. Kawai, *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 57 (1987).
7. H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamoto, and H. Inagaki, *Text. Res. J.*, **57**, 66 (1987).
8. 牛腸ヒロミ, 中島利誠, 家政誌, **40**, 301 (1989).
9. 北條博史, 私信 (1994年1月).
10. 牛腸ヒロミ, 中島利誠, 織消誌, **22**, 154 (1981).
11. H. Hojo, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Tokyo, **4**, 322 (1985).
12. 北條博史, 織学誌, **44**, P-379 (1988).
13. 滝 文夫, 織学誌, **33**, T-336 (1977).
14. P. Alexander and R. F. Hudson, "Wool, its Chemistry and Physics", Chapman & Hall, London, p. 254 (1954).
15. G. M. Hampson and I. D. Rattee, *J. Soc. Dyers Colour.*, **95**, 396 (1979).
16. 上甲恭平, 古賀城一, 織学誌, **44**, 46 (1988).
17. R. Jeffries, *J. Text. Inst.*, **51**, T399 (1960).
18. H. W. Starkweather, Jr., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett.*, **1**, 133 (1963).