

綿布の吸湿発熱

Heat of sorption of cotton

田中由里子*・大野亮*

Yuriko TANAKA and Ryo OHNO

要旨

綿布の吸湿による発熱を測定し、湿潤熱など既知物理量からの計算値との適合を調べた。発熱量は水分率-微分湿潤熱の関係、あるいは環境湿度-微分湿潤熱の関係から計算され、適切な熱伝導係数を用いると測定値と一致した。これらとは別に、水が吸着する場所をセルロース非晶部の水酸基として、水素結合のエネルギーを用いて計算した値とも一致した。いずれの計算も水蒸気中の熱伝導係数が明らかになれば、全てを理論的に計算できることが明らかとなった。

1 緒言

東レが開発しユニクロが発売したアパレル用素材「ヒートテック」に代表される吸湿発熱繊維が注目を集めている。着用時の温度感覚は消費者によって異なり、暖かいという人もあり、変わらないという人もいる。大量生産される工業製品の評価で正反対の意見がでることは問題である。日本は感性繊維、機能性繊維、炭素繊維等の高付加価値素材分野で秀でており、安価な製品は途上国との競争に負けることから、吸湿発熱繊維の科学的基礎を明らかにしておくことは重要である。

繊維の吸湿熱、凝縮熱あるいは湿潤熱は1930

年代から精密に測定され、よく知られた現象である。吸湿発熱の原因の一つは、気体水分子が凝集して水滴となり、運動量の差が熱として放散されるためである。二つは、水が繊維表面を濡らす湿潤熱である¹⁾。発熱量は精密に測定された田中の知識だが、水分子が空間を移動して布表面にたどり着く、繊維間を移動する、繊維表面に吸着する、表面から内部へ浸透するなど現象は複雑で、現在も検討されている^{2,3)}。

また、未だ曖昧に残された問題がある。気体水分子が凝集して水滴となる過程だが、水素結合の大きさからみて水が単独で存在することは少ないとみられ、大小はあっても水滴で存在すると考えるのが妥当である。また、水滴が吸着する繊維表面の場所は水酸基などの極性基が優先すると考えられる。一旦付着した水滴は、周囲や内部の水酸基に濡れ広がるであろう。これまでの検討は、このような繊維表面へ水の吸着・拡散する機構を具体的に考慮しないで、熱量や吸放湿の平衡系を中心としたものであった。本研究は綿セルロース分子の水酸基への水の吸着を中心として検討するため行った。さらに、吸湿発熱が人の温度感覚に与える効果は未知であり、消費者が混乱する原因ともなっているが、つぎに解明すべき問題であろう。

*家政学部被服学科

2 試料と実験法

2.1 試料

試験布は綿ニットで、綿100%、厚さ0.760 mm、平面重238.6g/m²、みかけ比重0.314、充填率19.87%、含気率80.13%、熱伝導率 5.638×10^{-4} J/cm²・sec²・Cであった。布を8枚重ねて綿糸で縫い合わせ、約7.0mmの厚さとして実験した。これは布の厚さが5 mm以上あると安定した熱量測定ができるとの報告があったためと、ボタン型温湿度センサーの大きさが直径17.3mm、厚さ6.0mmあって、この大きさの影響を相対的に小さくするためであった。

2.2 実験法

吸湿発熱および放湿吸熱の測定はつぎの手順で連続して行った。

①試験布を高温真空乾燥して絶乾布とする

試験布を100℃で2時間真空乾燥して絶乾状態にした。

②室温まで冷却する

絶乾布を取り出し、ビニール袋に入れて吸湿を防ぎながら、23℃40%RHの恒温恒湿室で40分間冷却した。

③試験布を吸湿箱に入れて、吸湿・発熱量を測定する

恒温恒湿室のなかで、91%RH～95%RHに調湿されたビニール製吸湿箱に入れて吸湿発熱を測定した。吸湿箱の温湿度は佐藤計量器MFGのMODEL PC-500Bで測定した。吸湿箱に深さ1 cmの水を張り、そこに精密天秤を置いた。水を張るだけでは高湿度にはなかなか達しないので、最初にSANYOの超音波式蒸気発生器HUMIDIFIER CFK-500Bで強制的に湿度を90%RH以上に高め、そののち湿度を監視しながら1時間以上放置して安定してから測定した。精密天秤は島津製作所のLIBROR EB-330Hで、精度は1 mgであった。天秤の皿にはプラスチック剣山を置いてその上に試験布を載せた。試験布の質量は吸

湿箱内の精密天秤と恒温恒湿内の精密天秤の2台で秤量した。試験布の温湿度はKNラボラトリー社のボタン型温湿度ロガーハイグロクロンを試験布の中心に挟んで測定した。温度の精度0.1℃、湿度の精度1%RH、測定間隔30秒であった。

精密天秤に通電すると天秤が発熱して、試験布は約2.5℃温度上昇して影響を受けた。しかし、測定の開始から終了まで同じ熱的影響を受けた安定した環境下にあるため、結果は天秤に通電しないときと同じであった。これは通電時の温湿度、重量変化と、非通電時の温湿度をともに測定して確かめた。

吸湿発熱および質量測定は1時間だったが、つぎの放湿・吸熱測定のため試験布に充分吸湿させるため2時間吸湿箱に置いた。

④室温まで冷却する

2時間後に吸湿箱から試験布を取り出し、ビニール袋に入れて放湿を防ぎながら40分間冷却した。冷却の途中で温湿度ロガーを試験布中心に挟んだ。

⑤試験布を真空乾燥器に入れて、放湿吸熱量を測定する

真空乾燥器内に精密天秤を置き、天秤皿にプラスチック剣山を置いて、その上に試験布を載せた。真空に減圧して、試験布の質量を精密天秤で秤量し、温湿度は温湿度ロガーで測定した。このときの湿度は真空状態のため、意味を持たない。

精密天秤が通電発熱する問題の処理は③と同様に行った。

3 結果と検討

図1は綿布の吸湿発熱と放湿吸熱の結果である。測定開始から11分間の温湿度は急激に低下している。実験法②の冷却途中で試験布に温湿度ロガーを挿入して測定を始めたためである。11分後から試験布を吸湿箱に入れて測定を始めると温湿度は上昇する。温度は23分に最大値34.6℃に達したのち徐々に低下し、150分で

綿布の吸湿発熱

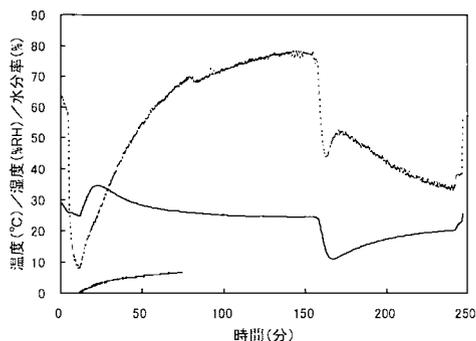


図1 綿の吸湿発熱と放湿吸熱
(実線中央 温度、実線下 水分率、点線 湿度)

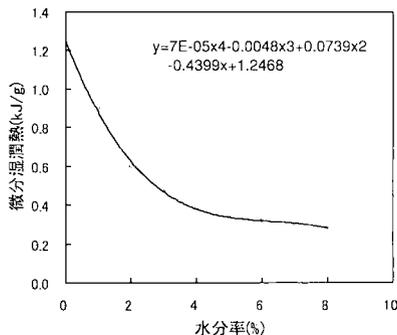


図4 綿の水分率-微分湿潤熱

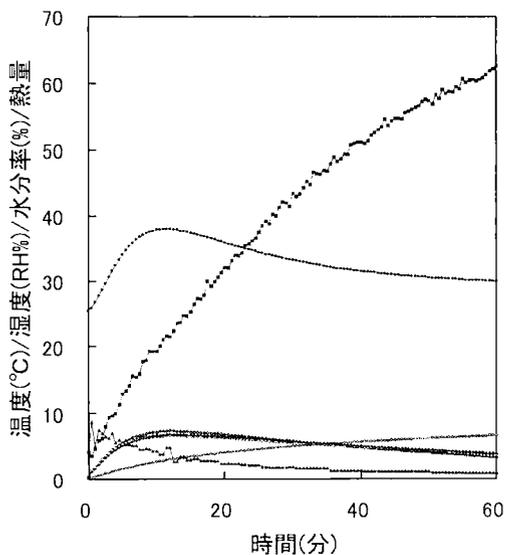


図2 綿の吸湿発熱
(●温度、■湿度、○水分率、▲湿度から計算した湿潤熱)

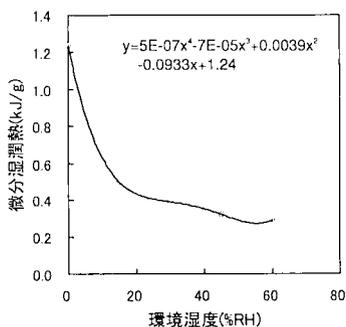


図3 綿の湿度-微分湿潤熱

24.6℃になった。吸湿箱から取り出して160分まで冷却し、その後真空乾燥器に入れて放湿吸熱を測定した。167分で最低値11.1℃に達した後は、ゆっくりと昇温して240分に20.3℃になった。このように実験は吸湿発熱と放湿吸熱の両方を行ったが、本稿は吸湿発熱の検討のみを行うことにした。

図2は綿布の吸湿発熱時の温度(℃、●)、湿度(%RH、■)、水分率(%、○)を示した。布温度が恒温恒湿室の温度23℃まで低下しないで、25.5℃にあるのは精密天秤の電氣的発熱の影響である。熱的平衡状態にあればこの影響はない。湿度は布試料中心の湿度であり、5%RHまで低下するが、完全に0%には達しない。水分率は絶乾布の質量と吸湿した布質量から次式で求めた。

$$\text{水分率} = (\text{吸湿布質量} - \text{絶乾布質量}) / \text{絶乾布質量} \times 100(\%)$$

図中の三角▲は、布中心の湿度と微分湿潤熱kJ/gから求めた発熱量を示している。微分湿潤熱 differential heats of sorption は Guthrie の測定値¹⁾で、綿種によっても Bengals の 1.33 kJ/g、Texas の 1.19 kJ/g、Sea Island の 1.24 kJ/g のように異なる。微分湿潤熱は湿度と図3のような関係にあり¹⁾、湿度xを用いて次式で近似した。

$$\text{微分湿潤熱} = 1.24 - 0.0933x + 0.0039x^2 - 0.00007x^3 + 0.0000005x^4 \quad (\text{kJ/g})$$

発熱して温度上昇すると放熱が生じ、放熱量は布試料と環境温度(25.5℃)の温度差に比例するとして、適当な比例係数を乗じて近似した。式で表現するとつぎのようである。

$$\text{上昇温度} = \Sigma \text{微分湿潤熱} / \text{綿の比熱} - \Sigma k \\ (\text{試料温度} - \text{環境温度})$$

ここでkは水蒸気中で試料温度に比例して熱伝導する係数である。この結果を図2の△で示した。

また、図2の菱形◇は水分率とJ. C. Guthrieの微分湿潤熱¹⁾から求めた上昇温度である。ただし、上昇温度を示す△、◇、つぎの+は互いに近い値のため重なってしまった。微分湿潤熱は水分率と図4のような関係にあり、水分率xを用いて次式で近似した。

$$\text{微分湿潤熱} = 1.2468 - 0.4399x + 0.0739x^2 - \\ 0.0048x^3 + 0.00007x^4 \quad (\text{kJ/g})$$

このあとの処理は湿度の時と同じである。どちらの微分湿潤熱で近似した発熱量もほぼ同じ結果となる。このようにして、(吸湿による水分率増加) → (水分率増加と発熱) → (温度上昇と放熱)の順にたどれば、温度変化が計算できた。ここで水分率を布中心の湿度と置き換えても同じである。ただし、水蒸気中で放熱する熱量に関わる係数kは温度曲線が測定値と合うようにしただけで、物理的意味をもたないため今後の検討が必要である。

既報論文との違いについてみてみよう。従来は水分子が凝集して発熱する過程と、凝集した水が繊維表面を濡らす過程の2段階に分離して検討した。このようにすると厳密に熱量測定が行えたからである。しかし本稿は、水が蒸気で存在するとき既に凝集しているとして、凝集発熱する過程あるいは凝集熱は特に考慮していない。繊維表面を濡らす微分湿潤熱しか計算に使用しなかったのはこの理由による。それでも発熱曲線の説明がついたことはこの考え方が正しいことを示している。

つぎに水の吸着点をセルロースの水酸基として吸湿発熱を考察してみよう。気相における水素結合のエンタルピーはO—H...O結合の場合21 kJ/mol (=1.165 kJ/g)あるいは5.0 kcal/mol (=0.277 Jcal/g)である³⁾。水分率の増加が全て水素結合に寄与するとき、温度上昇は次式のようにになる。

$$\text{上昇温度} = \text{水分率} \times 1.165 / \text{綿の比熱} - \Sigma k \\ (\text{試料温度} - \text{環境温度})$$

図中の+印はこの式に基づく結果である。現状では水蒸気中の熱伝導係数kが不明なので、結果に一致するように適当な数を選んだが、明快な説明が必要である。

発熱の総量は全ての水酸基に水が吸着したときの発熱とすると、つぎのように計算できる。綿セルロースの結晶化度を75%とし、セルロース(C₆H₁₀O₅)_nの繰り返し分子量を162とする。水分子が吸着する場所は非晶セルロースの水酸基とし、繰り返し構造には3つの水酸基がある。その3つの水酸基全てに水が吸着するとき、水分率はつぎのように求まる。

$$\text{水分率} = \text{吸着水の質量} / \text{絶乾繊維の質量} \times 100 \\ = 3 \times 18 \times 0.25 / 162 \times 100 \\ = 8.3 \quad (\%)$$

1gの綿に8.33% = 0.0833gの水が着くと、水素結合エネルギーから0.0833 × 1.165 = 97 J/gが発熱する。これは文献値40 J/gの2倍強あるが比較しうる範囲である。差の原因は、水素結合は結合力にばらつきがあって理想的に結合するものは少ない、即ち1.165 kJ/gより小さいためである。この値を綿の比熱1.45 J/g℃で割ると温度は97/1.45 = 67℃上昇するはずだが、本実験のように厚い生地で水蒸気の浸透に時間を要し、その間に放熱すると5~20℃の上昇に止まる。

本節の検討の結果、水の吸着点は水酸基のみで、結合エネルギーを1.165 kJ/gとして、布の水分率から発熱量が計算できた。放熱の物理的な係数さえわかれば布の温度変化が計算できることが明らかとなった。

4 まとめ

参考・引用文献

綿布の吸湿発熱量を測定し、温度変化を理論的に検討した。

- ①絶乾状態の綿布を約23℃、93%RHの吸湿箱中で吸湿し、温度と質量変化を測定した。
- ②布の温度変化を、水分率－微分湿潤熱の既知測定値から計算することができた。
- ③同様に、布の温度変化を環境湿度－微分湿潤熱の既知測定値から計算することができた。
- ④水は水酸基のみに吸着すると仮定して、水分率と水素結合エネルギーから温度変化が計算できた。

いずれの計算の場合も水蒸気中の熱放散の値が得られれば計算は完了する。

文献1)は本稿の分野を広汎に含むテキストで、番号を付けずに引用した。

- 1) W. E. Morton and J. W. S. Hearle : "Physical Properties of Textile Fibers", The Textile Institute, Heinemann, London, 1975, p.178-p.214.
- 2) Y. Li and B. V. Holcombe : Textile Res. J., 62, 211 (1992) .
- 3) Y. Li and Z. Luo : Textile Res. J., 69, 760 (1999) .
- 4) J. C. Guthrie : J. Text. Inst., 40, T489 (1949).
- 5) Wikipedia "水素結合".