一般報文

(昭和61年4月24日受理)

アクリル酸, メタクリル酸をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート布帛の水分移動特性*

東洋紡績株式会社総合研究所 大 口 正 勝

WATER TRANSFER PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FABRICS GRAFTED WITH ACRYLIC ACID AND METHACRYLIC ACID

By Masakatsu Ohguchi

(Katata Research Center, Toyobo Co., Ltd.,
Katata 2-1-1, Ohtsu, Shiga, Japan)

The grafting of acrylic acid and methacrylic acid made poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers hydrophilic, and Na salt form of the grafted PET showed eminent hygroscopicity and water absorbency, as reported previously. In this report, water transfer behavior of the grafted PET (Na salt form) was investigated in comparison with conventional hydrophilic fibers.

The water absorption and the water release of the grafted PET were almost similar to that of the surface modified hydrophilic PET. The amount of absorbed water measured under a load was higher than that of cotton, and the velocity of water release was faster than that of cotton.

It was considered that the grafting took place in the amorphous region of PET and formed the hydrophilic domains in a hydrophobic matrix. So, in the moisture absorbing or desorbing process of the grafted PET, some specific behavior was expected in comparison with a conventional hydrophilic fiber such as cotton. However, it became clear that the time dependence of moisture absorption and desorption of the grafted PET were also similar to that of cotton.

(Received April 24, 1986)

1. 緒 言

衣服の着用感と繊維素材の親水性とは密接に関係するといわれ¹⁻⁸⁾, 報告も多い。衣料材料の構造要因を同じとすれば, 一般には親水性の高い繊維ほど快適な着用感を与えるとされている。この場合の親水性を表わす特性とは, 発汗に基づく水分の移動特性であり, 水分に関係した平衡状態での特性とともに, 平衡に至るまでの経時的特性の把握が必要である。原田らは衣服内気候シミュレーション装置⁹⁾により, 繊維素材の吸湿, 放湿の時間依存性が, 衣服内気候にとって重要な役割を果たすことを指摘している¹⁰⁾。

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は疎水性であるが, 親水性のアクリル酸 (AA), メタクリル酸 (MAA) のグラフト重合によって親水化し, 木綿なみの吸湿性を得ることもできる¹¹⁾。グラフト重合によって疎水性合成繊維を親水化した報告は少なくないが, いずれの場合もその親水特性としては水滴吸収時間や平衡吸湿率など, 平衡状態での特性が示されているのみで, 経時的な水分移動特性を扱ったものはない。

なお, AA, MAAをグラフト重合したPET繊維は, 疎水性非晶領域の中に, 親水性高分子が混合されたように不均一分布するモザイク調構造をとることが, すでに報告した糸物性¹²⁾ および水中での動的粘弾性挙動¹³⁾ から想定される。グラフト重合でPETに導入される親水性の高分子, たとえばポリアクリル酸あるいはそのNa塩は, 天然の親水性高分子以上の吸湿性をもつ¹⁴⁾。

* この報文を「合成繊維へのビニルモノマーによるグラフト重合(第6報)」, 「Grafting of Vinyl Monomers onto Synthetic Fibers (Part 6)」とする。

こういう親水性高分子が不均一分布したグラフト PET 繊維の水分移動特性を、既存の親水性繊維のそれと比べることは、グラフト重合で得られる親水性 PET 繊維の実用化にとって有用な情報となる。既存の親水性繊維として天然繊維があげられるが、紡績のし易さや実用性などを含めて、木綿¹⁰⁾がその代表格である。

本報では、既報の方法¹²⁾で AA, MAA をグラフト重合した PET 繊維の水分移動特性として、吸水放水および吸湿放湿の経時的变化をとりあげ、木綿または木綿を混合した PET 繊維と、後加工法によって繊維表面だけを親水化した PET 繊維との比較を行なった。ここで、吸水放水性と液体状態の水の吸脱着に、吸湿放湿性とは気体状態の水の吸脱着に対応する現象である¹⁶⁾。

2. 実 験

2.1 試 料

精練、ヒートセット済みの PET 仮撚加工糸インターロック (75 デニール/36 フィラメント、東洋紡ポリエステル) と、これに既報の方法¹²⁾で AA/MAA (2.5/7.5 モル比) をグラフト重合し Na 塩化したものを試料にした。グラフト率は、9.2% と 14.8% の 2 水準とした。

比較試料として、上記の PET インターロックにブロック型ポリエステルポリオキシエチレン親水化剤を、固形分として 0.7 重量% 付与して熱固着した表面親水化 PET (SR-PET)、樹脂加工などの仕上げ加工をしてない木綿の平編およびポリエステルステープル/木綿 (65/35, 重量比) 混紡糸 (E/C 混) の平編とを選んだ。

これら試料の厚み、重量 (目付け)、20℃ における 65% RH と 98% RH での平衡吸湿率および JIS L1018 による水滴吸収速度 (ウィッキング性) を、表 1 に示す。SR-PET は繊維表面だけが親水化されたもので、水滴

吸収速度は速いが、吸湿性は未変性 PET と大差ない。なお、表中の厚みは圧縮弾性試験機により、試料に 1 g/cm² の荷重をかけて測定したものである。

2.2 吸水性

Larose ら¹⁷⁾が報告している布帛の吸水測定装置に準じ、図 1 のラローズ法吸水測定装置¹⁸⁾を作った。この装置は、フィルター粗度 3G のガラスフィルター面に 17 g/cm² の荷重を受けて密着している直径 6 cm の試料布帛が、5 cm のネガティブヘッドを有する水を吸い上げる様子を、経時的に吸水量として測定する。この測定法は、発汗した肌から衣服材料への、液状汗の移動をモデル的に評価するものである。

2.3 吸水と拡散による放水性

重さがわかっている 8 cm × 8 cm の正方形ガラス板を水平に維持し、この上にマイクロシリンジによって、1 滴が 40 μl の水滴 13 滴を格子状に均一に分布させてのせた。秤量して水の重さを求め、直ちに重さが既知の 8 cm × 8 cm の試料布帛を、水滴ののったガラス面に密着させてのせたあと、試料、水とガラス板の全重量を経時的に秤量した。測定結果から、初めの水分に対する所定時間における残存水分の重量割合 (保持率) を求め、ガラス板上の水が試料に吸水されて拡散し、反対面から放水される状況を把握した。この測定は、衣料材料に吸収された液状汗が、蒸発によって放出される挙動をモデル的に調べるものである。なお、測定雰囲気は 20℃、65% RH とし、測定試料は予めこの雰囲気中に調湿した。

2.4 吸湿性

50℃ で減圧乾燥し絶乾した 8 cm × 8 cm の試料を、20℃、65% RH の雰囲気 (恒温恒湿室) に放置したときの吸湿量の変化を、非接触ストレインゲージを用いて、経時的に測定した。3 枚の試料について測定し、平均値を

Table 1 Evaluated samples

No.	Material	Fabric	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)	Moisture regain at 20℃ (%)		Wicking (s)
					65% RH	98% RH	
1	PET	inter lock	0.96	210	0.45	0.72	180<
2	AA/MAA 9.2% grafted PET (Na salt form)	inter lock	1.15	265	3.35	7.83	1>
3	AA/MAA 14.8% grafted PET (Na salt form)	inter lock	1.17	283	6.98	17.70	1>
4	SR-PET (modified PET treated with hydro- philic agent)	inter lock	0.90	213	0.58	0.96	1>
5	PET/Cotton (65/35 by wt.)	plane knit	0.60	116	2.70	8.64	1
6	Cotton	plane knit	0.58	123	7.75	24.00	1

Fig. 1 Water absorbing apparatus (Larose method)¹⁸⁾

After supplying water from tank (A) to measuring part through flexible tube (B), cock (C) is closed. Excess water on the surface of glass filter (D) is absorbed and wiped out with filter paper, and water level of measuring tube (E) which is held under 5 cm from glass filter is adjusted at zero point.

Sample cloth (F; ϕ 6cm) is put on glass filter (ϕ 6.3cm) and brass weight (G; 485g, ϕ 6cm) is put quickly on sample cloth. Then amount of absorbed water is measured by E with time.

とった。

2.5 放湿性

硝酸鉛の飽和塩水溶液で調整した 20℃, 98% RH のデシケーター中で調湿した試料を, 20℃, 65% RH の雰囲気中に放置し, 吸湿性の測定と同様に, 試料数 3 による経時的重量変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸水性

液状汗が存在する肌からの吸汗性を評価する方法として, ラローズ法を選び, 吸水性測定を行なった。PET, AA/MAA 9.2%グラフト PET (Na 塩), SR-PET, E/C 混および木綿についての測定結果を, 図 2 に示す。

PET は, 時間が経過してもほとんど吸水しないのに対し, PET 以外の試料は, いずれも 1 分間以内に自重と同等以上の水を吸収し, 高い吸水性を示した。PET を除く各試料の平衡吸水量は, PET 系の親水化されたものが相対的に高く, 木綿, E/C 混が低い値を示した。これらの試料において, 吸水性測定前に測った厚みや繊

Fig. 2 Water absorbing behavior measured by Larose method

A: 9.2% grafted PET, B: SR-PET, C: PET/Cotton, D: Cotton, E: PET

維比重などから計算される気孔率^{19,20)}は, 82~87% の範囲にあり, 平衡吸水量との相関性を示さない。

荷重がかかった状態で吸水したときの糸または試料組織の変化と, それによって生じる吸水可能空隙の変化の仕方に素材間の差ができ, これが平衡吸水量の差として現われたことが考えられた。そこで, 17 g/cm の荷重をかけて, 各試料の乾燥時の厚みに対する水にぬれたときの厚みの比を測定したところ, PET, グラフト PET, SR-PET はそれぞれ 1.00, 0.99, 0.99 であったが, E/C 混, 木綿はそれぞれ 0.94, 0.89 となり, 荷重がかかった状態では木綿と E/C 混が湿潤時に空隙減少し易いことが確かめられた。これらの結果は, 荷重下での吸水における PET 系親水化素材の優位性を示すものである。

3.2 吸水, 拡散による放水性

ガラス板上の水滴を試料が吸収し, 反対面から放出する様子を測定した。結果を, 図 3 に示す。

含水した布帛の乾燥過程には, 恒率乾燥期と減率乾燥期とがあり, その境目である限界水分率 (Critical moisture content : CMC) は, 100% RH での平衡吸湿量に相当する²¹⁾とされている。図 3 には, 98% RH での吸湿量を CMC とみなして各試料ごとに算出した CMC を, 矢印で示した。これからわかるように, 本報の放水過程の大部分は恒率乾燥期に相当するとみなされ, 試料の水分保持率は, 経過時間に対して直線的に減少した。ただし, 直線の勾配すなわち乾燥速度は, PET < 木綿 < SR-PET ≤ グラフト PET の順に大きくなった。

恒率乾燥期の乾燥速度は, 布帛の構造, 形態や繊維の種類に依存せず, 蒸発水分と布との間には何ら相互作用

Fig. 3 Water release from fabric (8cm×8cm) which is put on glass plate having water droplets (0.52g)
A: 9.2% grafted PET, B: SR-PET,
C: Cotton, D: PET
Arrow mark: critical moisture content (CMC) calculated from moisture regain at 98% RH and sample weight.

がない^{20, 22)}とされており、図3の結果は、これと異なる。本報の実験における初期水分率は恒率乾燥期に相当するものの、減率乾燥期に変わる近傍にある。図3に見られた時間に対する直線的水分率の減少は、通常の恒率乾燥機構とは異なり、ガラス接触面から反対面へ向け布帛組織を通じて行なわれる吸水と拡散が定常的になり、放水と均衡した結果である、と考えるのが妥当であろう。なお、ガラス板上の水が試料の放水面まで移行する初期と、減率乾燥期に入った後期に、直線からのずれが認められた。

ともあれ、個々の試料についてみると、PET、木綿に比較してグラフトPETとSR-PETの乾燥速度が速く、短時間に水を放出した。これは、布帛組織内で行なわれる吸水、拡散の速さに対応しているものと考えられる。木綿は、表1と図2に示されたように吸水速度は速いのであるが、図3の放水速度は遅く、疎水性のPETに近いものであった。木綿の高い親水性と繊維形態の複雑さのため、水が繊維内や紡績糸間隙に保持され易く、放水側表面への移行が遅くなったもの、と解釈できる。このことは、長時間放水後にも、木綿の水分保持率が他に比べ明らかに高い値を維持していたことから裏づけられる。

このように、繊維およびその集合体である糸条の複雑さが、水の拡散や放水性に影響するようであるが、グラフトPET²³⁾とSR-PETの繊維形態は、未変性PETと同様に単純である。液状水の移動と蒸散を円滑に行な

うためには、繊維が水にぬれ易いこととともに、繊維形態が過度の保水をおこさない程度に単純であることが必要のように考えられる。

図3にデーターを示さなかったが、E/C混の放水速度は、木綿とPETの間であった。

3.3 吸、放湿性

繊維の吸、放湿速度すなわち水蒸気濃度変化速度は、微小時間における繊維の吸湿量と外界～繊維間の水蒸気濃度差に比例するというFickの法則に従うとされ²⁴⁾、研究報告も多い。

吸湿過程において a_e を飽和吸湿量、 a を吸湿開始後の時間 t における吸湿量、 k を吸湿速度定数とすると、

$$\log(a_e - a) = -kt + \log a_e \quad (1)$$

の関係がある^{19, 24)}。また放湿過程では d_e を平衡放湿量、 d を放湿開始後の時間 t における放湿量とし、 K を放湿速度定数とすると、

$$\log(d_e - d) = -Kt + \log d_e \quad (2)$$

の関係があり^{24, 25)}、吸湿量あるいは放湿量の対数が、時間 t と1次の関係にある。放湿過程については、(2)式による場合1つの直線関係で表わすことができない²⁵⁾とされている。これを単一数式モデルで表示しようとする中島らの試み²⁰⁾があるが、本報では(2)式によるデータ一整理を行なった。

AA, MAAをグラフト重合して吸湿性を付与したポリエステル繊維が、吸放湿の過程でどのような挙動をとるかを明らかにすることは、吸湿性合成繊維としての利用を考える上から重要なことである。そこで、20℃、65% RHの条件下で木綿に近い平衡吸湿率をもつ14.8%グラフトPET繊維編地と、これの約1/2の吸湿性を示しE/C混に近い平衡吸湿率をもつ9.2%グラフトPET繊維編地の吸、放湿速度を、木綿、E/C混および未改質PETと比較した。

図4に、絶乾試料を20℃、65% RHの雰囲気中に置いたときの吸湿時間と吸湿率の関係を、図5に、(1)式で示される $\log(a_e - a)$ と時間との関係を示す。また図6に、20℃、98% RHで調湿した試料を20℃、65% RHの雰囲気に移したときの、経時的な水分量の変化を示し、図7に、(2)式で与えられる $\log(d_e - d)$ と時間との関係を示す。上記の測定条件で得られる平衡吸湿率(a_e)と平衡放湿率(d_e)は、表2に示す。

図4の吸湿過程においては、各試料とも初期に急激に吸湿し、以後はしだいに緩慢になって平衡に近づく様子が示された。図5では、2つのグラフトPETが、それぞれ木綿、E/C混と類似の吸湿速度挙動をとることが示された。すなわち木綿、E/C混とも $\log(a_e - a)$ と時間 t との間に2段階の直線関係を示し、初期の約10

Fig. 4 Moisture absorption of dry cloth under 20°C, 65% RH
A: Cotton, B: 14.8% grafted PET,
C: 9.2% grafted PET, D: PET/Cotton,
E: PET

Fig. 6 Moisture desorption of cloth under 20°C, 65% RH after preconditioning under 20°C, 98% RH
A, B, C, D and E are the same as shown in Fig. 4.

Fig. 5 Relation between $(a_e - a)$ and time
 (a_e) is equilibrated moisture regain and
 (a) is moisture regain at time t .
A, B, C, D and E are the same as shown in Fig. 4.

Fig. 7 Relation between $(d_e - d)$ and time
 (d_e) is equilibrated desorped moisture and
 (d) is desorped moisture at time t .
A, B, C, D and E are the same as shown in Fig. 4.

分間における急激な吸湿のあと、穏やかな吸湿過程に入ったが、2つのグラフトPETも、これらと同じ吸湿速度の変化を示した。

これらの直線が折れ曲がる前後で、吸湿機構にどのような違いがあるか明らかではないが、前段階は糸および繊維表面への水分の吸着が中心となり、後段階では繊維内部への拡散と収着が中心になる、と解釈することがで

きる。本報の2段階吸湿は丹羽らの報告¹⁹⁾と異なるが、可塑剤を含む再生繊維素皮膜の水蒸気吸着のほか、いくつかの結晶性ならびに無定形高分子と蒸気との系でも、2段階吸着が報告されている²⁰⁾。

第1段階、第2段階それぞれの吸湿速度定数を k_1 , k_2 とし、図5から得た値を表2にまとめた。また k_1 , k_2 と 20°C, 65% RH における各試料の平衡吸湿率との

Table 2 Characteristic values of moisture absorption and desorption

No.	Material	Absorption 0 → 65% RH			Desorption 98 → 65% RH			
		a_e (%)	k_1 (1/min)	k_2 (1/min)	d_e (%)	k_1 (1/min)	k_2 (1/min)	k_3 (1/min)
1	PET	0.50	0.620	0.233	0.70	0.182	—	—
2	AA/MAA 9.2% grafted PET	3.35	0.082	0.019	3.75	0.053	0.012	—
3	AA/MAA 14.8% grafted PET	6.98	0.071	0.019	7.42	0.029	0.012	0.002
4	PET/Cotton	2.70	0.097	0.021	3.30	0.061	0.011	—
5	Cotton	7.75	0.065	0.016	7.98	0.025	0.012	0.002

Moisture absorption and desorption are represented by following equations, respectively.

$$\log(a_e - a) = -kt + \log a_e \quad (1)$$

$$\log(d_e - d) = -Kt + \log d_e \quad (2)$$

k and K are rate constant of absorption and desorption. Other notations are shown in Fig. 5 and 7.

Fig. 8 Relation between equilibrated moisture regain (a_e) and rate constant of moisture absorption (k_1, k_2)

関係を、図8に示した。すでに多くの繊維製品について知られているように¹⁹⁾、吸湿量の大きい繊維の方が k_1 、 k_2 とも低い値を示し、グラフトPETもこの関係から逸脱しないことが明らかになった。

図6に、放湿過程でも初期に放湿量が大きく、しだいに平衡に近づく様子が示された。吸湿量の大きい試料ほど放湿量も大きい、平衡に達する時間は長くなる。図7の $\log(d_e - d)$ と時間 t との関係でみると、放湿量の小さいPETは1本の直線として表わされ、(2)式との適合性を示した。他の放湿量の大きい試料では、木綿とグラフト率14.8%のPETが3段階に、E/C混とグラフト率9.2%のPETが2段階に折れ曲がった直線が得られた。

同様の放湿挙動は、すでに多数報告されている。丹羽ら²⁵⁾は、放湿過程の第1段階は、試料布帛表面に保持されている水分および試料間隙に含まれる静止空気が急速

に拡散して放湿する段階で、試料布帛面の蒸発が主要素として働く段階であること、第2段階以降は内部拡散が主に働いており、第2段階では編織糸内部での拡散による放湿過程、第3段階では繊維内部での拡散が主体の放湿過程になるのではないかと、考察している。本報の結果も、同じ機構で説明できる。

第7図から得られた、第1段階から第3段階までの放湿速度定数を K_1, K_2, K_3 として表2にまとめた。20℃、98% RH から65% RH へ移したときの各試料の平衡放湿率と K_1, K_2 との関係を、図9に示す。第1段階の放湿速度定数は、放湿量の大きい繊維ほど低い値となり、吸湿速度定数のときと同様の関係を示した。つまり、放湿量の大きいものほど、放湿速度としては遅くなることが明示された。しかし、 K_2 については放湿率との間に明確な相関を見出せなかった。

以上の結果から、吸湿と同様、放湿過程においてもグ

Fig. 9 Relation between equilibrated desorped moisture (d_e) and rate constant of moisture desorption (K_1, K_2)

ラフト PET が木綿や E/C 混繊維と同じ挙動をとることが、明らかになった。

すでに述べたように、AA, MAA をグラフト重合した PET 繊維は、親水性部と疎水性部とからなる構造であることが想定されている。しかし、このような繊維内の特殊構造にもかかわらず、グラフト PET 繊維の吸、放湿挙動は、木綿のような既存繊維と変わらないことが明らかになった。

4. 結 語

AA, MAA をグラフト重合し Na 塩化して親水化した PET 繊維編地の、経時的な水分移動特性を評価した。その結果、グラフト PET の吸水、放水性は、繊維表面のみを親水性化合物で被覆した SR-PET と良く似た挙動を示し、荷重下での吸水量は木綿より多く、吸水拡散による放水性は木綿より速いことが示された。

グラフト PET は、親水性高分子が疎水性非晶領域にモザイク調に分布した構造をとると想定されるが、その吸湿および放湿の経時的変化は特異なものではなく、天然の木綿と同じパターンになることも明らかになった。

文 献

- 1) J. H. Andreen, J. W. Gibson, O. C. Wetmore; *Text. Res. J.*, **23**, 11 (1953)
- 2) J. L. Spencer-Smith; *Text. Res. J.*, **36**, 855 (1966)
- 3) 平山順之; 織学誌, **19**, 582, 769 (1963)
- 4) 丹羽雅子, 内野政子, 森下文子; 織消誌, **8**, 249 (1967)
- 5) 弓削 治; 織消誌, **15**, 261 (1974)
- 6) 諸岡晴美, 丹羽雅子; 家学誌, **30**, 320 (1979)
- 7) H. N. Yoon, A. Buckley; *Text. Res. J.*, **54**, 289 (1984)
- 8) R. N. DeMartino; *Text. Res. J.*, **54**, 516 (1984)
- 9) 原田隆司, 土田和義, 内山 生; 織機誌, **35**, P-203 (1982)
- 10) 原田隆司, 土田和義; 織機誌, **36**, P-586 (1983)
- 11) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀; 織学誌, **35**, T-28 (1979); 嶋野泰尚, 岡田紀夫, 桜田一郎; 日本原子力研究所大阪研究所における放射線化学の基礎研究, JAERI, **5027**, 42 (1971) など
- 12) 大口正勝, 安村友秀; 織学誌, **37**, T-357 (1981)
- 13) 大口正勝; 織学誌, **40**, T-147 (1984)
- 14) 滝沢 章; 高分子学会編「高分子と水分」, 幸書房, p. 219 (1972)
- 15) 山田都一; 「被服材料学」廣川書店, p. 13 (1970)
- 16) 大口正勝; 織学誌, **37**, P-252 (1981)
- 17) P. Larose; *Am. Dyestuff Rept.*, **1942**, (5), 105; J. H. Kettering; *ibid.*, **1948**, (2), 73; E. M. Buras, Jr., C. F. Goldthwait, R. M. Kraemer; *Text. Res. J.*, **20**, 239 (1950)
- 18) 日本繊維製品消費科学会; 第 10 回消費性能試験法講習会テキスト, p. 36 (1983)
- 19) 丹羽雅子, 野坂靖子; 織消誌, **5**, 73 (1964)
- 20) 中島利誠, 進藤 緑; 織学誌, **37**, T-347 (1981)
- 21) J. M. Preston, J. C. Chen; *J. Soc. Dyers Col.*, **62**, 361 (1946)
- 22) L. Fourt, A. M. Sookne, D. Fishman, M. Harris; *Text. Res. J.*, **21**, 26 (1951)
- 23) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀; 織学誌, **36**, T-435 (1980)
- 24) 諸岡晴美, 丹羽雅子; 家学誌, **30**, 328 (1979)
- 25) 丹羽雅子, 野坂靖子; 織消誌, **5**, 247 (1964)
- 26) 小野木重治, 浅井治海; 織学誌, **17**, 1185 (1961); 岸本 昭; 高分子学会編「高分子と水分」, p. 74, 幸書房 (1972)