羊毛の構造と湿潤熱*

近 土 隆**

資 料

1. はじめに

平地を走っている新幹線の列車は乗っている人にはわからないが、それ自体運動のエネルギーを保有している。速度をゆるめたり停車する場合は差分に相当するエネルギーをなんらかの形（熱、音その他）で放出しなければ辻褄^{つじつま}が合わない。エネルギーは保存されているのである。極微の世界でもそうである、はげしく動き回っている水蒸気が凝縮して水になったりさらに動きがぶくになって氷に変わったり、固、液、気3態にわたって相変化するたびに熱の放出吸収を繰返している。ただしこの場合は分子同志の相互作用（ポテンシャルエネルギー）も大きく変わるので更に複雑な要素が加わる。

水浸しになった原毛倉庫が、中に入れられないほどの熱気に包まれたという話をよく耳にする。これは羊毛の湿潤熱（Heat of wetting）といわれるもので、別に羊毛が発酵したり、化学変化を受けての発熱ではない。羊毛中に存在する種々な官能基に水分子が強固に固定された結果として放出されるいわゆる吸着熱（Heat of sorption）の積算されたものである。

吸着熱の熱力学的取扱いは、1924年 Shorter¹⁾によって始められ、以来多くの人々によって、羊毛の吸湿、吸水による発熱が研究された。

2. 吸着熱の熱力学的取扱い

繊維が水分（時には水蒸気）を吸着するときの発熱を熱力学的に取扱うために、微分吸着熱（Differential heat of sorption）と積分吸着熱（Integral heat of sorption）なる量を定義する。

2.1 微分吸着熱

リゲンが% r の状態にある無限大量の繊維によっ

て1gの水（または水蒸気）が吸着される際に発生する熱量を微分吸着熱 Q_i (Q_v) とする。

2.2 積分吸着熱

リゲインが r の状態にある繊維が完全に水にひたされたときに発生する熱量を cal/g 絶乾試料として表わした量を積分吸着熱または湿潤熱 W_r とする。

図1は、リゲインと湿潤熱との関係を示すもので

A：断熱材，B：マホービン，C：熱電対，D：攪拌機，
E：水（20℃，200℃），F：ピン，G：ウール試料（水分調節した）

図1 積分吸着熱とリゲインとの関係²⁾

あるが、この曲線から微分吸着熱と積分吸着熱との関係が容易に理解される。

試料（1g）中の水分量が $\frac{dr}{100}$ 増大するごとに $Q_i \times \frac{dr}{100}$ の発熱があるので、リゲイン r から飽和 r_s に至るまでの湿潤熱（Heat of wetting，全発熱量）は次式で示される。

$$W = \int_r^{r_s} \frac{Q_i \cdot dr}{100} \dots\dots\dots (1)$$

* Heat of Wetting and Related Structure of Wool Fiber.

** T. Kondo, 元岐阜大学教授

また

W は r に関して減少関数であるので、

$$Q_I = -100 \frac{dW}{dr} \dots\dots\dots(2)$$

となる。

$$W' = W_0 - W_r \text{ は}$$

絶乾状態からリゲイン r まで水分量が増えた場合に発生する熱量であり、積分吸着熱という定義にふさわしい量となる。

リゲインを高めるために水蒸気が関与している場合の微分吸着熱は Q_v で示され Q_I との間には

$$Q_v = Q_I + L \dots\dots\dots(3)$$

の関係がある。ただし L はその温度における水蒸気の凝縮熱である。593 cal $\cdot$ g $^{-1}$ ($t=5^\circ\text{C}$), 584 cal $\cdot$ g $^{-1}$ ($t=20^\circ\text{C}$), 539 cal $\cdot$ g $^{-1}$ ($t=100^\circ\text{C}$)

熱力学的にも重要な意味を持つ Q の値は W を実測することによって算出されるが一方、種々な温度で吸着等温線を描くことによって得られる。

水の比容は水蒸気のそれに比べて著しく小さく、無視することができる。したがって、凝縮熱に関するクラジウスクラペイロンの式は

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L}{TV_s} \dots\dots\dots(4)$$

となる。

ここで、 p_s = 水の飽和蒸気圧

T = 絶対温度

V_s = 飽和蒸気圧下での水蒸気の比容

水蒸気が繊維の内部で凝縮してある一定のリゲイン r を与えるような場合に(4)式を適用してみることにする。このときの関係式は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_r = \frac{Q_v}{TV} \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 p = リゲイン r での蒸気圧

V = この蒸気圧下での水蒸気の比容

また相対湿度 $H = \frac{p}{p_s} \times 100\%$ であるから

$$\ln H = \ln p - \ln p_s + \ln 100 \dots\dots\dots(6)$$

リゲイン一定のもとで、(6)式の温度に対する偏微分をとると

$$\left(\frac{\partial \ln H}{\partial T}\right)_r = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_r = \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \dots\dots\dots(7)$$

$$(4), (5) \text{式から} \quad = \frac{Q_v}{pTV} - \frac{L}{p_s TV_s}$$

理相気体として考えるとき $pV = p_s V_s = RT$ であるから

$$\left(\frac{\partial \ln H}{\partial T}\right)_r = \frac{1}{RT^2} (Q_v - L_T) = \frac{Q_I}{RT^2} \dots\dots(8)$$

$$Q_I = RT^2 \left(\frac{\partial \ln H}{\partial T}\right)_r = -R \left(\frac{\partial \ln H}{\partial (1/T)}\right)_r \dots\dots(9)$$

すなわち微分吸着熱は測定温度を変化させた場合 r 一定のもとで $\ln H$ 曲線の $1/T$ に対する勾配として表わされることがわかる。実際は温度を可能な範囲で変化させ吸着等温線を描き、 r 一定の直線を引きその線に沿って数値解析を行うことになる。

3. 湿潤熱の測定法

吸着等温線から吸着熱を算出する法は温度変化に限度があるために高い精度を期待することはできない。したがって多くの研究者は、湿潤熱を実測することによって、吸着熱についてのデータを得ることにつとめた。

図2に測定装置の概略を示す。

図2 湿潤熱測定用カロリメータ³⁾

発生した熱をできるだけ逃がさないようにし、また装置定数(装置そのものが奪う熱)を求めるためのブランク試験を重ねた上で内容物(水)の温度上昇だけから総熱量を推定するように工夫している。

得られた測定結果のうちゼロ リゲインからの湿潤熱を表1に示す。

図3には種々なリゲインからの湿潤熱(いわゆる積分吸着熱)を示す。羊毛とレーヨンが特に高い値を示している。

図4は図3をもとにして微分吸着熱を算出してリゲインに対してプロットしたものである。

図4に、羊毛の吸着熱の特異性が明確に示されており、同じ量の水が吸着されていても他の繊維に比べていかに強固に結合されているかがうかがわれ

表1 ゼロ リゲインからの湿潤熱²⁾(cal/g)

綿(1)	11.0
ビスコース レーヨン(2)	25.2
テナスコ(1)	22.9
Lilienfeld レーヨン(2)	20.8
アセテート(2)	8.2
羊毛(3)	26.9
アーディル(蛋白系繊維)(3)	26.4
絹(4)	16.5
ナイロン(3)	7.3
テリレン(2.2d)(3)	1.2
オーロン(3)	1.7
マーセライズ綿(1)	17.5
フォルティザン(1)	18.2
ラミー(5)	11.1
フラックス(2)	13

図3 積分吸着熱とリゲインとの関係⁴⁾ 図4 微分吸着熱 Q_d とリゲイン⁴⁾

る。

羊毛製品(1 kg)を身につけて、18℃、45%RHの室内から5℃、95%RHの室外に出た場合にリゲインは13%から30%に増加する。このときの発熱量は(3)式を用いて計算されるが Q_d の値はリゲイン15%を超えると急激に低下するので、これを無視すると Q_d は水蒸気の凝縮熱(L)のみによると考えられる。総発熱量を試算すると10万 cal に及ぶ、この値は人体がエネルギー代謝として作り出す熱量の実に1 hr分に相当するものである。

羊毛が防寒用被服材料として(時には防暑用)特に適しているゆえんである。

4. 羊毛の吸湿性と構造

羊毛中には多種類の親水性基が互いに牽制しながら、共存している。例えばアミノ基とカルボキシル基はそれぞれ独立に水分子と結合する能力を保有しているが、両者の間で塩を形成して($W-NH_3^+ \cdots ^-OOC-W$)いる。これは激しすぎる羊毛の吸湿性を適当に調節する働きをしている。水酸基同志の間でも、水素結合に基づいて同じように吸湿を牽制しているものと考えられる。これらについては、側鎖長の幅広い分布によって極めてバラエティに富んだものとして影響し合っている。これらの問題は、脱アミノ試料、エステル化試料について吸湿性を詳細に測定することによって明らかにされるであろうが、未だ充分なデータは得られていない。ウール吸湿のメカニズムを明らかにすることは実用度の高い吸湿性高分子を合成するためにも大いに参考になることは疑いないところである。吸湿に関係あるウールの構造については、宮本氏⁵⁾の最近の解説があるので参照されたい。

文 献

- 1) O. Shorter; J. Text. Inst., **15**, T358 (1924)
- 2) W. E. Morton and J. W. Hearle; Phys. Prop. Textile Fibres, p. 174 (1962)
- 3) 黒川英二; 山形大学工学部研究科修士論文 (1972)
- 4) N. F. H. Bright, T. Carson and G. M. Duff; J. Text. Inst., **44**, T587 (1953)
- 5) 宮本武明; 染色工業, **32**, 11号, p. 3 (1984)