

羊毛におけるガラス転移

Glass Transition of Wool

ゴトバツ スザナ・仲西 正

Suzana GOTOVAC and Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

布に用いられる繊維としての羊毛の最も重要な性質の一つは弾性である。羊毛の弾性は含水率とともに増加する。よって、冷水に浸し、ひずみ率60-70%で引張ると、繊維を元の長さに戻すことができる。特に、熱と水分と引張りを同時に受けると、繊維の弾性は増加する。しかしながら、熱と水分の影響がある期間続くと、引張った構造は固定される。この現象は羊毛のセットに用いられている。引張りを受けた羊毛のセットは、加熱した後に冷却するか、あるいは蒸気にあてて高温水で湿らした後に室温で乾燥させることにより行われる¹⁾。時によっては、羊毛の服にしわが残るなど不適当なセットが生じることもある。これらのセット効果はガラス転移を用いて説明される。

2. 羊毛のガラス転移と水分率

羊毛のガラス転移温度は粘弾性に関するパラメータであり、そして羊毛の粘弾性は、例えば、エージングや熱処理などの現象に関係する²⁾。羊毛繊維の力学的な性質は、水が浸入できない結晶相が乾燥繊維体積の25-30%程度無定形マトリックス相に埋めこまれているという2相複合体として、一般にモデル化される。無定形高分子のガラス転移は、高分子鎖の広範な協同的セグメント運動の結果として起きる³⁾。他の無定形高分子にも見られるガラス転移の水分率依存は、羊毛のマトリックス相にも見られる⁴⁾。羊毛に吸収された水の量は、含水率あるいは水分率で表す。含水率は水と水を含んだ羊毛の重量の比であり、水分率は水と乾燥した羊毛の重量の比である。相対湿度65%の時、羊毛繊維の水分率は15%に達し、一方、飽和水分率は35%である(図1)。

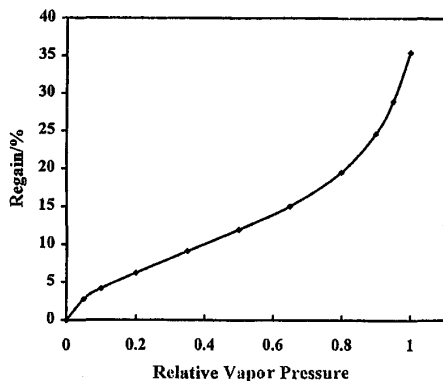


Fig.1 Experimental absorption isotherm of water and wool at 20°C

水は可塑剤として働くので、水を吸収するとガラス

転移温度は、乾燥繊維に対する167°Cから湿潤繊維に対する-15°Cまで低下する。羊毛についてはガラス転移温度の低下は水の重量分率の関数として次のFox式⁵⁾でうまく表すことができる：

$$1/T_{gm} = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

ここで、 T_{gm} は混合物の、 T_{g1} 、 T_{g2} は、それぞれ、純水と乾燥羊毛のガラス転移温度であり、 w_1 、 w_2 は、それぞれ、水と乾燥羊毛の重量分率である。羊毛におけるガラス転移は比較的広い温度範囲で起きるので T_{g1} と T_{g2} は示差熱分析(DSC)を用いて測定されたガラス化の開始温度として決定する。

3. 羊毛のガラス転移温度：DSCによる測定

室温以下で操作するためにDSCには冷却器とグローブ・ボックスが用いられる。適当なスキャン速度でインジウムやシクロヘキサンなどの溶融開始温度を測定し、装置を検量し、インジウムの溶融エンタルピーを用いて熱流量を検量する。羊毛のサンプルは、温度と相対湿度を調節した室に置いて必要な水分率に調整する。揮発性物質がなくなるように、250°C2時間加熱したパイTONのOーリングを用いてチャンバーを密閉し、昇温中においてもサンプルが一定の水分率を保てるようにした。しかしながらこのような注意をして測定を行っても、サンプルのエージングや熱履歴の効果が T_g の測定の障害になることがある。無定形あるいは半結晶の物質をガラス転移温度以下に置くと、自由体積の緩和の当然な結果としてエージング生じる。エージングはガラス転移温度以上では起こらない³⁾。エージングによって、エントロピーとエンタルピーは低下し、DSC曲線上では一つの連続した吸熱ピークとして観察される(図2)。それゆえに、エージングし

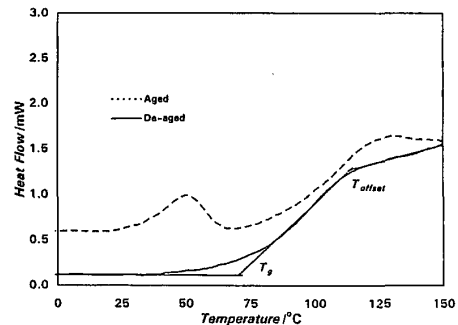


Fig.2 Typical DSC traces of wool showing the effect of aging

た羊毛サンプルでは、このピークによって、正確なガラス転移温度の測定は困難である。正確なガラス転移

温度を求めるためにはサンプルのエージングや熱履歴を除去しなければならない。除去した後では吸熱ピークはなくなり、ガラス転移温度はDSC曲線上で明確になる。しかしながら、羊毛を T_g より高い温度まで加熱すると、結晶部分が不可逆に融解する可能性がある。この融解温度も含水率の影響を受けるが、 T_g に対する影響とは異なる。融解するまで加熱し、ガラス化開始温度として測定した羊毛の T_g は融解していない羊毛の T_g よりわずかに低い(図3)。

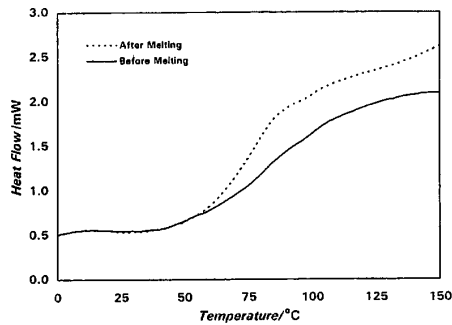


Fig.3 DSC traces of the glass transition of wool before and after melting

しかし一方、融解終了温度はかなり低くなり、結果として転移が起こる温度範囲がせまくなる。結晶部分の存在でセグメント運動が減り、緩和時間が長くなることがわかる。融解の前後で起こるガラス転移温度での熱容量変化⁴⁾を用いて、結晶量を見積もることができるかもしれない。残念ながら、融解点で同時に物理的あるいは化学的な過程、例えば、熱分解や水の再分配や結晶の大きさと完全さの違いによる異なる融解点などが生じることもあるので、それらに対する検討も必要である。今までの様々な研究の結果から羊毛結晶化度は25-30%と見積もられている。これらを考慮するとFox式は以下のように書きかえられる：

$$1/T_g = m_2(1/T_{g2} - 1/T_{g1}) + 1/T_{g1}$$

ここで、水の重量分率 $m_2 = r/(r+0.7)$, r は羊毛の水分率である。この式の場合には羊毛の重量分率を水が浸入できる無定形部分の分率に置き換えている。マトリックス以外、例えば、細胞膜のコンプレックスや鱗片などの無定形組織⁵⁾の成分は少量であり、マトリックスと同時にふるまうと仮定される。 T_g の逆数を水の重量分率に対してプロットすると、わずかに曲がった直線が得られ、この線から純粋成分の T_g を見積もることができる。このようにして得られた乾燥羊毛の T_g は167°Cであり、水の T_g は-132°Cである³⁾。しかしながら、羊毛のガラス転移温度と含水率の関係のほうが水の T_g より重要であろう。この関係を用いて羊毛の衣類に起こる不適当なセットが説明される。このことは図5より明らかである。水分率が2%である時 T_g は体温の35°Cに近づく。その条件のもとで布にしわをつけると回復することができなくなる³⁾。

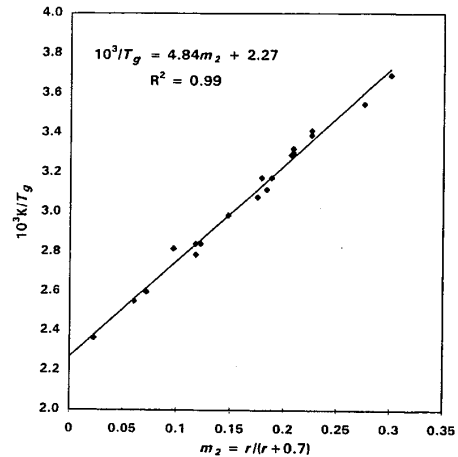


Fig.4 Fit of the Fox equation to the glass transition temperature of wool

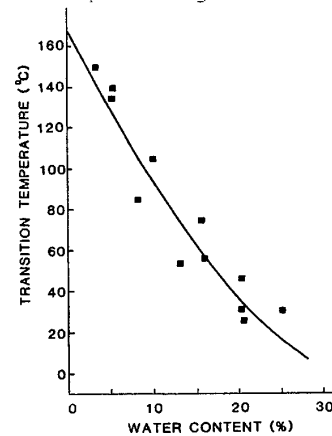


Fig.5 The variation of the transition temperature in wool with water content

4. 結論

ガラス転移の現象と羊毛の含水率との関係を理解することはとても重要である。このことを理解することにより染色や仕上げなどの加工中で、熱と水分の影響を受けた羊毛に起こる、不適当なセットを回避することができる。また、セットは引張りやすい羊毛を T_g 以上に加熱してから室温に冷やす工程により、羊毛のセットに用いられる。通常、その効果は産業や家事で⁷⁾服の蒸気プレスに用いたりしている。また、あらかじめエージングと熱履歴を除去をした羊毛の T_g をDSCで測定することは、ガラス転移による熱容量の変化を用いて結晶化度を評価するのに非常に有効である。

文献

- 1) Pierlot, P.A., Water in Wool, Textile Res. J., 69,97-103(1999).
- 2) Kure, J.M., Pierlot, P.A., Russel, M.I., The Glass Transition of Wool: An Improved Determination Using DSC, Textile Res. J., 67, 18-22 (1997).
- 3) Phillips, G.D., Detecting a Glass Transition in Wool by Differential Scanning Calorimetry, Textile Res. J., 55, 171-174 (1985).
- 4) Sakabe, H., states of Water sorbed on Wool as Studied by Differential Scanning Calorimetry, Textile Res. J., 57,67-71(1987).
- 5) Wortmann, F.J., Rigby, B.J., Phillips, D.G., Glass Transition of Wool as a Function of Regain, Textile Res. J., 54, 6-8(1984).
- 6) Feughelman, M., A Note on the Water-Impenetrable Component of α -Keratin Fibers, Textile Res. J., 59, 739-742(1989).
- 7) Djokich, D., "Hemijaska Dorada Tekstilnog Materijala", TMF, Beograd, 1986.