

天然繊維の機能変換による スポーツ用衣料素材の開発

京 都 大 学 宮 本 武 明
(共同研究者) 同 辻 井 敬 亘
武庫川女子大学 小野木 禎 彦
同 水 谷 千代美
京都工芸繊維大学 坂 部 寛

Development of New Clothing Materials for Sports by Chemical Modification of Natural Fibers

by

Takeaki Miyamoto, Yoshinobu Tsujii
Institute for Chemical Research, Kyoto University

Yoshihiko Onogi, Chiyomi Mizutani
Mukogawa Women's University

Hiroshi Sakabe
Kyoto Institute Technology

ABSTRACT

An attempt was made to render wool fibers shrinkproof without causing any damage on the hydrophobic nature of scale surface. To this end, wool fibers were treated with a water-soluble multi-functional epoxide, i. e., glycerol polyglycidyl ether (GPE) in concentrated salt solutions, where the prominence of scale edges is depressed. The role of GPE is not to chemically modify the fiber surface but to crosslink the cuticular cells to prevent their edges from prominence in aqueous media. It was found that excellent shrink resistance can be imparted to wool by applying GPE in

saturated NaCl solution, in the presence of a reductive agent such as $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, while the hydrophobic nature of the surface remains unchanged.

Further attempt was made to prepare cotton fibers which have a higher water absorbability without any changes in other textile properties, especially in handling characteristics of cotton. It was found that such cotton fibers can be successfully prepared by selectively modifying the inner part of the fibers with monochloroacetic acid and 2, 3-epoxypropanol. The results also indicated that (1) the optimal degree of substitution (DS) for the present purpose is approximately 0.01 for carboxymethylation and 0.1 ~ 0.2 for dihydroxypropylation, respectively, showing that carboxymethylation is more effective than dihydroxypropylation and (2) the cotton fibers thus obtained absorb about 50 ~ 60% as much water as the untreated fibers.

要 旨

本研究の内容は二様である。一つは、羊毛繊維の有するはっ水性と吸水性という相反する性質を損なうことなく、防縮性を賦与することを試みた。もう一つは、綿繊維独特の自然の風合いや繊維性能を損なうことなく、位置選択的に内部を親水化し、より吸湿性に富むスポーツ用衣料素材への機能変換を試みた。

前者に関しては、クチクル細胞間に存在する親水性の細胞膜複合体 (CMC) を、多官能エポキシ化合物、Glycerol Polyglycidyl Ether (GPE) を用いて架橋・固定化することを試みた結果、共触媒として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 Na_2SO_3 などの還元剤を用い、濃厚食塩水中で上記の反応を行うと、羊毛繊維の有するはっ水性と吸水性を損なうことなく、防縮性を賦与することが可能なことを見出した。

後者に関しては、イオン性のモノクロロ酢酸と非イオン性の 2, 3-エポキシプロパノールを用いてその可能性を検討した結果、いずれの場合

も、綿繊維の位置選択的内部親水化は可能で、カルボキシメチル化の場合は置換度 (DS) が約 0.1、ジヒドロキシプロピル化の場合は $\text{DS} = 0.1 \sim 0.2$ で、未処理綿に比べて含水率が 50 ~ 60% 高い綿繊維が得られることを見出した。しかし、イオン性のカルボキシメチル基の単位当りの吸水化能は、非イオン性のジヒドロキシプロピル基に比べて約 10 倍程度優れており、本研究目的には、カルボキシメチル化の方がより適していることが判明した。

緒 言

羊毛繊維のフェルト化はクチクルと呼ばれる表皮細胞がウロコ状の形態をとっていること、すなわち、摩擦係数が繊維の方向によって非常に異なることに起因する。このフェルト性を改良する試み (防縮加工) は古くから数多く行われ、すでに二、三の方法が実用化されているが¹⁻⁷⁾、いずれもはっ水性という羊毛繊維の有するもう一つの特性を犠牲にした方法であり、満足すべき方法とは言

い難い。本研究の第一の目的は羊毛繊維の有するはっ水性と吸水性という相反する性質を損なうことなく、防縮性を賦与する方法を開発して、有用なスポーツ用衣料素材を創成することにある。

本研究の第二の目的は、天然繊維、特に綿繊維独特の自然の風合いや繊維性能を損なうことなく、位置選択的に内部を親水化し、より吸湿性に富む新規なスポーツ用衣料素材を開発することにある。すなわち、従来行われてきたような繊維表面の化学修飾による親水化とは異なり^{8,9)}、綿繊維の内部のみを軽度に親水化し、スポーツ用下着などに適した繊維素材に機能変換することを目的としている。

本年は、羊毛繊維に対し、クチクル細胞間に存在する親水性の細胞膜複合体 (Cell membrane complex, CMC) を多官能エポキシ化合物を用いて固定化する (架橋する) ことにより防縮性を賦与することを試みた結果、並びに綿繊維に対し、非イオン性の 2, 3-エポキシプロパノール (グリシドール) とイオン性のモノクロ酢酸を用いて位置選択的内部親水化の可能性と吸湿特性の変化に及ぼす導入基の効果を比較検討した基礎的研究結果を報告する。

1. 羊毛繊維のはっ水性防縮加工

羊毛繊維の防縮加工に関する研究はその重要性から、多くの研究が行われ、いくつかの方法がすでに実用化されている。これら既応の防縮賦与原理は 2 種類に大別され、一つはクチクルを物理的あるいは化学的方法によって軟化もしくは完全に除去する方法であり^{3,4,6)}、もう一つはクチクル表面をポリマーで被覆して摩擦係数異方性を減少させる方法である^{2,6,10,11)}。前者に関しては、低温プラズマ処理などによりクチクル先端を軟化する方法や酸化あるいは酸素処理によりクチクル層全体を除去する方法が、後者に関しては、カチオン性ポリマーを用いる Hercosett 加工法などが開発さ

れている^{2,10,11)}。しかしながら、はじめにも述べたように、いずれの方法も、クチクルの最表皮層に存在するはっ水性のエピクチクルの特性を犠牲にした方法である。

本研究では、これらの方法とはまったく異なり、羊毛繊維を水あるいはアルカリ水溶液に浸漬するとクチクルが立ち上がり、フェルト化現象は促進されるが、濃厚塩水溶液中ではクチクルの立ち上がりが抑制されることに着目し¹²⁾、このような条件下でクチクル細胞間を架橋し、フェルト化を防止することを試みた。これには羊毛繊維の吸湿性に重要な役割を果たしている CMC の親水性を損なわないように¹⁾、架橋剤として親水性の多官能エポキシ化合物を用いて架橋化処理を行った。

1.1 防縮加工処理実験

オーストラリア産 Shropshire 羊毛 (32.9 μ m) を試料として用いた。親水性多官能性エポキシ化合物 Glycerol Polyglycidyl Ether (GPE) は長瀬産業(株)製デナコール EX 313 を使用した。GPE 処理は、スライバー状羊毛を液比 1 : 30、触媒および媒体の種類を変えて 85°C で 30 分間行った。処理羊毛の反応度および防縮性は、それぞれ、重量増加法およびアーヘンフェルトボール試験法¹³⁾により評価した。

1.2 結果

まず、羊毛と GPE の反応に及ぼす NaCl 添加の効果を調べるために純水および飽和食塩水中で反応を行った。5% (w/v) GPE 水溶液を用いて行った実験結果を表 1 に示す。実験 C は 5% の GPE を含む飽和食塩水に 60 分浸漬後、十分水洗し、改めて 5% の GPE を含む純水中で反応を行った結果である。これらの結果から明らかのように、NaCl は反応触媒としての作用もするが^{14,15)}、触媒無添加の飽和食塩水のみでは防縮性の賦与という観点からは期待されたような効果は得られなかった。これは架橋反応が十分でないこ

表1 Effect of NaCl on the Extent of Reaction of GPE and Felt Ball Density of Wool Fibers

Sample Code	Medium	Add-on (%)	Felt Ball Density ^{a)} (60 min-shaking)
Untreated	—	0	1.0
A	Water	4.5	1.25
B ^{b)}	Water	9.0	1.15
C	Sat. aq. NaCl	10.1	1.10

a) Relative value with respect to untreated fibers taken as 1.0 (UT=0.1268 g/cm³)

b) Immersed in saturated aq. NaCl solution containing GPE, and then rinsed with water before reaction

表2 Effect of Cocatalyst on Add-on (%) of GPE and Felt Ball Density of Wool Fibers

Sample Code	Cocatalyst ^{a)}	Medium	Add-on (%)	Felt Ball Density ^{b)} (60 min-shaking)
Untreated	—	—	0	1.0
C	—	Sat. NaCl	10.1	1.10
D	Na ₂ S ₂ O ₅	Sat. NaCl	12.1	0.36
E	Na ₂ SO ₃	Sat. NaCl	23.3	0.71
F	Na ₂ S ₂ O ₅	Water	9.3	1.22

a) Concentration ; 0.15 mol/l

b) Relative value with respect to untreated fibers taken as 1.0 (UT=0.1268 g/cm³)

とに起因すると考え、以下の実験を行った。

Epoxides と羊毛との反応には共触媒の添加が有効であることが知られている^{14,15)}。

そこで、共触媒として、Na₂S₂O₅ および Na₂SO₃ を選び、類似の実験を行った結果、表2に示すごとく、良好な結果が得られた。これは0.15 mol/l の共触媒を添加した時の結果であるが、add-on%は増加し、特に Na₂S₂O₅ の場合は60分振とう後のアーヘンフェルトボール密度が未処理に比べて0.36と非常に小さく、良好な防縮性が賦与されることが判明した。Na₂S₂O₅ は還元剤であり、羊毛中に存在するシスチン結合を一部還元し、効果的な防縮性が賦与されたものと考え

られる。表2で注目すべきもう一点は、反応を純水で行った時と飽和食塩水中で行った時とはadd-on%にはそれほど差異は認められないが、防縮性は非常に異なるということである。

問題は処理羊毛のはっ水性と繊維表面へのGPEの付着あるいは反応であるが、GPE処理によってもはっ水性はそれほど損なわれていないことが図1に示すはっ水性テスト結果により判明した。500 ml のピーカーを用い、1gの試料を水面より3cmの高さより落下させ、1分後に撮った写真である。GPE処理羊毛は比較試料としたCI/Hercosett防縮加工羊毛に比べてはっ水性が高く、未処理羊毛とほぼ同じ程度のはっ水性を保持

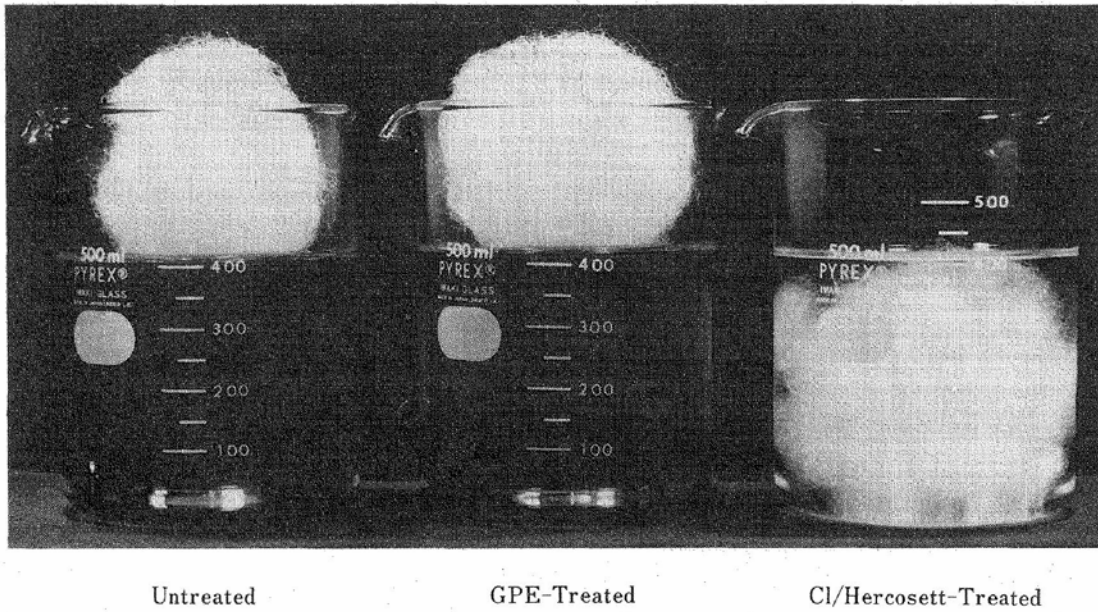


図1 Photograph showing water repellency test of various treated wool fibers

していることがわかる。また、SEM 観察により羊毛繊維表面への GPE の反応や付着はほとんど起こっていないことも確認された。

また、詳細は省略するが、タンパク質加水分解酵素である Pronase を用いた非ケラチンタンパク質の可溶化実験を行った結果¹⁾、GPE による架橋は CMC の非ケラチンタンパク質部分で効果的に起こっていること並びに繊維の力学的強度もほとんど低下していないことが確認された。

以上の結果はいずれもスライバーの状態で行ったものであるが、羊毛のはっ水特性を損なうことなく防縮する方法として本法の有効性を確認することができた。今後は編物の状態で行うなど、実用化に必要な基礎データを集積していく予定である。

2. 綿繊維の機能変換

前記したように、本研究では非イオン性の多価アルコール基とイオン性のカルボキシメチル基を繊維の内部に導入し、すなわち、綿繊維の内腔(ルーメン)を親水化し、吸湿性に富む綿繊維への

機能変換を試みた。

2.1 親水化処理実験

綿繊維として、アメリカ綿スライバー (1.9 d×23 mm) を用いた。

多価アルコール化処理は 50% の 2, 3-エポキシプロパノール (グリシドール) を含むアセトンに試料 (5 g) を浸漬した後、アセトンで十分洗浄し、反応はアセトン 300 ml に 2% NaOH 水溶液 20 ml を加えた溶液中、50°C で 1 時間行った。上記の反応操作を繰り返すことにより反応度の異なる種々の試料を調製した。

カルボキシメチル化処理は 33% のモノクロロ酢酸を含むアセトンに試料 (5 g) を浸漬した後、アセトンで十分洗浄し、反応はアセトンに 20% の NaOH 水溶液を加えて所定の NaOH 濃度 (0.15 ~ 0.70 w/v%) に調製した溶液中、50°C で 1 時間行った。反応度の異なる試料は NaOH 濃度を変化させることにより調製した。

2.2 Characterization

グリシドール処理試料の置換度 (DS) は手塚らの方法¹⁶⁾に準じて、試料を完全アセチル化した後、

Varian 社製 VXR-200 型 NMR を用い、DMSO-d₆ 溶媒中、80°C で測定した ¹H-NMR スペクトルにおけるグルコース環内プロトンとメトキシプロトン (COCH₃) の強度比より算出した。

カルボキシメチル化度の定量は滴定により行った。0.1 N HCl にて、酸型とした後、絶乾し、NaOH に一晚浸漬し、pH 電極を用い 0.01 N HCl で逆滴定することにより算出した。

X 線回折は、微粉末化した試料を、直径厚さ 1 mm の円盤状に加圧成型し、理学電気機製 RINT-1500 自動記録式 X 線回折装置を用い、X 線出力 40 kV、100 mA で CuKα 線にて赤道方向に 2θ; 5~50° の範囲で走査させ測定した。

荷重-伸長率曲線の測定は、20°C、65% RH で調湿した試料を用い、島津製作所製 1S-500 型低速伸長型引張り試験機を用い、把握長引張り速度 10 mm/分で行った。

走査型電顕観察は既報¹⁷⁾の通りである。

2.3 示差走査熱量 (DSC) 測定

DSC 測定は、冷却セルを取り付けた理学電気機製 DTC-100 を用いて行った。アルミニウムパンは、アルミニウム表面と水との相互作用を無くすために 100°C で熱水処理した。試料は繊維の配

向効果を除去するため、細粉末化した後、2週間 20°C で真空乾燥した。揮発性試料用密閉アルミパン約 4 mg の試料を量り込み、マイクロシリンジで既知量の水を加え密封した。水分率は次式により求めた。

$$\text{水分率 (\%)} = \frac{\text{吸着水分重量}}{\text{絶乾試料重量}} \times 100$$

試料パンは同じ熱履歴を持つように、測定前に 70°C で 3 時間処理した後、20°C で 7 日間処理した¹⁷⁾。冷媒として液体窒素を用い、昇温および降温速度は 8°C/分とした。

2.4 結果

本研究で意図した高吸湿性綿とは、未処理綿に比べて高々 50~60% 程度高い含水率を示す繊維のことである。これ以上の吸湿化処理を施すと、力学的強度低下が大きく、綿繊維独特の風合いも損なわれ、スポーツ用下着などとして適さないと考えたからである。

事実、後述するごとく、未処理に比べて 100% 以上高い含水率を示す試料は外観の形状変化も著しく、綿繊維の風合いも変化する。

表 3 はグリシドール処理綿についての結果である。本研究で用いた反応条件では、1 回の処理で約 20%、2 回処理で約 50% 高い含水率を示す綿

表 3 Water Content of Glycidol-treated Cotton Samples^{a)}

Sample Code	Repeated number of treatment	Water content (%) ^{b)}	Moisture regain (%) ^{c)}
Untreated	0	48	7.1
N-A	1	59	7.4
N-B	2	70	7.7
N-C	3	88	8.1
N-D	4	103	8.5

a) The sample was immersed into acetone containing 50% glycidol. After being washed thoroughly with acetone, the reaction was carried out in 1 : 15 2% aqueous NaOH-acetone for 1 h at 50°C

b) $(W_a - W_o) / W_o \times 100$, where W_a and W_o are wt. of sample after centrifugal dehydration at 4,000 rpm for 4 min and wt. of dry sample, respectively

c) $(W_c - W_o) / W_o \times 100$, where W_c is wt. of samples conditioned at 20°C, 65% RH

表4 Water Content of Monochloroacetic Acid-treated Cotton Samples^{a)}

Sample Code	Conc. of NaOH in medium (w/v %)	Water content (%)	Moisture regain (%)
Untreated	—	48	7.1
I-A	0.15	54	7.2
I-B	0.30	59	7.3
I-C	0.50	70	7.7
I-D	0.60	79	7.9
I-E	0.70	105	8.6

a) The sample was immersed into acetone containing 33% chloroacetic acid. After being washed thoroughly with acetone, the reaction was carried out in acetone containing aqueous NaOH for 1 h at 50°C

繊維が得られることがわかった。表4はモノクロ酢酸処理綿についての結果である。この場合は反応媒体であるアセトンに添加するNaOH水溶液の量を調整することによって所望の含水率を有する試料を合成することが可能であった。

図2に¹H-NMR法および逆滴定法を用いて評価した試料の置換度(DS)と含水率との関係を示す。カルボキシメチル化の場合は試料のDS値が0.01~0.02と非常に小さいにも拘わらず高い含水率を示すことがわかる。

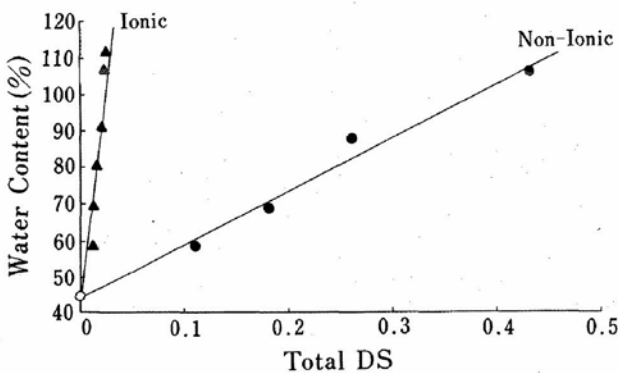
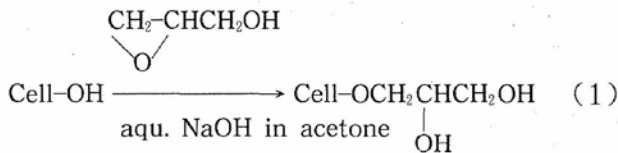
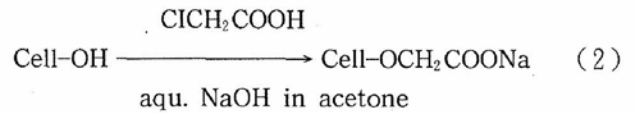


図2 Relation between DS value and water content of chemically modified cotton samples



本研究で用いた多価アルコール化反応では、反応スキーム(1)に示したように、カルボキシメチル化反応(スキーム2)とは異なり綿繊維を構成するセルロース分子の水酸基にグリシドールが1分子反応すると2個の水酸基が付与される。しかし、図1の結果は、非イオン性のジヒドロキシプロピル基導入の場合、イオン性基導入試料と同程度の吸湿試料を得るためには、導入率を約8~10倍大きくする必要があり、イオン性のカルボキシメチル基単位あたりの親水化能が非イオン性のジヒドロキシプロピル基に比べて8~10倍優れていることを示す。

問題は本研究で意図したように、繊維内部のルーメン付近でのみ上記の反応が起こっているのか否かということであるが、現在のところこれを証明する簡便な方法はない。X線回折的にも、反応は主として非晶部で起こっているであろう事を示唆して、いずれの処理綿も結晶構造や結晶化度の変化は検知されなかった(図3)。SEM写真(図4)からも繊維表面ならびにルーメンの形態変化は観察されなかった。また、単繊維の引っ張

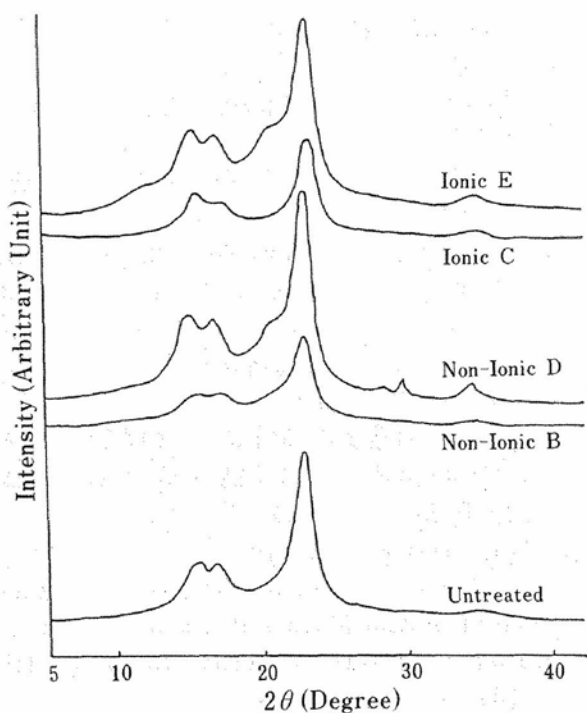


図3 X-Ray diffraction patterns of treated and untreated samples

り強度測定からも吸湿特性以外の繊維性能の変化は認められなかった。

一方、高分子に吸着された水には自由水とは性質の異なる、いわゆる結合水が存在することが知られている¹⁷⁾。結合水には氷結—融解可能な結合水（中間水）と不凍水が存在するが、これらの量はDSCにより定量的に評価することが可能である。

自由水の量 (W_f) と中間水の量 (W_m) は、純水の結晶化および融解曲線を測定し、水の結晶化エンタルピー (334 J/g) を基準にして規格値を決定し、測定試料のDSC降温曲線に現われるそれぞれのピーク面積を比較することにより定量的に求めることができる¹⁷⁾。なお、本実験では、中間水と自由水の結晶化エンタルピーを等しいと仮定して計算することにした。一方、不凍水の量

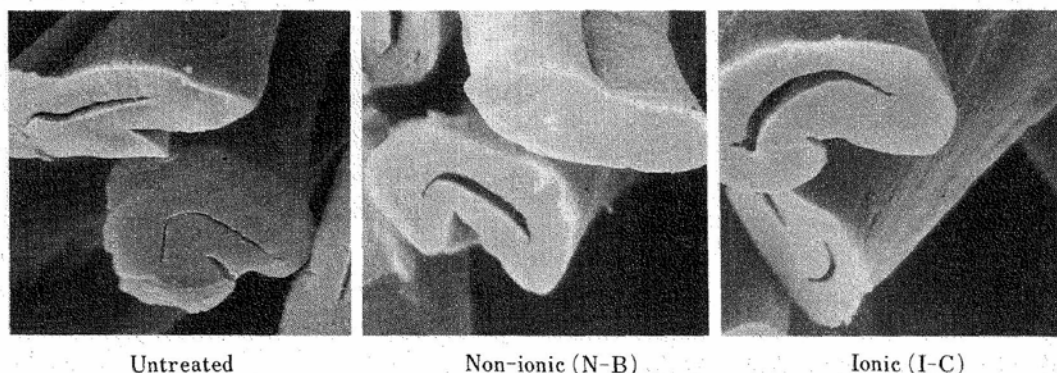


図4 Scanning electron micrograph of untreated and treated cotton fibers (Magnification, 1200 x)

表5 Amounts of Freezing and Non-freezing Bound Water on Chemically Modified Cotton Samples

Sample code	Amount of bound water ^{a)}		
	Non-freezing	Freezing	Total
N-A	24.3	2.0	26.3
N-B	29.0	2.2	31.2
I-B	24.9	2.2	27.1
I-C	31.3	2.3	33.6
Untreated	21.1	1.6	22.7

a) When the water content of the sample is higher than 33.6% ; (g water/g dry sample) X 100

(W_{NF}) は試料に加えた水の全量 (W_T) を用いて次の式によって評価した。

$$W_T = W_I + W_{II} + W_{NF}$$

表5に測定結果を示す。予期されたごとく、親水化処理にともない、結合水および中間水の量は増加し、これが吸水性の増大に大きく寄与していることが判明した。

以上の結果より、本研究で検討した位置選択的内部親水化処理法の有用性が確認され、高吸湿性綿繊維製造の可能性が見出された。

文 献

- 1) 宮本武明, 坂部 寛; 羊毛の化学—最近の進歩, 染色工業, **32**, 523 (1984)
- 2) M. Rushforth; 羊毛の防縮加工および他の化学加工技術の展望, 染色工業, **36**, 260 (1988)
- 3) 柴田 豊, 梅原 亮; 脱スケール加工羊毛, 加工技術, **23**, 153 (1988)
- 4) 北条博史; 羊毛の機能化素材 Vantean, 染色工業, **34**, 594 (1986), 加工技術, **23**, 160 (1988)
- 5) H. R. Haefely; Enzymatische Behandlung von Wolle, *Textilveredlung*, **24**, 271 (1989)
- 6) 新しい天然繊維素材(衣料用)に関する技術動向, 繊維工業構造改善事業協会編, 平成元年7月
- 7) 北野道雄, 加藤八郎, 横山 繁; バイオテクノロジーによる羊毛の改質に関する研究, テキスタイル&ファッション, **7**, No. 2, 1 (1990)
- 8) 木元勝一; 再生セルロースの改質と特殊加工, 染色工業, **33**, 156 (1985)
- 9) 宮本武明, 山岸忠明; 機能性セルロースの現状と展望(上)(下), 紙と周辺技術, 1月号, 2月号 (1988)
- 10) 梅原 亮; 羊毛の特性と工業化, 繊維学会誌, **35**, 155 (1979)
- 11) C. A. Anderson, M. T. Goldsmith, H. J. Katz, G. F. Wood; The roles of chlorine treatment and resin application in the CSIRO chlorine/resin shrinkproofing process, *Appl. Polym. Symp.*, **18**, 715 (1971)
- 12) 坂本宗仙, 佐藤康正, 梶山孝一; 濃厚食塩水のチオグリコール酸による羊毛織物の部分還元, 繊維学会誌, **33**, 307 (1977)
- 13) IWTO Test Methods, **20**
- 14) Y. Tanaka, H. Shiozaki; Heterogeneous reaction of protein fibers with epoxides, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf., Tokyo*, **4**, 441 (1985)
- 15) H. Shinozaki, Y. Tanaka; Reaction of protein fibers with epoxides, 繊維と工業, **5**, 370 (1972)
- 16) Y. Tezuka, K. Imai, M. Oshima, T. Chiba; Determination of substituent distribution in cellulose ethers by means of a ^{13}C -NMR study on their acetylated derivatives. **3**, *Polymer*, **30**, 2288 (1989)
- 17) H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamoto, H. Inagaki; States of water sorbed on wood as studied by differential scanning calorimetry, *Text. Res. J.*, **57**, 66 (1987)