スポーツ用下着素材としての綿繊維の改質に関する研究

京都大学化学研究所　辻井敬亘
（共同研究者）同　宮本武明
武庫川女子大学　小野木禎彦
京都工芸繊維大学　坂部寛

Chemical Modification of Cotton Textile Fibers for Use as a Material for Sports Underwear

by

Yoshinobu Tsujii, Takeaki Miyamoto
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Yoshihiko Onogi
Mukogawa Women's University
Hiroshi Sakabe
Kyoto Institute Technology

ABSTRACT

The interior of cotton fibers was lightly modified with monochloroacetic acid and their water absorbency was examined by differential scanning calorimetry. The aim of the selective modification is to prepare the cotton fibers which have high water absorbency and yet maintain their natural handling characteristics and other textile properties. To attain this it was found that the optimal degree of carboxymethylation (DS) is in the region of 0.01 to 0.02.

The carboxymethylated cotton fibers were transformed into their Na-salt form by alkali-treatment, and their water absorbency was compared with that of the acid form. It was found that (1) in the

case of acid form, the modified fibers absorbed about 120～130% as much water as the untreated fibers, (2) the water absorbency of the fibers was further enhanced to two times that of the acid form by transforming carboxyl groups into their Na-salt form, and (3) the water absorbency of modified cotton fibers having a DS value of 0.02 was much higher than that of amorphous celluloses, indicating that the effect of the cleavage of hydrogen bonds by incorporating substituents, i.e., carboxymethyl groups, on the water absorbency of modified cotton fibers is negligible.

要　旨

本研究では，綿繊維の内部をモノクロル酢酸で軽度にカルボキシメチル化を行ない，その吸水性をDSC法を用いて詳しく検討した．カルボキシメチル化綿の吸水性能は，ナトリウム塩型（Na塩型）と酸型（H型）とで非常に異なり，Na塩型は，H型に比べて1.5倍の吸水率の増加を示した．

Na塩型試料の場合，非常に低い置換度（DS＝0.01～0.02）で未処理綿に比べて含水率が50～60%高い繊維が得られ，しかも，この程度の低置換度では繊維性能の低下は認められなかった．この結果は，軽度に内部親水化することにより，自然の風合いや繊維性能を損なうことなく，より吸水性に富む繊維へ変換が可能であることを示している．また，カルボキシメチル化（Na塩型）綿繊維は，DS＝0.02という非常に低い置換度で完全非晶セルロースよりも高い吸水性を示すことが判明した．

1．緒　言

われわれは先に，非イオン性のジヒドロキシプロピル基あるいはイオン性のカルボキシメチル基で綿繊維を軽度に化学修飾し，綿繊維独特の自然の風合いや性能を損なうことなく，より吸水性に富む衣料材料への変換の可能性を検討した結果を報告した[1]．

この場合，カルボキシメチル基の親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10倍程度優れているという結果であった．すなわち，従来行なわれてきたような繊維の化学修飾による高吸水化法とは異なり，できるだけ繊維の内部のみを軽度に化学修飾すると，いずれの場合も，非常に低い置換度（DS）で未処理綿に比べて含水率が50～60%高い繊維が得られることを見いだしたが，カルボキシメチル化の場合はDS≒0.01で所望の吸水性を有する親水化綿が得られるのに反し，ジヒドロキシプロピル化の場合は，同程度の吸水性を有する改質綿を得るためには約1けた高い化学修飾（DS＝0.1～0.2）を施す必要があるという結果であった．

しかしながら，衆知のごとく，カルボキシル基のような弱酸性基は酸型（H型）と塩型，特にナトリウム塩型（Na塩型）とでは水との相互作用が非常に異なることが知られている[2,3]．そこで，本研究ではこれらの相違を明らかにするために，主としてDSC法を用いてその相違を詳細に検討した．また，カルボキシメチル基が導入されると，導入されたカルボキシメチル基の吸水能のみならず，分子内および分子間水素結合の切断と非晶化にともなう綿繊維それ自身の吸水能も増大する．

本研究では，結晶性の非常に高いセルロースおよび完全非晶のセルロースを調製し，これらの試料の吸水性と比較検討することにより，軽度カルボキシメチル化綿の吸水性に及ぼす水素結合切断にともなう非晶化の効果をあわせて検討した．

2．実　験

2．1　試　料

原綿として用いたアメリカ綿スライバーの形状ならびに繊維特性を**表1**に示す．一般に，綿繊維にはペクチン質，灰分などの不純物が含まれている．本研究では，原綿を0.5% NaOH水溶液で30分煮沸し，十分水洗いした後風乾したものを未処理試料とした．

高結晶性セルロース試料として用いたホヤセルロースは，京都大学化学研究所小谷研究室からの提供品である．

2．2　非晶セルロースの調製

磯貝らの方法[4]にしたがい，セルロースをSO_2－ジエチルアミン－ジメチルスルホキシド（DMSO）系溶剤に溶解した後，水を沈殿剤として再生することにより調製した．得られた非晶再生セルロースは十分水洗いした後，結晶化を避けるために凍結乾燥法により乾燥した．

2．3　カルボキシメチル化処理

カルボキシメチル化（CM化）処理は，33%モノクロル酢酸を含むアセトン溶液に試料（5g）を2時間浸漬してモノクロル酢酸を繊維内部に十分含浸させた後，綿繊維を取り出し，表面に付着したモノクロル酢酸をアセトンで十分洗浄，除去し，CM化反応に供試した．

表1　Physical Properties of American Cotton

Fiber Length	25～30㎜
Denier	1.9d
Tensile Strength	3.2g/d
Elongation at break	2.0%

$$\text{Cell-OH} \xrightarrow[\text{aqu. NaOH in acetone}]{\text{ClCH}_2\text{COOH}} \text{Cell-OCH}_2\text{COONa}$$

CM化反応は，アセトンに20% NaOH水溶液を所定量（全溶液量に対するNaOH濃度：0.15～0.70 w／v）滴下し，50℃で1時間行なった．置換度（DS）の異なる試料はNaOH水溶液とアセトンの混合比を変化させることにより調製した．得られる試料はNa塩型であるため，H型への変換は試料を0.1 Nの塩酸に一晩浸漬し，水洗い，乾燥することによって行なった．

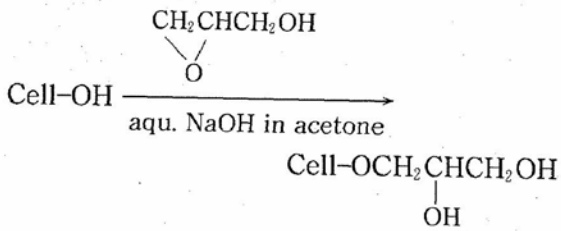
カルボキシメチル化度は常法にしたがい，塩酸を用いる逆滴定法により算出した．

2．4　Na塩化反応

CM化反応によって得られる試料はNa塩型であるが，完全を期するためにNa_2CO_3水溶液を用い，浴比1：10で24時間Na塩化反応を行なった．

2．5　ジヒドロキシプロピル化処理

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）を含むアセトン溶液に試料（5g）を十分に浸漬し，アセトンで洗浄した後，アセトン300 mlに2%NaOH水溶液20 mlを加えた溶液中，50℃で1時間，反応を行なった．反応度（置換度）の異なる試料は上記の反応操作を繰り返すことにより調製した．



処理試料は置換度（DS）が非常に低いため，セルロースに対する溶媒以外には溶解しない．そこで，手塚らの方法[5]に準じて試料を完全アセチル化した後，^{1}H－NMR測定を行なった．測定はVarian社製VXR-200型NMR装置を用い，

DMSO-d_6 溶媒中，80℃で行なった．DS 値は ^{1}H－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（$COCH_3$）の強度比より算出した．

2．6　平衡含水率測定

試料を減圧下で一昼夜水に浸漬させた後，遠心分離器を用い，回転数 4,000 rpm（2,000 g）の一定条件下で 4 分間遠心脱水した試料の重量（W_1）を精秤し，絶乾重量（W_0）を用いて，次式から算出した．

$$含水率 = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

2．7　DSC 測定

低温測定用の冷却セルを取り付けた理学電機（株）製 DTC-100 を用いて測定した．揮発性試料用密閉アルミニウムパンは，あらかじめ 100℃で熱水処理して使用した．試料は繊維の配向効果を除去するため，細粉末化し，20℃で 2 週間真空乾燥した．アルミパンに約 4 mg の試料を量り取り，ミクロシリンジで一定量の水を加え密閉した．系の試料繊維に対する水分率は次式により求めた．

$$水分率（\%）= \frac{添加水重量}{絶乾試料重量} \times 100$$

試料パンは同じ熱履歴を持つように，測定前に 70℃で 3 時間熱処理した後，平衡状態にするため，20℃で 7 日間放置した[6]．DSC 装置の冷却用には冷媒として液体窒素を用い，昇温および降温速度は 8℃／min とした．

2．8　X 線回折

微粉末化した試料を，直径厚さ 1 mm の円盤状に加圧成形したものを X 線試料とした．理学電気（株）製 RINT-1500 自動記録式 X 線回折装置を用い，測定には X 線出力 40 kV，100 mA の CuKα 線で赤道方向に 2θ が 5 ～ 50° の範囲を走査させることにより行なった．

2．9　光学顕微鏡観察

染色試料を常法によりエポキシ樹脂（Epon 812）に包埋した後，Sorvall MT-1 Porter-Blum ウルトラミクロトームを用いて繊維切片を作成した．繊維断面の観察はニコン社製光学顕微鏡（Optiphoto-Pol）で行なった．

試料の染色は，0.06% メチレンブルー水溶液（pH 7）を用い，浴比 1 対 60 で，70℃，1 時間行なった．

2．10　引張試験

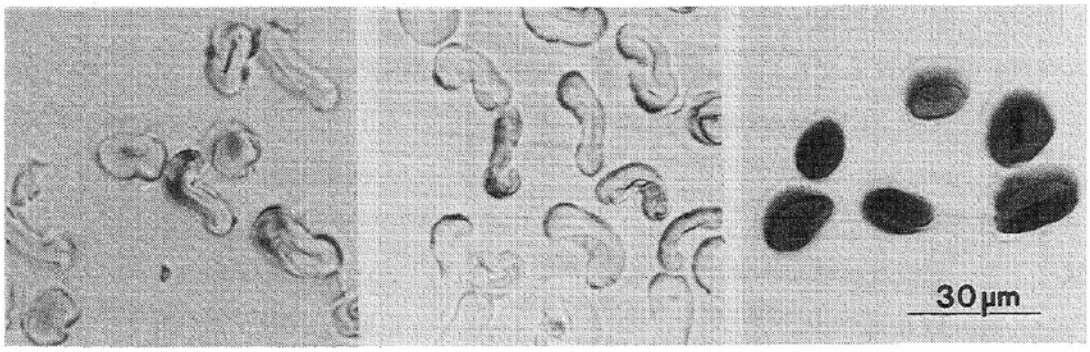
荷重—伸長率曲線の測定は，20℃，65% RH で調湿した試料を用い，島津製作所製 1 S－500 型低速伸長型引張試験機を用い，把握長引張速度 10 mm／min で行なった．

3．　結果と考察

3．1　含水率と繊維性能

緒言でも述べたように，綿繊維を軽度にカルボキシメチル化（DS＝0.01 ～ 0.02）すると，自然の風合いや繊維性能を損なうことなく，より吸水性に富む繊維に変換することができることを先に報告した．カルボキシメチル基の DS 値が高々0.02 であるということは，グルコース残基 50 個当たり，高々 1 個の水酸基が置換されていることを意味する．したがって，このような軽度の化学修飾反応では，位置選択的な反応を施しても，通常の未処理綿との差異はほとんど検知されないと考えられる．事実，**図 1** に示すように，DS 値が 0.02 までの試料（含水率＜ 100%）のメチレンブルーに対する染色性の変化はほとんど認められない．

含水率が 120% の試料 I－120（DS≒0.03）になると染色処理によって繊維は膨潤して断面は円形に変形し，メチレンブルーに対す染色性も向上する．しかし，I－120 のような高吸水性の試料では繊維の風合いは未処理綿のそれとは非常に異なったものになる．含水率が 100% 以下の試料では，X 線回折的にも，結晶構造や結晶化度の変化は認められないことは前報で報告した通りであ



Untreated (48%) | I−70 (70%) | I−120 (120%)

図1 Cross sectional microphotographs of untreated and carboxymethylated cotton fibers (The water content of each sample is indicated in parentheses)

表2 Tensile Strength and Elongation of Untreated and Treated Cotton Fibers

Sample	Water Content (%)	Tensile Strength (g/d)	Elongation (%)
Untreated	48	3.2	2.0
I-60	59	3.4	2.4
I-100	105	3.4	1.7

る[1]．SEM写真からも，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，単繊維の引張強度測定（**表2**）からも繊維性能の変化は認められなかった．

3．2 CM化綿の結合水量

図2に水分率の異なる綿－水系のDSC曲線を示す．水分率が18%までは吸熱および発熱ピークはいずれもあらわれないが，水分率が22%になるとブロードなピーク（ピークⅡとⅡ′）が降温および昇温曲線にあらわれ，水分率が25%以上になるとピークⅡ（あるいはⅡ′）に加えて，比較的シャープなピーク（ピークⅠとⅠ′）があらわれる．また，ピークⅠとⅠ′は水分率の増加とともに大きくなるが，ピークⅡとⅡ′はほとんど変化しないのが特徴である．

高分子に吸着された水には，凍結—融解する自由水と高分子との結合により凍結しない不凍水および凍結—融解は起こるが，自由水とは異なり，高分子との相互作用により若干束縛された，いわゆる束縛水が存在することが知られている[6,7,8]．ピークⅠとⅠ′はそれぞれ自由水の氷結と融解に基づくピーク，ピークⅡとⅡ′は束縛水に基づくピークに相当することは明らかである．

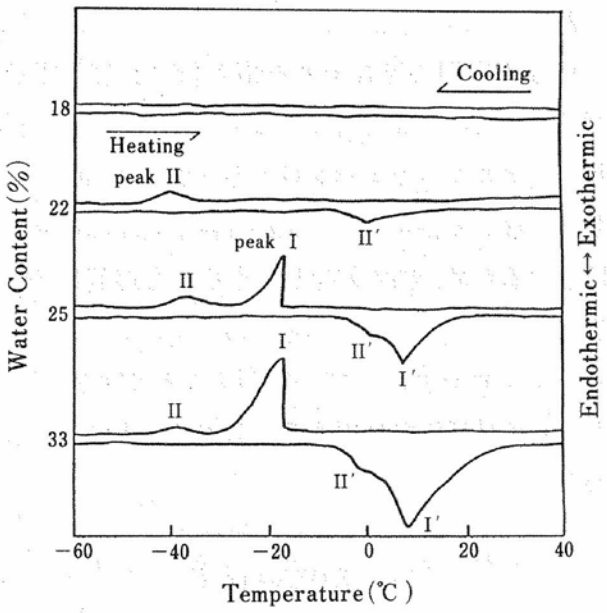


図2 DSC heating and cooling curves of untreated cotton fibers of various water content (heating and cooling rate : 8℃/min)

自由水の量（W_1）と束縛水の量（W_2）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求め，測定試料のDSC降温曲線にあらわれるピークⅠとⅡの面積と比較することにより定量することができる[6,7,8]．束縛水の結晶化エンタルピーは自由水のそれとは厳密に言えば当然異なるが，本実験では等しいと仮定して計算した[6]．

一方，不凍水，本研究では，これを単に結合水と呼ぶことにするが，結合水量（W_3）は試料に加えた水の全量（W_T）を用いて次式より評価することができる．

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3$$

このようにして求めた結合水量（W_3）と試料（Na塩型）のDS値との関係を**図3**に示してある．参考のために，図にはグリシドールで化学修飾したジヒドロキシプロピル化綿の結合水とDS値との関係も同時に示してある．本研究で用いた未処理綿の結合水量は約20 g／100 gであるが，はじめにも述べたように，カルボキシル基を導入したCM化綿は非常に低い置換度でも高い結合水量を示し，同じ化学修飾綿でも非イオン性のジヒドロキシプロピル化綿に比べて約10倍の結合水量を示すことがわかる．

Na塩型とH型の相違を比較したのが**図4**である．DS＝0.015試料の場合，H型の結合水量は28 g／100 gであるが，Na塩型は38 g／100 gと未処理綿に対する増加率は約1.5倍高いことを示す．

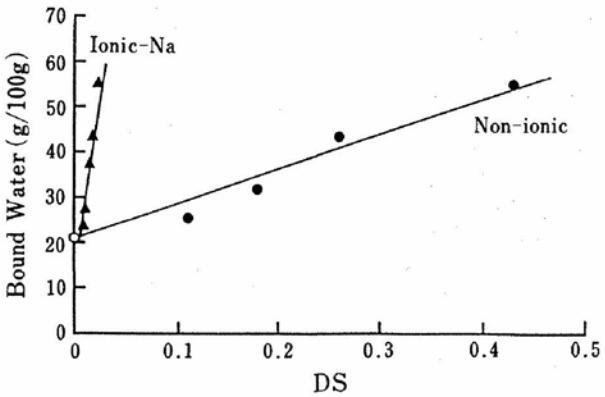


図3 Relationship between DS and content of bound water of chemically modified cotton fibers

図5は結合水量と含水率との関係を示したものである．結合水量は化学修飾の度合いや種類の相違とは関係なく，試料の含水率と良い直線関係にあることを示す．本研究では，含水率は遠心脱水法を用い，水に浸漬した試料を一定条件下で脱水することによって求めたが，この含水率測定法は定量的で，含水率測定法として比較的正確であることをこの結果は示している．また，興味あることに，本研究で採用した遠心脱水条件下（2,000 g，4分間）では，含水率は結合水量の約2倍で

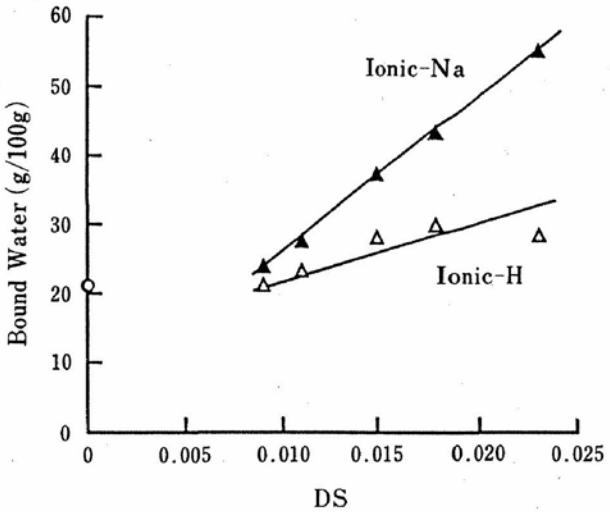


図4 Relationship between DS and bound water of carboxymethylated cotton fibers

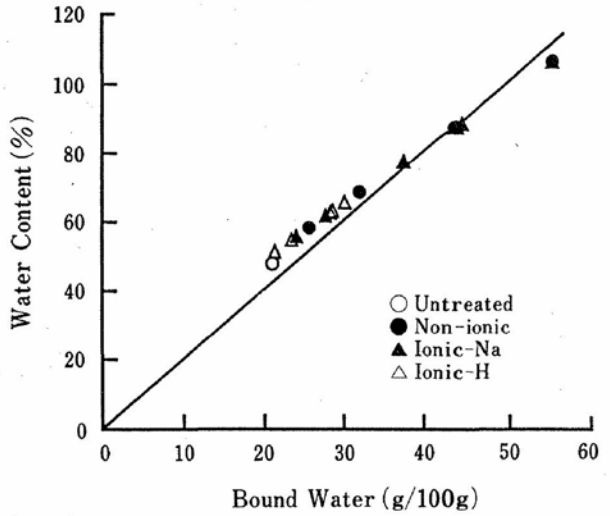


図5 Water content vs bound water of chemically modified cotton fibers

あった.

はじめにも述べたように，カルボキシメチル基が導入されると，導入されたカルボキシル基の吸水能に加えて，分子内および分子間水素結合の切断にともなうセルロース分子鎖の吸水性も増大する．したがって，その度合を分離して評価しておくことは，本研究目的には重要と思われる.

最近，磯貝ら[4]は完全非晶セルロースを比較的容易に調製する方法を見いだしており，また，ホセルロースは非常に高い結晶化度（約90%）を有することが知られている[9]．そこで，これらの試料の吸水性を比較してみることにした．**図6**は用いた試料のX線回折結果である．ホヤセルロースが非常に高い結晶性を示しているのに対して，非晶セルロースの結晶化度はほぼ0%であることが判明した.

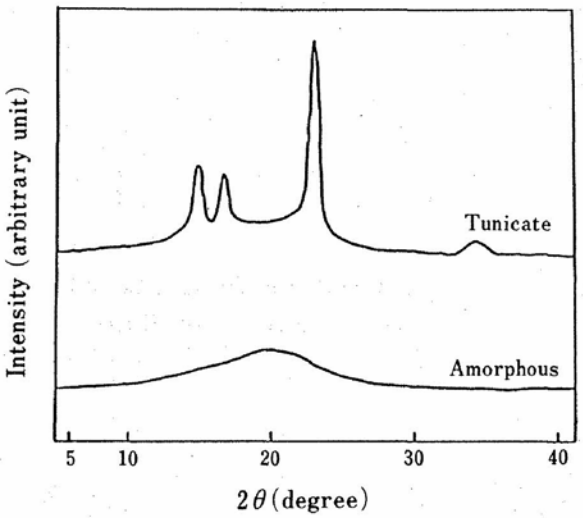


図6 X-ray diffraction spectra of cellulose samples

表3 Characteristics of Cellulose Samples

Sample	Crystallinity (%)	Bound Water (g/100g)	M_b[a] (mol)
Amorphous	0	40.1	3.6
Tunicate	~90	17.7	1.6

a) Moles of bound water absorbed per glucose unit of cellulosic materials.

表3に，これらの試料の結合水量をグルコース残基当たりのモル数に換算した値をまとめて示してある．非晶セルロースはグルコース残基当たり約3.6モル，すなわち，水酸基当たり約1.2個の水分子を結合する．この結果は畠山ら[7]の結果ともよく一致するが，未乾燥綿（Never-dried Cotton）の値に比べて非常に低い[11]．したがって，**表3**の結果はX線回折的には完全に非晶質な試料と言えども，かなりの量の水素結合が存在していることを示唆しているといえる.

一方，ホヤセルロースはその高い結晶性を反映して，水酸基当たり約0.5個という非常に少ない水分子を結合し得るに過ぎない．しかし，結晶化度の低下にともなう結合水量の増大はカルボキシメチル化による結合水量の増大に比べて非常に少ない．わずかDS＝0.02，すなわち，グルコース残基50個に1個のカルボキシル基を導入するだけで，完全非晶セルロースよりも高い結合水量を示す（**図7**）．この程度の置換度では試料の結晶化度はほとんど変化しないことから[1]，結合水量の増加は導入されたカルボキシル基に基因することは明らかである．いずれにしろ，綿繊維の軽度CM化，特に，Na塩型は本研究で企図した高吸水性

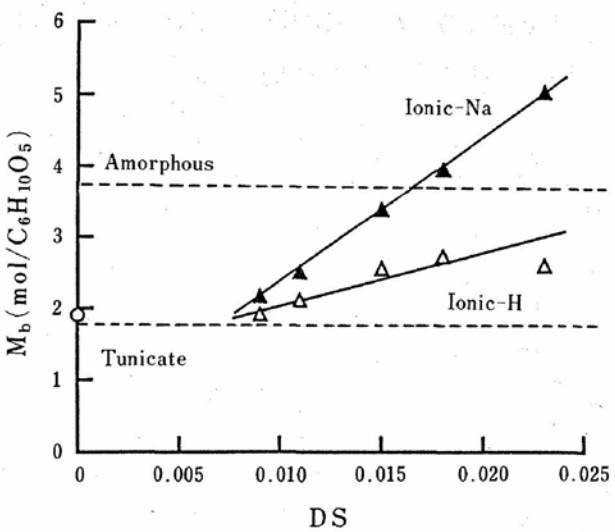


図7 Relationship between DS and bound water absorbed per glucose unit of cellulosic samples

綿製造のための手法として非常に有用であることが判明した.

なお，繊維の親水性を示す表現に吸水性と吸湿性があるが，両者は本質的には同義語で，材料が示す水分子との相互作用の相対的な度合いを示す術語である．本論文では，水分子の綿繊維への吸着あるいは収着をいずれも吸水性と表現することにした.

文　献

1）宮本武明，辻井敬亘，小野木禎彦，水谷千代美，坂部　寛；天然繊維の機能変換によるスポーツ用衣料素材の開発，デサントスポーツ科学，**12**，54 (1991)

2）G. S. Haldankar, H. G. Spencer ; Properties of Bound Water in poly (acrylic acid) and its sodium and potassium salts determined by differential scanning calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3137 (1989)

3）M. Ohguchi ; Effect of calcium ion on transforming reaction of carboxyl groups into their sodium salts in poly (ethylene terephthalate) grafted by acrylic acid and methacrylic acid, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 289 (1990)

4）A. Isogai, H. Attalla ; Amorphous celluloses stable in aqueous media : Regeneration from SO_2-amine solvent systems, *J. Polym. Sci.*, **29**, 113 (1991)

5）Y. Tezuka, K. Imai, M. Oshima, T. Chiba ; Determination of substituent distribution in cellulose ethers by means of a ^{13}C nuclear magnetic resonance study on their acetylated derivatives : 3, Hydroxyethylcellulose, *Polymer*, **30**, 2288 (1989)

6）H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamato, H. Inagaki ; States of water sorbed on wool as studied by differential scanning calorimetry, *Text. Res. J.*, **57**, 66 (1987)

7）K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama ; Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry, *Text. Res. J.*, **51**, 607 (1981)

8）K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama ; Effect of bound water on tensile properties of native cellulose, *Text. Res. J.*, **53**, 682 (1983)

9）H. Yamamoto, F. Horii, H. Odani ; Structural changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures, *Macromolecules*, **22**, 4130 (1989)

10）味の素株式会社，山中茂氏私信

11）M. L. Nelson, M. A. Rousselle, H. H. Ramey, Jr., G. L. Barker ; Closed-boll cotton : Part I. properties of never-dried cotton fibers before and after aqueous formaldehyde treatment, *Text. Res. J.*, **50**, 491 (1980)