

ウールケラチンの製品化技術に関する研究 —ウールケラチン系再生繊維の糸質向上に関する研究—

柴山幹生 加藤一徳

要 旨

平成9年度の研究成果をもとに、比較的高分子量の還元抽出ケラチン粉末とポリビニルアルコール（PVA）樹脂の混合溶液を湿式紡糸により繊維化し、さらに延伸処理による糸物性の向上を図った。まず、還元抽出ケラチンとPVAを蒸留水に溶解して、適当な粘度を持つ紡糸原液を調製することができた。また、紡糸原液は硫酸ナトリウム飽和水溶液中で十分凝固することが分かった。さらに、紡糸装置のノズル部分を、エアギャップ方式から浸せき方式に改良することにより、湿式紡糸が可能になった。延伸ローラー速度や紡糸原液の吐出速度を検討により、ケラチン組成30%で、強度1.3cN/dtex（1.5g/d）、伸度32.7%のウールケラチン系繊維を得ることができた。

1. はじめに

平成7年度から羊毛を構成するケラチンタンパク質の製品化技術の開発を進めている。まず、羊毛からケラチンを抽出する技術¹⁾、抽出したケラチン溶液を膜化する技術²⁾について、検討を行ってきた。そして、平成9年度からケラチン系繊維を湿式紡糸する技術について、研究を進めている³⁾。

平成9年度では、主に湿式紡糸による繊維化への可能性に着目した。羊毛から酸化処理して得られる α -ケラトースを用いて、湿式紡糸用原液の調製方法から検討をはじめた。その結果、 α -ケラトースの溶媒として無機塩／アルコール／水3成分混合溶液が有効であることが分かった。 α -ケラトース溶液、 α -ケラトース／絹フィブロイン及び α -ケラトース／PVA混合溶液を調製して、その凝固特性を調べた。凝固性能から判断して、 α -

ケラトース／PVA混合溶液の繊維化の可能性が最も高かった。

α -ケラトースは羊毛から酸化剤を用いて抽出したケラチンで、シスチン架橋がスルフォニル基に酸化されているため化学的に安定であるため扱い易い反面、分子量が3500程度で小さい。したがって、十分な繊維強度が得られにくいと予想できる。本テーマでは板津らによる高温還元抽出法から得られる比較的高分子量のケラチン（以下ケラチンと称す）を用い、ケラチン／PVA混合溶液の繊維化及び延伸処理による糸物性の向上を図った。

2. 実験方法

2.1 試料

(1)ケラチン

羊毛トップを原料とし、メタ重亜硫酸ナトリウム（還元剤）、8M尿素水溶液（タンパク

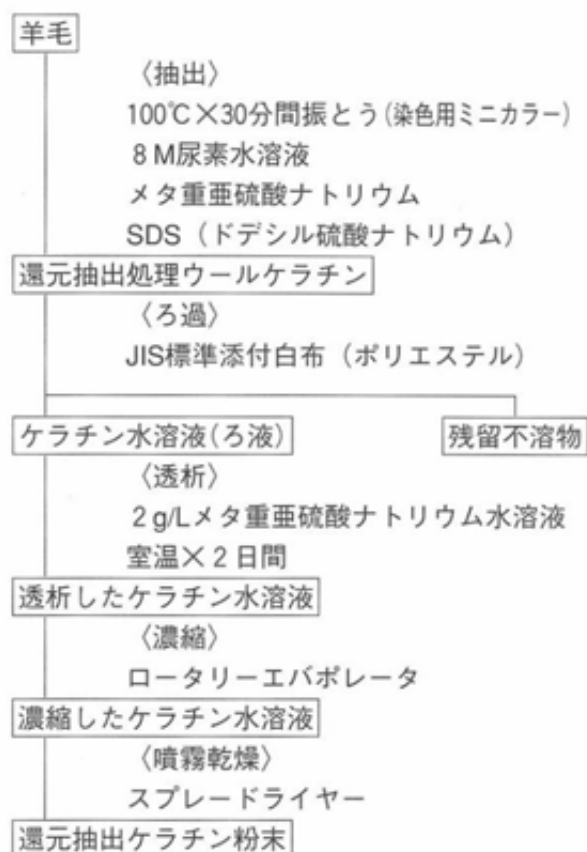


図1 ウールケラチンの還元抽出法

質変性剤)、ドデシル硫酸ナトリウム(界面活性剤)を併用して染色用ミニカラー(テクサム技研(株)製)で100℃30分処理することにより抽出溶液を得た。残留不溶物を濾別後、透析により過剰の試薬を除き、ロータリーエバポレーター(東京理科器械(株)製)で濃縮した。最後にスプレードライヤー(東京理科器械(株)製)で微粉末化した(図1)。

(2)ポリビニルアルコール(PVA)

平均重合度4000で完全ケン化型のPVA樹脂粉末を使用した。

2.2 湿式紡糸

(1)紡糸原液

2.1(1)の方法で得られたケラチンは水溶性であるため、溶媒には蒸留水を用いた。まず、蒸留水にケラチン粉末を加え、室温で攪拌しながら溶解して1、2、3、4、5%水溶液をそれぞれ調製した。そして、溶液全体量に対し7%に

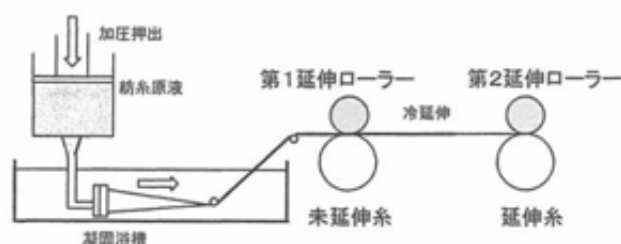


図2 湿式紡糸装置

なるようにPVA樹脂粉末を加え、室温で1時間放置した後、95℃で加熱溶解した。得られた紡糸原液は淡黄色で半透明な溶液であった。

(2)湿式紡糸実験

紡糸実験には、図2に示した試験用湿式紡糸装置(株中部化学機械製作所製)を用いた。上記5種類の紡糸原液を孔径1mm、孔数3のノズルを通して一定吐出量で吐出し、硫酸ナトリウム飽和水溶液で凝固した後、第1延伸ローラーで巻き取って未延伸糸とした。また、第1延伸ローラーと第2延伸ローラー間で冷延伸して延伸糸を巻き取った。ここで、繊維中のケラチン組成は、紡糸原液の濃度から計算してそれぞれ13、22、30、36、42%である。主な紡糸条件を表1に示す。

2.3 引張試験

得られたフィラメントの最大引張強力(kgf)および伸度(%)を試料長100mm、引張速度100mm/min、20℃、65%RHで測定した。そして、最大引張強力とフィラメントの繊度(d)から強度(g/d)を求めた。また、以下に示す換算式により強度(cN/dtex)と繊度(tex)を求めた。

表1 紡糸条件

紡糸原液		吐出条件		凝固条件	延伸条件
ケラチン	PVA	ノズル	吐出量		延伸倍率
1%	7%	1.0mmφ×3孔	6g/min	硫酸ナトリウム飽和水溶液 60℃	1.55~最大延伸倍率
2%					
3%					
4%					
5%					

$$1d=1.111dtex \quad (1)$$

$$1g/d=0.8826cN/dtex \quad (2)$$

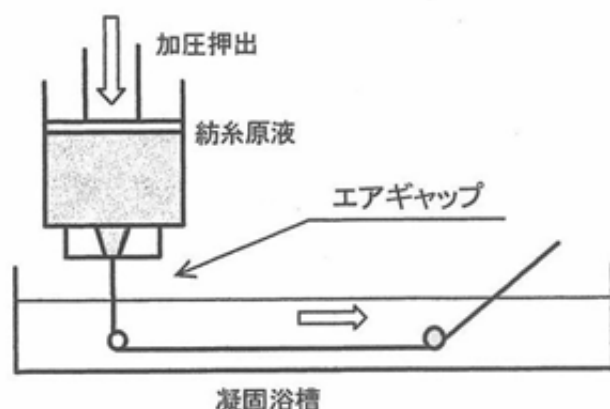
ここで、dはデニール、dtexはデシテックス、cN/dtexはセンチニュートン/デシテックスである。

3. 結果と考察

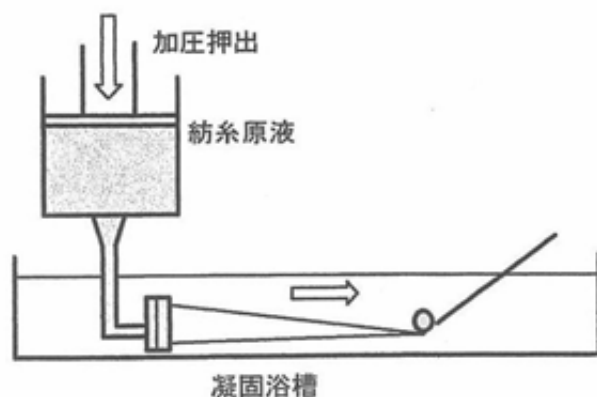
3.1 紡糸性

(1) 紡糸装置の改良

平成9年度の研究で α -ケラトース/PVA混合溶液を繊維化する際、エアギャップ方式(図3a)による紡糸方法では困難な点があることが判明した。すなわち、エアギャップ部分での雰囲気状態による紡糸張力の乱れ、ノズル直下の屈曲点における張力変動などから、糸掛け時に頻繁に糸切れが生じた。改善策として、凝固液中に紡糸原液を直接吐出する浸



a エアギャップ方式



b 浸せき方式

図3 紡糸装置の改良

せき方式(図3b)に変更することとし、新たに紡糸ブロックを制作した。PVA単独の湿式紡糸で予備試験をした結果、良好かつ安定に紡糸することができたので、この方式により紡糸試験を実施することとした。

(2) 紡糸性

2.2(1)で調製した紡糸原液5種類を60℃の硫酸ナトリウム飽和水溶液中にノズルの孔を通して押し出した。紡糸原液は硫酸ナトリウム水溶液中で十分凝固して弾力性のある糸条体として引き取ることができた。しかし、ケラチン組成42%の繊維を紡糸した際、ノズル詰まりを起こすので糸切れが多発した。

(3) 湿式紡糸による繊維化

1) 未延伸糸の紡糸

熔融紡糸では、紡糸ドラフト(第1延伸ローラー速度と吐出線速度の比)により糸質が大きく変化し、紡糸ドラフトの上昇に伴い、高強度かつ低伸度となる。一方、PVA繊維の湿式紡糸では、紡糸ドラフトの上昇により冷延伸、湿熱延伸、乾熱延伸を含めた一連の延伸において最大延伸倍率が低下するために、高強度な繊維を得ることができないといわれている⁴⁾。したがって、通常の紡糸ドラフトを1以下にしている。本研究の紡糸はPVA繊維と同様な紡糸方法であるため、紡糸ドラフ

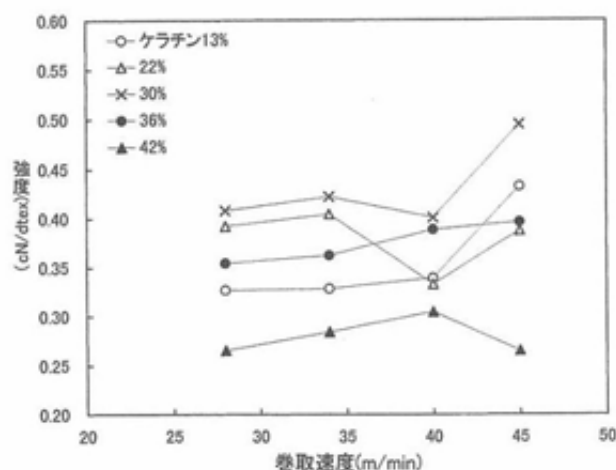


図4 未延伸糸の強度

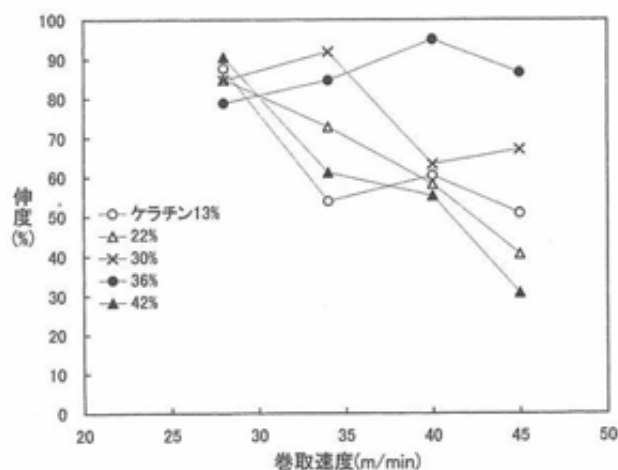


図5 未延伸糸の伸度

トを高くしないほうがよいと考えられる。しかし、ケラチン/PVA混合水溶液の比重は硫酸ナトリウム飽和水溶液より低いため、紡糸ドラフトを低下すると未延伸糸は凝固液の液面に浮き上がってしまい安定に紡糸することができない。したがって、紡糸性と最大延伸倍率および強伸度の両面から紡糸ドラフトを決定する必要がある。

第1延伸ローラーの巻取速度を変えることによって紡糸ドラフトを変化させた。種々の巻取速度で巻き取った未延伸糸の強伸度を図4、図5に示す。巻取速度の上昇に伴い、伸度は低下傾向を示すものの、強度の著しい上昇はみとめられなかった。また、巻取速度が高いほど凝固浴での未延伸糸の走行性は安定した。第1延伸ローラーの速度が14.5m/min未満であると未延伸糸が凝固液の液面に浮いてし

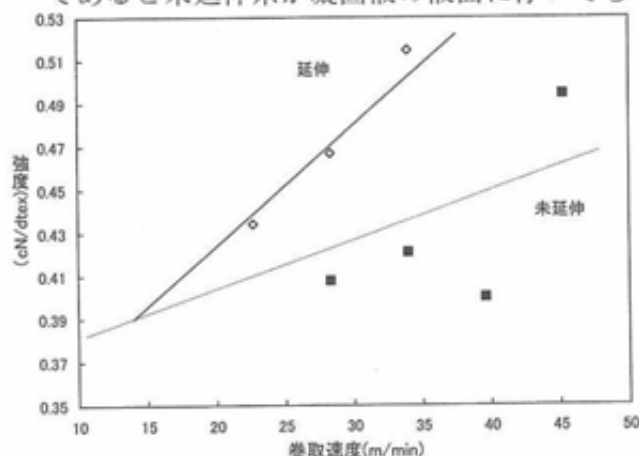


図6 延伸による強度変化

まい紡糸することができなかった。

2) 延伸

一般に延伸処理を施すことにより、繊維内部の分子配向が進み、強度は増加し伸度は減少する。第1延伸ローラーの引き取り速度を14.5m/minで固定し、第2延伸ローラーの速度を変化させて種々の倍率で延伸糸を巻き取った。そして、延伸糸の強度を未延伸糸と比較した。図6にケラチン組成30%の未延伸糸と延伸糸の強度を巻取速度に対して示す。ここで、巻取速度とは、未延伸糸の場合第1延伸ローラーを、延伸糸では第2延伸ローラーを示す。未延伸糸の強度は、巻取速度の上昇にもかかわらず、あまり増加していなかった。しかし、第1延伸ローラーを14.5m/minで固定し第2延伸ローラーの速度を上昇させて延伸倍率を上昇させると、未延伸糸と比較して強度が著しく増加した。また、未延伸糸および延伸糸ともに吐出量一定で紡糸しているため、巻取速度が同じであれば繊維の太さも同じである。そこで、同じ太さで強度を比較すると延伸糸の強度の方が高い。したがって、紡糸ドラフトに比べ延伸によって強度を効果的に上げることができた。

各ケラチン組成の延伸糸の強伸度を図7、図8に示す。延伸倍率の上昇に伴い、強度は

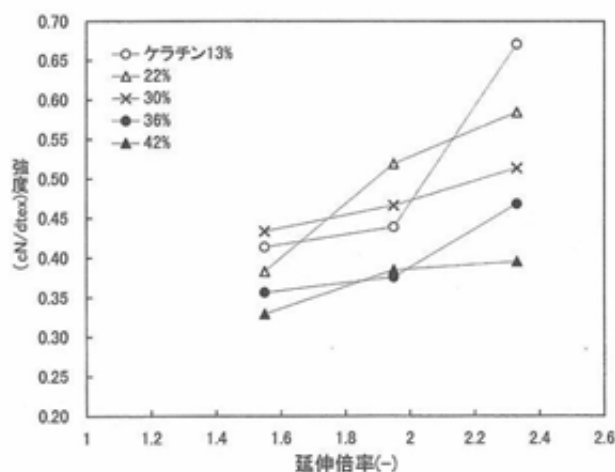


図7 延伸糸の強度

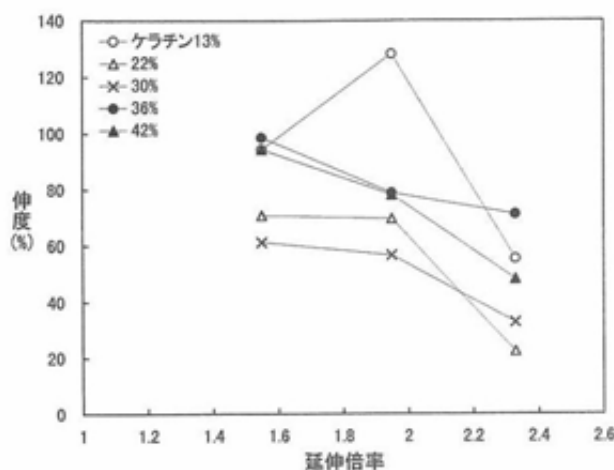


図8 延伸糸の伸度

増加して伸度は減少して延伸処理による糸質の向上が認められた。また、全体的に伸度は高くさらに延伸処理を行える余地が認められた。しかし、冷延伸における最大延伸倍率は3以下で延伸倍率をさらに上げると糸切れが発生するため高倍率延伸糸を得ることはできなかった。これは、室温で延伸しているためで、湿熱や乾熱等の加熱延伸によって高倍率化し、繊維を高強度化できるものと考えられる。

3) 吐出量の検討

糸質を向上させるには、上記の延伸処理による高倍率延伸のほかに、吐出量を下げて未延伸糸の糸径を細くすることが有効であるといわれている⁵⁾。吐出量6g/minでの繊維化では十分な糸物性を得るに至らなかったため、3g/minに落とし紡出糸の太さを1/2として、

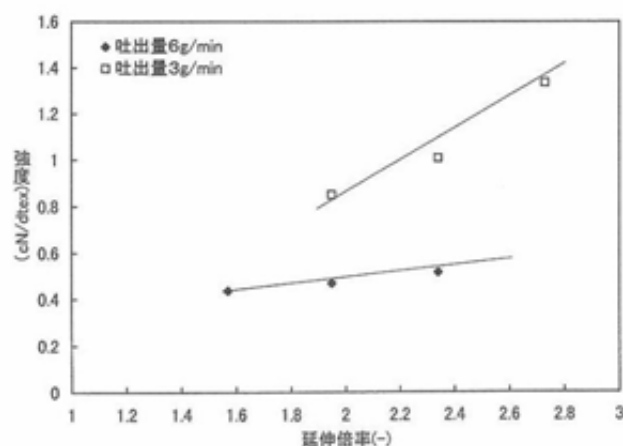


図9 吐出量による強度変化

紡糸・延伸を行った。第1延伸ローラーの速度を14.5m/minに固定して各吐出量で紡糸した延伸糸の強度を図9に示す。ここで、延伸糸のケラチン組成は30%である。同一延伸倍率の高吐出量糸と比較して、低吐出量糸の強度は飛躍的に増加した。また、延伸倍率の上昇にともない、強度の上昇率は低吐出量糸の方が高くなって、延伸はより効果的となった。吐出量の低下に伴い凝固浴中の糸径は低下する。それに伴って、高吐出量糸と比較して糸内部まで凝固している可能性は高い。したがって、後工程の延伸で糸内部まで分子配向が進行して強度が増加したと考えられる。また、吐出量の低下は紡糸ドラフトの上昇を伴う。上述のように高吐出量での紡糸ドラフトは強度にあまり影響しなかった。しかしながら、凝固浴中での糸径の低下にともなって糸の凝固状態がより進行しているため、高吐出量の場合と状況が異なってくる。凝固温度などの凝固浴液条件や上述の最大延伸倍率とともに検討する必要があると考えられる。図10と図11に低吐出量で紡糸した各ケラチン組成繊維の強度と伸度を示す。延伸倍率の上昇に伴って強度は著しく上昇し、伸度は低下して高吐出量糸と比較して低伸度となった。

4) 吐出量およびローラー速度と強度の関係

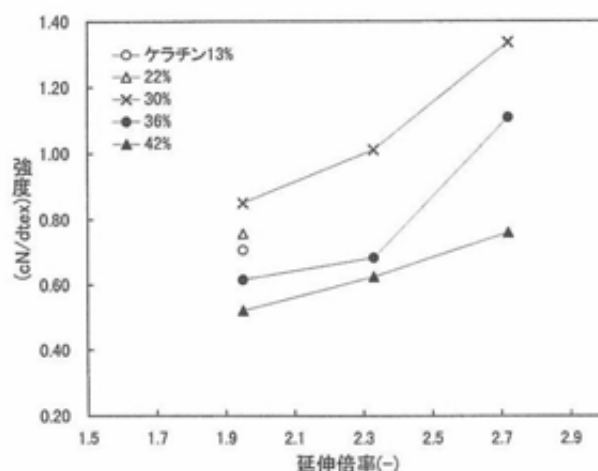


図10 低吐出量糸の強度

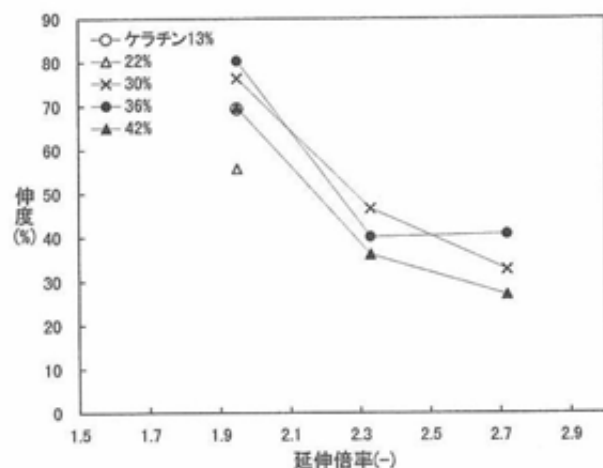


図11 低吐出量糸の伸度

ケラチン/PVA混合溶液の紡糸性を検討し、さらに糸質を向上するために延伸や吐出量について検討してきた。延伸や吐出量は、紡糸操作上、紡糸原液の吐出線速度や各延伸ローラー速度間のバランスに置き換えて考えることができる。このことにより、未延伸糸や延伸糸および低吐出量で紡糸・延伸した繊維の物性データを、同一グラフ上で比較することができる。図12にケラチン組成が30%の未延伸糸、延伸糸および低吐出量糸の強度を巻取速度に対して示す。ここで、巻取速度とは図6と同様に、未延伸糸の場合第1延伸ローラー速度で、延伸糸および低吐出量糸の場合第2延伸ローラー速度である。巻取速度の上昇にともない、未延伸糸より延伸糸の強度がより上昇し、さらに低吐出量糸の方がさらに強度

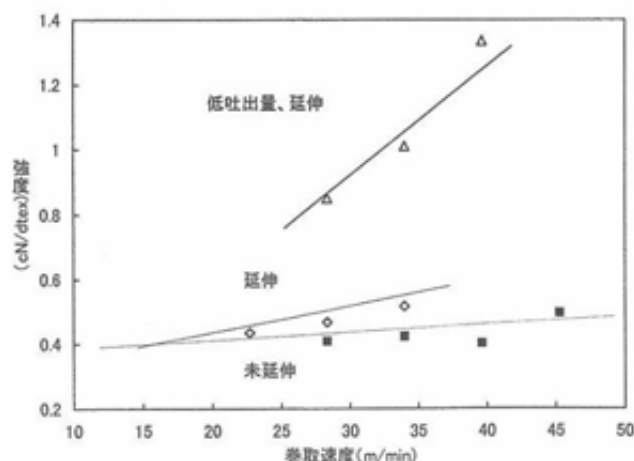


図12 強度の巻取速度依存性

が増し、その上昇率も高かった。得られた実験結果より現段階で糸質が最も良い繊維は、強度1.3cN/dtex (1.5g/d)、伸度32.7%、単糸繊度26dtex (23.3d) のケラチン組成30%繊維であった。

本研究結果を基にさらに吐出量を下げるためには孔径1mmのノズルでは紡糸性が低下し糸切れを起こすため、孔径の小さなノズルを使用する必要がある。また、延伸倍率は、最大で3倍に満たなかったので湿熱延伸や乾熱延伸などの加熱延伸法を併用して最大延伸倍率を上げる必要がある。さらに、本実験で行わなかった凝固浴条件の検討を進めることにより紡糸原液の吐出から延伸までの一連の工程条件を最適化して高物性ケラチン系繊維をつくることができると考えられる。

4. おわりに

ケラチンとPVAの混合溶液を湿式紡糸により繊維化することができ、さらに延伸処理によって糸質を向上することができた。現在のところ、繊度、強度、伸度においてまだ十分な糸質とはいえないが、加熱延伸などによってさらに高物性な繊維になると期待できる。本研究で未検討であった熱処理、さらに不溶化処理を行うことで染色や熱セットにも耐えうる高品質な繊維にできると期待できる。

最後に、この研究を進めるにあたり、ご協力いただきました多くの関係者の方に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 板津ら；テキスタイル&ファッション，13,500 (1996)
- 2) 茶谷ら；テキスタイル&ファッション，14,227 (1997)

- 3) 柴山ら；テキスタイル&ファッション，
15,53 (1998)
4) Ichiro Sakurada；“Polyvinyl Alcohol Fibers”，

p,163,Marcel Dekker Inc. (1985)

- 5) M. M. Zwick；Text. Res. J., 34,417 (1964)