

ハイテクウール新素材の開発に関する研究 —ハイテクウール新素材の繊維化に関する研究—

柴山幹生、加藤一徳、森 彬子

要 旨

羊毛より抽出したウールケラチンタンパク質を活用して、フィラメントを開発するため、まず、還元剤で抽出したケラチンの水溶液をスプレードライヤーによって、微粉化した。そして、ケラチン粉末とポリビニルアルコール（PVA）樹脂の混合水溶液を湿式紡糸することによりフィラメントを得た。さらに、フィラメントに約200℃の乾熱処理、それに引き続くアセタール処理を施すことにより、水溶性であるフィラメントを不溶化することができた。

1. はじめに

最近、廃棄物処理の際に発生するダイオキシン等に代表される環境問題が叫ばれる中、リサイクルなどの資源の再利用が注目されている。また、環境に負荷を与えないために土壌中の微生物により分解するプラスチック製品が多数開発されている。このような状況でタンパク質等の天然素材が見直されている。そこで、我々は、羊毛の主成分であるケラチンタンパク質に着目し、平成9年度からケラチンを原料の一つとして、湿式紡糸により天然高分子系フィラメントを製造する技術について研究を進めている。

平成9年度¹⁾では、主に湿式紡糸への可能性に着目した。羊毛を酸化処理することにより得られるケラチンタンパク質（ α -ケラトース）を用いて、 α -ケラトース、 α -ケラトース／絹混合物、 α -ケラトース／ポリビニルアルコール（PVA）混合物を繊維化するために湿式紡糸用原液の調製方法、並びにそ

の凝固特性を検討した。その結果、 α -ケラトース／PVA混合溶液の繊維化の可能性が最も高いと考えられた。

平成10年度²⁾では、羊毛を還元処理して得られるケラチンタンパク質（以下ケラチンと称す）とPVAの混合水溶液から湿式紡糸によりフィラメントを得ることができた。しかし、紡糸中に糸切れが多く生じ、また得られたフィラメントは水溶性で耐水性に劣り、強度および伸度においてまだ十分な繊維とはいえない。したがって、適切な紡糸条件の検討が課題となった。

本研究では、従来羊毛製品のみでなく産業用や医療用等へ高度に利用するため、上記ケラチンをハイテクウール新素材と位置づけて、フィラメント製造技術の開発を目的とする。これまでの結果を踏まえ、紡糸条件の最適化および不溶化処理の検討を進め、さらに得られたフィラメントの性能評価を行った。

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（タンパク質変性剤）、ドデシル硫酸ナトリウム（界面活性剤）を使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、ケラチンの抽出液を得た。残留不溶物をろ別後、透析により過剰の試薬を除き、ロ

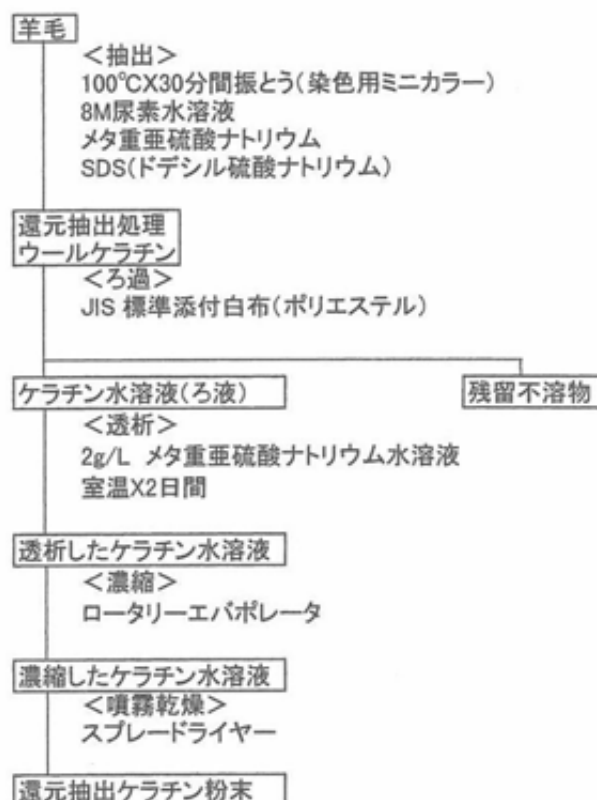


図1 ウールケラチンの還元抽出法

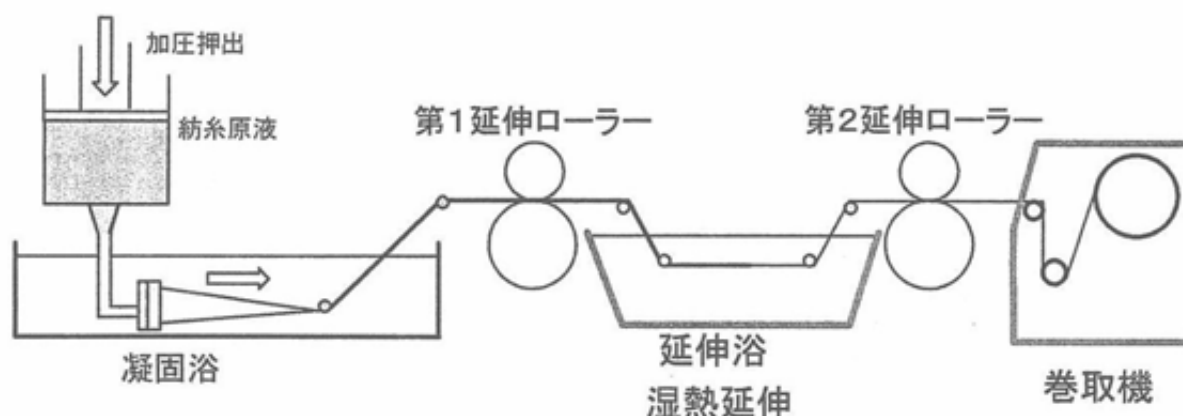


図2 湿式紡糸装置

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（ヤマト科学（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（日本合成化学（株）製）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規定量加え、室温で攪拌しながら完全に溶解した。そして、溶液全体量に対し7%になるように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。

(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（株式会社中部化学機械製作所製）を用いた。2. 2 (1)で調製した紡糸原液を孔径0.5mm、孔数6のノズルを通して一定吐出量3g/minで吐出し、400g/L硫酸ナトリウム水溶液で満たした凝固浴を通して、第1延伸ローラーと第2延伸ローラー間で延伸して巻き取った。延伸処理については、第1、第2延伸ローラー間を空気雰囲気とする冷延伸と、硫酸ナトリ

ウム水溶液を満たした延伸浴とする湿熱延伸の両延伸方法を検討した。また、延伸倍率は第2延伸ローラーと第1延伸ローラーの速度比とした。

2. 3 乾熱処理

紡糸および延伸したフィラメントの結晶化度を上げて不溶化するために、ジェットドライヤー（㈱大栄科学精器製作所製）を用いて195℃の熱風で規定時間乾熱処理した。

2. 4 アセタール化

紡糸及び延伸したフィラメントを、架橋処理により不溶化するために、PVA繊維に準じて³⁾ホルムアルデヒド60g/L、硫酸250g/L、硫酸ナトリウム250g/L混合水溶液に70℃規定時間浸せきした。そして、酢酸ナトリウム水溶液中で中和処理して水洗した。

2. 5 引張試験

得られたフィラメントの最大引張強力(N)および伸度(%)を、引張試験機（㈱島津製作所製）によって試料長100mm、引張速度100mm/min、20℃、65%RHで測定した。最大引張強力とフィラメントの繊度(tex)から強度(cN/dtex)を求めた。texはテックス、cN/dtexはセンチニュートン/デシテックスである。

2. 6 熱水収縮率

JIS L 1013の熱水収縮率B法に準じて、60℃ないし75℃の熱水に1000mmの試料を30分間浸せきした後、長さ(L)を測り次式によって熱水収縮率(S)を求めた。

$$S = (1000 - L) / 1000 \times 100$$

2. 7 電子顕微鏡観察

得られたフィラメントの表面および断面を走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製）によって観察した。

2. 8 水分率

JIS L 1013によりフィラメントの水分率を測定した。

2. 9 熱分析

ケラチンの粉末およびフィラメントの熱分析を示差走査熱量分析計（DSC、理学電器(株)製）により昇温速度20℃/minで行った。

2. 10 ガス吸着特性（消臭性）

アパレル製品等品質性能対策協議会の評価方法に準じて試験した。あらかじめ温度20℃、相対湿度65%で放置した試料1gを臭気ガス接触袋内に入れ、さらに一定濃度の臭気物質を含むガス3リットルを充填して試料と臭気を接触させた。2時間後の袋内の残留ガス濃度を検知管で測定して、吸着特性を調べた。

2. 11 重金属吸着特性

銅イオン、銀イオン、鉛イオンをそれぞれ含む100ppm水溶液50mlに試料1gを浸せきして、40℃で2時間振とうした。初液と処理後の溶液中の金属イオン濃度を原子吸光分析機により測定して、吸着特性を調べた。

3. 結果および考察

3. 1 紡糸原液

ケラチン/PVA混合溶液の性状に影響すると考えられる、ケラチンの濃度やpHを最適化するために、紡糸中の糸切れ状況、さらにフィラメントの強度を調べた。

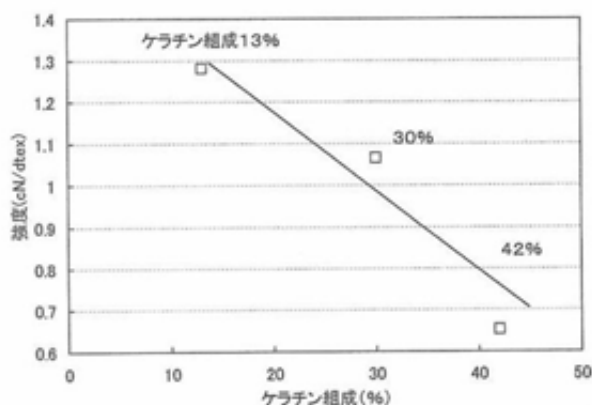


図3 各ケラチン組成フィラメントの強度

PVAの濃度を7wt%で固定し、ケラチンの濃度が1wt%、3wt%、5wt%である溶液を紡糸後、さらに2.7倍に冷延伸したフィラメント系の強度を調べた。ここで、フィラメント中のケラチン組成は、それぞれ13wt%、30wt%、42wt%である。図3にケラチン組成と強度の関係を示す。ケラチン組成の増加に伴って強度は低下することが分かった。また、ケラチンの濃度が5wt%である溶液を紡糸すると、糸切れが多く発生し、安定に巻き取ることができなかった。したがって、紡糸中の糸切れが少なく、高物性のフィラメントを得るためには、溶液のケラチン濃度を高くすることができない。このような制約の中でケラチン組成が高いフィラメントを得るためには、溶液中のケラチン濃度が3%である紡糸原液を使用することが望ましいと判断した。

次に、溶液のpHに注目して、ケラチンの濃度が3%である水溶液に酢酸またはアンモニアを加えることにより、pHを3.5、5.5、9.5、10.5に調製した。その後PVAを溶解した。なお、単に蒸留水に溶解したケラチン水溶液のpHは、5.5である。得られた溶液の性状について、pHが3.5である強酸性溶液は白濁状態で、pHの増加と共に透明度が高くなった。それら溶液を紡糸し、冷延伸したフィラメントの強度を図4に示す。強酸性および強アル

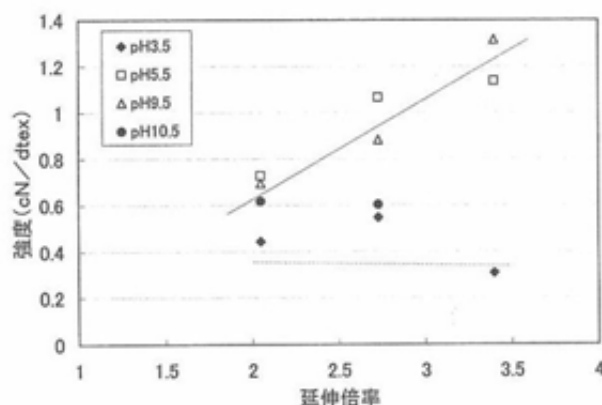


図4 各種pH溶液からのフィラメントの強度

カリ性溶液を用いた場合、得られたフィラメントの強度は低く、延伸倍率を上げて強度は増加しなかった。このような現象の原因として、強アルカリ性溶液の場合、ケラチンタンパク質が溶液調製中に分解して低分子量化したためと考えられるが、強酸性溶液では、その白濁状態より判断して、ケラチンとPVAの相溶性が悪かったためと考えられる。

以上の結果より、ケラチン濃度3%、PVA濃度7%、中性付近の溶液を用いて、紡糸条件の検討を進めた。

3. 2 凝固浴

ノズルより吐出した紡糸原液は、硫酸ナトリウム飽和水溶液で満たされた凝固浴中で脱水により固化する。凝固条件としては、浴温度、凝固時間つまりノズル出口から第1延伸ローラーまでの滞留時間、そして紡糸ドラフトが考えられる。

まず、浴温度に注目した。それぞれ50℃、60℃、70℃の凝固浴で紡糸し、冷延伸して得たフィラメントの強度を調べた。図5に強度と延伸倍率との関係を示す。同一延伸倍率と比較すると、浴温度の上昇に伴い強度が増加していることが分かる。さらに、延伸倍率に対する強度の増加率（直線の傾き）に着目すると、温度の上昇に伴って高くなっている。

これは、高温で凝固した糸の延伸が強度の増加において効果的であることを示している。

次に、凝固時間のみを変化させるために溶液の吐出量と延伸ローラーの速度を変えて紡糸し、一定延伸倍率で延伸した。得られたフィラメントの強度と凝固時間との関係を図6に示す。なお、凝固浴の液温は60℃、冷延伸の倍率は3.3、得られたフィラメントの単糸繊度は32dtex（デシテックス）一定である。図6より、凝固時間の増加に伴い、フィラメントの強度は増加傾向にあることが分かる。ここで、この実験では、凝固時間以外に、凝固浴中の延伸倍率である紡糸ドラフトが変化している。紡糸操作上、延伸ローラーの速度を上げることにより凝固時間を短くしているため、その結果、紡糸ドラフトは上昇する。しかしながら、強度は逆に低くなっている。また、前報²⁾より紡糸ドラフトが増加しても、フィラメントの強度はあまり増加しなかった。したがって、図6に見られる強度変化は、紡糸ドラフトの影響によるものでなく、凝固時間の変化によるものと考えられる。また、図7に強度と延伸倍率との関係を示す。延伸倍率に対する強度の増加率（直線の傾き）は、凝固時間が長いフィラメントの場合、高くなっている。これは、長時間凝固した糸の延伸が強度の増加において効果的であることを示している。

浴温度の上昇と凝固時間の増加は、浴中に吐出した溶液の脱水を促進し、フィラメントが内部まで十分凝固すると考えられる。それが、後工程の延伸において糸内部まで均一に延伸されて、高強度となったと考えられる。

また、凝固状態に影響を与える因子として、浴中で走行するフィラメントの太さが挙げられる。前報²⁾で吐出量のみを変えて、紡糸お

よび冷延伸したフィラメント糸の強度について報告した。吐出量を下げると、延伸における強度の増加率が高く、高強度のフィラメントが得られた。吐出量を下げることにより凝固浴中で走行するフィラメントが細くなるため、糸内部まで凝固しやすくなると考えられる。その結果、延伸により高強度となったと考えられる。

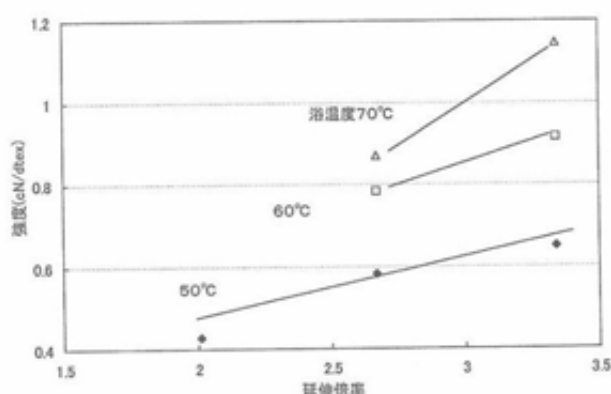


図5 各凝固浴温度におけるフィラメントの強度

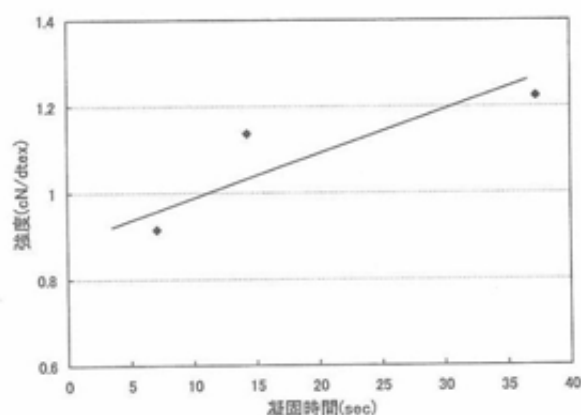


図6 各凝固時間で紡糸したフィラメントの強度

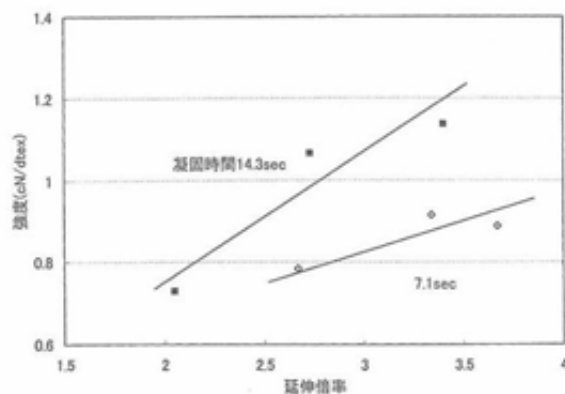


図7 各凝固時間で紡糸したフィラメントの強度対延伸倍率

3. 3 湿熱延伸

空気雰囲気中で延伸する冷延伸では、高倍率になると糸切れが多く、安定に延伸することができない。そこで、PVA繊維の延伸方法に準じて³⁾、第1延伸ローラーと第2延伸ローラーとの間に、延伸浴を設置し、硫酸ナトリウム水溶液中で延伸する湿熱延伸を試みた。延

伸条件として、硫酸ナトリウムの濃度を、200、300、400g/Lとし、温度を60、70、85℃として、各濃度、温度および延伸倍率において湿熱延伸したフィラメントの強度を調べた。

温度を一定とし、種々の濃度で湿熱延伸したフィラメントの強度を図8, 9, 10に示す。60℃において、延伸倍率の上昇に伴って強度

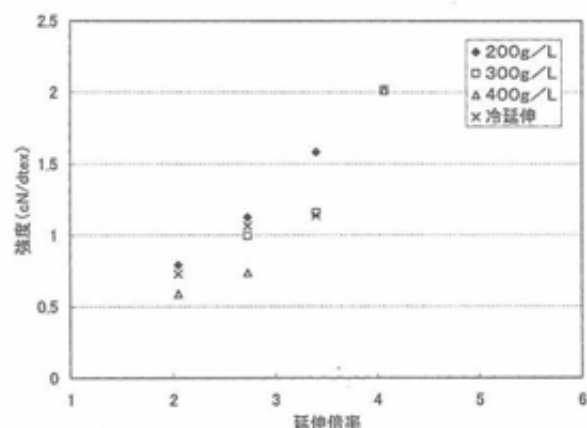


図8 湿熱延伸糸の強度 (温度60℃)

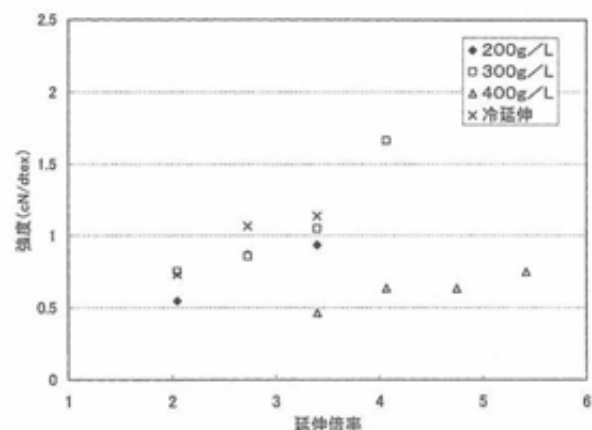


図9 湿熱延伸糸の強度 (温度70℃)

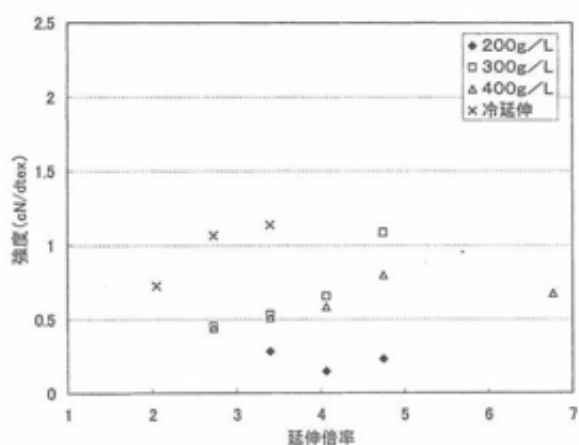


図10 湿熱延伸糸の強度 (温度85℃)

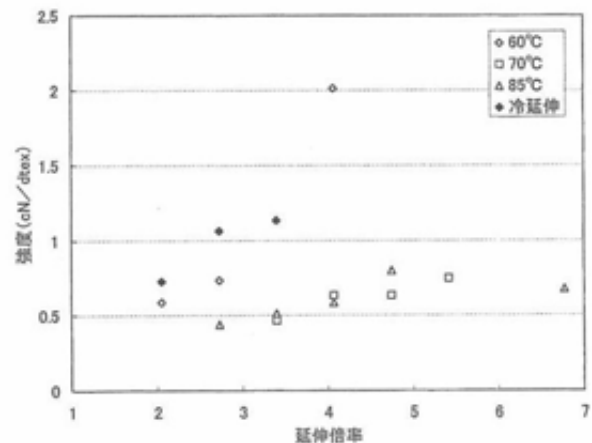


図11 湿熱延伸糸の強度 (濃度400g/L)

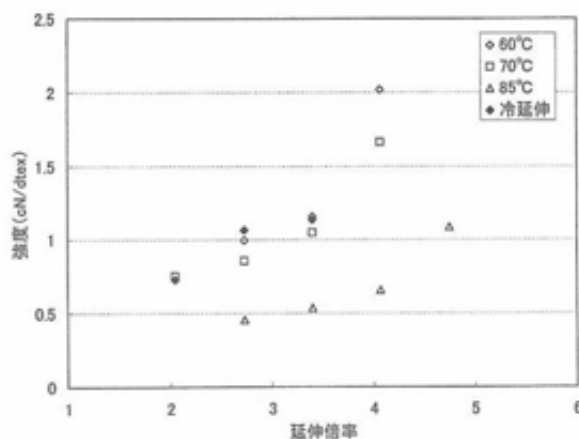


図12 湿熱延伸糸の強度 (濃度300g/L)

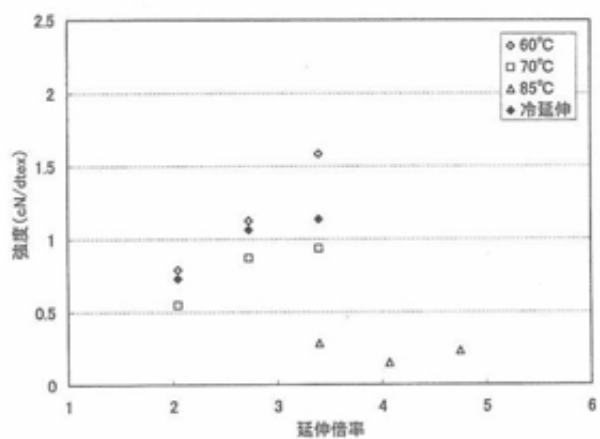


図13 湿熱延伸糸の強度 (濃度200g/L)

は冷延伸の場合と同様に変化した。また、冷延伸と比較して、高倍率で延伸できるため、その結果冷延伸したフィラメントと比較して強度が高くなった。しかしながら、延伸浴の温度が高くなると、比較的高濃度において、延伸倍率が上昇しても強度はあまり増加しなかった。

次に、濃度を一定とし、種々の温度で湿熱延伸したフィラメントの強度を図11、12、13に示す。高温で延伸した糸の強度は延伸倍率が上昇しても増加せず、低強度であった。

延伸倍率を3.40一定とし、種々の濃度、温度で延伸したフィラメントの強度を図14に、伸度を図15に示す。同一延伸倍率で比較すると、延伸浴の硫酸ナトリウムの濃度が低く温

度が低くなると、強度が高く伸度が低くなる傾向にあった。

図16に温度60℃、濃度300g/Lで3.40倍湿熱延伸したフィラメントの電子顕微鏡写真を示す。糸の断面を見ると中心部が粗で周囲が密になっていることが分かる。これはスキンコア構造であり、湿式紡糸により得られた糸によく見られる。また、側面は多孔質となっている。図17に温度85℃、濃度400g/Lで3.40倍延伸したフィラメントの写真を示す。同様に、スキンコア構造かつ多孔質であるが、糸の長さ方向に亀裂が多数見られた。延伸浴には凝固浴と同じ硫酸ナトリウム水溶液を満たしているため、延伸中に糸から脱水が起こる。高温で高濃度の条件では、脱水により糸の体

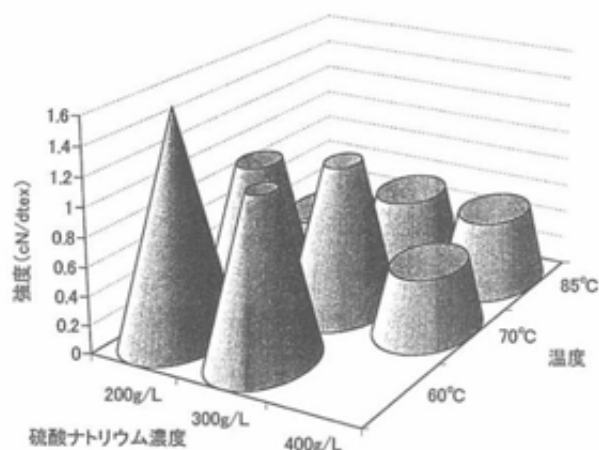


図14 湿熱延伸糸の強度 (延伸倍率3.40)

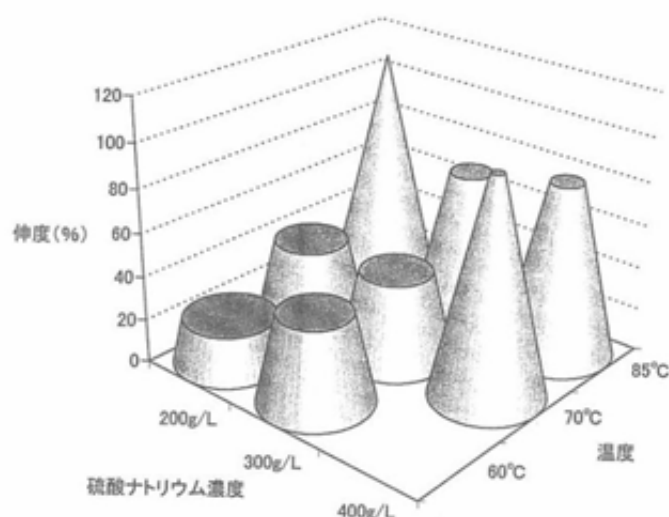
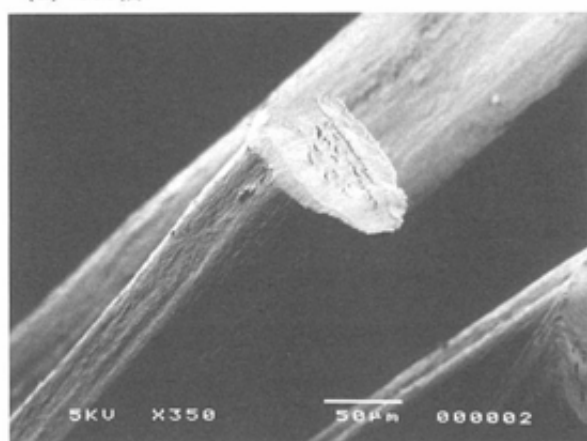


図15 湿熱延伸糸の伸度 (延伸倍率3.40)

(a) 350倍



(b) 1000倍

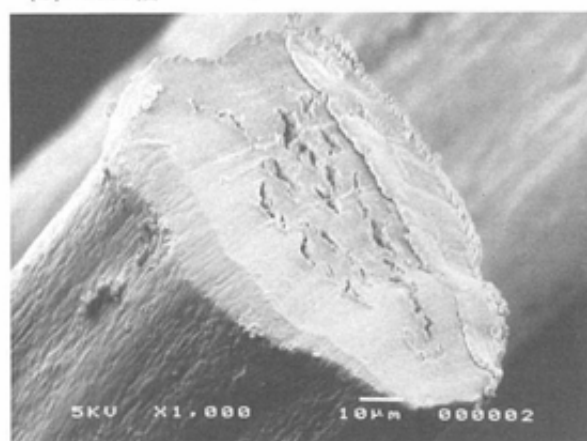


図16 湿熱延伸糸の電子顕微鏡写真 (60℃、300g/L、3.40倍延伸)

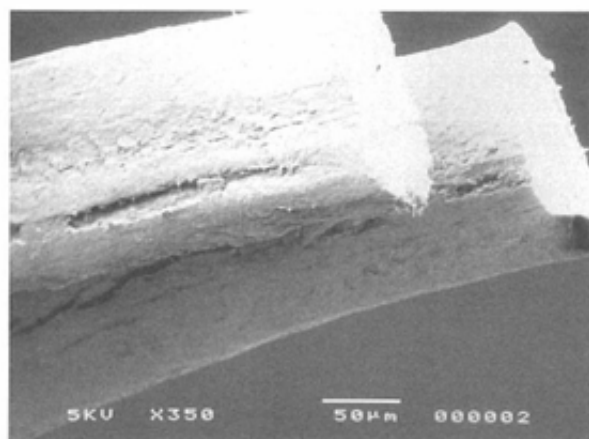


図17 湿熱延伸糸の電子顕微鏡写真
(85℃、400g/L、3.40倍延伸)

積が急激に減少すると考えられる。したがって、内部にひずみが蓄積されるため、亀裂が起こったと考えられる。その結果、高温、高濃度の延伸条件で強度が低下したと考えられる。

3. 4 不溶化処理

紡糸並びに湿熱延伸した糸は、耐熱水性に劣り、特に熱水中では溶解する。そこで、結晶化度を上げるために乾熱処理し、また架橋剤を用いてアセタール化することにより、耐熱水性の向上を図った。

(1) 乾熱処理

まず、熱処理温度を検討するために、ケラチンの粉末、およびフィラメントのDSC測定の結果を図18に示す。ここで、用いたフィラメントは、延伸糸と、延伸後220℃で3分乾熱処理した糸である。粉末およびフィラメント

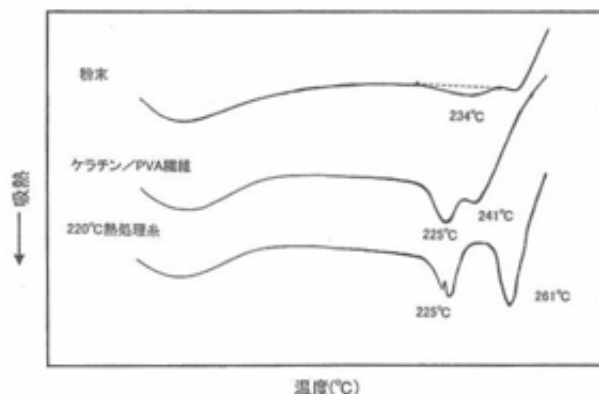


図18 ケラチン粉末、フィラメントのDSC曲線

ともに220℃付近に吸熱ピークが認められた。ケラチンの結晶の融解に伴うピークとは考えにくいいため、ケラチンの分解による吸熱ピークと考えられる。したがって、220℃以下で熱処理を行う必要がある。また、延伸糸と熱処理糸のDSC曲線では、それぞれ241℃と261℃付近にも吸熱ピークが認められた。PVAの結晶融解によるものと考えられ、延伸糸を熱処理することによりPVAの結晶化度が高くなるため、241℃のピークが高温側に移動し、ピーク面積が増加したと考えられる。これは、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレート (PET) 等のような結晶性の合成高分子に見られる一般的な融解現象である。

熱処理温度を195℃に固定し、種々の時間で熱処理した。熱処理時間が12分以上になると、糸は黄変した。これは、ケラチンの分解によると考えられる。フィラメントの強度および伸度を図19に示す。熱処理時間の上昇に伴い、強度は上昇する傾向にあることが分かる。しかし、延伸と比較すると、強度の変化は顕著でない。また、熱処理時間が12分以上になると、強度が減少した。糸の黄変と対応しておりケラチンの分解により強度が減少したためと考えられる。

種々の時間で熱処理したフィラメントの60℃における熱水収縮率を図20に示す。延伸糸

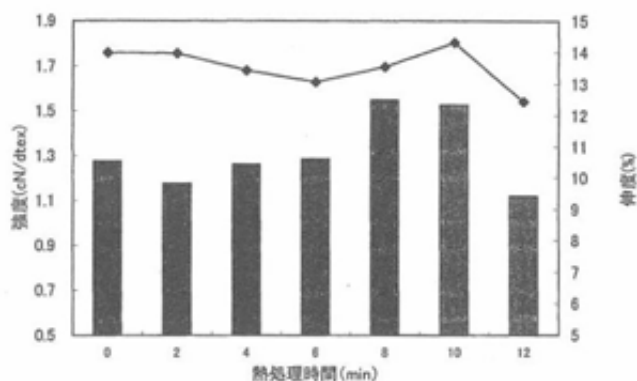


図19 熱処理糸の強伸度

や熱処理時間の短い糸は熱水中で溶解した。しかしながら、熱処理時間の上昇に伴って熱水収縮率が減少して、耐熱水性は向上していることが分かる。図18に示した延伸糸と熱処理糸のDSC曲線から判断して、乾熱処理による耐熱水性の向上はPVAの結晶化度が増加したためと考えられる。

(2)アセタール化

延伸糸をアセタール化することにより耐水性の向上を図った。アセタール化に使用した薬剤は、PVA繊維に準じて³⁾ホルムアルデヒド60g/L、硫酸250g/L、硫酸ナトリウム250g/Lの水溶液とした。アセタール化反応において、ホルムアルデヒドは糸の非晶質部分のPVA分子と反応して分子間架橋するといわれている。その結果、フィラメントは水溶性から不溶性になる。

種々の時間でアセタール化した延伸糸の熱

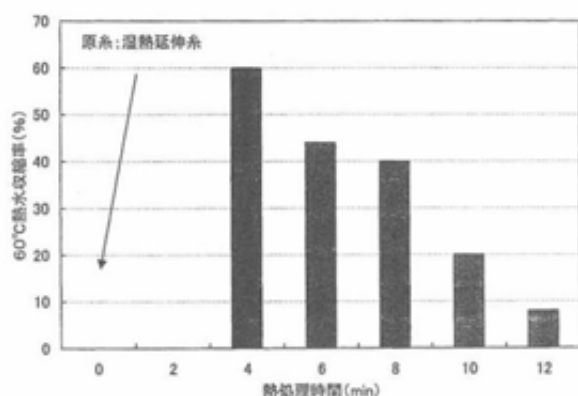


図20 熱処理糸の熱水収縮率

水収縮率を図21に示す。延伸糸は60℃の熱水中で溶解するが、アセタール化することにより耐熱水性が向上して糸は不溶化した。しかし、熱水収縮率の顕著な低下が認められず、処理時間を長くしても、30%前後の熱水収縮率であった。

195℃で6分処理した熱処理糸をアセタール化して、60℃における熱水収縮率を調べた。結果を図22に示す。時間の増加に伴い熱水収縮率は顕著に低下し、10分以下の処理時間で熱水収縮率は10%以下となった。195℃で10分熱処理した場合の75℃における熱水収縮率を図23示す。これも同様に、アセタール化処理時間の増加に伴って、熱水収縮率は顕著に減少した。熱処理によってPVAの結晶化度が増加するため、ホルムアルデヒドが架橋反応するための非晶質は減少する。したがって、アセタール化の進行に伴って、耐熱水性が顕著に向上したと考えられる。

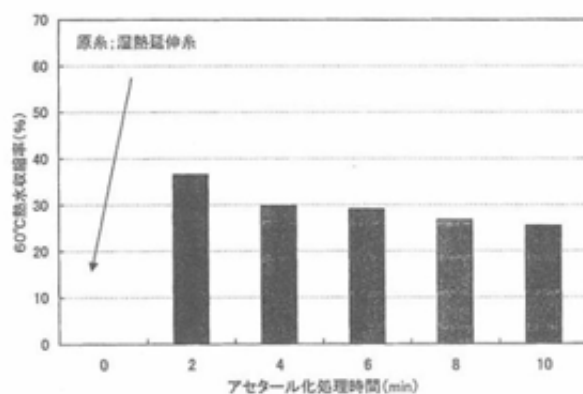


図21 アセタール化処理糸の熱水収縮率

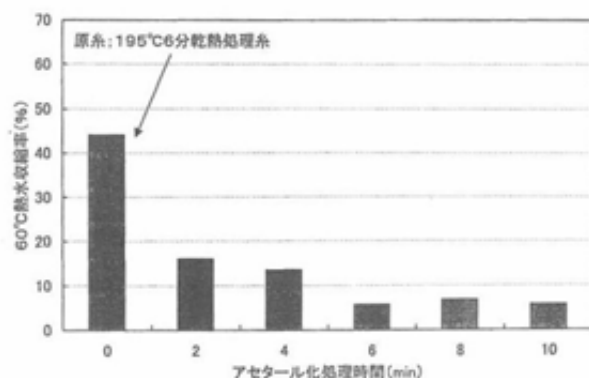


図22 熱処理およびアセタール化処理糸の熱水収縮率

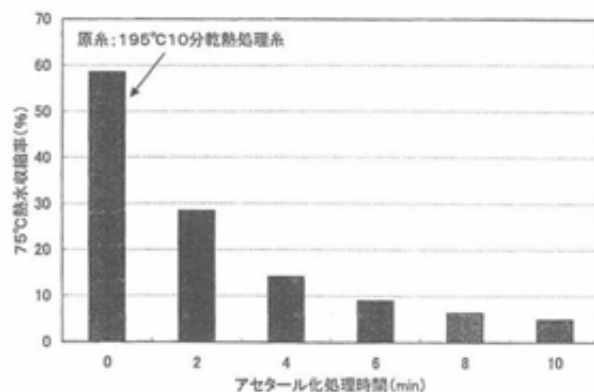


図23 熱処理およびアセタール化処理糸の熱水収縮率

3. 5 フィラメントの性状

フィラメントの性能評価として行った消臭試験と重金属イオン吸着試験の結果をそれぞれ表1と表2に示す。ここで、PVAフィラメン

表1 残留ガス量

試料	アンモニア ppm	ホルムアルデヒド ppm	酢酸 ppm
ケラチン/PVAフィラメント	0(100)	13(25)	12(100)
PVAフィラメント	0(100)	18(25)	60(100)
羊毛	30(200)	18(30)	3(200)

() 内は初期濃度

表2 重金属イオン吸着特性

(1)銀イオン

	初液濃度 ppm	吸着後濃度 ppm	吸着量 mg/gfiber
ケラチン/PVAフィラメント	100	59.5	2.1
PVAフィラメント	100	97.3	0.1

(2)銅イオン

	初液濃度 ppm	吸着後濃度 ppm	吸着量 mg/gfiber
ケラチン/PVAフィラメント	100	94.3	0.3
PVAフィラメント	100	100.0	0.0

(3)鉛イオン

	初液濃度 ppm	吸着後濃度 ppm	吸着量 mg/gfiber
ケラチン/PVAフィラメント	100	11.7	4.7
PVAフィラメント	100	13.3	4.4

表3 フィラメントの性状

項目	物性
ケラチン組成	% 30
単糸繊度	dtex 33 d 30
強度	cN/dtex 1.3~2.0 g/d 1.5~2.3
伸度	% 20~30
熱水収縮率 (75℃)	% 10以下
水分率	% 8.5

トとは、本研究でPVA水溶液を紡糸した糸である。一般的に羊毛には消臭性能があると言われているが、本研究のフィラメントは羊毛と同様に明らかに消臭性を有することが分かる。これは、多孔質の糸であることが原因の一つと考えられる。さらにPVAフィラメントと比較して消臭性に優れることから、多孔質に加え、ケラチン自身の消臭性によるものと考えられる。また、重金属イオン吸着についても同様に、フィラメントは銀イオンと鉛イオンを吸着することが分かった。

本研究で検討したケラチン/PVAフィラメントの性状を表3に示す。

4. おわりに

本研究では、羊毛より還元剤を用いてケラチンタンパク質を抽出し、その粉末を用いて新規フィラメントの開発を行ってきた。ケラチンをポリビニルアルコール (PVA) と混合後、湿式紡糸そして引き続く湿熱延伸によりフィラメントを得ることができた。紡糸原液、凝固条件、湿熱延伸条件の検討により、フィラメントの強度は約2cN/dtexまで増加した。また、水溶性であったフィラメントを乾熱処理とアセタール化することによって75℃の熱水収縮率が10%以下となった。

参考文献

1. 柴山ら；テキスタイル&ファッション，15, 53 (1998)
2. 柴山ら；テキスタイル&ファッション，17, 18 (2000)
3. Ichiro sakurada; "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker Inc. (1985)