

羊毛繊維の化学的特性評価と高品質化に関する指導（第3 報）

ー 羊毛タンパクによる羊毛表面の改質 ー

篠塚 雅子*

1. はじめに

羊毛は繊維の形成に絹の100 方倍，合成繊維の100億倍ともいわれる大変な時間が費やされている。¹⁾ それだけに，保温性，吸湿性，弾力性等に高度の機能を有し，また吸湿性でありながら表面は疎水性で水に濡れ難い等，一見相反するとも思える性質を兼ね備え，環境に応じて各々の機能を発揮する優れた繊維である。

この中で数少ない羊毛の消費科学的欠点として，洗濯による完全に不可逆な収縮や，羊毛ふとんわたのへたり，ニット製品が使用により硬くなるフェルト化現象等がある。これは羊毛表面のスケールの存在により，異方性の摩擦係数が生じることによって起こる絡み合いが要因であるというのが一般的考え方である。これを解消するための，いわゆる防縮加工については，かなり以前から様々な方法が研究されてきた。²⁾

現在行われている防縮加工には，スケールを除去する脱スケール加工や，樹脂により表面を被覆する樹脂加工，あるいは両者を併用した加工等がある。しかし，スケール除去による強度の低下や羊毛本来の機能低下，さらに樹脂加工の前処理として一般的に行われている塩素化処理で使用される，塩素化合物による環境への負荷の影響が問題となっている。

当所では，最近報告された羊毛から調製する水に可溶のCMAD（カルボキシメチルアラニルジスルフィド）化羊毛タンパク³⁾を用いて，これを羊毛表面へ付与させることにより羊毛本来の機能をできるだけ低下させず，環境負荷が生じない，新しい防縮加工の開発を検討している。本年度はその第一ステップとして，CMAD 化羊毛タンパクを羊毛表面へ沈着させること，また沈着し易い条件を見いだすことを目的に試験を進めた。

2. 試験方法

2.1 試料及び試薬

(1) 羊毛繊維

メリノウールをアセトンにて24 時間ソックスレー抽出し，蒸留水で洗浄後風乾することにより精製し用いた。

(2) 試験布

毛添付白布（JIS 規格 染色堅牢度試験用布，日本規格協会）を（1）と同様に精製して用いた。

(3) 試薬

アセトン（特級），チオグリコール酸（特級），尿素（特級），酢酸（特級），臭素酸ナトリウム（特級），セチル・トリメチル・アンモニウム・クロリドは市販品をそのまま用いた。

(4) 透析膜

セルロース透析膜（分画分子量：6，000～8，000）

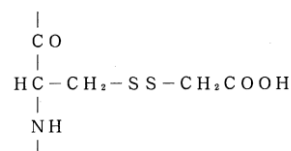
2.2 羊毛タンパクの調製

pH8～12 に調製した0.1～2M のチオグリコール酸水溶液

中，精製した羊毛繊維を30～50t，1/3～2 時間処理後，尿素を加え8M 尿素水溶液とし，30t，24時間還元処理を行う。続いて酢酸にてpH7 に調製し，72時間空気バブリングを行うか，或いは臭素酸ナトリウム水溶液を加えて25℃，2.5～24 時間処理する。さらにこの溶液を，蒸留水に対してセルロース膜を用いて7日間透析する。透析後，ろ過により溶解部分と沈澱

部分に分離しそれぞれを凍結乾燥することにより，CMAD 化羊毛タンパクを得る。但し本研究に使用したCMAD 化羊毛タンパク（以後羊毛タンパクとする）は，溶解部分より得たもののみである。

得られた羊毛タンパクは，下記に示す構造を有すると考えられる



2.3 羊毛繊維表面への羊毛タンパク加工

(1) 2 段階処理法

前処理，後処理の2 段階により行った。

前処理：加工しようとする羊毛試料を，チオグリコール酸等の還元剤の水溶液中，所定の温度で1/3 時間処理後，窒素置換蒸留水に湯漬し1時間，途中4 回水を交換することにより洗浄した。その後ろ紙で過剰な水分を除去した。

後処理：pH8～10 に調製した羊毛タンパクの0.2～1%水溶液中，所定の温度で1/3 時間湯漬後，蒸留水を用いて（1）と同様の方法で水洗，過剰な水分の除去を行った。その後80℃ の熱風乾燥器中で1/3 時間乾燥した。

(2) 同浴処理法

同一浴でpH8.5，還元剤が0.4%，羊毛タンパクが所定の濃度になるように調製された水溶液，またはそこへ界面活性剤が0.1%となるように加えられた水溶液中に，加工しようとする試料を湯漬した。室温或いは60℃ で1/3 時間処理後，窒素置換蒸留水に湯漬し1 時間，途中4 回水を交換することにより洗浄した。その後ろ紙で過剰な水分を除去し，80℃ で1/3時間乾燥した。

2.4 走査電子顕微鏡による観察と評価

走査電子顕微鏡により繊維表面の羊毛タンパク加工状態の観察を行い，各条件ごとの評価を行った。評価は，表面構造の破壊によると考えられる表面の変形と，羊毛タンパクの沈着の2 項目について行い，それぞれ認められれば＋，その程度により＋の数を1から5 で示し，認められなければ－，はっきりしない場合は± とした。

3. 結果と考察

3.1 2 段階処理法による加工

まず，羊毛の表面へ羊毛タンパクを沈着させる事が可能かどうかを検討した。表1 に各処理条件と表面状態の評価を，

図1 にそれらの電子顕微鏡写真を示す。

還元剤水溶液濃度が0.4%での前処理の場合にいくつかの試料で羊毛タンパクの沈着が認められた。この中で前処理温度が60℃での沈着が比較的多かった（試料7、試料12）。スケール表面に観察される繊維方向へのストライプは還元によって生じたものであると考えられる。

3.2 界面活性剤を用いた2段階処理法による加工

2段階処理法の前処理における水洗での最後の1回に、水に代えてカチオン系界面活性剤セチル・トリメチル・アンモニウム・クロリド（ $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ ）の1%あるいは0.1%水溶液を使用し、その他は同様の方法で加工試験を行った。各加工条件と加工状態の評価を表2に、それらの電子顕微鏡写真を図2に示す。

いずれの条件においても、界面活性剤を用いない処理に比べてはるかに大量の羊毛タンパクが繊維表面に沈着する事が確認できた。これは明らかに界面活性剤の効果であると考えられる。

以上のことから、2段階処理法による加工では繊維表面をカチオン活性とする事により、羊毛タンパクと繊維表面の反応性が高まることが認められた。

3.3 同浴処理法による加工

次に、前処理と後処理を同浴中一度に行う加工が可能かどうかについて検討した。同浴処理加工試験における加工条件と評価は表3、それらの電子顕微鏡写真図3に示す。

界面活性剤を使用しない場合については、試料18、19ともに羊毛タンパクの沈着が認められた。特に60℃処理の試料19では、2段階処理法の界面活性剤を用いた場合と同程度の沈着が認められた。ただし、表面の破損については羊毛タンパクが全面を覆っているため確認が困難であった。

面活性剤使用の試料20では、羊毛タンパク濃度0.2%でありながら濃度1%の試料9と比較しても非常に大量の羊毛タンパクの沈着が確認できるなど、不均一で塊状になっている部分も観察された。

3.4 羊毛繊維への羊毛タンパクの反応機構

羊毛繊維と羊毛タンパクの反応機構について推定した。羊毛繊維への羊毛タンパクの沈着における反応としては、2段階処理法、同浴処理法ともに基本的には羊毛繊維表面の還元、羊毛タンパクとの交換反応の2段階の反応により進行すると思われる。すなわち、（1）還元剤により羊毛繊維表面の—SS—を—SHとし、（2）還元された羊毛繊維表面の—SHと羊毛タンパク中の—SS—を交換反応させ両者を結合させる、ということになる。（図4）

これにカチオン性の界面活性剤を加えた場合、アルカリ水溶液中ではカルボン酸（ COO^- ）によりアニオン活性となっており羊毛表面を、カチオン活性にすることになり、水中でマイナスイオン（ $-$ ）電荷を持つ羊毛タンパクが、羊毛繊維表面へ電気的に引き付けられ易くなり、反応効率が高くなったと考えられる。（図5）

表1 2段階処理法の条件と評価

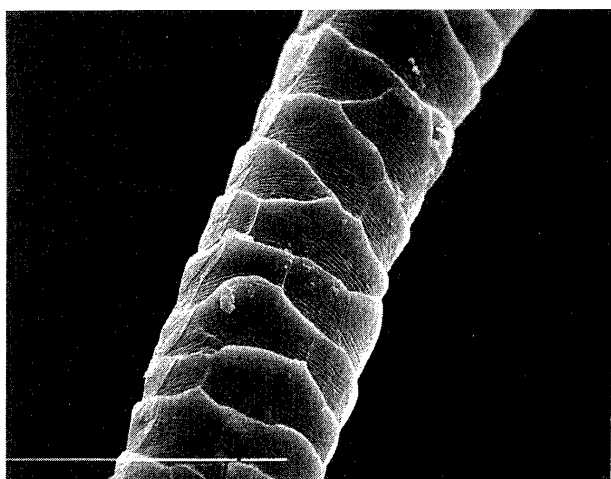
項目 試料	前処理（還元剤）			後処理（羊毛タンパク）			評 価	
	濃 度 %	pH	温度 ℃	濃 度 %	pH	温度 ℃	羊毛表面の 状態	羊毛タンパク の沈着状態
1	4	8.8	80	1	(8)	80	+++++	—
2	4	8.8	60	1	(8)	RT	+	—
3	4	8.8	40	1	(8)	RT	+	+
4	2	8.8	40	1	(9)	RT	++++	—
5	1	8.8	40	1	(9)	RT	++++	—
6	0.4	8.8	80	1	9.0	RT	+++++	—
7	0.4	8.8	60	1	9.0	RT	+++	++
8	0.4	8.8	40	1	9.3	RT	+++	+
9	0.4	8.8	40	0.5	10.0	RT	++++	±
10	0.4	8.8	40	0.2	9.9	RT	++++	±
11	0.4	8.8	60	0.5	9.9	RT	++++	+
12	0.4	8.8	60	0.2	9.8	RT	++	++

表2 カチオン性界面活性剤を用いた2段階処理法の条件と評価

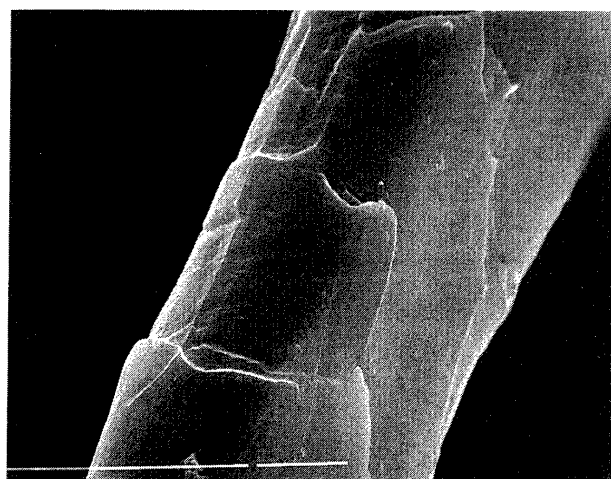
項目 試料	前処理（還元剤）			洗浄	後処理（羊毛タンパク）			評 価	
	濃 度 %	pH	温度 ℃	活性剤 濃度%	濃 度 %	pH	温度 ℃	羊毛表面の 状態	羊毛タンパク の沈着状態
13	0.4	8.7	60	1	1	6.4	RT	(+)	++++
14	0.4	8.7	60	0.1	1	6.4	RT	++++	+++
15	0.4	8.7	60	1	0.5	7.3	RT	(+)	++++
16	0.4	8.7	60	0.1	0.5	7.3	RT	(+)	++++
17	0.4	8.7	60	0.1	0.5	9.2	RT	(+)	++++

表3 同浴処理法の条件と評価

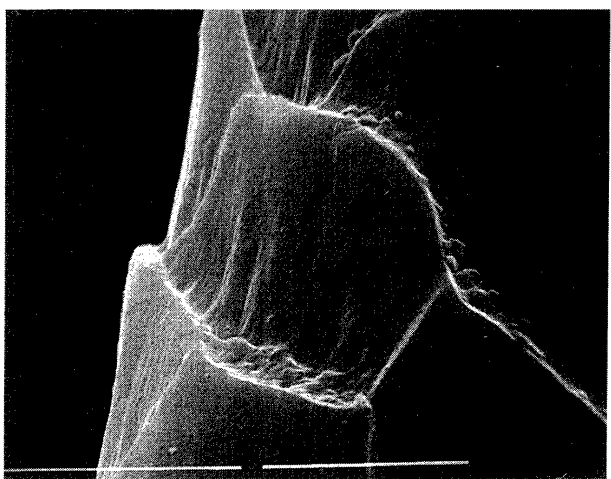
項目 試料	濃 度 %			pH	温度 ℃	評 価	
	還元剤	界面 活性剤	羊毛 タンパク			羊毛表面の 状態	羊毛タンパク の沈着状態
18	0.4	—	1	8.5	RT	++	+++
19	0.4	—	1	8.5	60	(+)	++++
20	0.4	0.1	0.2	8.5	RT	±	+++++



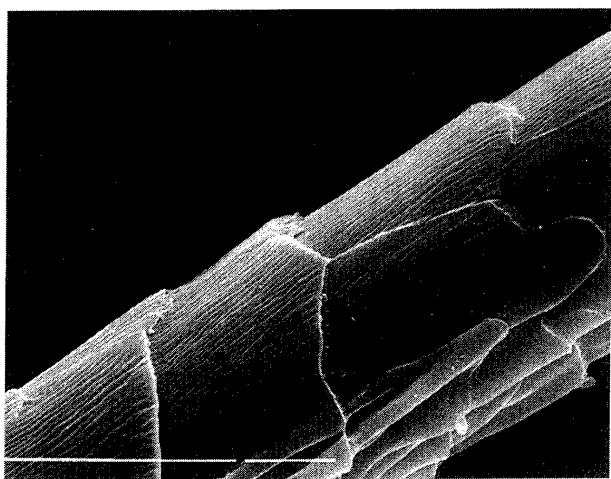
(A) 試料1 (×1500)



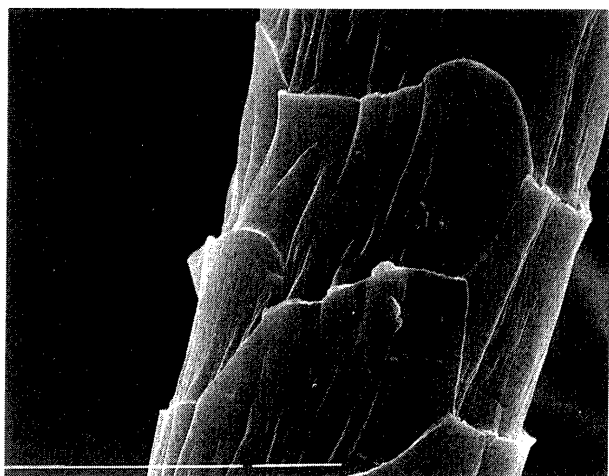
(B) 試料2 (×3000)



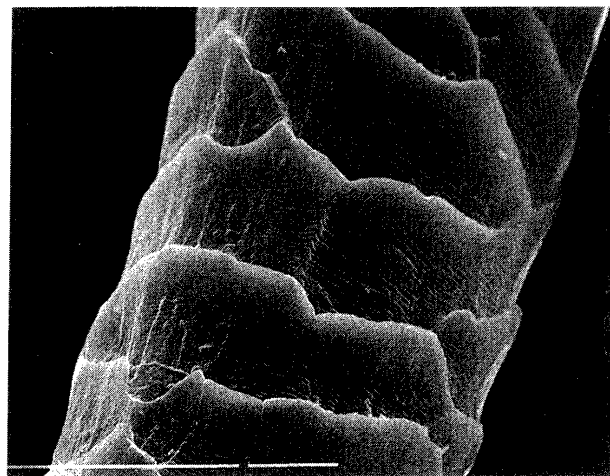
(C) 試料3 (×7000)



(D) 試料4 (×3000)

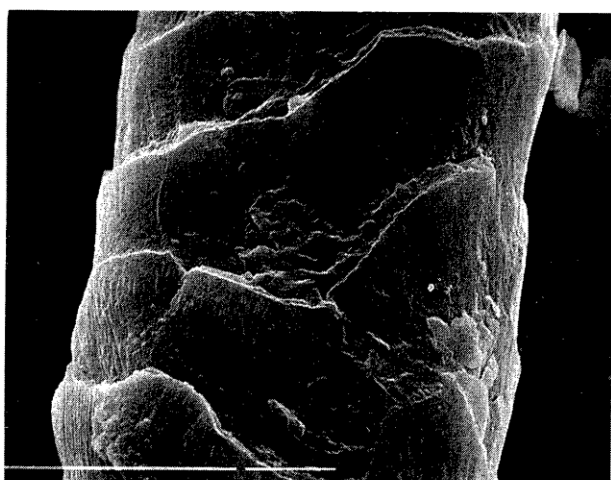


(E) 試料5 (×3000)

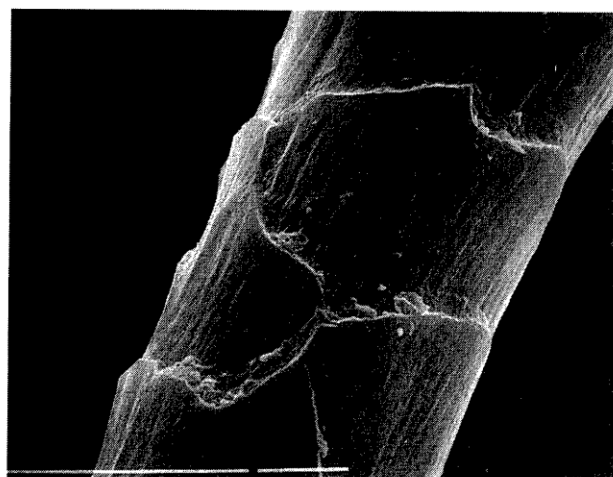


(F) 試料6 (×3000)

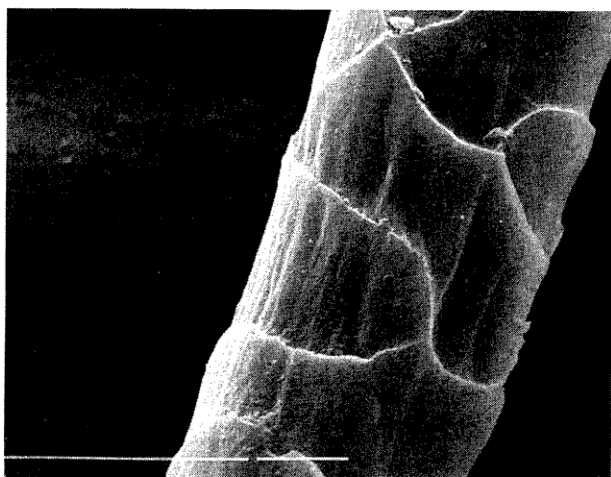
図1 2段階処理法による加工試料の電子顕微鏡写真



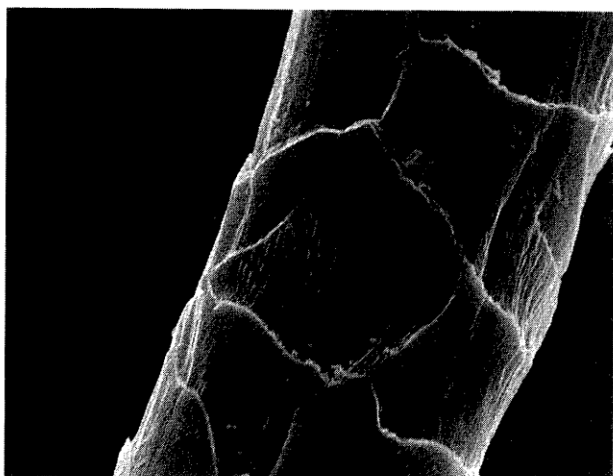
(G) 試料7 (×3000)



(H) 試料8 (×3000)



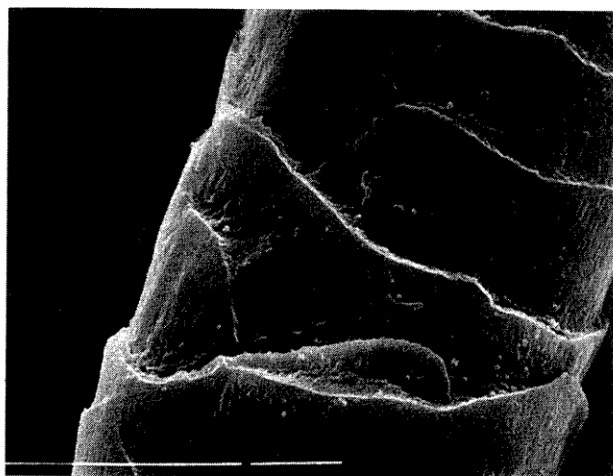
(I) 試料9 (×3000)



(J) 試料10 (×3000)



(K) 試料11 (×5000)

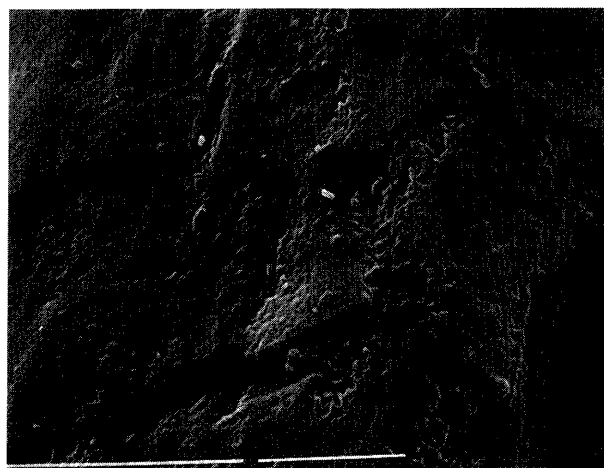


(L) 試料12 (×3000)

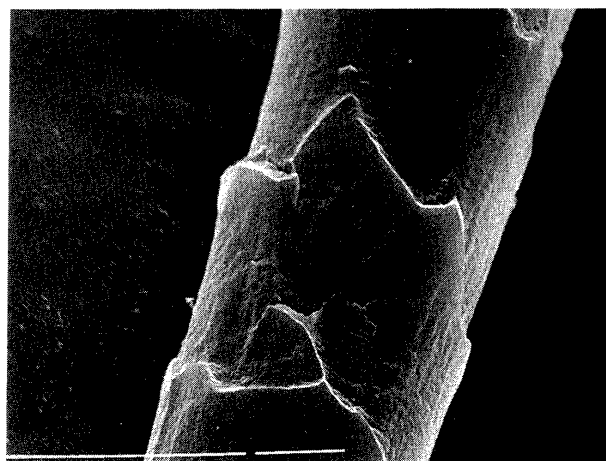
図1 2段階処理法による加工試料の電子顕微鏡写真



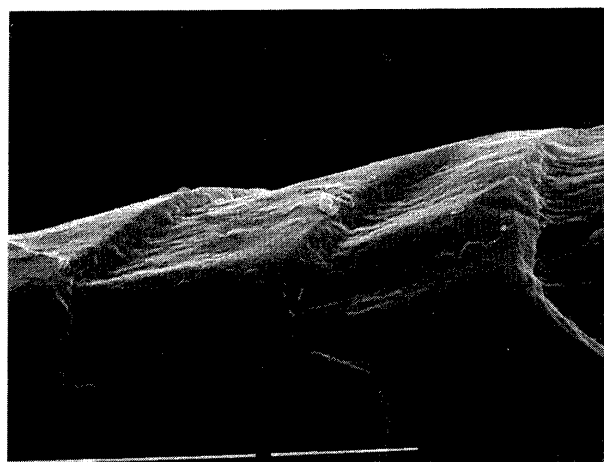
(A-1) 試料13 (×2000)



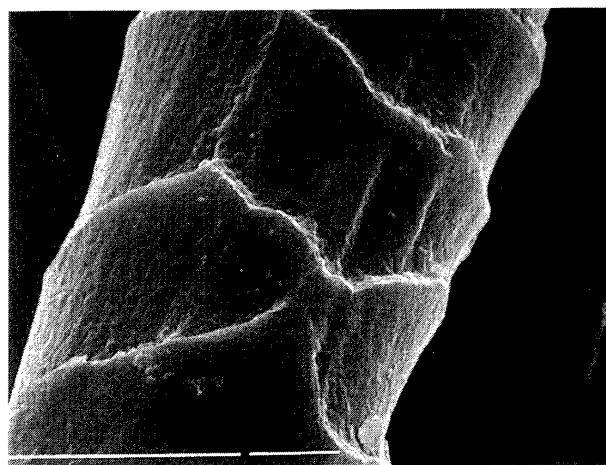
(A-2) 試料13 (×5000)



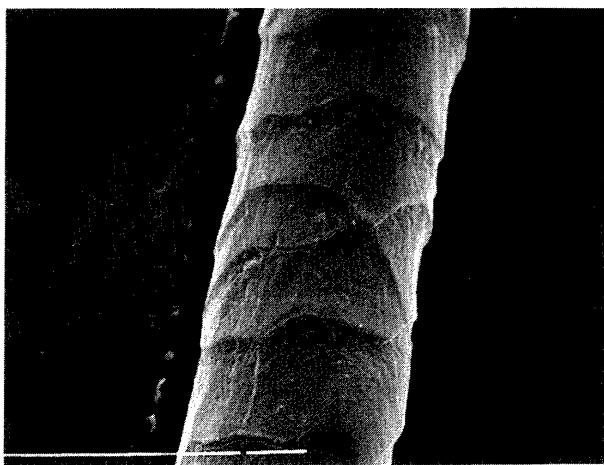
(B-1) 試料14 (×3000)



(B-2) 試料14 (×5000)

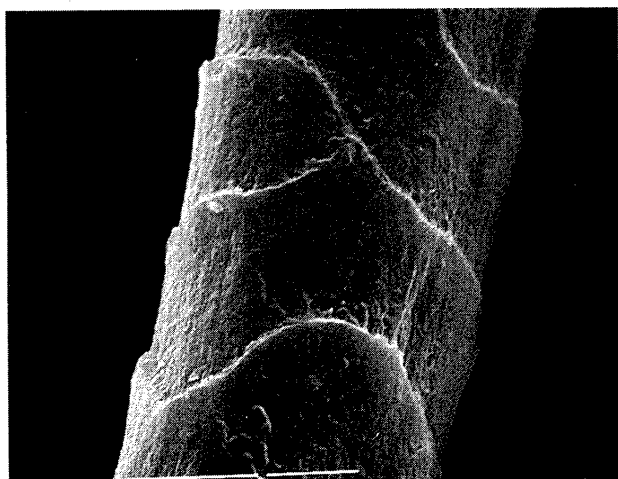


(C) 試料15 (×3000)

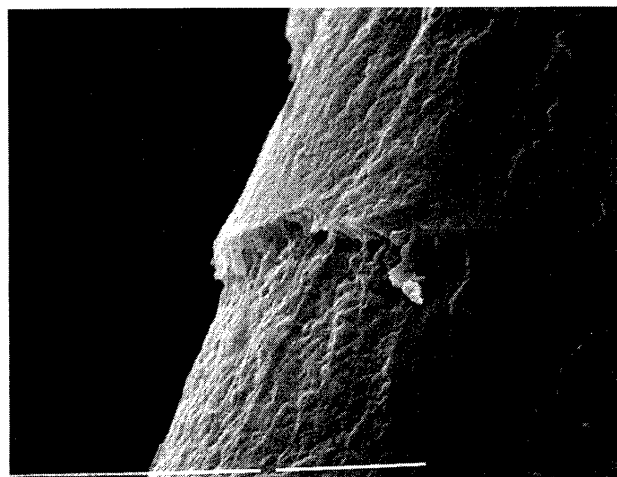


(C) 試料16 (×2000)

図2 2段階処理法による加工試料の電子顕微鏡写真

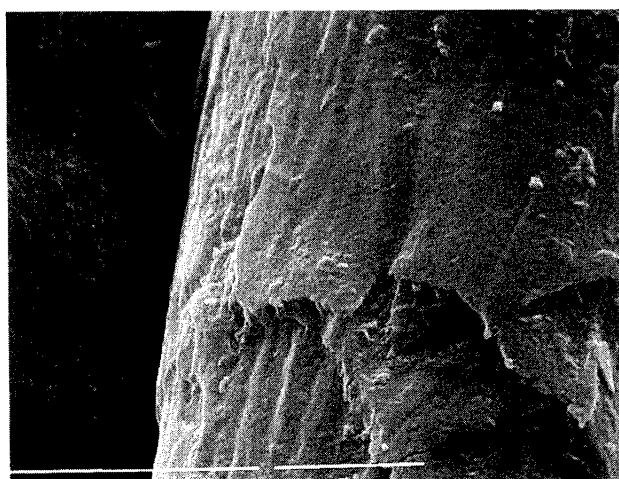


(E-1) 試料17 (×3000)



(E-2) 試料17 (×5000)

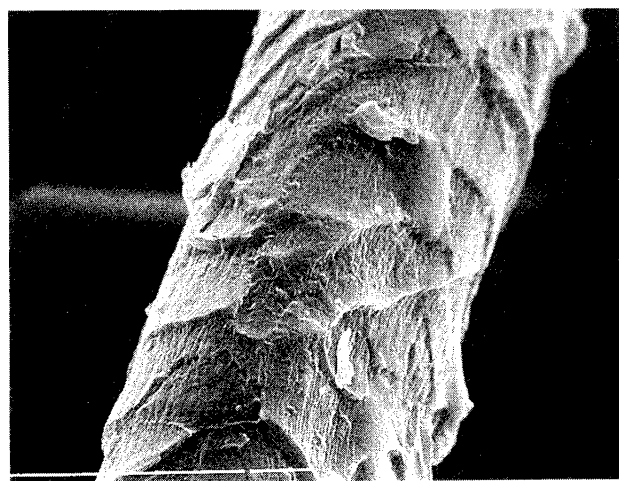
図2 界面活性剤を用いた2段階処理法による加工試料の電子顕微鏡写真



(A) 試料18 (×5000)



(B) 試料19 (×2000)



(C-1) 試料20 (×2000)



(C-2) 試料20 (×5000)

図3 同浴処理法による加工試料の電子顕微鏡写真

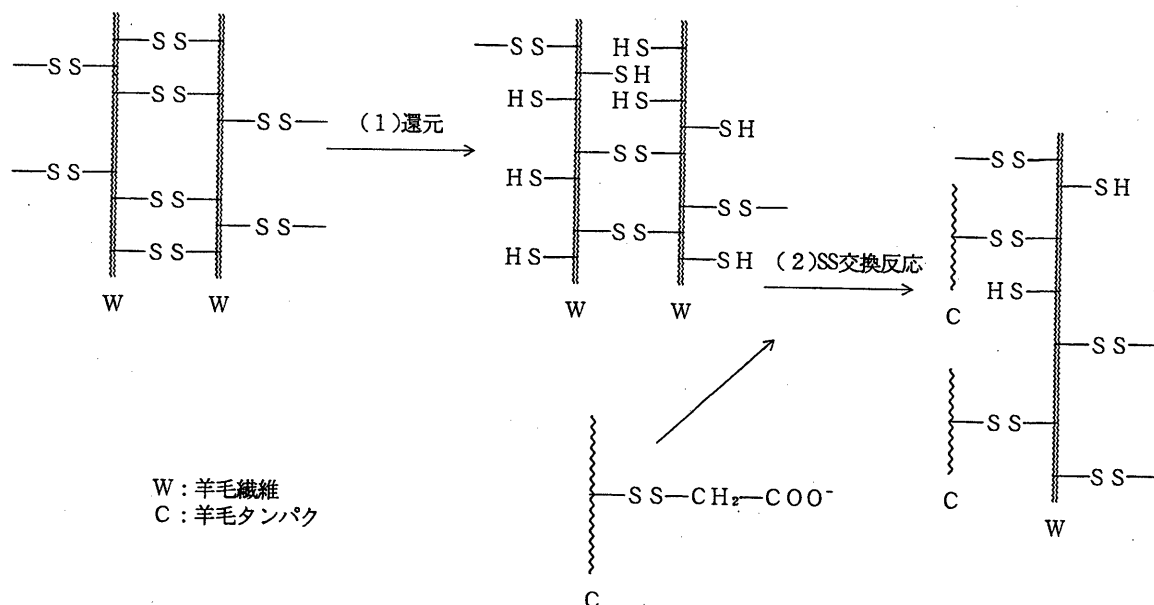


図4 羊毛タンパクと羊毛繊維の反応機構

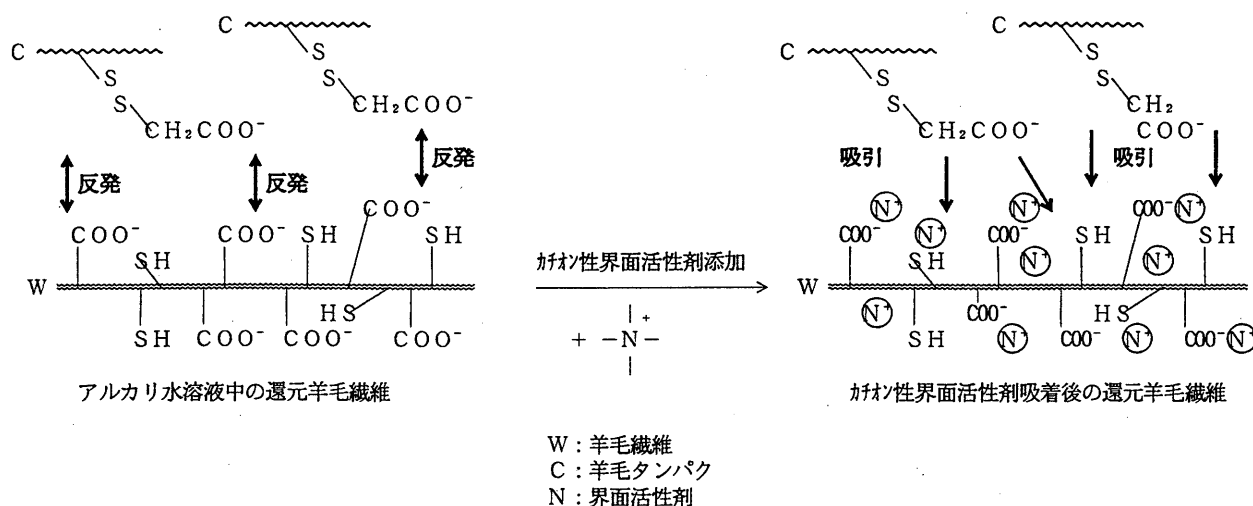


図5 推定される界面活性剤による反応効果

4. まとめ

以上の試験結果より次のことがわかった。

- ① 羊毛タンパクの羊毛繊維表面への沈着が可能であることが確認できた。
- ② 加工方法としては、羊毛繊維の還元と、その還元羊毛と羊毛タンパクのジスルフィド結合の交換反応を異なる浴で行う2段階処理法、さらにそれらを同時に同じ浴で行う同浴処理法を検討したが、条件による羊毛タンパクの沈着量の違いはあるものの、どちらの方法を用いても加工が可能であることがわかった。
- ③ 界面活性剤の使用等反応性を高める工夫により、より効率の高い加工が可能となることが認められた。今後、還元剤や界面活性剤による羊毛表面の破壊進行程度或いは、加工後の物性値の変化や加工による効果（防縮性、耐洗濯性等）の検討を行うことにより、理想的な羊毛タンパクの沈着の仕方や加工条件を探って行きたい。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり懇切丁寧な御指導を頂きました、群馬大学工学部教授 新井幸三先生に、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 近土隆:衣料用天然繊維の最新知識, 繊維流通研究会, P71 (1991)
- 2) R.W.Moncrieff:WoolShrinkageanditsPriventon, London, NationalTraidPress (1953) 等
- 3) 川田剛宏, 亀田隆男, 新井幸三, 内藤幸雄:繊維学会年次大会 (1993年6月) 予稿集, S144 (1993)