

## 羊毛繊維の化学的性能評価と高品質化に関する指導(第4報)

## -羊毛タンパクを利用した羊毛繊維の表面改質-

篠塚 雅子\*

## 1. はじめに

羊毛の数少ない欠点として、洗濯や摩擦による完全に不可逆な収縮や、フェルト化現象がある。これらを解消するための防縮加工には、羊毛表面のスケールを除去する脱スケール処理や、樹脂により羊毛表面を被覆する樹脂加工或いは両者を併用した加工等があり、一般的に行われている。しかし、羊毛本来の機能低下や、加工の過程で生じる塩素化合物の環境負荷の問題があり、これらに代わる新たな加工法が求められている。また近年、工場や一般家庭で生じる廃棄羊毛、使用済み羊毛を、貴重な農産物資源として再利用する方法の開発が望まれている。当所では昨年度から、これらの廃棄羊毛等より調製可能と考えられる水溶性の羊毛タンパクを、羊毛繊維の表面改質に応用した、環境負荷が生じず羊毛本来の機能を損なわない、新しい防縮加工法について検討している。本年度は羊毛繊維表面への羊毛タンパクの加工に加え、ニット試料への羊毛タンパク加工法と、加工による耐洗濯性効果の検討を行った結果、いくつかの知見を得たので報告する。

## 2. 実験

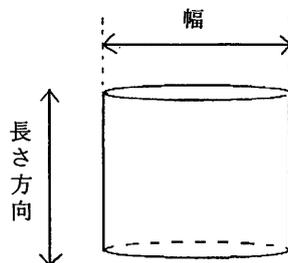
## 2.1 試料及び試薬

## (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して用いた。

## (2) ニット

折りたたんだ時の幅が約11cmの九編み羊毛ニット(日本蚕毛染色(株)製, Wool 2/49)を長さ約11cmに切り(1)と同様に精製して用いた。試料の形状を図1に示す。以後、長さ方向を縦、幅を横とする。



## (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), 30%過酸化水素水(特級), セチル・トリメチル・アンモニウム・クロリド(一級)はそれぞれ市販品をそのまま用いた。

## 2.2 羊毛タンパクの調製

3M水酸化カリウム(KOH)水溶液を用いてpH1.0に調整した0.2Mチオグリコール酸(TGA)水溶液100mlに、細断した羊毛試料5gを湯漬し、30℃で2時間最初の還元(第一還元)を行った。この溶液に8M尿素溶液となるように尿素を加え、さらに30℃、24時間還元処理(第二還元)を行った。この還元処理溶液に酢酸を加えpH7.0に調製し、TGAに対して8.25倍当量に相当する0.33M臭素酸ナトリウム水溶液100mlを2~3時間かけて徐々に加えながら、室温で24時間攪拌し

## \*繊維工業指導所

つつ酸化反応を行った。このようにして得られた溶液を濾過し、溶解部分と沈殿部分とに分離した。このうち溶解部分を蒸留水に対しセルロース膜を用いて7日間、毎日蒸留水を交換して透析を行うことにより羊毛タンパク水溶液を得た。

## 2.3 試料への羊毛タンパク加工

## (1) 羊毛繊維への羊毛タンパク加工

わた状の羊毛繊維を0.1~0.4%還元剤水溶液中室温或いは40℃で20分間処理後、蒸留水で1時間、途中水を5回入れ換えることにより水洗した。続いて0.1%セチル・トリメチル・アンモニウム・クロリド水溶液中室温で5分間処理しピックアップ後、pH9.0に調製した0.1~0.5%羊毛タンパク水溶液中室温で20分間処理した。その後再び蒸留水で1時間、途中5回水を入れ換えて水洗をした。ピックアップにより過剰な水分を取り去った後80℃で20分間乾燥した。

## (2) ニット試料への羊毛タンパク加工

ニットへの羊毛タンパク加工は、下記の(1)、(2)の手順で、或いは(2)のみの手順で行った。

(1) 試料を、50倍量の温水(35℃)に10分間或いは50倍量のエタノールに室温で5分間、又は50倍量の0.1%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)水溶液に室温で5分間湯漬する前処理を行った。

(2) 試料は50倍量の0.2又は0.4%還元剤水溶液中所定の温度、時間で処理し、ピックアップした後、30分間水洗した。水洗は蒸留水を用い途中5回新しい蒸留水と入れ換えて行った。次に50倍量0.1%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)水溶液中室温で5分間処理後ピックアップし、過剰な水分を取り除いた試料を、40倍量の0.6%羊毛タンパク水溶液中室温で所定の条件の下処理し、続いて50倍量2%過酸化水素水中室温で10分間処理した。この試料を再び前述と同じ要領で30分間水洗し、ピックアップ後、80℃で30分間乾燥した。

## 2.4 洗濯試験

羊毛タンパク処理後のニット試料を負荷布(綿布)と合わせて1kgとしたものを、家庭用全自動洗濯機で水量39リットル、市販合成洗剤33g、水温約15℃、洗濯時間10分、すすぎ2回、脱水時間2分の条件で洗濯し、自然乾燥した。以上の操作を3回繰り返した後、下記の方法でフェルト化の評価と面積収縮率の測定を行った。

## (1) フェルト化の評価

目視によりフェルト化の軽い順に1(ほとんどフェルト化していない)~5(激しくフェルト化している)の5段階で評価した。この評価の目安としては、加工処理を行っていない未処理試料の洗濯前の状態、洗濯3回後の状態をそれぞれ1、5とし、その中間の程度を3とすることとした。

## (2) 面積収縮率

洗濯前の試料について、縦の測定箇所をほぼ等間隔に

なる様に4力所とって、それぞれの長さを測定し、それらの平均値をA°とした。横は、長さが最短になるように一力所を測り、その値をB°とした。洗濯後についても同様に測定し、それぞれをAt, BLとした。これらの値を下記の式(1)に当てはめて算出し面積収縮率Sを求めた。

$$\text{面積収縮率} S(\%) = \frac{[(A^0 \times B)^0 - (A^1 \times B^1)] / (A^0 \times B^0) \times 100 \dots (1)}$$

### 2.5 羊毛タンパク加工状態の観察

繊維への羊毛タンパクの付着量や均一性等の加工状態、スケールの破損の状態等を、走査電子顕微鏡(日本電子(株)製, jms-58001v)により倍率1500~5000倍で観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 羊毛繊維への羊毛タンパク加工

前報1)では、還元剤濃度0.4%, 温度60℃, 羊毛タンパク濃度0.5%, 室温の条件による加工で、羊毛繊維への多くの羊毛タンパクの付着が認められたことを報告した。今回は、還元剤や加工溶液の濃度や反応温度が、それより穏やかな条件でも加工が可能かどうかを検討した。この結果、還元剤濃度が0.2~0.4%, 室温~40℃, 羊毛タンパク水溶液が0.2~0.5%, 室温でほぼ全体的に均一に羊毛タンパクが付着することが確認できた。但し還元剤, 羊毛タンパクの濃度がともに0.2%以下で処理した場合、還元処理温度が室温, 40℃にかかわらず、若干付着量が減少し、均一性も低くなる傾向が認められた。図2にそれらの電子顕微鏡写真と加工条件を示す。還元剤, 羊毛タンパクともに0.2%より薄い場合に、均一で量的にも十分な羊毛タンパクの加工を行うためには、還元処理温度をさらに高くしたり、羊毛タンパク水溶液の処理温度やpHを高くする等、羊毛タンパクが羊毛繊維とのSS基交換反応を、より起こしやすい条件を設定する必要があると考えられる。

### 3.2 ニットへの羊毛タンパク加工と耐洗濯性

表に、加工条件及び洗濯試験によるフェルト化の程度と面積収縮率を示す。ニットへの加工では、よく似た条件での羊毛繊維(わた状)への加工と比較して、羊毛タンパクは付着し難く付着の仕方も不均一であった。一例として図3-1に、図2-1に示したものと近い条件で加工した、ニット試料の電子顕微鏡写真を示す。これより見かけの加工条件が近い場合でも、試料形態の違いにより、個々の繊維表面付近の反応条件はかなり異なっているものと推定される。ニットの場合、還元剤水溶液が、疎水性の強い試料表面から糸を構成している内部の繊維にまで達するのが、困難であったり長時間を要すること、或いは、糸の表面近くに存在する繊維と内部のそれとでは、還元程度が異なること等が考えられ、わた状の羊毛繊維に比べて、羊毛タンパクの付着量が少なく、均一性も劣る要因となっているのではないかと推定した。

そこで、還元剤の繊維表面への拡散を助ける方法として、ニット試料を還元処理の前に温水やエタノール、或いは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)0.1%水溶液に湯漬する前処理を行った。

温水による前処理を行った羊毛タンパク加工処理では、羊毛タンパクの付着量、均一性ともに若干向上したが、図3-2に示した様なスケールの破損や脱落が多く観察され、洗濯試験の結果も前処理無しの加工試料(表中試料N1-1, N1

-2)より劣る結果となった。これは、前処理により繊維が水を含み膨潤したため、還元剤がスケールの表面のみならず、繊維の内部にまで達して、シスチン結合(-S S-)の破壊を引き起こした結果、繊維自体に傷みが生じたことによると考えられる。

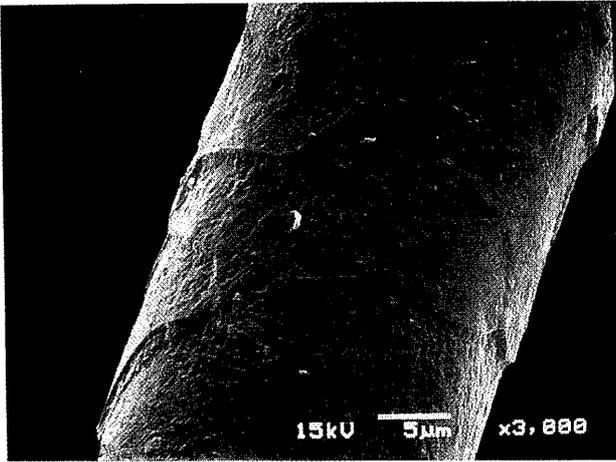
エタノールによる前処理を行った加工処理では、羊毛タンパクの付着量、均一性ともに改善が観られ、スケールの傷み方も少なかった。図3-3に表中試料N3-1の条件で加工した試料の電子顕微鏡写真を示す。図2-1に示した前処理無しの加工試料と比べると、明らかに羊毛繊維と羊毛タンパクの反応性が向上したことが認められ、図2-2に観られるような繊維の破損も少なかったことから、エタノールによる前処理の一応の効果を確認した。さらに還元処理の温度は、室温よりも40℃或いは50℃で行った方が羊毛タンパクの付着量が若干多くなり、洗濯試験での収縮率も少ない傾向があることがわかった。図4に試料N3-2の電子顕微鏡写真を示すが、還元処理温度のみ異なる条件で加工を行った試料N3-1(図3-3)よりも、羊毛タンパクの付着量が多く、表に示すように洗濯による収縮率も少なかった。

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)水溶液による前処理を行った加工では、図3-5に示すように前処理無しの加工に比べて、羊毛タンパクの付着量は増加した一方、図3-6に観られるようなスケールの破損も、多くの繊維で観察され、洗濯試験によるフェルト化や収縮の程度も大きかった。これは、前処理で、カチオン系界面活性剤を繊維表面に吸着させた試料を、還元剤水溶液中に湯漬した場合、繊維表面は局所的にpH上昇が起こると考えられ、それに伴い、スケールを破壊するほどの強い還元作用が生じた事によると推定される。

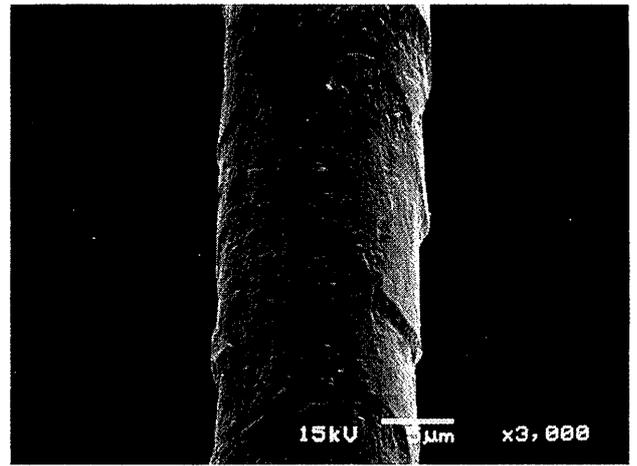
以上のように、加工の際還元剤の拡散を促進させることが、羊毛タンパクの付着量を増加させたり均一性を向上させるために有効であり、羊毛タンパクの付着量の多い方が、耐洗濯性(フェルト化、面積収縮率)が高い傾向にあるが、スケールの破損等繊維に傷みが生じた場合は、耐洗濯性が劣ることが認められた。したがって耐洗濯性の優れている加工試料は、繊維の傷みが少なく、羊毛タンパクの付着量が多い可能性が高いとも考えられる。また、今回行った洗濯試験では、一部を除くほとんどの加工試料で、羊毛タンパク加工を行っていない未処理試料よりも耐洗濯性が向上しており、羊毛タンパク加工が羊毛の防縮性付与に効果があることも確認できた。図4に未処理試料と加工試料(試料N3-9)の、洗濯前と洗濯後の形態変化を示す。

試料番号	前処理	還元処理			羊毛タンパク処理		洗濯試験	
		濃度(%)	時間(min.)	温度(℃)	時間(min.)	PH	フェルト化の程度	面積収縮率(%)
未処理							5	29.7
N1-1	無し	0.4	20	R.T	20	8.5	3	12.2
N1-2	無し	0.4	20	40	20	8.5	3	14.7
N2-1	水・10min.	0.4	20	R.T	20	8.5	5	42.3
N2-2	水・10min.	0.4	20	40	20	8.5	4	30.4
N3-1	エタノール・5min.	0.4	20	R.T	20	8.5	3	17.2
N3-2	エタノール・5min.	0.4	20	40	20	8.5	3	13.9
N3-3	エタノール・5min.	0.4	20	R.T	20	9.0	3	13.7
N3-4	エタノール・5min.	0.4	20	50	20	9.0	3	10.6
N3-5	エタノール・5min.	0.2	20	R.T	20	9.0	3	12.1
N3-6	エタノール・5min.	0.2	20	50	20	9.0	2	13.1
N3-7	エタノール・5min.	0.4	5	R.T	20	9.0	4	18.7
N3-8	エタノール・5min.	0.4	5	40	20	9.0	3	10.8
N3-9	エタノール・5min.	0.4	10	R.T	40	8.5	2	8.6
N4-1	界面活性剤・5min.	0.4	20	R.T	20	9.0	4	27.6
N4-2	界面活性剤・5min.	0.4	20	40	20	9.0	4	18.2

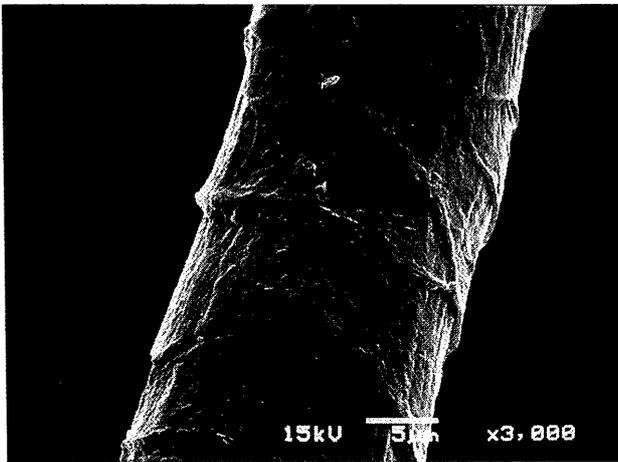
表 羊毛タンパク加工条件と洗濯試験結果



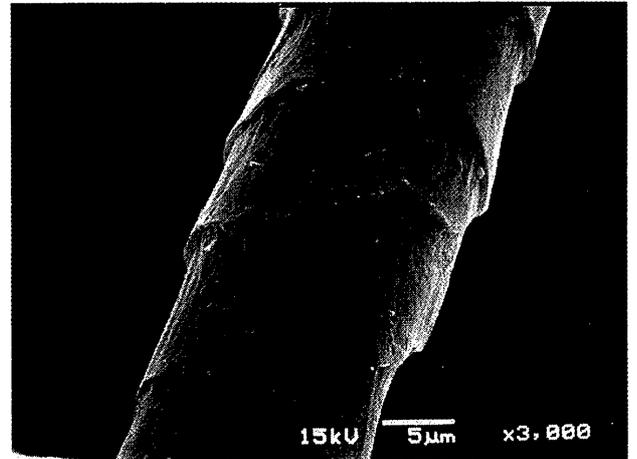
(図2-1)  
加工条件:還元処理 0.4%,室温  
羊毛タンパク処理 0.5%,室温



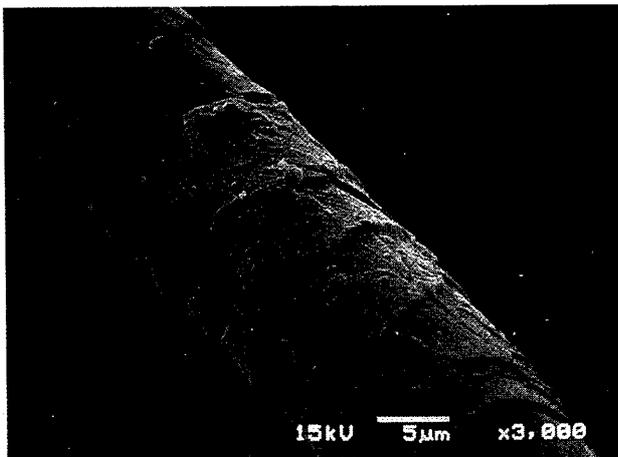
(図2-2)  
加工条件:還元処理 0.4%,40  
羊毛タンパク処理 0.5%,室温



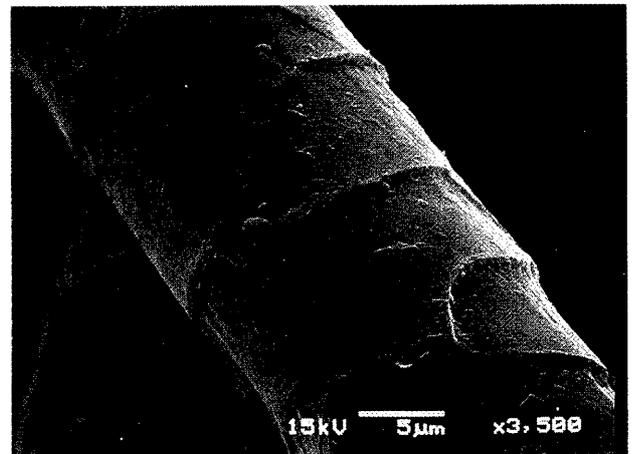
(図2-3)  
加工条件:還元処理 0.2%,室温  
羊毛タンパク処理 0.5%,室温



(図2-4)  
加工条件:還元処理 0.4%,室温  
羊毛タンパク処理 0.2%,室温

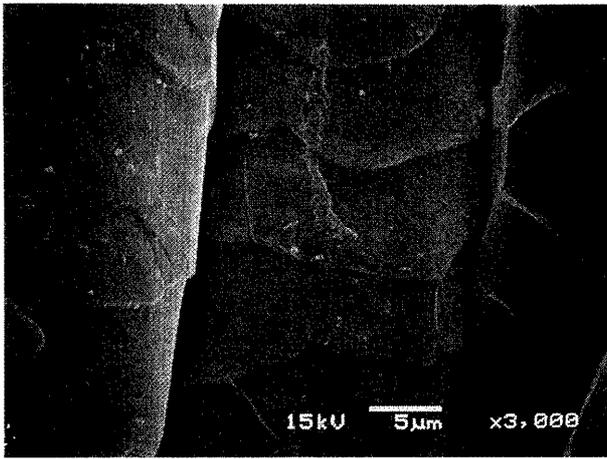


(図2-5)  
加工条件:還元処理 0.2%,室温  
羊毛タンパク処理 0.2%,室温

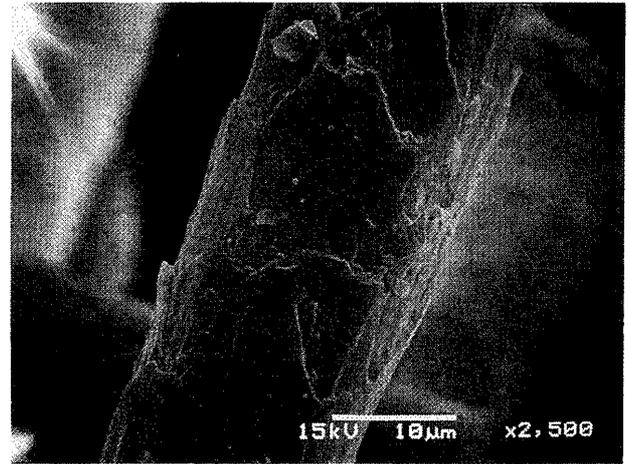


(図2-6)  
加工条件:還元処理 0.2%,40t  
羊毛タンパク処理 0.2%,室温

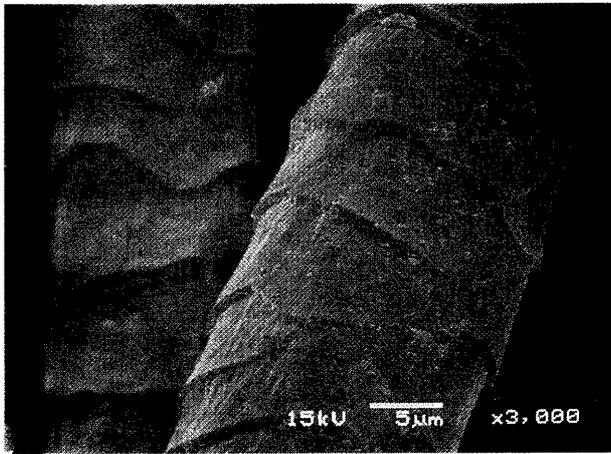
図2 羊毛タンパク加工後の羊毛繊維の電子顕微鏡写真



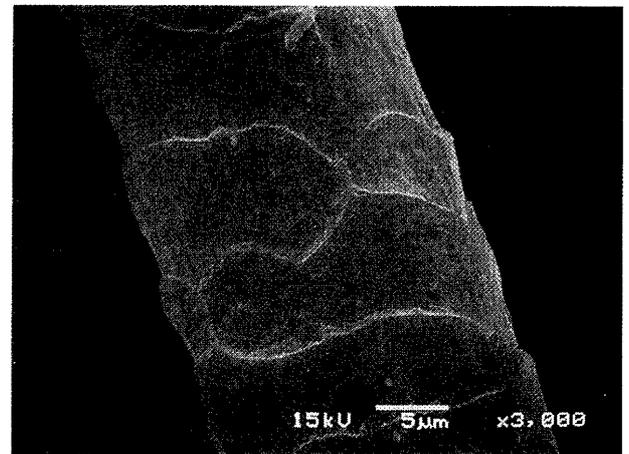
(図3-1) 試料 N1-1



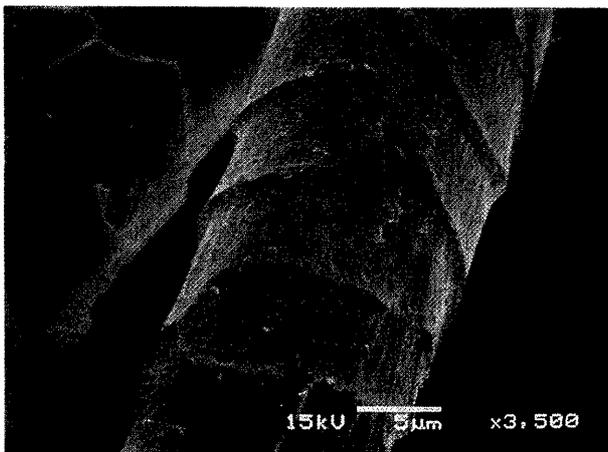
(図3-2) 試料 N2-1



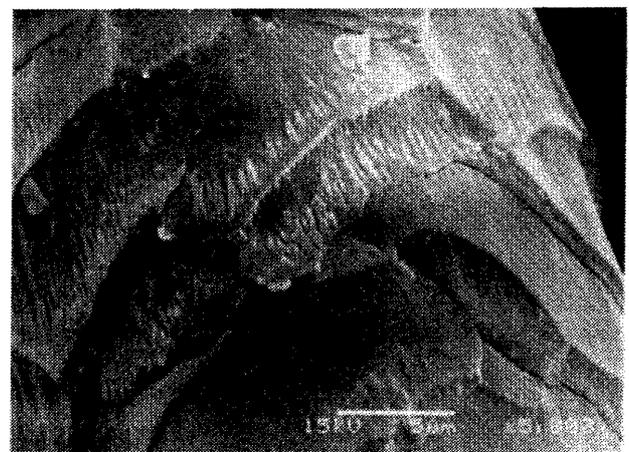
(図3-3) 試料 N3-1



(図3-4) 試料 N3-2



(図3-5) 試料 N4-1



(図3-6) 試料 N4-1

図3 タンパク加工後のニット試料の電子顕微鏡写真

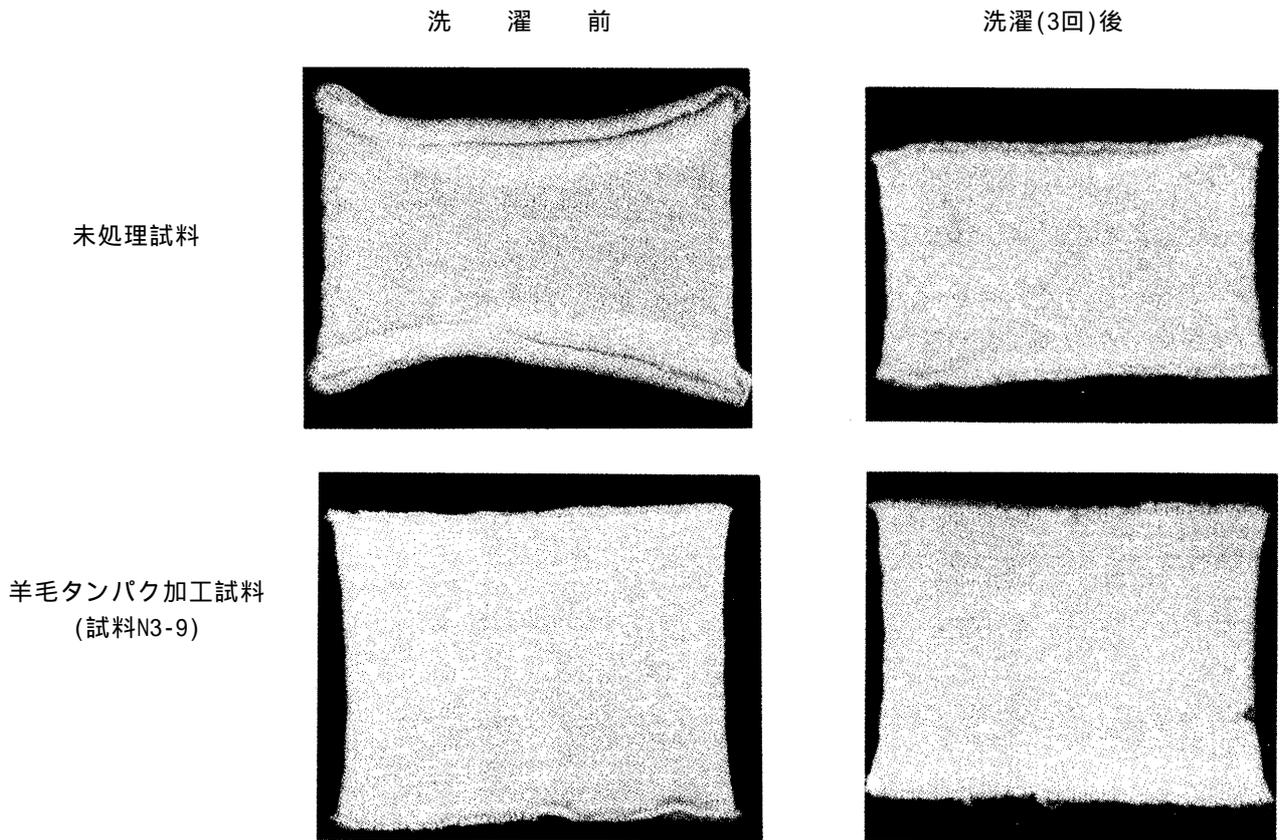


図4 洗濯試験によるウール試料の形態変化

#### 4. まとめ

以上の実験結果より次のことがわかった。

- (1) 羊毛繊維の表面に羊毛タンパクを付着させるための条件をほぼ特定することができ、再現性良く均一な加工が可能であることが確認できた。
- (2) ニット、わた等繊維の試料形態が異なれば羊毛タンパクの加工性も異なり、それぞれに応じた条件の設定が必要である。
- (3) ニットは、わた状の羊毛繊維と比べて加工性が劣るが、還元剤の拡散を促進させる工夫によりある程度加工性の向上が可能である。
- (4) 今回行ったニットの加工では、羊毛繊維の加工ほど十分な量を付着できなかったが、耐洗濯性は未処理加工

ニットに比べてはるかに向上しているものが多く、羊毛タンパク加工による効果と考えられる。さらに、繊維への羊毛タンパクの付着量が充分で、スケールの破壊等の繊維の損傷が少ないものほど、耐洗濯性も高い傾向が認められた。

#### 5. 謝 辞

本研究を進めるに当たり、多大な御指導を頂きました、群馬大学工学部生物化学工学科教授 新井幸三先生に、深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 篠塚雅子:平成5年度成果普及講習会資料,P4 (1994)