

Moisture Sorption of Propylene-Ethylene Random Copolymer Fiber Containing Collagen Powder

Tetsuya Takahashi*

Abstract

The melt spinning at 1800m/min for propylene-ethylene random copolymer (hereafter "R-PP") mixed with collagen powder became possible by adding a proper quantity of maleic anhydride ethylene copolymer. Moisture regains of produced fibers containing 10wt% collagen powder (hereafter "C/PP fiber") were 0.7% and 2.4% at 35% RH and 95%RH, respectively. It was found that the absorbed water vapor was equivalent to the 73% of saturated moisture of collagen powder mixed in the fiber. It is concluded here that the C/PP fiber has a good moisture respiratory function. The bare collagen particles on the surface of C/PP fiber were not observed by SEM inspection. One of the reasons why the mixed collagen powder absorbs water vapor effectively may be the high water vapor transmission rate of thin R-PP layers covering over the collagen particles. The degree of gloss for C/PP fibers arranged parallel was smaller than that for R-PP fibers, and the friction coefficient for the former was larger than that of the latter.

Key Word : Collagen, Moisture Respiratory Function, Water Vapor, Propylene Copolymer Fiber, Multi-Filament

(Received Dec. 21, 1998)

(Accepted for Publication July 16, 1999)

コラーゲン粉末を添加したプロピレン エチレンランダム共重合体繊維の吸湿性

高橋 哲也*

1. 緒 言

コラーゲンは、生体から抽出した親水性のアミノ酸を多く含む繊維状タンパク質である¹⁾。優れた水分呼吸機能を有するばかりではなく、多くの水分子を保持できるバイオマテリアルである。しかし、中性の水には不溶であるという性質を合わせ持つ²⁾。近年、コラーゲンに強い関心が持たれ、そのモルフォロジーや力学物性に関する研究が盛んに行われている³⁻⁵⁾。また、バイオマテリアルとしての応用研究

も行われ⁶⁾、高含水量のコンタクトレンズ⁷⁾などへの展開も期待されている。

現在、被服材料として実用化されている合成繊維では十分な水分呼吸機能は得られず⁸⁾、その改良が種々試みられている⁹⁾。被服の快適性にとって、吸湿、放湿、透湿、湿潤、濡れ等、水分の影響は非常に重要である¹⁰⁻¹³⁾。そのために、計測評価法に関する研究¹⁴⁾や、極細繊維、異型断面繊維などの報告¹⁵⁾も行われている。また、表面改質の研究として、プラズマ処理による透湿加工¹⁶⁾、化学的親水化処理¹⁷⁾

* Member, Kawasaki Development Center, Japan Polyolefins Co., Ltd., Kanagawa, Japan, 会員, 日本ポリオレフィン(株)川崎研究所, 川崎市川崎区夜光 2-3-2
現所属: Central Research Laboratory, Showa Denko K.K., Kanagawa, Japan, 昭和電工(株)総合研究所, 川崎市川崎区千鳥町 3-2

なども試みられている。

合成繊維の改質方法のひとつとして、コラーゲン粉末を添加することが有効であると考えられる。コラーゲン粉末を合成繊維に添加することによって、繊維素材の吸放湿性を向上させ、さらりとした温もり感のある性能が得られる可能性がある。さらに、良好な染色性も得られ、天然素材の持つ皮革調の手触りを有する被服材料が得られるものと期待できる。特にポリプロピレンに練り込んだ場合には、天然繊維よりも軽量になり、かつ天然繊維の風合いに近い被服材料が得られるものと考えられる。

しかしながら、コラーゲンは比較的低温で熱劣化が生ずることから、ポリエステル（以下、PETと略す）、ナイロンなどの繊維用の合成高分子に添加して溶融紡糸を行うことは困難である。プロピレン・エチレンランダム共重合体を主成分とし、少量の相溶化剤の助けを借りることによって、コラーゲン粉末を添加したブレンド物の溶融紡糸が可能となった。また、得られた繊維は、良好な吸放湿性を有するばかりではなく、ある程度の染色性を有し、且つ

光沢が低いことがわかったので報告する。

2. 実験

2.1 試料

(1) コラーゲン粉末

粒子径が $8\mu\text{m}$ のコラーゲン粉末を用いた。これは、牛の真皮より抽出したコラーゲンに、安定化処理として酸化アルミニウムや硫酸ジルコニウムを添加したものである。また、金属鞣剤としてクロム化合物を添加し、コラーゲン分子鎖間の架橋を試みたものである。表1に、コラーゲン分子の構造¹⁸⁾と官能基含量を示す。なお、重量平均分子量は30,000、平均アミノ酸残基数は3,136、見掛け嵩密度は $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ （真密度は $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ）である。

(2) 合成高分子

ブレンドの対象となる合成高分子としては、コラーゲンが 200°C 程度で熱劣化を起こす知られていることから、比較的融点の低い下記のポリオレフィン類を選んだ。3.2.2溶融紡糸の項で述べる溶融紡糸

Table 1 Chemical structure of amino acid and content of functional group.

Functional group	Chemical structure of substituent Amino acid residue	Content (mol/g)
Carboxyl group ($-\text{COOH}$)	Aspartic acid $-\text{CH}_2\text{COOH}$	1.2×10^{-3}
	Glutamic acid $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
	+end	
Amino group ($-\text{NH}_2$)	Lysine $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0.9×10^{-3}
	Arginine $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$	
	Hydroxylysine Hydroxylated structure of Lysine	
	+end	
Hydroxyl group ($-\text{OH}$)	Serine $-\text{CH}_2\text{OH}$	Estimated content is smaller than that of carboxyl and amino group.
	Threonine $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	
	Tyrosine $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	
	etc.	

実験を行い、最終的にはR-PPを主成分として用いた。

- ① プロピレン・エチレンランダム共重合体 (以下 R-PP: MFR 25g/10min, 密度; 0.90g/cm³, エチレン含量; 10.1mol%, 融点; 132°C)
- ② 無水マレイン酸を少量共重合したポリエチレン (以下 E-MAH: MFR; 10g/10min, 密度; 0.945g/cm³, 無水マレイン酸含量; 6.45×10^{-1} mol%, 融点; 99°C)
- ③ 低密度ポリエチレン (以下 LDPE: MFR; 50g/10min, 密度; 0.916g/cm³, 融点; 103°C)
- ④ 高密度ポリエチレン (以下 HDPE: MFR; 20g/10min, 密度; 0.953g/cm³, 融点; 133°C)
- ⑤ ホモポリプロピレン (以下 H-PP: MFR; 25g/10min, 密度; 0.90g/cm³, 融点; 160°C)

2.2 繊維化プロセス

(1) 混練

コラーゲン粉末を70°Cの真空乾燥機にて20時間乾燥し、R-PPおよびE-MAHのペレットとタンブラーで混合した上で、30mmφ同方向回転2軸スクリー押出機を用いて180°Cで混練押出しを行い、ブレンド物を作製した。なお、混練に際して窒素ガスをホッパー口より封入し、酸化劣化を極力防いだ。

(2) 溶融紡糸

ギヤーポンプ付きの40mmφマルチフィラメント溶融紡糸装置を用い、180°Cでブレンド物の溶融紡糸を行った。紡糸口金は口径が0.6mmφ、68穴のものを使用し、33g/minの吐出速度で紡糸した。走行糸は20°Cの横風(0.45m/sec)により冷却し、固化した未延伸繊維を巻取ロールで引き取った。

また、コラーゲン粉末を添加した繊維(以下、C/PP繊維と略す)の吸湿性を調べるため、R-PPが80wt%, E-MAHが10wt%, およびコラーゲン粉末が10wt%の組成比でブレンドし、1400m/minの速度で巻き取って直径25μm程度の繊維試料を作製した。これを吸湿性測定用の試料とした。なお、延伸も試みたが、断糸が生じて安定した試料が得られなかった。

2.3 測定方法

(1) 吸放湿性

内径50mmの秤量瓶に各種試料を7mmの高さに充填し、秤量瓶ごと80°Cで24時間、真空乾燥機中で乾燥させた後、30°C、95%RHの雰囲気中に移し、

120分後まで重量の経時変化を測定した(吸湿性試験)。その後直ちに30°C、35%RHの雰囲気中に移し、所定の時間まで重量の経時変化を測定した(放湿性試験)。なお、試料の水分率は、次式のように定義して算出した。

$$\text{水分率(\%)} = \frac{B-A}{A} \times 100$$

A=乾燥時の試料重量(80°C, 24hr 乾燥)

B=所定時間経過後の試料重量

また、20°Cにおいて異なる相対湿度の雰囲気中に24時間放置し、平衡水分率を測定した。

(2) 水蒸気透過度

Tダイ付きの単軸スクリー押出機を用いて、所定厚みのフィルムを作製した。JIS-K-7129に準じて、温度40°C、相対湿度差90%RHの環境中における24時間後のフィルムの水蒸気透過率を測定した。

(3) 光沢度

ポリスチレン板に繊維を隙間なく巻付け、スガ試験機(株)製デジタル変角光沢計UGV-4Dを用いてJIS-Z-8741に準じて光沢度の測定を行った。繊維軸方向に対して平行および垂直の方向から75°の角度より光を当てて、受光角全域(0~85°)での光沢度を測定した。

(4) 繊維表面の摩擦係数

ポリスチレン板に繊維を隙間なく巻き付け、HEIDON 表面性試験機を用いて繊維表面の摩擦係数を測定した。圧子速度は1000mm/min、圧子形状は65mm×65mm、圧子圧力は8g/cm²(400g 荷重)で、繊維軸方向に圧子を当てて測定を行った。

(5) 染色性

繊維に対して約300wt%の水で繊維を20分間水洗した後、オリエント化学工業(株)製反応性染料LEC-HROM RED 9031(分子量: 約900)を1.0wt%加えて、60°Cで60分間攪拌した。繊維を染色浴から取出し、良く水洗した後、60°C、30%RHの恒温恒湿器中で乾燥し、染色の度合いを目視にて観察するとともにカラー写真を撮影した。

(6) 走査型電子顕微鏡観察(SEM)

日本電子(株)製のJEC-150を用いて試料に金の蒸着を施した後、日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡JSM-T330Aを用い、加速電圧15kVで繊維表面を観察した。

3. 結果および考察

3.1 コラーゲン粉末の水分呼吸機能

コラーゲン粉末の吸放湿性を調べた。図1に、30℃における水分率の経時変化を調べた結果を示す。図1(A)は、80℃で24時間減圧乾燥したコラーゲン粉末を、95%RHに調湿した雰囲気中に移した場合を、図1(B)は95%RHの雰囲気中で120分間吸湿した試料を、35%RHに調湿した雰囲気中に移した場合を各々示す。コラーゲン粉末の水分率は、乾燥状態から30℃、95%RHの雰囲気中へ移してから120分間経過すると33.0%にも達し、高い吸湿性を有することがわかった。また、95%RHから35%RHの雰囲気中へ移すと、水分率は大きく減少した。そこで、放湿試験開始時の水分率と100分経過後の水分率の差を調べたところ、24.2%もあった。このように、コラーゲン粉末は優れた水分呼吸機能を有することがわかった。

次に、20℃にて異なる相対湿度におけるコラーゲン粉末の平衡水分率を測定した。その結果を図2に示す。本実験に用いたコラーゲン粉末の平衡水分率は、相対湿度が0~30%の範囲で大きく増加し、30~70%の範囲ではあまり変化せず、70%以上で再び大きく増加することがわかった。相対湿度が100%では、平衡水分率が46.3%にも達した。また、35%RHと95%RHでは、平衡水分率が約19%も異なる

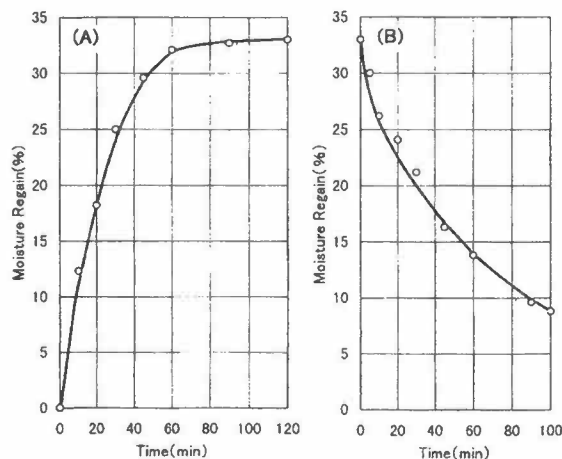


Fig. 1 Time dependence of moisture regain of collagen powder at 30°C. (A) After being vacuum-dried at 80°C for 24hrs, collagen powder was subjected to the moisture regain measurement in a chamber held at 30°C and 95%RH for 120min. (B) then transferred into another room adjusted to be at 30°C and 35%RH.

こともわかった。このように、コラーゲン粉末の平衡水分率は相対湿度に対して逆S字型の曲線関係を示しており、相対湿度が30~70%付近ではあまり変化が見られない。コラーゲン粉末は、30~70%付近で相対湿度に対する平衡水分率の変化が比較的小さく、一定の湿度を保とうとする吸放湿機能があるといえる。

3.2 繊維化への試み

3.2.1 熔融混練

優れた水分呼吸機能を有するコラーゲン粉末を合成高分子に練り込んで熔融紡糸を行えば、天然繊維の風合いを持つ優れた繊維が得られる可能性がある。そこで、合成高分子への熔融混練を試みた。あらかじめ真空乾燥機にて80℃、24時間の乾燥を行ったコラーゲン粉末を各種の合成高分子に対して各々10wt%添加し、30mmφ同方向回転2軸スクリーウ押出機を用いて熔融温度180℃での混練押出しを行った。その結果を表2に示す。R-PP, LDPE, H-PPの場合では、コラーゲン粉末が十分に合成高分子中に分散せず、コラーゲン粒子が凝集して分散不良が生じた。一方、E-MAHの場合では分散状態が非常に良好であった。このことは、E-MAH中の酸無水物基とコラーゲン粒子中のアミノ基に化学的な親和性があるため、コラーゲン粒子の分散状態が良くなったものと考えられる。

次に、タイプの異なる混練機である単軸スクリーウ押出機、同方向回転2軸スクリーウ押出機を用いて、混練後の分散状態および熱分解状態を混練温度

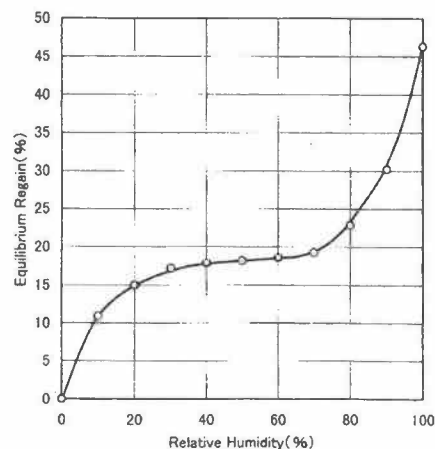


Fig. 2 Relationship between equilibrium regain and relative humidity in a chamber held at 20°C for 24hrs.

Table 2 Results of the mixing of collagen with various synthetic polymers.

Sample	R-PP	E-MA-MAH	LDPE	H-PP
Mixing state	• Poor dispersion	• Good	• Bad dispersion	• Bad dispersion

Table 3 Results of the mixing state for different type extruder in containing collagen powder.

Mixing temp (°C)	150	160	170	180	190	200
Co-rotating Twin-screw extruder	• Over loading	• Good	• Good	• Good	• A little thermal-degradation	• Fair thermal-degradation
Single-screw extruder	• Bad dispersion • Over pressure	• Bad dispersion	• Bad dispersion	• Bad dispersion	• Bad dispersion with a little thermal-degradation	• Bad dispersion with fair thermal-degradation

を変化させて比較観察した。先ほどの実験で最も分散状態が良かった E-MAH に対して、コラーゲン粉末を 10wt% 添加して実験を行った。その結果を表 3 に示す。単軸スクリー押出機を用いた場合には、160°C~200°C のすべての実験温度範囲において分散不良が生じた。一方、同方向回転 2 軸スクリー押出機では、160°C~180°C の温度範囲で分散状態は比較的良好であった。ただし、両混練機の場合とも、150°C では熔融粘度が高いために駆動モーターに過負荷がかかり、押出不能であった。また、190°C~200°C では熱劣化し、茶色に変色、異臭が発生した。このことは、高分子の熱分解反応が生じた結果、発色団を有する揮発性分解物が生成したためと考えられる¹⁹⁾。一般に、同方向回転 2 軸スクリー押出機は、単軸スクリー押出機に比べて混練能力が高いことが知られている。同方向回転 2 軸スクリー押出機を使用しなければ、コラーゲン粒子を合成高分子中に均一に混練することができないこともわかった。

以上の結果より、合成高分子中にコラーゲン粒子を均一に分散させるには、合成高分子として E-MAH を使用し、かつ混練能力の高い同方向回転 2 軸スクリー押出機を用いて、160~180°C の温度範囲で混練する必要があることがわかった。また、混練作業を行う前には、コラーゲン粉末を良く乾燥しなければ粒子同士が凝集してしまい、均一に分散させることが困難であることもわかった。このことは、水分を含んだ状態で熔融混練すると、コラーゲン分子の構造が崩壊されやすくなるためと考えられる^{20~21)}。

3.2.2 熔融紡糸

E-MAH にコラーゲン粉末を 0~20wt% 添加し、曳糸性を評価した。図 3 に、その結果を示す。コラーゲンの添加量を 10wt% から 20wt% に増やすと、最大紡糸速度は低下した。このことは、コラーゲン粉末が多く含まれていると、走行糸の細化過程で破断が生じやすくなったものと考えられる。また、E-MAH はそのものの自体の曳糸性が悪く、コラーゲンを全く添加していない場合でも最大紡糸速度は 30 m/min 程度にとどまっていた。その結果、コラーゲン粉末を添加した繊維の直径は、コラーゲン粉末の添加量が 0~10wt% では 124 μ m 程度、15wt% では 130 μ m、20wt% では 138 μ m と、比較的太いものしか得られなかった。

曳糸性を改善するための実験として、コラーゲン

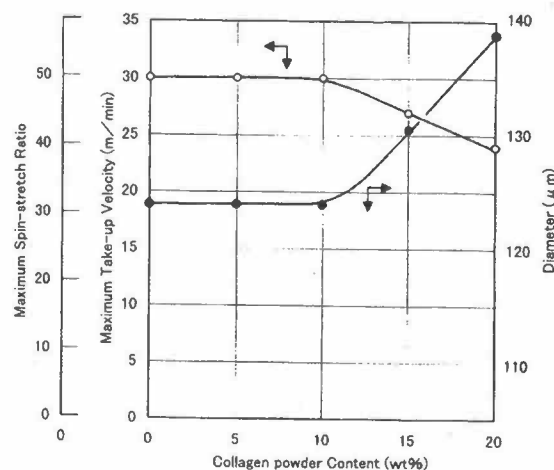


Fig. 3 Spinnability of E-MAH/collagen-powder blends as a function of collagen content.

Table 4 The water vapor transmission rate of Film (about 20 μ m)

	R-PP	LDPE	HDPE
Water vapor transmission rate (g/m ² ·24hr)	14.0	22.5	8.0

粉末を添加せずに合成高分子単体での最大紡糸速度を調べた。その結果、R-PPでは3000m/min以上(装置上の最大)、LDPEでは150m/min程度、HDPEでは250m/min程度であった。実験に用いた合成高分子の中では、R-PPが圧倒的に曳糸性が良いことがわかった。また、コラーゲン粉末を練り込む主成分の合成高分子の性質のもうひとつの必要条件としては、水蒸気透過度が良いことが挙げられる。つまり、合成高分子の水蒸気透過度が高ければ、繊維中のコラーゲン粒子が合成高分子に覆われていても吸湿しやすいものと考えられる。そこで、本研究で供試した合成高分子の水蒸気透過度を調べた。その結果を表4に示す。LDPEが最も水蒸気透過度が最も高く、22.5g/m²·24hrであった。次にR-PPが高く、14.0g/m²·24hrであった。HDPEは8.0g/m²·24hrと最も低く、透湿しにくいことがわかった。以上の結果より、R-PPは曳糸性が高く、かつ水蒸気透過度も比較的高いことがわかった。以上の理由により、コラーゲン粉末を添加するブレンド物として、R-PPを主成分に、相溶化剤としてE-MAH

を用い、各々を適量ブレンドすることとした。

次に、コラーゲン粉末の添加量を10wt%に固定し、E-MAHとR-PPの組成比を変化させて、同方向回転2軸スクルー押出機にて180℃で混練し、ブレンド物を作製した。得られたペレット状のブレンド物の曳糸性を、溶融紡糸装置を用いて評価した。図4にその結果を示す。E-MAHを5~20wt%程度添加することによって、ブレンド物中のコラーゲン粉末の分散性が良好になり、曳糸性も向上した。E-MAHを10wt%添加した場合には、コラーゲン粉末が10wt%含まれているにもかかわらず最大紡糸速度が1800m/minにも達した。一方、E-MAHを全く添加していないものでは、R-PPマトリックスに対するコラーゲン粉末の分散性が非常に悪いため、溶融紡糸が不可能であった。逆に、E-MAHの添加量が20wt%を超えると急激に最大紡糸速度が低下し、50wt%では240m/min、90wt%では30m/minにまで低下した。このようにE-MAHとR-PPを適量ブレンドした場合には、コラーゲン粉末を含んだブレンド物であっても高速度で紡糸することができ、その結果、得られた繊維の直径を21~23 μ m程度にまで細化できることがわかった。

以上のように、E-MAHはコラーゲン粉末とR-PPの相溶化剤の役割を担うことができ、R-PP、コラーゲン粉末、E-MAHの3成分を適正な割合で混練度の高い押出機を用いて溶融混練することによって、コラーゲン粉末を良く分散することができた。その結果、コラーゲン粉末を10wt%添加したブレンド物であっても、1800m/min程度の速度で安定して溶融紡糸が可能になることを見出した。

3.3 C/PP 繊維の水分呼吸機能

R-PP、コラーゲン粉末、E-MAHを各々80wt%、10wt%、10wt%の割合で混合紡糸したC/PP繊維の吸放湿性を調べた。比較のために、コラーゲン粉末を全く添加していないH-PP、R-PP、PETを紡糸し、直径がほぼ同じ繊維を作製した。図1と同様

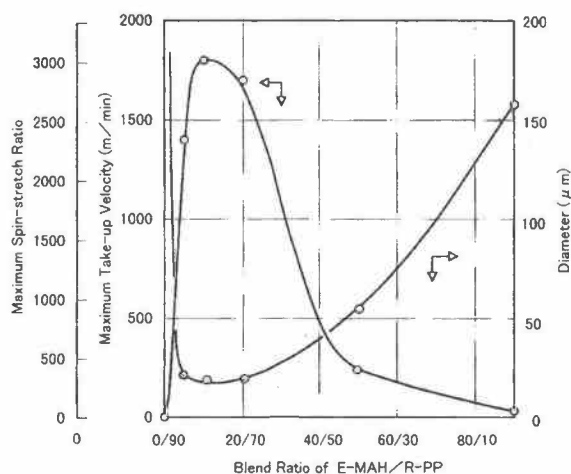


Fig. 4 Relationship between blend ratio of E-MAH/R-PP and spinnability of polymer blends containing collagen powder (10wt%).

の方法で、水分率の経時変化を測定した(図5)。図5(A)は乾燥状態から95%RHに調湿した雰囲気中に移した場合の試料水分率の変化を、図5(B)は95%RHの雰囲気中で120分間吸湿した試料を35%RHに調湿した雰囲気中に移した場合の水分率の変化を各々示す。

C/PP繊維では、乾燥状態から30℃、95%RHの雰囲気中へ移してから45分間で水分率が大きく増加し、120分後には約2.4%にも達した。一方、PET繊維では120分後には0.4%程度、R-PP繊維では0.2%程度、H-PP繊維ではほぼ0.0%であった。つまり、C/PP繊維の水分率は、コラーゲン粉末を添加していない繊維の12倍程度にも達する。さらに、PET繊維よりも吸湿性がかなり高いこともわかった。

また、30℃において調べた放湿実験により、C/PP繊維では95%RHから35%RHの雰囲気中へ移してから30分後には水分率が0.7%にまで低下し、ほぼ一定になることがわかった。一方、PET繊維では、60分後にはほぼ0.0%まで放湿した。また、R-PP繊維、H-PP繊維では、60分後に各々0.1%、0.0%まで放湿することがわかった。

以上のように、R-PPにコラーゲン粉末を添加することによって、添加前よりも大幅に吸湿性が増すことがわかった。このように、無吸水性であるR-PP繊維に、水分呼吸機能を付与することが可能と

なった。また、乾燥状態より95%RHの雰囲気中に移してから120分後のC/PP繊維の水分率は、2.4%である。コラーゲン粉末の添加量が10wt%であることから、この値を繊維中に含まれているコラーゲン当たりに換算すると24%の水分率に相当する。同条件で測定したコラーゲン粉末の水分率は35%であったことから(図1)、C/PP繊維の吸湿性はコラーゲンそのものの吸湿性のほぼ73%もあり、コラーゲン粉末の吸湿性は繊維化した後も有効に寄与していることがわかった。

3.4 繊維の表面形状と水蒸気透過性

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、コラーゲン粉末を添加した繊維と添加していない繊維の表面の状態を観察した。図6に、C/PP繊維とR-PP繊維の拡大率を各々500倍と2000倍とする写真を示す。その結果、コラーゲン粉末を添加していないR-PP繊維では非常に平滑な表面状態であるのに対して(図6(C)(D))、C/PP繊維では繊維表面に多数のこぶ状の突起が見られた(図6(A)(B))。しかしながら、繊維表面に亀裂や剝離等による破断部分は見つけることはできない。このことから、コラーゲン粒子は繊維表面には露出していないものと思われる。また、コラーゲン粒子は添加前の粒径が約8 μ mであったのに対して、熔融紡糸後には約2~5 μ mにまで小さくなっている。このことは、混練に使用した同方向回転2軸スクリー押出機や熔融紡糸に使用した単軸スクリー押出機内での剪断応力により、コラーゲン粒子は破碎され、粒径が小さくなったものと考えられる。このように、コラーゲン粒子が破碎され、かつ繊維表面に露出していないからこそ、熔融紡糸時に断糸が生じず、1800m/min程度の速度で繊維径が約25 μ mの繊維が安定して紡糸できたものと考えられる。

SEM観察により、コラーゲン粉末は厚さ数 μ mの合成高分子層で被覆されているものと思われる。コラーゲン粒子が繊維表面に露出していないにもかかわらず、C/PP繊維の水分率は同条件で測定したコラーゲンそのものの水分率の73%程度にも達し、有効に寄与している。その理由としては、コラーゲン粉末を覆っている合成高分子が、吸湿はしないが透湿可能なことによるものと考えられる。そこで、Tダイ付きの単軸スクリー押出機によりフィルムを作製し、厚みの異なるフィルムの水蒸気透過度を求めた。その結果を図7に示す。R-PP、E-MAHと

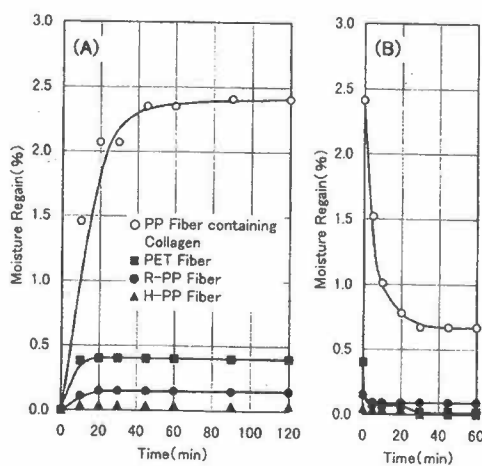


Fig. 5 Time dependence of moisture regain of synthetic fibers at 30°C. (A) After being vacuum-dried at 80°C for 24hrs, collagen powder was subjected to the moisture regain measurement in a chamber held at 30°C and 95%RH for 120min, then transferred into another room adjusted to be at 30°C and 35%RH.

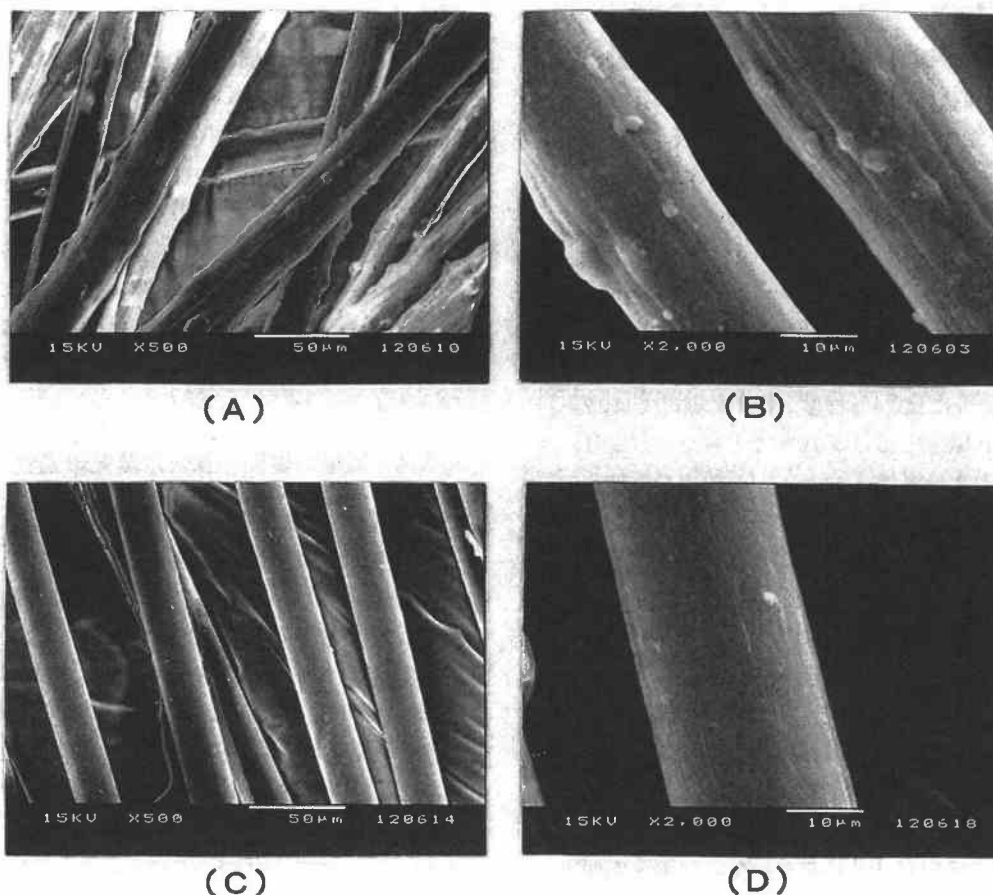


Fig. 6 Scanning electron micrographs of fibers prepared from (A) R-PP containing 10wt% of collagen ($\times 500$), (B) R-PP containing 10wt% of collagen ($\times 2,000$), (C) pure R-PP ($\times 500$), (D) pure R-PP ($\times 2,000$)

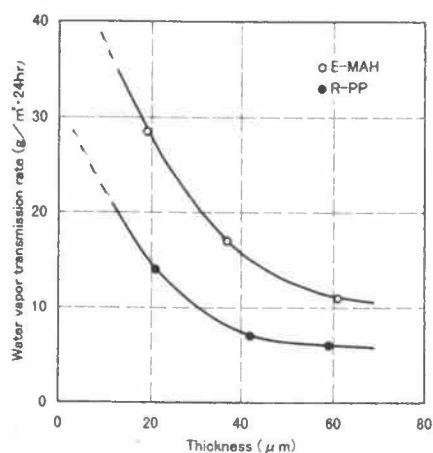


Fig. 7 Relationship between the water vapor transmission rate and the thickness of films made of R-PP(●) and E-MAH(○).

も、フィルムの厚みが薄くなるに従って単位厚さ当たりの水蒸気透過度が急激に高くなっている。C/PP 繊維を構成する主成分である R-PP の水蒸気透

過度とフィルム厚みとの関係を示す曲線を厚さ数 μm にまで外挿することによって、そのフィルムの水蒸気透過度が $30\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 程度にまで高くなることが推定できる。

乾燥した C/PP 繊維 1.0mg 当たりの全表面積は、繊維径、密度より算出すると約 1.76cm^2 になる。一方、C/PP 繊維の水分率は約 2.4% で飽和することから (図 5)、繊維の単位表面積当たりの水蒸気透過量は、 $0.14\text{g}/\text{m}^2$ 程度となる。非常に大ざっぱな計算ではあるが、フィルムより求めた厚み数 μm での水蒸気透過度 (図 7) に比べて、繊維の単位表面積当たりの水蒸気透過量はかなり小さいことがわかる。つまり、コラーゲン粒子を覆う R-PP 層の水蒸気透過度は、コラーゲン粒子の吸湿性に対して十分に高く、コラーゲン粒子の吸湿をあまり妨げていないといえる。

実験に用いた R-PP は結晶化度が低く、ゴム状の非晶分率が高い。分子鎖そのものは疎水性であり水を保つことはできないが、ゴム状の非晶鎖領域は

水を透過することは可能である。このような機構により、R-PP 層に遮断されることなく、コラーゲン粒子は水分子を有効に吸収できたものと考えられる。

3.5 繊維の光沢

毛皮、羊毛、綿のような天然の繊維素材は、合成繊維に比べて艶消し調の落着きのある色彩を有する。そこで、C/PP 繊維の光沢評価を行った。繊維をポリスチレン板に一定方向に巻き付け、繊維軸に対して平行方向と垂直方向の光沢度を測定した。図8、図9に、各々、平行方向および垂直方向の結果を示す。比較として、H-PP や R-PP で作製した繊維も測定した。

平行方向での測定において、コラーゲン粉末を添加していない H-PP や R-PP で作製した繊維では、受光角75°付近に非常に大きな反射光が観察される。一方、C/PP 繊維ではほぼ同じ受光角に反射光のピークが観察されるものの、そのピークは非常に小さく、艶消し調になっていることを裏付けている。本実験で作製した C/PP 繊維は、主成分が R-PP であることから C/PP 繊維と R-PP 繊維を比較すると、コラーゲン粉末を添加することによって反射光が24.2%にまで低下していることがわかる。

一方、垂直方向での測定では、平行方向に比べて反射光のピークの高さは小さく、全体的にフラットになっていることがわかる。また、いずれの繊維でも受光角62.5°付近をピークとしている。C/PP 繊維は、平行方向と同様に、R-PP 繊維、H-PP 繊維に比

べてかなり反射光が小さいことがわかった。

また、R-PP 繊維の方が、平行方向、垂直方向とも H-PP 繊維よりも光沢が高い。本実験で作製した C/PP 繊維は、R-PP を主成分としているため R-PP 繊維と比較すると、反射光のピークがコラーゲン粉末を10wt%添加することによって平行方向で24.2%、垂直方向で7.3%も下がることがわかった。

3.6 繊維の手触り感

繊維の手触り感は、被服材料として非常に重要な性能のひとつである。手触り感に与える因子として、繊維の摩擦係数が関与するものと考えられる。そこで、繊維をポリスチレン板に巻き付け、繊維表面の摩擦係数の測定を行った。

表5に、C/PP 繊維、R-PP 繊維、H-PP 繊維の結果を示す。静摩擦係数、動摩擦係数とも C/PP 繊維が最も高く、R-PP 繊維、H-PP 繊維の順になっている。コラーゲン粉末を添加することによって、約1.2~1.3倍も摩擦係数が高くなることがわかる。以上のことより、C/PP 繊維はコラーゲン粉末を添加することによって合成繊維にありがちなつるつるした滑り感が少なくなり、抵抗感のある手触りが得られることがわかった。このことは、繊維表面にこぶ状の突起物が多数あることによるものと考えられる(図6)。

次に、編み適性の評価として、カギ編み針で試料の編みやすさを比較評価した。試料はすべて繊維径が25 μ m 程度、68本のマルチフィラメント状のものをを用いた。その結果、R-PP 繊維や H-PP 繊維では

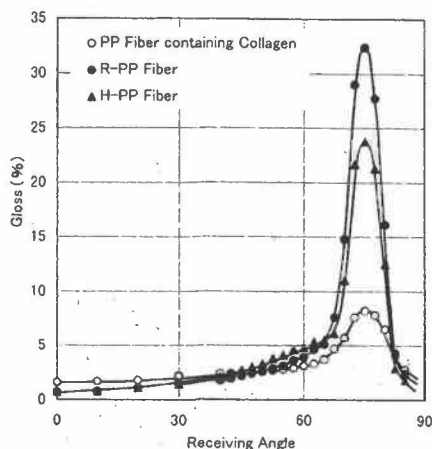


Fig. 8 Relationship between gloss intensity of fibers measured in parallel to fiber axis and receiving angle.

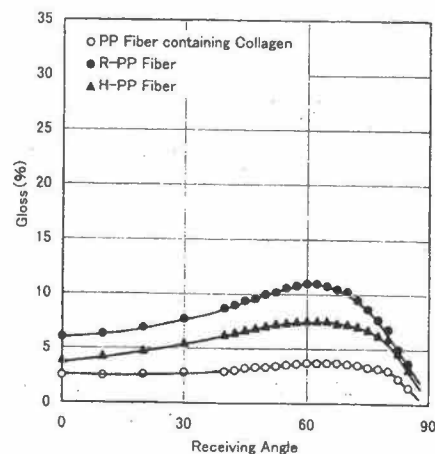


Fig. 9 Relationship between gloss intensity of fibers measured in perpendicular to fiber axis and receiving angle.

Table 5 The coefficient of friction for different fibers.

	C/PP Fiber (containing collagen)	R-PP Fiber	H-PP Fiber
Coefficient of Static friction	0.66	0.57	0.43
Coefficient of Dynamic friction	0.35	0.28	0.24

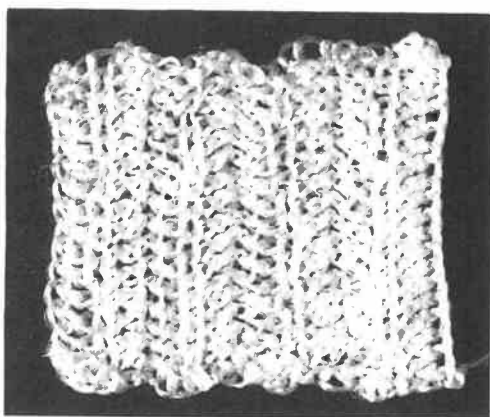


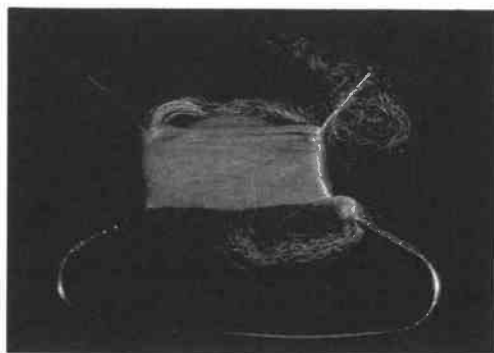
Fig. 10 Knitted fabric made of R-PP fiber containing collagen.

繊維同士がやや滑りやすいために編み目が崩れやすく、美しい編み物が作製し難かった。一方、C/PP 繊維では、容易に編み物が作製できた (図10)。このことは、繊維表面の摩擦係数が比較的高いためと考えられる。得られた編み物は軽く、つるつるした滑り感は全く無く、天然素材のような手触り感であった。

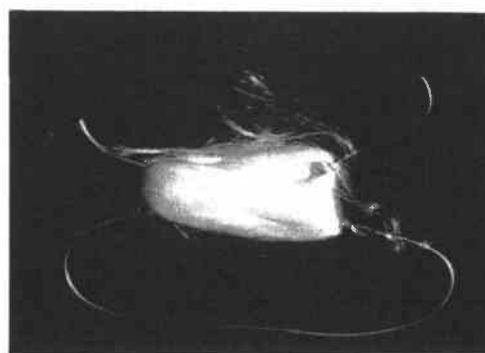
3.7 繊維の染色性

一般的に、H-PP 繊維や R-PP 繊維を染色することは困難であり、顔料による着色しか行われていない。コラーゲン粉末を添加することによって、染色が可能になることが期待できる。そこで、針金を用いて手製の糸巻きを作り、それに繊維を巻き付けて糸巻きごと反応性染料による染色処理を試みた。図11 (A) に染色処理後の C/PP 繊維、図11 (B) に H-PP 繊維の写真を示す。

その結果、C/PP 繊維は淡い色ではあるが、ある程度の染色が可能であった。実験に用いた染料は、皮革の染色に用いるリン含有基を有するものである。C/PP 繊維の表面に露出したコラーゲン成分に存在するクロム (金属鞣剤) と反応したものと考えられる。つまり、この金属鞣剤に使用したクロムの一部は、配位部分においてリン酸基と結合し、染料と化学結合したものと考えられる。しかしながら、C/PP 繊維の吸湿時の水分率は十分に高く、同条件で測定したコラーゲンそのものの73%程度にも達し、有効に寄与していたのに対して、染色では淡い色にしか染まらなかった。つまり、添加したコラー



(A)



(B)

Fig. 11 Fibers dyed with a reactive dyestuff. (A)R-PP fiber containing collagen; (B)H-PP fiber.

ゲン粒子が、染色性に十分に寄与していたとはいえない。この理由は以下のように考えられる。本実験に用いた染料の分子量は約900であり、水分子に比べてはるかに大きい。そのため、水分子はR-PPのゴム状非晶部の網目をすり抜けやすかったのに対して、染料分子はすり抜けにくく拡散が困難であったものと考えられる。また、C/PP繊維では細かな撚縮が多数観察され、羊毛に近いような触感であった。

一方、H-PP繊維では全く染色できず、染色処理前とはほぼ同じ色であった。また、R-PP繊維においても同様に、全く染色できなかった。

4. 結 論

合成高分子にコラーゲン粉末を添加したブレンド物の繊維化と、得られた繊維の吸湿性について主に検討した。以下に結論をまとめる。

- (1) E-MAHにコラーゲン粉末を添加し、同方向回転2軸スクリー押出機を用いて160~180℃で熔融混練したところ、コラーゲン粒子が凝集することなく比較的均一に分散し、熱劣化することなくブレンド物を作製することができた。さらに、曳糸性が高く、かつ水蒸気透過度も比較的高い合成高分子であるR-PPを主成分とし、相溶化剤としてE-MAHを5~20wt%添加することによって、コラーゲン粉末を10wt%も添加したブレンド物であっても、1800m/min程度の速度で熔融紡糸が可能であった。
- (2) 30℃におけるコラーゲン粉末を10wt%添加したC/PP繊維の水分呼吸機能を調べたところ、乾燥状態から95%RHの雰囲気中に移すと120分後には水分率が約2.4%に到達した。また、95%RHの雰囲気中で120分間吸湿した試料を35%RHの雰囲気中に移すと、60分後には0.7%にまで放湿することがわかった。このC/PP繊維の水分率は、同条件で測定したコラーゲンそのものの73%程度にも相当し有効に寄与していることがわかった。
- (3) C/PP繊維の顕微鏡観察を行ったところ、コラーゲン粒子が繊維表面にこぶ状の突起した状態で観察された。しかし、コラーゲン粒子は、繊維の表面には露出していないことがわかった。
- (4) C/PP繊維の光沢を反射光により調べたところ、コラーゲン粉末を添加していない繊維に比べて、繊維軸に平行方向、垂直方向とも反射光が小さく、艶消し調になっていることがわかった。
- (5) C/PP繊維の摩擦係数を測定したところ、静摩

擦係数が0.66、動摩擦係数が0.35であった。これは、コラーゲン粉末を添加していない繊維に比べて、静摩擦係数、動摩擦係数とも1.2倍程度高い値である。また、C/PP繊維では繊維の滑りが少ないため、編み物が作製しやすいこともわかった。

- (6) C/PP繊維に皮革の染色に用いる反応性染料を用いて染色処理を試みたところ、淡い色ではあるが程度の染色は可能であった。

引用文献

- 1) I. Z. Steinberg, A. Oplatka, A. Katchalsky; *Nature*, 210, 568 (1966)
- 2) K. Schafer; *J. Soc. Dyers Colour.*, 107, 206 (1991)
- 3) K. Takaku, T. Kuriyama, I. Narisawa; *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 2437 (1996)
- 4) K. Takaku, T. Ogawa, T. Kuriyama, I. Narisawa; *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 887 (1996)
- 5) V. Arumugam, M. D. Naresh, N. Somanathan, R. Sanjevi; *J. Mater. Sci.*, 27, 2649 (1992)
- 6) A. Watanabe, I. Okazaki Ed.; "Extracellular Matrix", Medical-review (1996)
- 7) T. Miyata, A. L. Rubin, M. W. Dunn, K. H. Stenzel; "Collagen Soft Contact Lens", United States Patent, No. 4, 233, 984 (1980)
- 8) K. Yamauchi; *Textile & Fashion*, 14, 284 (1997)
- 9) S. Yamaguchi; *Kobunshi*, 39, 794 (1990)
- 10) T. Hiramatsu; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 32, 56 (1991)
- 11) T. Tamura, T. Koshiba; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 36, 125 (1995)
- 12) T. Koshiba, T. Tamura; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 36, 119 (1995)
- 13) H. Ushio, T. Nakajima; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 36, 44 (1995)
- 14) K. Tsuchida, S. Ishimaru; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 36, 189 (1995)
- 15) K. Kazama, K. Tsuchida, T. Shiotani; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 33, 294 (1992)
- 16) T. Yasuda, Y. Hamada; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 29, 189 (1988)
- 17) C. Mizutani, Y. Onogi, T. Amano; *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 35, 333 (1994)
- 18) J. M. Tedder, A. Nechvatal, A. W. Murray; Carnduff, "Basic Organic Chemistry", Part 4, John Wiley & Sons (1972)
- 19) H. Kanbe Ed.; "Thermal degradation and thermal stability of polymer", Baifukan (1974)
- 20) P. J. Flory, R. R. Garrett; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4836 (1958)
- 21) A. Berman, G. Morozevich, I. Karmansky, A. Gleberman, V. Bychkova; *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 194, 351 (1993)
- 22) P. Vandenberg, A. Kern; A. Ries; L. Luckenbill-Edds, K. Mann, K. Kuhn; *J. Cell Biol.*, 113, 1475 (1991)