ジクロロメタン／エタノール混合溶媒法を用いて収縮したポリ乳酸繊維布の生分解性の検討及び衣料用テキスタイル制作の試み

花田　朋美　　木﨑　鮎紗　　小山　万葉

ポリ乳酸繊維布をジクロロメタン／エタノール混合溶媒法により20％収縮させた布帛と未収縮布を試料として家庭用バイオ式生ゴミ処理機を用いて70日間処理し、強度、重量、平均分子量の経時変化を測定し、生分解に及ぼす収縮加工の影響について検討した。20％収縮加工布試料においては、経過時間に伴い、強度低下、重量減少、分子量低下が顕著に観測され、収縮加工を施すことにより生分解の初期進行速度が促進されることが明らかとなった。更に、収縮性を応用して、収縮部と未収縮部の混在による立体模様導入と色調の変化を付与したテキスタイルを制作し、衣料品のモデルケースとして農作業着を作製した。

キーワード：ポリ乳酸繊維布　混合溶媒法　生分解性　家庭用生ゴミ処理機　収縮加工テキスタイル

１．緒論

我が国の繊維産業の空洞化が加速し、厳しい現状に曝されている中、経済産業省より策定された『繊維ビジョン』には、今後の日本繊維産業のあるべき方向の一つとして、コスト競争からの脱却のため、世界トップレベルの技術と感性を活用した高付加価値化、及び消費者の環境問題や安心・安全問題への意識の高まりに対応するための付加価値化、更に、低炭素社会実現への貢献が明記されている[1)]。

そこで我々は、汎用合成繊維、及び生分解性合成繊維の新規加工法の一つとして、各繊維の良溶媒と貧溶媒の混合溶液を用いて布帛を収縮させ、特殊な立体模様を導入する『混合溶媒法』を発案した。既に、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリ乳酸繊維について、繊維の収縮は配向した非晶相の溶媒和による分子鎖配列の乱れによって引き起こされ、収縮率は処理条件で制御可能であるとの知見を得ている[2)~5)]。

本研究では、更なる付加価値化をめざし、特に環境低負荷素材として注目されている生分解性合成繊維であるポリ乳酸繊維を取り上げ、混合溶媒法により収縮加工を施すことによる生分解性への影響を検討する。一般的に、ポリ乳酸繊維の生分解性は、自然環境中では穏やかな生分解挙動を示し、土壌中や水中では、形状が崩壊するまでに3年前後が必要となる[6)~9)]。本報では、家庭用生ゴミ処理機を用いて処理した収縮加工布と未収縮布の強度、重量、平均分子量の経時変化を測定した結果を報告する。更に、ポリ乳酸繊維布の新たな用途展開として衣料品への活用モデルを検討し、混合溶媒法を応用して衣料用テキスタイルを制作した結果も併せて報告する。

２．実験

２－１　試料

表１に本研究で用いたポリ乳酸繊維布の諸元を示した。試料には，ユニチカファイバー（株）製「テラマック」原糸により製織された「トロピカル」布帛〔製織；宇野（株）〕を使用した。

東京家政学院大学現代生活学部生活デザイン学科

表１　試料の諸元

Sample		TERRAMAC Fabric
Sample Name		BF-multi
Product Name		Tropical
Weave		Plain
Density (cm^{-1})	Warp	82
	Weft	65
Yarn Fineness and Twist	Warp	R186 dtex f48 Z 300 :167 dtex
	Weft	84 dtex f36 t0
Fiber Diameter (μm)		15

２－２　収縮実験

長さ（経糸方向）130mm × 幅（緯糸方向）5mm の短冊形に整え、長さ方向 100mm 間に糸印を施した収縮実験用試料を、所定の体積分率に調整したジクロロメタン／エタノール混合溶液に浸漬し 30 分経過後に取り出して、糸印間の長さ変化を測定した。ジクロロメタンとエタノールの 25℃での密度から、各々の混合溶液における良溶媒モル分率（以下、モル分率という）を求めた。収縮率は（1）式に基づき算出した。

$$\sigma = (L_0 - L) / L_0 \times 100 \qquad (1)$$

σ；収縮率（%）　L_0；処理前の試料長（mm）
L；処理後の試料長（mm）

２－３　生分解性評価実験

ポリ乳酸繊維の生分解機構は、加水分解の第一段階と微生物分解の第二段階で進行し[6)~9)]、加水分解による分子鎖切断に伴う強度低下と微生物分解による重量減少、及び分子量変化により評価することができる。

２－３－１　試料

長さ（経糸方向）1600mm × 幅（緯糸方向）25mm に整えた試料を、ジクロロメタン／エタノール混合溶液をモル分率 33％の濃度に調整した処理液に、30 分浸漬し、収縮率約 20％となった試料を収縮加工布試料とした。

２－３－２　生分解性評価実験

未収縮、収縮加工布試料共に真空乾燥後、重量測定を行い、家庭用バイオ式生ゴミ処理機「ニューサム TKB － 210」〔（株）BIO コミュニケーションズ〕（以下、生ゴミ処理機という）で 0 ～ 70 日間処理し、1 週間経過毎に取り出して、流水洗浄→真空乾燥→重量測定→引張強伸度測定を行い、強度と重量の処理時間変化を観測して生分解性を評価した。

２－３－３　引張強伸度測定

島津製作所製オートグラフ S － 100 － D を使用し、JIS L － 1096 一般織物試験方法（ストリップ法）に準拠し、試料布の強伸度を測定した。

２－３－４　平均分子量測定

（株）島津テクノリサーチに依頼し、示差屈折率検出器 RID － 20A を使用して、以下の分析条件にて測定した。

カラム：Shodex GPC K-860 2 本連結
移動相：クロロホルム
流量：1.0 ml/min.
温度：40℃
注入量：50 μL

２－４　測色

ミノルタ製分光測色計 CM － 2600d を使用し、光源 D65、視野角 10°、台紙は黒（日本色研配色体系）の条件の下、制作したテキスタイルの分光反射率を測定し、Kubelka-Munk 式[10)] により K/S 値を算出した。

３．結果及び考察

３－１　収縮実験

図 1 に使用したポリ乳酸繊維布（トロピカル）の収縮率の良溶媒モル分率依存性を示した。モル分率が低い領域では試料の収縮はみられず、モル分率 10％以上で収縮を示した。モル分率が高くなるに従い収縮率は増大し、最大収縮率 30％に達した。更にモル分率が高い領域では、試料が溶解した。以上の結果より、20％収縮した試料を得るためには、モル分率 33％の処理液を使用すれ

ば良いことが明らかとなり、後述の生分解性評価実験のための試料作製の処理条件とした。

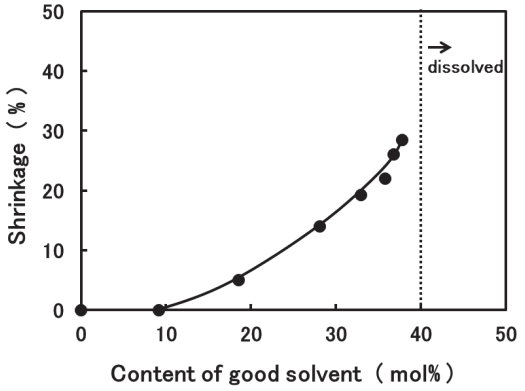


図１　ポリ乳酸繊維布（トロピカル）の収縮率の良溶媒モル分率依存性

図２に生ゴミ処理機で処理する前の未収縮布試料と20%収縮加工布試料の引張強伸度測定結果を示した。収縮加工を施すことにより、強度の低下と著しい伸度の増大が観測された。

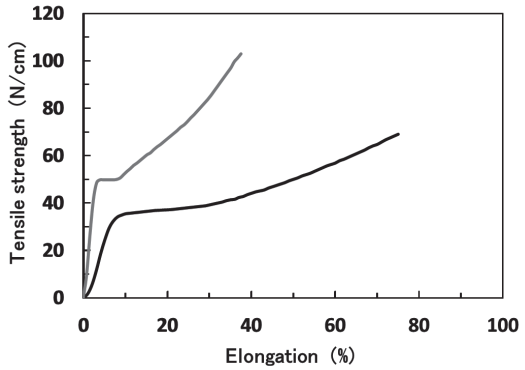


図２　引張強伸度測定（生ゴミ処理機０日）
（━━未収縮加工布試料，━━20% 収縮加工布試料）

この伸度の変化は、次のように考えることができる。未収縮布試料の長さを ℓ_0 とすると、それに相当する20%収縮加工布試料の長さは $0.8\,\ell_0 (=\ell^*)$ となる。20%収縮加工布試料の破断伸度は76%であるので破断時の試料長は $1.76\,\ell^*$ となる。しかしこの値は収縮した試料長、$0.8\,\ell_0$ を基準としたものであるので、収縮前の長さで考えると破断時の長さ ℓ は、

$$\ell = 1.76\,\ell^* = 1.76 \times 0.8\,\ell_0 = 1.4\,\ell_0$$

となる。一方、未収縮布試料の伸度は38%であるので、破断時の試料長は $\ell = 1.38\,\ell_0$ となり、20%収縮加工布試料の破断時の長さとほぼ一致する。すなわち20%収縮加工布試料では、見かけ上、破断伸度が未収縮布試料のそれよりもかなり大きくなり、伸び易い性質へと変化しているように見えるが、これは繊維が収縮した分、より伸度が大きくなったと考えられ、繊維を形成するポリ乳酸分子の物理的構造変化が反映されているものと理解される。言い換えると約20%収縮したポリ乳酸繊維布でも繊維を形成するポリ乳酸分子自体の機械的性質は未収縮繊維中の分子と比べて殆ど変化していないと考えられる。

３－２　生分解性評価実験

図３に未収縮布試料と20%収縮加工布試料の引張強伸度測定の結果を示した。両試料共に生ゴミ処理機で処理していない０日、生ゴミ処理機で21日、42日処理した試料の結果である。未収縮布試料の強度と伸度の変化が小さいのに対し、20%収縮加工布の強度、伸度が著しく減少していることがわかる。

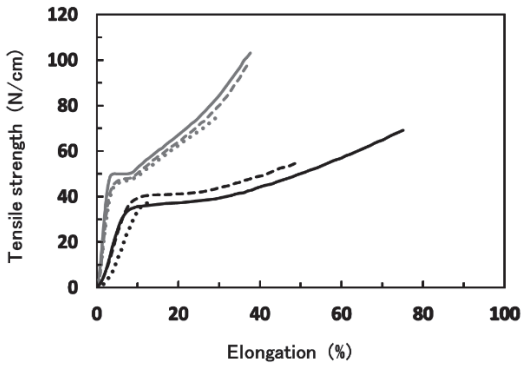


図３　生ゴミ処理機で処理した試料の引張強伸度測定
（━━未収縮布試料０日，┅┅21日，┈┈42日，
━━20% 収縮加工布試料，┅┅21日，┈┈42日）

このような生ゴミ処理機で処理した試料の強度の経過時間変化を図４に示した。

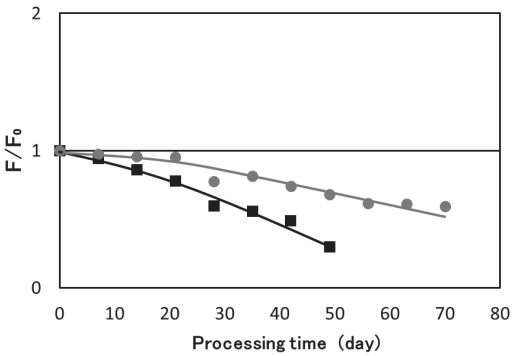


図 4　生ゴミ処理機で処理した試料の強度の処理時間依存性（●未収縮布試料，■ 20% 収縮加工布試料）

生ゴミ処理機で処理した未収縮布試料（●印）と 20％収縮加工布試料（■印）の強度 F を各々生ゴミ処理機で処理していない試料（0 日）の強度 F_0 で規格化し、相対的な変化を示している。収縮加工布試料、未収縮布試料共に 7 日後に取り出した試料において強度の低下を観測することができ、21 日後には未収縮布試料で 5%、収縮加工布試料では 23％低下している。更に、処理時間が長くなるに従い強度低下の割合が大きくなり、49 日後には、未収縮布試料で 33%、収縮加工布試料においては 70％もの強度低下を示している。以上のように、収縮加工布試料では強度低下が著しく、未収縮布試料に比べ、加水分解がより進行しているものと考えられる。

図 5 に生ゴミ処理機で処理した試料の重量の経過時間変化を示した。生ゴミ処理機で処理した未収縮布試料（●印）と 20％収縮加工布試料（■印）の重量 W を各々生ゴミ処理機で処理していない試料（0 日）の重量 W_0 で規格化し、相対的な変化を示している。未収縮布試料では処理期間 70 日では重量変化が観測できなかったにも関わらず、収縮加工布試料では 30 日を過ぎると重量減少が観測され、処理時間の経過に伴い、重量減少の割合が増大し、生分解の第二段階である微生物分解が進行していると考えられる。このことは、収縮加工を施すことにより分子鎖配列が乱れた領域の加水分解がより進行し、分子鎖末端が増加した結果、微生物分解がより進行しやすくなったことを示唆している。

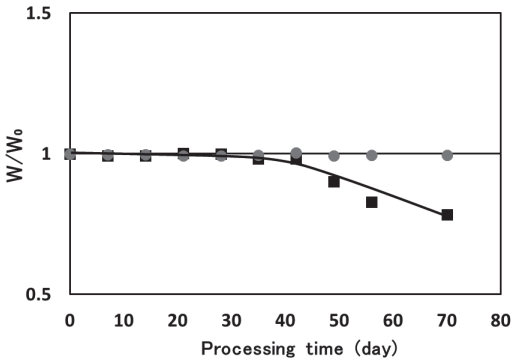


図 5　生ゴミ処理機で処理した試料の重量の処理時間依存性（●未収縮布試料，■ 20% 収縮加工布試料）

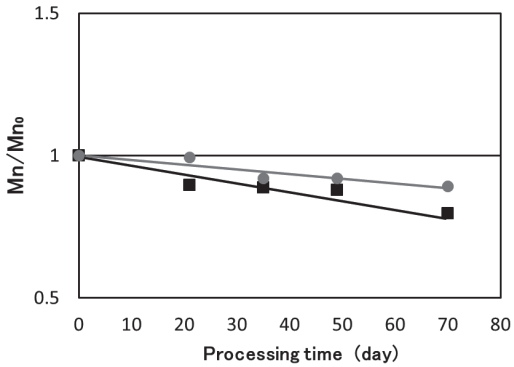


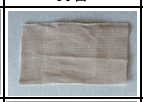
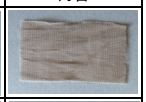
図 6　生ゴミ処理機で処理した試料の数平均分子量の処理時間依存性（●未収縮布試料，■ 20% 収縮加工布試料）

図 6 に生ゴミ処理機で処理した試料の数平均分子量の処理時間依存性を示した。生ゴミ処理機で処理した未収縮布試料（●印）と 20％収縮加工布試料（■印）の数平均分子量 Mn を各々生ゴミ処理機で処理していない試料（0 日）の数平均分子量 Mn_0 で規格化した。両試料共に処理時間の経過に伴い平均分子量が小さくなり、生ゴミ処理機内で生分解の第一段階である加水分解が進行していることが明らかである。更に、分子量低下の割合は収縮加工布試料の方が大きい結果となり、この結果は図 4 に示した強度変化の結果と良く対

応しており、加水分解により分子鎖が切断され、強度低下が生じていることが明らかである。

表２に生ゴミ処理機で処理した未収縮加工布、20％収縮加工布試料の写真を示した。20％収縮加工布試料では、顕著な変化を示し、処理 70 日では布帛が崩壊している様子が分かる。

表２　生ゴミ処理機で処理した試料

生ゴミ処理機内	0日	35日	70日
未収縮布試料			
20%収縮加工布試料			

以上のように、強度低下、重量減少、数平均分子量の低下は、未収縮布試料より 20％収縮加工布試料で顕著に観測され、収縮加工を施すことにより、生分解の初期進行速度が速くなり、生分解がより促進されることが明らかとなった。

３－３　テキスタイル制作

図１に示した収縮実験の結果を応用して、一枚の布帛に収縮部と未収縮部を混在させ、立体模様を導入したテキスタイルを制作し、衣料用のモデルケースとして農作業着を作製した。図７に制作した農作業着、及び収縮部と未収縮部の写真を示した。処理条件は、ジクロロメタン／エタノール混合溶液の良溶媒モル分率 33％、処理温度室温、処理時間 10 分とした。所定の部分を処理液に浸漬し、毛管現象の浸透状態の変化を応用して収縮部から未収縮部への収縮率のグラデーションと染色による色の濃淡を付与したデザインとなっている。染色は、分散染料 Sky Blue BL-S を用いて、染料 3%owf、分散剤としてモノゲン 15%owf、浴比 1:100、100℃常圧で 45 分の条件の下、一浴染色で行った。

図８に収縮部と未収縮部の分光反射率測定結果を示す。収縮部の反射率の波長依存性は未収縮部のそれと一致し、従って色相の変化はみられず 400nm ～ 750nm の全域にわたって反射率が低くなっている。この分光反射率曲線から（2）の Kubelka-Munk 式[10] に基づき最大吸収波長である 620nm の反射率の値を用いて *K/S* 値を算出した。

$$K/S = (1-\rho\lambda)^2/2\rho\lambda \qquad (2)$$

K：吸収係数　　*S*：散乱係数
$\rho\lambda$：最大吸収波長における反射率

K/S 値は、未収縮部 8.5、収縮部 21.3 の値が得られ、収縮部は未収縮部の 2.5 倍濃色化する結果となった。

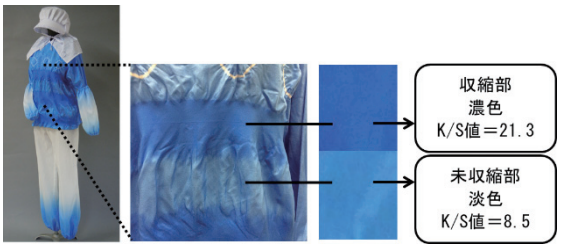


図７　制作した農作業着，及び収縮部と未収縮部

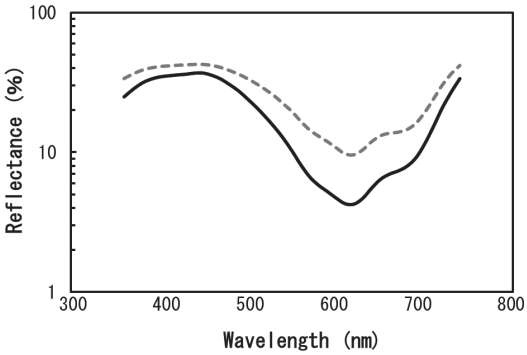


図８　収縮部と未収縮部の分光反射率曲線
（ ---- 未収縮部，━━ 収縮部）

４　結論

本研究では、ポリ乳酸繊維布をジクロロメタン／エタノール混合溶媒法により 20％収縮した布帛と未収縮布を試料とし、家庭用バイオ式生ゴミ処理機を用いて 70 日間処理し、強度、重量、平均分子量の経時変化を測定し、生分解に及ぼす収縮加工の影響について検討した。

処理時間の経過に伴い、未収縮布試料、20％収縮加工布試料共に強度低下が観測されたが、その低下の割合は収縮加工布試料が大きくなり、収縮により非晶領域の分子鎖配列が乱れた結果、生分解の第一段階である加水分解が促進されるものと考えられる。また、重量減少は未収縮布試料では観測されなかったにもかかわらず、20％収縮加工布試料においては、30日以降観測され、処理時間の経過に伴い減少率が増大する結果となった。更に、経過時間に伴う分子量低下も起こり、収縮加工により加水分解がより促進された結果、分子鎖切断が生じ、分子鎖末端が増加することにより、第二段階の微生物分解がより進行しやすくなるものと考えられ、混合溶媒法による収縮加工は生分解の初期進行速度を向上させることが明らかとなった。

一方、ポリ乳酸繊維の収縮性を応用した衣料用テキスタイルの制作においては、収縮部と未収縮部の混在による立体模様を導入したデザインの付与と同時に収縮部が濃色化する結果が得られ、染色性が向上することが示唆された。

ポリ乳酸繊維布に混合溶媒法により収縮加工を施すことにより、自然循環型衣料品として更なる付加価値を付与し、用途展開を進行させる一例として提案する。

謝辞

本研究はJSPS科研費25560029「挑戦的萌芽研究」の助成を受け実施したものです。ご関係の皆様に御礼申し上げます。

引用文献

1）経済産業省製造局繊維課：「今後の繊維・ファッション産業のあり方に関する研究会報告書」(2010)
2）花田朋美，岩崎光恵，安藤穣，森川陽：「アクリル繊 維の収縮加工」，繊維製品消費科学，50，p. 1009-1015，(2009)
3）花田朋美，野澤麻里，岡香織，安藤穣：「ナイロン布のギ酸水溶液による収縮性を応用したテキスタイル制作～シルク布のリップル化～」，東京家政学院大学紀要，52，p. 39-44，(2012)
4）花田朋美，安藤穣，團野哲也，森川陽：「ポリ乳酸繊維布の収縮加工における繊維径及び良溶媒種の影響」，繊維製品消費科学，53，p. 826-834，(2012)
5）花田朋美：「良・貧溶媒混合溶液処理による繊維収縮の基礎的研究とテキスタイル制作への応用」，文化学園大学博士論文，(2013)
6）望月政嗣：「生分解性ケミカルスとプラスチック：第15章 ポリ乳酸繊維」，冨田耕右監修，シーエムシー p. 128-144，(2000)
7）望月政嗣：「植物から生まれた次世代合成繊維」，科学と工業，76(6)，p. 278-285，(2002)
8）辻秀人：「ポリ乳酸－植物由来プラスチックの基礎と応用－」，米田出版，(2008)
9）今村高之：「植物由来循環型繊維について」，繊維と工業，70(9)，p. 458-462，(2014)
10）P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. tech. Physik, 12, p. 593-601, (1931)

（受付　2017.3.31　受理　2017.6.1）