羊毛特集

[I] 羊毛と合成繊維

堀 尾 正 雄

絹と羊毛とは昔から貴重な繊維として人間に愛されてきた。人工的に絹や羊毛の風味をもつ繊維を造り出そうとする人間の夢は、今世紀の初頃から実を結びはじめ、産業として非常な発展を遂げるとともにわれわれの日常生活にも大変大きい影響を及ぼすようになった。これらの人造繊維は当初の願望どおりに絹や羊毛の本質に近づくにはなお程遠いものがあるが、その反面天然繊維に見られない美点をも多く具え被服繊維として独立的地位を確立するに至った。しかし近年合成繊維を中心として人造繊維に関する学術と技術とが一段と進歩し、多元化するとともにわれわれの欲望も益々大きくなり、絹や羊毛の本質的風味を一層豊富に具えた繊維の創造に対する希望が次第に高まりつつある。またこの間に繊維の種々な性質を支配する分子構造や超分子構造の研究が進歩し、われわれの希望を実現させる手段も次第に根強く学術的基礎の上に立つようになってきた。

しかし、繊維ならびにその製品の風味に対する感受性は、人それぞれによって異なり、多分に主観的であり直感的である。従って例えば“ウーリタッチ”という語についてもその内容を共通の言葉や数値、数式をもって表現することは困難である。それにも拘わらず人それぞれ特有の感覚をもって羊毛の特徴を知得し、他の繊維に勝る魅力を感じている。IWS(国際羊毛事務局)はこれを——“羊毛に代る羊毛はなし”——“There is no substitute for wool”——と表現している。

繊維の特性を表示するための物理的および化学的特性は極めて多数にのぼっている。その数値のすべてを羊毛のそれらと等しくすることは不可能であるが、仮りに主要な特性値を近似させたとしても羊毛の真の風味がそれから生れ出るとは限らない。しかし特性値に基づくこの方法は繊維科学研究の主要課題であってその意義は無視されてはならない。

一方繊維を構成する分子の構造、形態および集合状態

などから繊維の性質を予知することも重要な手段である。例えば“シルキータッチ”を具現させる目的で最近行なわれている一連の研究はこの範疇に属する。絹に代るものとして 66 ナイロンが生れた。このものは主鎖にアミド結合をもっている点では絹と類似であるが、メチレン基の含有量が多いので蠟状の触感を与えヤング率も小さい。そこで分子鎖中のメチレン基の数の少ないポリアミド(例えば3ナイロンあるいは4ナイロン等)を造れば絹により近い触感が生れるであろうと期待される。また剛性セグメントとしてシクロヘキサン環を分子鎖中に導入することにより絹により近似の風味をもつ繊維(Qiana)をつくる一連の研究も着々実行に移されている。

羊毛様繊維の製造を上記のような化学的配慮のもとに設計することは現段階においては不可能に近い。羊毛がたん白から構成されていることに着目して、カゼイン、大豆たん白、玉蜀黍たん白(ゼイン)から羊毛様繊維をつくる研究が大変盛んに行なわれた時代がある。しかしそのいずれも成功しなかった。これは羊毛ケラチンの本質を考慮せず、ただ、たん白でさえあれば羊毛様繊維が生れるであろうという荒唐無稽な帰納に基づくものと思われる。もちろん、失敗の原因は他にも多々あった。一方、期待されなかった結果から偶然に産業の発展をもたらす例も屢々見受けられる。アクリル繊維は化学構造においては羊毛とは無縁といってもよい位に懸隔している。また超分子構造も非常に相違している。それにも拘わらずアクリル繊維は化学繊維の中では最も羊毛に類似の特性をもつといわれ羊毛の市場に大きく進出している。アクリル繊維の中の何ものがウーリタッチの源をなすのであろうか。

羊毛ケラチンは18種類のアミノ酸からできているが、その組合せと順序とはいまだ十分に解明されていない。この点では比較的少数のアミノ酸からなる絹フィブロインに比べて非常に複雑である。絹糸の生成は、すべての化学繊維製造の場合と同様に、“紡糸液”を“紡糸”することによって行なわれる。従って超分子構造も化学繊維

Wool and Synthetic Fibers

MASAO HORIO

京都大学名誉教授 繊維学会前会長

のそれと共通点をもっているから、これを解明することは比較的容易である。これに反して羊毛繊維の“発生”は全く異なる機構によって行なわれ生成物の構造も極めて複雑である。従ってケラチンの化学に立脚して羊毛様繊維の製造を志すことは現段階では不可能に近い。

しかし、ここに全く別のアプローチがある。私は羊毛に関するわれわれの最初の論文の冒頭において、「羊毛の被服繊維としての高い位置はその細かくて安定な捲縮に依存する」と記した。若しも羊毛が真直ぐで捲縮をもたなかったならば、他に如何なる美点があるうとも、それらのすべては水泡に帰するであろう。羊毛製品のふくよかな、弾力に充ちた温い感触は安定で繊細な捲縮に負う所が大きい。ここにおいては繊維を構成する物質の種類ならびに熱的性質は単に二次的意義をもつに過ぎない。従って物質素材それ自身よりも、まず形態とそれに関連する諸性質を羊毛に近似させることが、ウーリタッチを具現させる重要な要素と考えられる。羊毛が持つ細かくて安定な捲縮に関しては、以前に故小原亀太郎博士によって発見され、近土教授と私達が体系づけたパイラテラル構造に負うことが明らかにされた。ここにいうパイラテラル系とは、力学的挙動を異にする2つのセグメントからなる系を指し、本質的には蔓巻(つるまき)ばねのようにコイルをつくる性質をもつ。羊毛では2つのセグメントを染色性、膨潤、紫外線吸収、耐薬品性等の差によって識別することができる。第1図は染色法で明示されたメリノ羊毛の横断面のパイラテラル構造を示す。

パイラテラル系は物質の如何をとわない。従って合成繊維においてもこれを見現させることができる。最初に市販されたパイラテラル合成繊維はデュポン社の Orlon Seyelle であろう。これは各単繊維が性質を異にする2成分からできているアクリル繊維で羊毛様の捲縮を具えている。パイラテラル構造の応用はアクリル繊維だけに限らない。ナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン等およそすべての合成繊維の分野に利用され、ウーリタッチと羊毛様弾力の具現に広く貢献している。

私達は、メリノ羊毛様のパイラテラル構造以外に、第2図のように2成分が偏心構造をもつタイプの繊維の製造を発表したが、聞くところによればこれも最近米国で大きい関心をひいているという。このように、物質の種類を超越し、より普遍的な組織に着目し羊毛の特質を見現する方法は今後も益々発展するであろう。

人工的にパイラテラル構造をつくる研究と工業とは益々発展しつつある。しかし、神秘的でいまだ解き難い謎は、羊毛が如何なる機構によってパイラテラル構造をつくるかという点である。これを解明するためには毛が毛

第1図 メリノ羊毛の横断面
pH 7 にて Methylene Blue にて染色したもの
白い部分 A-cortex (para-cortex), 染っている部分 B-cortex (ortho-cortex)

第2図 偏心型コンジュゲート繊維の横断面
(黒く見える部分は6ナイロン、内部の白く見える部分はポリエチレンテレフタレート)

第3図 皮下における羊毛のパイラテラル構造

根から発生し生長して行く過程を研究しなければならない。いまパイラテラル構造を作る2つのセグメントを染色法によって識別すると、第3図に示したように、羊毛が毛根から発生して表皮に達するまでの皮下における長

さの約 1/3 位のところからバイラテラル構造が目撃される。バイラテラル構造の発生の原因が毛根自体に在るのか、あるいは皮下においてある程度生長した点において発生するのか目下の所不明である。羊毛におけるバイラテラル構造発生機構を解明することは、動物学、発生学の立場からみても、繊維科学および工業的立場からみても興味深くまた重要な事柄である。

バイラテラル構造をもつ合成繊維は、それ自身がらせんを形成する機能を具えている点では羊毛と同じであるが、もともとらせんを作る性能をもたない繊維を人工的に細かいループに巻きそれを加熱してセットするという素朴な原理を利用したいわゆるウーリー加工も現在盛んに行なわれている。これも羊毛の繊維形態の利用の 1 例というべきであろう。

羊毛の形態の今一つの特徴は表面の鱗片構造である。これは捲縮理論の立場からみると、多量のグリースの作用と共に、各単繊維を膠着させて平面波形をもつフリース (fleece) をつくり、羊毛を規則正しく配列させることにより毛の密生を助ける効果をもつ。また実用的には羊毛独特のフェルト効果を生む。化学繊維に対して羊毛様の鱗片構造を付与しようとする研究はこれまでも色々行なわれてきたが労多くして酬いられるところが少ない。しかし繊維表面を粗剛にするような加工を行なうか、異形断面の繊維をつくって繊維間の摩擦抵抗を増すように配慮することはビリングを起こし難くする利点を生む。この程度の工夫は実行性もありその意義は無視できないであろう。

羊毛ケラチンの化学構造は非常に複雑で完全な構造決定は不可能に近い。しかし化学構造に関連した数多の特徴を挙げることができる。その最も顕著なものはシスチンのジサルファイド結合で、個々のシスチン分子が関与する 2 本のポリペプチド鎖を横に結合している。またケラチン中には、リジン、アルギニンのように陽イオン性の側鎖をもつアミノ酸と、アスパラギン酸、グルタミン酸のように陰イオン性の側鎖をもつアミノ酸が存在し、一つの鎖の陽イオン側鎖の末端と、別の鎖の陰イオン側鎖の末端とがクーロム力の作用圏内に近接するときは、両方の鎖はイオン結合によって横に結ばれる。また羊毛中にはセリン、スレオニン、チロニン等の水酸基をもつアミノ酸も可成り多量含まれているが、これらの水酸基が一定の距離に近接して対峙するとき水素結合をつくり、ポリペプチド鎖を横に繋ぐ。また水素結合は同一鎖の中にも生成してヘリックス構造を安定化することにも役立つ。しかしいづれにしても羊毛ケラチンにおいては種類の異なる架橋が多数存在することが特徴である。羊毛ケラチンが他の多くのたん白に比べて熱安定性の高い

ことはこれらの架橋に負う所が多い。合成高分子においても多官能性モノマーを用いて熱硬化性樹脂をつくる以外に、熱可塑性樹脂成分に架橋剤を添加して硬化するか、放射線あるいは化学的手段によって線状ポリマーを架橋して熱安定性、不溶性、ヤング率等の高い生成物をつくるのが盛んに研究されているが、羊毛はそれらの研究を促がした貴重な手本としての役目を果たしてきた。

シスチン架橋は羊毛ケラチンの最大の特徴の一つであるが、ジサルファイド結合は化学的に不安定で酸化あるいは還元反応によって容易に切断する。これが羊毛製品の収縮をもたらす原因となっている。一方羊毛ケラチンは反応性に富む側鎖を多量に含んでいるので人工的に架橋する可能性も非常に多い。最初の試みは Speakman (1936) によって行なわれた。彼はフォスゲンを用いて羊毛を架橋し安定化することを試みたが、それ以来今日までこの方面の研究が多数行なわれている。第 4 図は Rouette (1966) がセバチン酸パラニトロフェニルエステルを架橋剤としてポリペプチド鎖間にセバチル基を導入した結果を模型的に画いたものである。

第 4 図 セバチル基による羊毛の架橋の模型図
(H.K. Rouette, Melliand Textilberichte, 47, 903
(1966) より引用)

今年 4 月繊維学会創立 25 周年記念式典の招待講演者として来日されたドイツのアーヘン工科大学の Zahn 教授は、その記念講演 “Crosslinking and Selfcrosslinking Reactions in Wool”, においてケラチン化学の本質に触れた非常に興味のある、未発表の新しい多くの事実を明らかにした。例えば、新しい架橋剤として、*p*, *p'*-difluoro-*m*, *m'*-dinitrodiphenyl sulfone を羊毛に作用

させ、生成した架橋を分離すると、sulfone-bis-tyrosine, sulfone-bis-lysine 以外に sulfone-lysine-tyrosine が多量に生成することを見出した。すなわち、リジン同志あるいはチロシン同志が向き合って存在する確率よりも、リジンとチロシンが対峙して存在する確率の方が多いことが明らかとなり、羊毛の構造説明の上に有益な資料を提供している。また陽イオン性側鎖と陰イオン性側鎖とからイオン結合を生成することをさきのべたが、羊毛を、例えば酪酸クロライドで処理すると、両側鎖が化学的に反応してアミド結合を生成し新しく主原子価架橋を形成することを見出している。そして、リジンとグルタミン酸からは、 ϵ -(γ -glutamyl)-lysine が生成し、また、リジンとアスパラギン酸から、 ϵ -(β -aspartyl)-lysine が生成することを立証している。これらを定量することにより、リジン、グルタミン酸およびアスパラギン酸等羊毛ケラチン中の重要成分の配置に対して大きい手がかりがえられ、ケラチンの構造決定の上に非常に役立つ。

熱硬化性樹脂はいうに及ばず、架橋された高分子は一般に耐熱性は高いが力学的には硬くて脆い。それに比べると羊毛は架橋の程度が高いにも拘わらず極めて柔軟性に富み、応力・ひずみ曲線では総ての紡織繊維の中で最も平坦な形状を示している。かつて Astbury (1941) は X 線の研究によって、 α -ケラチンと β -ケラチンを区別し、天然のままの α -ケラチンではポリペプチド鎖が折り畳まれた形状を示し、これが羊毛繊維に高度の延伸性を与えるものと解釈した。その後、Pauling, Corey および Branson (1951) は α -ケラチンの分子の形態は平面状の折り畳みではなくて、特定の立体的らせん形をとることを明らかにし、この研究を前駆として一般化された α -ヘリックス理論を体系化することに成功した。 α -ヘリックスに関するこれら一連の研究は、その後判明した立体規則性ビニル化合物のヘリカル構造と相俟って高分子構造の新しい分野を開拓したが、その動機となったケラチンに関する研究は高分子化学の進歩の上にも非常に意義深いものといわねばならない。

合成ポリペプチド、例えば、poly (γ -benzyl-L-glutamate), poly (L-glutamic acid) 等はいわゆる heliogenic solvent の中では溶液中においても α -ヘリックスの形態をとっている。羊毛の場合 18 個のアミノ酸が不明の順序で結合してポリペプチドをつくっている。まずケラチン分子中のシスチン架橋を切断し、次にペプチド鎖に沿って分子を適当な大きさに酵素分解し、それぞれの切片中のアミノ酸の種類と順序とを決定するとともに、heliogenic solvent 内における形態を観察することにより、ケラチン分子中の如何なるアミノ酸順位がヘ

リックス構造に寄与するかを究明することができるであろう。目下稲垣教授等によってこの方面の研究が進められている。もしこの研究が成果を挙げればポリペプチドの一次構造と二次構造との関係に関する知見は一層進歩するであろう。

む す び

羊毛は紡織繊維として他の追従を許さない多くの美点をもっている。その生因のすべてを明らかにすることは不可能である。しかし羊毛が保有する繊細で安定な捲縮は羊毛に特異の感触を与える重要な要素の一つである。メリノ、コリデール羊毛の安定な捲縮はバイラテラル構造に起因する。バイラテラル構造が捲縮を発生する理論は物質素材に関係なく普遍的に成立する。従って合成繊維の分野においてもこの原理を応用して、現在多種多様のバイラテラル構造をもついわゆるコンジュゲート繊維が、羊毛様感触とふくよかな弾力をもつ製品をつくる目的で工業的に生産されている。

羊毛ケラチンの化学構造は極めて複雑でその全貌を明らかにすることは不可能に近い。しかし分子中には主原子価および副原子価からなる架橋が極めて多数存在している。この構造は合成繊維の分野において架橋反応に対する興味を呼び起こした。ケラチン分子中のシスチン架橋は酸化、還元反応を受け易くその結果容易に分裂する。また種々な試薬に対しても鋭敏である。そこでシスチンの架橋に代って安定な架橋を新しく分子内に設置する試みが 1936 年に降盛んに行なわれるようになり、これが近年高分子化学および繊維化学の分野で広範囲に行なわれている架橋反応の研究の前駆をなした。

架橋剤の導入によってケラチン分子内に設置される橋および自己架橋反応によって生成する橋を分離し、定量することにより特定のアミノ酸の分布に対して新しい知見が得られ、羊毛ケラチンの構造決定のための一助となりつつある。

羊毛ケラチン中にはヘリックス成分が多量含まれていることが確認されたが、これが基礎となって天然および合成ポリペプチドにおける α -ヘリックス理論が体系化され高分子科学の発展に著しく寄与した。

羊毛ケラチンは 18 種類のアミノ酸からできているが分子中におけるアミノ酸の配置および順位は十分に解明されていない。若しも、ヘリックス構造が如何なるアミノ酸順位に基づくかが解明され、さらにアミノ酸の配置について現在以上に深い知見が得られたならば高分子化学の発展の上に寄与するところが非常に大きいであろう。