

卵殻膜およびリン脂質ポリマーを用いた加工布の熱・水分移動特性

Heat and water transfer properties of fabrics processed
with eggshell membrane and/or phospholipid polymer

谷 明日香・諸 岡 晴 美

村 上 修 一・富 樫 宏 介

Asuka TANI, Harumi MOROOKA,

Shuichi MURAKAMI, and Kohsuke TOGASHI

卵殻膜およびリン脂質ポリマーを用いた加工布の 熱・水分移動特性

Heat and water transfer properties of fabrics processed
with eggshell membrane and/or phospholipid polymer

谷 明日香・諸 岡 晴 美・村 上 修 一・富 樫 宏 介
Asuka TANI, Harumi MOROOKA, Shuichi MURAKAMI, and Kohsuke TOGASHI

要旨

筆者らは、卵殻膜・リン脂質ポリマー同時加工布の機能性について一連の研究を行っている。本研究では、卵殻膜加工およびリン脂質ポリマー加工を個別に施した布、あるいは同時加工を施した布を試料として、水分特性（吸湿性、吸水性）および熱・水分移動特性に及ぼす影響を明らかにした。なお、リン脂質ポリマーについては、生体組織内部を模倣した親水性タイプと、皮膚表面の角質層を模倣した疎水性タイプを用いた。

吸湿性については、卵殻膜を付与した試料群で高かった。その中でも、リン脂質ポリマーが親水性タイプの場合には最も高い吸湿性がみられたが、疎水性タイプでは若干低かった。また吸水性では、卵殻膜付与加工の他、アニオン化ポリエステル樹脂により吸水加工を施した試料で吸水性が高かった。

熱・水分移動特性では、卵殻膜付与加工群で模擬皮膚－布間の湿度上昇が遅く、吸湿速度が速いことが明らかとなった。すなわち、着衣系においては、発汗初期に衣服内の湿度を大きく低下させ、潜熱移動の増大により体温調節に有用な役割を果たすことが示唆された。また、リン脂質ポリマーについては、親水性タイプを用いた場合で最も吸湿・吸水性が高く、水分移動に伴う熱移動が円滑であることがわかった。しかし、疎水性タイプであっても吸水加工以上の潜熱損失量を示すことも明らかとなった。

キーワード：卵殻膜、リン脂質ポリマー、吸湿性、吸水性、熱・水分移動特性

1. 緒 言

ヒトは衣服の着用により、人体と環境との間に微環境（衣服内気候）を形成している。衣服内を温熱的に快適な状態に維持するためには、人体－衣服－環境系における熱・水分移動が円滑であることが重要である。衣服の温熱的快適性にとって、衣服素材の熱・水分移動特性は非常に重要な役割を果たす。

従来、発汗を伴う際の衣服素材としては、親水性の天然繊維が主流であったが、近年、吸湿性や吸水速乾性をもつ合成繊維が数多く開発されている。合成繊維に親水性を付与する方法に

は様々な方法がある。吸水性を付与する方法としては、異型断面繊維、中空多孔繊維、極細繊維を用いる物理的方法によるものが多い。一方、吸湿性の付与には化学的方法が用いられ、親水基のグラフト重合や親水性物質を付与させる方法などが行われている。

本研究では合成繊維からなるトリコット編布に卵殻膜およびリン脂質ポリマーを用いて加工を行い、水分特性および熱・水分移動特性にどのような影響を及ぼすのかを検討した。卵殻膜は、卵の殻の内側にある約70 μm の薄皮であり、約20種類のアミノ酸で構成されているため、親水性の向上が期待される。また、リン脂質ポリマーは、細胞膜を構成する物質の1つであり、生体親和性が高く、親油基と親水基をもつ両親媒性物質であり、水と油脂の界面張力を低下させる天然の乳化剤¹⁾であることから、熱・水分移動特性の改善が期待される。

筆者らは、卵殻膜加工およびリン脂質ポリマー加工の両者の特性を併せもつ加工布の開発を目指して、卵殻膜・リン脂質ポリマー同時加工を行い、別報²⁾において皮膚性状の改善に効果的であること、特に経表皮水分蒸散量の抑制に顕著な効果を示すことを明らかにした。

本研究では、卵殻膜加工、リン脂質ポリマー（疎水性タイプ）加工、卵殻膜・リン脂質ポリマー（疎水性タイプ）同時加工、吸水加工、卵殻膜・リン脂質ポリマー（親水性タイプ）同時加工を施した試料を作製して、各々の加工が水分特性および水分移動を伴う系での熱移動特性にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることにより、卵殻膜およびリン脂質ポリマーが果たす役割を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 加工方法

ポリエステル90%／ポリウレタン10%の組成からなるトリコット編布（厚さ0.646mm、重さ207.8g/m²）を原布とし、卵殻膜およびリン脂質ポリマーを用いた加工を施した。試料は表1に示す6種である。加工方法の詳細を図1に示す。

試料O（ブランク）は原布に精練・乾燥の前処理のみを行ったものである。試料E（卵殻膜加工）は、ブランク布を加工浴（卵殻膜パウダー水分散体3.0%）中に浸漬し、パテイング処理（絞り率93～99%）の後、130℃で2分間乾燥を行ったものである。試料P（リン脂質ポリマー（疎水性タイプ）加工）は、ブランク布を加工浴（市販リン脂質ポリマー水溶液（固形分4%）5%、水95%）中に浸漬し、パテイング処理（絞り率93～99%）の後、130℃で2分間乾燥後、150℃で2分間仕上げ加工・固定化を行ったものである。試

Table 1 Samples

Sample	Processing agent
O	Blank
E	Eggshell membrane (EM)
P	Phospholipid polymer (PP)
W	Anionic polyester resin(AP)
EP	EM & PP (Hydrophobic type)
WEP	EM & PP (Hydrophilic type)

EM & PP	Scouring process (90 ~ 100℃)		Treatment	
	Drying (130℃, 2 min.)			
	EM recipe	Concentration (wt%)	EM	
	PEG – based dimethacrylate monomer	6.0		
	Eggshell membrane (EM) powder	3.0		
	Binder	0.5		
	Radical polymerization catalyst	0.1		
	Water	90.4		
	Padding processing → Graft polymerization → Immobilization → Washing (80℃) → Drying (130℃, 2 min.)			
	PP recipe	Concentration (wt%)	P	
Phospholipid polymer (PP)	5.0			
Water	95.0			
Padding processing → Drying (130℃, 2 min.) → Finishing (150℃)				
Water absorption recipe			W	
Anionic polyester resin (AP)				
Wash bath treatment				

Fig. 1 Processing method

料W（吸水加工）は、ブランク布を市販のアニオン化ポリエステル樹脂（有効成分10%）で浴中吸尽加工したものである。試料EP（卵殻膜・リン脂質ポリマー（疎水性タイプ）同時加工）は、卵殻膜加工を行った後、リン脂質ポリマー加工を行ったものである。試料WEPは、卵殻膜・リン脂質ポリマー（親水性タイプ）同時加工を行ったものである。なお、リン脂質ポリマー（疎水性タイプ）とは、皮膚表面の角質層を模倣し、繊維表面に耐水性被膜を形成させたものであり、リン脂質ポリマー（親水性タイプ）とは、生体組織内部を模倣して繊維表面に保水性ゲル膜を形成させたものである。

2.2 水分特性

各試料布の水分特性として、水分率および吸水面積を測定した。

水分率の測定は、以下のようにして行った。まず、105℃の乾燥機で3時間乾燥し、シリカゲルの入ったデシケータの中で放冷した後に絶乾重量を測定した。その後、20℃において33% RH、65% RH、75% RH、97% RHの相対湿度下で水分率測定を行った³⁾。33% RH、75% RH、97% RHについては、中性塩（ MgCl_2 、 NaCl 、 K_2SO_4 ）の過飽和水溶液を入れたデシケータ内に7日間試料を放置して調湿した。65% RHについては恒湿恒温室内で調湿を行った。

吸水性の測定は、アクリル板上に各試料をのせ、マイクロシリンジで蒸留水0.3mlを滴下し、ウェル方向およびコース方向の吸水長さを5分間経時的に測定し、両方向の長さをかけて面積を算出した。この方法は、着用をシミュレーションした実験であり、試料布が汗を吸収して人体表面との間で濡れ広がることを想定したものである。

2.3 熱・水分移動特性の測定

ヒトは身体から常に不感蒸散として水蒸気を放散し、暑熱下や運動下においては発汗し液体水を放出する。水蒸気が繊維に化学的に吸収あるいは吸着する性質を吸湿性といい、結晶化度や親水基の有無がその支配要因である。これに対して、液体水が繊維間・糸間に保持される性質を吸水性といい、その支配要因は繊維表面の濡れやすさと毛細管の形成である。このように、吸湿性と吸水性は、それらを支配する要因が大きく異なるため、本研究では、水蒸気移動を伴う不感蒸散シミュレーション実験および液体水移動を伴う発汗シミュレーション実験を行った。

(1) 不感蒸散シミュレーション実験

模式図を図2に示す。熱物性測定装置サーモラボII（カトーテック(株)製）を用いて測定を行った。試料を1mm厚さのバークライト板棒（有効面積10×10cm）に取り付け、設置によるばらつきが生じないように配慮した。熱板をヒトの平均皮膚温に近似した温度

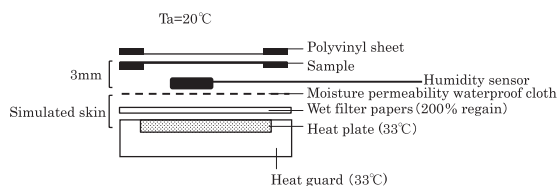


Fig. 2 Schematic diagram of the heat and water transfer properties in the case of simulation test of insensible perspiration

(33℃)にコントロールし、熱板上に水分率約200%の湿潤ろ紙を設置した。さらにその上に透湿防水布を順次設置して、水蒸気のみが透過する系を設定し、これを模擬皮膚とした。試料と模擬皮膚との間に湿度センサーを挿入するために、ベークライト板枠で3 mmの間隙をつくり、その上に試料を設置した。この時、試料間の相違を明瞭にするために、試料の上には不透湿フィルムを置いて、模擬皮膚と試料との間隙の相対湿度を測定した。

(2) 発汗シミュレーション実験

前項と同様に、熱物性測定装置サーモラボⅡを用いて測定を行った。模式図を図3に示す。前述と同様に、熱板を33℃にコントロールし、その中央に0.3mlの蒸留水を滴下した後、ベークライト板枠に取り付けた試料を上から静かにほぼ平行になるように配慮しながら設置した。液体水が試料に吸収され、ウィッキング性により濡れ拡がり、乾燥に至るまでの熱損失挙動と乾燥時間を測定した。

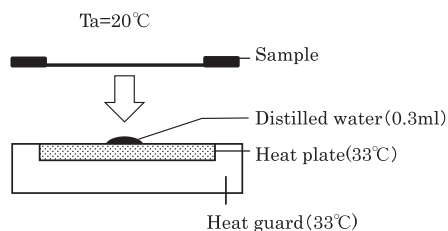


Fig. 3 Schematic diagram of the heat and water transfer properties in the case of simulation test of sweating

3. 結果および考察

3.1 吸湿性に影響を及ぼす加工の効果

各試料布の20℃における等温収着曲線を図4に示す。等温収着曲線はシグモイド型となり、高湿領域で急激に水分率が上昇した。これは、水分子が官能基に直接的に結合するのみでなく、水分子に水分子が間接的に付着する多分子層吸着が生じているためと考えられる。また、この領域では、繊維間隙（毛細管）に水分子が弱く保持された状態も含まれているものと考えられる。弱く保持された状態の水分は、蒸発しやすいために、衣服内の水蒸気を外界に放出するのに有用であると考えられ、高湿時の水分率の高さは衣服内の湿度を低湿に保持するだけでなく、衣服外への円滑な放散からみても重要な役割をもっていると推察される。

33% RH ~ 75% RH領域では、試料WEPの水分率が最も高く、次に試料E=EP>O=W=Pであるが、試料間の相違は0.5%程度とわずかであった。しかし、97% RHの高湿領域では、試料WEP>E>EP>O>W>Pであり、試料間の相違が約2%と拡大した。すなわち、卵殻膜付与

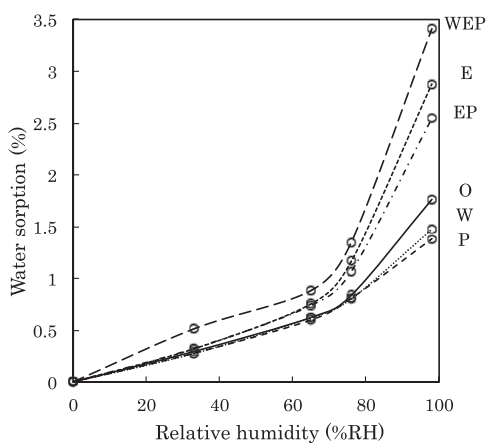


Fig. 4 Isothermal sorption curves under a condition of 20 degrees

加工群で高い水分率が確認され、特に高湿領域でその効果が高いことがわかった。卵殻膜は主にたんぱく質からなり、約20種のアミノ酸で構成されている。アミノ酸とは分子内にアミノ基(-NH₂)とカルボキシ基(-COOH)をもつ化合物であり、官能基により水分子が水素結合したためと考えられる。また、卵殻膜を付与した加工の中でも試料WEPが最も水分率が高かったのは、親水性タイプのリン脂質ポリマーが繊維表面に保水性ゲル膜を形成し、水分子を水素結合したためと考えられ、卵殻膜単独の加工(試料E)以上に水分率が高くなった。一方、試料EPでは他の卵殻膜加工に比べてやや水分率が低かった。これは、疎水性リン脂質ポリマーの被膜が繊維表面を覆っているためと考えられるが、卵殻膜が疎水性被膜に覆われた場合であっても、ブランク布以上の吸湿性効果を示すこともわかった。

これに対して、試料PおよびWの水分率は、試料Oよりも若干低い傾向がみられた。このことは、疎水性リン脂質ポリマーやアニオン化ポリエステル樹脂が吸湿性に寄与しないことを示している。

3.2 吸水性に影響を及ぼす加工の効果

実着用を想定した滴下法による吸水性試験の結果を図5に示す。吸水面積は試料E>WEP>W>EPの順に大きく、試料Pにおいては、試料Oと同等かそれ以下であった。吸水性の支配要因は、繊維表面の濡れやすさと糸・布構造である。ここでは、原布が同じであることから、吸水性の相違は加工剤による繊維表面の濡れやすさに起因するものと考えられる。

吸水面積が最も高かったのは試料Eであり、これはグラフト加工によるナノスケールレベルで表面改質がなされているためと考えられる。試料WEPで吸水性がやや減少した理由については、少なからず脂質構造が影響したためと考えられる。また、試料EPでは疎水性リン脂質ポリマーの被膜が繊維表面を濡れにくくしたと考えられたが、試料Pよりも吸水面積が大きく卵殻膜付与の影響がみられた。なお、卵殻膜未付与の試料Pにおいては、脂質構造の影響を受けて試料Oより吸水面積が減少した。一方、アニオン化ポリエステル樹脂で加工した試料Wは、吸湿性には全く効果をもたなかったが、試料EPよりも吸水性が高いことがわかった。

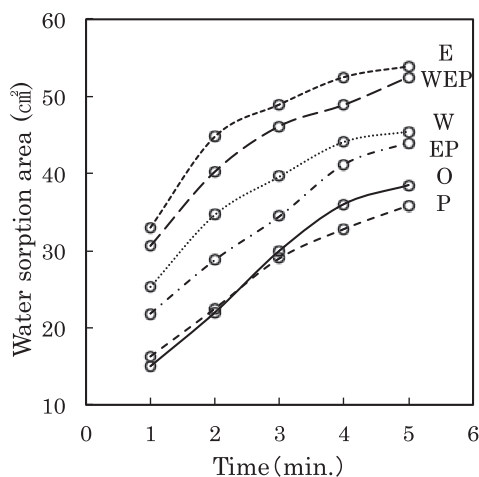


Fig. 5 Changes in water sorption area over time

3.3 熱・水分移動特性に及ぼす加工の影響

(1) 不感蒸散シミュレーション実験における模擬皮膚—布間隙の相対湿度

結果を図6に示す。水分率の高かった試料EおよびWEPでは湿度上昇が遅い傾向がみられた。

これは模擬皮膚から放散された水蒸気が素早く布に収着されたためであり、湿度上昇の速かった試料O、W、Pと比べると、実験開始2分後において、約10%もの相対湿度差がみられた。これらの試料の水分率の相違が97% RH環境下で約2%であったことを考えると、水分率のわずかな改善であっても着衣系においてはかなりの効果を示すであろうことが推察された。また、水分率の結果と同様に、卵殻膜が疎水性リン脂質ポリマー被膜で覆われた試料EPにおいてもブランク布（試料O）に比べて湿度上昇速度を抑制する効果が認められた。

発汗すると衣服内の湿度が上昇する。発汗初期において衣服が蒸発した汗を素早く収着したなら、衣服内の湿度上昇速度を抑制することができる。衣服内の湿度が低ければ、皮膚面と衣服内の水蒸気圧差が大きくなり皮膚面からの潜熱放散が促進し体温上昇が抑制される。このような発汗初期の衣服内湿度の上昇挙動が着用感および人体生理反応にとって非常に重要な役割を果たすことが報告されており^{4)~6)}、吸湿速度の速さが自律性体温調節中枢に働き、発汗量の抑制に繋がるであろうことが推察される。すなわち、本研究では、高湿時の水分率との関係性が示されるとともに、試料E、WEPおよびEPにおける卵殻膜付与加工群の水分率の向上と吸湿速度の速さが着衣系における温熱的快適性に有用な役割を果たすことが示唆された。

一方、試料PおよびWについては、ブランク布Oよりも湿度上昇が急速であり、前項で述べたように、加工剤の被膜が衣服内の湿度を上昇させることがわかった。

(2) 発汗シミュレーション実験における潜熱移動量および水分移動量への影響

発汗シミュレーション実験における放熱挙動の測定例を図7に示す。液体水を滴下した後に試料布を設置すると、発汗に見立てた液体水が濡れ拡がり、吸水面積が拡大するとともに熱損失量が徐々に増大し、一時平衡状態に至る。この期間を恒率乾燥期といい、主に繊維間隙・糸間隙に保持された水分が蒸発する期間であり、この時の最大熱損失量を H_t と

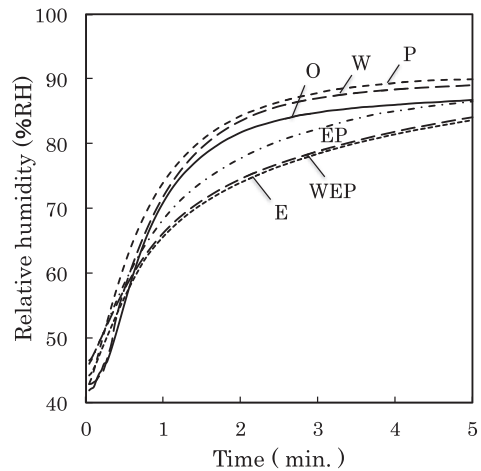


Fig. 6 Changes in relative humidity between the simulated skin and the sample

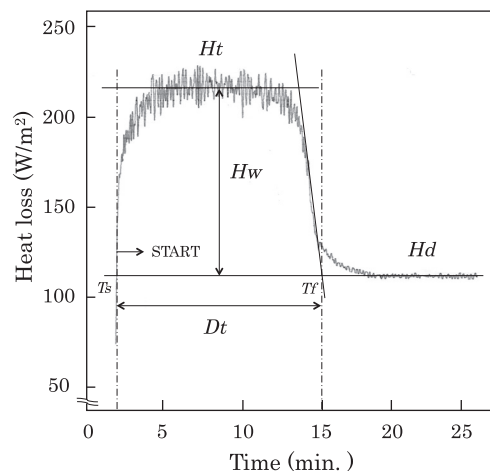


Fig. 7 A measurement example of simulation test of sweating

定義した。その後、減率乾燥期に入り、熱損失量が徐々に減少し、やがて布は乾燥に至る。この時の熱損失量を乾熱損失量 H_d 、乾燥までの時間を Dt と定義した。また、水分蒸発に伴う潜熱損失量を(1)式により求め、乾燥時間を(2)式により求めた。

$$H_w = H_t - H_d \cdot \dots \cdot (1)$$

$$Dt = Tf - Ts \cdot \dots \cdot (2)$$

結果を表2に示す。乾熱損失量(H_d)については、布構造が同じなので、ほぼ同様

であろうと推察されたが、試料O、P、Wで約135W/m²であり、試料E、EP、WEPで約140W/m²であった。すなわち、卵殻膜を付与した試料群でやや高い H_d を示した。これについては、卵殻膜を付与した試料群で水分率が高かったことに加えて、液体水を一旦含水したことにより、平衡水分率が脱湿曲線側に移行していることによるものであり、親水性の高い試料ほど吸湿曲線と脱湿曲線とのヒステリシスが大きいことによるものと推察された。すなわち、卵殻膜付与加工布で乾熱損失量がやや高い傾向が認められ、このことは、発汗を伴わない状況下であっても熱移動が円滑であり、中温域以上の環境下にあつては温熱的快適性に繋がるであろうことを示唆している。

H_t についても、試料WEP、Eで約275W/m²と高く、試料EPにおいても約270W/m²であったことから、発汗時の放熱が円滑であろうと推察された。また、吸水性を付与した試料Wにおいても257W/m²と比較的高かったが、試料OおよびPは約235W/m²と低かった。

また、 H_t は、温度差による顕熱移動量 H_d と水蒸気圧差による潜熱移動量 H_w の和であることから、 H_d を差し引き H_w を算出した。吸水面積と H_w との関係を図8に示す。相関係数 $R=0.92$

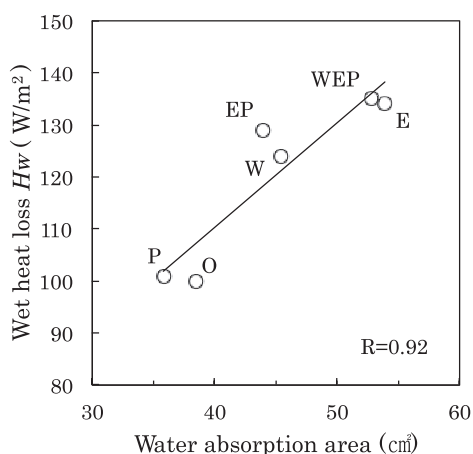


Fig. 8 Relation between wet heat loss and water absorption area

Table 2 Heat and water transfer properties

Sample	Dry heat loss H_d (W/m²)	Total heat loss H_t (W/m²)	Wet heat loss H_w (W/m²)	Drying time Dt (min.)
O	135	235	100	12.6
E	140	274	134	9.4
P	132	233	101	13.2
W	133	257	124	10.8
EP	141	270	129	10.6
WEP	140	275	135	10.2

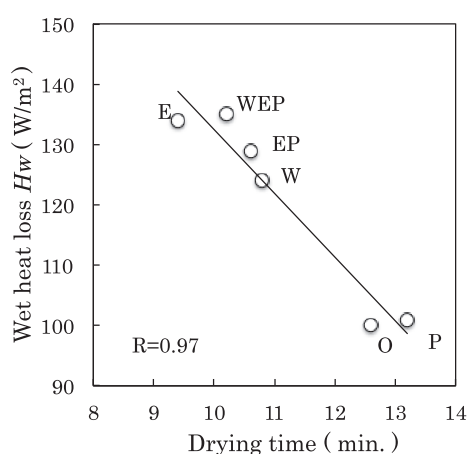


Fig. 9 Relation between wet heat loss and drying time

と危険率1%以下で有意な関係にあり、濡れ拡がり面積が大きいほど潜熱移動量が大きいことがわかった。しかし、試料EPにおいては、吸水面積の割にHwが高い傾向がみられ、このことは吸水性のみでなく、吸湿性もまたHwに寄与していることを示している。次に、Hwと乾燥時間Dtとの関係を図9に示す。HwとDtの間には有意な負の相関がみられ、潜熱損失量の大きい試料ほど外界への水分放散速度が大であり、乾燥時間が短いことが明らかとなった。すなわち、発汗時においても、吸水性のみでなく、吸湿性の寄与も明らかとなり、親水性タイプのリン脂質ポリマーはもちろんのこと、疎水性タイプのリン脂質ポリマーであっても卵殻膜加工との同時加工により温熱的快適性において重要な役割をもつことが明らかとなった。

4. 結 言

筆者らは、卵殻膜・リン脂質ポリマー同時加工布がヒトの皮膚性状と温熱的快適性に及ぼす影響について一連の研究を行っている。本研究では、卵殻膜およびリン脂質ポリマーが温熱的快適性と密接に関係する熱・水分移動特性に及ぼす影響について検討した。なお、リン脂質ポリマーについては、生体組織内部を模倣した親水性タイプと、皮膚表面の角質層を模倣した疎水性タイプを用いた。

主な結果は、以下の通りである。

- 1) 吸湿性は、等温収着曲線においてシグモイド型を示し、高湿領域で急激に水分率が上昇し、卵殻膜付与試料群においてはWEP>E>EPの順に水分率が高かった。試料EPでは疎水性被膜が繊維表面を覆っているため水分率は、卵殻膜付与試料群の中で最も低かったが、その減少は大きなものではなかった。これに対して、試料PおよびWの水分率は、繊維表面の加工剤被膜によりブランク布よりやや低下した。
- 2) 吸水性は、卵殻膜を付与した試料の他、アニオン化ポリエステル樹脂により吸水加工を施した試料Wで吸水面積が大きく、E>WEP>W>EPの順に吸水性が高かった。試料EPにおいては、脂質構造の影響により卵殻膜付与試料群の中で最も吸水性が低かったが、親水性タイプのリン脂質ポリマーでは高かった。
- 3) 不感蒸散シミュレーション実験において、水分率の高かった試料EおよびWEPで模擬皮膚－布間の湿度上昇が遅く、湿度上昇の速かった試料O、W、Pと比べると、最大約10%もの相対湿度差がみられた。試料間の平衡水分率の差が高湿領域で約2%であったが、この程度の吸湿性の向上であっても着衣系においては重要な意味をもつであろうことが示唆された。また、卵殻膜付与加工群において吸湿速度が速いことが明らかとなった。
- 4) 発汗シミュレーション実験では、吸水面積が大きい試料ほど潜熱損失量が大きく乾燥時間が速い傾向がみられ、吸水性の向上が重要であることが明らかとなった。しかし、試料EPは吸水面積の割に潜熱移動量が大きいためから吸湿性もまた発汗時の潜熱移動量に影響を及ぼすことが明らかとなった。

以上のことより、卵殻膜加工は、吸湿性および吸水性を向上させることから、衣服内湿度の

上昇を抑制し、発汗時の潜熱移動量が大きく乾燥時間が短いことが確認され、温熱的快適性に対して効果であることが明らかとなった。リン脂質ポリマーについては、熱・水分移動の観点からは親水性タイプを用いることの必要性が確認された。しかし、リン脂質ポリマー（疎水性タイプ）の使用であっても、卵殻膜加工との同時加工により、プラंक布（試料O）以上の吸湿性および吸水性が認められ、温熱的快適性を向上させる効果があることが示唆された。

謝辞

本研究は、JSPS科研費（A）25242011の助成によって行われたものであり、ここに謝意を表する。

あとがき

本稿は、共同研究につき執筆における共著者の担当部分の抽出はできない。

参考文献

- 1) 紺野義一：リン脂質の化粧品への応用，粧技誌，45，2，83-91（2011）
- 2) 谷明日香，坂下理穂，諸岡晴美，村上修一，富樫宏介：卵殻膜・リン脂質ポリマー同時加工布がヒトの皮膚性状に及ぼす効果，繊維製品消費科学会誌，59，11，53-59（2018）
- 3) 高分子学会編：高分子と水分，幸書房，166-167（1972）
- 4) 諸岡晴美，平田理恵，諸岡英雄，他：温熱的快適性を目的としたパンティストッキングの開発（第1報）吸湿性および吸水性が夏季着用性能に及ぼす影響，繊維機械学会誌（論文集），52，1，1-8（1999）
- 5) 平田理恵，諸岡晴美，諸岡英雄，他：吸湿性パンティストッキングの温熱的特性，繊維製品消費科学会誌，40（12），792-799（1999）
- 6) 諸岡晴美，北村潔和，布村忠弘，他：運動中と回復期の食道温，平均皮膚温，心拍数および衣服内気候に及ぼすスポーツウェア素材の影響，Japanese Journal of SPORTS SCIENSES，13，6，821-827（1994）

