

# 繊維への機能性加工剤の耐久的固定化

茶谷悦司<sup>\*1</sup>、長谷川 撰<sup>\*1</sup>

## Durable Immobilization of Functional Materials on the Modified Fibers

Etsushi CHAYA<sup>\*1</sup> and Osamu HASEGAWA<sup>\*1</sup>

Owari Textile Research Center, AITEC<sup>\*1</sup>

機能性加工剤を効果的にかつ耐久的にポリエステルおよび綿繊維に固定化する方法を研究した。機能性加工剤が固定化される官能基をポリエステルおよび綿繊維に導入することにより、機能性加工剤を効率よく、耐久的に固定化させることができた。また、機能性加工剤を固定化したポリエステルおよび綿繊維に、洗濯処理を繰り返した後も DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)ラジカル消去能が発現すること、抗菌性能、消臭性能があることを確認した。

### 1. はじめに

繊維に本来備わっていない機能を付与した付加価値素材が数多く開発されている。繊維に付与される機能としては、抗菌防臭性、消臭性、スキンケア性、形態安定性、透湿防水性、防炎性、難燃性、紫外線遮蔽性、制電性、導電性、防汚性、吸水速乾性、防虫性などがある。機能性付与は、ポリマーそのものの機能化、紡糸段階での機能剤の混合、原糸、織編段階での交漚や交織、染色や仕上げ段階での後加工などによって行われる。

後加工で機能剤を繊維に付与し機能性を与えるとき、機能剤と繊維との反応性が乏しい場合は、化学的処理を繊維に施すことによって固定化を強固なものにする。化学的方法には、薬品処理により加工剤と結合可能な官能基を繊維に導入する方法や、バインダー樹脂を用いる方法などがある。これら化学的方法のうち、加工処理の簡便さ、応用範囲の広さなどからバインダー樹脂を用いる方法が主流になっている<sup>1)</sup>。

しかし、バインダー樹脂による機能剤の固定化では、固着耐久性は向上するものの、機能剤が樹脂で被覆されることにより機能が十分発現しなくなったり、風合いを劣化させるという問題点が指摘されている。我々は、機能性加工剤を効果的にポリエステル繊維に固定化する方法を研究した<sup>2)</sup>。ポリエステル繊維をエチレンジアミンで適当な条件下前処理することにより、機能性加工剤が効果的に固定化された。最適な付与加工条件は、繊維素材ごとに検討する必要があることから、ポリエステル以外の繊維を対象とした効果的な付与加工法の確立が望まれていた。

そこでここでは、綿繊維を対象に、機能性加工剤を機能を損なうことなく、しかも耐久的に付与する方法を研究した。また、ポリエステル、綿繊維を最適条件で前処理し、機能性加工剤を付与加工した試験布を作製し、抗酸化力、抗菌性、消臭性を評価し有効性を評価した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 使用した繊維試料

染色加工試験用ポリエステル白織物、綿白編物(共にS社から購入)を用いた。これを適当な大きさに裁断し、蒸留水で十分洗浄し、室温で乾燥させたものを加工試験に供した。

#### 2.2 使用した機能性加工剤および加工薬剤

機能性加工剤は、抗酸化性および抗菌性を有する生コーヒー豆抽出物(以下OXCHと表記):(T社から提供)を使用した。

ポリエステル繊維の前処理に使用したエチレンジアミン・一水和物(以下EDAと表記)綿繊維の前処理に使用した過よう素酸ナトリウム(以下SPIと表記)は試薬を使用した。

OXCHを繊維に固着させるためにアクリル系バインダー樹脂(K社製)を使用した。

#### 2.3 バインダー樹脂を用いたOXCHの付与加工方法

所定量のOXCHとバインダー樹脂を含有した加工溶液を調製した。この溶液を40に調整した後、試料布をこの加工液に浸漬し、回転振とうさせた。その後マングルで絞り(絞り率80~100%)、110の乾燥機中で3分間乾燥させた。その後160で3分間熱処理を行った。

<sup>\*1</sup>尾張繊維技術センター 加工技術室

## 2.4 EDA によるポリエステルの前処理と OXCH の付与加工方法

40 に調整した EDA 中に規定のサイズに裁断したポリエステル白布を浸漬し、回転振とうしながら所定時間処理した。処理後中和処理を行い、蒸留水で十分洗浄し、乾燥した。

OXCH を 10mM 酢酸緩衝液 (pH=4.8) に所定濃度に溶解した。この溶液を 40 に調整し、EDA で前処理したポリエステル白布を浸漬し、回転振とうさせながら、所定時間処理した。その後マングルで絞り (絞り率 80~100%)、110 の乾燥機中で 3 分間乾燥させた。その後 160 で 3 分間熱処理を行った。

## 2.5 SPI、EDA による綿の前処理と OXCH の付与加工方法

所定の濃度に調製した過よう素酸ナトリウム水溶液に綿布を投入し、35 で 20 時間処理した。その後十分に水洗し中和した。

エチレンジアミンを 10mM 酢酸緩衝液 (pH=4.8) で所定の濃度に調製し、SPI 処理した綿布を投入し、35 で 23 時間処理した。その後十分に水洗し、中和した。

OXCH の付与加工は 2.4 と同じ方法で行った。

## 2.6 耐久性評価のための試験試料調製方法

洗濯試験は JIS L 0217 103 号に準拠して行った。使用洗剤は、P&G モノゲンドライ & ウール (液体) 中性を用い、40 の湯 30L に対して 40ml の割合で添加した。この洗濯液に浴比が 1 : 30 になるように試料および負荷布を投入して運転を開始した。5 分間処理した後、運転を止め、試料および負荷布を脱水機で脱水し、次に洗濯機を常温の新しい水に替えて、同一の浴比で 2 分間すすぎ洗いをを行った。2 分間のすすぎ洗いをを行った後、運転を止め試料と負荷布を脱水し、再び 2 分間すすぎ洗いをを行い、脱水した。この操作を 3、5、10 回繰り返して、平干して乾燥した後耐久性試験に供した。

## 2.7 抗酸化能の評価方法

DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 法により、抗酸化能を評価した。DPPH は分子内にラジカルを持っており、これがラジカル消去能を有する物質により還元され、紫色から黄色に変化する。このときの 515nm における吸光度の減少量でラジカル消去能の強さを比較した。OXCH を付与加工した繊維の抗酸化能の強弱は、OXCH を付与加工した繊維 1g あたり 1 の吸光度の減少をもたらす DPPH ラジカル消去能の強さを抗酸化力価 1 (U) と定義することにより評価した。

また、OXCH を付与加工した試験布を洗濯処理したものの DPPH ラジカル消去能を測定し、抗酸化力価を求めることによって、耐久性を評価した。

## 2.8 抗菌性能の評価方法

JIS L1902-2002 (繊維製品の抗菌性試験方法・抗菌効果) の菌液吸収法に準拠して行った。試験菌は黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* NBRC 12732) を用いた。生菌数は、ニュートリエント寒天培地を用いた平板培養法を用いた。

## 2.9 消臭性能の評価方法

消臭性能の評価は、(社) 繊維評価技術協議会が定める消臭性試験法を参考に行った。臭気成分はアンモニアとし、初発濃度 : 100ppm で行った。また、試験試料のサイズは 8×8cm とし、ガス充填量は 3L、測定時間 (放置時間) は 2 時間とした。

## 2.10 染色性の評価

シッフ試薬 10ml に試験布約 1g を浸漬し、室温で 10 分間発色反応させた。その後試験布を取り出し、湯洗い、水洗した後、乾燥させた。乾燥後染色された布を測色に供し、前処理効果を評価した。

Kayastain Q (日本化薬製) を 2.5g とり、200ml の蒸留水に溶解した。これに試験布 2.5g を投入し、100 で 10 分間染色処理した (100%o.w.f.)。染色処理終了後染色された布を取り出し、湯洗い、水洗した後、乾燥させた。乾燥後染色された布を測色に供し、反射率曲線等を測定し、染色性を評価した。

# 3 . 実験結果及び考察

## 3.1 各種前処理剤による綿繊維の前処理

綿を SPI で酸化し、生じたアルデヒド基がシッフ試薬と結合して、赤紫色の化合物を形成する反応を利用し、処理状態を確認した。SPI による前処理布にシッフ試薬を作用させたところ、赤紫色に発色し、綿繊維に官能基 (アルデヒド基) が導入されていることが確認できた。

また混合染料 (Kayastain Q) で染色した試料布を測色に供し、K / S 曲線等を測定したところ、SPI 処理に続き EDA で処理する二段階処理で染色濃度が増大したことが確認でき (図 1)、アニオン染料の染着座席とな

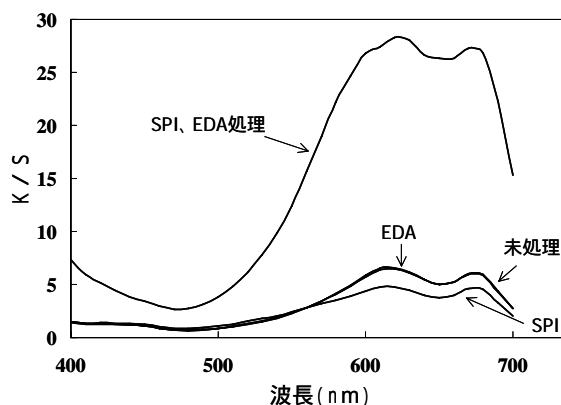


図 1 KayastainQ で染色した各種前処理綿布の K / S 曲線

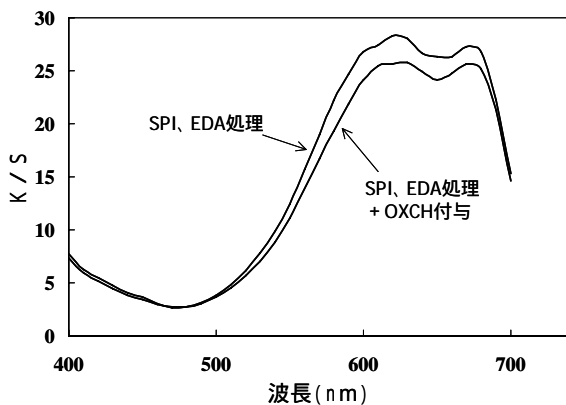
りうる官能基が導入されたことがうかがわれた。

SPI 単独処理の処理効果は、混合染料の染着状態により確認したが、明確に認められなかった。アルデヒド基が混合染料の染着座席にならなかったことが考えられる。

また、EDA 単独処理では効果が確認できなかった。

### 3.2 綿繊維への OXCH の付与加工

SPI 処理に続き EDA で処理する二段階処理した前処理布に OXCH を付与加工した加工布を混合染料で染色したところ、OXCH を付与する前（前処理のみ行ったもの）よりも染色濃度が低下した（**図 2**）。OXCH が固定化されたことにより、染着座席となる官能基（アミノ基）が消費されたためと考えられた。



**図 2** KayastainQ で染色した OXCH 付与前後の綿布の K / S 曲線

各種前処理を行った OXCH 付与加工布の初期の抗酸化能を比較すると、官能基の減少が確認できた SPI 処理に続き EDA で処理する二段階処理において、前処理を行わず OXCH 付与を行ったものと比較して抗酸化力価が 5 倍に増大した（**表 1**）。この二段階処理は効率よく OXCH を繊維に吸尽させることが判明した。SPI 単独処理においても、抗酸化力価の増加が認められた。EDA 単独処理では、抗酸化力価の増加は認められなかった。

次に、各種方法で OXCH を付与した綿繊維を水洗処理した後の抗酸化力価を比較した。SPI 処理に続き EDA

**表 1** OXCH 付与綿布の抗酸化力価

前処理方法	抗酸化力価(U)	
	水洗なし	水洗後
未処理	3.9	0.6
過よウ素酸ナトリウム (SPI)	6.3	1.8
エチレンジアミン (EDA)	4.4	0.5
SPI EDA 二段階処理	22.1	14.8

で処理する二段階処理以外の方法では、1 回的水洗処理でほとんど抗酸化能が発現しなくなった（**表 1**）。水洗されることにより、固定化されなかった OXCH が除去されたものと考えられた。一方二段階処理は、水洗処理を繰り返しても早期に抗酸化力が失われることはなく、10 回的水洗後も抗酸化力価 5U 以上を保持していた。

### 3.3 綿、ポリエステル繊維への OXCH の付与加工

次に、最も効率よく OXCH を固定化でき、かつ抗酸化能の耐久性が高かった、ポリエステル繊維に対する EDA 処理<sup>2)</sup>と、綿繊維に対する SPI 処理に続き EDA で処理する二段階処理について、さらに検討した。

#### 3.3.1 抗酸化能耐久性

ポリエステル繊維に OXCH を付与する場合、EDA 処理は効率よく OXCH を繊維に固定化できた（**表 2**）。抗

**表 2** OXCH 付与ポリエステル布の抗酸化力価

処理方法	抗酸化力価(U)	
	洗濯0回	洗濯10回
未処理	22.3	0.2
EDA	59.1	15.4
バインダー樹脂	14.2	1.3

酸化力価は、前処理なしで OXCH を付与した場合の約 3 倍の値を示した。ポリエステルにアミノ基が導入されたことにより、OXCH が効果的に付与されたものと考えられる。一方、合成樹脂で付与させた場合は、固定化の効率が低く、前処理なしで OXCH を付与した場合の半分ほどの抗酸化力価を示すにとどまった。洗濯処理を繰り返した後の抗酸化力価は、EDA 処理以外の付与方法ではほとんどなくなった。EDA 処理したものは、洗濯 10 回後において抗酸化力価 15U 前後を示した（**表 2**）。

綿繊維に OXCH を付与する場合、SPI に続き EDA で処理する二段階の前処理は効率よく OXCH を繊維に固定化できた（**表 3**）。抗酸化力価は、前処理なしで OXCH を付与した場合の約 3 倍の値を示した。一方、合成樹脂で付与させた場合は、前処理なしで OXCH を付与した場合より若干抗酸化力価が低下した。洗濯処理を繰り返

**表 3** OXCH 付与綿布の抗酸化力価

処理方法	抗酸化力価(U)	
	洗濯0回	洗濯10回
未処理	29.4	0.8
SPI EDA 二段階処理	98.1	10.7
バインダー樹脂	28.4	1.9

した後の抗酸化力価は、SPI、EDA 二段階処理以外の付与方法ではほとんどなくなった。SPI に続き EDA で処理する二段階の前処理したものは、洗濯 10 回後において抗酸化力価 10U 前後を保持していた（表 3）。

### 3.3.2 OXCH 付与加工布の抗菌性能

ラジカル消去能の評価結果より、ポリエステル繊維と綿繊維の改質処理によって OXCH が効果的に付与することがわかったので、抗菌性を評価することにした。

ポリエステル繊維の抗菌性能評価では、試験成立条件（増殖値 1.5 以上）は満たしたものの、サンプル間の生菌数に大きなばらつきが発生した。ばらつきが発生した原因は、ポリエステル繊維の親水性が低いため菌液の接種がうまくいかなかったこと、前処理あるいは OXCH 付与処理のむらなどが考えられた。

綿繊維の抗菌性能評価を行った。標準布（未加工布）の試験菌接種直後の生菌数は  $1.3 \times 10^4$  個（その常用対数値  $Ma=4.1$ ）であり、洗濯処理を 10 回繰り返した後の試験布の生菌数は  $5.8 \times 10^2$  個であり（その常用対数値  $Mc=2.8$ ）、 $Ma - Mc$  であらわされる殺菌活性値は 1.3 であった。洗濯処理を施していない試験布の生菌数は 0 個であり、殺菌活性値は算出できなかった。綿繊維を SPI 処理に続き EDA で処理した後、OXCH を付与した加工布は、洗濯を 10 回繰り返した後も殺菌活性値が 1.3 を示したことから、制菌加工繊維製品認証基準（一般用途：最大 10 回洗濯した後の殺菌活性値 0）に適合する可能性が示された。

### 3.3.3 OXCH 付与加工布の消臭性能

社団法人繊維評価技術協議会の消臭加工繊維製品認証基準を参考に試験を行った。臭気成分は、五つの消臭カテゴリー（汗臭、加齢臭、排せつ臭、タバコ臭、生ゴ

ミ臭）すべてに含まれているアンモニアを用いた。その結果を表 4 に示した。綿繊維に SPI 処理に続き EDA で処理する二段階処理したものに OXCH を付与したものは、洗濯処理を行っていない試験布の減少率が 79.0%、洗濯 10 回後の減少率が 68.4%であった。社団法人繊維評価技術協議会の消臭加工繊維製品認証基準によると、臭気成分がアンモニアの場合、減少率が 70%以上で適合となっている。試験片サイズを考慮すると、洗濯 10 回後においても減少率の基準に適合する可能性が示された。

## 4. 結び

ここでは選択した機能性加工剤（OXCH）を、ポリエステルおよび綿繊維に効率よくしかも耐久的に固定化する方法について検討した。OXCH を固定化するためには、EDA でポリエステル繊維を処理すること、ならびに SPI 処理に続き EDA で綿繊維を処理することで両繊維にアミノ基を導入することが有効であった。両繊維に導入されたアミノ基と、OXCH の主成分であるクロロゲン酸類のカルボキシル基などが、適当な加工条件で作用し、加熱処理によって強固に結合した。このため、水洗処理を行っても早期に抗酸化能が消失することがなかった。また、洗濯処理後も抗菌性、消臭性が保持されていた。

しかし、EDA 処理によるポリエステル繊維の強度低下<sup>2)</sup>、SPI 処理による綿繊維の強度低下、OXCH を固定化することによる黄変（褐変）、他繊維と混用されたときの処理方法などに課題を残した。

## 謝辞

抗菌試験を行うにあたりご協力いただきました愛知県産業技術研究所食品工業技術センターの皆様には感謝いたします。

## 文献

- 1) 上甲恭平：繊維機械学会誌，58，P274（2005）
- 2) 茶谷悦司、長谷川撰：愛知県産業技術研究所研究報告，5，170（2006）

表 4 OXCH 付与綿布の消臭性能

付与方法	初期の減少率 (%)	洗濯 10 回後の減少率 (%)
SPI、EDA 二段階処理	79.0	68.4
バインダー樹脂	42.1	52.6