

博士論文

論文題目     TEMPO 触媒酸化による綿繊維構造物  
                  の高機能化に関する研究

氏     名     由井 美也

# TEMPO 触媒酸化による綿繊維構造物の高機能化に関する研究

由井 美也

## TEMPO 触媒酸化による綿繊維構造物の高機能化に関する研究

### 目次

第1章 緒言 .....	1
1.1 綿繊維 .....	2
1.1.1 綿繊維の歴史 .....	2
1.1.2 綿繊維の特徴 .....	2
1.2 綿繊維の生産量と利用分野 .....	3
1.2.1 世界の繊維生産量 .....	3
1.2.2 綿繊維とポリエステル繊維の利用分野 .....	4
1.2.3 綿繊維とポリエステル繊維の比較 .....	4
1.2.4 今後の綿繊維の利用 .....	5
1.3 綿繊維の種類及び構造 .....	6
1.3.1 綿花の種類 .....	6
1.3.2 綿花の生育 .....	7
1.3.3 綿繊維の構造 .....	8
1.3.4 綿繊維の成分 .....	9
1.3.5 綿繊維の高次構造 .....	9
1.4 綿繊維の紡績および綿繊維構造物の製造方法 .....	11
1.4.1 紡績 .....	11
1.4.2 製織 .....	12
1.4.3 製編 .....	13
1.4.4 精練加工 .....	14

1.4.5	漂白加工	15
1.4.6	浸染染色加工	17
1.4.7	捺染染色加工	20
1.5	綿繊維構造物の機械特性	21
1.5.1	紡績綿糸の特徴	21
1.5.2	繊維構造物の特徴	22
1.5.3	繊維構造物の物性評価方法	24
1.5.4	色の定量方法	25
1.6	綿繊維構造物の改質加工・機能加工	26
1.6.1	綿繊維のマーセル化	26
1.6.2	液体アンモニア加工	27
1.6.3	防しわ・防縮加工	28
1.6.4	抗菌加工	30
1.6.5	消臭加工	33
1.6.6	その他の綿繊維の機能加工	36
1.7	TEMPO 触媒酸化	37
1.8	本研究の目的	38
1.9	カルボキシル基の目標値の設定	39
1.10	参考文献	40
第2章	弱アルカリ性条件での綿布の TEMPO 酸化	43
2.1	研究の背景	44
2.1.1	綿布への TEMPO 酸化方法	44

2.1.2	綿布への TEMPO 酸化試験方法の検討	44
2.2	試料及び実験手法	45
2.2.1	試料	45
2.2.2	TEMPO 触媒酸化	45
2.2.3	綿布中のアルデヒド基の追酸化	45
2.2.4	水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理	45
2.2.5	TEMPO 酸化綿布の分析	46
2.2.6	TEMPO 酸化綿布の白色度測定	46
2.2.7	加熱による白色度低下測定	46
2.3	結果及び考察	47
2.3.1	TEMPO 酸化後の綿布のカルボキシル基量と重合度	47
2.3.2	NaBr の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係	48
2.3.3	TEMPO 酸化後の綿布の白色度及び加熱による白色度変化	49
2.4	結論	51
2.5	参考文献	52
第3章	弱アルカリ性条件での綿布の TEMPO 酸化 助触媒の影響	53
3.1	研究の背景	54
3.2	試料及び実験手法	57
3.2.1	試料	57
3.2.2	TEMPO 触媒酸化	57
3.2.3	綿布中のアルデヒド基の追酸化	57
3.2.4	水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理	57

3.2.5	TEMPO 酸化綿布の分析 .....	57
3.2.6	加熱による白色度低下測定 .....	57
3.2.7	繊維断面のカルボキシル基の分布測定 .....	57
3.3	結果及び考察 .....	58
3.3.1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係 .....	58
3.3.2	加熱処理後の酸化綿布の白色度測定 .....	59
3.3.3	繊維断面のカルボキシル基の分布測定 .....	61
3.4	結論 .....	63
3.5	参考文献 .....	64
第4章	ESR 分析による TEMPO 酸化反応機構の解析 .....	65
4.1	研究の背景 .....	66
4.2	実験手法 .....	67
4.2.1	ESR 分析装置の測定条件 .....	67
4.2.2	ESR 装置による TEMPO の検量線作成 .....	67
4.2.3	TEMPO-NaClO 系でのラジカル量の測定 .....	67
4.2.4	助触媒添加量に対するラジカル量の変動 .....	67
4.2.5	反応液の pH に対するラジカル量の変動 .....	67
4.2.6	綿布存在下での TEMPO-NaClO 系によるラジカル量の測定 .....	68
4.2.7	綿布存在下での助触媒添加量に対するラジカル量の変動 .....	68
4.2.8	綿布存在下での反応液の pH に対するラジカル量の変動 .....	68
4.3	結果及び考察 .....	69
4.3.1	TEMPO ラジカル測定における本装置の特徴 .....	69

4.3.2	TEMPO の ESR 測定条件の設定及び検量線作成.....	72
4.3.3	TEMPO-NaClO 系でのラジカル量の測定 .....	73
4.3.4	助触媒の添加量に対するラジカル量の変動 .....	74
4.3.5	反応液の pH に対するラジカル量の変動.....	76
4.3.6	綿布存在下での TEMPO-NaClO 系のラジカル量の変動 .....	77
4.3.7	綿布存在下での助触媒濃度に対するラジカル量の変動 .....	78
4.3.8	綿布存在下での反応液の pH に対するラジカル量の変動 .....	80
4.4	結論.....	82
4.5	参考文献.....	83
第 5 章	TEMPO 酸化綿布の実用化に向けて .....	84
5.1	実用化に向けた取組.....	85
5.2	試料及び実験手法.....	85
5.2.1	TEMPO 酸化綿布の洗濯試験.....	85
5.2.2	TEMPO 酸化綿布の物性測定.....	85
5.2.3	消臭試験.....	85
5.2.4	TEMPO 酸化綿布に含まれる TEMPO 由来のラジカル量測定 .....	86
5.2.5	細胞生存率.....	86
5.3	結果及び考察.....	87
5.3.1	TEMPO 酸化後の綿布の強度および剛軟度 .....	87
5.3.2	TEMPO 酸化処理綿布の消臭機能評価.....	88
5.3.3	TEMPO 触媒酸化綿布中の残留ラジカル量の測定.....	89
5.3.4	TEMPO 酸化処理綿布の皮膚一次刺激性試験 .....	91

5.4 結論.....	92
5.5 参考文献.....	92
第6章 総括.....	93
1. 弱アルカリ性条件での綿布 TEMPO 酸化.....	94
2. 弱アルカリ性条件での綿布の TEMPO 酸化 助触媒の影響.....	94
3. ESR 分析装置を用いた TEMPO 酸化機構の解析.....	95
4. 実用化に向けた取組.....	95



# 第 1 章

## 緒言

## 1.1 綿繊維

### 1.1.1 綿繊維の歴史

人類が繊維を利用してきた歴史は諸説あるが、有史以前に遡る<sup>1),2)</sup>。最古の歴史を持つといわれているのが麻であり、4000年前のエジプトで精巧な麻織物が発見されている。日本でも古くから使用されていたようである。

綿の発祥地はインドと言われている。紀元前3000年ころの遺跡から、綿のかなりすぐれた織物が発見されている。その後、インドからエジプト、ヨーロッパに広がった。一方、綿はアメリカ大陸にもあり、ペルーの遺跡から最古の綿布が発見されている。日本への伝来は、17世紀に交易が盛んであった中国、朝鮮からもたらされ、栽培されるようになり、庶民の実用繊維になった。その後、明治中期以後は海外から安価で良質な綿花が輸入されるようになり、日本での綿の栽培は衰退していった。しかし、綿紡績業の技術開発は明治初期に始まり、大きな発展を遂げた。

### 1.1.2 綿繊維の特徴

綿繊維は衣料材料として数々の優れた特徴を持っている<sup>3)</sup>。まず、糸を紡ぐ上で、①繊維に天然撚りがあり抱合力が大きいいため、紡績しやすく、糸となって耐久力を与えられる②繊維が細く、比較的長く、均斉がある③適度の弾力性および伸張性がある④ワックス成分を含んでいるため、紡績中の進行がなめらかである⑤生産性が大きく安定しており、コストが抑えられる、などの利点がある。また、繊維構造物として、①肌触りが柔らかく、色沢が優雅である②繊維が中空になっているため、軽量で保温力に富み、吸湿性を備えている③薬品特にアルカリに耐える抵抗力がある、などの利点がある。

しかし、綿にも欠点がある<sup>4)</sup>。それは、しわになりやすい、縮みやすいことである。綿の主成分はセルロースであるため、分子構造中のOH基により、吸水性が良く、7~8%の吸湿性がある。しかし、実使用時に吸収した水分により、製造過程でのセットの歪みが取れ、リラックスした状態に戻るため、しわ、縮みが発生する。この課題に対し、綿繊維の防しわ加工、防縮加工の研究は現在でも数多くされているが、近年、合成繊維であるポリエステル<sup>5)</sup>の出現により衣料材料の需要環境が大きく変わった。

## 1.2 綿繊維の生産量と利用分野

### 1.2.1 世界の繊維生産量

綿繊維は現在でも最も使用される天然繊維原料の一つである。1950年以前はほとんどが綿繊維であったが、1960年以降合成繊維の技術開発が急速に進み、様々な繊維が生産されている。1980年以降の世界の繊維生産量を図1.1.に示す。総生産量に対する綿繊維の割合をみると、1980年～1990年で約50%、2000年～2010年で約40%と減少しているが、綿繊維だけの生産量で見ると、1980年約1500万トンから2010年ではおよそ2500万トンと増加している。2011年には、世界の繊維生産量7,600万トンの内、2,700万トン（およそ36%）が綿繊維である。その綿繊維に対し、飛躍的に増加しているのが三大合成繊維の一つであるポリエステル繊維である。2011年のポリエステル繊維の生産量は、およそ4,500万トン、全繊維の58%になり、綿繊維を凌ぐ量になっている。したがって、綿繊維を取り扱う上で、ポリエステル繊維との比較は重要になってくる。

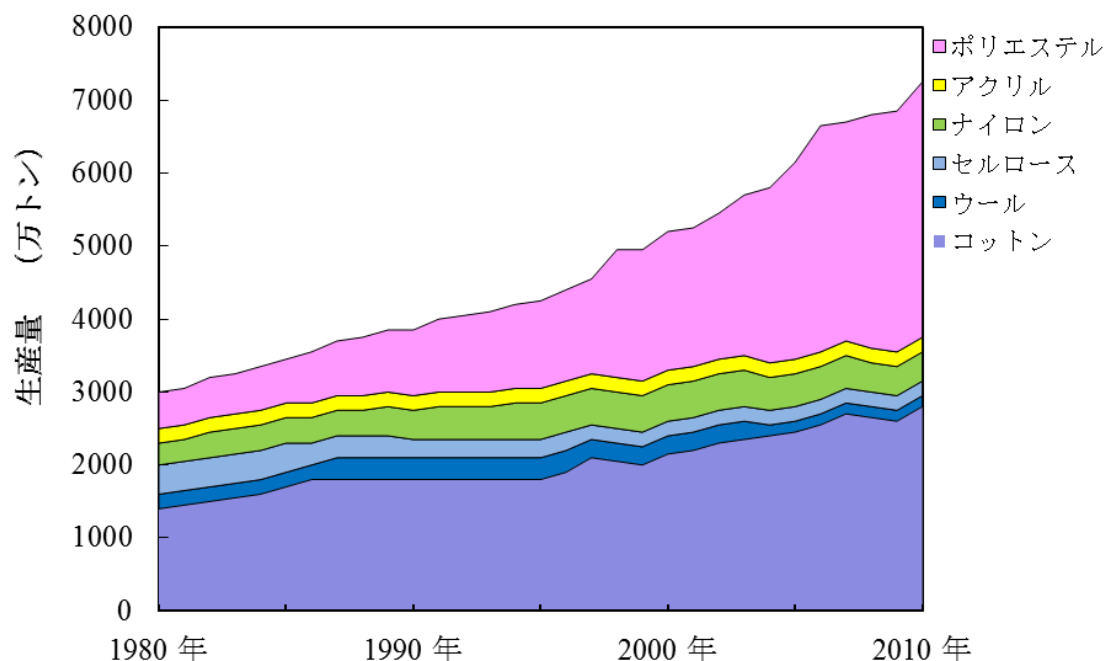


図 1.1. 世界の主要繊維年間生産量<sup>5)</sup>

### 1.2.2 綿繊維とポリエステル繊維の利用分野

まず、綿繊維とポリエステル繊維の利用分野の用途配分を図 1.2.および図 1.3.に示す。綿繊維の使用用途は、紳士服、婦人服、子供服、下着類などの衣料分野でおよそ 80%利用されている。一方、ポリエステル繊維は紳士服、婦人服、子供服などの衣料分野におよそ 90%利用されており、その中では婦人服への応用が綿繊維と比べて多い。これは、ポリエステル繊維の特性によるものと考えられる。

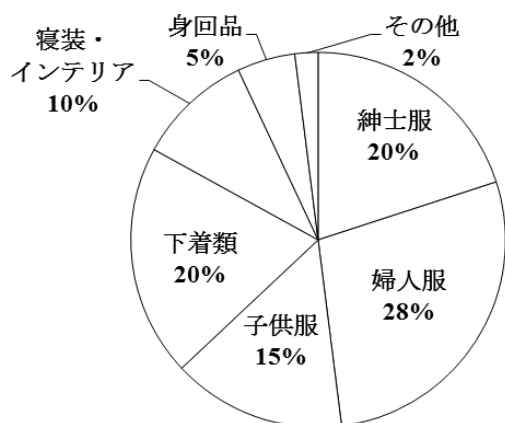


図 1.2. 綿の用途配分

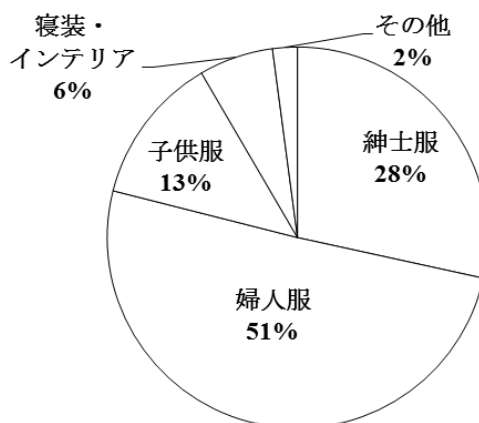


図 1.3.ポリエステルの用途配分

### 1.2.3 綿繊維とポリエステル繊維の比較

ポリエステル繊維<sup>6)</sup>は、1950年代に英国で発明されている。日本では、1957年に帝国人造絹絲株式会社と東洋レーヨン株式会社の2社が共同で技術開発を行い、1958年から生産が始められた。このポリエステル繊維には、綿繊維に無い特徴を有している。その観点から、表 1.1.に綿繊維とポリエステル繊維の比較を示す。

表 1.1. 綿繊維とポリエステル繊維の比較

	綿繊維	ポリエステル繊維
防しわ性	しわになりやすい	しわになりにくい
防縮性	縮みやすい	寸法安定性に優れる
乾燥性	乾きにくい	速乾性がある
加工安定性	変動する	安定している

まず、大きな特徴として綿繊維の欠点であったしわ、縮みの点である。綿繊維がセルロースからなる OH 基を含む親水性の繊維であるのに対し、石油原料から製造されるポリエステル繊維は疎水性繊維である。したがって、ポリエステル繊維は、繊維内に水を含まないため、繊維中の歪みによるリラックスが起こらない。それにより、水分による繊維の固定が起こらないため、しわが発生せず、縮みも起こらない。また、疎水性繊維の特徴として、速乾性がある。綿繊維が親水性繊維であることから、洗濯後の乾燥に時間がかかるが、ポリエステル繊維は疎水性繊維であることから、繊維中に水分を保持しにくいため、洗濯後の乾燥が速い。この速乾性の概念は合成繊維の発展により認識された特徴であるともいえる。さらに、綿繊維に比べて優れた特徴として、加工安定性がある。綿繊維は天然原料であるため、産地、天候などの影響を受け、全く同一の繊維をつくるのが難しい。一方、ポリエステル繊維は、石油系原料であることから、全く同一の繊維を創り出すことができる。これは、実際の繊維加工において、安定した品質の製品を創り出す大きな利点である。これらの特徴からポリエステル繊維は近年大きな発展を続けている。

#### 1.2.4 今後の綿繊維の利用

綿繊維とポリエステル繊維の大きな違いは、綿繊維は天然素材であるのに対して、ポリエステル繊維は石油系原料という点である。石油系原料での利点はあるものの、今後、化石資源の枯渇等のエネルギー問題、地球温暖化等の環境問題から天然素材あるいは天然材料の有効利用は必要になってくる。その天然素材の中で、綿繊維は衣料用としての高度な機能に対する技術開発、研究開発だけでなく、天然材料として衣料用以外の高性能繊維の研究も進められていくと予想される。

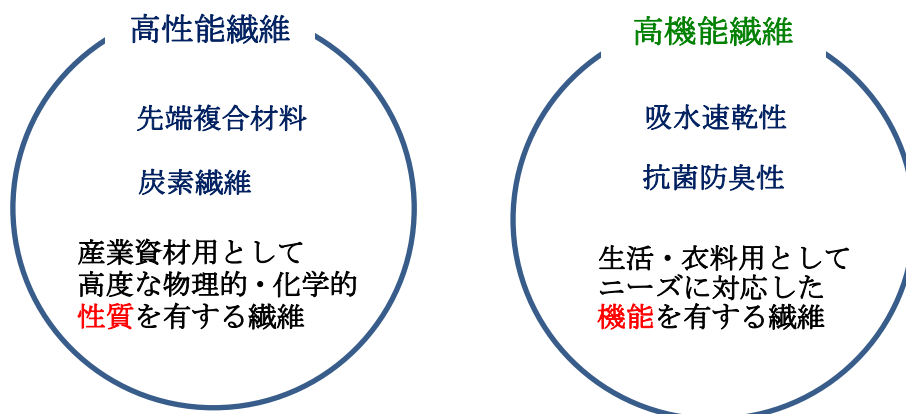


図 1.4. 高性能繊維と高機能繊維

### 1.3 綿繊維の種類及び構造

綿繊維を扱う上でその種類、構造および特徴を把握することが重要であり、新たな機能を付与する場合必要不可欠となる。そこで、過去から最新の研究を調査し、綿繊維の有用性を明らかにする。

#### 1.3.1 綿花の種類

綿はアオイ科(*Malvaceae*)、ワタ属(*Gossypium*)の総称で主に次の4種に大別される<sup>1)</sup>。

##### ①ゴシピウム・アレボレウム(*Gossypium arboreum*) (短繊維綿)

古くから日本、中国、朝鮮で栽培され、現在では、インド、パキスタンのデシ綿にあたる。繊維が短く、太いことから弾力性に富み強度が大きい。

##### ②ゴシピウム・ヘルバケウム(*Gossypium herbaceum*)

現在商業生産はほとんどされていない。繊維は短く、強度は大きい。

##### ③ゴシピウム・ヒルスツム(*Gossypium hirsutum*)(中長繊維綿)

メキシコ南部や中央アメリカに生息していた原種をアメリカで品種改良によりつくりだした綿でアップランド綿にあたる。

##### ④ゴシピウム・バルバデンセ(*Gossypium barbadense*)(長繊維綿・超長繊維綿)

ペルーが発祥とされ、エジプトやスーダンさらにアメリカ、中国、インドへと広まった。シーアイランド綿やエジプト綿等、綿の品種の中で最も繊維長が長い高級綿の原種である。

各綿花の品質特性を表 1.2.に示す。I が *Gossypium barbadense*、II が *Gossypium hirsutum*、III が *Gossypium arboreum* の分類である。

表 1.2. 各綿花の品質特性値<sup>1)</sup>

分類	品種	繊維長 (inch)	均斉度 (%)	強度 (g/tex)	伸度 (%)	繊度 (μ)	白度	黄度	クリンプ率 (%)	弾性率 (%)
I	Sea Island	1.55	53.9	38.9	7.4	3.3	76.6	11.8	1.50	20.96
	Egypt G45	1.45	52.3	45.0	7.9	3.2	75.2	9.7	1.25	19.85
	China X146	1.40	48.6	35.0	7.8	3.1	77.2	9.3	1.65	18.58
	Supima	1.38	47.8	35.3	7.5	3.9	66.9	13.0	1.95	19.57
II	China X129	1.19	50.2	27.7	7.2	3.5	81.5	9.8	1.52	18.93
	Australia	1.20	43.6	30.5	7.2	4.4	82.7	8.1	2.19	20.44
	California	1.13	44.9	29.2	6.9	4.1	78.4	10.3	2.31	20.55
III	India Desi	0.77	47.2	20.5	5.6	8.5	72.7	11.1	2.40	36.13

### 1.3.2 綿花の生育

綿花の生育過程は、まず綿の木につぼみがついてから 20 日ほどで開花する。開花した時は淡いクリーム色をしているが、やがてピンク色から濃い赤色になり、2~3 日後に落花する。その後、子房が大きく成長し、コットンボールと呼ばれる緑色の朔を形成する。コットンボールの中では湿った繊維が成育し、やがて成熟したコットンボールは裂け、白い柔らかい繊維があふれ出る。これを開絮という。開花から開絮まで 45 日~65 日かかる。綿繊維は朔が形成された直後より、子房の中の胚珠に表皮細胞が生長を始める。これが長い綿繊維(lint)になる。そのあと、表皮細胞の細胞分裂でできた娘細胞が、開花後 4~12 日目ごろに突起を始めるが、これらは短い地毛(fuzz)で終わってしまう。

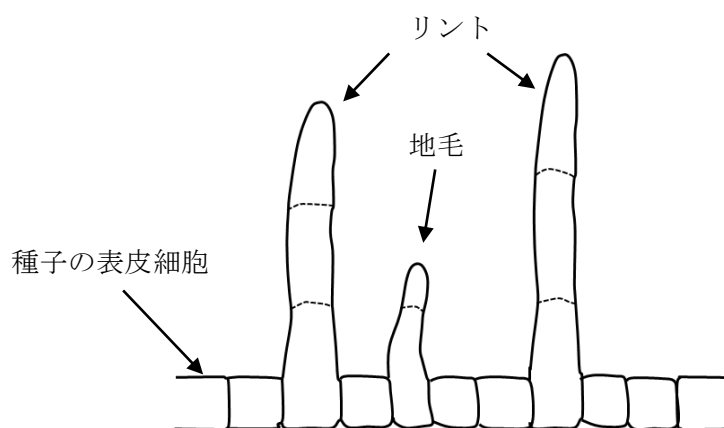


図 1.5. リント繊維の伸長生長模式図<sup>7)</sup>

綿繊維の生長過程は一般に 2 つの生長期間①細胞の伸長生長期間②細胞壁の肥厚生長期間からなっていると考えられている。細胞の伸長生長期間は約 24 日で終わり、1 次細胞壁を形成する。一方、肥厚生長は開花後 20 日ごろから、伸長した表皮細胞の膜壁の内側にセルロース分子が沈着する。肥厚生長は、細胞質内で生合成によりセルロース分子が作られ、それが束になり、更に薄い膜を形成して、1 次壁の内側に沈着する。この薄膜(lamellae)は 1 日に 1 層ずつ形成され、年輪状に 20~25 層積み重なって、2 次壁を形成する。その後、朔が裂け始めて、綿の繊維が露出すると、水分が蒸発し、繊維は扁平となり、天然撚りができる。

### 1.3.3 綿繊維の構造

綿繊維は 94%までがセルロースである。セルロース分子はグルコースが  $\beta$ -1,4 グリコシド結合で配列した高分子で、グルコース残基には 3 個の反応可能な OH 基がある。この OH 基を利用した様々な研究が、現在でも行われている。綿繊維の構造を図 1.6.に示す。綿セルロースの 19%は 1 次壁、残りの 81%は 2 次壁を構成している。2 次壁は、多数の同心円状に重なった薄膜(lamellae)からなっており、成長環(grow ring)ともいわれる。

肥厚した成熟綿が乾燥する時、天然の撚りが発生することが知られている。これは 2 次細胞壁を構成するマイクロフィブリルのらせん構造に起因している。また、撚りの方向の変化は、らせん構造中のリバーサルポイントに関係がある。つまり、2 次壁が乾燥時に、マイクロフィブリルに垂直な方向に対する収縮応力が、平行方向に対する応力よりも大きいため、撚りが発生する。さらに、2 次壁のマイクロフィブリルがらせん状になっているため、撚りにも角度がある。Waterleyn の報告<sup>8)</sup>によると、2 次壁最外層のラメラを構成するマイクロフィブリルは約  $55^\circ$  のらせんをもち、最内層のマイクロフィブリルのラメラは繊維軸とのなす角度を狭め約  $15^\circ$  の角度を示すようになる。このリバーサルポイントの位置はラメラ内で一定ではない<sup>9),10)</sup>。

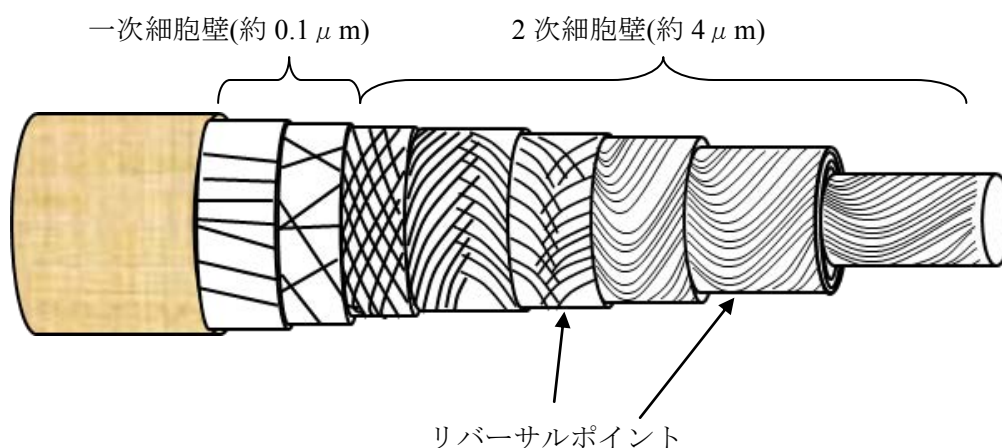


図 1.6. 綿繊維の構造模式図<sup>8)</sup>



### 1.3.4 綿繊維の成分

綿繊維に含まれる成分を表 1.3.に示す。1 次壁にはセルロース以外の不純物としてタンパク質、ペクチン質、蠟質、灰分などが含まれる。一方、2 次壁にはほとんどセルロース成分で構成される。他のセルロース繊維と比べて、高純度のセルロースを含有していることが綿繊維の特徴である。また、最近の研究では一般的な綿布と有機栽培綿布の特性から、有機栽培綿布の方が保持する金属元素の割合が高いことが報告されている<sup>12)</sup>。

表 1.3. 綿繊維に含まれる成分<sup>11)</sup>

成分	1次壁	繊維
セルロース	54	94.0
タンパク質	14	1.3
ペクチン質	9	1.2
蠟質	8	0.6
灰分	3	1.2
クチン	4	-
その他	8	1.7

### 1.3.5 綿繊維の高次構造

図 1.7.にセルロースの空腔模式図を示す。5 本の  $\beta$ -1,4 グリコシド結合鎖から構成されているセルロース I のユニットが、数個のエレメンタリーフィブリルで集積され 1 本のマイクロフィブリルを形成する。エレメンタリーフィブリル間は、湿潤時に膨潤し、その感覚が広くなり、乾燥すると狭くなる。マイクロフィブリルの集合体はフィブリルを形成し、フィブリルの集合体はラメラを形成する<sup>13)</sup>。

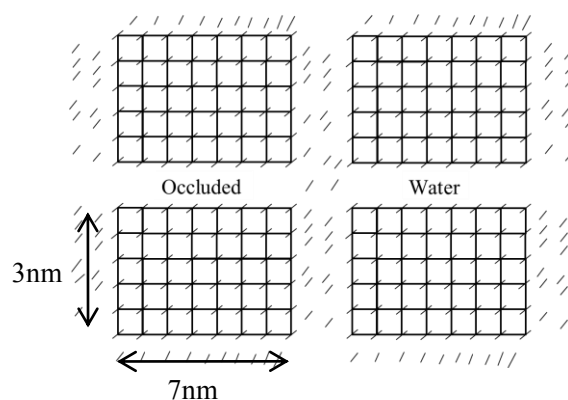


図 1.7. ミクロフィブリルの断面図

綿繊維の特徴の一つに天然の撚りがある。これは、綿繊維の機能上、重要な構造の一つで過去より多くの研究がされている。綿繊維の X 線配向角は、天然撚り、らせん角および繊維軸に対する結晶領域の傾き等から構成されているといわれている<sup>14)</sup>。結晶配向の程度は力学特性と密接な関係がある。綿繊維のコンボリューション(天然撚り)の模式図を図 1.8. に示す。コンボリューション角は次式により求めることができる。

$$\tan \theta = D \pi / 2 C \quad (1.1.)$$

ここで、D はリボン幅、C はコンボリューションのピッチ、 $\theta$  はコンボリューション角を示す。

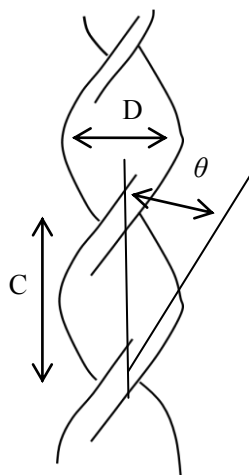


図 1.8. 綿繊維のコンボリューション角を示す模式図<sup>15)</sup>

表 1.4. に各種綿繊維の配向特性を示す。この X 線配向は綿花の遺伝子や生育環境の違いによって異なることが知られているが、どのように変化するかは現在のところ分かっていない。X 線配向角、コンボリューション角等の配向に関するパラメータは強度、弾性率といった力学特性と密接な関係があり、多くの研究がされている<sup>17)-20)</sup>。

表 1.4. 綿繊維の配向特性<sup>16)</sup>

種類	らせん角	X線配向角	コンボリューション角
Mysore American	22.15	37.3	13.6
Bobshaw	21.68	31.8	10.5
Pima S-1	21.40	30.1	7.8
Stoneville 2B	21.91	29.7	9.9
St.V.Sea Island	21.43	25.5	6.5

## 1.4 綿繊維の紡績および綿繊維構造物の製造方法

### 1.4.1 紡績

近年の報告では、綿セルロースを使用した新たな糸が開発されているが<sup>21)</sup>、一般的に綿繊維は紡績した後、製織、製編の構造物とし、染色整理後様々な形態に加工される。

紡績工程は、混打綿、梳綿(カード)、精梳綿(コーマ)、練条、粗紡、精紡、巻返しの流れで行う。まず、開俵した綿花は汚れが取りのぞかれたのち、1~2 昼夜放置される。この間に、空気中の水分を吸収し、含有水分を調製する。水分率では 7%くらいが紡績に適しているといわれている。その後、混打綿の工程で、固く絡み合った綿花が解きほぐされ、均一に混ぜ合わされ、ごみを取り除かれる。梳綿工程では、混打綿の工程十分に開綿出来なかった綿を、櫛を使って繊維の 1 本 1 本をバラバラにして、完全に解きほぐす。この時点で、綿花の中の短繊維はかなり取り除かれるが、次工程の精梳綿を通すことにより、より短繊維を取り除く。梳綿工程で繊維はある程度平行に並べられて、スライバーになるが、繊維は十分に伸ばされておらず、スライバーの太さにムラがある。精梳綿工程では、準備工程で梳綿スライバーを 20 本ほど並べて、引き伸ばして 1 枚のシート状のラップにし、更に 6 枚重ねて引き伸ばし、繊維が平行に揃った、厚さが均一なラップにしてから精梳綿工程にかける。この精梳綿工程を行うことにより、最終製品の光沢が増し、強度も向上する。精梳綿工程を通して作った糸をコーマ糸と呼び、上質な糸になる。練条工程では、梳綿工程あるいは精梳綿工程後のスライバーを何本か重ねて引き伸ばして、同じ太さのスライバーにする。これにより繊維の均斉を揃える。粗紡工程では、練条工程でつくられたスライバーを糸との中間の太さに引き伸ばす。この細く伸ばすことをドラフトというが、多段のローラーの回転比率によって引き伸ばす。その後、精紡により糸に撚りかける。一般的な精紡機として、リング精紡機があり、現在日本でも主流であるが、この精紡方法については様々な技術開発が報告されている<sup>22)</sup>。精紡機でできた糸は、大きなパッケージに巻返される。その際、ネップや小さいゴミ、糸むらなどが除去され、一定の長さに巻き取られる。円筒状に巻いたものをチーズといい、円錐状に巻いたものをコーンと呼ばれる。

撚りの方向には、左撚り(Z 撚り)ライトハンドツイストと右撚り(S 撚り)レフトハンドツイストがある。単糸の場合は通常左撚り(Z 撚り)である。この撚りは綿繊維の糸の強度に大きく関係し、その後の製織、製編などの構造物の物性に大きく関わる。

## 1.4.2 製織

紡績により出来上がった綿糸を構造物にする方法としては、織る(織物)、編む(編物)、組む(組物)、結ぶ(網地)、漉く(不織布)などがあるが、ここでは、織物、編物の製造方法について述べる。まず、織物の製造方法であるが、最初に織機にかけられる経糸の準備が行われる。その工程は、巻返し、整経、糊付け、経通しであるが、巻返しでは一定の長さのチーズ、コーンに巻返され、糸の不良部分を取り除く。次の整経工程では、500 個ほどのチーズまたはコーンを整経のクリールにかけて、そこから糸を手繰り、整経ビームに巻き取る。その後、糊付け工程で整経ビームより引き出した経糸を糊液の中に通して糊付し、脱水・乾燥させたのち、1 本の織機ビームに巻き取る。これは織りをする際に、経糸が綜統で上下に激しく動かされるので、経糸の強度保持と経糸どうしの摩擦による毛羽の発生を抑える目的で行われる。その後、経通し工程で糊付した織機ビーム糸を、ドロッパー、綜統、箆の順に通し、織機にかけられる状態にする。緯糸は緯糸木管に巻きつけられシャトルに装着される。織物は、縦方向、横方向の糸を交差させて布にしたもので、開口運動、緯入れ運動、緯打ち運動の3つの運動によって織り上げられる。使用される織機は、有籽織機、無籽織機(Water Jet Loom、Air Jet Loom、レピア、グリッパー)等がある。織られる織布には大きく3種類に分類される。織組織により構造物としての物性が大きく変わる。

### 織物の基本組織

- ①平組織 : 経糸と緯糸が1本ごとに交差する最も基本的な組織である。3種類の組織の中で最も繊維同士の接点が多く、薄い織物が可能であるが、風合いが硬く、しわになりやすい。Yシャツや金巾布がこれにあたる。
- ②斜文組織 : 織物の表面に斜めに畝が表れる組織で経糸と緯糸が3本以上で構成された組織。平組織と比べ厚めで柔軟な組織となる。ジーンズのデニム組織がこれにあたる。
- ③朱子組織 : 経糸と緯糸が5本以上で構成されるが、斜文組織のように畝が表れないように繊維同士の接点を配置したもので、表面はなめらかで光沢性がある。

通常これらの組織を複合し、目的の用途に使用されるが、織物の物性の中で大きな要素としてカバーファクターがある。

$$\text{カバーファクター} = C_w + C_f \quad (1.2.)$$

経糸  $C_w = N_w / \sqrt{S_w}$  、緯糸  $C_f = N_f / \sqrt{S_f}$  、 $N$  は密度、 $S$  は糸の太さ

### 1.4.3 製編

続いて編物(ニット)であるが、編物は糸を連続したループ形状を形成させた構造物であるが、そのループ形状、ループの連結の方法から大きく分けて2種類に大別される。一つは緯編で、編機の種類としては横編機、丸編機、靴下編機がある。緯編に対して、もう一つの製編方法として経編があり、編機の種類としてはトリコット編機、ラッシュェル編機がある。まず、緯編機で作られる編地の基本組織を説明する。

#### 緯編の基本組織

- ①平編み : 天竺編み呼ばれ、最も基本的な組織で、唯一編地の表裏が違う。縦方向より横方向に伸びやすく、薄くて軽い。しかし、この編組織で編まれた編地は、紡績時の撚りのトルクを受けやすく、最終製品での斜行などの問題がある。アンダーウェア、ドレスシャツ、セーター、スーツ、靴下、手袋等製編製品の広範に亘って使用される編組織である。
- ②リブ編 : ゴム編、フライス編とも呼ばれ、編地の表裏が同じ外観を示す。横方向の伸びが大きい。製品の見た目も比較的安定しているため、最終製品での問題が少ない。アンダーウェア、セーター、その他付属品などに使用される。
- ③パール編 : 平編みに比べ、編地が重厚で縦方向の弾力に優れる。編地の外観は平編みの表目と裏目が交互に現れる。セーター、ポロシャツ、スーツに使用される。

一方、経編機で作られる編地の基本組織は、緯編の基本組織のような区分は無く、シングルデンビー編、シングルコード編、シングルアトラス編、チェーン編、インレイ編を2種類以上組み合わせ使用される。

#### 緯編の組織

- ①ハーフトリコット編 : シングルデンビー編とシングルデンビー編から形成される。最終製品としては、外衣、水着などに使用される。
- ②クインズコード編 : シングルコード編とチェーン編から形成される。この編で形成された編地は堅固で伸縮性も極めて少ない。外衣、シャツ等に使用される。
- ③ダブルアトラス編 : シングルアトラス編の組合せで編成される。編地は緻密で縫手袋、婦人下着に使用される。

#### 1.4.4 精練加工

織物または編物として構造物となった綿は染色加工処理により、最終製品の生地になる。ここでの処理方法によっても綿の基本物性に大きく影響を与える。織物の染色加工工程は、毛焼き、糊抜き、精練、漂白、(シルケット)、染色、仕上げの工程を経る。一方、編物は織物で行う毛焼き、糊抜きを行わず、精練から仕上げ工程までを行う。

毛焼き工程では、生地の表面の比較的短い繊維を取り除く工程である。この工程により、仕上がりの光沢が向上する。糊抜き工程では織物の経糸につけられた糊を酸化剤あるいは酵素で除去する。

次の精練工程では、綿に付着する一次不純物と二次不純物を除去する。一次不純物とは綿がもともと持っている不純物で表 1.3.に示したタンパク質、蠟質、ペクチン質などである。二次不純物とは紡績の際の紡績油(スピニングオイル)、製編の際使用される編立油(ニッティングオイル)などである。この二次不純物は紡績油で 0.5~3%、編立油で 1~3%含まれる。

タンパク質 : 水溶性であることから、NaOH によりほとんどが除去できる。

蠟質<sup>23)</sup> : 綿繊維の表面を覆っており、融点が 77°C程度で NaOH では十分溶解できないので界面活性剤を併用することにより除去する。

ペクチン質 : アルカリにより加水分解してペクチン酸ソーダに変わるか、解重合により低分子量になり、水溶性に変わる。

二次不純物である紡績油、編立油は界面活性剤により除去される。界面活性剤は陰イオン、非イオンが一般的に用いられ、アルカリと併用することで、湿潤、乳化力を向上している。

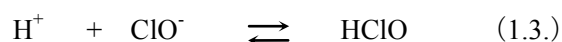
精練加工は前処理と呼ばれるが、染色加工において最も重要な工程であり、精練が不足すると後に続く漂白、染色工程において色むらなどの影響を及ぼす。

#### 1.4.5 漂白加工

次の漂白工程では綿繊維に対して大きな物性変化がある。漂白工程は綿繊維に残留する色素を分解する工程であるが、その分解過程において綿繊維は少なからずダメージを受ける。漂白方法には、大きく 2 つの漂白方法がある。1 つは酸化漂白でその中には、塩素化物(次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム) と、過酸化化物(過酸化水素、過酢酸)がある。もう 1 つは還元漂白剤でその中には、ヒドロサルファイト、酸性亜硫酸ナトリウム、二酸化チオ尿素がある。還元漂白剤は酸化漂白に耐えられない素材等特殊な場合に限られる。そこで、酸化漂白の次亜塩素酸ナトリウム漂白、亜塩素酸ナトリウム漂白、過酸化水素漂白についてその漂白方法について説明する。

##### 次亜塩素酸ナトリウム漂白

次亜塩素酸ナトリウムは、水中で  $\text{ClO}^-$  を生じ  $\text{H}^+$  の存在によって下記の平衡が生じ、解離定数  $k=5.6 \times 10^{-8}$  ( $\text{pk}=7.3$ )となる。



これにより次亜塩素酸ナトリウム水溶液は同一有効塩素量でも pH によって HClO と  $\text{ClO}^-$  の割合が異なってくる。pH が 8 付近では HClO と  $\text{ClO}^-$  の割合がほぼ等しいが、pH が 10 以上ではほとんどが  $\text{ClO}^-$  の状態であり、pH が 4 以下では HClO が主体となり、さらに低くなると  $\text{Cl}_2$  が生じるようになる。また、酸化還元電位も pH が低い程高いため、綿繊維の漂白においては pH 8 から 10 前後で行うのが一般的である。さらに、使用する次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素は 0.3~0.7%で行われる。

##### 亜塩素酸ナトリウム漂白

亜塩素酸ナトリウムは綿繊維に対して比較的ダメージが少なく、高い白色度を得られることで使用される。亜塩素酸ナトリウムを水に溶解すると  $\text{ClO}_2^-$  が生成し、酸性にすると亜塩素酸を生成し、その量は pH に依存する。亜塩素酸の解離定数は  $k=1.1 \times 10^{-2}$  ( $\text{pk}=2$ ) であるから、pH 3.5 以上になると  $\text{HClO}_2$  が少なくなり、ほとんどが  $\text{ClO}_2^-$  となる。次亜塩素酸ナトリウムに比べて、酸化還元電位は低い、過酸化水素よりも高いことから繊維ダメージを抑えながらも着色有機物の分解力が強い。しかし、亜塩素酸ナトリウム漂白にも問題点がある。それは、漂白過程で発生する  $\text{ClO}_2$  ガスにより装置が腐食する。これに耐える材質はセラミック、ガラス、チタン等しかないので、漂白装置が高額になる。

## 過酸化水素漂白

過酸化物の漂白方法である過酸化水素での漂白はアルカリ側で行われる。過酸化水素はアルカリ性になると不安定となり自己分解し酸素ガスと水になる。その際生じるパーヒドロキシルイオン  $\text{HO}_2^-$  により酸化漂白を行う。酸化還元電位が低い為、十分な白色度が得られずまた、アルカリ条件で行われるため繊維のダメージが大きい。

## 漂白加工装置

漂白工程においては、連続処理装置が用いられることが多い。

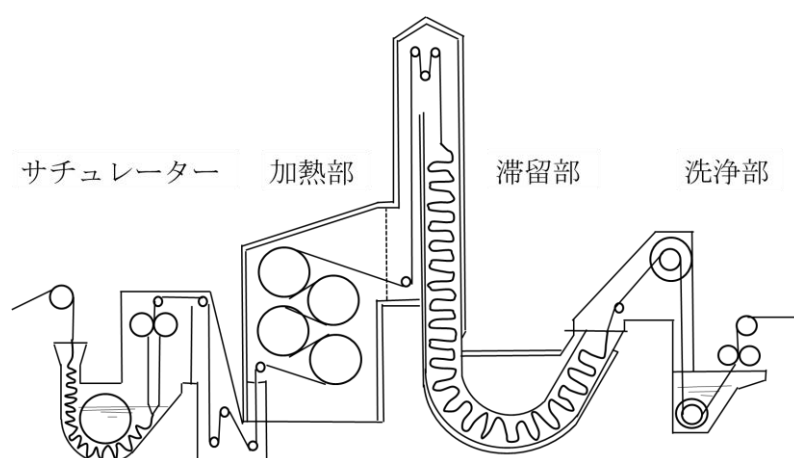


図 1.9. 連続漂白装置図

近年、オゾン、UV を用いた漂白方法も検討されている。オゾンは多くの無機物、有機物を酸化する。その高い酸化力のため、綿布の漂白に利用が検討されている。綿布の水分率が 60%、pH 7 でかなりの短時間で綿布を漂白でき、さらに高温処理よりも室温で処理した方が高い酸化力が得られることが報告されている<sup>24)</sup>。



#### 1.4.6 浸染染色加工

綿繊維の染色方法は大きく浸染と捺染に分けられる。浸染は、染料を水中に溶解させ、浴中に繊維を浸漬させ、浴の温度上昇により、繊維に染料を吸込させる染色方法である。一方、捺染は染料を糊中に溶解させ、生地上に印捺し、乾燥後、蒸熱などの処理により染料を固着させる方法である。

まず、浸染での染色方法であるが、綿繊維に用いる染料としては、直接染料、スレン染料、硫化染料、ナフトール染料、反応染料がある。

##### 直接染料

水溶性のアニオン染料の中で比較的分子量が大きく綿繊維に親和性のある染料。直接染料はセルロースへの直接性の条件として、染料分子が直線性を持つこと、芳香環が同一平面をとること、長い共役二重結合を有すること、水素結合形成基を多く有することなどがある。これらの条件により、直接染料はセルロースに対して水素結合により結合していると考えられている。

##### スレン染料

水不溶性の染料で、綿繊維に対する親和性は低いが、アルカリ性還元浴で得られる水溶性のロイコ化合物が綿繊維に対して親和性があるため、ロイコ化合物で染着した後、酸化により綿繊維上で元の不溶性の染料に戻る。ロイコ化合物の吸着機構は、直接染料の機構と同様であることが知られている<sup>25)</sup>。

##### 硫化染料

染料分子内に多くの硫黄結合を含む水不溶性染料で、染浴中で還元剤により還元されてロイコ染料の形で繊維に吸着されたのち、酸化により水不溶性染料に戻る。綿繊維との結合様式はスレン染料とほぼ同様である。

##### ナフトール染料

アゾ系色素を生成するカップリング成分とジアゾ成分を別々に綿繊維に親和性のある形で付与し、繊維上で反応させて水不溶性の色素を合成する染料。カップリング成分のナトリウム塩は直接染料と同様の機構で綿繊維に吸着される。

##### 反応染料

綿繊維中の OH 基と共有結合での化学反応により染着する染料。染料と綿繊維の結合の中で最も結合エネルギーが高く、安定な結合様式となる<sup>26)</sup>。

反応染料は歴史的にも新しい染料で、技術的にも重要であるのでさらに詳細に述べる。反応染料の化学構造は下記の一般式で表すことができる。

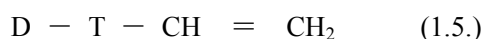


D : 色素母体 T : 連結基 X : 反応基

ここで、X の反応基は大きく分けて 2 つある。1 つはヘテロ環を有するトリアジン・ピリミジン系ともう 1 つは脂肪族を有するビニルスルホン系である。

トリアジン・ピリミジン系は綿繊維の OH 基に対し、S<sub>N</sub> 反応(求核置換反応)により共有結合を形成する。トリアジン・ピリミジンのような窒素を含む反応基においては、窒素原子が電子吸引性であるため、隣接する炭素原子のカチオン性を増大させるのでアザ基が多い程の S<sub>N</sub> 反応の反応性が增大する。

一方、ビニルスルホン系は下記のような一般式でも表される。



ビニルスルホン系と綿繊維の反応は次のような Ad<sub>N</sub> 反応(求核付加反応)で進行する。

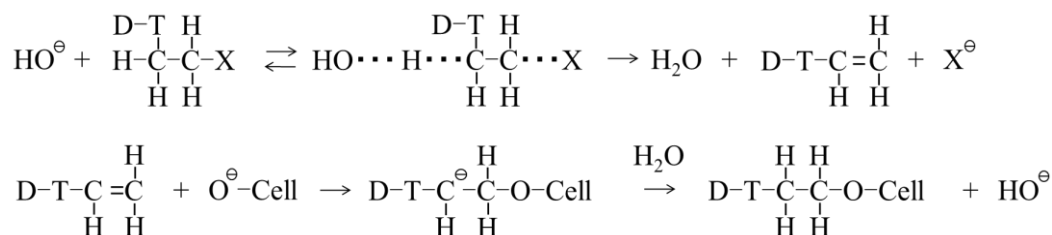


図 1.10. セルロースとビニルスルホン系染料の反応機構

トリアジン・ピリミジン系染料とビニルスルホン系染料のセルロースの 3 個の OH 基に対する反応性は、6 位、2 位、3 位どの OH 基にも S<sub>N</sub> 反応、Ad<sub>N</sub> 反応が可能であるが、綿繊維の構造上 6 位の OH 基が反応しやすいとされている<sup>27)</sup>。

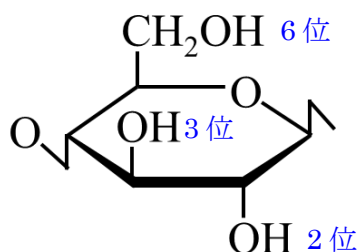


図 1.11. セルロースの OH 基

## 染色加工装置

浸染に用いられる装置としては、バッチ式、連続式、製品染めがある。バッチ式ではウインス染色機、ジッガー染色機、液流染色機があり、製品染めではパドル染色機、ドラム染色機などがある。

- ①ウインス染色機 : 布の両端を縫い合わせ、ロープ上のままウインス(回転ロール)にかけ、ウインスを回転させることで布を染める機械。布にかかる張力が少ないので綿繊維ニットの染色に使用される。
- ②ジッガー染色機 : 2本のロールがあり、一方のロールに巻かれた布をもう一方のロールに巻き取る運動の途中で布に染液を浸け染色する。一方が巻き上がったら、再度逆方向に巻き取りを開始する。この染色方法は生産性が低いため、特殊な用途で使用される。
- ③液流染色機 : ノズルから噴射される染液の流れで、布を循環させて染色する。染色効率がよく、張力もかからないため、バッチ式の主力になっている。

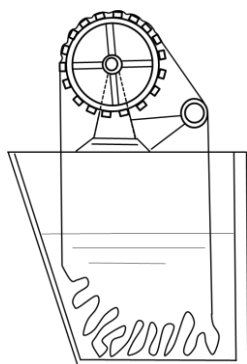


図 1.12. ウインス染色機

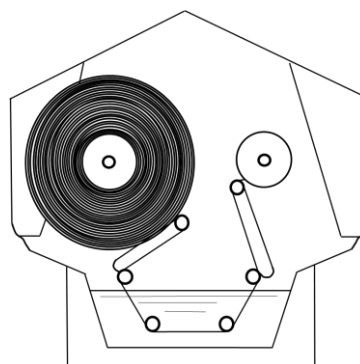


図 1.13. ジッガー染色機

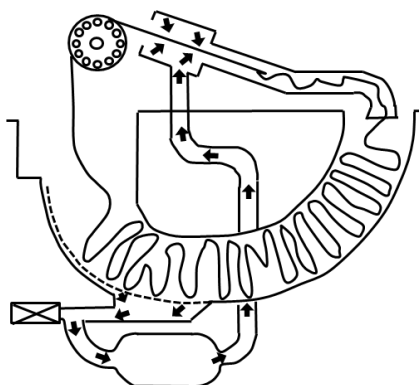


図 1.14. 液流染色機

### 1.4.7 捺染染色加工

捺染(プリント)の染料での染色方法は、浸染で用いられる染料の反応機構と同じであることから、装置による分類をする。捺染で用いられる装置としては、フラットスクリーン捺染、ローラー捺染、ロータリースクリーン捺染、インクジェット捺染などがある。

- ①フラットスクリーン捺染 : 捺染台に貼り付けられた布上にフラットスクリーン(模様が抜かれた版)を置き、横方向に色糊をスキージしてプリントする。
- ②ローラー捺染 : グラビア印刷のような、彫刻された銅のローラーを数本用いてプリントする。100m/分以上と高速でプリントができる。
- ③ロータリースクリーン捺染 : 表面に版のある中空の円筒形状ローラー内に色糊を入れ、ゴムベルトに貼り付けられた布にプリントする。フラットスクリーンに比べ生産性が高い。
- ④インクジェット捺染 : 無製版方式による捺染で、近年実用化されてきた技術。三原色と黒のインクの組合せにより、無数の色が再現できる。しかし、生産性が極端に低いため、多品種少量に使用されるケースが多い。

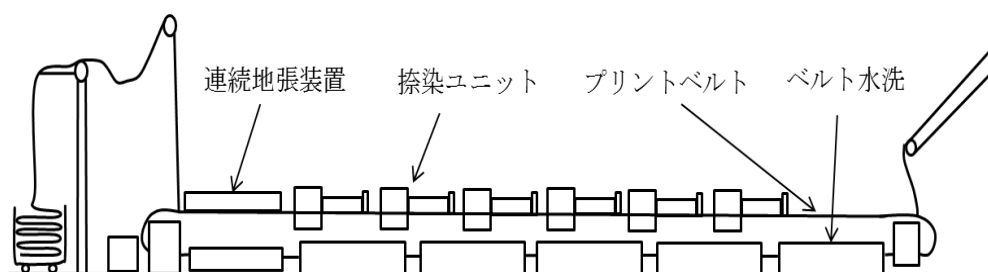


図 1.15. フラットスクリーン捺染機

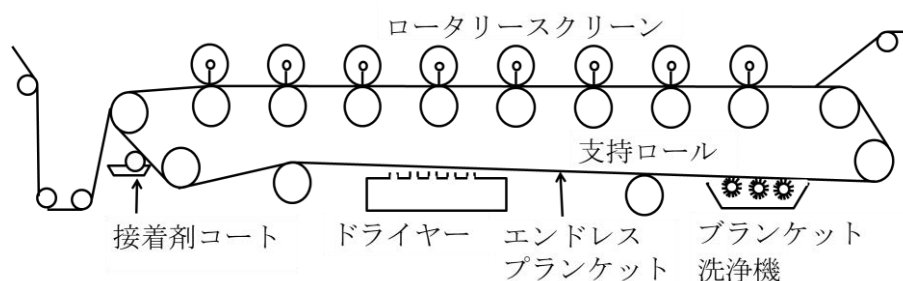


図 1.16. ロータリースクリーン捺染機

## 1.5 綿繊維構造物の機械特性

### 1.5.1 紡績綿糸の特徴

まず、紡績後の綿糸の強力であるが、これは撚りの強さにより変化する。撚りが無ければ、強度はほとんどないが、撚りを掛けることにより綿繊維同士の摩擦抵抗が発生し、強度が上がる。撚りの数は、糸が細くなるほど多くなるので、一般に撚係数で表す。

$$\text{撚係数} = \text{撚り数} / \sqrt{\text{番手}} \quad (1.6.)$$

番手：綿糸の太さを表す単位 数値が大きくなるほど細くなる

恒重式で1ポンドの綿糸の長さが840ヤードのものが1番手、8,400ヤードのものが10番手、84,000ヤードのものが100番手

図 1.17.に撚り係数と引張り強力の関係を示す。撚りが甘いと繊維同士の摩擦抵抗が少ないため、繊維が切断される前に糸が抜けて切れる現象になるが、撚りを多くした場合には、繊維自身が切れる現象になる。用途別の撚係数を表 1.5.にまとめる。撚りのかけ方を変えることによって、最終製品の物性に大きく影響を与える。

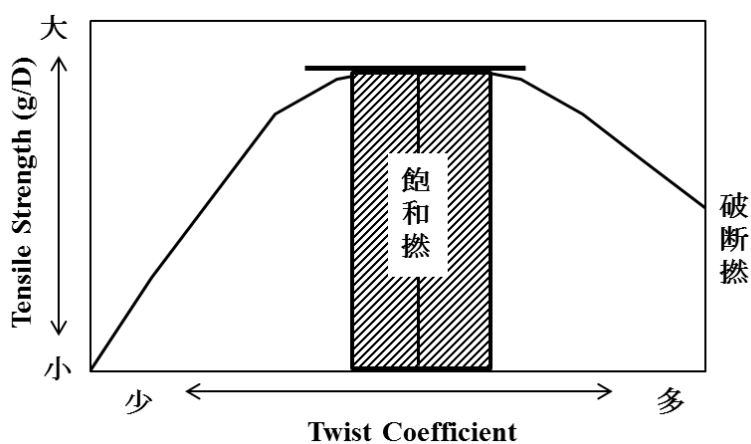


図 1.17. 綿糸の撚り係数と引張り強度の関係<sup>28)</sup>

表 1.5. 用途別の撚係数

分類	用途	撚係数
甘撚	ニット用	2.5~3.2
	タオル	3.1~3.2
普通撚	織物(経糸)	3.5~4.5
	織物(緯糸)	3.0~3.5
強撚	ミシン糸	4.5~4.8

### 1.5.2 繊維構造物の特徴

綿糸を繊維構造物にすることによって、新たな物性値が計測される。ここでは、衣料材料として、織物と編物を比較により、それぞれの特徴を明らかにする。織物組織は直線の立体交差(図 1.18.)、編物組織は円形ループの連結(図 1.19.および図 1.20.)の構造となる。

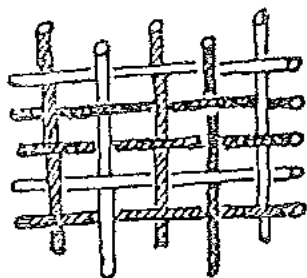


図 1.18. 織物組織

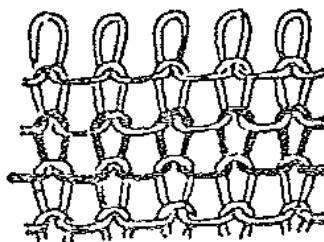


図 1.19. 緯編組織

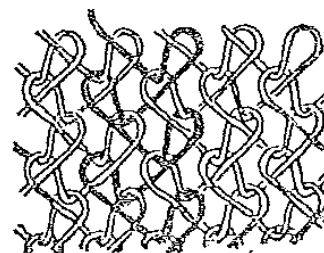


図 1.20. 経編組織

それぞれの構造により布としての物性値に違いがある。ここでは、実用上の物性を比較する。表 1.6.に織物と編物の実用性能比較を示す。

表 1.6. 織物と編物の実用性能比較

ドレープ性	編物の方がドレープ性あり
手触り	編物の方がソフトでしなやか
体型適合性	編物の方が良く適合する
洗濯乾燥	編物の方が乾燥しやすい。空気との接触面積が大きい
伸縮性	ニットの方が伸縮性が大きい
型崩れ	織物の方が型崩れしにくい
しわ	編物の方がしわがよりにくい
重さ	編物の方が嵩高で見掛け比重が小さく軽い
通気性	編物の方が通気性が大きい
保温性	編物の方が保温性が大きい 嵩高で含気量大きい
吸水性	吸水性、脱水性ともに編物の方が優れている
引張強度	織物の方が大きい
引裂強力	編物の方が大きい まっすぐに裂けにくい
耐摩耗性	織物の方が勝る
ピリング性	織物の方が少ない

これらは、構造物の構造による特徴で、一例として伸縮性について説明する。織物と編物を比較すると、織物組織は経糸と緯糸が立体交差するものであり、編物は曲線のループが蛇行するものである。図 1.21 に織物組織と編物組織の構造模式図を示す。ここで、 $\widehat{AB} > AB$ 、 $\widehat{BD} > BD$ 、 $\widehat{DF} > DF$ 、 $\widehat{FG} > FG$  である。織物組織は平面的にみると直線のため、縦方向、横方向の伸度は、綿糸の伸度と組織表裏のジグザグ状の伸度となり、非常にわずかである。バイアス方向に対しては少し伸びる。編物組織は、ループが曲線であるため、引張により直線になるまで伸びるため、織物組織より伸びが良い。ループは縦方向から横方向、またその逆に移行することが容易であることから、伸長性を倍加している。また、緯編組織の方が経編組織より伸長性がある。ループ長を  $L$  とすると、

緯編組織 : 縦方向  $L/2$  横方向  $L$   
 経編組織 : 縦方向  $L/3$  横方向  $L/2$

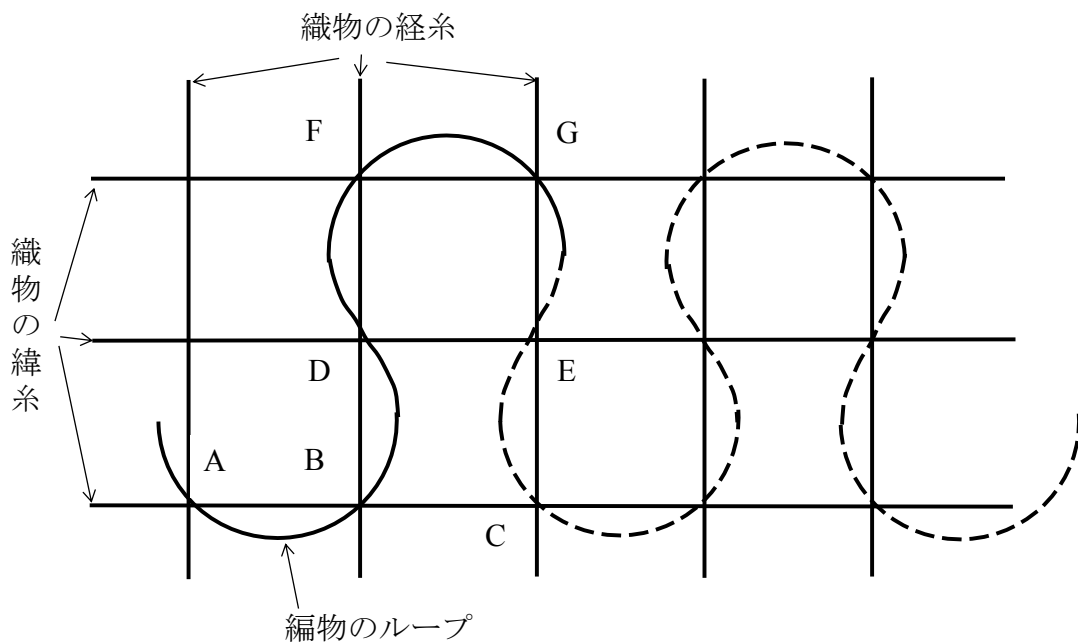


図 1.21. 織物組織と編物組織の構造模式図

### 1.5.3 繊維構造物の物性評価方法

繊維構造物の各種物性の測定方法は JIS により設定され、糸の種類、構造物の組織により様々な試験方法がある。織物組織と編物組織の測定方法の一部を表 1.7. に示す。

表 1.7. 織物組織と編物組織の物性評価方法

	織物組織	編物組織
厚さ	JIS L-1096 A法	
密度	JIS L 1096 A法	JIS L 1096 B法
伸長弾性率	JIS L 1096 B法	JIS L 1096 D法
破裂強さ	JIS L 1096 B法(定速伸長形)	JIS L 1096 A法 (ミューレン)
引張強伸度	JIS L 1096 A法(カットストリップ)	JIS L 1096 A法(ラベルドストリップ)
引裂強さ	JIS L 1096 A-1法 (シングルタング) B法 (ダブルタング) C法 (トラペゾイド) D法 (ベンジュラム)	JIS L 1096 A-1法 (シングルタング) D法 (ベンジュラム)
防しわ性	JIS L 1059-1 モンサント法	
剛軟度	JIS L 1096 A法(カンチレバー) B法(スライド) C法(クラーク) D法(ハードループ) E法 (ハンドルオメーター) G法 (ドレープ係数)	
耐洗濯性	JIS L 0217	

この測定方法に基づいた試験の他にメーカーあるいはホールセラー、リテイラーが独自で開発した評価方法があり、また、これらの測定方法で測定された物性値は、使用用途によりメーカー、ホールセラー、リテイラーで決定される。一般的な基準値を表 1.8. に示す。

表 1.8. 一般的な基準物性値

	測定方法	織物組織	編物組織
破裂強さ	JIS L 1096 A法 (ミューレン)	0.5 MPa	0.4 MPa
剛軟度	JIS L 1096 E法 (ハンドルオメーター)	0.5 N以下	0.2 N以下
	JIS L 1096 G法 (ドレープ係数)	60 %	20 %

衣料材料の物性値は洗濯により低下するため、洗濯後の物性値も考慮する必要がある。



#### 1.5.4 色の定量方法

構造物に限らず、綿を扱う上で色は重要な特性の一つである。綿繊維は、もともと存在する有色の色素をもっているが、漂白・染色加工等により、均一な色に加工される。しかし、均一な色に加工された後でも様々な要因により、変色、脱色などの問題が発生する。そこで、本章では色の測定方法から変色などの問題について述べる。

色の表示方法は、表色系として表される。代表的な表色系として、 $L^*a^*b^*$ 表色系、マンセル表色系、XYZ 表色系などがある。 $L^*a^*b^*$ 表色系は、1976年にCIE(国際照明委員会)によって規格化された方法で、世界共通の表色系である。マンセル表色系は、 $L^*a^*b^*$ 表色系の元になる色空間(色相、明度、彩度)での表色系である。XYZ表色系は光の3原色に基づきあらゆる表色系の基礎となっている。ここでは、 $L^*a^*b^*$ 表色系について説明する。

色彩空間を  $L^*$ 軸  $a^*$ 軸  $b^*$ 軸の3次元空間で表すと、1つの色はその空間内の1点として表示される。

$L^*$ 値 : 0~100までの数値で表し、値が小さい程暗く、大きい程明るくなる。

$a^*$ 値 : 値が小さい程緑みが強く、大きい程赤みが強くなる

$b^*$ 値 : 値が小さい程青みが強く、大きい程黄みが強くなる

これらの数値を測定するためには、光源、反射率、視野角の情報が必要になる。光源は、A光源、C光源、D65光源、F6光源、F8光源などがあり、反射率は分光光度計で測定し、視野角は $2^\circ$ 、 $10^\circ$ などCIE、ISOで定めた数値を使用する。

これらを数値化することにより、色の判定や色差を定量的に表すことができる。

#### 綿繊維構造物の変色問題

綿繊維構造物の変色に関わる問題は、下記の大きく3つに分類される。

- ①加工による副生成物の産生 : 還元漂白での復色、次亜塩素酸漂白での黄変  
残留塩素による黄変
- ②繊維加工剤の分解・変質 : 使用する蛍光増白剤・柔軟剤・樹脂加工剤の分解、  
紫外線酸化、塩素吸着での着色
- ③移染性黄変物質の付着 : 包装フィルム中の酸化防止剤・台紙中のリグニン・  
大気中のガス( $NO_x$ )・用水中の金属の酸化分解、  
複合作用

これらは、繊維加工において重大な品質低下を招くため、十分に注意しなければならない。

## 1.6 綿繊維構造物の改質加工・機能加工

綿繊維の改質加工・機能加工は古くから研究されてきた。それは、綿繊維の欠点を補うものもあれば、新たな機能を付与する技術もある。これらは、実際の使用環境におけるニーズに基づき研究が進められている。本章では、綿繊維の改質加工・機能加工として、防しわ加工・防縮加工、抗菌加工、消臭加工を中心にまとめる。

### 1.6.1 綿繊維のマーセル化

衣料品として綿繊維が合成繊維と比べて大きな欠点と言われているのが、しわのなりやすさである。現在、一般的なしわ防止の方法は、樹脂で綿セルロース内を架橋することにより、繊維の復元力を強くすることによって、しわができた時の回復力を向上される方法である。しかし、この樹脂加工は綿繊維構造物の強度を極端に悪くする。そこで、予めシルケット加工等により強度を高め、樹脂加工を行う方法が一般的である。また、シルケット加工は、その加工自身が綿繊維構造物に防しわ・防縮効果をもたらすことから、現在でも綿の改質加工として研究が進められている。

1884年 John Mercer が NaOH 溶液をろ過する時に綿布を使用した際、綿布がろ過の前後で変化することに着目し、綿を無緊張下で処理し、水洗すると、収縮、強力・吸水性・染料吸尽率向上、低温による反応性増加などの特徴が見出された。その後、これらの基本発明を基に、1890年 Horace Lowe により緊張下での処理では織物の光沢が向上し、強度向上、形態安定性向上等の効果があることが確認された。その光沢が絹に似ていることから、緊張下での処理をシルケット加工と呼ばれている。綿繊維のアルカリ処理による形態変化を図 1.22. に示す。アルカリ処理により綿繊維断面が円に近くなる。これにより布に光沢が付与されるといわれている。

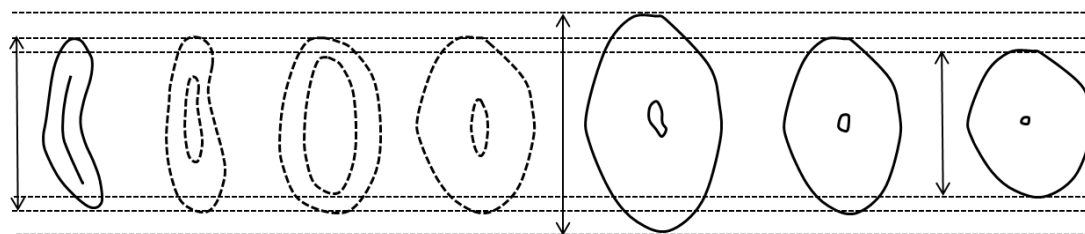


図 1.22. マーセル化中の綿繊維断面変化<sup>29)</sup>

その後、H.W.BEST-GORDON らの研究では、シルケット加工により、物理的構造的変化をもたらされたマーセライズコットンの研究で、マーセライズ処理により、しわ防止効果としわ回復効果が得られたと報告している<sup>30)</sup>。近年の報告では、シルケット加工に対して脱ガス系を応用した反応系の研究で、綿布の物理学的挙動は脱ガス NaOH 溶液中でのシルケット加工は綿布に対する浸透力が高く、0.1%の浸透剤を添加した NaOH 水溶液の場合でのシルケット加工より優れているといった報告もある<sup>31)</sup>。また、シルケット加工の研究において、横編み綿布の形態安定に関する研究も報告されている。綿布に対するシルケット加工時の温度、アルカリ濃度、張力の影響を調査した結果、シルケット加工により形態安定性は向上し、加工時の張力が高い方がより形態安定性が良好であると報告されている<sup>32)</sup>。

また、このシルケット加工は綿繊維の構造に変化をもたらす。天然セルロースは通常セルロース I の結晶構造であるが、シルケット加工を行うことにより、セルロース II 型に変換することが知られている<sup>33)</sup>。R.Lawson らの研究では 3 種類の NaOH 濃度、3 種類の処理温度で処理したマーセル化綿布を評価している。NaOH 濃度の影響を大きく受け、繊維長、繊維構造が大きく変化し、また、処理温度によってもマーセル化度は大きく異なり、低温度の方がマーセル化しやすいことが報告している<sup>34)</sup>。また、次亜塩素酸ナトリウム酸化でのマーセル化による形態学的変化についても報告がされている<sup>35)</sup>。

### 1.6.2 液体アンモニア加工

マーセル化は、綿繊維の構造変化により物理的強度を向上する優れた方法であるが、その構造により、繊維構造物としての柔軟性が低下する。その課題に対して、液体アンモニアによる化学改質方法が、広く応用されている。Calamari らの研究<sup>36)</sup>より、綿糸および綿織物を液体アンモニアで処理すると、著しい膨潤を伴うアンモニア付加物が得られ、アンモニアを取り除くと、セルロース III<sub>1</sub>ができる。特に、アンモニアの綿繊維に対する浸透性が高い事で均一な化学改質が可能となる。この改質方法により、マーセル化には無いソフトな風合いが達成できる。マーセル化と液体アンモニア加工について M.Raheel は液体アンモニア加工が最も形態安定性が良いと報告している<sup>37)</sup>。その研究では、過酷な条件のマーセル化、液体アンモニア処理、混合処理物にて綿布の耐プレス性を調査している。摩擦抵抗、SS カーブ、しわ回復性、形態安定性、白度維持を評価した結果、液体アンモニア加工により摩擦抵抗性は向上し、マーセル化よりも良い結果になったと報告している。

### 1.6.3 防しわ・防縮加工

綿繊維の欠点であるしわ、縮みを防止する方法は前述の化学改質と樹脂加工を組み合わせることにより効果が向上する。樹脂加工の研究は1926年に英国の Tootal Broadhurst Lee 社の特許に始まる。当時は尿素ホルマリン、フェノールホルマリン樹脂が使用された。しかし、尿素系樹脂では強度低下が大きく、フェノール系樹脂では色が付くといった問題があった。その後、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリオキサール樹脂が中心となり、現在の主流は、1950年代に BASF 社で開発されたグリオキサール樹脂 DMDHEU である。近年の尿素系の研究報告では、尿素/NaOH 水溶液系と NaOH 処理、尿素処理による綿布の形態安定性の研究で、NaOH のみや尿素のみの水溶液と比較して、尿素/NaOH 水溶液で処理した綿布は染色性がよく、形態安定においては顕著によい結果であったが、わずかな強度低下がみられたとの報告がある<sup>38)</sup>。

樹脂加工を行う場合には、触媒を含む樹脂の塗布方法、予備乾燥を含む熱架橋方法など多くの技術ノウハウがある。そこで、一般的な樹脂加工のプロセスを示す。

- ①パッド : 繊維素反応型の熱硬化樹脂と潜在性酸性触媒を綿繊維に均一に付与する。
- ②予備乾燥 : パッドで絞られた水分率が 50~60%の綿繊維を赤外線等により、30%まで乾燥する。水分率が 50~60%のまま高温乾燥すると、樹脂が綿繊維表面に移行するマイグレーションが発生し、風合い硬化、強度低下が起こる。
- ③乾燥 : 水分率が 30%の綿繊維を高温で乾燥する。
- ④ベーキング : 140~180℃で 2~5 分の処理により、樹脂を熱反応させる。キュアとも呼ばれる。
- ⑤洗浄 : 未反応の樹脂を洗浄する。

S.P.Rowland らの研究<sup>39)</sup>では形態安定性や物理的挙動に対する効果の確認のため、湿潤状態の綿布、乾燥した通常の綿布、再膨潤させた綿布を使用し、パッドドライキュア法による架橋、膨潤状態での架橋、単なる置換、ポリマー塗布をおこなって比較している。また、マーセル化後に架橋した繊維やキュア法で架橋も評価し、綿の形態安定性と繊維挙動に相関と、綿布の化学改質向上性が明らかにしている。また、樹脂加工に使用する触媒研究として、鉍酸のかわりにルイス酸塩を使用する研究の報告もある<sup>40)</sup>。これは、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化第二スズのような強いルイス酸を使い、100℃以下のマイルドキュアでおこなった研究では、60℃で最も触媒効果を示した

が、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、塩化マグネシウムではマイルドなキュア条件には適さなかったことが報告されている。

さらに、近年の報告では、従来のグリオキザール樹脂と比較し、様々な防縮・防しわ加工が提案されている。Choi らの研究<sup>41)</sup>では、ジアルデヒド中に過ホウ酸ナトリウムやホウ砂を添加して綿に後加工したところ、防しわ効果が得られている。しわ防止効果はグルタルアルデヒドの方がグリオキザールよりも顕著であり、白色度は未添加処理布の 90%であったが、8 か月は白度低下することなく維持することができるとの報告がある。また、モンモリロナイトを使用し、しわ防止効果の向上を行っている研究がある<sup>42)</sup>。これは、ナノスケールのモンモリロナイト粒子を綿布表面に分散させるためにパッド処理したところ、粒子サイズとしわ防止効果に大きな相関がある。また、ナノスケールでの研究<sup>43)</sup>もされ、酸化チタンあるいはナノ酸化チタン存在下、次亜リン酸ナトリウムを触媒として BTCA 処理による処理をおこなった場合の綿布の防しわ効果が得られている。

さらに、綿布の物性を考慮した新たな研究も報告されている。その一つとして、フィブロインとクエン酸の混合物によりしわ防止効果が得られる研究が報告されている<sup>44)</sup>。これは、仕上げ時にフィブロインとクエン酸の混合物を使用し、白色度に影響があるフィブロインに対し、クエン酸を仕上げ剤に使用することにより、白色度低下を抑えている。最適処理条件は、4%フィブロイン、20g/dm<sup>3</sup>のクエン酸、pH 6、5%リン酸二水素ナトリウム、130°Cでの処理で可能となる。また、Lam らの研究<sup>45)</sup>では、前処理としてプラズマ処理した綿布に TiO<sub>2</sub> コーティングした綿布の特性として、しわ回復性の評価を行っている。この研究では、KES 法により剛軟性、厚み、引張特性、表面特性、かさ高性を調査し、その結果、引張強度については悪影響があったものの、曲げ特性や剛軟度は向上し、プラズマ処理により表面摩擦性は快適なものになったと報告している。

綿繊維の化学改質を利用した機能加工においては、その綿本来の物性を維持しながら新たな機能を付与することが課題であり、現在でも多くの研究がされている。

#### 1.6.4 抗菌加工

現在、抗菌加工はあらゆる商品に適用されている。日本における繊維製品の抗菌加工は、1960年代に衛生製品の社会的ニーズにより検討が始まった。その後、皮膚に対する安全性や、繊維に対する耐久性などが問題となり、1983年に通商産業省(現 経済産業省)指導の下、産・官・学が一体となり、「繊維製品衛生加工協議会」が発足し、安全な抗菌加工繊維製品が提供されるようになった。現在では、一般の抗菌加工に他に、医療機関、介護施設で利用される制菌加工商品も提供されている。表 1.9.に一般社団法人繊維評価技術協議会(旧繊維製品衛生加工協議会)が設定している対象菌種、評価方法を示す。

表 1.9. 一般社団法人繊維評価技術協議会での抗菌性基準

		抗菌防臭加工	制菌加工	
試験方法		JIS L 1902 菌液吸収法		
試験対象菌種			一般用途	特定用途
	黄色ぶどう球菌	●	●	●
	肺炎桿菌	-	●	●
	緑膿菌	-	○	○
	大腸菌	-	○	○
	MRSA	-	-	●
抗菌性評価基準		静菌活性値 $\geq 2.2$	殺菌活性値 $\geq 0$	殺菌活性値 $> 0$

●は試験対象必須菌、○はオプション対象菌

$$\text{抗菌防臭加工} : \text{静菌活性値} = (Mb - Ma) - (Mc - Mo) \geq 2.2 \quad (1.7.)$$

$$\text{制菌加工(一般用途)} : \text{殺菌活性値} = Ma - Mc \geq 0 \quad (1.8.)$$

$$\text{制菌加工(特定用途)} : \text{殺菌活性値} = Ma - Mc > 0 \quad (1.9.)$$

$$\text{試験成立条件} : \text{増殖値} = Mb - Ma \geq 1.0 \quad (1.10.)$$

Ma : 標準布の試験菌接種直後の3検体の生菌数

Mb : 標準布の18時間培養後の3検体の生菌数

Mo : 抗菌防臭加工布の試験菌接種直後の3検体の生菌数

Mc : 抗菌防臭(制菌)加工布の18時間培養後の3検体の生菌数

この基準による試験方法および抗菌効果については、2007年にISO20743「抗菌加工繊維製品の抗菌性試験方法」として発行されている。

そこで、代表的な抗菌剤とその作用機構を表 1.10.に示す。

表 1.10. 抗菌剤とその作用機構<sup>46)</sup>

抗菌剤	作用機構
アルコール類	タンパク質の変性、溶菌、代謝機能の阻害
ハロゲン類	酵素タンパク質・核タンパクのチオール基の酸化・破壊
第四アンモニウム塩類	細胞膜・細胞壁のの損傷、酵素タンパク質の変性・呼吸阻害
銀、銅	電子伝達系阻害、細胞壁損傷、DNAとの反応
銀担持セラミック類	活性酸素による酵素タンパク質の変性
両性界面活性剤類	細胞膜・細胞壁のの損傷、酵素タンパク質の変性

近年の研究では、ナノ粒子を利用した抗菌加工の報告例が多い。2009 年の報告によれば、銀ナノコロイド溶液を硝酸銀水溶液と HBP-NH<sub>2</sub>(アミノ基修飾ハイパーブランチポリマー)から一段階、室温、強力な攪拌のもと作製し、このコロイド溶液を浸透させて綿布に処理すると、99.01%の細菌を減少させることができ、洗濯 20 回後でもその能力は 98.77%以上維持することができる。さらに SEM、XPS より、銀ナノ粒子が綿布表面にきれいに分散されており、銀が安定した状態で存在していることが確認されている<sup>47)</sup>。銀ナノ粒子の加工方法としては、架橋剤の利用も研究されている。高い抗菌効果のある綿布を作製するため、テンプレートとしてキトサンを用い、銀ナノ粒子を綿布表面に付与した。パッドドライヤーキュア法にて、架橋剤としてクエン酸を用いてキトサンを塗布し、銀ナノ粒子をその上に担持したところ、ブドウ球菌に対して抗菌効果を確認している<sup>48)</sup>。さらに、銀ナノ粒子の改質綿への付与も研究されている。これは、最小限の銀粒子担持濃度で最大限の抗菌作用を得るため、漂白綿布、シルケット加工綿布に CF<sub>4</sub> プラズマ照射した。30nm 銀粒子を少量分散させたプラズマ処理綿布が最も抗菌性があり、プラズマ処理による染色性にも影響がなく、綿の構造特性にも変化はなかった<sup>49)</sup>。銀は広い範囲の菌種に対応する、いわゆる抗菌スペクトルが広い事ではしばしば利用されるが、皮膚との反応により酸化銀が生成し、変色の原因となる。その点を考慮した加工方法として、グラフト重合での徐放作用の研究もおこなわれている。これは、架橋剤としてクエン酸を用いて、セルロースにシクロデキストリンをグラフト重合し、綿布から銀イオンを徐放させる目的で担持している。銀イオン担持グラフト綿布は抗菌性を示し、数日間は銀イオンを放出する結果が得られている<sup>50)</sup>。また、加工方法として、アクリル樹脂を使用した研究も報告されている<sup>51)</sup>。この研究では、

リン酸カルシウムに銀添加した粉末を用い、抗菌効果を調べている。銀粒子を調整し、ポリエチレングリコールとともに塗布。その際に洗濯耐久性を付与するためアクリル樹脂も添加している。処理方法はパッドドライーキュア法でおこなったところ、洗濯 20 回でも抗菌作用を維持でき、通気性は減少がみられたものの、破裂強度、白度に影響がないことを確認している。

ナノ粒子としては、酸化亜鉛による抗菌についても研究がされている。酸化亜鉛は銀系抗菌剤に比べ、変色しにくい、抗菌力で劣ることが知られている。Khalilabad らの研究<sup>52)</sup>では、酸化亜鉛ナノ粒子を綿布表面に合成している。酸化亜鉛ナノ粒子は階層構造をしており、粒子径は異なるものの均一に綿布表面に存在し、抗菌性は 2 種類の細菌に効果があったが、その他の細菌には抗菌性はみられなかった。付加的な機能として UV 防止に対しては効果があることが確認されている。また、Li らの研究<sup>53)</sup>では、酸化亜鉛の粒子径について報告されている。その手法として、マイクロウェーブ合成法を用いてナノ酸化亜鉛を分散させた綿布を作製している。酸化亜鉛の粒子径が小さくなるほど、酸化亜鉛量が多い程、亜鉛イオン濃度が高いほど抗菌活性は増加した。

その他のナノ粒子の利用としては、ゾルゲル法により調整された酸化チタンでの抗菌効果<sup>54)</sup>、ATP コロイド粒子の応用も研究されている<sup>55)</sup>。ATP コロイド粒子の利用では、形態安定、微細構造、熱安定性、UV 防止、抗菌活性、通気性に優れていおり、形態安定性や熱安定性も未処理布より優れ、着心地にも影響はない事が報告されている。

また、新たな対象菌に関する研究も進められている。Ladhari らの研究<sup>56)</sup>では、第四アンモニウム塩である Epoxy propyltrimethylammonium(EPTMAC)によるグラフトされたアルカリセルロースでの効果を研究している。EPTMAC グラフト綿の抗菌性の最適化は 4 種の細胞で研究され、pH と NaCl 濃度の最適化を図った結果、サルモネラ菌に対して最も効果を発現することが確認できたことが報告されている。さらに、メディカル用途としての求められる抗菌性を達成するため、生物学的に活性な天然化合物を用いた綿布の機能化の研究もある<sup>57)</sup>。用いた天然化合物にはプロポリス、蜜蝋、キトサンが含まれており、本加工処理をした綿布は抗菌性があり、快適性を向上している。

抗菌加工はその抗菌作用が大きな目的であるが、綿布への加工の際には抗菌剤の安全性、加工および着用の際の変色など多くの課題がある機能加工である。



### 1.6.5 消臭加工

日本において、新たな機能加工として消臭加工がある。フレグランスが文化としてある欧州に対し、日本特有の文化と言える。これは、日常生活の中で発生する人体からの臭い、タバコの臭い、生ゴミ臭などを繊維に接触することにより軽減する加工である。この消臭加工についても、一般社団法人繊維評価技術協議会が対象臭気、評価方法、消臭剤の安全性など様々な基準を設定している。

表 1.11. 一般社団法人繊維評価技術協議会が定める消臭加工の対象臭気

カテゴリー	臭気成分
汗臭	アンモニア、酢酸、イソ吉草酸
加齢臭	アンモニア、酢酸、イソ吉草酸、ノネナール
排泄臭	アンモニア、酢酸、メチルメルカプタン、硫化水素、インドール
タバコ臭	アンモニア、酢酸、アセトアルデヒド、ピリジン、硫化水素
生ごみ臭	アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン

表 1.12. 一般社団法人繊維評価技術協議会が定める消臭加工製品の評価方法

試験方法	臭気成分減少率の算出方法	臭気成分	評価基準	
			臭気成分減少率(%)	
			官能併用	機器単独
検知管法	臭気減少率(%) = $\frac{Sb-Sm}{Sb} \times 100$ Sb : 空試験の平均値 Sm : 測定値の平均値	アンモニア	70%以上	80%以上
		酢酸	-	70%以上
		メチルメルカプタン 硫化水素、ピリジン アセトアルデヒド トリメチルアミン	70%以上	-
		イソ吉草酸	85%以上	95%以上
GC法	臭気減少率(%) = $\frac{Sb-Sm}{Sb} \times 100$ Sb : 空試験ピーク面積の平均値 Sm : 測定値ピーク面積の平均値	ノネナール	75%以上	90%以上
		インドール	70%以上	-

上記の評価方法も ISO 化に向けて取り組みを進めている。

## 消臭機構

実際の消臭剤の消臭機構は、物理吸着、化学吸着、分解等である。それぞれの消臭機構と代表的な消臭剤を示す。

- ①物理吸着 : 構造の中に臭気物質の分子を取り込み消臭する。物理吸着を利用した消臭剤は、比較的消臭能力は高いが、構造中に臭気物質を閉じ込めるため、臭気物質の分子の大きさで、消臭能力が決定する。すなわち、消臭剤の構造に対して、大きい臭気物質は構造中に取り込めないため消臭できず、逆に消臭剤の構造に対して、小さい臭気物質は、構造中に取り込めるが、保持できず再放出するため結果的に消臭できない。

**代表例** 活性炭、シリカゲル、ゼオライト、シクロデキストリン

- ②化学吸着 : 化学反応により臭気物質を吸着して消臭する。この機構を利用する場合には、臭気物質の分子の大きさを考慮する必要がある。化学吸着を利用した消臭剤は、比較的広く利用されているが、臭気物質の化学構造により消臭能力が決まる。消臭剤の構造末端基による化学吸着作用であるので、末端基と反応しない臭気物質に対して消臭能力は無い。

**代表例** ポリフェノール、キトサン、カルボン酸

- ③分解 : 臭気物質を分解して消臭する。分解作用を利用した消臭剤は、比較的どの臭気物質に対しても効果がある。この消臭機構は、光のエネルギーを利用し、消臭剤から生成するヒドロキシイオン等で臭気物質を酸化分解する。この方法では、光が無いと効果が無く、また過剰量付与すると基材(布)のダメージが大きくなる。

**代表例** 酸化チタン、銅

これらの作用をもつ消臭剤の綿繊維に対する加工方法は、バインダーとともに生地加工する。この後加工方法では、洗濯により消臭剤の脱落があるため、効果は洗濯回数 30 回が限度である。

消臭加工に対する研究は、抗菌加工の一部ととらえられている事が多く、抗菌加工の研究の一評価として認識されている。日本においては、2000年以降徐々に消臭加工が認識され、各メーカーから様々な商品が登場している。その中で、硫酸銅を利用した綿布の消臭研究が報告されている<sup>58)</sup>。これは、銅複合染料や硫酸銅で媒染した綿布の消臭効果の研究で、メチルメルカプタンの消臭性をカルボン酸量、染料や銅イオン付着の関係を確かしている。染料の付着量は10%、10-15mg/g、マーセライズサンプルは20mg/g、銅イオンの付着量はカルボン酸量とは相関がなく、綿由来の性質や精練処理の差が銅イオン付着量に影響していることがわかり、また、前染色や前媒染が付着効果を高めることが示唆された。メチルメルカプタンの消臭効果は、活性炭の3倍の速度があったと報告している。銅を利用した消臭方法は多くあるが、繊維に色が付くことが現在課題であるが、本内容では、媒染染色を行うことで回避している。また、日本で古くからおこなわれている使用済み茶葉を含む複合紙は消臭材料としての利用効果がよく研究されている<sup>59)</sup>。緑茶の葉は硫化水素や酢酸のような酸性のにおいや、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドのような中性のにおいに対して消臭効果は増加しないが、アンモニアやトリメチルアミンのようなにおいに対しては優れた消臭効果が得られている。ウーロン茶、黒茶、プーアール茶、ほうじ茶を60%含む複合紙は30分で1ppm以下のアンモニア濃度を示し、嗅覚認識のしきい値を低下できることがわかった。さらに、緑茶は30分で、10%濃度の複合紙で5.1%の消臭残率まで減少できている。緑茶では、におい物質とカテキンの化学反応が起こっており、アンモニア消臭後黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性が増加することが確認されている。

消臭加工は日本で確立された繊維加工方法であり、新たな加工方法の研究が進められている。

### 1.6.6 その他の綿繊維の機能加工

綿繊維の機能加工の中にグラフト加工がある。これは、綿繊維上にビニルモノマーなどをグラフト加工することにより、様々な機能を発現する。繊維上で重合するので、重合時に多くのエネルギーを必要とするため、綿繊維のダメージが避けられないが、永続的な機能発現が望める。Arthurの研究<sup>60)</sup>では、セルロース分子上に形成されるフリーラジカルサイトで開始される綿セルロースのビニルモノマーグラフト重合反応を行っている。フリーラジカル反応の開始方法と、セルロース分子のフリーラジカルサイトの配置について実験し、重合された綿セルロースの物性についても調べている。フッ素系のモノマーの研究も報告されている<sup>61)</sup>。綿セルロース上での $Ce^{4+}$ を含む酸化還元反応の存在下でフッ素系モノマーの化学的グラフト重合の研究し、綿セルロースのグラフト共重合体の構造およびセルロースの非晶領域でのフッ素系モノマーのグラフト工程について言及している。また、綿繊維の染色方法での研究もおこなわれている。綿繊維の反応染料による染色では、中性塩を大量に使用する<sup>62)</sup>。その課題に対しLiuらは、綿布にチオ尿素をグラフトすることにより、塩添加のない綿染色を研究している。水中でエピクロロヒドリンと綿布を反応させ、その後、チオ尿素水溶液のチオ尿素をグラフトしている<sup>63)</sup>。FTIR、XPSでは、チオ尿素のアミノ基と反応したエポキシ基が多量に検出され、洗濯耐久性、摩擦堅牢度もよく、塩を添加しなくても従来の未処理染色綿布と比較すると染色性、発色性も向上したと報告している。

また、綿繊維の高性能化の研究にもグラフト重合が応用されている。近年の報告では、アクリル酸モノマーでのグラフトによる難燃性能についても研究されている<sup>64)</sup>。難燃性は表面に強く固定されなければならない、共有結合によってより効果的になされなければならないことから、同時グラフトやアルゴンプラズマによる重合について、4つのリンを含むアクリル酸モノマー、diethyl(acryloyloxyethyl)phosphate(DEAEP)、diethyl-2-(methacryloyloxyethyl)phosphate (DEMEP)、diethyl(acryloyloxymethyl)phosphonate (DEAMP)、dimethyl(acryloyloxymethyl)phosphonate (DMAMP)と2つの新しいリン酸アミドモノマー、diethyl(acryloyloxyethyl)phosphoramidate (DEAEPN)、acryloyloxy-1,3-bis(diethylphosphoramidate)propan (bisDEAEPN)のプラズマ重合について調べている。これらのモノマーは優れた難燃性を持ち、グラフトや重合をおこなった後、重量測定、IR、SEM、LOI測定、熱重量分析を調べ、耐久性は洗濯後に評価している。

## 1.7 TEMPO 触媒酸化

セルロースの効率的な化学改質方法としてTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペジニル-1-オキシルラジカル)による酸化が注目されている。触媒量のTEMPO、NaBr と主酸化剤としてNaClO を用いる水系媒体の反応により、水溶性多糖の1 級水酸基をほぼ全てカルボキシル基へ位置選択的に酸化可能である<sup>65)</sup>。再生セルロースにTEMPO 触媒酸化反応を適用した場合には、セルロースの1 級水酸基が全て酸化され、均一な化学構造を有する水溶性のセロウロン酸( $\beta$ -[1 $\rightarrow$ 4]-ポリグルクロン酸)が定量的に得られる<sup>66)</sup>。このTEMPO 触媒酸化を木材セルロース(製紙用漂白クラフトパルプ)に適用した場合には、セルロースの結晶性マイクロフィブリル構造を維持した状態で、その表面に高密度で規則的にカルボキシル基を導入できる<sup>67)-69)</sup>。TEMPO 酸化反応条件の選択により、必要量のカルボキシル基を含有するTEMPO 酸化木材セルロースは、水中で軽微な解繊処理することで約3nm と超極細均一幅で完全ナノ分散したTEMPO 酸化セルロースナノフィブリルに変換できる<sup>69),70),71)</sup>。

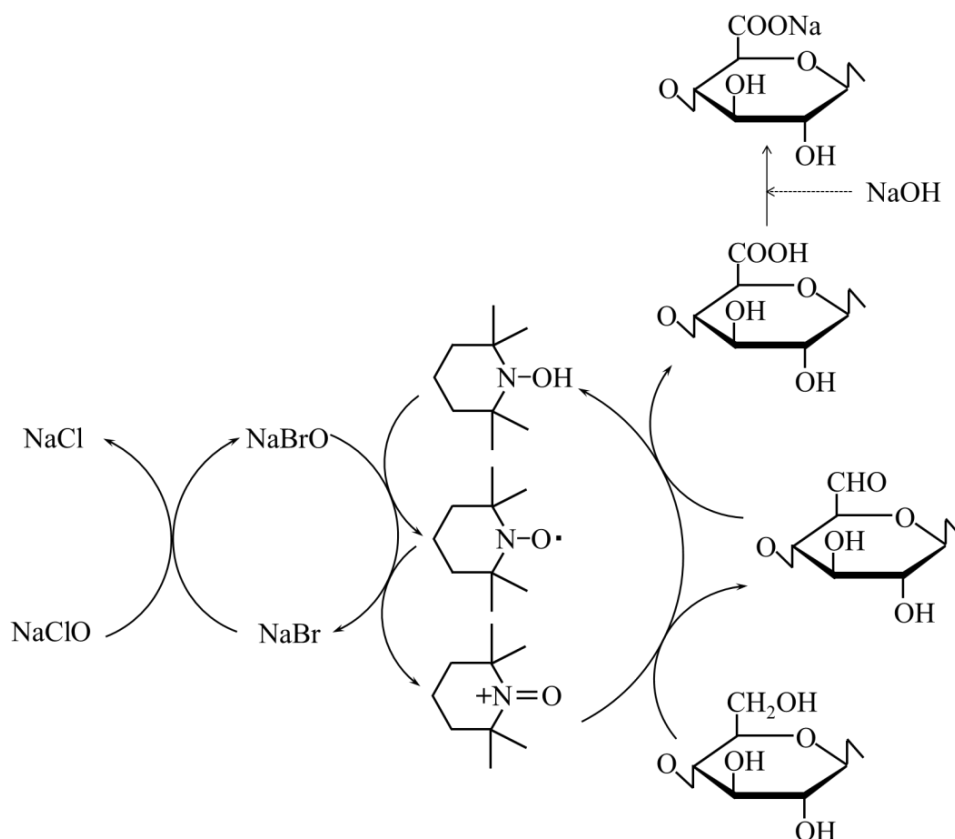


図 1.23. 弱アルカリ下での TEMPO 酸化反応モデル

## 1.8 本研究の目的

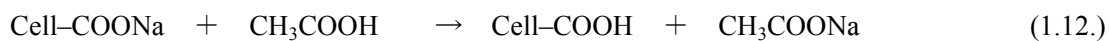
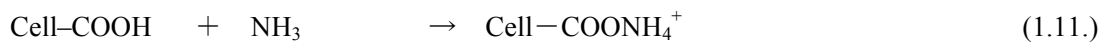
綿繊維構造物(綿布)の化学改質方法は、1.6章に示す通り、多くの研究が現在でも行われている。しかし、化学改質による機能加工は、後加工方法に比べ、綿繊維に対し、永続的な機能を付与できる反面、衣料材料としての繊維の強度、柔軟性、変色などの問題が発生する。その原因として、化学改質方法では、綿繊維の分子構造を変化するだけのエネルギーを必要とし、結果的に綿繊維に大きなダメージを与えてしまう。そこで、前章のTEMPO触媒酸化による綿繊維の改質であれば、綿繊維にダメージを抑えることなく、化学改質が可能になると考えた。既報にTEMPO触媒酸化を綿織物に適用し、ドレープ特性の変化等が報告されている<sup>72)</sup>。これは、綿布として平組織の織物を使用し、反応条件と布の物性評価をしている。綿布の実験においては、pHと反応時間が酸化反応に対して影響があり、さらに、酸化中間体であるアルデヒドによるセルロース分子鎖の切断があったと報告している。そこで本研究では、綿布として編組織の布を使用し、TEMPO触媒酸化条件の詳細な検討を行った。綿布のみにカルボキシル基を導入することにより、カルボキシル基による消臭機能、吸放湿機能の向上が期待でき、更に導入したカルボキシル基を利用し、金属イオンを吸着することにより抗菌効果や架橋による形態安定加工等グラフト加工のような付加的な機能付与が期待できる。本研究においては、まず消臭加工を中心に行った。そこで、綿布に導入するカルボキシル基量を予め調査を行い、0.30mmol/g程度とした。得られたTEMPO酸化綿布については、カルボキシル基量および重合度の他に衣料材料としての基本物性である加熱による白色度低下挙動等を評価した。

また綿布のTEMPO触媒反応条件の違いの影響について、反応液中に存在するTEMPO由来のラジカルをESR分析装置で定量することにより反応機構の検証を行った。

さらに、実用化に向けた取り組みとして、得られたTEMPO酸化綿布の消臭機能の評価を行った。また、衣料材料としての安全性評価として、綿布に残留するTEMPO由来のラジカル量の測定とTEMPO酸化綿布の三次元培養皮膚を用いた皮膚一次刺激性の評価を行った。

## 1.9 カルボキシル基の目標値の設定

綿布に導入するカルボキシル基量を設定するにあたり、まず、消臭機能での検討を行った。カルボキシル基導入によるアンモニア臭、酢酸臭の消臭機構を下記に示す。



そこで、過去より化学改質の一つとして行われているカルボキシメチル化により、綿布にカルボキシル基を導入し、カルボキシル基量と消臭率について調査した。

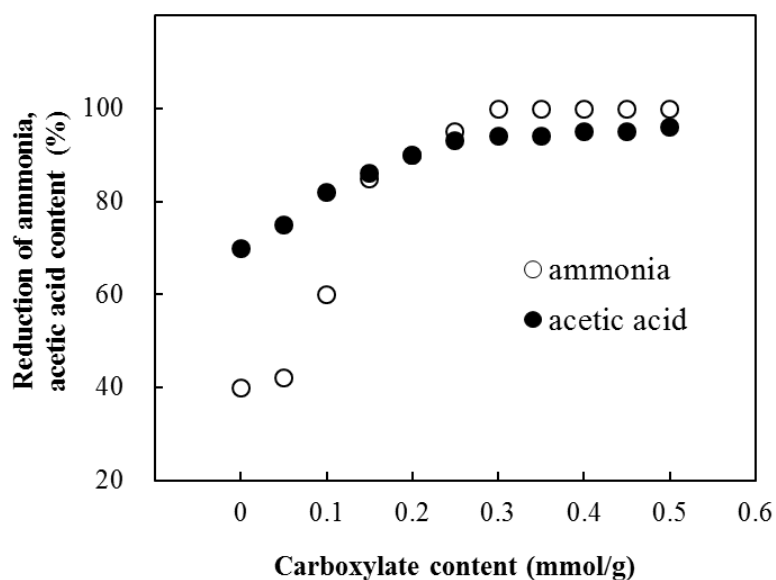


図 1.24. カルボキシル基量に対する消臭機能

カルボキシル基量がほぼ 0.25~0.30mmol/g で高い消臭能力が得られた。そこで本研究でのカルボキシル基の導入量を 0.30mmol/g 程度とした。

## 1.10 参考文献

- 1) 日本綿業振興会(編) もめんのおいたち (1986)
- 2) 今井政三、田中道一、辻和一郎、安田武共著 被服学概論 化学同人 (1967)
- 3) 中山利彦(編) 綿花から織物まで 日本紡績協会 (1949)
- 4) 日比暉著 なぜ木綿 日本綿業振興会 (1994)
- 5) 日本化学繊維協会 繊維ハンドブック (2010)
- 6) 国立科学博物館編 国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第7集
- 7) A.Hibi,*Sen'iGakkaishi*,**62**,188-192 (2006)
- 8) E.A.L.DeLanghe,*Cotton physiology*,**1**,325-349 (1986)
- 9) T.Kerr,*Textile Reserch Journal*,**16**,249-254 (1946)
- 10) R.F.Nickerson,*Industrial & Engineering Chemistry*,**32**,1454-1462 (1940)
- 11) V.W.Tripp,A.T.Moore,M.L.Rollins,*Textile Reserch Journal*,**31**,886-894 (1951)
- 12) K.M.Babu,M.Selvadass,R.Somashekar,*The Journal of the Textile Institute*,**104**,10,1101-1112 (2013)
- 13) A.Frey-Wyssling,*Science*,**119**,80-82 (1954)
- 14) M.A.Rousselle,M.L.Nelson,C.B.Hassenboehler Jr,D.C.Legendre,*Textile Reserch Journal*,**46**,304-310 (1976)
- 15) R.Meredith,*Journal of the Textile Institute Transactions*,**42**,T291-T299 (1951)
- 16) J.J.Hebert,R.Giardina,D.Mitcham,M.L.Rollins,*Textile Reserch Journal*,**40**,2,126-129 (1970)
- 17) L.C.Weiss,R.S.Orr,J.J.Redmann,J.N.Grant,*Textile Reserch Journal*,**31**,9,787-793 (1961)
- 18) C.J.Egle Jr,J.N.Grant,*Textile Reserch Journal*,**40**,2,158-168 (1970)
- 19) J.W.S.Hearle,J.T.Sparrow,*Journal of Applied Polymer Science*,**24**,1465-1477 (1979)
- 20) A.S.Devi,V.Subramaniam,*Journal of Applied Polymer Science*,**62**,1259-1262 (1996)
- 21) Y.Aranishi,H.Yamada,T.Ida,S.Matsumoto,*Sen'iGakkaishi*,**67**,11,335-337 (2011)
- 22) H.Povel,*Melliand Textilberichte*,**94**,3,140-142 (2012)
- 23) P.H.Clifford,M.E.Probert,*Journal of the Textile Institute Transactions*,**15**,8,T401-T413 (1924)
- 24) S.D.Perincek,K.Duran,A.E.Korlu,I.M.Bahtiyari,*The Journal of the International Ozone Association*,**29**,5,325-333 (2007)
- 25) J.Boulton,T.H.Morton,*Journal of the Society Dyers and Colourists*,**55**,10,481-497 (1939)
- 26) O.A.Stamm,H.Zollinger,H.Zahner,E.Gaumann,*Helvetica Chemica Acta*,**44**,4,1123-1125



- (1961)
- 27) T.L.Dawson,A.S.Fern,C.Preston, *Journal of the.Society Dyers and Colourists*,**76**,4,210-217  
(1960)
- 28) 石川欣造監修 新アパレル工学事典 21 繊維流通研究会 (1994)
- 29) 増田俊郎、塩沢和男共著 新版 繊維加工技術 地人書館 (1976)
- 30) H.W.BEST-GORDON,H.Borsten,*Journal of the Textile Institute Proceedings*,**53**,1,p37-p50  
(1962)
- 31) S.II.Kim,E.So.Lee,H.Soo.Yoon,*Fibers and Polymers*,**7**,2,186-190 (2006)
- 32) A.R.Moghassem,M.R.Bakhshi,*Fibers and Polymers*,**10**,6, 847-854 (2009)
- 33) 小竹無二雄編 大有機化学 19,45 朝日書店 (1960)
- 34) R.Lawson,K.L.Hertel,*Textile Reserch Journal*,**45**,1,76-79 (1975)
- 35) M.Lewin,L.G.Roldam,*Textile Research Journal*,**45**,4,308-314 (1975)
- 36) T.A.Calamari Jr,S.P.Schreiber,A.S.Cooper Jr,W.A.Reeves,*Textile Chemist & Colorist*,**3**,  
10,61-65 (1971)
- 37) M.Raheel,*Textile Research Journal*,**53**,9,557-566 (1983)
- 38) Y.Wang,W.Xu,Y.Tao,P.Ma,G.Zhu,*Fibers and Polymers*,**13**,6,729-734 (2012)
- 39) S.P.Rowland,M.L.Nelson,C.M.Welch,J.J.Hebert,*Textile Research Journal*,**46**,3,194-214  
(1976)
- 40) R.M.Reinhardt,N.A.Cashen,*Textile Research Journal*,**42**,6,335-337 (1972)
- 41) H.M.Choi,Y.M.Kim,*Fibers and Polymers*,**2**,4,190-195 (2001)
- 42) C.W.M.Yuen,C.W.kan,H.L.Lee,*Fibers and Polymers*,**7**,2,139-145 (2006)
- 43) Y.L.Lam,C.W.kan,C.W.M.Yuen,*Fibers and Polymers*,**1**,4,551-558 (2010)
- 44) Lu Ming, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*,**3**,80,86-88 (2010)
- 45) Y.L.Lam,C.W.Kan,C.W.Yuen,C.H.Au,*Textile Research Journal*,**81**,10,1008-1013 (2011)
- 46) 坂上末治発行 抗菌のすべて (株)繊維社 (1997)
- 47) F.Zhang,X.Wu,Y.Chen,H.Lin,*Fibers and Polymers*,**10**,4,496-501 (2009)
- 48) A.Abou-Okeil,*Journal of Natural Fibers*,**9**,2,61-72 (2009)
- 49) M.Gorjanc,V.Bukosek,M.Gorensek,M.Mozetic,*Textile Research Journal*,**80**,20,2204-2213  
(2010)
- 50) M.Bajpai,P.Gupta,S.K.Bajpai,*Fibers and Polymers*,**11**,1,8-13 (2010)

- 51) M.E.Ureyen,A.Dogan,A.S.Koparal,*Textile Reseach Journal*,**82**,17,1731-1742 (2012)
- 52) M.Shateri-Khalilabad,M.E.Yazdanshenas,*Textile Reseach Journal*,**83**,10,993-1004 (2013)
- 53) Y.Li,Y.Zou,D.An,Y.Hou,Q.Zhou,L.Zhang,*Fibers and Polymers*,**14**,6,990-995 (2013)
- 54) S.Palamutcu,G.Acar,A.H.Con,T.Gultekin,B.Aktan,H.Selcuk,*Desalination and Water Treatment*,**26**,1-3,178-184 (2011)
- 55) H.Liu,S.Wang,*Fibers and Polymers*,**13**,10,1272-1279 (2012)
- 56) N.Ladhari,M.H.V.Baouab,A.B.Dekhil, A.Bakhrouf,P.Niquette,*The Journal of Textile Institute*,**98**,3,209-218 (2007)
- 57) D.Abramiuc,L.Ciobanu,R.Muresan,M.Chiosac,A.Muresan,*Fibers and Polymers*,**14**,11, 1826-1833 (2013)
- 58) Y.Kobayashi,M.Kamimaru,K.Tsuboyama,T.Nakanishi,J.Komiyama,*Textile Research Journal*,**76**,9,695-701 (2006)
- 59) T.Takahashi,Y.Aso,W.Kasai,T.Kondo,*Journal of Wood Science*,**57**,4,308-316 (2011)
- 60) J.C.Arthur Jr,*Journal of Macromolecular Science:Part A-Chemistry*,**10**,4,653-670 (1976)
- 61) S.N.Usmanov,E.D.Tyagai,A.Valiyer,M.K.Asamov,*Polymer Science U.S.S.R.*,**28**,10, 2275-2282 (1986)
- 62) G.W.Madaras,G.J.Parish,J.Shore,*Batchwize Dyeing of Woven Cellulosic Fabrics*,Society of Dyers and Colourists,21-23 (1993)
- 63) L.Liu,J.Yao,*Fibers and Polymers*,**12**,1,42-49 (2011)
- 64) M.J.Tsafack,J.L.Grutzmache,*Surface and Coating Technology*,**201**,6,2599-2610(2006)
- 65) A.E.de Nooy,A.C.Besemer,H.Bekkum,*Carbohydrate Research*,**269**,89-98 (1995)
- 66) A.Isogai,Y.Kato,*Cellulose*,**5**,153 (1998)
- 67) A.Isogai,T.Saito,H.Fukuzumi,*Nanoscale*,**3**,71(2011)
- 68) M.Hirota,K.Furihata,T.Saito,T.Kawada,A.Isogai,*Angew. Chem.Int.Ed.*,**49**,7670 (2010)
- 69) Y.Okita,T.Saito,A.Isogai,*Biomacromolecules*,**11**,1696 (2010)
- 70) T.Saito,Y.Nishiyama,J.-L.Putaux,M.Vignon,A.Isogai,*Biomacromolecules*,**7**,1687 (2006)
- 71) T.Saito,S.Kimura,Y.Nishiyama,A.Isogai,*Biomacromolecules*,**8**,2485 (2007)
- 72) Y.Cho,A.Suzuki,E.Hasegawa,M.Miyamoto,M.Ishi,G.Meshitsuka,*Sen'i Gakkaishi*,**65**,5, 146-149 (2009)

## 第 2 章

### 弱アルカリ性条件での綿布の **TEMPO** 酸化

## 2.1 研究の背景

### 2.1.1 綿布への TEMPO 酸化方法

まず、既報で報告されている TEMPO 触媒酸化の反応条件について、詳細な検証を行った<sup>1),2)</sup>。TEMPO 触媒酸化反応ではその反応初期において、C6-カルボキシル基と C6-アルデヒド基の両方が存在し、時間経過とともに C6-カルボキシル基量の方が多くなる。残留している C6-アルデヒド基は、 $\text{NaClO}_2$  によって再酸化されて C6-カルボキシル基に変換可能である。そこで、C6-アルデヒド基量が C6-カルボキシル基量とほぼ同量生成する反応初期段階で TEMPO 触媒酸化を終了し、残存している C6-アルデヒドを別の工程で追酸化することにより重合度低下を抑える方法について検討した。この方法では、反応初期になるべく多くの C6-カルボキシル基と C6-アルデヒド基を生成することが必要であるため、試験方法について衣料材料での染色理論、染色方法に基づいて検討した。

衣料材料の染色における染料の挙動は、まず染料が染液中を繊維に向かって拡散し、染料が繊維表面に吸着され、吸着した染料が繊維内部への拡散する 3 段階で行われる。この工程において繊維と染料の接触回数と染色速度とは正の相関がある。これは染色系における染料の入った染液の攪拌の速度が、染色速度に及ぼす影響を拡散境界層に対する影響面からも検討がされている。つまり、物理的な方法において、繊維と染料の単位時間の接触回数が多いほど、短時間に染色は完了することができる。

### 2.1.2 綿布への TEMPO 酸化試験方法の検討

そこで、衣料材料における繊維構造物の一般的な染色方法として、バッチ染色であるウインス染色法での加工方法を検討した。ウインス染色とは、回転するリールなどによって布を染液中に送り込みながら染色するウインス染色機 (winch dyeing) を使用する染色法である。TEMPO 触媒酸化の反応機構は、系内で生成する  $\text{NaBrO}$  によって、TEMPO がカチオン性のオキソニウム塩に変換し、このオキソニウム塩がセルロースの C6 位に結合-分離することにより、C6 アルデヒド、C6 カルボキシル基を生成すると報告されている。つまり、オキソニウム塩が結合の作用と分離の作用を効率的に行う必要がある。ウインス染色を用いた場合、単に溶液に浸漬した場合に比べ、TEMPO が溶解した液と布の接触効率が向上し、オキソニウム塩の結合-分離の作用が効率的に行える可能性がある。

## 2.2 試料及び実験手法

### 2.2.1 試料

綿布は糸番手40/1 (DP<sub>v</sub>=2200) のフライス編のニット構造物を使用した。予め綿布が含有している不純物および編油を除去するため、非イオン性の界面活性剤(グランアップRS5000)を1g/LおよびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5g/L含む水溶液中で70°C、20分処理した。水洗後40°Cで1時間乾燥したのち、20°C、65%相対湿度(RH)で24時間調湿した。後述するTEMPO酸化処理綿布についても同じ乾燥および調湿条件を用いた。なお、調湿後の綿布の含水率(重量%)は105°Cで2時間乾燥前後の重量変化から求めた。試薬類は市販の特級品をそのまま用いた。

### 2.2.2 TEMPO 触媒酸化

150gのイオン交換水にTEMPO(0.0125g, 0.08mmol)及びNaBr(0.125g, 1.21mmol)加え溶解させた。その溶液に5gの綿布を浸漬し、続いて攪拌下に5%NaClO水溶液を22.5g(綿セルロース1gに対して3.0mmol)添加して、酸化反応を開始した。反応中は0.5N NaOHを常時滴下して反応液をpH 10に維持した。一定時間後、少量のメタノールを処理液に加え酸化反応を停止し、得られたTEMPO酸化綿布をイオン交換水で十分洗浄した。

### 2.2.3 綿布中のアルデヒド基の追酸化

イオン交換水65mLにNaClO<sub>2</sub>(0.2g, 2.2mmol)を溶解させ、そこに上記で調製した未乾燥TEMPO酸化綿布(5g)を浸漬し、pH 4、80°Cで60分間処理した(対綿繊維絶乾重量当たり4%のNaClO<sub>2</sub>を使用)。その後、イオン交換水で十分洗浄した。続いて、酸化綿布中に微量残存するNaClO<sub>2</sub>成分を分解-除去するため、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0.125g, 3.67mmol)をイオン交換水125mLに加え、未乾燥のNaClO<sub>2</sub>処理TEMPO酸化綿布(5g)を浸漬し、pH 10、70°Cで20分間処理したのち、イオン交換水で十分洗浄した。

### 2.2.4 水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理

125ml のイオン交換水に 0.0625g の NaBH<sub>4</sub> を溶解させた。2.2.3 で調製した未乾燥のNaClO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理 TEMPO 酸化綿布(5g)を浸漬し、25°Cで 20 分処理した後、イオン交換水で十分洗浄した。続いて希塩酸水溶液に浸漬して残留 NaBH<sub>4</sub> を分解-除去し、更にイオン交換水で十分に洗浄した。

### 2.2.5 TEMPO 酸化綿布の分析

TEMPO 酸化綿布中のカルボキシル基量は電導度滴定装置(平沼産業株式会社製 COM-1600) を用い、既報<sup>3)</sup>を参考に以下の方法で測定した。

まず、測定サンプルを0.5g採取し、1cm×1cmの大きさに切り取り、Wonder Blender (Waring Laboratory Science社製) を用いて常温で1分間処理して綿状に解繊し、綿状の繊維を0.434g 秤量瓶に採取した。その後、市販の裁ち鋏によりパウダー状になるまで粉碎し、絶乾重量を測定した。その後、蒸留水50mlに浸漬し、0.05N NaOHでpH 11に調整し、スターラーで6時間攪拌後、一晚静置した。その後、0.05N HClでpH 3に調整後30分攪拌した後、0.1N NaCl を100μl添加後、電導度滴定を行った。

重合度はTEMPO 酸化綿布を0.5M 銅エチレンジアミン水溶液に溶解させ、キャピラリー粘度法により既法に従って重合度を求めた<sup>4),5)</sup>。

### 2.2.6 TEMPO 酸化綿布の白色度測定

予め調湿した TEMPO 酸化綿布の白色度を分光光度計(Kollmorgen Instruments 社製 WHITE-EYE3000)を用い、CIELAB 表色系で下式により白色度を算出した。

$$\text{白色度} = L^* - 3b^* \quad (2.1.)$$

### 2.2.7 加熱による白色度低下測定

予め調湿した TEMPO 酸化綿布の白色度を分光光度計(Kollmorgen Instruments 社製 WHITE-EYE3000)を用い、CIELAB 表色系で(2.1.)式により白色度を算出した。その後、TEMPO 酸化綿布を 105℃で 2 時間加熱処理後、20℃、65%RH で 24 時間調湿し、白色度を(2.1)式と同じ方法で測定して、白色度低下を次式により算出した。

$$\text{白色度低下} = (\text{加熱前の白色度}) - (\text{加熱処理後の白色度}) \quad (2.2.)$$

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 TEMPO 酸化後の綿布のカルボキシル基量と重合度

図2.1.にTEMPO酸化反応時間に対するTEMPO触媒の各濃度での酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係を示す。TEMPO/NaBr/NaClO系での木材セルロースの酸化処理では、反応時間とともに重合度が低下することが知られている。そこでTEMPOの添加量を綿布絶乾重量に対して0.5～2.5%とし、NaBrをTEMPOの10倍重量（綿布絶乾重量に対して5～25%）、NaClOの添加量を綿布絶乾重量に対して3.5%（5gの綿布に対して0.175g分のNaClOに対応する5%NaClO水溶液を添加）とし、25℃、pH 10で酸化処理を行った。所定時間酸化処理後、TEMPO酸化綿布中の残存C6-アルデヒド基を追酸化し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によって残留NaClO<sub>2</sub>を分解除去した。得られたTEMPO酸化綿布中のカルボキシル基量は酸化反応時間とともに増加したが、用いた範囲内ではTEMPOの添加量を増加させてもカルボキシル基量に明瞭な差異はなかった。しかし、ここで重要なことはTEMPOの添加量が最大5倍量になっているにもかかわらず、生成するカルボキシル基に差が無かったことである。考えられる要因として、綿布のC6位に対して、系内で生成したオキソアンモニウム塩の結合部位が低濃度でも飽和になっており、TEMPO濃度を上げてカルボキシル基が生成していなかったのではないかと推察される。また、綿繊維（糸）の構造によるセルロースのC6位へのTEMPOの結合が十分行われなかったことも考えられる。本試験では、綿糸は甘撚りのニット構造物を使用した。構造物としての浸透性はあっても綿糸の中への浸透力が十分でなく、綿糸表面のセルロースC6位のみを酸化している可能性がある。

一方、重合度はTEMPO触媒の添加量が少ない程重合度低下が見られた。これは、TEMPOの添加量が少ない場合には、還元型TEMPO分子の酸化に関与しない遊離のNaClOが反応系内に常時存在し、そのNaClOによって綿繊維分子が酸化分解—低分子化<sup>6,7)</sup>ためと考えられる。

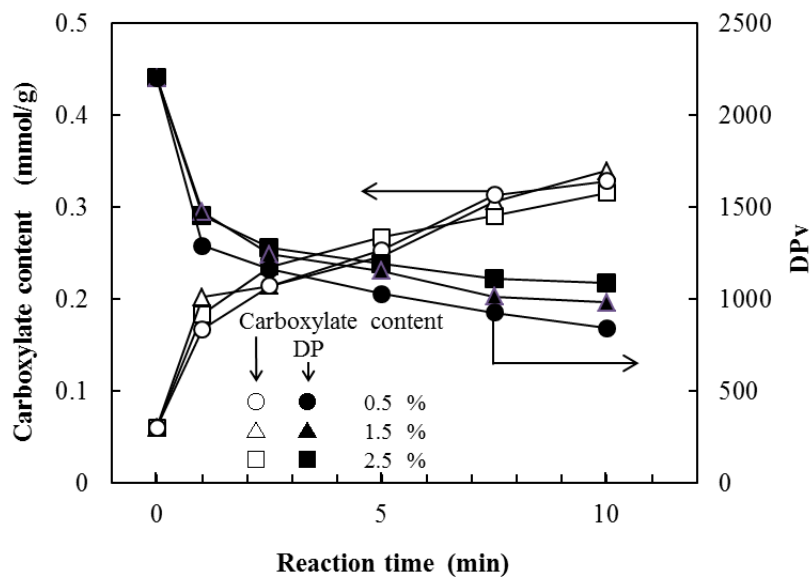


図 2.1. アルカリ性条件での TEMPO 酸化時間に対する綿布のカルボキシル基量と重合度の変化<sup>8)</sup>

### 2.3.2 NaBr の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係

本反応系において、NaBr は NaClO により NaBrO を生成させ、TEMPO をオキソニウム型分子にすると報告されている。既報で NaBr の添加量には C6-カルボキシル基生成量に対して最適値があることが報告されている<sup>2)</sup>。本実験においては、綿布の酸化反応であり実験方法として衣料用染色技術を応用していることから、NaBr の最適添加量についても差がある可能性があるため、NaBr の添加量による影響を検討した。その結果、NaBr の添加量には最適値があり、綿布に対して 20~30%の添加で最も高いカルボキシル基量が導入された。さらに注目すべき点として NaBr を全く添加していない反応系においても綿布中にカルボキシル基がある程度導入されている点である。従って軽度の化学改質であれば NaBr が不要もしくは低減できる可能性がある。



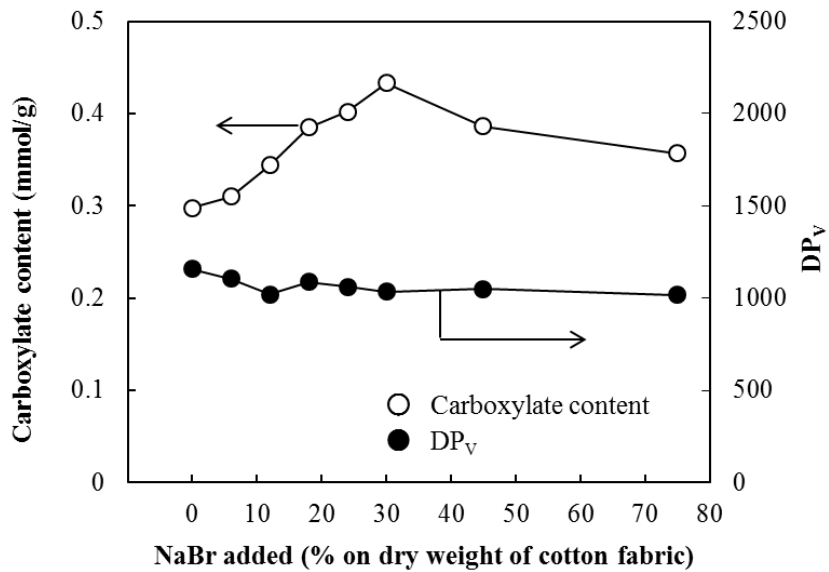


図 2.2. NaBr の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係<sup>8)</sup>

### 2.3.3 TEMPO 酸化後の綿布の白色度及び加熱による白色度変化

TEMPO 酸化後の綿布の白色度の結果を図 2.3. に示す。白色度は 90 前後で高い白色度となった。しかし、TEMPO 酸化反応時間を短くすることにより重合度低下が大幅に抑えられており、さらに高い白色度が得られる可能性があることから、更に詳細反応条件を検討した。衣料材料の分野では、染色堅牢度を評価する様々な方法がある。その中で JIS L 0207 8007 の昇華堅牢度を応用した熱処理により加熱後の白色度を測定した。その結果を図 2.4. に示す。TEMPO 触媒酸化後の綿布を 105°C で 2 時間加熱することにより、白色度が大きく低下した。その原因として TEMPO 触媒酸化により綿セルロースの C6 位以外に C2 位、C3 位の一部も酸化してケトン基が生成している可能性がある。そこで、NaBH<sub>4</sub> を用いてケトン基の還元処理を行った。その後、同様に 105°C で 2 時間熱処理後の白色度を測定したところ、白色度の向上が見られた。これにより、綿繊維の TEMPO 触媒酸化においてはセルロースの C6 位以外にも C2 位、C3 位の一部が微量酸化され、ケトン基が生成していることが示唆された。また、ここで重要なことは NaBr 添加量がゼロの時に最も白色度低下が少ない点である。綿布に導入されるカルボキシル基量を考慮しなければならないが、綿布に TEMPO 触媒酸化を行う場合には、NaBr を添加しない方が白色度低下を抑えることができる。

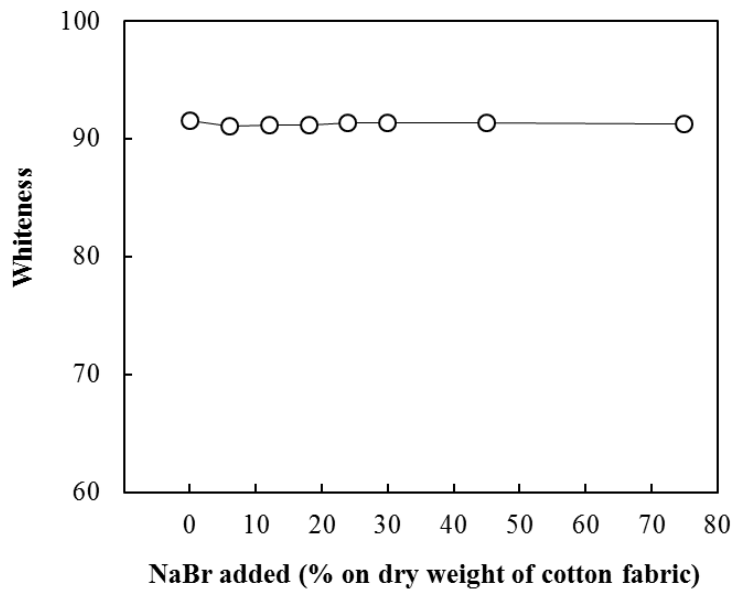


図 2.3. NaBr の添加量に対する酸化綿布の白色度の変化

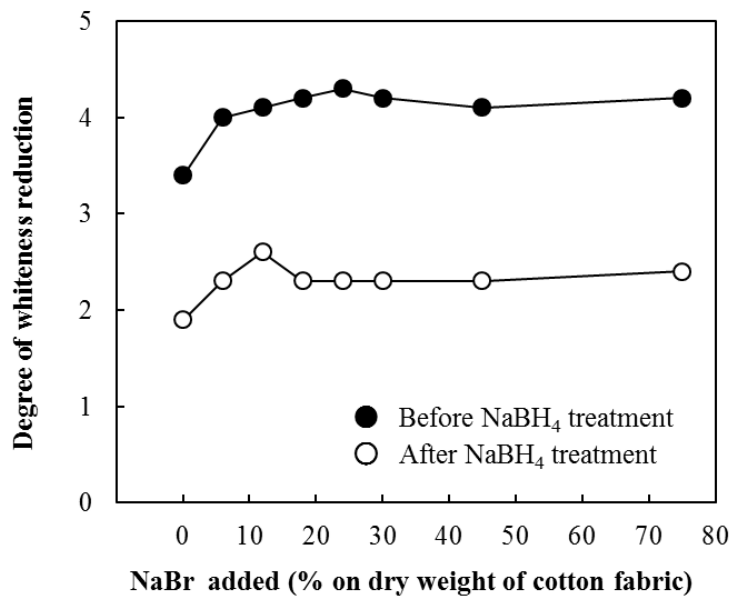


図 2.4. NaBr の添加量に対する酸化綿布および酸化-還元綿布の加熱処理による白色度低下<sup>8)</sup>

## 2.4 結論

TEMPO 触媒反応の原理から衣料用の染色方法で適用できる方法を検討し、反応初期の短時間に C6-アルデヒド基あるいは C6-カルボキシル基を生成させ、残存する C6-アルデヒド基を  $\text{NaClO}_2$  により追酸化することにより、TEMPO 酸化綿布を作製した。

本実験で作製されたTEMPO酸化綿布に導入されたカルボキシル基量は、TEMPOの添加量が最大5倍量になっているにもかかわらず、生成するカルボキシル基に差が無かった。原因として、綿布のC6位に対して、系内で生成したオキソアンモニウム塩の結合部位が低濃度でも飽和になっており、TEMPO濃度を上げてカルボキシル基が生成していなかったのではないかと推察される。また、綿繊維（糸）の構造によるセルロースのC6位へのTEMPOの結合が十分行われなかったことも考えられる。一方、重合度はTEMPO触媒の添加量が少ない程重合度低下が見られた。これは、TEMPOの添加量が少ない場合には、還元型TEMPO分子の酸化に関与しない遊離の $\text{NaClO}$ が反応系内に常時存在し、その $\text{NaClO}$ によって綿繊維分子が酸化分解—低分子化するためと考えられる。

助触媒である  $\text{NaBr}$  の添加量には、既報で報告されているようにカルボキシル基を最大とする最適値が綿布にも存在した。また  $\text{NaBr}$  の添加量がゼロであっても一定量のカルボキシル基の導入が確認されたことから、軽微な化学改質においては  $\text{NaBr}$  が不要もしくは低減できる可能性がある。

綿布の白色度であるが、加熱処理により顕著な白色度低下が確認された。 $\text{NaBH}_4$  による還元処理により、白色度低下が抑えられたことから、ごく微量ではあるが TEMPO 触媒酸化反応により綿セルロースの C6 位以外の C2 位、C3 位を酸化しケトン基が生成している可能性がある。さらに、 $\text{NaBH}_4$  による還元処理を行っても、白色度低下がゼロにならなかった。本試験で重要なことは、 $\text{NaBr}$  添加量がゼロの時に最も白色度低下が少なかった点である。綿布に導入されるカルボキシル基量を考慮しなければならないが、綿布に TEMPO 触媒酸化を行う場合には、 $\text{NaBr}$  を添加しない方が白色度低下を抑えることができる。

## 2.5 参考文献

- 1) A.E.de Nooy,A.C.Besemer,H.Bekkum,*Carbohydr Res.*,**269**,89 (1995)
- 2) A.Isogai,Y.Kato,*Cellulose*,**5**,153 (1998)
- 3) T.Saito,A.Isogai,*Biomacromolecules*,**5**,1983 (2004)
- 4) A.Isogai,N.Mutoh,F.Onabe,M.Usuda,*Sen'i Gakkaishi*,**45**,299 (1989)
- 5) R.Shinoda,T.Saito,Y.Okita,A.Isogai,*Biomacromolecules*,**13**,842 (2012)
- 6) I.Shibata,A.Isogai,*Cellulose*,**10**(2),151-158 (2003)
- 7) Z.Zhou,A-S.Jaaskelainen,T.Vuorinen,*Journal of Pulp&Paper Science*,**34**,212-218 (2008)
- 8) Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai,*Sen'i Gakkaishi*,**69**,11,222-228 (2013)

## 第 3 章

### 弱アルカリ性条件での綿布の TEMPO 酸化 助触媒の影響

### 3.1 研究の背景

前章では、綿布の TEMPO 触媒反応でカルボキシル基の目標値 0.30mmol/g の導入は確認できたが、①重合度低下②加熱処理による白色度低下の課題が得られた。そこで、それぞれの課題に対し、対策を検討した。

#### ①重合度低下

TEMPO 酸化反応中に生成する中間体の C6-アルデヒド基に起因する  $\beta$  脱離反応によりセルロース鎖の切断の可能性が考えられる。これは、現状の反応条件では避けられない副反応になる。また、2 章の実験結果から TEMPO の添加量が少ないほど重合度が低下した。すなわち、TEMPO の量に対して、NaClO の量が多いと重合度低下が起こるので、NaClO による酸化的な重合度低下も考えられる。この課題は、TEMPO の添加量の最適化によって、ある程度制御可能である。

#### ②加熱処理による白色度低下

この課題には衣料で行われている染色理論・染色技術から検討する。TEMPO 触媒酸化では、カチオン性のオキソアンモニウム塩がセルロースの C6 位に結合-分離することで、C6-アルデヒド基、C6-カルボキシル基を生成する。一方、綿繊維表面は、元々存在する微量のカルボキシル基により、水中でアニオン性に帯電している。この綿のアニオン性基はカチオン性の物質を静電的に吸着しやすいことから、TEMPO 酸化反応でも、このオキソアンモニウム塩が繊維の表面のみに吸着し、酸化する可能性がある。

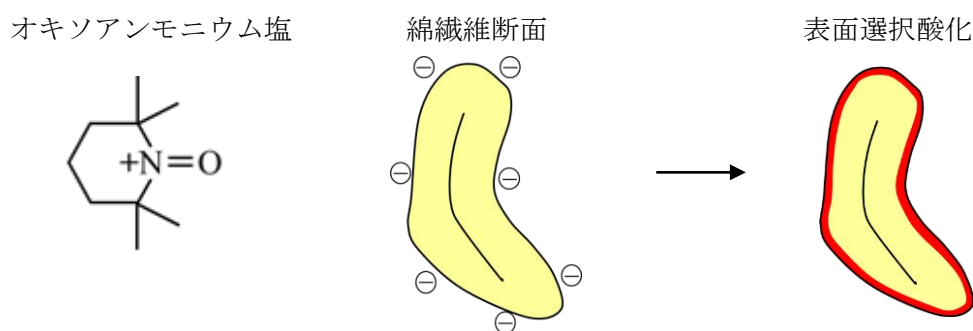


図 3.1. TEMPO 触媒による綿繊維表面選択酸化の模式図

このような不均一反応が起こることにより、綿繊維表面で  $\text{NaBH}_4$  でも還元できないケトンが生成した可能性がある。

そこで、この課題に対し衣料材料の染色における染料の挙動<sup>1)</sup>として考え、綿繊維に対する染料の拡散方法を検討した。セルロース繊維の水との接触表面は負に帯電しており<sup>2)</sup>、アニオン性の染料に対しては静電的な反発力が働き、カチオン性物質は選択吸着する。そこに中性塩を加えると、セルロース表面の負の電荷が過剰のナトリウムイオンにより打ち消され、負電荷の染料でもセルロースに吸着しやすくなり、カチオン性の物質は選択吸着しにくくなる。衣料の染色において、反応染料を用いた綿繊維の染色に添加される中性塩の濃度依存性が高いことから<sup>3)</sup>、無塩染色の研究が現在も行われている。新たな反応性カチオン染料を用いた研究<sup>4),5)</sup>や、セルロースを前処理することにより、アニオン性染料の吸尽率を高める方法が提案されている<sup>6)-10)</sup>。また、最近の研究では、クエン酸を用いる方法<sup>11)</sup>、ポリカルボン酸およびエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム等を使用する方法<sup>12),13)</sup>等が提案されている。本研究においては、カチオン性のオキソアンモニウム塩の選択吸着を抑える方法として、中性塩を添加した TEMPO 触媒酸化を検討した。一般的に用いられる中性塩は、NaCl、NaBr、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などがある。NaBr は TEMPO 酸化反応機構で示されているように、系内で NaClO により酸化され、TEMPO 分子を酸化する NaBrO を生成する。すなわち、中性塩として NaBr を用いた場合には、セルロースの表面アニオンの荷電を遮蔽する前に、カチオン性のオキソアンモニウム塩を生成する助触媒として作用してしまう。また、NaCl は NaBr を NaBrO へ酸化した後に、副生成物として生成する。したがって、系内に NaCl を入れることにより、セルロースの表面アニオンの荷電を遮蔽する効果がある程度望めるが、副生成物として生成する NaCl の量を考慮すると、効果は限定的である。そこで、TEMPO 酸化反応機構で示されていない Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>によるセルロースの表面アニオン荷電の遮蔽効果に着目し、綿布の TEMPO 酸化の均一化を検討した。

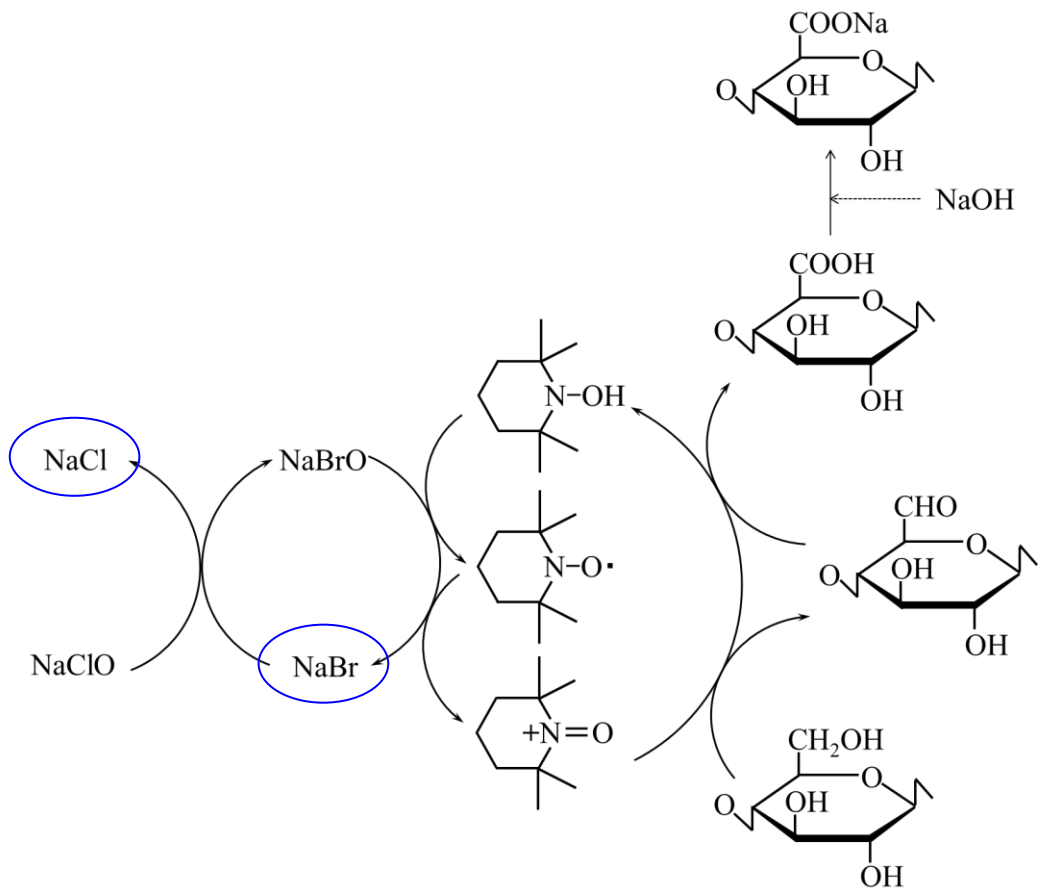


図3.2. TEMPO触媒酸化反応機構

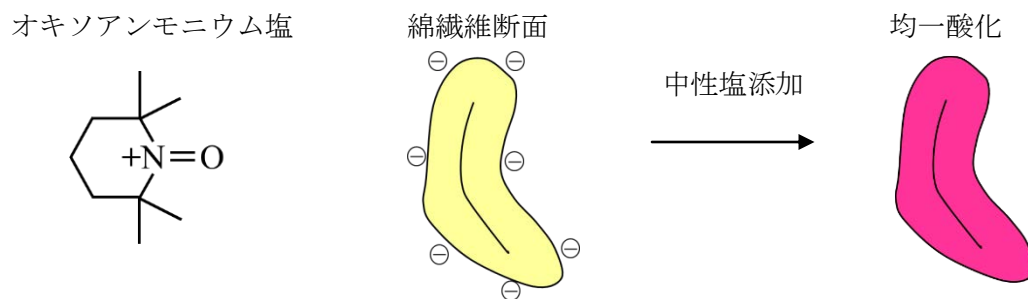


図3.3. 中性塩添加によるTEMPO触媒酸化の模式図



## 3.2 試料及び実験手法

### 3.2.1 試料

綿布として糸番手40/1のニットを使用した。その他は2.2.1で示す方法で処理した。

### 3.2.2 TEMPO 触媒酸化

150gのイオン交換水にTEMPO及び $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を所定量加え溶解させた。それ以外は2.2.2で示す方法で処理した。

### 3.2.3 綿布中のアルデヒド基の追酸化

2.2.3 に示す方法に従って行った。

### 3.2.4 水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理

2.2.4 で示す方法に従って行った。

### 3.2.5 TEMPO 酸化綿布の分析

2.2.5 で示す方法に従って行った。

### 3.2.6 加熱による白色度低下測定

2.2.7 で示す方法に従って行った。

### 3.2.7 繊維断面のカルボキシル基の分布測定

TEMPO 酸化処理布(5g)をイオン交換水(500mL)に浸漬し、1N HCl で pH 3 に調整後、蒸留水で十分洗浄した。TEMPO 酸化処理布に含まれるカルボキシル基の 60 倍量の酢酸鉛(II) 三水和物を蒸留水(500mL)に溶解し、希塩酸処理した TEMPO 酸化綿布(5g)を浸漬して 25°C で 6 時間処理した<sup>14)</sup>。蒸留水で十分洗浄後に乾燥—調湿した。その繊維 1 本をアクリル樹脂で硬化させてカミソリで繊維断面を作製後、金蒸着し、SEM-EDX(日本電子社製 JSM-6390LA)を用いて 15kV で電子顕微鏡観察した。Pb 分布を EDX 分析することにより綿布繊維断面のカルボキシル基の分布を測定した。

### 3.3 結果及び考察

#### 3.3.1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係

TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系で Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係を図 3.4. に示す。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量の増加により、カルボキシル基や増加し、その後カルボキシル基導入量は一定のとなった。衣料における染色で、中性塩の添加による役割は、セルロースのアニオン荷電の遮蔽と塩析による効果がある。塩析での効果は色濃度、染料構造に依存するが、100g/L まで効果があることが報告されている<sup>15)</sup>。しかし、本研究では中性塩の濃度を過剰量添加してもカルボキシル基が増加することはない。したがって、少量の添加により、セルロースのアニオン荷電の遮蔽が行われるが、塩析での効果は少ないと考えられる。また、注目すべき点は TEMPO 酸化反応機構で示されている NaBr を添加しなくてもカルボキシル基が導入できている点である。図 3.2. では、系内で生成した NaBrO により TEMPO がオキソアンモニウム塩に変換され、セルロースの C6 位に結合する反応機構であるが、本試験では、オキソアンモニウム塩が生成していないはずである。その条件で、カルボキシル基が生成されていることから、綿布に対する TEMPO のセルロースの C6 位に対する結合-分離の酸化機構において、関与する TEMPO 触媒は極端に少ないのではないかと考える。

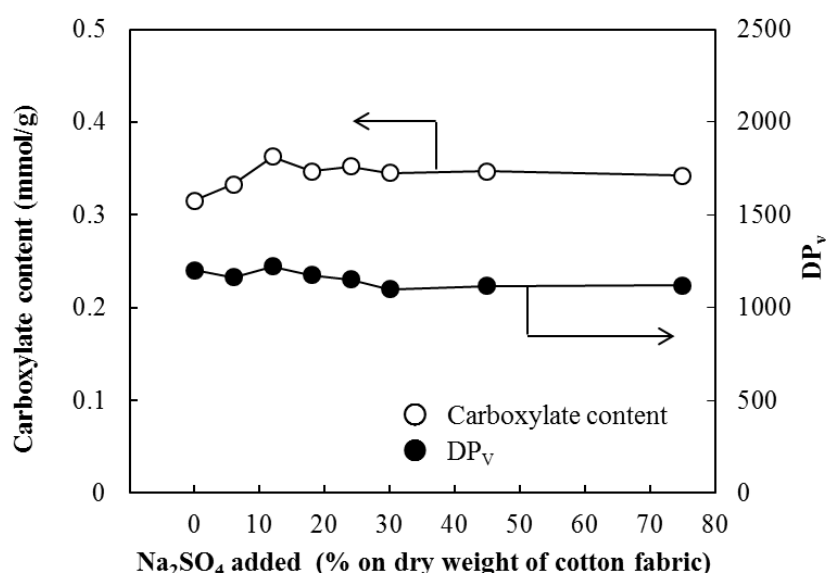


図 3.4. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量に対する酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係

### 3.3.2 加熱処理後の酸化綿布の白色度測定

TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系で作製した綿布加熱処理による白色度低下の結果を図 3.5.に示す。NaBH<sub>4</sub>での還元処理を行うことにより、加熱による白色度低下が大幅に抑えることができる Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加量があることが明らかとなった。しかし、還元処理をしていない綿布に比べ、NaBH<sub>4</sub>での還元処理をした綿布の方が、白色度低下が少ないことから、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いてもケトンが生成している。また NaBr に比べて、加熱処理による白色度低下は大幅に抑えることができるポイントは見出せたが、NaBH<sub>4</sub>での還元処理をした綿布還元綿布でも、白色度低下ゼロにすることができていない。

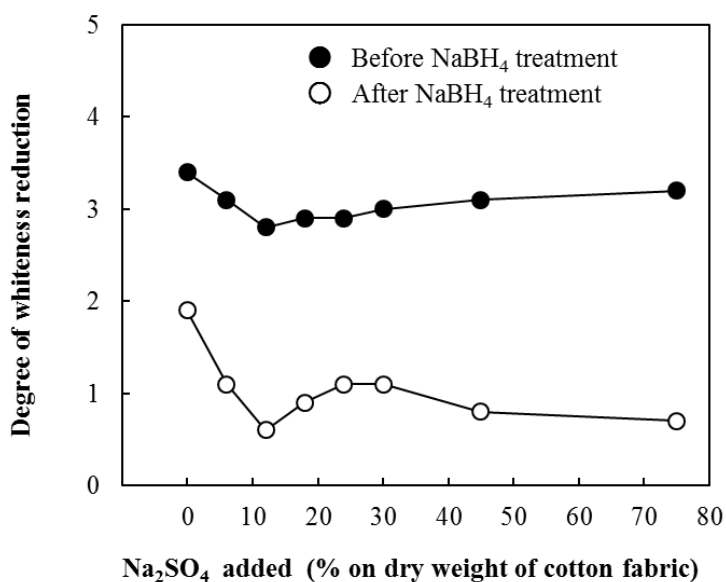


図 3.5. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量に対する酸化綿布および酸化-還元綿布の加熱処理による白色度低下<sup>16)</sup>

また、2章の TEMPO/NaBr/NaClO 系と本実験の TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系との比較を図 3.6.に示す。NaBr に比べ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の方が導入されるカルボキシル基量は少なく、反応効率は低い。導入されるカルボキシル基が 0.30mmol/g から 0.35mmol/g 程度であれば、NaBr の代わりに Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いることで酸化綿布の重合度低下を抑えることができる。

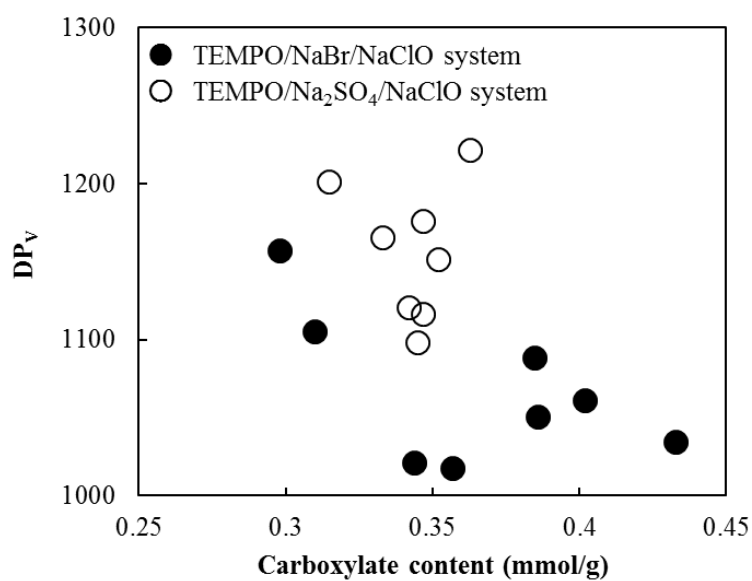


図 3.6. TEMPO/NaBr/NaClO 系と本実験の TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系における酸化綿布のカルボキシル基量と重合度の関係<sup>16)</sup>

### 3.3.3 繊維断面のカルボキシル基の分布測定

3.3.2 において酸化綿布中に微量のケトン基は生成しているが、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系の方が TEMPO/NaBr/NaClO 系と比べ白色度の向上が見られた。そこで白色度の差として導入されているカルボキシル基の分布の要因を検討した。既報で報告されている金属イオンの吸着を利用し、TEMPO 酸化後の繊維中のカルボキシル基の対イオンに Pb を吸着させ、SEM-EDX により繊維断面のカルボキシル基の分布を調べた。図 3.7.が TEMPO/NaBr/NaClO 系での SEM 画像、図 3.8.が TEMPO/NaBr/NaClO 系での Pb 分布、図 3.9.が TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系での SEM 画像、図 3.10.が TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系での Pb 分布である。図 3.8.および図 3.10.において、赤色が多い程 Pb の相対含有量が多い事を示している。TEMPO/NaBr/NaClO 系で酸化した綿繊維のカルボキシル基の分布は繊維断面の周辺に分布しているのに対し、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では繊維断面全体に分布していることが確認された。このことから、TEMPO/NaBr/NaClO 系での反応は酸化型 TEMPO 分子が綿繊維内部に入りにくく、比較的単繊維の表面で酸化反応が起こり、繊維表面のセルロース C6 位の反応がある程度進むと表面の C2 位あるいは C3 位のケトン基への酸化が進むと推察される。TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系においては、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による綿繊維表面のアニオン荷電の遮蔽により単繊維内部での反応が進行することにより、より C6 位の酸化が進行し、TEMPO/NaBr/NaClO 系に比べ C2 位あるいは C3 位の酸化が抑えられていると推察される。すなわち両酸化系では C2 あるいは C3 位のケトン基量があり、同一条件の NaBH<sub>4</sub> 処理では、NaBr 系では還元できないケトン基が繊維表面に存在するのではないかと推察される。

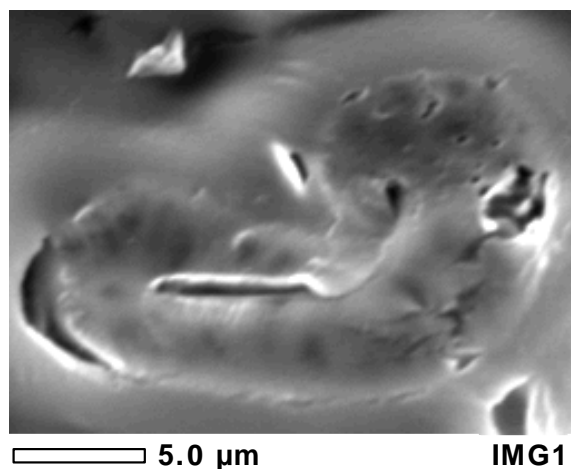


図 3.7. TEMPO/NaBr/NaClO 系で調製した酸化綿布中の繊維断面の SEM 画像<sup>16)</sup>

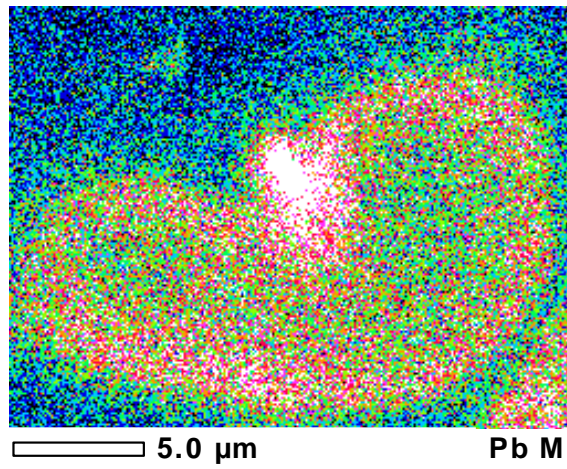


図 3.8. TEMPO/NaBr/NaClO 系で調製した酸化綿布中の繊維断面の Pb 分布 <sup>16)</sup>

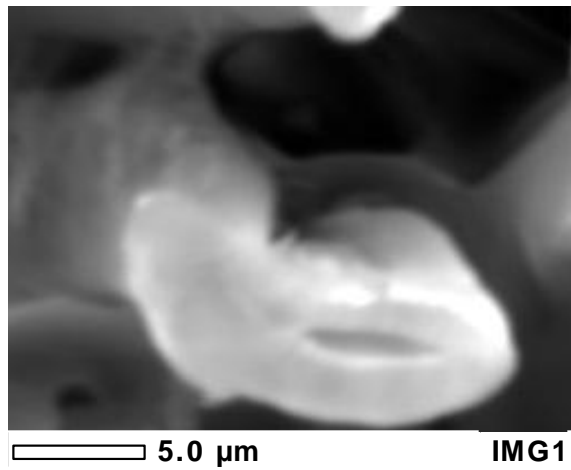


図 3.9. TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系で調製した酸化綿布中の繊維断面の SEM 画像 <sup>16)</sup>

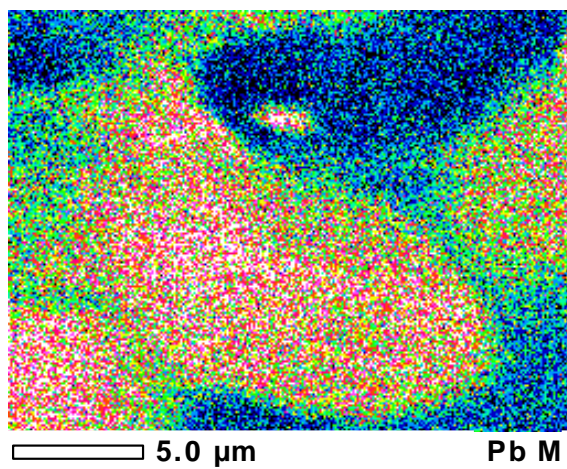


図 3.10. TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系で調製した酸化綿布中の繊維断面の Pb 分布 <sup>16)</sup>

### 3.4 結論

本章では TEMPO 触媒反応の新たなシステムとして TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系を検討した。このシステムにおいて TEMPO/NaBr/NaClO 系での課題であった加熱処理による酸化綿布の白色度の低下を抑制できるシステムであることが確認された。

導入されるカルボキシル基量は TEMPO/NaBr/NaClO 系に比べ低いが、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加量がゼロに比べ生成するカルボキシル基量は増加した。

酸化綿布の加熱後の白色度低下は TEMPO/NaBr/NaClO 系に比べ抑えられたが NaBH<sub>4</sub> による還元処理により白色度低下がさらに抑えられたことから、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系においてもセルロースの C2 位あるいは C3 位のケトン基が微量生成している事が確認された。

加熱処理後の白色度低下の原因として繊維断面に対するカルボキシル基の分布の不均一性であることを確認し、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では綿繊維表面の荷電遮蔽効果によって、より繊維内部にカルボキシル基が分布していることが確認された。一方、TEMPO/NaBr/NaClO 系では繊維表面での反応のため、繊維表面の C6 位の酸化に続いて C2 位あるいは C3 位の酸化が進んでいて同一の NaBH<sub>4</sub> 還元処理では十分にアルコール性水酸基を還元できていないことが示唆された。

### 3.5 参考文献

- 1) 近藤一夫監修、浅見博三、石川延男、卜部澄子、山本晃久共著 染色の科学 建帛社 (1977)
- 2) E.R.Trotman,*Dyeing and Chemical Tecnology of Textile Fibers*,John Wiley and Sons Inc, N.J., USA,218-221 (1984)
- 3) E.Karapinar,D.A.S.Phillips,J.A.Taylor,*Dyes and Pigments*,**75**,2,491-497 (2007)
- 4) V.Kampylyi,E.Maudru,D.A.S.Phillips,A.H.M.Renfrew,*Dyes and Pigments*,**74**,1,181-186 (2007)
- 5) D.Hinks,S.M.Burkinshaw,D.M.Lewis,A.H.M.Renfrew,*AATCC Review*,**1**,5,43-46 (2001)
- 6) S.M.Burkinshaw,M.Mignanelli,P.E.Froehiung,M.J.Bide,*Dyes and Pigments*,**47**,3,259-267 (2000)
- 7) D.M.Lewis,K.A.McIlroy,*Dyes and Pigments*,**27**,1,69-86 (1997)
- 8) P.J.Hauser,A.H.Tabba,*Coloration Tecnology*,**117**,5,282-288 (2001)
- 9) F.Zhang,Y.Chen,H.Lin,H.Wang,B.Zhao,*Carbohydrate Polymer*,**74**,2,250-256 (2008)
- 10) K.Xie,A.Hou,X.Wang,*Carbohydrate Polymer*,**72**,4,646-651 (2008)
- 11) H.Prabu,M.Sundrarajan,*Coloration Tecnology*,**118**,3,113 (2002)
- 12) R.M.El-Shishtawy,Y.A.Youssef,N.S.E.Ahmed,A.A.Mousa,*Dyes and Pigments*,**72**,1, 57-65 (2007)
- 13) N.S.EAhmed,*Dyes and Pigments*,**65**,3, 221-225 (2005)
- 14) T.Saito,A.Isogai,*Carbohydrate Polymer*, **61**,183 (2005)
- 15) G.W.Madaras,G.J.Parish,J.Shore,*Batchwize Dyeing of Woven Cellulosic Fabrics*,Society of Dyers and Colourists,21-23 (1993)
- 16) Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai,*Sen'i Gakkaishi*,**69**,11,222-228 (2013)



## 第 4 章

### ESR 分析による TEMPO 酸化反応機構の解析

## 4.1 研究の背景

3章において TEMPO/NaBr/NaClO 系と TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では綿繊維に導入されたカルボキシル基の分布に違いがあったが、両系ともに綿布にカルボキシル基が一定量生成していたことから、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系の反応機構を解明する必要がある。TEMPO はラジカルであるので、NMR で定量分析はできない。そこで ESR 分析装置を用いて、実際の TEMPO 触媒酸化反応がどのような機構であるかを反応液中の TEMPO 由来のラジカル測定を行うことにより検討した<sup>1)3)</sup>。

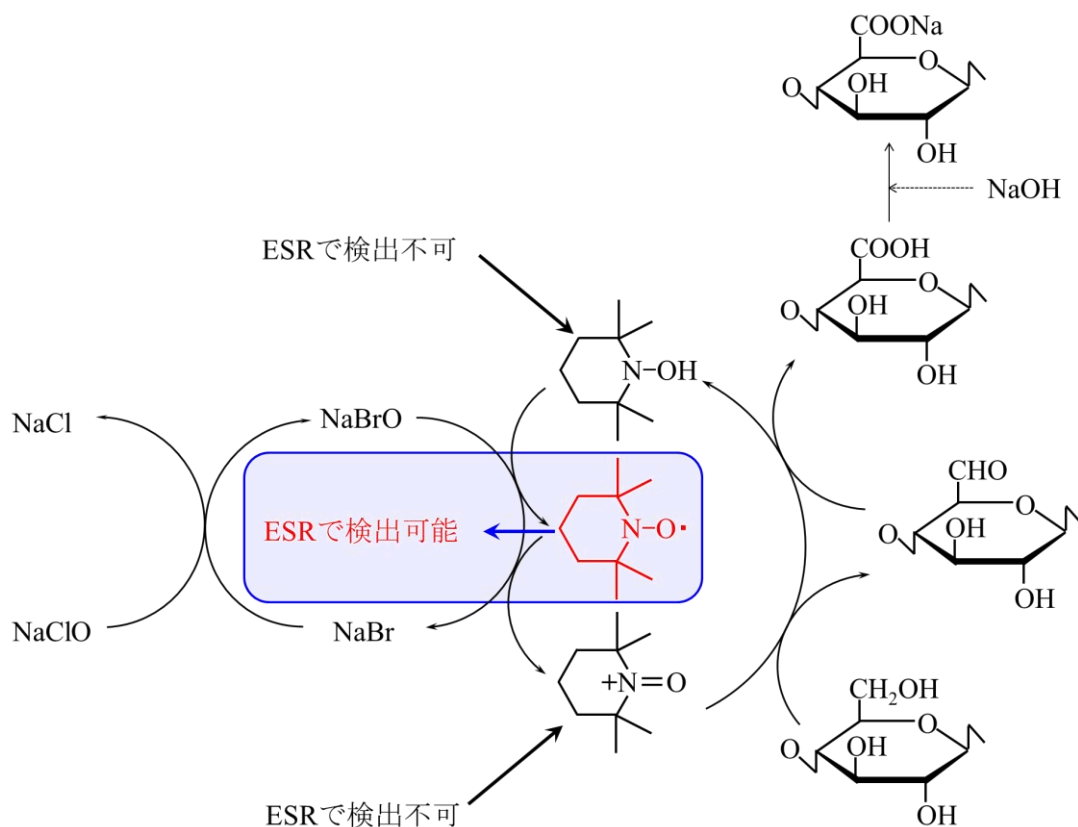


図 4.1. TEMPO 触媒反応機構

## 4.2 実験手法

### 4.2.1 ESR 分析装置の測定条件

ESR分析装置として卓上型ESR装置 (e-scan : Bruker Biospin社製) を使用した。使用の際、測定条件であるマイクロ波の強度、変調磁場、積算回数について検証した。

### 4.2.2 ESR 装置による TEMPO の検量線作成

卓上型 ESR 装置を用いて溶液中のラジカル量を測定した。測定液を 40  $\mu$  L 用目盛付きマイクロピペット (外径 1.37mm, 内径 0.93mm : Drummond Scientific 社製) にセットし、パテ (テルモシール : テルモ社製) でシールした。このマイクロピペットを 5mm の石英試料管にセットして栓をし、ESR 分析装置にセットして 25 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C でラジカル濃度の測定を行った。まず、TEMPO の測定条件の設定として、マイクロ波と変調磁場の条件設定を行った。その後、濃度に対するラジカル強度の検量線を作成し、TEMPO 酸化溶液のラジカル測定を行った。

### 4.2.3 TEMPO-NaClO 系でのラジカル量の測定

150g のイオン交換水に所定量の TEMPO 加え溶解させた。その溶液に攪拌下所定の 5% NaClO 水溶液を添加して、TEMPO 酸化溶液を調製した。一定時間ごとに 4.2.2 の測定手順でラジカル量の測定を行った。ラジカル測定のサンプル採取中は 0.5N NaOH を常時滴下して反応液を pH 10 に維持した。

### 4.2.4 助触媒添加量に対するラジカル量の変動

150g のイオン交換水に TEMPO (0.125g, 0.80mmol) と助触媒を所定量加え溶解させた。その溶液に攪拌下所定の 5% NaClO 水溶液を添加して、TEMPO 酸化溶液を調製した。測定手順は 4.2.3 に示す方法で行った。

### 4.2.5 反応液の pH に対するラジカル量の変動

150g のイオン交換水に TEMPO (0.125g, 0.80mmol) と助触媒 (0.9g) を加え溶解させた。その溶液に攪拌下所定の 5% NaClO 水溶液を添加して、pH を 9、10、11 にそれぞれ合わせて TEMPO 酸化溶液を調製した。測定手順は 4.2.3 に示す方法で行った。

#### **4.2.6 綿布存在下での TEMPO-NaClO 系によるラジカル量の測定**

4.2.3 で調製した溶液に 2.2.1 で示す綿布を 5g 浸漬し、4.2.3 の手順に従ってラジカル量を測定した。

#### **4.2.7 綿布存在下での助触媒添加量に対するラジカル量の変動**

4.2.4 で調製した溶液に 2.2.1 で示す綿布を 5g 浸漬し、4.2.3 の手順に従ってラジカル量を測定した。

#### **4.2.8 綿布存在下での反応液の pH に対するラジカル量の変動**

4.2.5 で調製した溶液に 2.2.1 で示す綿布を 5g 浸漬し、4.2.3 の手順に従ってラジカル量を測定した。

### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 TEMPO ラジカル測定における本装置の特徴

TEMPO は、室温、空气中で純粋な結晶として長期間保存することができる超安定ラジカルであることが知られている。既報<sup>4)</sup>によれば、TEMPO を含む非共役系 N-オキシドは、立体障害、 $\alpha$ -水素を有しないことおよび N-O 間の共役(図 4.2.)などが重なり合って安定化しているのではないかと報告している。

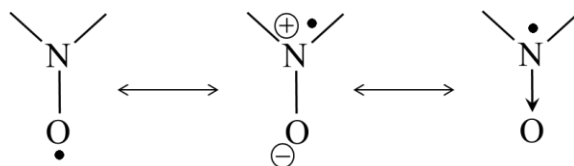


図 4.2. N-オキシドにおける N-O 間の共役

図 4.3.に TEMPO 触媒の有機ラジカルピークを示す。TEMPO 触媒ラジカルは<sup>14</sup>N の核スピン  $I = 1$  であるので -1、0、1 の 3 本のピークが検出される。測定の際の内部標準として Mn を使用した。

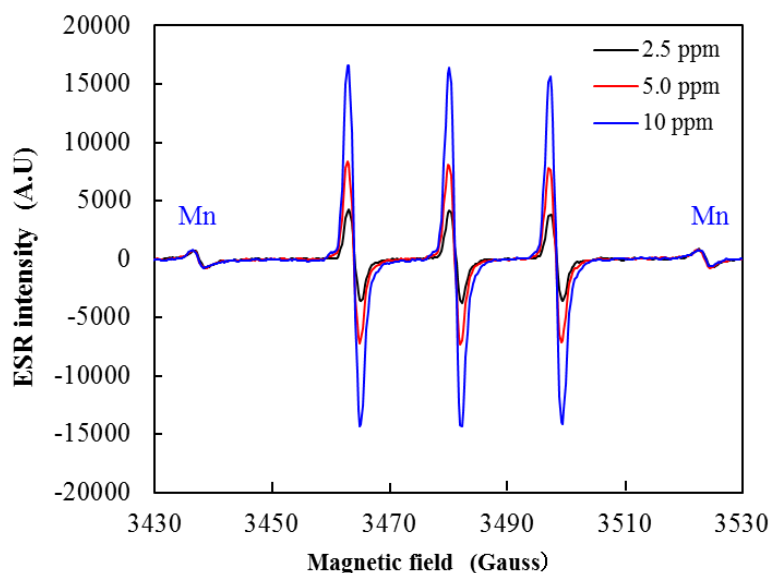


図 4.3. 異なった TEMPO 濃度水溶液の ESR シグナルパターン<sup>11)</sup>

まず、ラジカルピークの S/N 比に影響を与える因子について検証を行った。本装置では、マイクロ波の強度、変調磁場が S/N 比に影響する。そこで TEMPO を蒸留水で 100ppm に溶解し、その溶液でマイクロ波の強度、変調磁場の影響を確認した。

図 4.4. に TEMPO100ppm 水溶液でのマイクロ波の強度と ESR 強度の関係を示す。TEMPO ラジカルにおいてはマイクロ波強度が 11.6mW の範囲で強度の飽和現象は起こらない。

図 4.5. には TEMPO 100ppm 水溶液の変調強度と ESR 強度の関係を示す。変調磁場においては 3.01 以上で強度の飽和現象が起こった。従って、測定においては変調磁場が 3.01 以下の条件で行う必要がある。

図 4.6. には TEMPO 100ppm 水溶液での積算回数と ESR 強度の関係を示す。積算回数を増やすことによりと検出強度が上がった。微量分析の際には積算回数を増やすのが効果的である。

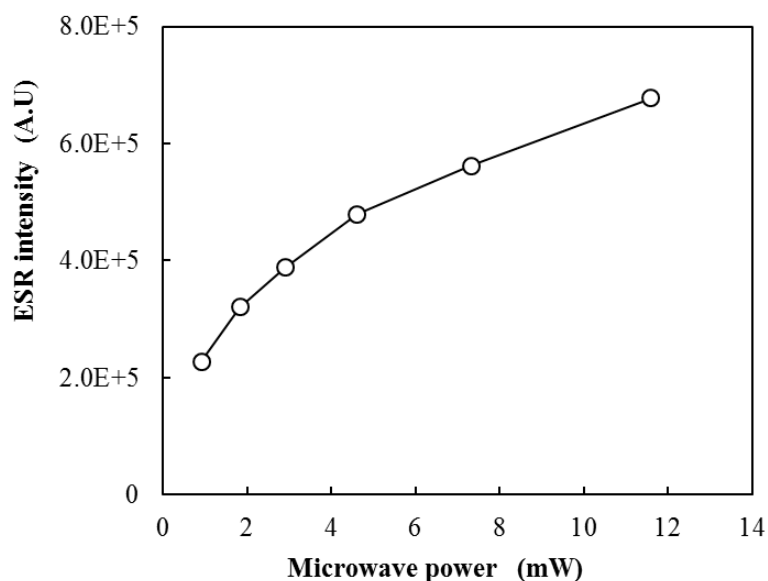


図 4.4. TEMPO 100ppm 水溶液でのマイクロ波の強度と ESR 強度の関係

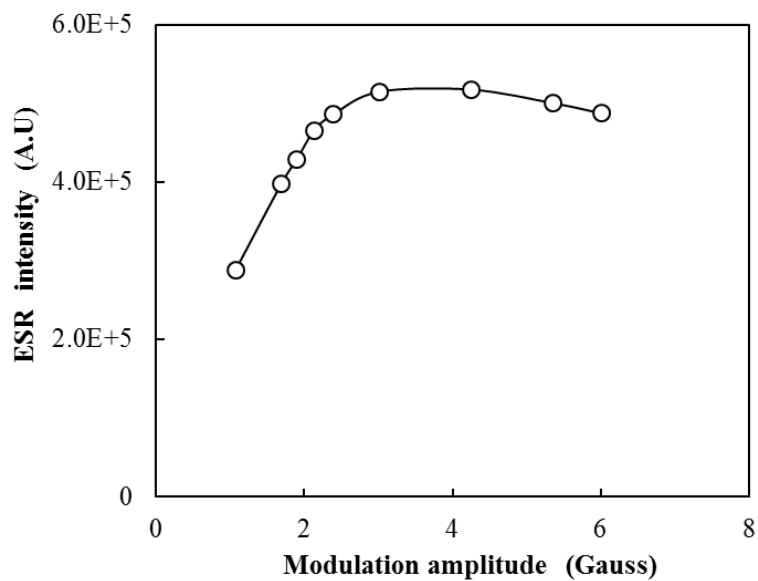


図 4.5. TEMPO 100ppm 水溶液での変調磁場強度と ESR 強度の関係

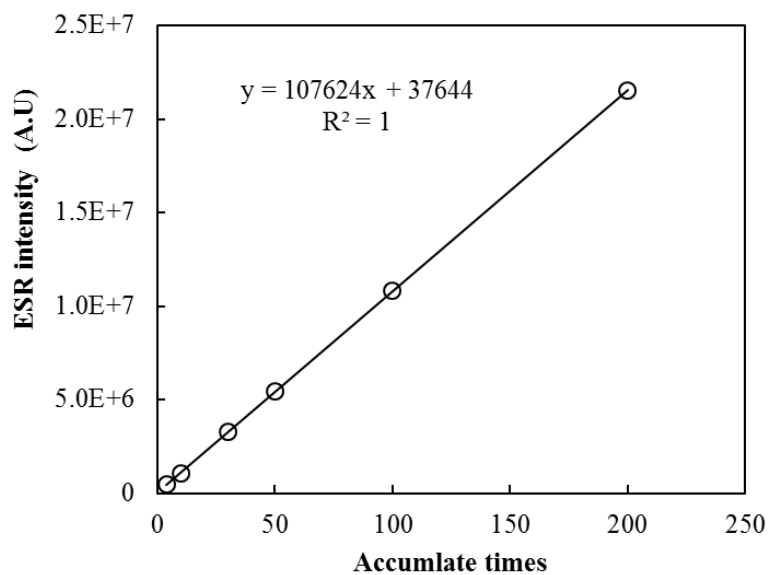


図 4.6. TEMPO 100ppm 水溶液での積算回数と ESR 強度の関係

### 4.3.2 TEMPO の ESR 測定条件の設定及び検量線作成

TEMPO の各条件設定を行い、得られた最適条件で TEMPO 定量用の検量線を作成し、以下の実験でラジカル量を測定した。

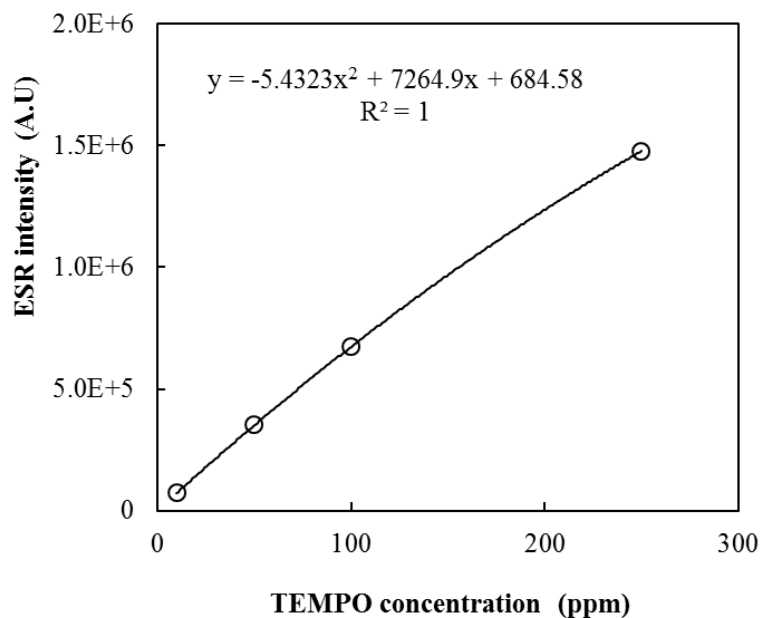


図 4.7. TEMPO 10ppm から 250ppm 水溶液の検量線

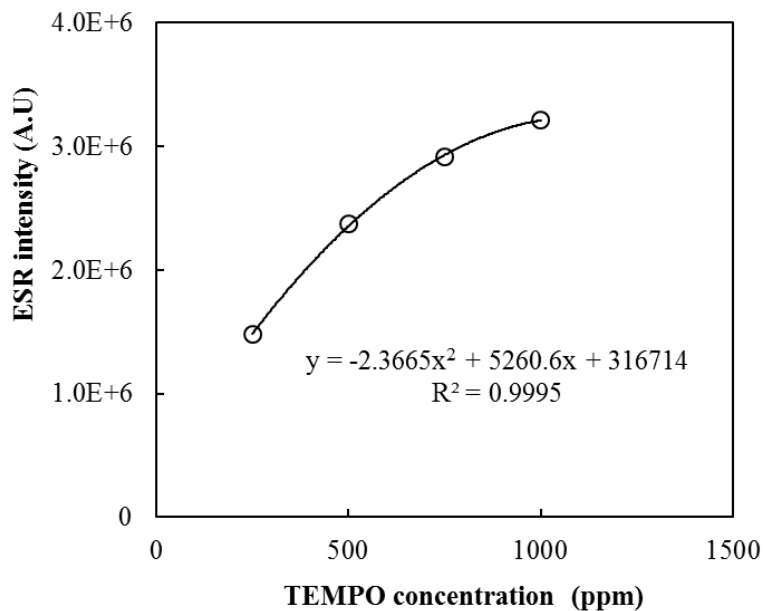


図 4.8. TEMPO 250ppm から 1000ppm 水溶液の検量線



### 4.3.3 TEMPO-NaClO 系でのラジカル量の測定

150g のイオン交換水に TEMPO を 0.125g(0.80mmol, 833ppm)、0.075g(0.48 mmol, 500ppm)、0.025g(0.16 mmol, 166ppm)溶解させ、そこに 5%NaClO 溶液を 2.4g(1.61mmol, 120ppm)加え、経過時間毎に溶液のラジカルの強度を測定した。測定した結果を図 4.9.に示す。この結果から TEMPO 由来のラジカルシグナルの強度は NaClO 添加により 30 分で 10%程度の低下がみられるが、助触媒が添加されていない系においては NaClO の添加だけでは TEMPO 由来のラジカルシグナルの強度は大きく変化しない。これらの結果から、TEMPO は、NaClO のみの共存下ではセルロースの C6 位の水酸基を酸化してカルボキシル基に変換可能な「カチオン性のオキソアンモニウム塩型構造」にはほとんど変化しないことが明らかになった。

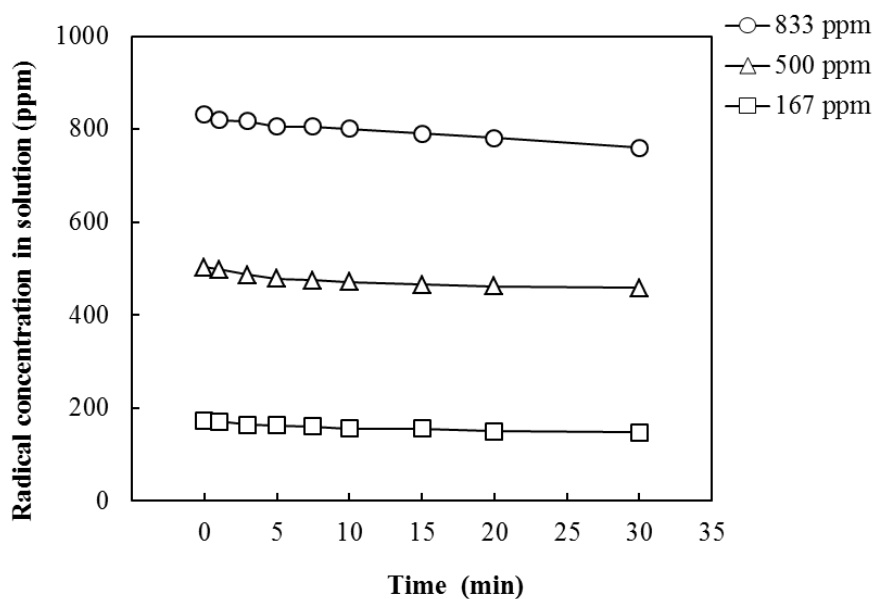


図 4.9. TEMPO の添加に対する TEMPO-NaClO 系での経時によるラジカル量変化

#### 4.3.4 助触媒の添加量に対するラジカル量の変動

助触媒の添加量の影響について検討した。TEMPO 系については助触媒として NaBr、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の 2 種類の中性塩による影響を評価した。150g のイオン交換水に TEMPO を 0.125g (0.80mmol, 833ppm)溶解させ、さらに助触媒を所定量溶解させて、そこに 5%NaClO 溶液を 2.4g(1.61 mmol, 120ppm)加え、経過時間毎に溶液のラジカルシグナルの強度を測定した。測定した結果を図 4.10.および図 4.11.に示す。

TEMPO の場合、NaBr 添加の場合では 6g/L 以上で存在するラジカル量は検出限界以下にまでほぼ 100%消失した(図 4.10.参照)。これは従来から提案されている通り<sup>5)~10)</sup>、NaBr の共存下で NaClO から NaBrO が反応系内で生成し、NaBrO によって TEMPO がカチオン性で、セルロースの C6 位の水酸基を酸化可能なオキソアンモニウム塩型構造に極めて迅速に変化したためである。一方、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ではラジカル量の低下の程度は著しく抑えられた(図 4.11.参照)。30 分反応後でも元の TEMPO の濃度の 14~17%程度しか低下しておらず、本系では TEMPO が安定であり、セルロースの C6 位の水酸基を酸化可能なオキソアンモニウム塩型構造に変化しているとしても僅かな量であることが示された。しかし、図 4.9. の TEMPO-NaClO 系の場合よりも、図 4.11.の TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系の方が経時によるラジカル濃度の低下が大きいことから、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 共存下でラジカル濃度が低下した分については、酸化型 TEMPO 分子の構造に変化した可能性が高い。

図 4.10.および図 4.11.のラジカル量低下分が定量的に酸化型 TEMPO 分子に変化していたとすれば、TEMPO/NaBr/NaClO 系と TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では、TEMPO 酸化綿布中のカルボキシル基量に大きな差が出るはずである。しかし、図 3.4.の結果から、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系の綿布の酸化反応においては、TEMPO/NaBr/NaClO 系に代替可能な効率的な酸化反応系であることが明らかになっており、図 4.10.および図 4.11.の結果はこれらの結果を合理的に説明することはできない。したがって、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系での綿布の酸化によるカルボキシル基生成機構は、従来の NaBrO を中間体とする触媒酸化機構とは異なっている可能性がある。

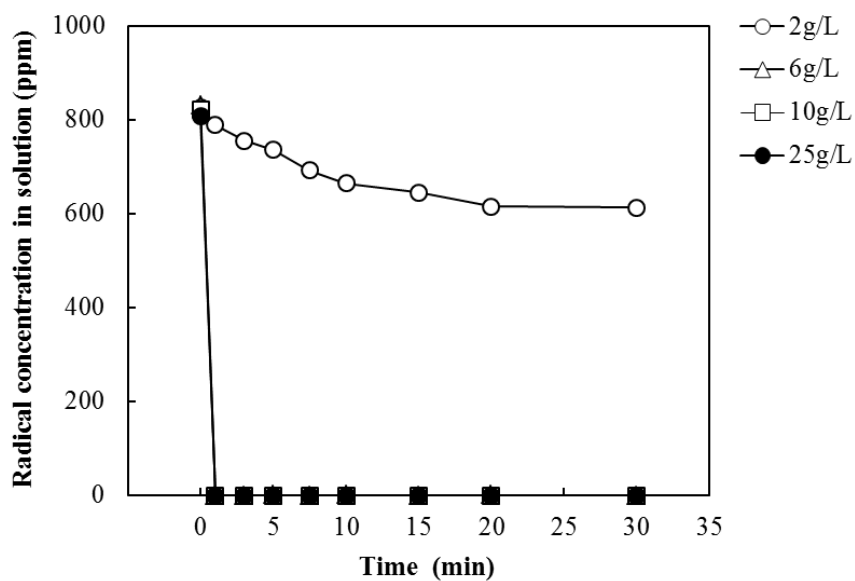


図 4.10. TEMPO 量 833ppm における異なった NaBr 添加量での経時によるラジカル量の変化<sup>11)</sup>

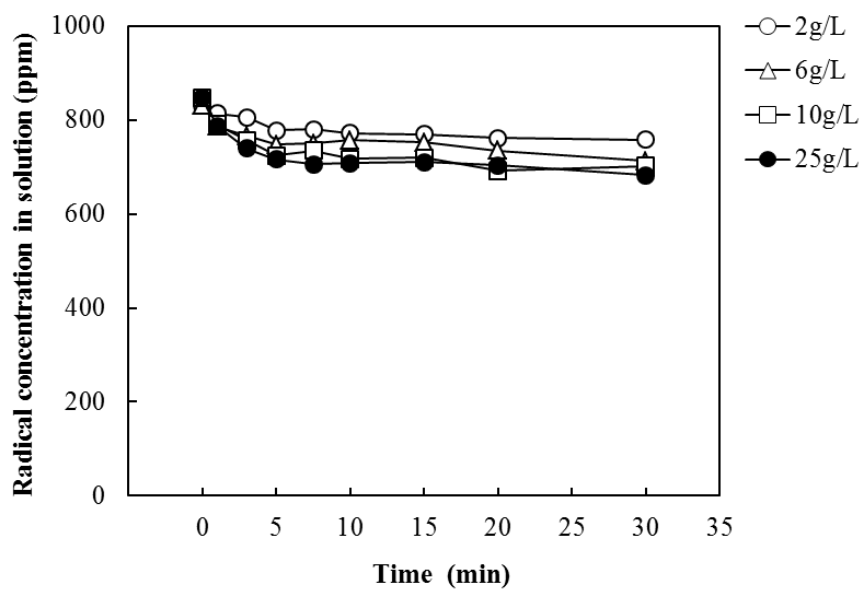


図 4.11. TEMPO 量 833ppm における異なった Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加量での経時によるラジカル量の変化

#### 4.3.5 反応液の pH に対するラジカル量の変動

4.3.4 のモデル実験でラジカルの極端な低下のあった TEMPO/NaBr/NaClO 系について、反応液の pH の影響を検討した。150g のイオン交換水に TEMPO を 0.125g(0.80mmol, 833ppm)溶解させ、さらに NaBr 0.9g(8.7mmol, 6g/L)を溶解させて、5%NaClO 溶液を 2.4g(1.61mmol, 120ppm)加え、経過時間ごとに溶液のラジカルシグナル強度を測定した。測定した結果を図 4.12.に示す。pH 9 と 10 では、NaBr の添加と同時に TEMPO は消失し、おそらく酸化型のオキソニウム塩構造に迅速に変化したと推察される。一方、pH 11 ではラジカル量は経時によって低下するものの 30 分後でも消失までには至らなかった。消失した TEMPO 成分が、セルロースの C6 位を酸化してカルボキシル基に変換可能なオキソアンモニウム塩に構造変化していると仮定すれば、反応 pH は 9~10 が適切であり、pH 11 では酸化効率が低いことを示している。

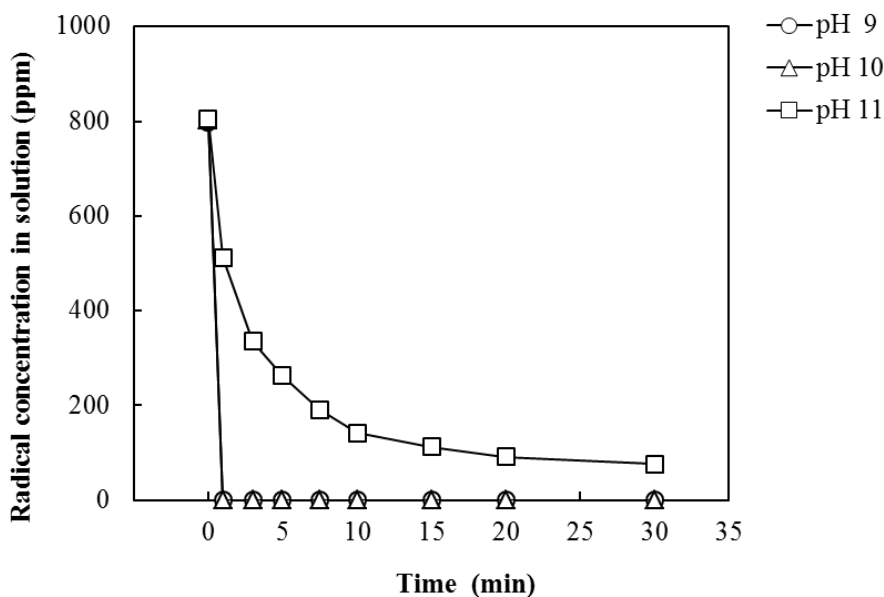


図 4.12. TEMPO/NaBr/NaClO 系での pH によるラジカル量の経時変化<sup>11)</sup>

#### 4.3.6 綿布存在下での TEMPO-NaClO 系のラジカル量の変動

4.3.3 の条件で反応溶液に綿布を入れた場合の反応溶液のラジカル量の変動を測定した。150g のイオン交換水に TEMPO を溶解させ、そこに綿布を浸漬させた。溶液を攪拌し、5%NaClO 溶液を加え、それぞれの pH に調製した。pH 調製には 0.5N NaOH 溶液あるいは 0.5N HCl 溶液を用いた。経過時間ごとに溶液のラジカルの強度を測定した。測定した結果を図 4.13.に示す。TEMPO のどの濃度においても溶液のみの綿布が存在しない条件でのラジカル量と変わらなかった。しかし、図 3.4.からこの場合においても綿布にカルボキシル基は導入されている。すなわち、TEMPO と NaClO のみで綿布の酸化が可能であり、NaBrO により生成したオキソアンモニウム塩はセルロースの C6 位への吸着の促進という点で効果が高いと推察される。

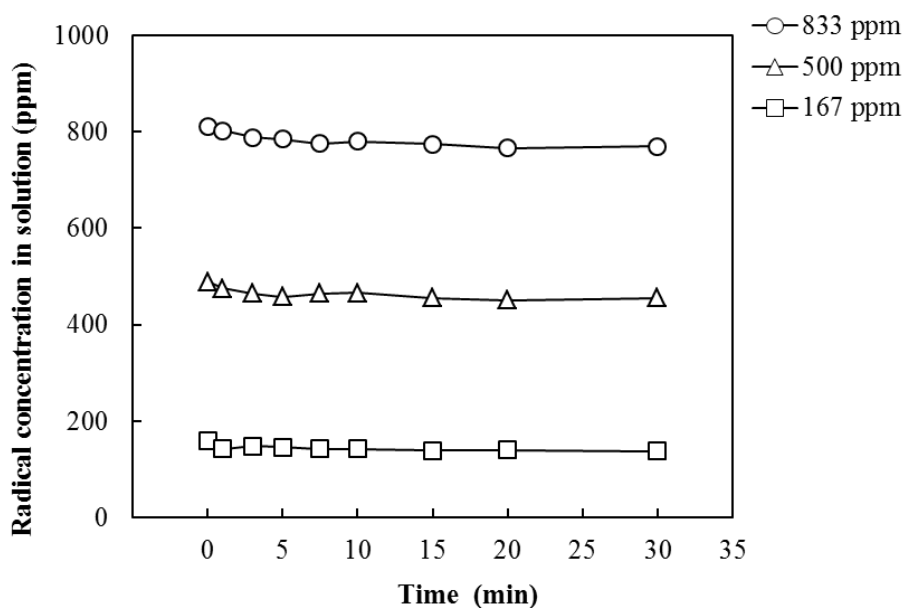


図 4.13. 綿布存在下で TEMPO-NaClO 系で TEMPO の添加量に対するラジカル量の経時変化

#### 4.3.7 綿布存在下での助触媒濃度に対するラジカル量の変動

4.3.4 で行った助触媒の影響を検討するラジカル量分析では TEMPO 溶液に NaBr を添加時にラジカルシグナルが消失することが確認された。そこで NaBr と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> について添加量を変えた水溶液に綿布を加えた場合のラジカル量の測定を行った。測定した結果を図 4.14. と図 4.15. に示す。TEMPO/NaBr/NaClO 系では反応初期にラジカル量はゼロになり、TEMPO が全て酸化型のオキソアンモニウム塩に変化したことを示している。しかし、反応時間 5 分後から液中ラジカル量が増加し始め、約 15 分で NaClO 添加前のラジカル量の約 90% にまで増加した。これらのラジカル量の経時変化挙動には NaBr 添加量の差異は影響しない。これらの結果から、反応系内で生成した NaBrO によりオキソアンモニウム塩型になった酸化型 TEMPO 分子が綿布中の C6 位の 1 級水酸基の酸化に関与し、反応の終点付近では 90% 以上の TEMPO 分子が元のラジカル構造に戻っていることを示している。

一方、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では、30 分間の処理過程でラジカル量の変化はほとんどなく、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量による差異もなかった。しかし、第 3 章の図 3.4. に示すように、本系での酸化により、十分な量のカルボキシル基が綿布に導入され、白色度低下の制御という観点からは TEMPO/NaBr/NaClO 系よりも優れていた。したがって、本系による綿布の酸化によるカルボキシル基の生成では、酸化型 TEMPO であるオキソアンモニウム塩型構造を経ない、別の酸化機構が存在している可能性が高い。

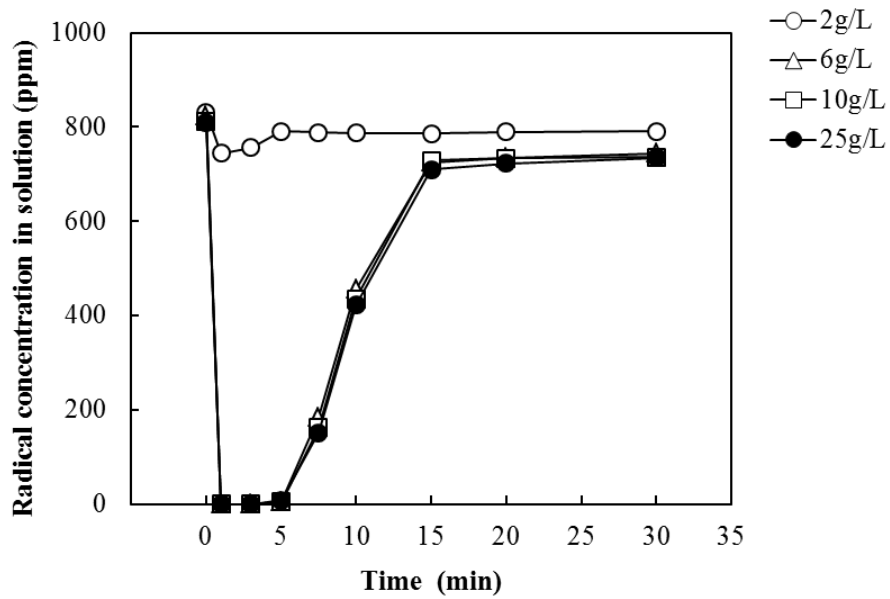


図 4.14. 綿布存在下で TEMPO/NaBr/NaClO 系での NaBr の添加量の差がラジカル量変化に与える影響<sup>11)</sup>

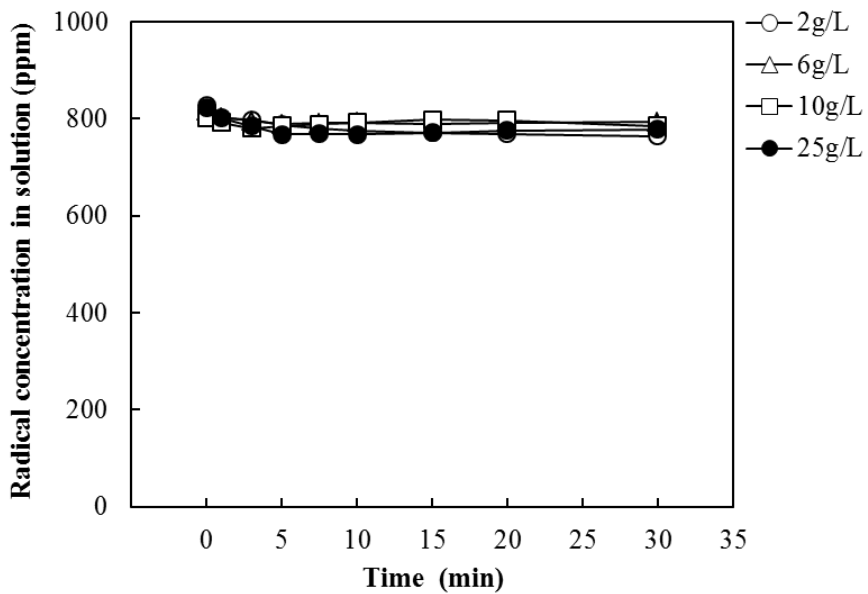


図 4.15. 綿布存在下で TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系での Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加量の差がラジカル量変化に与える影響<sup>11)</sup>

#### 4.3.8 綿布存在下での反応液の pH に対するラジカル量の変動

4.3.5 で行った pH によるラジカル量測定試験では NaBr の添加時にラジカルシグナルが消失することが確認された。そこで NaBr 系について綿布を添加した場合の pH によるラジカル量の変動について検討した。測定した結果を図 4.16.に示す。pH 9 において反応時間 30 分でも NaClO 添加時のラジカル量に戻ることはなかった。また、pH 11 では NaClO 添加時のラジカル量は低下するものの pH 10 より早くラジカル量が増加した。pH 9 では 20~30 分にラジカルシグナルが検出されていることから、TEMPO 触媒酸化反応では多くのオキシソニウム型分子を生成させても酸化反応は円滑に進行しないと考えられる。

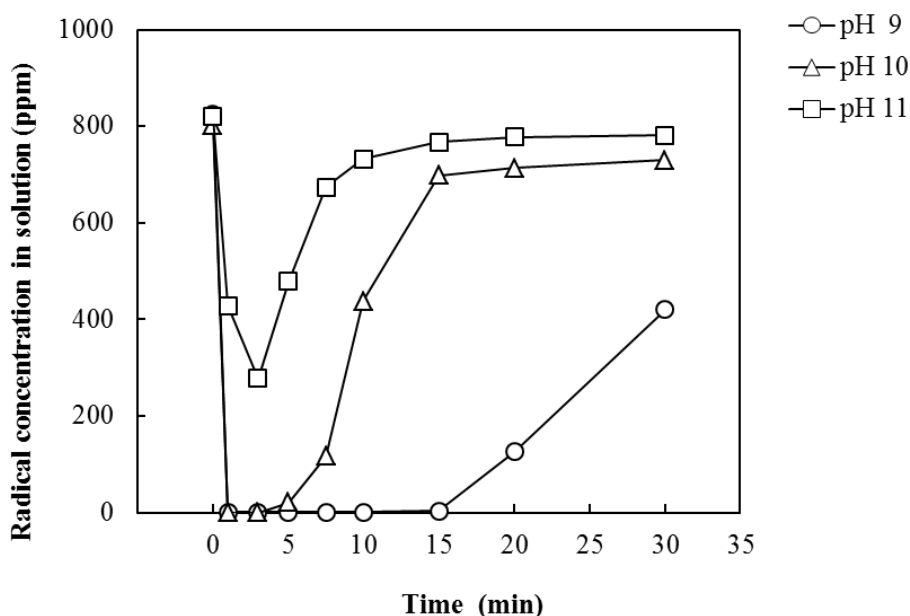


図 4.16. 綿布存在下で TEMPO/NaBr/NaClO 系での pH によるラジカル量の経時変化

更に TEMPO について添加量の差がラジカル量の変化に影響するかどうかを検討した。図 4.17.および図 4.18.にそれらの結果を示す。TEMPO の添加量が低下すると、助触媒である NaBr と酸化剤である NaClO に対する TEMPO の添加量比が変わるが、pH 10 においては TEMPO の添加量に対して同様の結果が得られた。



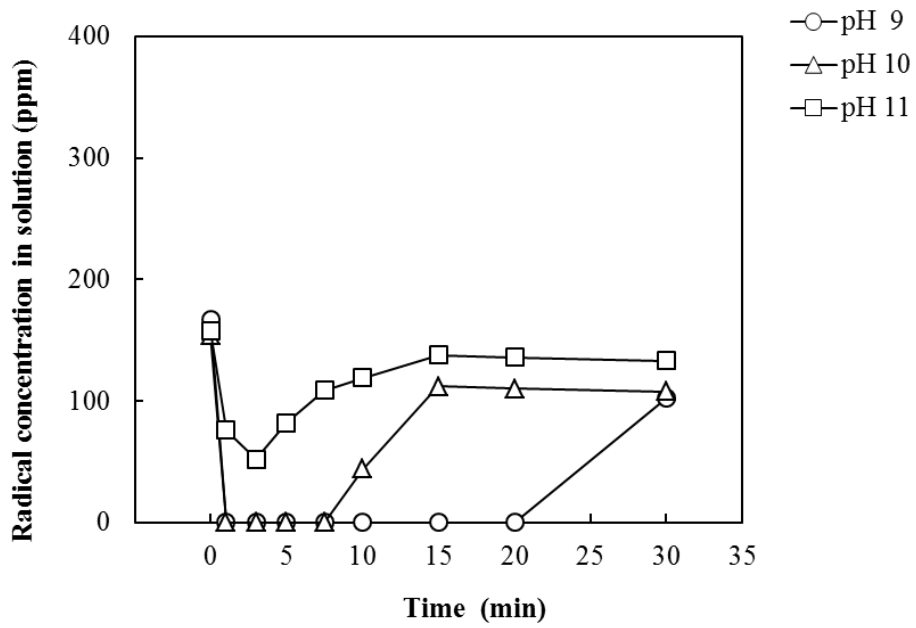


図 4.17. 綿布存在下で 167ppm の TEMPO/NaBr/NaClO 系での pH によるラジカル量の経時変化

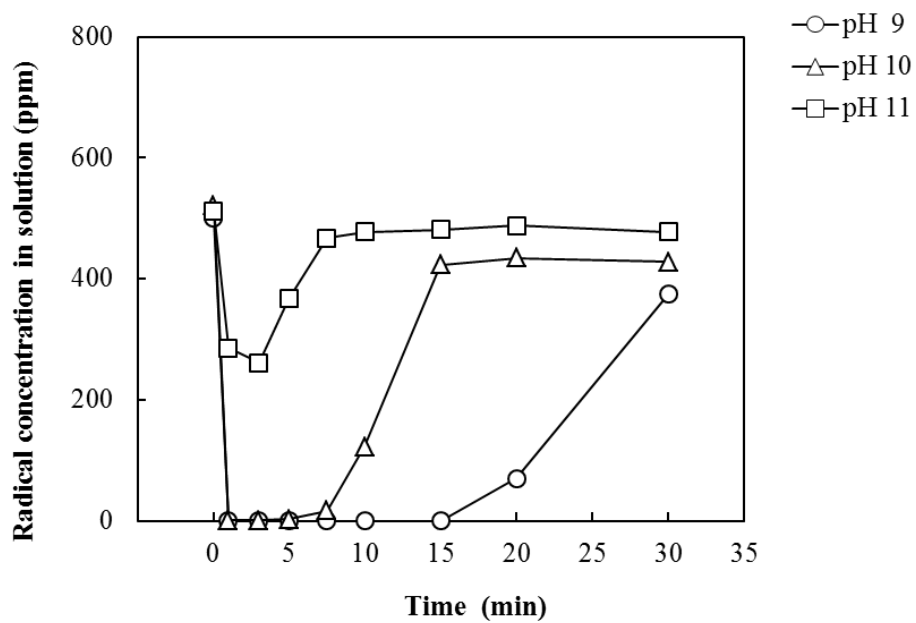


図 4.18. 綿布存在下で 500ppm の TEMPO/NaBr/NaClO 系での pH によるラジカル量の経時変化

#### 4.4 結論

3 章において新たなシステムである TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系は従来のシステムである TEMPO/NaBr/NaClO 系に比べ繊維断面のカルボキシル基の分布にわずかではあるが差が検出された。そこで、TEMPO 触媒酸化反応による綿布へのカルボキシル基生成の機構を解明するため、ESR を用いて各種溶液中のラジカル量を測定した。TEMPO/NaBr/NaClO 系では、従来提案されていた反応機構である「系内での NaBrO の生成と、それによる酸化型 TEMPO の効率的な生成によるセルロースの C6 位のカルボキシル基への変換」を支持する結果が得られた。また、綿布存在下での TEMPO/NaBr/NaClO 酸化では、反応直後には TEMPO が消失し、セルロースの C6 位の酸化の進行とともに液中ラジカル濃度が増加し、反応時間の終点に近い約 15 分後には反応前と同等のラジカル濃度となった。これらの結果から、反応液中のラジカル濃度の経時変化を測定することで、TEMPO 触媒酸化反応の進行をモニターできることが明らかになった。一方、綿布の新たな酸化反応系である TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では、反応液中のラジカルが消失することがなかったことから、綿布の酸化ーカルボキシル基の効率的な導入が従来系とは異なった反応機構で進むことが示唆された。また、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>には NaBr のような TEMPO をオキソアンモニウム塩に変換する役割がない事が分かった。

#### 4.5 参考文献

- 1) 河野雅弘(著) 電子スピン共鳴法 オーム社 (2003)
- 2) 山内淳(著) 磁気共鳴-ESR サイエンス社 (2006)
- 3) 日本化学会編 第五版 実験化学講座 8 NMR・ESR 丸善株式会社 (2006)
- 4) 村上圭介, *有機合成化学*, **29**, 4 (1971)
- 5) A.E.de Nooy, A.C.Besemer, H.Bekkum, *Carbohydr. Res.*, **269**, 89 (1995)
- 6) P.L.Bragd, H.Bekkum, A.C.Besemer, *Top. Catal.*, **27**, 49 (2004)
- 7) T.Saito, Y.Nishiyama, J.-L. Putaux, M.Vignon, A.Isogai, *Biomacromolecules*, **7**, 1687 (2006)
- 8) T.Saito, S Kimura, Y.Nishiyama, A.Isogai, *Biomacromolecules*, **8**, 2485 (2007)
- 9) A.Isogai, T.Saito, H.Fukuzumi, *Nanoscale*, **3**, 71 (2011)
- 10) A.Isogai, *J. Wood Sci.*, **59**(6), in press (2013), DOI: 10.1007/s10086-013-1365-z.
- 11) Y.Yui, C.Tanaka, A.Isogai, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 3, 53-58 (2014)

## 第 5 章

### TEMPO 酸化綿布の実用化に向けて

## 5.1 実用化に向けた取組

綿繊維の機能加工では、綿繊維にダメージを与えることが多く、実用化された技術でも十分でない事が多い。第2章から第4章では、特に綿の改質度、重合度および加熱による変色について検討した。加熱による変色については、ある程度軽減できたものの、重合度は大きく低下した。この重合度低下が、綿布の生地物性にどの程度影響を与えるかを評価し、現時点での実用化の可能性を確認する。また、導入したカルボキシル基による消臭機能が、当初の目標を達成しているかを詳細に分析する必要がある。さらに、実用化においては、綿布の構造が編組織であることから、直接人体に触れることが想定される。そこで、TEMPO 処理後の綿布に残留する TEMPO 触媒を ESR により分析することにより、安全性の評価を検討した。また、もう一つの安全性評価として、三次元培養皮膚を用いた皮膚一次刺激性の評価を検討した。

## 5.2 試料及び実験手法

### 5.2.1 TEMPO 酸化綿布の洗濯試験

洗濯試験は JIS L 0213 103 法に従って最大 100 回まで行った。綿布重量に対して 30 倍の水に浸漬し、JIS で規定する洗剤を 2g/L 添加した。40°C で 5 分洗濯処理後に脱水 2 分、すすぎ 2 分、脱水 2 分、すすぎ 2 分、脱水 2 分を行い乾燥するまでを洗濯 1 回の工程とした。

### 5.2.2 TEMPO 酸化綿布の物性測定

予め TEMPO 酸化綿布を 20°C、65%RH で 24 時間調湿したのち、綿布の強度をミューレン破裂強度試験機(Mullen Type Bursting Tester)を用いて、JIS L 1096 A 法に従って測定した。剛軟度については、綿布をイオン交換水に浸漬し、マングルを用いて均一に圧搾してピンテンターで乾燥した。その後、綿布 20×20cm<sup>2</sup> を調湿し、ハンドロメーター(Handle-O-Meter)を用いて、JIS L 1096 E 法に従って測定した。

### 5.2.3 消臭試験

調湿した綿布 100cm<sup>2</sup> を切り取り、ポリエステル製 5 L バック中にセットし、3 L 分の酢酸ガス 40ppm あるいはアンモニアガス 100ppm を充填し、25°C で 2 時間放置した。その後、既報に従ってバック中の臭気成分の減少率を検知管(detector tube)で測定した<sup>1),2)</sup>。

#### 5.2.4 TEMPO 酸化綿布に含まれる TEMPO 由来のラジカル量測定

TEMPO 濃度を 0.032mmol/g-cotton、0.096mmol/g-cotton、0.16mmol/g-cotton の 3 水準で調製した酸化綿布を布状のまま石英試料管に充填し、ESR によりラジカル量を測定した。また、酸化綿布 1g を Wonder Blender (Waring Laboratory Science 社製) を用いて常温で 1 分間処理して綿状に解繊し、石英試料管に充填して ESR によりラジカル量を測定した。さらに、綿状の TEMPO 酸化綿布 1g を蒸留水 20g に浸漬し、超音波洗浄機を用いて 40°C で 4 時間処理後、その抽出液中のラジカル量を測定した。

#### 5.2.5 細胞生存率

JIS L 1918 に従い、TEMPO 酸化綿布を三次元培養皮膚モデル(グンゼ株式会社製 Vitrolife-Skin)に 24 時間作用させたのち細胞生存率を測定し、TEMPO 酸化綿布の皮膚に対する一次刺激性を評価した。直径 7mm の円形に打ち抜いた TEMPO 酸化綿布に 3 倍量の人工汗液を染みこませ、予め細胞培養液に保温しておいた三次元培養皮膚モデルの表面に乗せ、5%CO<sub>2</sub> 存在下、37°C で 24 時間培養した。その後、三次元培養皮膚モデルから TEMPO 酸化綿布を取り除いて MTT(3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide, yellow tetrazole)溶液に浸漬し、37°C のインキュベーター中 3 時間培養した後、PBS(リン酸緩衝液)で洗浄し、三次元培養皮膚モデルの中央を打ち抜いた。そのサンプル上に 10%SDS(ドデシル硫酸ナトリウム水溶液)を添加し、イソプロパノール(4N HCl を体積比で 1/100 含む)を抽出液として用い、静置 1 晩することにより抽出した。抽出液の 570nm の吸光度を分光光度計(島津製作所製 UV2450)で測定した。得られた結果から次式により細胞生存率を算出した。

$$\text{細胞生存率} = \left( \frac{\text{試料吸光度}}{\text{対照吸光度}} \right) \times 100 \quad (5.1.)$$

### 5.3 結果及び考察

#### 5.3.1 TEMPO 酸化後の綿布の強度および剛軟度

TEMPO 酸化処理綿布の生地物性測定は、生地強度と剛軟度について洗濯回数ごとに測定を行った。対照として未処理の布を用いた。測定結果を表 5.1.に示す。対照に比べ TEMPO/NaBr/NaClO 系および TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系ともに重合度は大きく低下しており、副反応としての重合度低下が避けられないことを示している。通常 0.4MPa 以上であれば衣料材料として用いられるが、TEMPO 酸化綿布は重合度の顕著な低下にも関わらず、衣料材料として十分な生地強度は保っていた。また、剛軟度については対照と比べ、洗濯処理によって高くなっているものの TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系の方が TEMPO/NaBr/NaClO 系よりもわずかに柔軟な結果となった。これは、導入されているカルボキシル基量にもよるが、3.3.3 で測定したカルボキシル基の分布が影響しているものと考えられる。すなわち、カルボキシル基が偏在しているほど剛軟度が高くなるものと推察される。

表 5.1. TEMPO 酸化処理綿布の破裂強度と洗濯による剛軟度<sup>3)</sup>

Sample	Carboxylate content (mmol/g)	DP <sub>v</sub>	Burst strength (MPa)	Laundry-treatment number	Stiffness (N)
Reference	0.049	1950	0.60	0	0.25
				30	0.52
				50	0.62
				100	0.75
TEMPO/NaBr/ NaClO-treated	0.321	1270	0.55	0	0.41
				30	0.60
				50	0.68
				100	0.87
TEMPO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaClO-treated	0.314	1230	0.53	0	0.38
				30	0.57
				50	0.65
				100	0.84

### 5.3.2 TEMPO 酸化処理綿布の消臭機能評価

本研究の高機能化の目標である消臭機能の評価を実施した。評価結果を表5.2. に示す。当初の目的の通り、全てのTEMPO 酸化綿布が対照の未処理布に比べ高い消臭性能を示した。アンモニアの消臭については、未処理綿布の消臭率が30～40%であるのに対し、TEMPO 酸化綿布ではほぼ100%という高い消臭率であった。また、酢酸の消臭については、未処理綿布の消臭率も70～80%と比較的高い数値であるが、TEMPO 酸化綿布ではそれ上回る高い消臭効果が確認された。また、カルボキシル基量が0.27mmol/g 以上あれば、高い消臭性能を付与することができることが確認された。この消臭機能は、繰り返し洗濯処理後も高い消臭性能が維持されていることから、機能性綿布としての十分な特性を有していることが判明した。

表 5.2. TEMPO 酸化処理綿布の消臭性評価<sup>3)</sup>

Sample	Carboxylate content (mmol/g)	Laundry-treatment-number	Reduction of ammonia-content (%)	Reduction of acetic acid-content (%)
Reference	0.049	0	31	71
		30	36	76
		50	32	75
		100	30	76
TEMPO/NaBr/ NaClO-treated	0.321	0	100	93
		30	100	92
		50	97	93
		100	98	93
TEMPO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaClO-treated A	0.314	0	100	92
		30	100	93
		50	100	93
		100	97	93
TEMPO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaClO-treated B	0.271	0	100	91
		30	100	93
		50	97	93
		100	97	93



### 5.3.3 TEMPO 触媒酸化綿布中の残留ラジカル量の測定

安全性評価の一つとして、TEMPO 酸化綿布中の TEMPO 触媒の残留を ESR 分析により検討した。まず、ESR 装置での TEMPO の検出限界量を明らかにするため、まず蒸留水のみと蒸留水に TEMPO を低濃度で溶解した溶液にて ESR 分析の測定条件を検討した。設定した最適測定条件を表 5.3. に示す。この測定条件で測定した結果、TEMPO は 0.01ppm まで測定可能であることが判明した。これは、GC-MS での検出限界に比べ 50~100 倍の検出感度の高さであった。そこで、本条件にて低濃度の TEMPO 定量用の検量線を作成した。

表 5.3. ESR 測定条件

Microwave power	11.62
Modulation amplitude	2.13
Receiver gain	87.3
Number of X-scan	100

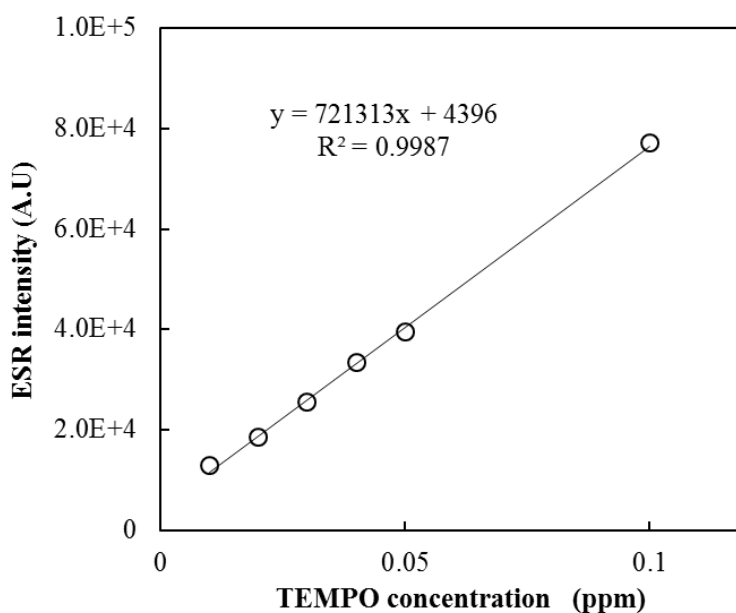


図 5.1. 低濃度 TEMPO 水溶液の検量線

TEMPO 触媒酸化綿布に残留する TEMPO の量を綿布状態と綿布を蒸留水で抽出した液体の状態に測定した。綿布状態では布の状態にサンプル管にセットしたサンプルと、布を解繊しサンプル管にセットしたサンプルの 2 種類で行った。蒸留水での抽出は TEMPO 触媒酸化綿布を解繊した後、蒸留水 (20g) に浸漬し、超音波洗浄機を用いて抽出し、その抽出液の ESR 測定を行った。測定の結果、綿布状態の測定、蒸留水で抽出した液体ともに TEMPO 由来のシグナルは検出限界以下であった。

表 5.4. TEMPO 酸化処理綿布中の TEMPO の残留<sup>4)</sup>

	TEMPO added in oxidation of cotton fabric (mmol/g-cotton)		
	0.032	0.096	0.16
TEMPO/NaBr/NaClO system			
Carboxylate content (mmol/g)	0.325	0.354	0.376
DP <sub>v</sub>	1156	1205	1175
TEMPO content in cotton fabric	0.00	0.00	0.00
TEMPO content in finely-defibrated cotton fabric	0.00	0.00	0.00
TEMPO content in aqueous extract of finely-defibrated cotton fabric	0.00	0.00	0.00
TEMPO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaClO system			
Carboxylate content (mmol/g)	0.262	0.315	0.335
DP <sub>v</sub>	1375	1174	1244
TEMPO content in cotton fabric	0.00	0.00	0.00
TEMPO content in finely-defibrated cotton fabric	0.00	0.00	0.00
TEMPO content in aqueous extract of finely-defibrated cotton fabric	0.00	0.00	0.00

#### 5.3.4 TEMPO 酸化処理綿布の皮膚一次刺激性試験

さらに、TEMPO 酸化処理綿布の安全性評価として、JIS L 1918 に基づく三次元培養皮膚モデルを用いて皮膚一次刺激性を検討した。未処理綿布とTEMPO 酸化綿布のほか、未処理綿布に抗菌加工を行った試料も試験した。表5.5より、未処理綿布と同様、TEMPO 酸化綿布も皮膚に対する一次刺激性は確認されなかった。これはTEMPO触媒酸化で使用された薬剤の残留が極めて少ないかほとんど無く、また導入されたカルボキシル基が皮膚に対して安全であることを示している。抗菌加工綿布では細胞生存率が9%と低いため、皮膚に対する一次刺激性があることを示している。この結果から、TEMPO 酸化綿布は衣料材料としての安全性基準の一部条件を満たしていることが明らかになった。

表 5.5. TEMPO 酸化処理綿布の皮膚に対する一次刺激性評価<sup>3)</sup>

Sample	Carboxylate content (mmol/g)	Cell viability (%)	Anticipated skin irritation
Reference	0.049	100	—
TEMPO/NaBr/NaClO-oxidized	0.321	100	—
TEMPO/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaClO-oxidized	0.321	100	—
Antimicrobial-treated cotton fabric	0.321	9	+

## 5.4 結論

第2章から第5章までは綿布に導入されたカルボキシル基と重合度について検討し、更に綿布の加熱による白色度低下を検討した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ によるカルボキシル基の均一導入により、ゼロではないが加熱による白色度低下は抑えられた。しかし、TEMPO酸化による重合度低下は避けられなかった。このTEMPO酸化綿布の破裂強度を測定したところ、通常の綿布として使用できるだけの強度を十分維持していた。また、洗濯回数による剛軟度も対照の未処理布に対して、わずかに硬くなっているが、大きく低下しておらず、実用可能なレベルであった。

本研究の目的として、消臭機能があった。目標値として設定した導入するカルボキシル量  $0.30\text{mmol/g}$  では、アルカリ臭であるアンモニア臭、酸性臭である酢酸臭を高いレベルで消臭する機能を有していた。その効果は、洗濯100回でも低下することはなかった。

ESRを用いたTEMPO酸化綿布中のTEMPOの残留評価ではTEMPO由来のラジカルは検出限界以下であった。

さらに、三次元培養皮膚モデルを用いた皮膚一次刺激性試験では、TEMPO酸化綿布は細胞生存率が100%あったことから、皮膚に対する一次刺激は非常に少ない事が確認された。

## 5.5 参考文献

- 1) Textile-Determination of deodorant property-Part 1: General principle, 17299-1.
- 2) Textile-Determination of deodorant property-Part 2: Detector tube method, 17299-2.
- 3) Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai,*Sen'i Gakkaishi*,**69**,11,222-228 (2013)
- 4) Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai,*Sen'i Gakkaishi*,**70**,3,53-58 (2014)

## 第 6 章

### 総括

## 1. 弱アルカリ性条件での綿布 TEMPO 酸化

TEMPO 触媒反応の原理から衣料用の染色方法で適用できる方法を検討し、反応初期の短時間に C6-アルデヒド基あるいは C6-カルボキシル基を生成させ、残存する C6-アルデヒド基を NaClO<sub>2</sub>により追酸化することにより、TEMPO 酸化綿布を作製した。

本実験で作製されたTEMPO酸化綿布に導入されたカルボキシル基量は、TEMPOの添加量が最大5倍量であるにもかかわらず、生成するカルボキシル基量に差が無かった。一方、重合度はTEMPO触媒の添加量が少ない程重合度低下が見られた。これは、TEMPOの添加量が少ない場合には、還元型TEMPO分子の酸化に関与しない遊離のNaClOが反応系内に常時存在し、そのNaClOによって綿繊維分子が酸化分解—低分子化するためと考えられる。

助触媒である NaBr の添加量には、既報で報告されているようにカルボキシル基を最大とする最適値が綿布にも存在した。また、NaBr の添加量がゼロであっても一定量のカルボキシル基の導入が確認されたことから、軽微な化学改質においては NaBr が不要もしくは低減できる可能性がある。

綿布の白色度であるが、加熱処理により顕著な白色度低下が確認された。NaBH<sub>4</sub>による還元処理により、白色度低下が抑えられたことから、ごく微量ではあるが TEMPO 触媒酸化反応により綿セルロースの C6 位以外の C2 位、C3 位を酸化しケトン基が生成している可能性がある。さらに、NaBH<sub>4</sub>による還元処理を行っても、白色度低下がゼロにはならなかった。

## 2. 弱アルカリ性条件での綿布の TEMPO 酸化 助触媒の影響

TEMPO 触媒反応の新たなシステムとして TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系を検討した。このシステムにおいて TEMPO/NaBr/NaClO 系での課題であった加熱処理による酸化綿布の白色度の低下を抑制できるシステムであることが確認された。

導入されるカルボキシル基量は TEMPO/NaBr/NaClO 系に比べ低いが、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加量がゼロに比べ生成するカルボキシル基量は増加した。

酸化綿布の加熱後の白色度低下は TEMPO/NaBr/NaClO 系に比べ抑えられたが NaBH<sub>4</sub>による還元処理により白色度低下がさらに抑えられたことから、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系においてもセルロースの C2 位あるいは C3 位のケトン基が微量生成している事が確認された。

加熱処理後の白色度低下の原因として繊維断面に対するカルボキシル基の分布の不均一性であることを確認し、TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では綿繊維表面の荷電遮蔽効果によって、

より繊維内部にカルボキシル基が分布していることが確認された。一方、TEMPO/NaBr/NaClO 系では繊維表面での反応のため、繊維表面の C6 位の酸化に続いて C2 位あるいは C3 位の酸化が進んでいて、同一の NaBH<sub>4</sub> 還元処理では十分にアルコール性水酸基を還元できていないことが示唆された。

### 3. ESR 分析装置を用いた TEMPO 酸化機構の解析

TEMPO 触媒酸化反応による綿布へのカルボキシル基生成の機構を解明するため、ESR を用いて各種溶液中のラジカル量を測定した。TEMPO/NaBr/NaClO 系では、従来提案されていた反応機構である「系内での NaBrO の生成と、それによる酸化型 TEMPO の効率的な生成によるセルロースの C6 位のカルボキシル基への変換」を支持する結果が得られた。また、綿布存在下での TEMPO/NaBr/NaClO 酸化では、反応直後には TEMPO が消失し、セルロースの C6 位の酸化の進行とともに液中ラジカル濃度が増加し、反応時間の終点に近い約 15 分後には反応前と同等のラジカル濃度となった。これらの結果から、反応液中のラジカル濃度の経時変化を測定することで、TEMPO 触媒酸化反応の進行をモニターできることが明らかになった。一方、綿布の新たな酸化反応系である TEMPO/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaClO 系では、反応液中のラジカルが消失することがなかったことから、綿布の酸化—カルボキシル基の効率的な導入が従来系とは異なった反応機構で進むことが示唆された。また、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> には NaBr のような TEMPO をオキソアンモニウム塩に変換する役割がない事が分かった。

### 4. 実用化に向けた取組

実用化に向け TEMPO 酸化綿布の強度を測定したところ、通常の綿布として使用できるだけの強度を十分維持していた。また、洗濯回数による剛軟度も対照の未処理布に対して、わずかに硬くなっているが、大きく低下しておらず、実用可能なレベルであった。

本研究の目的である消臭機能は、目標値であるカルボキシル量 0.30mmol/g の導入により、アンモニア臭、酢酸臭を高いレベルで消臭する機能を有していた。その効果は、洗濯 100 回でも低下することはなかった。

ESR を用いた TEMPO 酸化綿布中の TEMPO の残留評価では、TEMPO 由来のラジカルは検出限界以下であった。さらに、三次元培養皮膚モデルを用いた皮膚一次刺激性試験では、TEMPO 酸化綿布は細胞生存率が 100%であったことから、皮膚に対する一次刺激は非常に少ない事が確認された。

## 博士論文に関する投稿論文

1. Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai,Functionalization of cotton fabrics by TEMPO-mediated oxidation.  
*Sen'i Gakkaishi*,**69**,11,222-228 (2013)
2. Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai,Analysis of TEMPO-mediated oxidation of cotton cellulose fabrics through electron spin resonance technique.*Sen'i Gakkaishi*,**70**,3,53-58 (2014)

## 関連特許

特許-5259028：親水化セルロースの製造方法 / 磯貝 明、田中千晶、由井美也  
他 PCT 出願を含め特許出願件数は 10 件

## 学会発表

1. 国際学会(ポスター発表)

Y.Yui,C.Tanaka,A.Isogai, “TEMPO-mediated oxidation of cotton cellulose fabrics used for underclothes” in EPNOE 2013 International Polysaccharide Conference, 21-24 October 2013 Nice, France

2. 国内発表(ポスター発表)

由井美也、田中千晶、磯貝 明 “種々の TEMPO 誘導体によるコットンセルロースの高機能化” 平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、2012 年 9 月、福井県・福井大学

3. 国内発表(口頭発表)

由井美也、田中千晶、磯貝 明 “種々の TEMPO 触媒酸化による綿セルロースの酸化” 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会、2013 年 9 月、愛知県・豊田工業大学



## 謝辞

本研究は著者が勤めますグンゼ㈱での研究業務を通して行ってきたものです。本研究を進めるに当たり、多くの方々のご支援ご協力を賜りました。ここに感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

磯貝明教授には、本研究を始めた平成 19 年より御指導頂きました。平成 23 年には著者の社会人博士課程入学の希望を快くお引き受け頂き、投稿用論文作成、学会発表、そしてこの博士論文に至るあらゆる面において御指導頂きました。心より感謝申し上げます。また、木村実特任教授、江前敏晴教授(筑波大学)、齋藤継之准教授には、研究の進め方等細やかな御指導賜りました。厚く御礼申し上げます。快く副査を引き受けて下さった、飯塚堯介教授、岩田忠久教授、和田昌久准教授、齋藤継之准教授にはお忙しい中、審査に時間を割いて下さり大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

平成 21 年磯貝明教授から社会人博士課程のお誘いを頂いたときに、快く承認頂いたグンゼ㈱ 研究開発部 鈴木昌和部長、柳澤博文室長に心から感謝致します。グンゼ㈱におきましては、本研究を一緒に実施してきた良きパートナーでもある田中千晶氏に多大なるご協力、ご支援を頂きました。ここに記して心より感謝致します。そして、実験・評価のサポートを頂いたグンゼ㈱ 研究開発部 第一研究室 分析評価室のメンバーに感謝致します。

最後に社会人学生を応援してくださいました両親、亡き兄そして、研究と生活の両面から支援いただきました妻千晶、娘志歩に感謝します。