

ポリエステル繊維への機能性加工剤の固定化

茶谷悦司^{*1}、長谷川 撰^{*1}

Immobilization of Functional Materials on the Modified Polyester Fibers

Etsushi CHAYA^{*1} and Osamu HASEGAWA^{*1}

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1}

抗酸化剤などの機能性加工剤を効果的にかつ風合いを損なうことなくポリエステル繊維に固定化する方法を研究した。選択した機能性加工剤（抗酸化剤）が効果的に固定化されうる官能基をポリエステル繊維に導入することにより、機能性加工剤を効率よく、かつ風合いを劣化（硬化など）させることなく固定化することができた。また、機能性加工剤を固定化したポリエステル繊維に、DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）ラジカル消去能が発現することを確認した。

1. はじめに

ポリエステルやナイロン、アクリルなどの化学繊維に、新しい機能を付与した付加価値素材が開発されている。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・織編段階での交捻や交織、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¹⁾。

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。また、加工処理には乾燥、加熱処理が必須であることから、加工剤に耐熱性なども要求される。

そこでここでは、耐熱性が比較的良好で、多様な機能（抗酸化能、抗菌性能など）を持つ生コーヒー豆抽出物を機能性加工剤に選定し、これを機能性を損なうことなく、しかも耐久に繊維に付与する方法を研究した。対象繊維は、後加工による耐久的機能性付与が困難とされているポリエステルとし、機能の耐久性は、機能性加工剤を付与した繊維の抗酸化力を測定することによって行った。

2. 実験方法

2.1 使用したポリエステル繊維

染色堅牢度試験用ポリエステル白布（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、抗酸化能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水酸化ナトリウム（以下“NaOH”と表記）とエチレンジアミン・一水和物（以下“EDA”と表記）は試薬を使用した。

OXCHを繊維に固着させるために使用したブロックイソシアネート系架橋剤（M社製とN社製）、アクリル系バインダー樹脂（K社製）、加水分解ペプチド溶液（絹フィブロン加水分解物、I社製）をそれぞれ使用した。

2.3 架橋剤、バインダー樹脂を用いた OXCH の付与加工方法

所定量の OXCH と架橋剤、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、ポリエステル白布をこの加工液に浸漬し、旋回振とうさせた。その後マングルで絞り（絞り率 80～100%）、110 の乾燥機中で乾燥させた。その後 100～180 で 3 分間熱処理を行った。

2.4 EDA、NaOH 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、旋回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、

^{*1} 尾張繊維技術センター 加工技術室

乾燥した。

10%の NaOH 水溶液を調整し、これに規定のサイズに裁断したポリエステル白布を浸漬し、所定の温度と時間で処理した。処理後中和処理を行い、蒸留水で十分洗浄し、乾燥した。

何れの処理も、加工処理前後のポリエステル白布の重量変化から減量率を求めた。

OXCH を蒸留水に所定濃度に溶解した。この溶液を 40 に調整し、EDA、NaOH で前処理したポリエステル白布を浸漬し、旋回振とうさせながら、所定時間処理した。処理後加工液をよくきり、室温でしばらく放置した後、110 で3分間熱処理を行った。

2.5 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し 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 を付与加工したポリエステル白布を蒸留水で繰り返し水洗した後、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。

2.6 染色性の評価

C.I. Acid Blue 90(Acros Organics 製)を 0.5 g とり、200ml の Britton-Robinson 緩衝液 (pH=4.5) に溶解した。これにポリエステル白布約 2.5 g を投入し、100 で 60 分染色処理した (20%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。

Kayastain Q (日本化薬製)を 2.5 g とり、200ml の蒸留水に溶解した。これにポリエステル白布 2.5 g 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。

2.7 FT-IR スペクトルの測定

加工後のポリエステル繊維の官能基の導入状態を調べるため、赤外顕微鏡 (AIM-8000R : 島津製作所製) がついた赤外分光光度計 (FT-IR8300 : 島津製作所製) で FT-IR スペクトルを測定した。

3 . 実験結果及び考察

3.1 OXCH の付与加工方法と抗酸化能

EDA、NaOH でポリエステル繊維を前処理後 OXCH を付与したもの、架橋剤や樹脂で OXCH を付与加工したもの、架橋剤と加水分解ペプチドを併用し OXCH を付与加工したものの初期の抗酸化能を評価した。初期の抗酸化力価と吸尽率の測定結果を表 1 に示す。表中の吸尽率は、付与加工に用いた OXCH が抗酸化能を保持し

表 1 付与加工方法と初期の抗酸化能

付与加工方法	抗酸化力価 ¹⁾	吸尽率 ²⁾
前処理 ³⁾	EDA	19.90
	NaOH	1.33
架橋剤 ⁴⁾	M	5.03
	N	11.76
アクリル樹脂 ⁴⁾	K	9.00
架橋剤+ペプチド ⁴⁾	M+I	12.38
未処理 ⁴⁾		9.18

1) 抗酸化力価: 機能性繊維1gあたりのA_{520nm}減少量

2) 吸尽率: EDA処理の吸尽率を1.00とする。

3) 付与加工条件: OXCH溶液濃度0.01%、1.0%o.w.f.

4) 付与加工条件: OXCH溶液濃度0.05%、5.0%o.w.f.

つつ繊維へ吸着される割合を示すものである。その結果、EDA 処理は効率よく OXCH を繊維に吸尽させることが判明した。EDA 処理後 OXCH を付与加工した場合の吸尽率を 100% として比較すると、NaOH 処理や架橋剤処理、加水分解ペプチドと架橋剤を併用した処理は吸尽率が低く、15% 以下にとどまった。EDA 処理により、OXCH 吸尽のために有効な官能基が導入されたことが高吸尽率につながったものと考えられる。

次に、各種方法で OXCH を付与した繊維を水洗処理した後の抗酸化力価を比較した。EDA 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 (図 1)。これは、水洗されることにより、固定化されなかった OXCH が洗い流されたり、洗い流されず

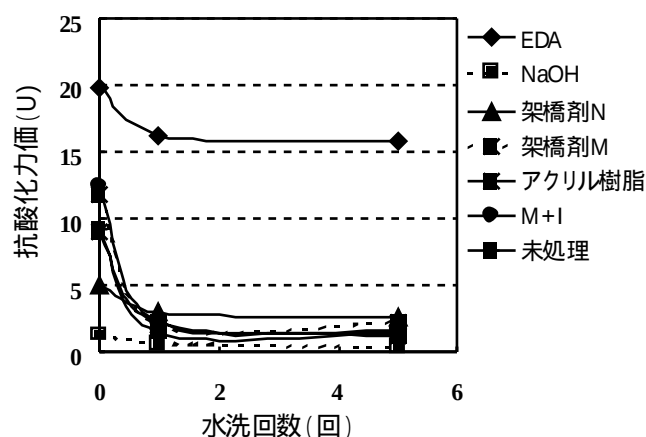


図 1 付与加工方法と抗酸化能耐久性

残存したとしてもバインダー樹脂皮膜などに被覆され抗酸化能が発現しなかったものと考えられた。

そこで、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 EDA 処理についてさらに検討した。

3.2 EDA によるポリエステル繊維の改質と OXCH の固定化

3.2.1 EDA 前処理時間と抗酸化能耐久性

ポリエステル繊維を EDA で適当な条件下処理すると、ポリエステル繊維にアミノ基が導入され、糖や酵素などを固定化することができ、本来ポリエステルに備わっていない機能を付与することができる²⁾³⁾。ここでは EDA との反応時間、OXCH の最適付与加工条件について検討した。

ポリエステル繊維を EDA と 40 で反応させた場合、2 時間までは減量率の増加は見られなかったが、その後反応時間とともに減量率は増加した。EDA で処理した後 OXCH を付与した加工布の抗酸化能耐久性は、2 時間の処理で見られるようになり、2 時間以上の処理で抗酸化能残存率が 60% に達した(図 2)。ここでいう抗酸化能残存率は、水洗処理前の抗酸化力価に対する水洗処理後の抗酸化力価の百分率である。

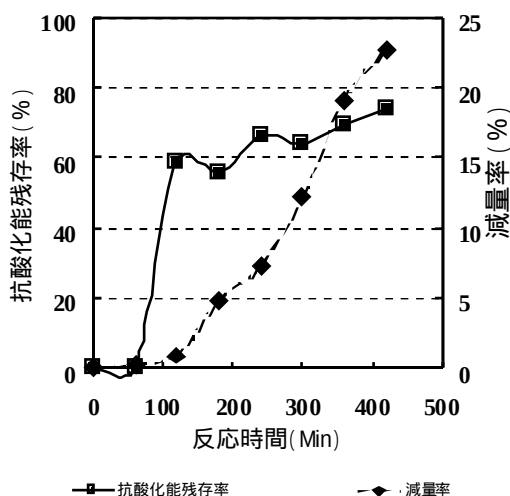


図 2 EDA 反応時間と水洗後の抗酸化能残存率

初期の抗酸化力価の調整は、付与加工液の OXCH 濃度を変えることで可能であった。EDA で 4 時間前処理した加工布に、OXCH 濃度を調整することで抗酸化力価 100U 以上を付与することも可能であった。

一方、NaOH を用いた処理の場合、短時間の処理で減量率は増大するものの、水洗後の抗酸化力価は増大せず、OXCH の固定化には不向きであった(図 3)。同等の減量率(22% 前後)における抗酸化力価を比較すると、EDA 処理は NaOH 処理の 10 倍以上の値を示した。

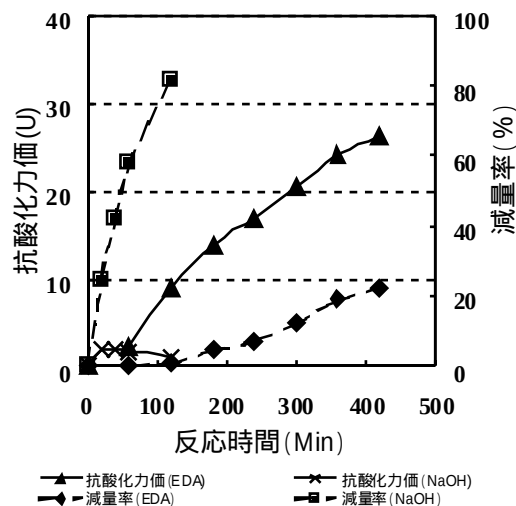


図 3 EDA、NaOH 処理時間と水洗後の抗酸化力価

3.2.2 OXCH 固定化の最適条件

反応温度は 40 が最適であった。それ以上の温度で反応させると、抗酸化力価が減少した。

反応 pH は、4~6 が最適であった。EDA 処理によってポリエステル繊維に導入されたアミノ基と、OXCH のカルボキシル基などがこの pH 範囲でよく作用し、この処理に続く熱処理でアミド結合が生成し、耐久性よく固定化されるためと考えられた。

3.2.3 EDA 処理したポリエステル繊維の染色性

EDA 処理した前処理布を鑑別染料 (KayastainQ) で染色したところ、未処理のポリエステルでは染まりにくいアニオン系染料に染まるようになり、ナイロンに類似した反射率曲線を示すようになることがわかった(図 4)。EDA 処理によりポリエステル繊維にアミノ基が導入されたことがうかがわれた。

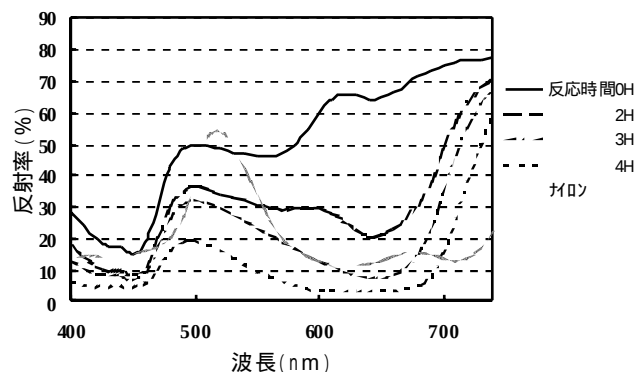


図 4 KayastainQ で染色した EDA 前処理布の反射率曲線

EDA 処理した前処理布に OXCH を付与加工した加工布を鑑別染料 (KayastainQ) で染色したところ、OXCH を付与する前よりも染色濃度が低下した(図 5)。OXCH

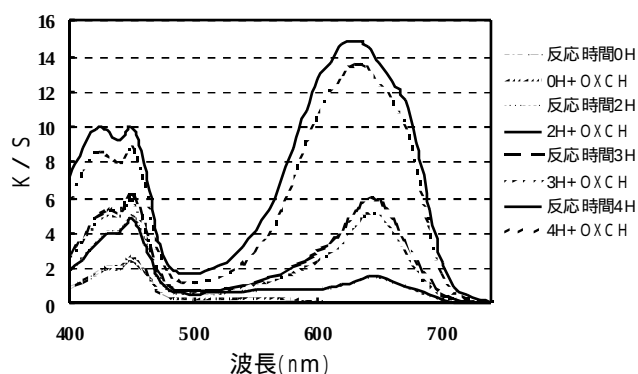


図5 KayastainQで染色したOXCHを固定化したポリエステル布のK/S曲線

が固定化されたことにより、染色座席となるアミノ基が消費されたためと考えられた。固定化されるOXCHの量が増えるほど染色濃度の低下が大きくなった。また、酸性染料(C.I. Acid Blue 90)で染色した場合も同様の結果が得られた。

3.2.4 EDA処理したポリエステル繊維のFT-IRスペクトル

ポリエステル繊維の表面の官能基を調べる目的で、顕微FTIRスペクトルを測定した。EDAとの反応が進行するにつれてアミンのN-H伸縮(3460cm^{-1} 付近)に帰属するピーク強度が増加した。EDA処理後OXCHを付与した加工布のスペクトルは、アミドのC=O伸縮(1680cm^{-1} 付近)に帰属する肩ピークの強度が増加していた(図6)。

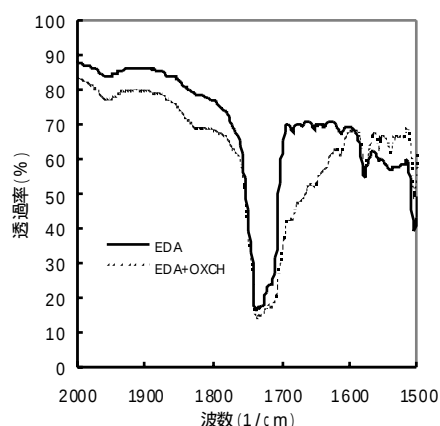


図6 OXCHを固定化したポリエステルのFT-IRスペクトル

3.2.6 抗酸化能耐久性

EDA処理後OXCHを固定化したポリエステル繊維の抗酸化能耐久性を評価したところ、ポリエステル繊維を

EDAで前処理する反応時間が増すに従い抗酸化力価も増加した。水洗を30回繰り返した後の抗酸化力価も、初期の力価よりかなり減少するものの20Uを保持することがわかった(図7)。

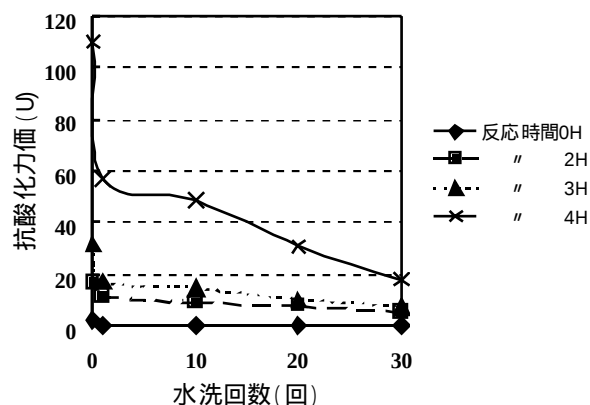


図7 EDA処理後OXCHを固定化したポリエステル繊維の抗酸化能耐久性

4. 結び

ここでは選択した機能性加工剤(抗酸化剤: OXCH)を、ポリエステル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しアミノ基を導入することが有効であった。ポリエステル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。

しかし、水洗処理によって抗酸化能は完全に消失することはないが、初期の抗酸化力価の50%以上が失われたことから、さらなる抗酸化能の耐久性向上が望まれる。

また、EDA処理によるポリエステル繊維の強度低下⁴⁾、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。

文献

- 1) 上甲恭平: 繊維機械学会誌, **58**, P274-281 (2005)
- 2) 大江猛ら: 繊維学会誌, **59**, 139-144 (2003)
- 3) 守田啓輔ら: 石川県工業試験場研究報告, **53**, 15-20 (2004)
- 4) 成田宏, 松好邦明: 繊維学会誌, **45**, 416-419 (1989)