

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26350063

研究課題名（和文）環境低負荷型の新規UVカット布の開発

研究課題名（英文）Development of eco-friendly UV protection processing of clothing materials

研究代表者

安川 あけみ（Yasukawa, Akemi）

弘前大学・教育学部・教授

研究者番号：70243285

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：現在広く行われている被服材料への紫外線遮蔽（UVカット）加工は、紫外線を吸収または反射する物質を繊維製造時に、繊維に練り込む前加工であるが、これは環境への負荷が大きい。そこで、繊維、糸、布などが製造された後に加工を施す後加工による、環境への付加が小さいUVカット加工法の開発を試みた。方法はUV吸収性をもつセリウムまたはチタン含有ヒドロキシアパタイト微粒子を合成して布に担持する微粒子担持法と、植物に含有される天然色素のUV遮蔽能を利用する染色法を用いた。綿布を用いて種々の条件で加工を行ったところ、いずれの方法でも布のUVカット性が向上し、将来性のある加工法であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The method of ultraviolet (UV) light protection processing of clothing materials is now performed by pre-processing, that is, the materials possessing UV shielding ability are incorporated into fibers when the fibers are produced. However, the method affects the environment. Therefore, it was tried to develop of the UV protection processing of clothing materials by post-processing. This method is performed on fiber, thread and cloth after manufacturing and eco-friendly. Two methods were done; fine particle supporting method and dyeing method. Hydroxyapatite particles containing cerium or titanium were supported on cotton cloth in the fine particle supporting method and natural dye contained in plants was used in the dyeing method. The processed cotton clothes by the two methods had high UV shielding ability. The two UV protection methods can be expected as promising processing methods of clothes for UV protection.

研究分野：被服管理学

キーワード：UVカット性 ヒドロキシアパタイト 微粒子担持 染色 天然染料

1. 研究開始当初の背景

近年、低価格ながら一定の品質を維持し、かつ最新の流行を取り入れ、短いサイクルで大量生産・大量販売を行う「ファストファッション」と呼ばれる人気ブランドやチェーンストアが多数出現し、ファッションリーダーである若い女性もこれら安価な衣料品の購買層になっている。これらのブランドは冬用の吸湿発熱素材や、夏用の吸汗拡散乾燥素材の肌着など、付加価値を有する高機能性の衣料材料を多く扱っており、最近の消費者の要求がデザインと価格だけでなく、機能性も重視していることが伺える。

夏物衣料、カーテン、日傘、帽子等を中心に、UVカット（紫外線遮蔽）性能をもつ繊維製品が多く出回っているが、現在その加工法は、ほとんどが紫外線を吸収または散乱する物質を、化学繊維製造時に繊維に練り込む前加工か、製造された糸、布、服等の繊維製品にバインダーを用いて付与する後加工によるものであり、いずれもUVカット加工時に薬剤を用いることや、リサイクル時の分離が困難であるなど環境への負荷が大きい方法である状況であった。

2. 研究の目的

UVカット性をもつ物質を繊維製品に付与する際、現在、広く行われている繊維への練り込み型（前加工）およびバインダーを用いた塗布よりも環境に優しい、新規のUVカット加工法による高機能衣料素材の開発を目指した。すなわち、繊維、糸、布などが製造された後に加工を施す後加工に焦点を絞り、薬剤を用いない環境低負荷型のUVカット布加工法の開発を目的とした。

具体的には、UVカット性を有する無機微粒子を合成し、繊維製品に担持する「微粒子担持法」と、天然植物色素の紫外線防御能力を利用した「染色法」を進めた。

「粒子担持法」に関して、現在、化粧品等のUVカット製品には酸化チタン (TiO_2) が多く用いられているが、この物質は光触媒でもあるため、そのまま被服材料に用いれば繊維自体を劣化させてしまう恐れがある。それに対して、 TiO_2 をカルシウムヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)、CaHap) で被覆して、前加工により繊維に練り込む方法が開発されている。しかし、CaHapのイオン交換性の高さを利用して、CaHapの中に Ti^{4+} や Ce^{3+} などUVカット性をもつイオンを含有するアパタイト固溶体 (TiCaHap , CeCaHap) を合成すれば、被覆という行程を踏むことなく、粒子そのものを布に担持できる。さらに、その方法として繊維練り込み型でなく、薬剤を用いない後加工が導入できれば、一層環境への負荷が少ない処理法が確立できると考えられる。

そのため、第一にTiやCeなどUVカット性能を持つ金属を含有する固溶体微粒子を合成し、構造と性質を調べることを目的とした。さらに、適切と判断した粒子を布へ担持

する方法についての知見を得ることを第二の目的とした。得られた加工布のUVカット性を評価するのはもちろんであるが、衣料品はヒトによる着用と、その後の洗浄を繰り返すものであるから、本研究の加工により着用時の着心地に直接関係する布の風合いに変化がないかを調べることに、洗浄によるUVカット性能の劣化がないかどうかを調べることを第三の目的とした。

「染色法」に関して、染色材料として天然の植物色素を用いるため、1種類の植物の中に複数の色素が混在することが予想された。そこで、第一の目的として、用いる植物の色素の同定を行った。各種染料と各種繊維の染色において、各々適する染色条件が異なる可能性が考えられたので、第二に温度、時間、液性等の染色条件をいろいろ変えて各種繊維の染色を行い、各々の繊維と染料の組み合わせにおける最適染色条件を検討した。さらに、天然色素は一般に、堅牢度（染色布における色素の安定性）が低いと言われているため、得られた染色布に対して種々の要因に対する堅牢度試験を行い、変退色の原因を調べるとともに、堅牢度を向上させる方法を探ることを第三の目的とした。さらに、UVカット性の他にも染色に付随して布に備わる機能がないかについても調べた。

3. 研究の方法

(1) UVカット性をもつ微粒子の調製とキャラクタリゼーション

水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、リン酸 (85% H_3PO_4 aq.)、硝酸セリウム六水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) および硫酸チタン (30% $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ aq.) を用いた沈殿法により、CaHapの Ca^{2+} の一部を Ce^{3+} または Ti^{4+} で交換した固溶体粒子を調製した。粒子中の Ce^{3+} または Ti^{4+} と Ca^{2+} との比率は、 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Ca}) = 0-0.15$ 、 $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Ca}) = 0-1.00$ の範囲で変えた。熟成は 100°C で2 dとし、熟成後はろ別、洗浄し、 70°C で1 d乾燥して粒子を得た。例えば $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Ca}) = 0.15$ の粒子をCe 15、 $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Ca}) = 1.00$ の粒子をTi 100のように名付けた。

得られた粒子の構造と性質は、以下に示す種々の方法で調べた。粒子の形態は電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。粒子の結晶構造は粉末X線回折 (XRD) で調べた。粒子の表面とバルクの組成は各々エネルギー分散型X線分光 (EDS) 分析およびプラズマ発光 (ICP-AES) 分析で調べた。表面構造はセルフサポーティング法による赤外分光分析 (FT-IR) で調べ、UV吸収能は反射法による可視紫外分光分析 (UV-vis) で調べた。粒子の比表面積測定は窒素吸着等温線測定 (BET法) により求めた。

(2) 布への粒子担持と布の性能評価

得られたCeCaHapならびにTiCaHap粒子のうち、UV吸収能、形態、大きさなどから判断

して布への担持に適する粒子を決定し、種々の方法での担持を行った。分散媒を水、アルコール、両者の混合比を種々に変えた液で比較し、適する分散媒を決定した。粒子担持時の浸漬温度や浸漬時間の他、振とう器、スターラーによる攪拌、超音波照射など担持方法を変え、基質に適する担持条件を検討した。

処理後の布は、透過法による UV-vis で UV カット性能を評価した。さらに、水と界面活性剤溶液による耐洗濯試験による UV カット性能の変化も調べた。

(3) 植物色素の同定と布の染色方法の検討

カシス、黒ブドウ果皮、紫および茶色タマネギ外皮を染色材料とし、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で各抽出液の含有色素を同定した。用いた染色材料に加えて、含有色素が同定されているビルベリーおよびケルセチン試薬の水溶液も同条件でクロマトグラムを測定し、色素の同定に利用した。

各染色材料から抽出した色素液を用いて、綿、絹ならびに羊毛布を染色した。染色は色素液に試料布を浸漬する浸染とし、浸漬時間を 1 min~24 h、染色液の温度を 5~100°C、染色液の液性を pH 1~pH 9 と変えて無媒染色を行い、各々の繊維に適する染色条件を調べた。その結果を基に、Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Ti⁴⁺、Fe³⁺および Cu²⁺の 6 種類の金属を用い、媒染液濃度を 5~200 mmol/dm³ と変えて媒染染色を行った。

染色布の抗菌性試験において、媒染効果を調べるために、抗菌性を持たない低濃度に染色液を希釈した条件でも染色を行った。カシス染色においては綿布を用いて染色液濃度 50%とし、黒ブドウ果皮染色では絹布を用いて染色液濃度 3%とした。

(4) 染色布の性能評価

得られた染色布の色彩は分光式色彩計を用いて L*a*b*を測定し、染色前の白布との色差から次式より ΔE*値を求めた。

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

さらに、変退色性評価では、次式より最高ピーク強度の波長での K/S 値を求めた。

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

布の UV カット性は UV-vis で透過スペクトルを測定するとともに、各々 UVA (波長 400-315 nm) と UVB (波長 315-280 nm) の遮蔽性の指標となる PA 値 (UVA 防御指数) と SPF 値 (紫外線防御指数) を求めた。布の結晶構造、形態観察、表面分析、熱挙動は各々 XRD, FE-SEM, EDS 分析、示差熱-熱重量測定装置 (TG-DTA) で調べた。さらに、JIS に基づいて耐光堅牢度、耐洗濯堅牢度 (変退色ならびに汚染) および耐窒素酸化物 (NO_x) 堅牢度を調べた。それに加えて、黄色ブドウ球菌を用いた布の抗菌性も調べた。UV カット性については、染色布を照度の高い環境で数ヶ月間 (カシスは 3ヶ月間、黒ブドウは 8ヶ月間) 保存した後の透過スペクトルも測定した。

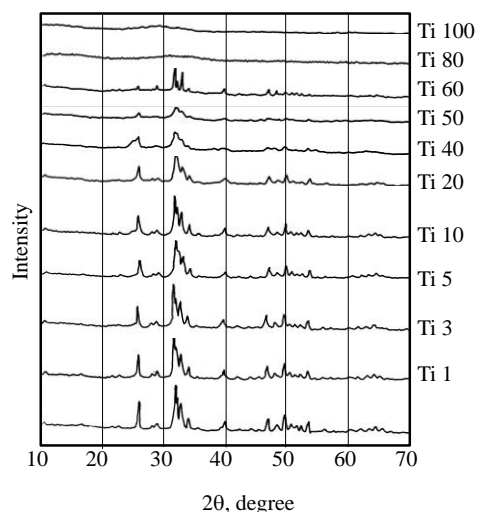


図 1. 調製したTiCaHap粒子のXRD回折パターン

4. 研究成果

(1) 微粒子の調製と構造

Ce/(Ce+Ca)ならびに Ti/(Ti+Ca)が異なる種々のアパタイト (Hap) 固溶体粒子を調整したところ、CeCaHap は、Ce 含有量 1%では純粋なアパタイトが得られるが、3%以上では Hap とそれ以外のリン酸塩との混合物になることがわかった。一方、TiCaHap は、Ti 含有量 60%まではアパタイト構造が維持されるものの、80%以上では無定形になることがわかった (図 1)。UV 吸収能に関しては、Ce、Ti ともに含有量 1%で粒子の UV 吸収能が飛躍的に高くなった。また、TiCaHap において Ti 含有量 5%以上では UV スペクトルの変化が小さくなった。これらの結果から、布への担持に適する粒子は Ce1%含有 CeCaHap (Ce 1) と Ti5%含有 TiCaHap (Ti 5) に決定した。いずれも布への担持に適するナノメートルオーダーの粒子であった (図 2)。

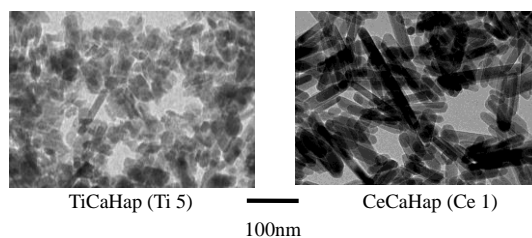


図 2. 布への担持に用いたHap粒子

(2) 布への粒子担持

CeCaHap および TiCaHap 粒子は親水性粒子であるため、担持には綿などの親水性繊維が適すると考えられた。また、ポリエステル布とナイロン布は疎水性繊維であるのに加えて、UV-vis 測定の結果、元々紫外領域の光を吸収する性質を保持していることがわかった。そこで、本研究で粒子担持に用いる布を綿布に決定した。

粒子の分散媒は水、エタノール、両者の混

合液で比較し、分散安定性と担持性から水：エタノール= 1:1 に決定した。担持方法は振とう器による攪拌とし、分散液中の粒子濃度が高いほど布への担持量は増加したが、担持量が多いと布が硬くなる傾向が認められたため、布の風合いを考慮し、最適な分散媒濃度は $0.1 \text{ g}/10 \text{ cm}^3$ とした (図 3)。浸漬温度および浸漬時間は、担持量に影響しなかった。

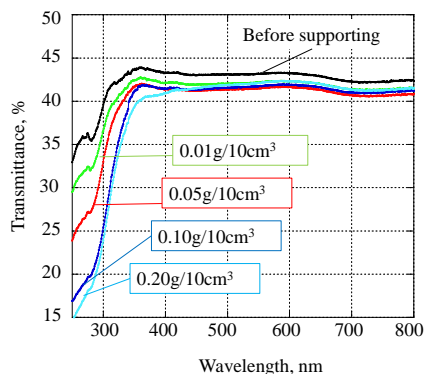


図 3. 粒子担持した綿布のUVスペクトル

(3) 粒子担持した布の性能評価

UV-vis 透過スペクトル測定ならびに PA 値、SPF 値の算出の結果、CeCaHap および TiCaHap 粒子を担持した綿布は、未処理の綿布に比べ、UV カット性が大きく向上したことがわかった。さらに、水ならびに界面活性剤水溶液による洗浄により、加工布の UV カット性能は幾分低下するものの十分に保たれることがわかった。ただ、粒子担持による布の風合い変化や繰り返しの洗浄による性能劣化が懸念されるため、さらなる検討が望まれる。

(4) 植物色素の同定と布の染色方法の決定

HPLC 測定の結果、カシスならびに黒ブドウ果皮に含有される色素は、アントシアニン類色素であり、紫タマネギ外皮にはアントシアニン類色素と、ケルセチン等の黄色色素が混在することがわかった。

いずれの植物抽出液においても、布の染色には酸性条件が適していた。染色温度については、カシスは室温、黒ブドウ-絹は 80°C 、黒ブドウ-綿、紫タマネギ-綿は 25°C が適することがわかった。染色時間については、絹は 20 min 程度が最も濃色に染まり、羊毛は時間が長いほど濃く、綿は逆に 10 min を最高に長いほど薄く染まることがわかった。6 種類の金属を用いた媒染染色により、いずれの植物でも様々な色彩の染色布を得ることができたが、紫タマネギ外皮を用いた場合に最も色のバリエーションが豊富であることがわかった。これは赤色のアントシアニン類色素とケルセチン等の黄色色素を併せ持ったためと考えられる。

(5) 染色布の性能

いずれの繊維でも、染色により UV-vis 透

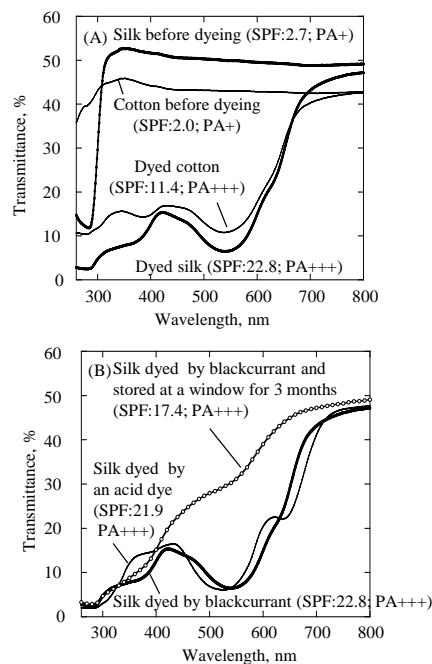


図 4. カシス染色布のUVスペクトル

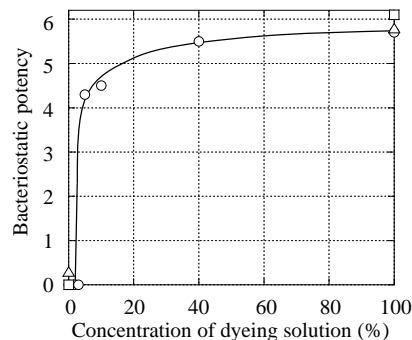


図 5. 黒ブドウ果皮染色布の抗菌性

過率が紫外領域で大きく低下し、PA 値ならびに SPF 値が向上し、UV カット性が向上することがわかった (図 4 (A))。無媒染染色布の耐光堅牢度は高くなかったが、媒染剤の種類により向上すること、さらには、数ヶ月間、照度の高い環境に置いた染色布の色彩は変退色するものの、UV カット性は保持されることがわかった (図 4 (B))。また、染色布の変退色を起こす要因は、光、空気中の水分や NO_x 等であり、これらを極力減じた環境で保管すれば、天然染料で染めた布も長期間変退色を防ぐことができることがわかった。それに加えて、染色布には抗菌性があることと (図 5)、媒染剤の種類を選べば一層効果があることが見出された。

植物は自身が含有する色素により自身を紫外線から守ったり、害虫などの天敵から守ったりすると言われているが、染色により色素と共に、それらの性質が布に移り、染色布の付加価値が高まることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① 葛西 美樹, 安川 あけみ, 神鳥 和彦, 青森県産黒ブドウ「スチューベン」果皮を用いた染色, 繊維製品消費科学, 査読有, in press.
- ② 安川 あけみ, 前田 圭香, 紫タマネギ外皮による絹布の染色—茶色タマネギとの比較から—, 日本家政学会誌, 査読有, 68(5), 14-22 (2017).
- ③ A. Yasukawa, A. Chida, Y. Kato, M. Kasai, Dyeing silk and cotton fabrics using natural blackcurrants, Textile Research Journal, 査読有, DOI:10.1177/0040517516671125 (2016)
- ④ 安川 あけみ, 千田 愛弓, 前田 圭香, 小澤 真帆, 葛西 美樹, 赤キャベツのアントシアニン系色素による絹布の染色—媒染条件と保存条件による比較—, 弘前大学教育学部紀要, 査読無, 113, 75-82 (2015)

〔学会発表〕(計14件)

- ① 安川 あけみ, 安井 伸郎, 紫タマネギ外皮を用いた染色と界面活性剤添加の影響, 繊維製品消費科学会 2017 年年次大会, 京都女子大学(京都府京都市) (2017. 6. 24-25)
- ② 安川 あけみ, 前田 圭香, 紫タマネギ外皮を用いた綿布および絹布の染色, (一社)日本家政学会第 69 回大会, 奈良女子大学(奈良県奈良市) (2017. 5. 26-28)
- ③ 安川 あけみ, 加藤 陽治, 千田 愛弓, カシスを用いた絹布および綿布の染色と界面活性剤添加の影響, 日本油化学第 55 回年会, 奈良女子大学(奈良県奈良市) (2016. 9. 7-9)
- ④ Akemi Yasukawa, Ayumi Chida, Yoji Kato and Miki Kasai, Dyeing of silk and cotton fabrics using natural dye extracted from blackcurrants, XXIII IFHE World Congress 2016, Daejeon (Korea) (2016. 7. 31-8. 6)
- ⑤ 安川 あけみ, 植物色素による布の染色と得られた染色布の性能—大学の公開講座での実践報告—, 日本家庭科教育学会第 9 回大会, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市) (2016. 7. 9-10)
- ⑥ 安川 あけみ, 相馬 彩乃, チタン含有アパタイト粒子を用いた布の UV カット加工, 繊維製品消費科学会 2016 年年次大会, 東京家政大学(東京都板橋区) (2016. 6. 25-28)

- ⑦ 葛西 美樹, 安川 あけみ, スチューベン果皮を用いた染色による絹布の性能変化, 繊維製品消費科学会 2016 年年次大会, 東京家政大(東京都板橋区) (2016. 6. 25-28)
- ⑧ 安川 あけみ, 紫タマネギ外皮による絹布の染色—茶色タマネギとの比較から—, (一社)日本家政学会第68回大会, 金城大学(愛知県名古屋市中) (2016. 5. 27-29)
- ⑨ 葛西 美樹, 安川 あけみ, スチューベンの果皮を利用した絹布, 綿布および羊毛布の染色, (一社)日本家政学会第 68 回大会, 金城大学(愛知県名古屋市中) (2016. 5. 27-29)
- ⑩ Akemi Yasukawa, Kazuhiko Kandori, Keiko Gotoh, Preparation and structure of calcium hydroxyapatite substituted with light rare earth ions, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (Hawaii) (2015. 12. 15-20)
- ⑪ 安川 あけみ, 葛西 美樹, 神鳥 和彦, Preparation and structure of rare earth metal-calcium hydroxyapatite solid solution particles, 平成 27 年度化学系学協会東北大会, 弘前大学(青森県弘前市) (2015. 9. 12-13)
- ⑫ 安川 あけみ, 葛西 美樹, カシス由来の天然色素による布の媒染染色, 繊維製品消費科学会 2015 年年次大会 信州大学(長野県上田市), (2015. 6. 27-28)
- ⑬ 葛西 美樹, 安川 あけみ, スチューベンの果皮を利用した絹布の染色, (一社)日本家政学会第 67 回大会, いわて県民情報交流センターアイーナ(岩手県盛岡市) (2015. 5. 22-24)
- ⑭ 安川 あけみ, 千田 愛弓, 葛西 美樹, カシス由来のアントシアニン系色素による布の染色, 製品消費科学会 2014 年年次大会 京都工芸繊維大学(京都府京都市), (2014. 6. 28-29)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安川 あけみ (YASUKAWA Akemi)
弘前大学・教育学部・教授
研究者番号: 70243285

(2) 研究分担者

神鳥 和彦 (KANDORI Kazuhiko)
大阪教育大学・教育学部・教授
研究者番号: 70177765