

平成 22 年 4 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19580385

研究課題名 (和文) バイオマス系繊維最外表面の化学修飾による被服用繊維適性の開発

研究課題名 (英文) Development of new characteristics for cellulosic natural fibers as textile fibers by the oxidative modification of their surface

研究代表者

飯塚 堯介 (MESHITSUKA GYOSUKE)

東京家政大学・家政学部・教授

研究者番号：30012074

研究成果の概要 (和文) : 植物系繊維資源の被服用繊維としての新たな適性を開発することを目的として、その最外表面の選択的酸化処理を試みた。幾つかの酸化処理の中で、1 級水酸基の選択的酸化剤として知られている TEMPO を使用し、極めて軽度に酸化することによって、綿布に麻に似た風合いを付与することが出来た。これは pH9.5 から 10.5 という弱アルカリ性下で反応させることで、綿繊維の膨潤を抑えた条件で繊維表面に選択的に親水性のカルボキシル基を導入することができたことによるといえる。しかし、現状では処理による布の強度低下を無視することはできず、処理条件の選択などにより一層の低減を図ることが必要である。なお、麻布および麻・綿混紡布についても同様の酸化処理を行い、これらの布の風合いに及ぼす影響について、綿布と比較検討を行った。

研究成果の概要 (英文) : In order to develop new characteristics for cellulosic natural fibers, such as cotton and lamie as textile fibers, those fibers were chemically oxidized under the mild conditions. When cotton fabrics were treated with TEMPO which is known to be a oxidizing agent for a primary alcohol to a carboxylic acid group under a very mild alkaline condition from pH9.5 to 10.5, those were found to obtain new characteristics similar to lamie fabrics. At this moment, it is still need to improve the treatment conditions for the decreased loss of the strength properties. Lamie and lamie-cotton mixed fabrics were also treated under the similar conditions and their characteristics were evaluated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：バイオマス、セルロース

## 1. 研究開始当初の背景

我々人類が享受してきたいわゆる豊かな生活が、過度なまでに化石資源に依存したものであり、その結果として地球環境に深刻な影響が現れつつあることが指摘されている。我々は早急に生活様式についての見直しを進める必要があるとされていることは周知のとおりである。そのような観点からバイオマス資源に代表される天然有機物資源に対して、従来にはない大きな期待が寄せられている。これは天然有機物資源の大きな可能性を示しており、関連する研究開発の進展が急がれている所以でもある。

天然有機物資源の最も主要なものに植物系繊維資源があるが、これには極めて多様なものが含まれる。しかし、古くから利用されてきた綿、麻類を除けば、利用対象は主として木材繊維に限られてきた。換言すれば、膨大な資源量が見込まれる農産廃棄物を中心としたバイオマス系繊維資源の多くについては、その利用の重要性は広く認識されているものの、現状では十分な利用がなされていないか、あるいは不十分な性能のままでの利用に留まっているのが実情である。

## 2. 研究の目的

繊維資源の利用において、その性能が繊維の形状および各種の物理的性状に依存することは言うまでもない。用途によって程度に差はあると考えられるが、特にその表面性状の影響は大きいと考えられる。本研究では、各種植物系繊維資源の最外表面部の選択的改質を各種の化学処理によって行うことにより、衣料用繊維資源としての性能の改良と新たな機能の付与を行い、当該繊維資源の新たな用途を開発しようとするものである。日常生活に不可欠の衣料用途への利用が広がるならば、これまで十分な利用が行われていない農産廃棄物系を中心とした繊維資源の有効利用は格段に進展することになると考えている。

## 3. 研究の方法

化学処理法としては TEMPO 触媒酸化、過ヨウ素酸塩酸化、カルボキシメチル化を取り上げたが、研究を進める中で、興味深い事実が得られた TEMPO 触媒酸化に集中して検討を進めることにした。TEMPO 触媒酸化においては、触媒量の TEMPO と同じく触媒量の臭化ナトリウム、および所定量の次亜塩素酸ナトリウムの存在によって、セルロース分子中の 6 位 1 級水酸基を選択的にカルボキシル基まで酸化することが可能であり、既に製紙用パルプ外表面の選択的酸化、セルロース系ナノファイバーの調製などの研究が、磯貝らによって活発に進められている。本研究では、衣料用繊維として広範な利用が行われている綿織

維、麻繊維に加えて、今後の利用が期待されるその他の植物系繊維を、緩衝液を利用した pH9.5~10.5 の温和なアルカリ性条件下、室温で所定時間処理することで、繊維表面の選択的酸化を行った。反応液の pH, 反応時間については、予備実験によって最適と考えられる条件を見出して設定した。反応温度は装置の制約上、室温とした。また、攪拌条件については、反応結果に及ぼす影響が大きいと考えられたので、攪拌装置の設定を一定として、可能な限り条件の変動を避けるように努めた。TEMPO 処理綿布は直ちに水洗したのち、同様の緩衝液中に浸漬し、水素化ホウ素ナトリウム 75 mg/g(布) を加えて一夜還元処理を行った。これは TEMPO 酸化処理綿布中には酸化反応の中間体である 6 位-アルデヒド型構造が残存しており、このような構造を起点とした  $\beta$ -アルコキシ脱離機構によるセルロース主鎖の切断反応が避けられないと考えられたからであり、実際、このような還元後処理を加えることにより、綿布の TEMPO 処理による強度低下を有意に抑制することができた。

## 4. 研究成果

4.1 TEMPO 酸化による酸性基の導入  
綿布および麻布に対する TEMPO 酸化によって、布にカルボキシル基が導入されたことを、FT-IR スペクトルおよび滴定法による酸性基定量によって確認した。未処理および酸化処理綿布の FT-IR スペクトルを以下に示す。

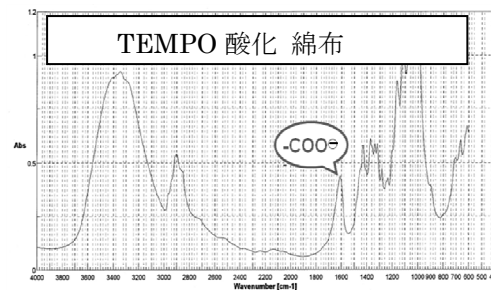
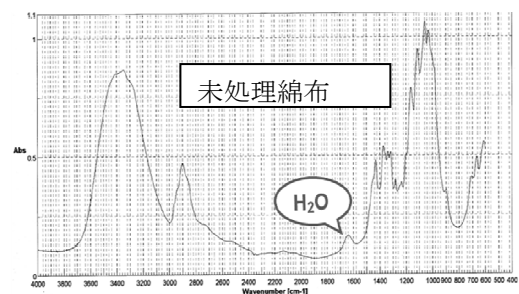


図1 未処理および TEMPO 酸化処理綿布の FT-IR スペクトル

**Table 1** Carboxyl group contents in oxidized cotton fabrics.

NaClO addition (mmol/g fabrics)	Carboxyl group content per 1g of fabrics (meg/g)
0	0.007
4	0.069
8	0.093

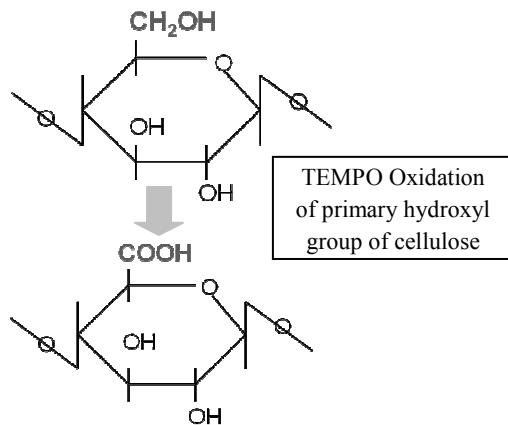


図2 TEMPO 酸化によるセルロース繊維へのカルボキシル基の導入

#### 4.2 TEMPO 酸化による綿布の強度変化

TEMPO 酸化処理による綿布の強度的性質の変化を、試薬添加量、処理 pH などの処理条件を変えて検討した。

表2 TEMPO 酸化処理綿布の強度的性質

	NaClO addition (mmol/g fabrics)	Treatment Time (hr)
pH10.5	0	2
	1	2
	2	2
	4	2
pH9.5	2	2
	After 1 month	
	2	2
& NaBH <sub>4</sub> red.		
After 1 month		

表1に示したように、綿布中の酸性基量は、未処理綿布の 0.007meq/g から約十倍量の

0.07-0.09meq/g に増加している。なお、この場合に予想される繊維化学構造の変化は、既に述べたように、多糖主鎖へのカルボキシル基の導入である (図2)。

表2の続き

Strength (kgf/cm)	Relative strength (%)	Breaking EL (%)
9.84	100	12.1
2.13	21.6	8.0
1.87	19.0	7.7
1.64	16.7	7.3
5.00	50.8	7.6
4.80	48.8	7.0
6.00	61.0	10.0
6.10	62.0	10.5

EL: elongation

Relative breaking energy (%)
100
11.3
11.0
9.1
33.0
30.2
55.6
54.2

未処理および TEMPO 酸化処理綿布から 3cmx20cm の試験片をそれぞれ 3 枚採取し、テンシロン万能型引張試験機を使用し、ストリップ法によって得られた引張荷重-変位曲線図から、破断強度 (kgf/cm)、破断伸度 (%)、及び相対破断エネルギー (%) を求めた。

表2に示したように、pH10.5 で NaClO 添加量を 1 mmol から 4 mmol に増やすにつれて、布 1cm 幅の破断強度及び破断伸度が著しく低下する結果となった。既往の文献から、この処理条件が本酸化反応にとって良好な条件とされていたため、その条件を採用したが、結果的に反応が過度に進行したものと考えられる。そこで、処理 pH を pH9.5 に下げて同様に TEMPO 処理を行ったところ、処理に伴う強度低下は明瞭に改善された。

pH10.5 での TEMPO 処理綿布の強度低下が、TEMPO 処理直後から試料保存中に急速に進行することが認められた。これがセルロース分子中の 6 位水酸基の酸化中間体としてのアルデヒド型構造の存在に基因しているか否か

を明らかにするために、酸化処理直後に綿布のNaBH<sub>4</sub>による還元安定化処理を行った。この安定化処理によって、TEMPO処理による強度低下が更に軽減されたことが分かる。このことはTEMPO処理での反応が完結されずアルデヒド型構造が残存しており、これを起点としたβ-アルコキシ脱離反応によるセルロース分子鎖の切断が処理綿布の乾燥中あるいは保存中に起こったことを示唆している。

#### 4.3 TEMPO処理によるセルロース鎖の切断

前項で述べた還元安定化処理のβ-アルコキシ脱離反応に対する抑制効果を確認するために、各種の処理綿布のセルロース重合度を銅エチレンジアミン法によって測定した。その結果、セルロース重合度[DP<sub>v</sub>]は、未処理綿布の970から、TEMPO酸化処理綿布では320に低下した。一方、TEMPO処理後に還元処理を行った場合には660であった。このことから、TEMPO処理によってセルロース主鎖が切断されること、その後の還元処理によって、この切断が抑制されたことが明らかである。NaBH<sub>4</sub>による還元処理が、TEMPO処理の直後に行われたため、還元処理の効果は、TEMPO処理後の後処理、保存中における主鎖切断の抑制にあると考えられる。この点に関しては、TEMPO処理後の強度測定が、後処理後に数日間室内で乾燥した後に行われたこと、更にそのまま1ヶ月間保存した際の強度低下が僅かであったことから、TEMPO処理後の後処理および乾燥中に強度低下の主要な部分が進行していると考えられる。この部分が、還元処理によって抑制されたことになる。

TEMPO処理後に還元処理を行ったとしても、綿布の強度は60%程度に低下している。このような強度低下を一層抑制することが、TEMPO処理の実用化には不可欠である。この点に関しては、何等かの方法によってTEMPO試薬による酸化反応が繊維の表面に限定して進行するようにすることが望ましいと考え、後述のような検討を行っている。

#### 4.4 TEMPO処理綿布の表面性状

TEMPO処理によって認められる綿布の表面性状の変化を、曲げ剛性および平均摩擦係数で比較すると、処理によって曲げ剛性は明瞭に上昇し、曲げ難い性質になったことが分かった。一方、摩擦係数の変動幅は大きいものの、平均摩擦係数は逆に低下した。これらのことは、処理によって布表面が硬い構造となったことを示している。

#### 4.5 TEMPO処理綿布のドレープ性

ドレープ性試験機を用いて、TEMPO酸化が綿布のドレープ性に及ぼす影響について検討した。pH9.5での処理の場合には、未処理

綿布のドレープ係数、ドレープ形状係数が、それぞれ0.528、0.216であったのに対し、酸化処理綿布では0.622、0.170となった。また、ドレープの投影面積等価円の半径は10.2cmから10.8cmに変化した。このような変化は、TEMPO処理によって綿布がドレープ性が小さく、曲げ難い性質になったことを示している。ほぼ類似の結果が、pH10.5での処理においても観察された。すなわち、ドレープ係数、ドレープ形状係数、および等価円半径は、未処理でそれぞれ0.541、0.210、10.3cmであったのに対して、処理綿布では0.648、0.160、10.9cmとなっており、pH9.5の場合よりも若干大きな変化を示した。このようなドレープ性の変化に、表面性状の変化を合わせて考えると、TEMPO処理によって綿布に麻の風合いに近い性状が与えられたといえる。

#### 4.6 TEMPO処理が麻布の性状に及ぼす影響

綿布に対するTEMPO処理では、現段階では処理布の強度低下が顕著であり、表面性状には興味深い挙動が見られたものの、十分に議論を進めることが出来なかった。そこで、本来強度的性質の優れている麻布に対してTEMPO処理を行い、強度低下のマイナスを補えるような新たな性状変化が得られるか否かの検討を行った。

その結果、曲げ剛性が30%、せん断剛性が31%上昇し、処理によって麻布は一層硬い構造となったことが分かった。一方、この処理により麻布の引張破断強度は、未処理布の約70%に低下したが、依然として綿布の強度の1.5倍近い値を示していた。このことから、表面性状の改変を目的として麻布のTEMPO処理を行うことは、現段階の処理条件においても有意義であるかもしれない。今後、処理条件の改良によって強度低下が抑制されるならば、TEMPO処理は麻布の改質法として非常に興味深い方法であることは明らかである。

#### 4.7 TEMPO処理における強度低下の抑制

TEMPO処理による綿布および麻布の強度低下は、弱アルカリ性水溶液中での処理であるため、繊維の膨潤が相当程度進行しており、試薬が比較的繊維内部にまで浸透していることに原因があると考えられる。そこで、反応系中での繊維の膨潤を抑えて試薬の浸透を抑制し、それによって反応を可能な限り繊維表面に限定することを目的として、新たなTEMPO酸化反応系の検討を行っている。この検討は現在進行中であり、最終的な結果を記すことはできないが、処理液として10%から50%までの各種の割合の水を含む含水ジオキサンを使用することで、反応の進行の制御が可能であることが明らかとなっている。現在、最適処理条件の選定を進めるとともに、

繊維表面での選択的な反応の進行を裏付ける結果の収集を行っている。また、他の溶媒系の探索も併せて進めている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

TEMPO 酸化による綿布の化学的改質の試み、趙 栄淑、鈴木 晶子、長谷川恵理、石 美菜子、飯塚 堯介、繊維学会誌、65、No5、146-149 (2009)

〔学会発表〕(計 2 件)

TEMPO 酸化による綿繊維表面の化学的改質、趙 栄淑、鈴木 晶子、長谷川恵理、石 美菜子、飯塚 堯介、第 63 回繊維学会 (2008)

麻布の TEMPO 酸化が布の風合いに及ぼす影響について、趙 栄淑、池田 梓、藤山 晃子、飯塚 堯介、第 64 回繊維学会 (2009)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯塚 堯介 (MESHITSUKA GYOSUKE)  
東京家政大学・家政学部・教授  
研究者番号：30012074

### (2) 研究分担者

磯貝 明 (ISOGAI AKIRA)  
東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授  
研究者番号：40191879  
(H20→H21：連携研究者)

松本 雄二 (MATSUMOTO YUJI)  
東京大学・大学院農学生命科学研究科・教授  
研究者番号：30183619  
(H20→H21：連携研究者)

趙 栄淑 (CHO YOUNGSOOK)  
東京家政大学・家政学部・助教  
研究者番号：30439749  
(H21：削除、帰国のため)