

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：32647

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12318

研究課題名(和文) 極細天然繊維を用いた環境調和型機能性被服材料の開発

研究課題名(英文) Development of environmentally friendly functional clothing materials using natural nanofibers

研究代表者

濱田 仁美 (HAMADA, Hitomi)

東京家政大学・家政学部・准教授

研究者番号：50748142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：環境に優しく植物由来の極細天然繊維であるセルロースナノファイバー(CNF)の被服分野への応用を目的に研究を行った。CNFをセルロース系繊維から成る布へ塗布し、CNF加工布の特性変化を明らかにした。CNF加工布の表面は滑りやすく、ハリのある素材となり、風合いは大きく変化した。また、エアバリア性が大きく上昇し、保温性も向上した。基布の種類により、吸湿性や吸水性が変化することもわかった。CNF加工布ではインクジェット捺染の品質が向上したことから、染色の前処理剤としての可能性も期待できる。現段階では、エアバリア性や保温性を必要とする洗濯回数の少ない衣料品や、家具用テキスタイルへの適用が提案できる。

研究成果の概要(英文)：The potential of cellulose nanofibers (CNF) as coating materials on fabrics was assessed by detailed characterization of several CNF-coated cellulosic fabrics. CNF-coated fabrics became smooth and stiff, their texture has greatly changed. CNF coating increased the resistance to air permeability of the fabrics, which leads to excellent filtering characteristics. The heat retention properties were improved after CNF coating of the fabrics. The hygroscopic property and water absorbency also changed depending on the fabrics. In the case of ink-jet printing on CNF-coated fabrics, the ink pigments were retained within the CNF layer improving the color density. The CNF-coated fabrics could be used in several applications that need air-barrier and heat retention properties, such as disposable clothing, curtains, and wallpaper.

研究分野：被服材料学、繊維材料物性、塗工科学

キーワード：織物 セルロースナノファイバー 通気性 TEMPO酸化 塗布 風合い 不織布 保温性

1. 研究開始当初の背景

ニーズの多様化した現代社会においては、被服材料についても、基本性能のみならず、風合い、デザイン性、バリア性、特殊な用途への適合性等、様々な機能を有することが望まれている。布や不織布などの被服材料の機能化を行うためには、繊維段階での改質もしくは布の材料表面の加工による改質が考えられる。合成繊維からなる被服材料においては、繊維自身の形状や性質の制御が比較的容易であり、それによって多様な新規材料の開発が進められていることは周知のとおりである。一方、天然繊維からなる被服材料においては、固有の特性を有する繊維の改質が必要である。これまでも物理的あるいは化学的改質が試みられてはいるが、適用可能な改質方法は限定的である。しかしながら、現在の地球環境問題や資源枯渇問題を考えるとき、化石資源由来の合成繊維への依存を可能な限り低減することが必要であり、綿や麻等の天然繊維から成る被服材料の新たな改質方法の開発が望まれる。

植物由来の極細天然繊維であるセルロースナノファイバーは、その極細形状に由来する全く新しい機能が期待され、近年その応用開発動向が世界的に注目されている。これまでに高強度フィルム、フィルター、包装材料等の分野で応用研究が進んでいるが、衣料用材料への応用例は報告されていない。そこで、環境に優しい新規被服材料の創製を目的として、綿、麻、レーヨン等の植物繊維由来の被服材料を対象として、セルロースナノファイバーを利用した改質及び機能化を行うことで、セルロースナノファイバーの衣料分野への応用展開の可能性を探る研究を提案した。

2. 研究の目的

環境に優しく新たな機能性を有する被服材料の開発を目的として、植物由来の天然繊維材料の改質及び機能化を行う。改質には、植物由来の極細天然繊維である「セルロースナノファイバー (CNF)」を利用する。CNF は近年開発され、その応用開発動向が世界的にも大変注目されている材料である。セルロースナノファイバーを天然繊維製の布及び不織布に表面塗布することで、それらの物性や風合いを変化させ、新たな機能性の発現を確認する。

本研究では、極細天然繊維の被服分野への応用展開の可能性を見出すとともに、綿、麻等の天然繊維材料への適用によって、環境に優しく特異な機能性を有する新規被服材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

(1) CNF 加工布の作製と物性評価

綿製の織物 (平織, 株式会社) 、キュプラ製の織物 (平織, 株式会社) 及びキュプラ製の不織布 (ベンリーゼ SD30G, 旭化成せんい

(株) を CNF 加工用基布として使用した。表 1 に各基布の特性を示す。

Table 1 Properties of the substrates.

Substrates	Basis weight (g/m <sup>2</sup> )	Thickness (mm)	Thread count (number/cm)	Surface roughness, SMD (μm)
Cotton woven (C)	100	0.24	(Warp) 30.0 (Weft) 26.5	5.2
Cuprammonium rayon woven (R)	65	0.09	(Warp) 49.0 (Weft) 39.0	4.1
Cuprammonium rayon nonwoven (RN)	30	0.19	-	4.0

CNF は、水中対向衝突 (ACC) 法により作製された竹パルプ及び広葉樹パルプ由来の CNF (CNF-1; BB-A, LB-A, 中越パルプ工業(株)) を使用した。1 wt% の CNF 水分散液の B 型粘度 (60 rpm, 25 ) は、竹由来 CNF は 1000 mPa·s、広葉樹由来 CNF は 420 mPa·s であった。

各基布に、CNF 水分散液 (1 wt%) をバーコーターで塗布して熱風乾燥した後、恒温恒湿室 (20 , 65% RH) で調湿し、CNF 加工布 (CNF 塗布量: 4.0 g/m<sup>2</sup>) を作製した。これらの CNF 加工布について、表面観察、力学的特性、通気性、吸水性、保温性の測定を行った。

(2) CNF 加工用基布への化学処理の効果

CNF 加工用基布への化学処理として、TEMPO 触媒酸化処理の効果を検討した。TEMPO 触媒酸化を天然セルロースに適用した場合には、セルロースの C6 位が選択的に酸化され、カルボキシ基がセルロース表面に導入されることが明らかになっている<sup>1)</sup>。TEMPO 酸化処理により、基布表面の化学反応性が増すことで、CNF と基布との結合が強固になり、耐久性が向上することを期待した。また、布へ TEMPO 酸化処理を施すことで、繊維間の空隙が増し、布がフレキシブルになることが報告されている<sup>2)</sup>ことから、CNF の定着性の変化も期待した。

綿製の織物 (100 g/m<sup>2</sup>, 平織, 株式会社) 、苧麻製の織物 (135 g/m<sup>2</sup>, 平織, 株式会社) 、キュプラ製の織物 (65 g/m<sup>2</sup>, 平織, 株式会社) に対して、油分・樹脂等を除去する前処理を行った後、TEMPO 酸化処理を施した<sup>2)</sup>。TEMPO 酸化処理は、添加する次亜塩素酸ナトリウムの量を変更することで、酸化の度合いを調整した。綿布及び苧麻布では布 1.0 g あたり 4 mmol、キュプラ布では布 1.0 g あたり 1 mmol の次亜塩素酸ナトリウムを加えて酸化処理を行い、酸化処理終了後、一晚還元処理を行った。還元処理は TEMPO 触媒酸化によってセルロースの 1 級アルコール性水酸基をカルボキシ基に酸化する過程で反応中間体として生じるアルデヒド基のうち、処理後に残

存するものを還元するために行った。還元処理終了後、試料布を洗浄したのち、エタノールですすぎ洗いを施し、恒温恒湿室内（20℃，65%RH）で自然乾燥した。

TEMPO 酸化処理布と前処理のみ施した試料布に、CNF 水分散液（1 wt%）を塗布して熱風乾燥した後、恒温恒湿室（20℃，65%RH）で調湿し、CNF 加工布（CNF 塗布量：4.0 g/m<sup>2</sup>）を作製した。CNF は、ACC 法により作製された竹パルプ由来の CNF（CNF-1；BB-A，中越パルプ工業㈱）を使用した。CNF 加工布について、力学的特性、通気性、吸水性、吸湿性、保温性の測定を行った。

### （3）CNF 加工布の用途検討

CNF 加工布の新たな用途を検討するため、CNF 加工布ヘインクジェット捺染を行い、染色適性を評価した。試料布は（1）の実験で作製した、基布に綿製及びキュプラ製の織物、キュプラ製の不織布を使用し、これらに CNF（ACC 法、竹パルプ由来）を塗布した CNF 加工布とした。これらの試料布に、水性顔料インクによるインクジェット捺染を施し、捺染物の顕微鏡観察及び光学特性の測定により、染色適性を評価した。

衣料品への利用の検討として、CNF 加工布の洗濯耐性を評価した。試料布は（2）の実験で作製した、綿布に TEMPO 酸化処理を施した後 CNF（ACC 法、竹パルプ由来）を塗布した CNF 加工布とした。洗濯耐久性試験は、ラウンダーメーター（洗濯試験機）を使用して、温水（38±2℃）又は非イオン界面活性剤系洗濯用合成洗剤 0.5% を含む温水（38±2℃）により、15 分間洗濯、5 分間すすぎを行い、これを 3 回繰り返した。洗濯前後の重量変化から洗濯による CNF 脱落割合を求めた。

## 4. 研究成果

### （1）CNF 加工布の作製と物性評価

CNF 加工布の表面観察から、竹由来 CNF は部分的に凝集し、不均一に分布していた。これより、部分的に塗布されていない領域が生じ、通気を促進する大きな空隙が存在すると考えられる。広葉樹由来 CNF は、より均一に薄膜状に定着していた。広葉樹由来 CNF の分散液は粘度が低いことから、竹由来 CNF よりも繊維長が短いと考えられ、凝集しにくく、より均一で微細なネットワークを形成したと考えられる。しかしながら、CNF の凝集状態は、CNF 塗布後の乾燥条件に影響を受けるため、乾燥方法を変更することで、CNF の凝集構造が変化することも予測される。

CNF 加工布の力学的特性については、曲げ剛性が上がり、伸び率はやや低下して、ハリがありややかたい素材となった。表面の摩擦係数は低下し、滑りやすくなった。

図 1 に通気抵抗値（KES-F8，カトーテック㈱）を示す。CNF を塗布することで通気抵抗が大きく上昇し、特に広葉樹由来の CNF を塗布した試料布で顕著に上昇した。広葉樹由来

CNF は竹由来 CNF と比べて、分散液の粘度が低く、繊維径の分布がより均一であった。短く均一な広葉樹由来 CNF の方が、より均一なフィルム状の塗工膜を形成し、通気抵抗が高くなったと考えられる。しかし、竹由来 CNF のような不均一な分布状態でも、通気抵抗は向上し、CNF を微量に塗布することでエアバリア性が大幅に向上することがわかった。

JIS1907 バイレック法による吸水性の結果を図 2 に示す。値は吸水高さを示し、値が高い方が吸水性は良いことを示している。吸水性は、CNF 塗布によりやや低下した。CNF は親水性であり大きい比表面積を有するため、吸水性の向上を予測していたが、反対の結果となった。CNF が基材中の毛細管を一部埋めてしまったためと考えている。

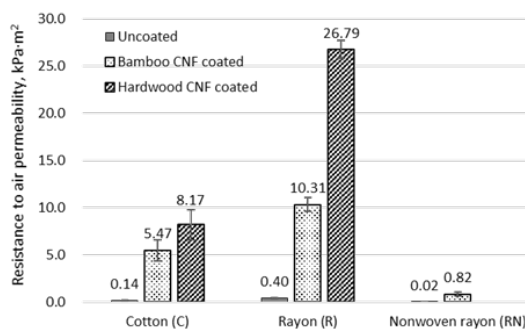


Figure 1 Resistance to air permeability.

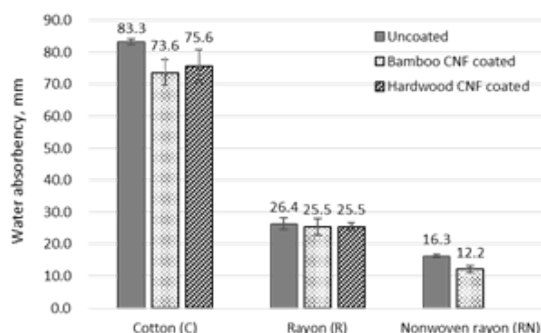


Figure 2 Water absorbency properties.

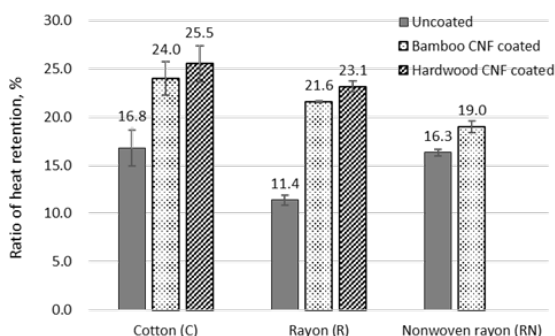


Figure 3 Heat retention properties.

図 3 に保温率（JIS L 1096 A 法）を示す。CNF を塗布することで保温性が向上した。一般に、熱伝導率の小さい静止空気層を基材中に有することで保温性は向上する。CNF は、基材中の対流が起きるような大きな空隙は

埋めることでエアバリア性を向上させ、CNF 塗工膜の微細なネットワークの中に微小な空隙（静止空気層）を保持することで、保温性を向上させたと考えられる。

### (2) CNF 加工用基布への化学処理の効果

綿布に TEMPO 酸化処理を施し、さらに CNF 塗布を行った試料布の、吸水性及び保温性の結果を図 4、5 に示す。基布として苧麻布とキュプラ布を使用した場合も、同様の傾向であった。

基布に TEMPO 酸化処理を施すことで吸水性と保温性がやや向上した。図 4 は JIS1907 滴下法による吸水に要する時間を示しているため、値が低い方が、吸水速度が速く吸水性が良いことを意味する。吸水性の上昇は、TEMPO 酸化処理によって繊維表面に導入されたカルボキシ基により、繊維が親水化したためと考える。また、TEMPO 酸化処理によって、処理中に膨潤した繊維が、乾燥と共に収縮して単糸間に空隙が生じ、織糸間の大きな空隙は減ったが、単糸間の小さな空隙が増加したことで静止空気層を増加させ、保温性を向上させたと考えられる。CNF 塗布により保温性とエアバリア性がさらに向上し、TEMPO 酸化処理 CNF 加工布においては最も高い値となった。吸水性は CNF を塗布すると低下した。これは、CNF が微細なネットワークを形成し、織物中の毛細管を減らしたことが要因と考えられる。

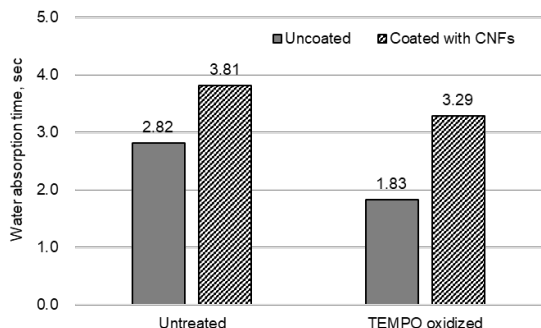


Figure 4 Water absorbency of the TEMPO oxidized CNF coated fabrics measured by the dropping method.

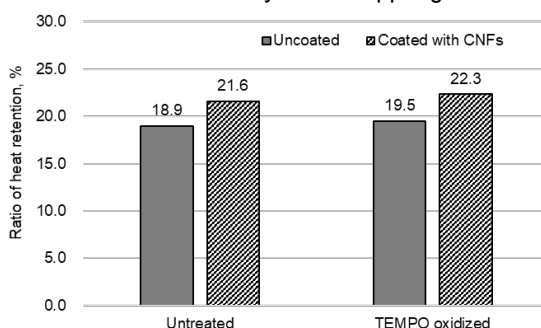


Figure 5 Heat retention properties of the TEMPO oxidized CNF coated fabrics.

吸湿性は、基布として綿布又は苧麻布を使用した場合には、CNF を塗布するとやや上昇した。親水性で比表面積の大きい CNF の効果

によると考えられる。しかしキュプラ布を基布として使用した場合には、CNF 塗布により反対に吸湿性は低下した。キュプラ繊維は非晶領域が多く吸湿性が大変高いため、CNF 塗布によりキュプラ繊維の非晶領域への吸湿を阻害したためと考えられる。

基布への TEMPO 酸化処理により、CNF を均一に定着させ、エアバリア性や保温性を向上させる一助となることが分かった。

### (3) CNF 加工布の用途検討

CNF 加工布の新たな用途を検討するため、CNF 加工布へ水性顔料インクによるインクジェット捺染を行い、染色適性を評価した。捺染物の光学特性を測定したところ、CNF 加工布へ印捺した場合には、図 6 に示すように、印捺部で低い明度を示した。これは色濃度が高く濃いことを示し、ブラック、シアン、マゼンタの各色で、CNF 加工布に印捺した方が、色濃度が高く濃いプリントが可能であることを示した。CNF 塗工層がインク顔料を基材表面近傍に留めることにより、色濃度が向上したと考えられる。CNF の繊維径はインクジェット用のインク顔料よりも小さく<sup>3)</sup>、インク顔料の過度な浸透を抑制したことによる。特に不織布の場合には、しみや白抜けも軽減され、品質が向上した。インクジェット捺染は、可変情報を容易かつ迅速に付与できることから、近年、スクリーン捺染に代わり、テキスタイルへの適用が増してきている。本研究結果は、被服材料への染色適性向上の一助となると考えられる。

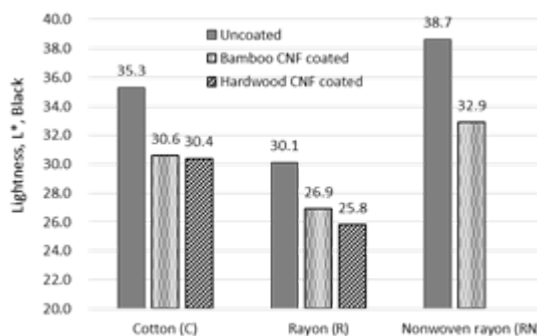


Figure 6 Lightness of the dyed fabrics with black ink.

洗濯耐久性試験の結果より、本実験で行った温和な洗濯条件下では、TEMPO 酸化処理布、未処理布に CNF 塗布した場合共に、CNF の脱落割合は 5%以内であり、ほとんど脱落せずに洗濯後も布上に定着していた。セルロース系繊維からなる基布の繊維と CNF 間に水素結合が生じ、強固な結合を保持することができたと考えられる。本実験条件では、基布への TEMPO 酸化処理によって CNF 塗工布の洗濯耐性が向上するかの確認には至らなかった。衣料品に採用するためには、より高い洗濯耐性を求められるため、基布と CNF 間の結合を強化する手法を検討していく必要がある。

#### (4) まとめと今後の展望

合成繊維から成る機能性被服材料の開発は華々しいが、綿や麻等のセルロース系繊維から成る被服材料の天然の良さも好まれている。独特の風合いや、吸水・吸湿性、強度などの長所は維持しつつ、各種用途に対応した機能性を付与することで、セルロース系繊維の活用が広がると考えられる。

本研究では、環境に優しく植物由来の CNF の被服分野での活用を検討し、セルロース系繊維から成る布や不織布に CNF を微量塗布することで、エアバリア性や保温性が向上し、手触り感が変化することを確認した。また、CNF 加工布ではインクジェット捺染の品質が向上したことから、染色の前処理剤としての可能性も期待できる。CNF 加工用基布の TEMPO 酸化処理については、洗濯耐性の向上には至らなかったが、布表面に導入したカルボキシ基への金属イオンの置換などにより、消臭抗菌性などの機能性を付与することも期待でき、CNF 加工布にも消臭性が期待できることから、今後も研究を進めて、CNF 加工布の独特な機能性を見極めていきたい。洗濯耐性については、穏やかな洗濯条件では CNF の脱落は微量であることを確認したが、洗濯耐性は今後の重要な検討課題である。

現段階においては、保温性やエアバリア性を必要とする洗濯回数の少ない衣料品や、壁紙、カーテンなどの家具用テキスタイルへの適用が提案できる。

#### 引用文献

- 1) Saito, T. and Isogai, A., Cellulose Commun., Vol 11, No 4, 192-196 (2004).
- 2) Shirai, N., Meshitsuka, G., and Hamada, H.: Effect of TEMPO oxidation on the physical properties of ramie fabrics, J. Fiber Sci. Tech., 72(10), 227-230 (2016).
- 3) Hamada, H. and Bousfield, D. W.: Nano-fibrillated cellulose as a coating agent to improve print quality of synthetic fiber sheets, TAPPI J., 9, 25-29 (2010).

#### 5 . 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計 4 件)

濱田仁美、セルロース系繊維から成るテキスタイルの改質、Cellulose Commun.、査読無、25(2)、2018、pp. 51-56  
濱田仁美、セルロースナノファイバーを利用したテキスタイルの改質、月刊機能材料、査読無、38(1)、2018、pp. 21-29  
[https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product\\_id=5369](https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=5369)  
濱田仁美、セルロースナノファイバーのテキスタイルへの応用、繊維製品消費科学会誌、査読有、58(4)、2017、pp. 309-312  
DOI: 10.11419/senshoshi.58.4\_309

Hitomi Hamada and Marina Mitsuhashi, Effect of cellulose nanofibers as a coating agent for woven and nonwoven fabrics, Nordic Pulp Paper Res. J., 査読有, 31(2), 2016, pp. 255-260  
DOI: 10.3183/NPPRJ-2016-31-02-p255-260

##### 〔学会発表〕(計 7 件)

Natsuki Shirai, Nao Kamatsuka, Haruka Kijima, Miki Nakano, Hitomi Hamada, Characteristics of the cellulose nanofiber coatings on TEMPO-treated fabrics, The fiber society's Spring 2018 Conference, 2018

Natsuki Shirai, Hitomi Hamada, Characteristics of the cellulose nanofiber coatings on the cellulosic fabrics, The 19<sup>th</sup> Biennial International Congress ARAHE, 2017

白井菜月、磯上裕子、酒井千聖、芳賀美波、横尾梨歌、濱田仁美、セルロースナノファイバーの調製法が塗工布の物性に及ぼす影響、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017  
Natsuki Shirai, Gyosuke Meshitsuka, Hitomi Hamada, Characteristics of the cellulose nanofiber coating on cotton fabrics, The Pan Pacific Conference 2016, 2016

濱田仁美、セルロースナノファイバーのテキスタイルへの応用、日本繊維製品消費科学会 2016 年次大会、2016

白井菜月、飯塚堯介、濱田仁美、TEMPO 酸化処理綿布へのセルロースナノファイバー塗工の効果、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016

Hitomi Hamada and Marina Mitsuhashi, Effect of cellulose nanofibers as a coating agent for woven and nonwoven fabrics, 9<sup>th</sup> International Paper and Coating Chemistry Symposium, 2015

##### 〔その他〕

###### 講演

濱田仁美、セルロース系繊維を利用したテキスタイルの改質、セルロース学会関西支部 第 13 回若手セミナー、2017

濱田仁美、セルロースナノファイバーのテキスタイルへの応用、岡山バイオマスプラスチック研究会、2017

###### 展示会

ポスター展示：濱田仁美、セルロースナノファイバーのテキスタイルへの応用、Nanocellulose Symposium 2016、2016

#### 6 . 研究組織

##### (1) 研究代表者

濱田 仁美 (HAMADA, Hitomi)  
東京家政大学・家政学部・准教授  
研究者番号：50748142

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

飯塚 堯介 (MESHITSUKA, Gyosuke)

東京家政大学大学院・客員教授

東京大学・名誉教授

白井 菜月 (SHIRAI, Natsuki)

東京家政大学・家政学部・期限付助教

三橋 万里菜 (MITSUHASHI, Marina)

東京家政大学・家政学部・元期限付助手