

絹セリシン等を活用した化合繊複合織物の 表面改質技術の開発研究(その3)

-絹セリシンマイクロカプセルの

化合繊織物への加工法と加工布の評価-

浜岡容子*
田中裕美**
片山哲郎***
山崎正夫***

セリシンマイクロカプセルをポリエステル繊維の加工に応用するための加工方法について検討した。更にマイクロカプセルで加工した布の各種機能性についても調べた結果、徐放性等種々の機能性を確認することができた。

1 はじめに

ポリエステル繊維は、化合繊の中でも生産量が最も多く、幅広い用途に使われており、又、回収したPETボトルの多くが、再生ポリエステル繊維として利用されている。そこで、このポリエステル繊維にセリシンマイクロカプセルを加工することにより、新たな機能性を付与することを目的として本研究を行った。

しかし、ポリエステル繊維は、吸水性が低く接着性に劣る問題があり、未処理のままではセリシンマイクロカプセルを付着させるのは困難である。

そこで、本研究の第一段階として、ポリエステルの表面を改質し、接着性を高めることを検討した。この表面改質にあたっては、他のバインダー樹脂等を添加することなく、ポリエステルの素材そのものに接着性を持たせることを目指し、ポリエステルの製造原料であるエチレングリコールを用いて、表面を一部溶解させた状態のところにセリシンマイクロカプセルを付与し固着させることを試みた。

セリシンマイクロカプセルとしては、前報¹⁾で調製方法の検討を行った含ヒバ油セリシンマイクロカプセルの他、スプレードライイング法²⁾で作製した酸化チタンセリシンマイクロカプセルも使い、ポリエステル布に加工する方法についての検討を行った。

更に、これらの加工布の機能について調べたところ、各種機能性を確認することができた。

2 材料

2.1 セリシン粉末

生糸を水でチーズ染色機を用いて120℃で精練してセリシンを抽出した³⁾。得られたセリシン水溶液を凍結させた後解凍し、ろ過、真空乾燥後粉碎してセリシン粉末とした。

HPLCを用いた分子量測定⁴⁾の結果、このセリシン粉末の重量平均分子量は、約160kDaであった。

2.2 試薬

ヒバ油は、杉山木材㈱製の「青森ヒバ油」をそのまま用いた。酸化チタン(TiO₂)は、和光製の結晶構造アナターゼ型、粒径約5μm以下のものを用いた。その他の試薬は、特級を用いた。

2.3 試験布

ポリエステル布は、染色堅ろう度試験用添付白布(JIS L 0803)をそのまま用いた。

2.4 機器

高速液体クロマトグラフ(HPLC)(LC-10A、島津製作所)、チーズ染色機(HUHD-250、日阪製作所)、ソフトワインダー(SSP-68SE、神津製作所)、高圧蒸気処理装置(RCS-60/10SR、日阪製作所)、凍結乾燥機(FDU-810、東京理化)、低温インキュベータ

※本研究は平成14年度地域産業集積活性化事業として実施した。

* 織物課専門員 ** 織物課技師 *** 織物課主任研究員

(BITEC-300、島津理化器械)、マグネチックスターラー(HS-4SP、イウチ)、超音波処理装置(UP-200S、ハイドルフ社)、遠心器(H-200、国産遠心器)、試験管ミキサー(TM-351、岩城硝子)、熱風定温乾燥器(STAC-S45M、島津製作所)、分光光度計(UV2200、積分球付属装置、ISR-240A、島津製作所)、ガスクロマトグラフ(GC-8APF、島津製作所)、示差走査熱量計(DSC6100、セイコー電子)、ケルダール分解装置(TurbothermTT625、Gerhardt社)、自動蒸留装置(Vapodest30、Gerhardt社)

3 実験方法

3. 1 加工方法

3. 1. 1 ポリエステルの前処理

試験布をエチレングリコール(EG)又はその水溶液に所定時間、所定温度で浸漬し、マンダールで約30%に絞った後、所定温度で短時間乾熱処理した。

3. 1. 2 酸化チタンセリシンマイクロカプセルを用いた加工方法

1.5%セリシン水溶液に、2%になるように TiO_2 微粉末を加え攪拌しながら超音波分散した後、この乳化懸濁液を噴霧乾燥して、 TiO_2 セリシンマイクロカプセルを調製した。

セリシン粉末又は TiO_2 セリシンマイクロカプセルをEGに分散させて、所定濃度の加工液を調製した。

前処理をしたポリエステル試験布に染色用のハケを用いてこの加工液を塗布し自然乾燥後、蒸し器を用いて約50分間蒸しを行い、乾燥後流水で約15分間洗浄して加工を完了した。

付着率は、加工前後の絶乾重量変化から求めた。

3. 1. 3 含ヒバ油セリシンマイクロカプセルを用いた加工方法

所定濃度のセリシン水溶液にヒバ油を加え、超音波照射法⁵⁾により含ヒバ油セリシンマイクロカプセルを調製し、加工液とした。

前処理をしたポリエステル試験布に染色用のゴムベラを用いてこの加工液を塗布展延し、自然乾燥後、絶乾して加工を完了した。

付着率は、加工前後の絶乾重量変化から求めた。

3. 2 加工布の機能性の評価方法

3. 2. 1 酸化チタンセリシンマイクロカプセル加工布のUVカット効果

積分球装着分光光度計を用いて、波長域200~400nmにおけるUV透過率を測定し、未加工布と加工布を比較した。

3. 2. 2 酸化チタンセリシンマイクロカプセル加工布のアセトアルデヒドガス分解性

試験布(2×6cm)を細いポリエステル糸で容量100mlのバイアル瓶中に吊り下げて密封し、高濃度アセトアルデヒドガスの一定量(1ml)をガスタイトシリンジで注入した。ブラックライトを点灯した35℃のインキュベータ内にこれを静置し、一定時間経過後にバイアル瓶中のガスの一定量(10 μ l)をガスタイトシリンジで採取し、ガスクロマトグラフにより、アセトアルデヒドガスの濃度を分析した。ガスクロマトグラフの測定は、カラムSE30 ChromosorbW、カラム槽温度80℃、検出器FIDで行った。

3. 2. 3 ケルダール法によるNの測定

ケルダール分解装置を用いて、試料を触媒($\text{K}_2\text{SO}_4+\text{CuSO}_4$)存在下で硫酸分解を行い、自動蒸留装置を用いて蒸留し、発生した NH_3 ガスを0.1MHClで捕集後、0.1MNaOHで滴定することにより求めた。この NH_3 量から試料1gあたりの窒素の量を算出した。測定に用いた試料重量は約1gである。

3. 2. 4 含ヒバ油セリシンマイクロカプセル加工布のヒバ油徐放性

試験布をテントに貼り付けて、40℃の乾燥器中に静置した。一定時間経過後にこれを乾燥器から取り出して精秤し、約0.5~1cm四方に細断してエタノールの一定量を加えた。これを攪拌しながら1分間超音波処理後、密封して50℃の振とう水浴中で1時間振とうし、再度攪拌・超音波処理してヒバ油を抽出した。ガラスフィルターでろ過し、ろ液の350nmにおける吸光度を測定し、ヒバ油の検量線から抽出液中のヒバ油の含量を求め、次式から試験布に含まれるヒバ油の含有率を求めた。

ヒバ油含有率(%)=

(布から抽出したヒバ油(g)/布の重量(g))×100

4 結果と考察

ポリエステルは、エチレングリコール(EG)中常圧下で煮沸すると溶解し、加圧下ではその速度が大きくなる⁶⁾ことが知られている。ポリエステルのEG中に完全溶解に至らない温度で浸漬すると、EGはポリエステル繊維の非晶領域に侵入して繊維を膨潤させ、繊維表面及び非晶領域のポリマーの一部が溶解し、これが次の瞬間に結晶化して再付着することにより、溶解の進行が妨げられる⁶⁾と考えられる。ポリエステル繊維がEG浸漬と熱処理により、この部分溶解と新結晶化の状態にあるときにセリシンマイクロカプセルを付着させれば、ポリエステル素材そのもの(部分溶解したオリゴマー)をバインダーとして固着させることも可能ではないかと考え、本研究の第一段階であるEGによるポリエステルの表面改質処理を行った。

4.1 ポリエステルの前処理とセリシン粉末を用いた加工

未処理のポリエステル布にセリシンマイクロカプセルを含有する加工液を付与した後乾燥させると、加工剤は布から剥離してしまう。そこで、予めポリエステル布をEGに浸漬後乾熱処理してから加工液を付与すると、マイクロカプセルは布に付着し、水洗後も残留するようになった。この前処理における最適乾熱温度を調べるために、セリシンマイクロカプセルの代わりにセリシン粉末を用い、これを10%になるようにEG中に分散させて加工液とし、以下の実験を行った。

試験布をEGに35℃で3時間浸漬した後マングルで約34%に絞り、テンターに貼り付けて120℃～200℃で5分間乾熱処理した。この試験布に、10%セリシン/EG懸濁液を、染色用のハケを用いて表裏3回ずつ塗布し、自然乾燥させた。その後約2時間蒸熱し、乾燥後流水で15分間洗浄して加工を完了した。加工前と各工程後の絶乾重量変化から求めた付着率を図1に示す。

蒸熱時間が長かったため、蒸熱工程でかなり脱落したが、水洗後も0.6%～2.7%のセリシンが残留していた。乾熱温度は高いほど付着率も高くなったが、180℃以上の処理ではポリエステルの分解が進んで刺激臭が強くなることから、160℃での処理が適当であると考えられる。

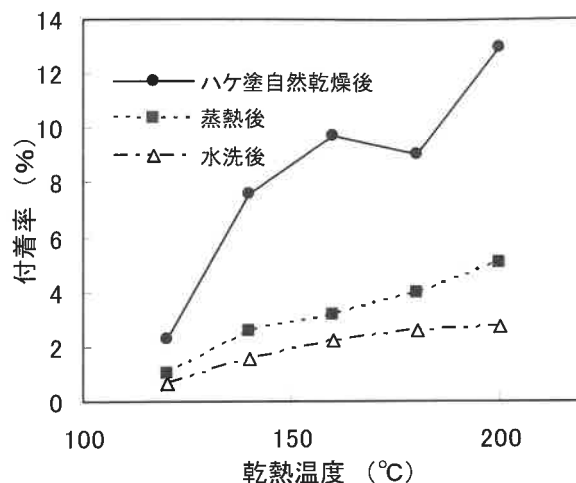


図1 前処理の乾熱温度とセリシンの付着率

図2はポリエステルの表面改質する温度を160℃として、加工するセリシン粉末の濃度を5%から20%まで変化させたときの付着率を求めたものである。これからセリシン粉末の濃度が高いほど付着率も高くなることがわかった。

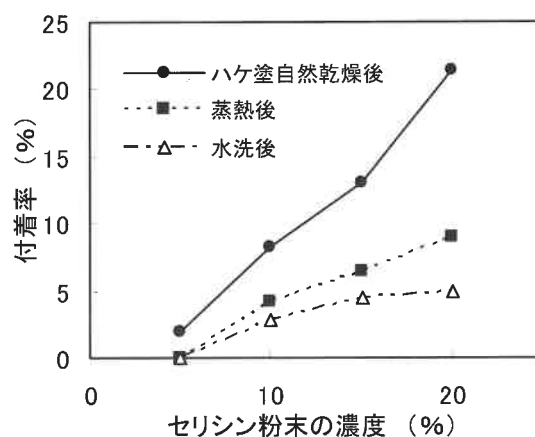


図2 セリシン濃度と付着率

4.2 酸化チタンセリシンマイクロカプセルを用いた加工

4.2.1 加工方法の検討

写真1は、前述の方法(スプレードライイングマイクロカプセル化法)により調製したTiO₂セリシンマイクロカプセルの電子顕微鏡写真である。

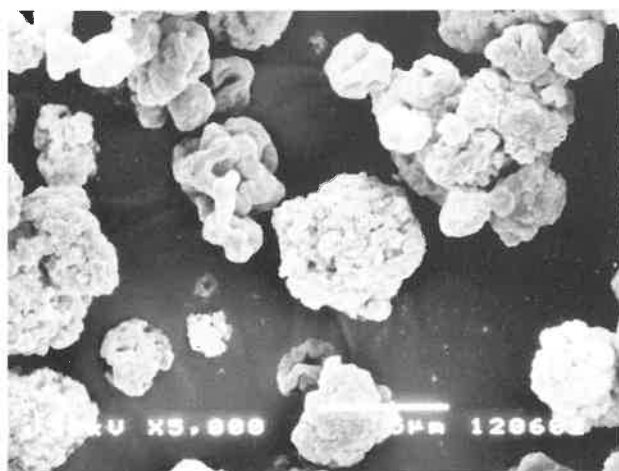


写真1 TiO₂セリシンマイクロカプセルの
電子顕微鏡写真

このマイクロカプセルを用い、セリシン粉末の場合と同様に加工液中のマイクロカプセルの濃度を変化させて加工を行った。TiO₂ セリシンマイクロカプセルの濃度と付着率の関係を図3に示す。

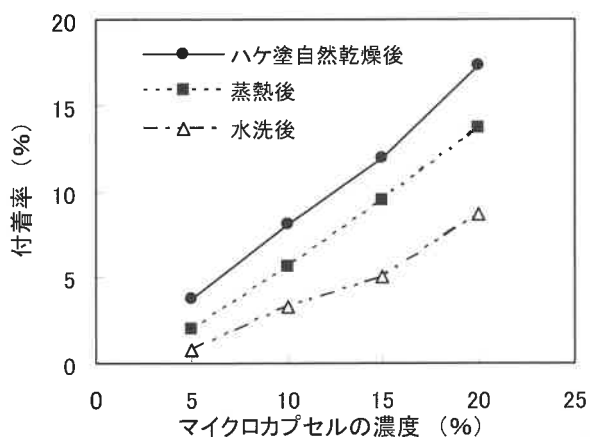


図3 マイクロカプセルの濃度と付着率

セリシン粉末を用いた場合と同様に、高濃度ほど付着率も高くなることがわかった。又、蒸熱・水洗後の付着率は、セリシン粉末を用いた場合よりも高くなり、マイクロカプセルの方が本工程での脱落が少ないことがわかった。これは、セリシン粉末が粉碎後も写真2に示すように約100 μmの粒子が含まれているのに対し、マイクロカプセルの粒径は約5 μm以下であり、粒子径の小さいことが一因であると考えられる。

加工方法について更に検討を重ねた結果、自然乾燥後に絶乾すると蒸熱時にマイクロカプセルが脱落しやすいことがわかってきたので、以後はこの工程での絶乾重量測定を省いて加工した。

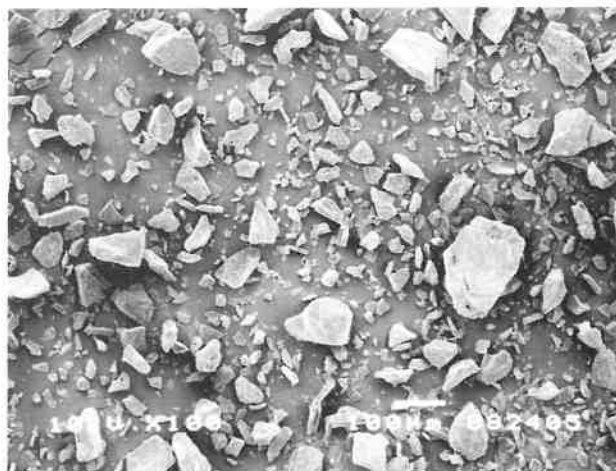


写真2 セリシン粉末の電子顕微鏡写真

加工液中のTiO₂セリシンマイクロカプセルの濃度を5%から25%まで変化させたときの蒸熱・水洗後の付着率を図4に示す。

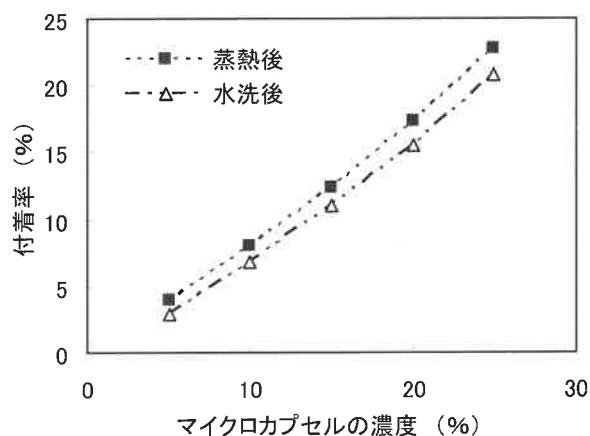


図4 マイクロカプセルの濃度と付着率
(蒸熱前未絶乾の場合)

図3の場合と比較して、蒸熱・水洗後の付着率は向上し、水洗後も約3%~20%のマイクロカプセルを残留させることができた。

又、加工液中のマイクロカプセルの濃度が20%の場合の加工布(付着率16%)について、ケルダール法により窒素の分析をした結果、7.4mg/gの窒素が検出され、セリシンの存在を確認することができた。

4. 2. 2 UVカット性能

TiO₂は紫外線を散乱する作用をもつため、TiO₂セリシンマイクロカプセル加工布にはUVカット効果が期待できる。

そこで、加工布の UV 透過率を測定し、未加工布の場合と比較した。波長域 200～400nm における UV 透過率の測定結果を図 5 に示す。

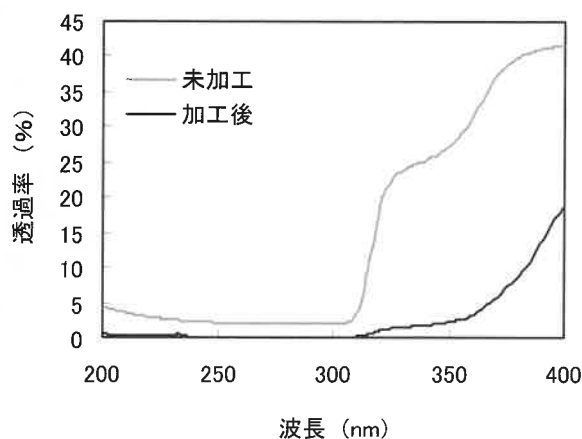


図 5 酸化チタンセリシンマイクロカプセルの UV カット効果

ポリエステルは未加工布でも 320nm 以下の紫外線を大きくカットする効果はあるが、加工布の場合は、測定波長域の全域で未加工布と比較して大きな紫外線カット効果があることがわかった。

4. 2. 3 アセトアルデヒド分解能

酸化チタン (TiO_2) は、光照射により消臭、制菌等の効果を生じる光触媒として幅広い産業において注目されている材料で、シックハウス症候群の原因として問題となっているホルムアルデヒド等の有害ガスを光分解する作用も認められている。

本研究では、ホルムアルデヒドと構造が類似しており、ガスクロで検出可能なアセトアルデヒドを用いて、 TiO_2 セリシンマイクロカプセル加工布 (付着率 16%) のガス分解能を調べた。対照として、未加工のポリエステル、セリシンのみの加工布 (付着率 8%)、 TiO_2 のみの加工布 (付着率 6%) についても同様に測定した。

アセトアルデヒドガスの初濃度を 100% としたときの残存アセトアルデヒドガス濃度 (%) の経時変化を図 6 に示す。

未加工のポリエステル及びセリシンのみの加工布の場合も、ブラックライト照射下でアセトアルデヒドは徐々に分解することがわかった。

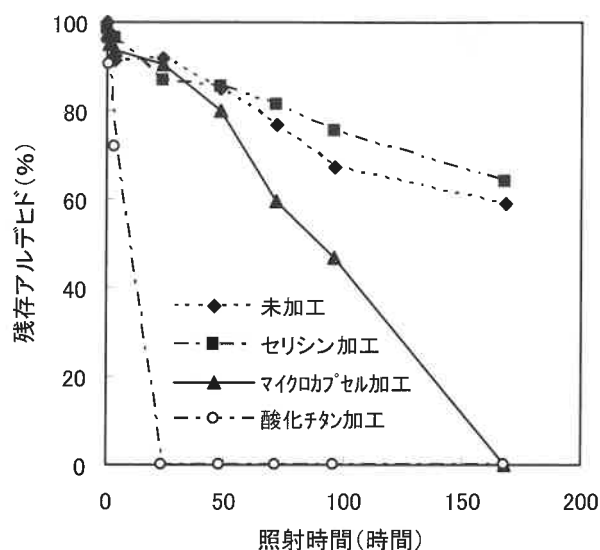


図 6 加工布のアセトアルデヒド分解能

また、 TiO_2 のみを付着させた加工布は、急激にアセトアルデヒドを分解した。 TiO_2 セリシンマイクロカプセル加工布の場合は、 TiO_2 単体を付着させた場合と比較してゆっくりとした作用でアセトアルデヒドを分解することがわかった。

このことから、 TiO_2 セリシンマイクロカプセル加工布はアセトアルデヒドを取り込み、 TiO_2 の光触媒作用によりこれを分解する機能を持つことがわかった。

TiO_2 は接触する有機物を光分解することから、セリシンも同時に光分解する可能性が考えられるため、今後検討を要する。

4. 3 含ヒバ油セリシンマイクロカプセルを用いた加工

4. 3. 1 加工方法の検討

マイクロカプセルは理論的に気体・液体・固体のいずれもコア物質とすることが可能であるが、実際にはシェル物質の性質によってコア物質が制限される。セリシンをシェル物質とした場合、その性質からガスバリア性が必要な気体のマイクロカプセルは不可能である。また常温で液体のコア物質を使用した場合も、セリシンをシェル物質としたマイクロカプセルでは、コア物質が殻壁から漏出しやすいことから製造が大変困難である。従って常温で固体であるが加熱すると液体になるコア物質を使用するか、どうしても常温で液体である物質を使用する場合は、常温で固体になるコア物質と混合する方法を採ることが一般的である。

今回はあえて常温で液体であるヒバ油をそのままコア物質として使用した。その理由はセリシンのシェル剤としての有用性を示すことと、技術的に難しい方法を選択することでマイクロカプセル製造技術を確立するためである。

TiO₂ セリシンマイクロカプセル加工の場合は、蒸熱で固着させることにより、水洗後もマイクロカプセルを残留させることができたが、ヒバ油の場合は蒸熱・水洗によって流出しやすいため、これらの工程を省いて加工した。又、布に付与する工程でハケを用いると、マイクロカプセルが壊れやすいため、ゴムベラを用いて塗布した。

前述のポリエステルの前処理を行うと、この方法で容易にマイクロカプセルを付着させることができ、乾燥後も剥離や脱落はほとんど見られなかった。

4. 3. 2 ヒバ油徐放性

ヒバ油はエタノールに易溶で、マイクロカプセルを破壊すればカプセル中のヒバ油も抽出できることがわかった。そこでまず、加工布中のヒバ油含有率を測定するために、ヒバ油エタノール溶液の吸光度を測定し、定量方法について検討した。その結果、350nm 付近のピークにおける吸光度が、濃度約 0.03~0.3w/v% の範囲においてヒバ油濃度と直線関係にあることがわかり、図 7 に示すヒバ油の検量線から抽出液中のヒバ油濃度を推定した。

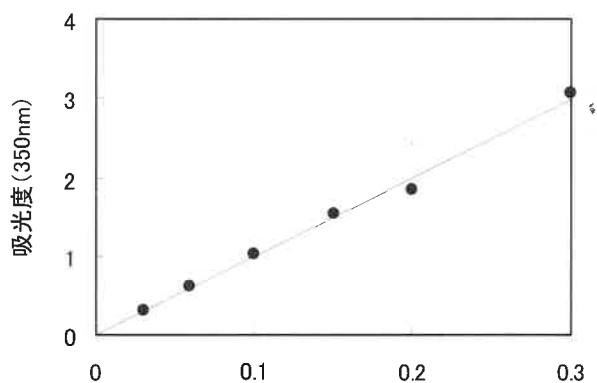


図7 ヒバ油の検量線

試験布を 50%EG 水溶液に 35℃で 1 時間浸漬した後マングルで約 30%に絞り、160℃で 1 分間乾熱処理した。1.7%セリシン水溶液 15g にヒバ油 5g を加えて超音波照射法により含ヒバ油セリシンマイクロカプセルを調製し、前処理をした試験布に加工して含

ヒバ油セリシンマイクロカプセル加工布（付着率 12%）を作製した。又、試験布にヒバ油を直接滴下し浸透させたもの（付与率約 60%）を対照として用いた。加工布を 40℃の乾燥器中に静置し、一定時間経過後のヒバ油含有率を測定した結果を図 8 に示す。

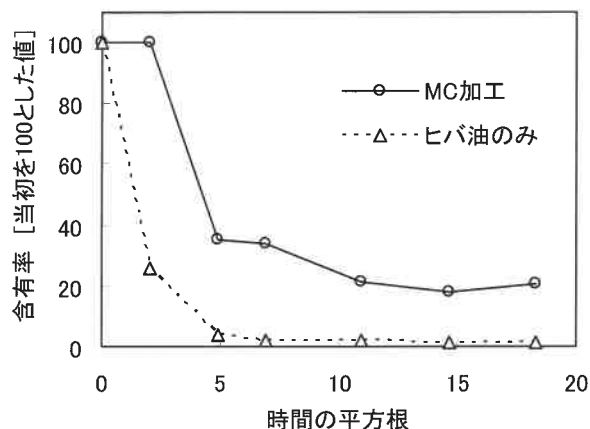


図8 ヒバ油セリシンマイクロカプセルの徐放性

ヒバ油のみの場合は 1 日で約 95%、2 日でほとんどが揮散してしまうが、マイクロカプセルにすることで、2 週間後も初期含有率の約 20%のヒバ油成分が残存することがわかった。また、2 週間経過後、ヒバ油のみの場合は臭いがまったくなかったが、マイクロカプセル加工布にはヒバ油の臭いが残っていた。このことから、セリシンマイクロカプセルにすることで、ヒバ油成分を閉じこめることができ、徐放効果のあることが確認できた。

5 まとめ

絹セリシンを壁材としたマイクロカプセルによるポリエステル織物の加工方法とその性能について検討したところ、次のことが分かった。

- (1) エチレングリコールを用いてポリエステルの表面改質処理を行うことにより、セリシン粉末やセリシンマイクロカプセルを付着させることができた。
又、その最適乾熱処理温度は 160℃であった。
- (2) セリシン粉末やセリシンマイクロカプセルの濃度を高くするほどポリエステルへの付着率も高くなった。
- (3) 酸化チタンセリシンマイクロカプセル加工布は、アセトアルデヒド分解能を有し、UVカット効果も確認できた。

- (4) ヒバ油セリシンマイクロカプセル加工布は、ヒバ油の徐放効果を有する。
- (5) セリシンの分子量は高いほど容易にカプセル化するが、実用的には10数万程度が適している。

本研究において適切な御指導をいただいた大阪市立大学大学院教授 山内清先生に深く感謝します。

6 参考文献

- 1) 浜岡容子ら:京都府織物指導所研究報告,37, 10(2003)
- 2) 近藤保,小石真純:「マイクロカプセル」,64(三共出版、1987)
- 3) 片山哲郎ら:京都府織物指導所研究報告,33, 16(1999)
- 4) 浜岡容子ら:平成8年度技術開発研究補助事業成果普及講習会用テキスト,Ⅲ(1997)
- 5) 山内清:高分子,50(4),240-243(2001)
- 6) H.Ludewig:「ポリエステル繊維」(コロナ社、1965)