

研究成果報告書

【申請者氏名】

信澤 和行

【所属機関】

群馬県立群馬産業技術センター繊維工業試験場

【研究題目】

絹のグラフト重合を用いた抗菌・消臭加工

【研究目的】

絹への機能性加工では、概して機能性薬剤を製品に固着させるためのバインダーを使用するため、絹本来の風合いや多くの優れた機能を損なってしまうことが課題であった。また、通常 100℃を超える熱処理工程が必要となり、高温に弱い絹製品については、より低温な条件で加工することが望ましい。そこで本研究では、グラフト加工を介して、機能性薬剤のバインダーレス、低温加工による高機能性付与を可能にする新たな加工技術を確立し、絹製品への応用を図ることを目的とする。

【研究内容及び成果】

本研究ではまず、市販の抗菌薬剤による加工に際して、グラフト加工の有効性を評価するため、グラフト加工系と未加工系に対して抗菌薬剤を処理し、その抗菌活性を比較した。

また、グラフト加工を介して抗菌成分を固定化するアプローチとして、抗菌性成分と相互作用できるモノマー群 (図 1) によるグラフト加工の検討及び抗菌性能の評価を実施した。抗菌性成分として、天然由来物質であるリナロールをターゲットに検討を進めた。リナロールはフレグランス成分でもあり、マスクングによる消臭効果も期待できる。

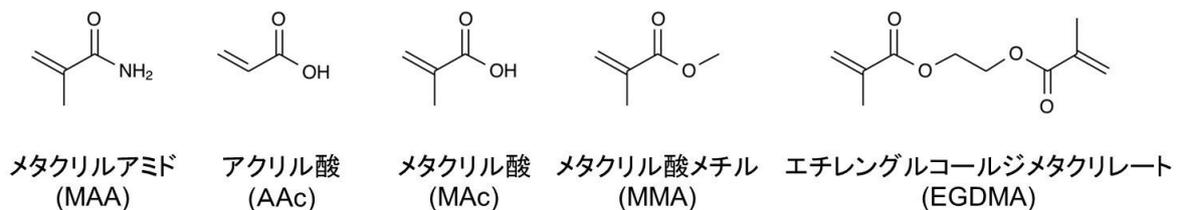


図 1 本研究で用いたグラフトモノマーの分子構造

(1) 市販抗菌薬剤の加工及び抗菌性能評価

原糸に蚕品種ぐんま 200 の精練糸 (21d×12 本片撚り)、グラフトモノマーにメタクリルアミド (MAA) を用いた。カセにした精練糸に対して、MAA を 50~80%owf、過硫酸アンモニウム (APS) を反応開始剤として 85°C の浴中でグラフト加工を実施した。加工処理した糸を水洗した後、絶乾重量を測定し、式(1)よりグラフト率を求めた。

$$\text{グラフト率(\%)} = (\text{グラフト後重量} - \text{原糸重量}) / (\text{原糸重量}) \times 100 \quad (1)$$

得られたグラフト加工糸について、下記の手順で抗菌加工を行った。グラフト加工前の原糸量に対して 5%owf の抗菌加工剤の処理液を調製し、60°C でカセ糸を処理した。処理したカセ糸を脱水し乾燥させた後、キュアリング処理した。

加工した糸及び生地 of 黄色ぶどう球菌に対する抗菌活性を、JIS L 1902 規格を参考にした菌液吸収法により判定した。標準試料には綿添付白布を用い、抗菌活性値を式(2)から求め、表 1 から抗菌効果の程度を判断した。

$$\text{抗菌活性値} = (\log C_t - \log C_0) - (\log T_t - \log T_0) \quad (2)$$

C_t : 標準試料の生菌数 (18 時間培養後)

C_0 : 標準試料の生菌数 (接種直後)

T_t : 試験試料の生菌数 (18 時間培養後)

T_0 : 試験試料の生菌数 (接種直後)

表1 抗菌活性値と抗菌効果

抗菌活性値 A	抗菌効果
$2.0 \leq A < 3.0$	効果が認められる
$3.0 \leq A$	強い効果が認められる

グラフト率の異なる加工糸に抗菌加工剤を 5%owf の条件で加工したときの、抗菌効果の程度をまとめた結果を表 2 に示す。また、グラフト加工及び抗菌加工を一浴で処理したときの結果についても記載した。

表2 グラフト加工及び抗菌加工した試験糸の抗菌活性値

	モノマー (%owf)	抗菌加工剤 (%owf)	グラフト率 (%)	抗菌効果の程度
サンプル① (グラフト未加工)	-		-	なし
サンプル②	50	5*1	10.8	あり
サンプル③	80		28.0	強い効果あり
サンプル④ (一浴加工)	50		16.6*2	なし

※1. グラフト加工糸については、加工前の原糸重量に対して調製

※2. 一浴加工では抗菌加工剤の重量も含まれるため、グラフト率ではなく重量増加率を記載

グラフト加工していない未加工糸 (サンプル①) では抗菌効果は認められなかった。一方で、グラフト加工糸 (サンプル②及び③) については、抗菌活性値が 2.0 以上となり、抗菌効果が認められた。さらに、グラフト率の増大に伴って抗菌活性値も増大し、グラフト率 28% のサンプルについては強い抗菌効果が認められた。このことから、抗菌加工剤を適切な濃度

で効果的に加工するためには、あらかじめグラフト加工を施すことが有効であることが示された。MAA 加工糸は未加工糸と比較して湿潤性が增大しており、水溶性の抗菌加工剤がより繊維に浸透しやすくなったことが、抗菌剤が効率的に加工された要因の一つとして考えられる。

グラフト加工と抗菌加工を同浴で一度に加工した場合（サンプル④）では、JIS 基準と照らし合わせた場合の抗菌効果は認められなかったが、未加工サンプルと比較して菌の増殖が抑制されていた。このことから、モノマー濃度、抗菌剤濃度の調製や洗浄方法を最適化することにより、絹糸への強い抗菌効果の付与を一浴加工で実施することも可能になると期待できる。

加工糸の鏡面光沢度 $G_s(60^\circ)$ 、白色度 W を評価した結果、グラフト加工糸、グラフト抗菌加工糸ともに未加工糸と遜色のない結果が得られた（表 3）。また、未加工糸との色差 ΔE^*_{ab} についても 0.3 以下となり、色味の違いはほとんどないと判断された（色差の参考：十条ケミカル(株)，色に関する資料・色合わせの進め方）。加工糸の表面を SEM 観察した結果、加工後においても平滑な表面を有しており、繊維表面へのホモポリマーの析出は確認されなかった（図 2）。これらの結果から、本手法を用いた抗菌加工糸は、絹糸特有の外観を損なうものではないと判断された。

表3 各加工糸の鏡面光沢度、白色度及び色差

	鏡面光沢度 $G_s(60^\circ)$	白色度 W	色差 ΔE^*_{ab}
未加工	9.0	68	—
グラフト加工	9.2	68	0.1
グラフト加工+抗菌加工	9.1	67	0.3

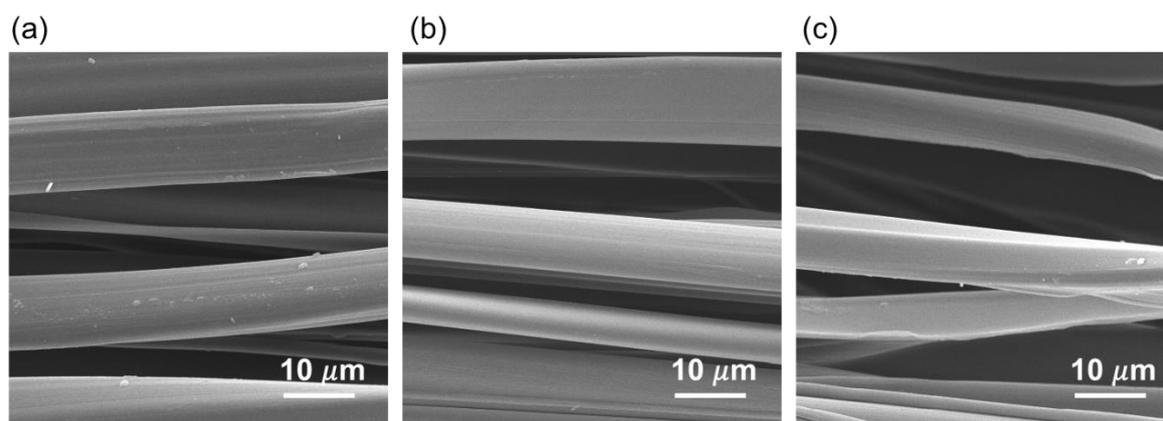


図 2 繊維表面の SEM 像 (a) 未加工 (b) グラフト加工 (c) グラフト加工+抗菌加工

(2) グラフト重合による抗菌成分の加工検討

リナロールと相互作用できるモノマーとして、MAA に加えて、アクリル酸 (AAc)、メタクリル酸 (MAc)、メタクリル酸メチル (MMA)、エチレングリコールジメタクリレート

(EGDMA) を用いた。カセ糸に対して各モノマーを 50%owf、APS を反応開始剤としてグラフト加工を実施した。このとき、MMA 及び EGDMA については共重合モノマーとして使用し、各 40%owf 及び 10%owf の条件で加工を行った。AAc、MAc、MMA-EGDMA 加工糸については、反応後のホモポリマーを除去する目的から、水洗操作に加えて非イオン界面活性剤による洗浄を併用した。グラフト加工糸の黄色ぶどう球菌に対する抗菌活性を、JIS L 1902 規格を参考にした菌液吸収法により判定した。

リナロール吸着前のグラフト加工サンプルについて、抗菌効果を評価した結果(表 4)、MAA 及び MMA-EGDMA 加工糸については、抗菌効果は認められず、AAc 及び MAc については抗菌効果が認められた。黄色ブドウ球菌の発育 pH は 4~10 であることから、AAc 及び MAc については、これらモノマーの COOH 基が繊維表面上の pH 低下を招き、菌の発育阻害を招いていることが示唆された。

表4 各加工糸の抗菌活性

グラフトモノマー	抗菌効果の有無
MAA	なし
AAc	あり
MAc	あり
MMA-EGDMA	なし

続いて、抗菌効果を示さない MAA、MMA-EGDMA 加工糸について、リナロールの固定化能力を検討した。リナロールを加工糸に吸着させた後、24 時間放置したサンプルについて抗菌試験を実施した(表 4)。その結果、未加工糸については、培養 18 時間後において生菌数の増加が認められ抗菌性能を示さなかった。一方で、MAA 加工糸及び MMA-EGDMA 加工糸については、菌数の増殖が抑制されており抗菌性能を有していることがわかった。グラフト加工糸については、モノマーの官能基とリナロールが相互作用することで強くリナロールが保持され、リナロール由来の抗菌性能が発現したことが示唆された。以上の結果から、グラフト加工により抗菌成分の効果持続性を向上できることがわかった。

表5 リナロールを吸着させた各サンプルの抗菌性能評価

	接種菌数濃度 (CFU/mL)	18 時間培養後菌数濃度 (CFU/mL)
未加工		2.5×10^8
MAA 加工	2.5×10^5	4.0×10^5
MAA-EGDMA 加工		7.9×10^5

(3) グラフト抗菌加工織物の試作

上記で検討した抗菌加工条件を参考にグラフト抗菌加工のスケールアップを図り、グラフト抗菌加工糸を用いた織物の試作を検討した。抗菌加工剤を効果的に糸に付与するためには、グラフト率 30%程度の加工が良好であることから、25~30%のグラフト率になるようグラフト加工の条件を設定し、小型角バス装置を用いて抗菌加工を行った。その後、得られた抗菌加工糸の風合いを活かした織物設計の検討を行い、織物試作を行った(図 3)。

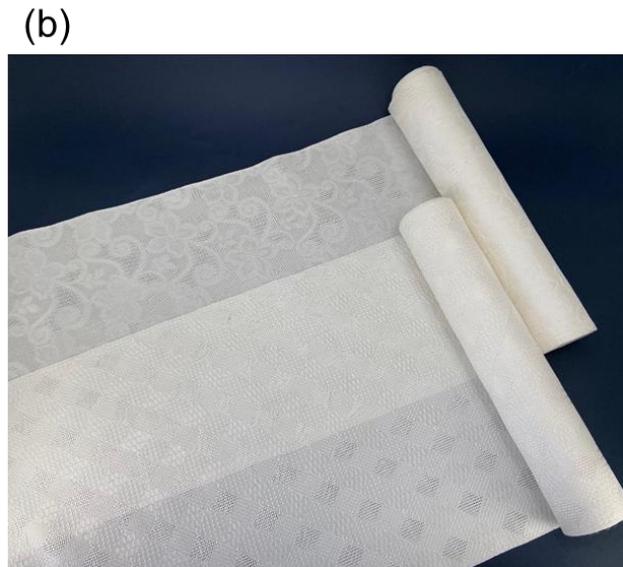


図3 (a) 抗菌加工の様子 (b) 試作した織物

【今後の課題】

本研究では、絹糸の風合いを損なうことなく抗菌・消臭性能を付与する技術として、グラフト加工を利用した技術の開発について検討を行った。その結果、グラフト加工糸を用いることで効果的に抗菌薬剤の付与が可能であることを示した。今後、詳細な条件検討を行い、グラフト加工と抗菌加工の一浴処理で抗菌活性を有する加工糸の開発を進めたい。

また、グラフト加工が天然由来抗菌成分の固定化に有効であることを明らかにした。モノマーの官能基と抗菌成分との相互作用により、抗菌成分がグラフト繊維内に強く保持されることが示唆されたことから、より適切なモノマーを選定することで、効果の持続性に優れた抗菌繊維の開発を進める予定である。

【発表論文等】

令和4年度 群馬県立繊維工業試験場 業務報告に掲載予定