TEMPO 触媒酸化による綿セルロース布の機能化

由井美也^{*1,*2}, 田中千晶^{*2}, 磯貝 明^{*1,#}

Functionalization of Cotton Fabrics by TEMPO-Mediated Oxidation

Yoshinari Yui^{*1,*2}, Chiaki Tanaka^{*2}, and Akira Isogai^{*1,#}

^{*1} Graduate School of Agriculture and Life Science, The University of Tokyo,
1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8567, Japan

^{*2} Gunze Limited, 1 Ishiburo, Inokurashin-machi, Ayabe, Kyoto 623-8512, Japan

Abstract : A cotton fabric was oxidized using either TEMPO/NaBr/NaClO or TEMPO/Na₂SO₄/NaClO system in water at pH 10 under various conditions. Carboxylate contents increased from 0.06 to 0.30–0.44 mmol/g through the TEMPO-mediated oxidation, while viscosity-average degrees of polymerization (DP_v) decreased from 2200 to 1000–1220 ; remarkable depolymerization was inevitable during the oxidation. Because degrees of whiteness reduction of TEMPO-oxidized cotton fabrics after heating treatment were clearly decreased by post-NaBH₄ treatment, small amounts of C2/C3 ketone groups are likely to be present in the TEMPO-oxidized cotton fabrics, which may have caused the whiteness reduction after heating treatment. When the TEMPO/Na₂SO₄/NaClO system was used, carboxylate contents of the TEMPO-oxidized cotton fabrics were a little lower than those prepared using the conventional TEMPO/NaBr/NaClO system. However, the TEMPO/Na₂SO₄/NaClO-oxidized cotton fabrics had still sufficient amounts of carboxylate groups, and higher DP_v values and lower degrees of whiteness reduction after heating treatment than those of the TEMPO/NaBr/NaClO-oxidized cotton fabrics ; the TEMPO/Na₂SO₄/NaClO oxidation system has some advantageous points in terms of suitable functionalization of cotton fabrics as clothing materials. The different whiteness reduction behavior between the TEMPO/NaBr/NaClO- and TEMPO/Na₂SO₄/NaClO-oxidized cotton fabrics was explained in terms of different distribution of carboxylate groups in fiber cross-section of TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared using the two different oxidation systems ; the cotton fibers in the TEMPO/Na₂SO₄/NaClO-oxidized cotton fabrics had more homogeneous distribution of carboxylate groups in the fiber cross section. The TEMPO-oxidized fabrics with 0.31–0.32 mmol/g carboxylate contents had sufficient burst strength and stiffness values for clothing materials, and clear deodorant efficiencies to ammonia and acetic acid gases even after 100 repetitions of laundry treatment. Thus, TEMPO-oxidized cotton fabrics have potential application as functional clothing materials.

(Received 30 August, 2013 ; Accepted 14 September, 2013)

1. 緒 言

衣料素材として綿セルロースは現在でも広く利用されており、表面改質等による機能化方法も多数提案されている。しかし、衣料材料としての強度、柔軟性、加熱変色耐性等の基本物性を保持しながら、効率的に新たな機能を付与する改質技術は報告されていない。したがって、本来の綿セルロースの基本物性を維持できる温和な化学改質-機能付与方法が開発されれば、新たな衣料素材としての利用拡大が可能となる。

最近、セルロースの効率的な化学改質方法として

TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペジニル-1-オキシラジカル) による酸化が注目されている。触媒量の TEMPO, NaBr と主酸化剤として NaClO を用いる水系媒体の反応により、水溶性多糖の 1 級水酸基をほぼ全てカルボキシル基へ位置選択的に酸化可能である [1]。再生セルロースに TEMPO 触媒酸化反応を適用した場合には、セルロースの 1 級水酸基が全て酸化され、均一な化学構造を有する水溶性のセロウロン酸 (β-[1→4]-ポリグルクロン酸) が定量的に得られる [2]。この TEMPO 触媒酸化を木材セルロース (製紙用漂白クラフトパルプ) に適用した場合には、セルロースの結晶性マイクロフィブリル構造を維持した状態で、その表面に高密度で規則的にカルボキシル基を導入できる [3-5]。

TEMPO 酸化反応条件の選択により、必要量のカルボキシル基を含有する TEMPO 酸化木材セルロースは、水中

corresponding author

^{*1} 東京大学大学院農学生命科学研究科

^{*2} グンゼ株式会社研究開発部 (京都)

で軽微な解繊処理することで3nmと超極細均一幅で完全ナノ分散したTEMPO酸化セルロースナノフィブリルに変換できる[3,6,7]。TEMPO触媒酸化を衣料用綿セルロースに適用し、ドレープ特性の変化等が報告されている[8]。しかし、綿布の基本物性を保持しつつ新たな機能付与の開発・検討には至っていない。

そこで本研究では、綿布の温和な化学改質法として、TEMPO触媒酸化条件の詳細な検討を行い、反応条件とTEMPO酸化綿布のカルボキシル基量および重合度の関係を検討した。特に、既報のTEMPO/NaBr/NaClO系に対して、TEMPO/Na₂SO₄/NaClO系を新たな酸化反応システムとして検討した。NaBrはNaClO共存下でNaBrOを生成し、酸化型TEMPO分子(オキソアンモニウム塩)を効率的に生成する触媒機能を有すると報告されている[1-3]。しかし、その触媒機能だけではなく、疎水基を有する酸化型TEMPO分子を効率的にセルロース繊維表面の1級水酸基に結合させ、カルボキシル基の生成を促進させる塩析効果の役割も期待される。そこで塩析作用によって染料分子を効率的にセルロース繊維表面へ吸着させる効果があるNa₂SO₄をNaBrの代わりに用いた。得られたTEMPO酸化綿布については、基本物性、加熱による白色度低下挙動、消臭性、皮膚刺激性等を評価した。

2. 実験

2.1 試料

綿セルロース試料は糸番手40/1(DP_n=2200)のニット構造物(布)を使用した。予め綿布が含有している不純物および編油を除去するため、界面活性剤を含む炭酸ナトリウム水溶液中、70℃で20分処理した。水洗後40℃で1時間乾燥したのち、20℃、65%相対湿度(RH)で24時間調湿した。後述するTEMPO酸化処理綿布についても同じ乾燥および調湿条件を用いた。なお、調湿後の綿布試料の含水率(重量%)は105℃で2時間乾燥前後の重量変化から求めた。試薬類は市販の特級品をそのまま用いた。

2.2 TEMPO触媒酸化

衣料の染色で用いるウインズ型装置に150gのイオン交換水を加え、後述する所定量のTEMPOとNaBrあるいはNa₂SO₄を溶解させた。その溶液に5gの綿布試料を浸漬し、続いて攪拌下に所定量の5%NaClO水溶液を添加して酸化反応を開始した。反応中は0.5N NaOHを常時滴下して反応液をpH 10に維持した。一定時間攪拌後、少量のエタノールを処理液加えて酸化反応を停止し、得られたTEMPO酸化綿布をイオン交換水で十分洗浄した。

2.3 綿布中のC6アルデヒド基の追酸化

イオン交換水65mLに0.2gのNaClO₂を溶解させ、そこに上記で調製した未乾燥TEMPO酸化綿布(5g)を浸漬し、テクサム技研社製12ELミニカラー染色機を用いて、pH 4、80℃で60分間処理した(対綿布絶乾重量当たり4%のNaClO₂を使用)。その後、イオン交換水で十分洗浄した。

続いて、酸化綿布中に微量残存するNaClO₂成分を分解-除去するため、同じ装置を用いて過酸化水素0.125gをイオン交換水125mLに加え、未乾燥のNaClO₂処理TEMPO酸化綿布(5g)を浸漬し、pH 10、70℃で20分間処理したのち、イオン交換水で十分洗浄した。

2.4 水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理

前項と同じ装置に125mLのイオン交換水を加え、0.0625gのNaBH₄を溶解させた。2.3項で調製した未乾燥のNaClO₂-H₂O₂処理TEMPO酸化綿布(5g)を浸漬し、25℃で20分間処理したのち、イオン交換水で十分洗浄した。続いて、希塩酸水溶液に浸漬して残留NaBH₄を分解-除去し、さらにイオン交換水で十分に洗浄した。

2.5 TEMPO酸化綿布の分析

TEMPO酸化綿布中のカルボキシル基量は電導度滴定装置(平沼産業株式会社製COM-1600)を用い、既報に従って測定した[9]。重合度はTEMPO酸化綿布を0.5M銅エチレンジアミン水溶液に溶解させ、キャピラリー粘度法により既法に従って重合度を求めた[10,11]。

2.6 加熱による白色度低下測定

予め調湿したTEMPO酸化綿布の白色度を分光光度計(Kollmorgen Instruments社製WHITE-EYE3000)を用い、D 65光源2°視野で測定し、CIE L*a*b*表色系で下式により白色度を算出した。

$$\text{白色度} = L^* - 3b^*$$

その後、TEMPO酸化綿布を105℃で2時間加熱処理後、20℃、65%RHで24時間調湿し、白色度を上記と同じ方法で測定して白色度低下を次式により算出した: 白色度低下 = (加熱前の白色度) - (加熱処理後の白色度)。

2.7 繊維断面のカルボキシル基の分布測定

TEMPO酸化処理布(5g)をイオン交換水(500mL)に浸漬し、1N HClでpH 3に調整後25℃で3時間処理後、蒸留水で十分洗浄した。TEMPO酸化処理布に含まれるカルボキシル基の60倍量の酢酸鉛(II)三水和物を蒸留水(500mL)に溶解し、希塩酸処理したTEMPO酸化綿布(5g)を浸漬して25℃で6時間処理した。蒸留水で十分洗浄後に乾燥-調湿した。その繊維1本をアクリル樹脂で硬化させてカミソリで繊維断面を作製後、金蒸着し、SEM-EDX(日本電子社製JSM-6390LA)を用いて15kVで電子顕微鏡観察した。Pbの分布をEDX分析することにより綿布繊維断面のカルボキシル基の分布を測定した。

2.8 TEMPO酸化綿布の洗濯試験

洗濯試験はJIS L0217 103法に従って最大100回まで行った。綿布重量に対して30倍の水に浸漬し、JISで規定する洗剤を2g/L添加した。40℃で5分洗濯処理後に脱水2分、すすぎ2分、脱水2分、すすぎ2分、脱水2分を行い乾燥するまでを洗濯1回の工程とした。

2.9 TEMPO酸化綿布の物性測定

予めTEMPO酸化綿布を20℃、65%RHで24時間調湿したのち、強度をミューレン破裂強度試験機(Mullen Type Bursting Strength Tester)で測定した。剛度については、綿

布試料をイオン交換水に浸漬し、マングルを用いて均一に圧搾してピンテーターで乾燥した。その後綿布試料 20 × 20 cm² を調湿し、ハンドロメーター (Handle-O-Meter) を用いて JIS L 1076 に従って測定した。

2.10 消臭試験

調湿した綿布試料 100cm² を切り取り、ポリエステル製の 5L バック中にセットし、3L 分の酢酸ガス 40ppm あるいはアンモニアガス 100ppm を充填し、25℃ で 2 時間放置した。その後、既法に従ってバック気体中の臭気成分の減少率を検知管 (detector tube) で測定した[12,13]。

2.11 細胞生存率

JIS L 1918 に従い、TEMPO 酸化綿布を三次元培養皮膚モデル (グンゼ株式会社製 VitroLife-Skin) に 24 時間作用させたのちの細胞生存率を測定し、TEMPO 酸化綿布の皮膚に対する刺激性を評価した。直径 7mm の円形に打ち抜いた TEMPO 酸化綿布に、3 倍重量の人工汗液を染み込ませ、予め細胞培養液に保温しておいた三次元培養皮膚モデルの表面に乗せ、5%CO₂ 存在下、37℃ で 24 時間培養した。その後、三次元培養皮膚モデルから TEMPO 酸化綿布を取り除いて MTT 溶液に浸漬し、37℃ のインキュベーター中で 3 時間培養した後、PBS (リン酸緩衝液) で洗浄し、三次元培養皮膚モデルの中央を打ち抜いた。そのサンプル上に 10%SDS を添加し、イソプロパノール (4N HCl を体積比で 1/100 含む) を抽出液として用い、静置 1 晩することにより抽出した。抽出液の 570nm の吸光度を、分光光度計 (島津製作所製 UV2450) を用いて測定した。得られた結果から次式により細胞生存率を算出した: 細胞生存率 (%) = (試料吸光度/対照吸光度) × 100。

3. 結果と考察

3.1 TEMPO/NaBr/NaClO 系酸化

TEMPO/NaBr/NaClO 系での木材セルロースの酸化処理では、反応時間とともに重合度が低下することが知られている[11]。そこで TEMPO の添加量を綿布絶乾重量に対して 0.5~2.5% とし、NaBr を TEMPO の 10 倍重量 (綿布絶乾重量に対して 5~25%)、NaClO の添加量を綿布絶乾重量に対して 3.5% (5g の綿布に対して 0.175g 分の NaClO に対応する 5%NaClO 水溶液を添加) とし、25℃、pH 10 で酸化処理を行った。所定時間酸化処理後、TEMPO 酸化綿布中の残存 C6 アルデヒド基を追酸化し、過酸化水素によって残留 NaClO₂ を分解除去した。

得られた TEMPO 酸化綿布中のカルボキシル基量は酸化反応時間とともに増加したが、用いた範囲内では TEMPO の添加量を増加させてもカルボキシル基量に明瞭な差異はなかった (図 1)。

一方、TEMPO の添加量の増加により酸化綿布の重合度をある程度抑えられた。これは、TEMPO の添加量が少ない場合には、還元型 TEMPO 分子の酸化に関与しない遊離の NaClO が反応系内に常時存在し、その NaClO に

よって綿セルロースが酸化分解-低分子化するためと考えられる。また、本研究においては、綿布の軽微な化学改質を目的とするため、カルボキシル基の導入量目標を 0.3 mmol/g 以上と設定した。したがって、図 1 の条件の場合には 10 分間の酸化反応時間で十分なカルボキシル基量が導入されていることを確認した。

Fig. 1 Carboxylate content and DP_v of TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared using TEMPO/NaBr/NaClO system under different conditions.

3.2 TEMPO/NaBr/NaClO 系酸化綿布の加熱処理による白色度低下

本項では、TEMPO/NaBr/NaClO 系酸化処理綿布の加熱処理による白色度低下を評価した。NaBr 由来の臭素イオンによる白色度低下の可能性を仮定し、まず、NaBr の添加量に対する TEMPO 酸化綿布のカルボキシル基量と重合度を検討した。その際、TEMPO と NaClO の添加量を絶乾綿布重量当たり、それぞれ 2.5% と 3.5% に固定して 10 分間酸化処理後、残存 C6 アルデヒド基を追酸化した。

未処理綿布のカルボキシル基量が 0.06mmol/g に対し、NaBr の添加量がゼロの TEMPO/NaClO 系酸化のみでも 0.3mmol/g のカルボキシル基が生成した。NaBr の添加によってカルボキシル基量も増加し、対綿布絶乾重量当たり 30% 添加で最大値 0.43mmol/g となった。多糖の TEMPO

Fig. 2 Carboxylate content and DP_v of TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared using TEMPO/NaBr/NaClO system with different NaBr addition levels.

触媒酸化によってポリウロン酸類を調製する際も、NaBrの添加は効率的なカルボキシル基生成に必須である[1-3]。本綿布のTEMPO触媒酸化でもNaBrの添加はカルボキシル基の効率的な生成に効果があった。しかし、対綿布絶乾重量当たり45%以上のNaBrの添加ではカルボキシル基生成量は低下し、添加量の最適値があることが判明した。また、本研究の目的である綿布への0.3mmol/g以上のカルボキシル基量導入目標には、NaBrの添加は不要あるいは低減できることが明らかになった。

Fig. 3 Degree of whiteness reduction of TEMPO-oxidized cotton fabrics, prepared using TEMPO/NaBr/NaClO system with different NaBr addition levels, before and after heating at 105 °C for 2 h.

NaBrの添加量にかかわらず、TEMPO酸化綿布の重合度は1000程度に低下した。酸化処理前の綿布の重合度が2200であるため、TEMPOとNaClOのみの添加処理で重合度が顕著に低下していることを示している。

図2の条件で得られたTEMPO酸化綿布について、加熱処理による白色度低下について検討した。図3より、いずれの条件でも加熱処理によって白色度は低下した。肉眼では黄色化しているのが認められた。しかし、NaBH₄で還元処理することにより、加熱処理による白色度低下が明瞭に抑えられた。これらの結果から、NaClO₂によって追酸化したTEMPO酸化綿布中にはセルロースの2級水酸基であるC2、C3位に微量のケトンが生成しており、このケトン基が加熱処理による白色度低下の一要因であることが示唆された。

3.3 TEMPO/Na₂SO₄/NaClO系酸化綿布の加熱処理による白色度低下

NaClO/NaBr/TEMPO系においてはカルボキシル基生成量に対してNaBrの最適添加量が存在したが、加熱処理による白色度低下についてはNaBrの添加量の影響が少なかった。また、NaBrの添加量がゼロでも0.3mmol/g程度のカルボキシル基の生成が認められた。したがって、NaBr添加の役割は必ずしも「NaBrOの効率的な生成→酸化型TEMPO分子の効率的な生成を促進する」[1-3]だけではないことが示唆された。そこで、「酸化型TEMPO分子の塩

析作用によるセルロース繊維表面の1級水酸基への優先的な吸着-結合」が、カルボキシル基生成量の促進に関与していると仮定し、染料の吸着では塩析作用によってセルロース繊維に対して効果がある、安価なNa₂SO₄をNaBrの代替として用いた。Na₂SO₄を用いた以外のTEMPO触媒酸化反応条件は前項と同じである。

Fig. 4 Carboxylate content and DP_v of TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared using TEMPO/Na₂SO₄/NaClO system with different Na₂SO₄ addition levels.

Fig. 5 Relationship between carboxylate content and DP_v of TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared using TEMPO/NaBr/NaClO and TEMPO/Na₂SO₄/NaClO systems with different NaBr or Na₂SO₄ addition levels.

図2と図4の結果から、同一塩添加量ではNa₂SO₄の方がTEMPO酸化綿布中のカルボキシル基量がやや低いことから、カルボキシル基の生成効率に関しては、Na₂SO₄はNaBrに比べて低い。そこで図2と図4の結果をまとめて、カルボキシル基量と重合度の関係を図5にプロットした。綿布へのカルボキシル基導入量が0.35mmol/g程度を目標とする場合であれば、Na₂SO₄を用いた方がNaBrよりもセルロースの重合度低下を抑えることができた。

前項同様、TEMPO/Na₂SO₄/NaClO系で調製したTEMPO酸化綿布の加熱処理による白色度低下を、NaBH₄による還元処理の前後で比較した(図6)。還元処理前の加熱処理

による白色度低下は、図3のNaBrを用いた場合よりも低くなった。

Fig. 6 Degree of whiteness reduction of TEMPO-oxidized cotton fabrics, prepared using TEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ system with different Na_2SO_4 addition levels, before and after heating at 105°C for 2 h.

NaBH_4 による還元処理の後では、加熱処理による白色度低下が大幅に減少し、全ての Na_2SO_4 添加量でほぼ1以下となった。これらの結果から、NaBrの代替として Na_2SO_4 を用いた場合でも、TEMPO酸化反応によってセルロースのC2, C3位の水酸基のケトンへの酸化が微量生成していると考えられる。しかし、 NaBH_4 による還元処理で白色度低下が十分制御できたことから、TEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ 系酸化と NaBH_4 による還元処理の有効性が認められた。

3.4 両酸化系でのセルロース繊維中のカルボキシル基分布の差

前項までの結果から、TEMPO酸化綿布の加熱処理による白色度低下に関与するセルロースのC2位, C3位水酸基のケトンへの生成量あるいは繊維内でのケトン基分布がNaBrを用いた場合と、 Na_2SO_4 を用いた場合で異なっている可能性がある。そこで、TEMPO/ NaBr/NaClO 系とTEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ 系で作製したTEMPO酸化綿布中のセルロース繊維中のカルボキシル基の分布を、既報を参

考にしてSEM-EDXを用いて検討した[14]。TEMPO酸化綿布調製条件ではNaBrと Na_2SO_4 の添加量はTEMPOの添加量の10倍(綿布絶乾重量に対して25%)で、他の条件は図2～図6と同一とした。なお、2.1項に示すように、本綿布試料は希アルカリ水溶液中で加熱抽出前処理しているため、ペクチン成分は予め除去されていると考えられる。

Fig. 7 SEM and the corresponding Pb-mapping images of fiber cross-sections of TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared using TEMPO/ NaBr/NaClO and TEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ systems.

図7に示すように、TEMPO/ NaBr/NaClO 系で作製した繊維では、Pb布が繊維断面の周囲に分布していた。一方、TEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ 系で作製した繊維は、断面全体にほぼ均一に分布していた。これらの結果から、TEMPO/ NaBr/NaClO 系では酸化型TEMPO分子が繊維内部に入りやすく、繊維表面のC6位の酸化がある程度進むと、続いて繊維表面のセルロースのC2位, C3位の水酸基のケトンへの酸化が僅かであるが起っていると推測される。

一方、TEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ 系では、酸化型TEMPO分子が繊維内部にも入りやすいため、繊維内部のセルロー

Table 1 Fundamental properties of TEMPO-oxidized cotton fabrics.

Sample	Carboxylate content (mmol/g)	DP _v	Burst strength (MPa)	Laundry-treatment number	Stiffness (N)
Reference	0.049	1950	0.60	0	0.25
				30	0.52
				50	0.62
				100	0.75
TEMPO/ NaBr/NaClO -treated	0.321	1270	0.55	0	0.41
				30	0.60
				50	0.68
				100	0.87
TEMPO/ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaClO}$ -treated	0.314	1230	0.53	0	0.38
				30	0.57
				50	0.65
				100	0.84

Table 2 Deodorant behavior of TEMPO-oxidized cotton fabrics..

Sample	Carboxylate content (mmol/g)	Laundry-treatment number	Reduction of ammonia content (%)	Reduction of acetic acid content (%)
Reference	0.049	0	31	71
		30	36	76
		50	32	75
		100	30	76
TEMPO/NaBr/NaClO-treated	0.321	0	100	93
		30	100	92
		50	97	93
		100	98	93
TEMPO/Na ₂ SO ₄ /NaClO-treated A	0.314	0	100	92
		30	100	93
		50	100	93
		100	97	93
TEMPO/Na ₂ SO ₄ /NaClO-treated B	0.271	0	100	91
		30	100	93
		50	97	93
		100	97	93

ス C6 位を優先的に酸化し、C2 位、C3 位の水酸基のケトンへの酸化が抑制されていると考えられる。TEMPO 酸化綿布中のケトン基の定量方法については現在検討している。

3.5 TEMPO 触媒酸化処理布の生地物性評価

TEMPO 酸化処理布の生地物性測定は、生地強度、剛度について洗濯回数ごとに測定を行った。対照試料として NaClO₂ と H₂O₂ 処理のみを行った綿布を用いた。表 1 から、未処理綿布に比べ TEMPO 酸化処理布の重合度は大きく低下しており、副反応としての重合度低下が避けられないことを示している [11]。しかし、重合度の顕著な低下にも関わらず、衣料材料として十分な生地強度を保っていた。

また、未処理綿布に比べて、TEMPO 酸化綿布の剛度の値が高くなってはいるが、洗濯による剛度増加率は未処理綿布よりも小さく、実使用可能な範囲内と考えられる。

3.6 TEMPO 触媒酸化処理布の消臭機能評価

日本においては近年の清潔志向の高まりから、衣料材料に抗菌、消臭の機能が求められている。今回の TEMPO 触媒酸化で作製した綿布は、導入したカルボキシル基によって消臭性能の発現が期待されるため、アンモニアと酢酸ガスについて消臭機能を検討した。

表 2 に示すように、全ての TEMPO 酸化綿布が未処理布に比べ高い消臭性能を示した。アンモニアの消臭については、未処理綿布の消臭率が 30~40% であるのに対し、TEMPO 酸化綿布ではほぼ 100% という高い消臭率であった。また、酢酸の消臭については、未処理綿布の消臭率も 70~80% と比較的高い数値であるが、TEMPO 酸化綿布ではそれ以上の消臭率となった。また、カルボキシル基量が 0.27mmol/g 以上あれば、高い消臭性能を付与することができる。繰り返し洗濯処理後も消臭性能が維持されていることから、洗濯処理でもカルボキシル基の消臭機能が維持されていた。

3.8 TEMPO 触媒酸化処理布の皮膚刺激性試験

TEMPO 酸化処理綿布の安全性試験の一環として、JIS L-1918 に基づく三次元培養皮膚モデルを用いて皮膚刺激性を検討した。未処理綿布と TEMPO 酸化綿布のほか、未処理綿布に抗菌加工を行った試料も試験した。

Table 3 Evaluation of TEMPO-oxidized cotton fabrics in terms of primary skin irritation test.

Sample	Carboxylate content (mmol/g)	Cell viability (%)	Anticipated Skin irritation
Reference	0.049	100	•
TEMPO/NaBr/NaClO-oxidized	0.321	100	•
TEMPO/Na ₂ SO ₄ /NaClO-oxidized	0.314	100	•
Antimicrobial-treated cotton fabric	0.042	9	+

表 3 より、未処理綿布と同様、TEMPO 酸化綿布も皮膚に対する一次刺激性は確認されなかった。これは TEMPO 触媒酸化で使用された薬剤の残留が無く、また導入されたカルボキシル基が皮膚に対して安全であることを示唆している。抗菌加工綿布は細胞生存率が 9% と低いため、皮膚に対する一次刺激性があることを示している。この結果から、TEMPO 酸化綿布は衣料材料としての安全性基準の一部条件を満たしていることが明らかになった。

4. 結 論

本研究では、綿布の軽微な化学改質として TEMPO 触媒酸化反応条件を検討し、得られた TEMPO 酸化綿布の基本特性を評価した。TEMPO 触媒酸化によってカルボキシル基量が 0.3mmol/g 以上導入されたが、実際の衣料材料として十分使用可能な基本物性を維持している上で、

明瞭な消臭機能を有していた。従来法である TEMPO/NaBr/NaClO 系と、新たに見出した TEMPO/Na₂SO₄/NaClO 系では、セルロース繊維断面に対して導入されるカルボキシル基の分布が僅かに異なっていた。この分布の差異が綿セルロースの白色度低下挙動に関与している可能性があり、その点からも後者の新しい TEMPO 酸化反応系が綿布の化学改質には適していた。今回は綿布の機能評価として消臭性能のみ検討したが、TEMPO 触媒酸化によって導入されたカルボキシル基そのものによる機能発現のほかにも、カルボキシル基を接点とした新たな抗菌・抗カビ加工、形態安定加工、防汚加工など様々な付加価値加工が期待できる。

文 献

1. A. E. de Nooy, A. C. Besemer, H. Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 269, 89 (1995).
2. A. Isogai, Y. Kato, *Cellulose*, 5, 153 (1998).
3. A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale*, 3, 71 (2011).
4. M. Hirota, K. Furihata, T. Saito, T. Kawada, A. Isogai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 7670 (2010).
5. Y. Okita, T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules*, 11, 1696 (2010).
6. T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules*, 7, 1687 (2006).
7. T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, *Biomacromolecules*, 8, 2485 (2007).
8. Y. Cho, A. Suzuki, E. Hasegawa, M. Miyamoto, M. Ishi, G. Meshitsuka, *Sen'i Gakkaishi*, 65, 146 (2009).
9. T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules*, 5, 1983 (2004).
10. A. Isogai, N. Mutoh, F. Onabe, M. Usuda, *Sen'i Gakkaishi*, 45, 299 (1989).
11. R. Shinoda, T. Saito, Y. Okita, A. Isogai, *Biomacromolecules*, 13, 842 (2012).
12. Textile-Determination of deodorant property-Part 1 : General principle, 17299-1.
13. Textile-Determination of deodorant property-Part 2 : Detector tube method, 17299-2.
14. T. Saito, A. Isogai, *Carbohydr. Polym.*, 61, 183 (2005).