一般報文

(平成 6 年 3 月 25 日受理)

キトサンを用いたポリエステル織物の改質加工

富山大学教育学部 松川 三郎
片倉チッカリン(株) 笠井 正宏・水田 陽一

Modification of Polyester Fabrics Using Chitosan

Saburo Matsukawa^{*1}, Masahiro Kasai^{*2}, and Yoichi Mizuta^{*2}^{*1} Faculty of Education, Toyama University, Gofuku, Toyama, 930 Japan^{*2} Katakura Chikkarin Co. Ltd., Chiyoda-ku Tokyo, 100 Japan

Abstract: Polyester fabrics, the surfaces of which were hydrolyzed with caustic soda solution to incorporate the functional groups (-COOH) were treated with chitosan to obtain the new available functions expected. The chitosan was fixed to the surface by the reaction of these carboxyl-groups and the amino-groups of the chitosan molecules. At the same time, the chitosan films on the fibers were insolubilized by the cross-linking with dicarboxylic acids. The strength of the polyester fabrics was decreased greatly by the alkali-treatment but recovered by the chitosan-treatments. One of the functions obtained with the chitosan treatment was the remarkable antistaticity.

(Received March 25, 1994)

1. 緒 言

バイオマスとしてのキチン・キトサンが注目され、逆浸透膜としての利用[1,2]、キトサンの吸湿性[3]、人工皮膚や手術用縫合糸など外科医療用材料[4,5]、紙・パルプへの再生[6]等の研究が行われている。

より身近な食品の分野でも、キトサンの摂取によるコレステロール値の低下に関する研究[7]、食品の抗菌・抗かび性を高める研究[8,9]等がある。しかし、繊維加工の分野では合成繊維織物の表面加工[10]、塗布樹脂中にキトサンを混入したコーティング加工、再生セルロース繊維の紡糸原液にキトサンを混入したもの等、二・三の研究が見られる程度で、加工工程や加工効果、繊維との反応性などの面で充分とはいえない。

著者らは、キトサンを繊維製品、特に衣料品の中でも人体になじみにくい合成繊維の一つであるポリエステル(以下 PET と略す)繊維に耐久的に付着させ得るような加工方法を検討し、期待される効果の一つとして著しい帯電防止効果を得た。

2. 実験方法

2.1 試料布およびキトサン

試料布は JIS L 083-1980 に準じた PET セミダグ・タフタの単一繊維布(染色試験用白布)で、たて／よこ 75

d×75 d/210×191 (本/5 cm) のものを用いた。

また、キトサンはカニ甲羅を原料とするキチンを濃アルカリで処理した脱アセチル化度 80% 以上、重合度約 200 (片倉チッカリン(株)製の製品)を用いた。

2.2 加工方法

2.2.1 アルカリ処理

10% または 30% 苛性ソーダ水溶液を用い、室温(約 20℃) および 60℃ でアルカリ処理を行った。処理時間は 30 分、90 分、120 分とした。処理後 1% 酢酸で中和し蒸留水で水洗した。

2.2.2 キトサン処理

1% の酢酸に重量で 0.25% - 1.0% のキトサンを溶解したものをキトサン溶液とした。このキトサン溶液にアルカリ処理した PET 布を 2 分間浸漬し、約 80℃ で熱風乾燥した。これを 1 回目のパッド・ドライとし、さらに 2 回目以降のパッド・ドライを繰り返し最後に 120℃ または 130℃ で 60 分または 90 分のキュアリングを行った。架橋剤としてのジカルボン酸(リンゴ酸)および触媒(酢酸ナトリウム)はキトサン 1 モルに対しそれぞれ 4 モルの割合で用い、架橋剤は 1 回目のパディングまたは 2 回目のパディングから、触媒は 1 回目のパディングからキトサン溶液に添加した。

2.3 キトサンフィルムの作製方法

2.5% 酢酸に重量で 1% のキトサンを溶解し、さらに

キトサン 1 モルあたり 4 モルの架橋剤・触媒を溶解した。これをテフロンコーティングされた鉄板上に原液を流延し、120℃で乾燥、および乾燥後130℃で1.5時間キュアリングしてキトサンフィルムを作製した。さらに比較試料として、上で作製されたフィルムをアジピン酸クロリドのエタノール溶液(約4%溶液)に10分間浸漬したものも作製した。いずれのフィルムも厚みは約0.1mmであった。

Table 1 Decrease in Weight of Fabrics by the Alkali-treatment

Alkali-treatment	Decrease in weight (%)
10% Sodium-Hydroxide 30 min. (20 °C)	3.0
10% Sodium-Hydroxide 90 min. (60 °C)	40.0
30% Sodium-Hydroxide 90 min. (20 °C)	39.5
30% Sodium-Hydroxide 120 min. (20 °C)	47.0

Table 2 Changes in the Strength of Polyester Fabrics by the Alkali-treatments and the Chitosan-treatments (10 cycles of pad and dry, without curing)

Condition of alkali-treatment	Addition of the cross-linking agent	Strength-retention (%)	
		Alkali-treatment	Chitosan-treatment
10% Sodium Hydro-oxide 30 min, 20 °C	non	52.8	87.6
〃	from the 1st time	〃	75.6
〃	from the 2st time	〃	66.4
30% Sodium Hydro-oxide 90 min, 20 °C	non	23.0	40.0
〃	from the 1st time	〃	40.8
〃	from the 2st time	〃	45.6
30% Sodium Hydro-oxide 120 min, 20 °C	non	3.4	31.4
〃	from the 1st time	〃	24.5
〃	from the 2st time	〃	12.9

(Add-on; 6.4-7.2%)

2.4 測定および観察

2.4.1 キトサン付着率と脱落率

アルカリ処理試料の絶乾(105℃, 2時間乾燥)重量に対するキトサン処理試料の重量増加分を付着率(%)とした。

また、付着したキトサンの洗濯による減少分を脱落率(%)とした。この場合の洗濯試験はJIS L 1042-1983のE法に準じ、洗剤濃度0.5% (pH10.2), 温度38℃±1℃でランダオメーターを使用し10分間洗濯後、同温度の水で3回すすぎ、風乾する方法で行った。

2.4.2 走査型電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察には日立製作所製の簡易走査型電子顕微鏡 S-510型を用いた。

2.4.3 キトサンフィルムの膨潤度

乾燥デシケーター中にて約一週間乾燥したキトサンフィルムを30分間煮沸水中に浸漬した後、濾紙で過剰の水分を除去したものの重量増加分を膨潤度とした。

2.4.4 水分率測定

水分率測定には秤量瓶法を用い、試料の絶乾(105℃, 2時間乾燥)重量に対し、20℃, 65%RHで一週間吸湿した試料の重量増加分を水分率(%)とした。

Table 3 Changes in the Bending-resistance of Polyester Fabrics by the Chitosan-treatment (without curing)

Chitosan-treatment (cycles of pad and dry)	Alkali-treatment (20°C)		
	10% Sodium Hydroxide 30 min.	30% Sodium Hydroxide 90 min.	30% Sodium Hydroxide 120 min.
Without cross-linking agent (5 cycles)	(mm) 70.6	(mm) 57.5	(mm) 58.5
Without cross-linking agent (10 cycles)	71.0	68.0	72.5
With cross-linking agent (10 cycles)	61.0	46.3	50.0

(Untreated fabrics; 41.0 mm) (Add-on; 6.4-7.2%)

Table 4 Moisture Regain, Strength Retention, and the Durability to Washing of the Chitosan-treated Fabrics

Chitosan-treatment	Add-on (%)	Moisture-regain (%)	Strength-retention (%)	Durable to Washing (weight remained) (%)
Untreated	—	0.4	100	—
Treated without curing	6.6	1.7	75.6	2.5
〃	15.3	2.4	87.6	2.3
Treated with curing	6.4	1.6	138.0	95.0
〃	16.7	2.4	150.0	84.4

Alkali-treatment: 10% Sodium Hydroxide, 90 min, 60 °C.

Curing condition: 130 °C, 90 min.

2.4.5 引っ張り強伸度

試料布の引っ張り強伸度はオートグラフ（島津製作所製，101型）を用い，試料幅 2 cm，つかみ間隔 5 cm で荷重-伸長曲線を求め，破壊強度および破壊伸度を測定した。

2.4.6 剛軟度測定

剛軟度はカンチレバー法により測定した。

2.4.7 静電気（帯電圧）測定

帯電圧の測定は京大化研式ロータリースタティックテスター（興亜商会製）を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 PET 織物のアルカリ処理

PET 繊維表面に反応座席としてのカルボキシル基を

形成する目的で行うアルカリ処理が，一般のアルカリ減量加工と同程度の減量となるよう処理条件を検討した（表 1）。減量率で約 30-40% が一般的であることから，処理条件としては 10% 苛性ソーダ，60 °C，90 分処理または 30% 苛性ソーダ，20 °C，90 分処理を適当な条件とした。

3.2 引っ張り強度および剛軟度の変化

ブライトの PET 繊維の場合アルカリ処理では繊維の表面から分解され，内部は分解しないことが知られている [11] が，本研究のようにセミダルの PET を使用した場合は後述の電顕写真で見られるように，クレーター状の崩壊を生じ著しく強度が低下した。ここで，キトサンの付着が膜状付着であれば，一旦低下した強度の回復が期待される。表 2 において 1 回目のパッド液に反応触媒

Fig. 1 Effects of the curing time on the retention of the chitosan after washing. (curing temp.; 130 °C, add-on; 16.7 %)

Table 5 Changes in the Electrostatic Charge of the PET Fabrics by the Chitosan Treatment

Treatments for samples	R. H. (%) at 20 °C	
	50	65
	(V)	(V)
(a) 10 % sodium-hydroxide at 60 °C for 90 min.	3400	2600
(b) Alkali treated as (a) followed with the chitosan treatment* ¹ (add-on 15%)	440	16
(c) Treated with a commercial agent* ² (acrylamide type)	1800	240
Untreated		4600

*¹ chitosan treatment; 10 cycles of pad-dry cured at 130 °C for 90 min.

*² commercial agent; 10 % of acrylamide type agent, 10 cycles of pad-dry, cured at 130 °C for 90 min.

のみ（架橋剤なし）を加えたのはキトサンと PET とを反応させるためであり、2 回目以降のバッド液へ架橋剤（リンゴ酸）を添加したのはキトサン膜内での架橋反応

Table 6 Moisture Regain and the Degree of Swelling of the Chitosan Films

Samples	Moisture regain (%)	Degree of swelling (%)
(a) Cured for 60 min* ¹ including no catalyst	24.8	1080
(b) Cured for 60 min* ¹ including the catalyst	13.4	214
(c) Cured for 90 min* ¹ including the catalyst	14.4	187
(d) Cured for 60 min* ¹ with other cross-linking agent* ²	10.8	84

*¹ drying; 120 °C, curing; 130 °C

*² adipic acid chloride

を行わせるためである。

表 2 には乾燥上がり（キュア前）の加工布の強度を未処理 PET 布に対する割合で示した。アルカリ処理は条件が厳しくなるにつれ、布の強度を著しく低下させたがキトサン膜の付着によりいずれの処理布においてもアルカリ処理布よりも約 20-30 % 程度の強度の回復が見られた。

同様のアルカリ処理を施した PET 布についてキトサン溶液のバッド回数および架橋剤（リンゴ酸）の添加の有無の違いによる乾燥上がり（キュア前）加工布の剛軟度の変化を調べた結果を表 3 に示した。

剛軟度の変化は必ずしもアルカリ減量の程度に対応するものではなく、むしろ付着したキトサン膜の厚みに左右されるところが大きかった。例えばバッド・ドライ 5 回繰り返しのものよりも 10 回繰り返しのものの方が硬くなっている。また、キュアリング前での架橋剤（リンゴ酸）の添加はむしろキトサン膜の柔軟化をもたらすことがわかった。

3.3 水分率、強度、耐洗濯性に及ぼすキュアリングの影響

キュアリング時間と加工織物の耐洗濯性との関係を調べた結果を図 1 に示した。

PET 繊維表面に形成されたキトサン膜は熱処理（キュア）時間の増加とともにより疎水性表面になり、耐洗濯性が増加したものと考えられる。また、熱処理は加工布の強度にも好ましい影響をもたらす、表 4 に示したよ

Fig. 2 SEM micrographs of the surface of (a) the alkali-treated (10% NaOH, 30 min.) fibers, (b) the alkali-treated and chitosan-treated (10 cycles of pad-dry, without curing) fibers, and (c) fibers (b) after the immersion in 1 % acetic acid.

うに40-50%もの強度増加が得られた（ただし、伸度は未処理の約1/2であった）。

一方、水分率については、熱処理の有無に拘らず予想されるほどの増加が見られない（キトサン粉末の水分率は約20% [3]）。キトサン付着率が倍増（6.6→15.3%，6.4→16.7%）しても水分率は倍増していない。これも先述の耐洗濯性の向上に関して考察したと同じように繊維表面に付着したキトサン溶液が乾燥する過程で付着膜の表面が次第に疎水化するためと考えられる。

3.4 帯電防止効果

表5に加工布の帯電防止効果を示した。一般にPET繊維は数千ボルトも帯電するが、アルカリ減量により(a)

Fig. 3 SEM micrographs of the PET fiber surface (a) after alkali-treatment (10 % NaOH, 60 °C, 90 min.), (b) after chitosan-treatment (10 cycles of pad-dry followed curing), and (c) after the chitosan treatment followed with the immersion in 1 % acetic acid.

2600Vにまで帯電が抑えられる。これは他のアミド系防止剤(c)を使用することでも達成されるが、キトサン加工では16Vという極端に小さな帯電にまで抑えられた。比較のためにかなり乾燥した条件（20 °C，50%RH）での帯電圧も併記したが、この条件下でも十分に低い帯電圧に抑えられた。

3.5 キトサンフィルムの膨潤度

キトサンフィルムの沸騰水中における膨潤度（重量増加率）を表6に示した。触媒の酢酸ナトリウムを用いる事により膨潤度が著しく抑えられ（1080→214 or 187）

キトサン分子間でのジカルボン酸による架橋の形成が考えられる。さらに、アミノ基との反応性に富むアジピン酸クロリドで(c)のフィルムを処理した結果、膨潤度はさらに低く抑えられた(187→84)。これらの結果から熱処理による膨潤度の抑制には表面の疎水化と同時にキトサン分子間の架橋反応も寄与していると考えられる。

3.6 走査型電子顕微鏡観察

キトサン処理繊維(付着量約6.4-7.2%)の表面を覆うキトサン膜の形状とその耐溶剤性を検討した結果を図2、図3(電子顕微鏡写真)で示した。

図2は軽度(10%減量)のアルカリ処理後(a)とキトサン処理後の熱処理を受けていない加工布(b)およびその耐溶剤(1%酢酸)性を調べたもの(c)などの表面を観察したものである。(a)アルカリ加水分解による表面のクレーターは非常に少ない。(b)キトサン膜は均一な付着状態を示し、繊維間の膠着の状態は見られない。(c)熱処理(キュアリング)を行っていないことからキトサン膜が溶剤により大きく膨潤し、剝離を生じている事がわかった。

これに対し図3は一般のアルカリ減量に相当する条件でのアルカリ処理布を用い、10回のパッド・ドライ繰り返しの後130℃で90分間のキュアリングを行った場合である。(a)減量率約40%のセミダル繊維では著しいクレーター状の分解が見られる。(b)のパッド・ドライ・キュア試料ではキトサンは繊維表面に均一な膜状付着をするためクレーター状の凹凸は若干滑らかになる。また繊維間

の膠着はほとんど認められない。(c)は上記試料(b)キトサンの溶剤(1%酢酸)中に浸漬したものであるが、キトサン膜の剝離や脱落などの現象はほとんど観察されなかった。

本研究の一部は平成3年繊維学会年次大会研究発表会、平成3年6月(東京)および平成4年繊維学会年次大会研究発表会、平成4年6月(東京)で発表した。

文 献

1. P. E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1771 (1973).
2. T. Yong and R. R. Zall, *J. Food Sci.*, **49**, 91 (1984).
3. 中島利誠, 菅井清美, 伊藤裕子, 高分子論文集, **33**, 705 (1980).
4. 平野茂博, 繊維と工業, **42**, p.226 (1986).
5. 平野茂博, 化学教育, **34**, 291 (1986).
6. 戸倉清一, 高分子加工, **32**, 162 (1983).
7. M. Sugano, S. Watanabe, A. Kishi, M. Izume, and A. Ohtakara, *Lipids*, **23**, 187 (1988).
8. 鶴谷勝正, 吉川 武, 田島純一, 石井美治, 繊維誌, **47**, 190 (1991).
9. 内田 泰, フードケミカル, No. 2, 22 (1988).
10. 相羽誠一, 箕浦憲彦, 田口和宏, 富士原行彦(工業技術院), 特公昭 63-41541.
11. S. H. Zeronian and M. J. Collins, *Textile Progress*, **20**, No.2, 1 (1989).