

# 多品種高付加価値織物の開発

— 糖類を使用した耐洗濯性涼感加工 —

繊維高分子材料スタッフ 本間信行 田端孝光

## Development of various kinds of textiles with high value

- Cool feeling processing of washing durability that fixes sugar -

Nobuyuki Honma and Takamitsu Tabata

The conventional cool feeling treatment for cotton fabric is established to fix cooling materials by resin. However, there was a fault with low washing durability. In this study, the sugar such as xylitol was fixed to the cotton fabric by the crosslinked structure of the diamine. As a result, the function was maintained after the repetition of ten times wash.

### 1. はじめに

近年、夏の暑さ対策に対する需要は非常に高く、従来から衣料分野においても冷涼機能を備えた商品が数多く販売されている。染色分野においては表面加工による涼感加工が行われており、主に吸熱材料として糖アルコール類（キシリトール等）が応用されてきた。これらの吸熱材料を繊維に固定化させる方法は、樹脂分とともに包含させる方法や架橋剤と糖アルコールとのエステル形成による方法等が行われてきた。しかしいずれの方法も初期性能は確認できるものの、洗濯後については著しく性能が低下するため、冷涼機能加工における課題となっている。

本研究は綿生地に従来とは異なるアミン架橋により糖類を導入し、その涼感機能について評価を行ったので報告する。

### 2. 方法

#### 2. 1 試料と加工方法

綿にアミンを固定する方法は、染色性や風合いを向上させる目的で古くから様々な方法が行われたが化学繊維の登場によりその意味を失い現在ではほとんど行われていない。本報では公知の文献(1)の原理を参考に綿生地への適用可能性を検討した。

生地は綿平織物（以下 綿生地）を使用し、試薬は架橋剤としてヘキサメチレンジアミン(HMDA)、

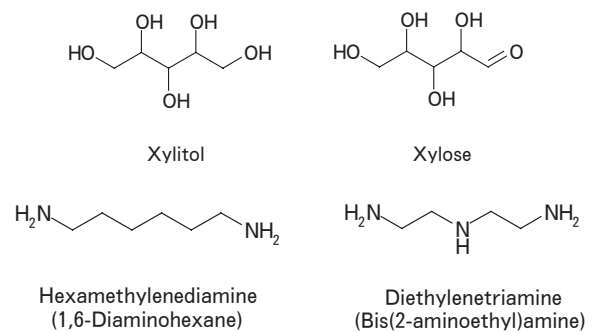


図1 加工に使用した材料の化学構造

またはジエチレントリアミン(DETA)（いずれも和光純薬工業製 試薬1級）を、反応溶媒としてメタノール(MeOH)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)またはN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)（いずれも和光純薬工業製 試薬特級）を使用し、吸熱材料として糖類であるキシリトール（東和化学工業製 キシリット）、D(+)-キシロース（関東化学製 試薬鹿特級）を使用した。図1に加工に使用した材料の化学構造を示した。

試料は綿生地を予め4%過酸化水素+5%吸熱材料水溶液により絞り率100%、110°C、2分でパッドドライ処理（辻井染機工業製 パッド・ドライ染色装置）を行って漂白し、この試料を5%架橋剤+反応溶媒溶液に浴比1:5、60°C24時間回転ポッド染色機（テクサム技研製 ミニカラ-12）で反応させた。反応終了後水洗、乾燥してアミン固定試料（以

## 【報告】

表1 キンヒドロンの呈色による色濃度

試料布	反応条件	K/S (470nm)
control (綿布)	60°C 24h	0.01
DMSO-HMDA	60°C 24h	0.08
EtOH-HMDA	60°C 24h	0.07
MeOH-HMDA	60°C 24h	0.08
DMSO-DETA	60°C 24h	0.43
DMF -DETA	60°C 24h	0.41
EtOH-HMDA	60°C 48h	0.18
MeOH-HMDA	60°C 48h	0.20

下、涼感キシリトール、涼感キシロース) とした。また比較試料として市販の涼感加工剤A (シリコン系)、B (グリオキサール系) の2種類を用意し、Aは10%水溶液に絞り率100%、110°C、2分でパッドドライ処理し、Bは5%主剤+2%助剤水溶液を絞り率100%、110°C、2分でパッドドライ処理した後150°C90秒キュア処理してそれぞれ市販試料A、Bとした。また比較試料として5%キシリトール水溶液に綿生地を絞り率100%、110°C、2分でパッドドライ処理をした試料を作成し未固定キシリトール試料を得た。この試料は綿生地を浸漬後、乾燥しただけなので、水洗により全てのキシリトールが失われる。一方、アミン固定試料は加工の都合上水洗いを經由するため市販試料についても手洗いによる水洗試料を用意した。また洗濯耐久を評価するためアミン固定試料、市販試料ともにJIS L 0217 103の方法に従い市販家庭用中性洗剤(ライオン製 リキッドトップ)を使用して3回、及び10回の繰り返し洗濯を行い洗濯試料とした。

## 2. 2 導入の評価

アミン架橋導入の確認のため涼感キシリトール試料について呈色試験及び蛍光スペクトルを測定した。呈色試験<sup>2)</sup>は適量を対照試料とともに0.2%キンヒドロンのアセトン溶液(キンヒドロンのアセトンとも)に和光純薬製 試薬特級)に浸し、密封後1晩静置して水洗乾燥させて発色を観察した。結果は分光測色計(ミノルタ製 CM-3700d)でC光源、視野角2°で生地1枚を100%基準白板背景で測定し、反射吸収が大きくなる470nmにおける色濃度(K/S値)で比較した。

蛍光スペクトルは分光蛍光光度計(日本分光製

FP-750、固体試料測定装置FP-1060)で試料布を直接測定した。測定条件は感度Lowモード、励起バンド巾10nm、蛍光バンド巾5nm、測定範囲300~600nm、走査速度2000nm/minで励起蛍光スペクトルを得た。蛍光測定では涼感キシリトール試料の未反応試薬を極力除去するためノニオン界面活性剤0.1g/Lで40°C5分ソーピングを行った試料で測定した。

## 2. 3 効果の評価

涼感加工の評価方法は既報<sup>3)</sup>の乾燥繊維の水分吸着による温度変化測定によって行った。即ち、試料を6cm×6cmの大きさに2枚切り取って重ね合わせ、2本のテフロンチューブを末端が中央部に位置するように縫い合わせた。試料を乾燥機に入れ105°Cで2時間乾燥した後、直ちにチャック付ポリ袋及びポリエステルフィルム袋へ二重に入れてシールし、恒温恒湿室(20°C、65%RH)に移動してテフロンチューブにサーミスタ皮ふ温用センサ(宝工業製SXX-67)を差し込んで温度データ集録装置(宝工業製K-923)により温度変化を測定した。ポリ袋内での温度が安定して一定の値に収束した後、試料をポリ袋から取り出して室内に開放し、吸湿による温度変化を測定した。

## 3. 結果

### 3. 1 導入アミンの確認

アミン架橋の導入を確認するためキンヒドロンの呈色試験を行った結果を表1に示した。キンヒドロンのアミン類と反応して着色することが知られており、1級アミンは紫色、2級アミンは赤色、3級アミンは黄橙色に呈色する。架橋剤はHMDA、DETAの2種について検討し、反応溶媒はDMF、DMSO、EtOH、MeOHの中から選択した。DETAは分子内にアミノ基が3つあるためキンヒドロンの発色が濃くなる特徴がある。60°C24時間の反応では呈色特性の差を考慮してもDETAの反応が早くHMDAは十分反応が進行していない結果であった。また2種のアルコール溶媒試料について48時間反応させたところ、色濃度が2倍以上になり反応が大きく進行した結果が得られた。

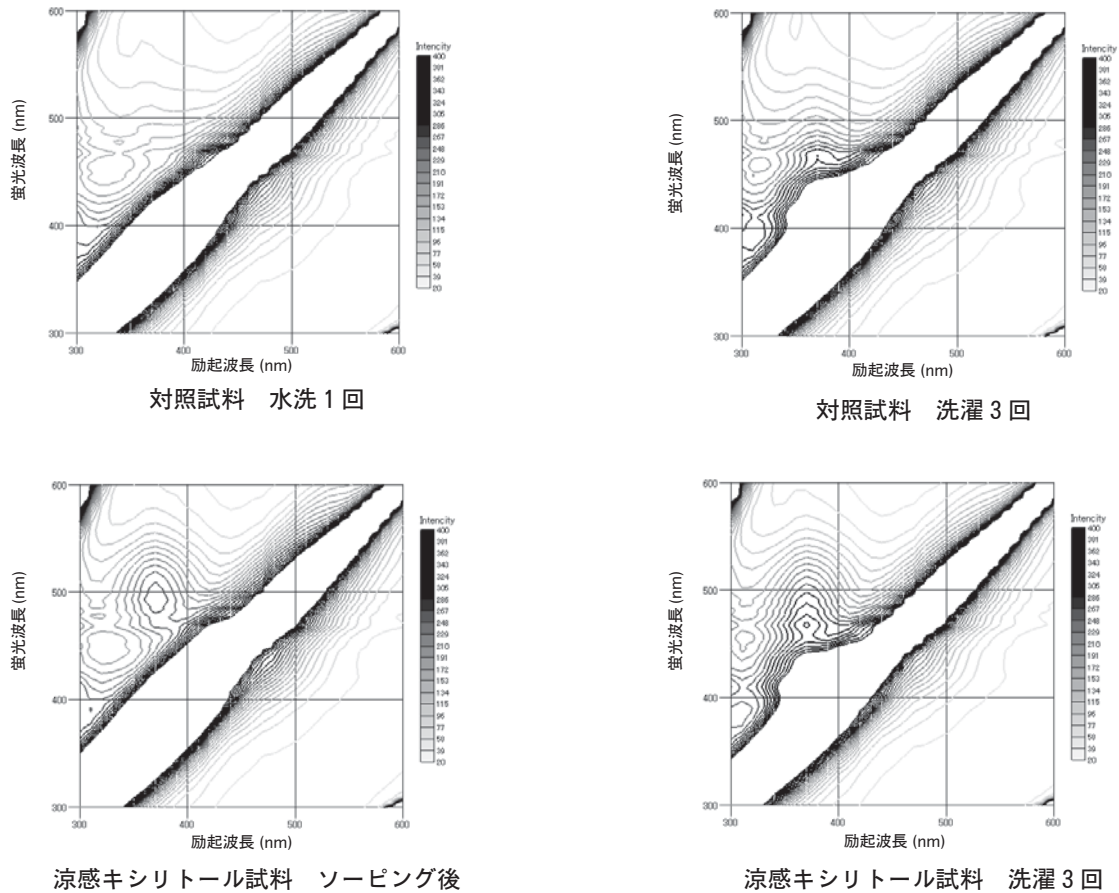


図2 励起蛍光スペクトル

一方、アミンは配位構造や共役構造をとることで蛍光を示すことが知られている<sup>4), 5)</sup>。洗濯前後の固定状況を判断するため、涼感キシリトール試料について励起蛍光スペクトルを測定した。結果を図2に示した。対照試料は本来蛍光を示さないが、洗濯3回後では420~440nmに蛍光が認められた。これは試験に使用した洗濯機に吸着した洗剤由来の蛍光増白剤と考えられ、洗濯試験を行った全ての試料で観察された。一方、涼感キシリトール試料ではソーピング後の試料で500nm近傍にDETA由来と考えられる蛍光が認められた。洗濯3回後の試料では420~500nm近傍で蛍光が認められ、励起極大波長370nmにおける各試料の蛍光スペクトルを分析した結果(図3)、対照試料洗濯3回と涼感キシリトール試料ソーピング後の相加平均が、涼感キシリトール試料洗濯3回と分布が一致し、蛍光増白剤とDETA由来の蛍光が重畳されていることが確認できた。DETAは3回洗濯後も固定されていることが分かった。

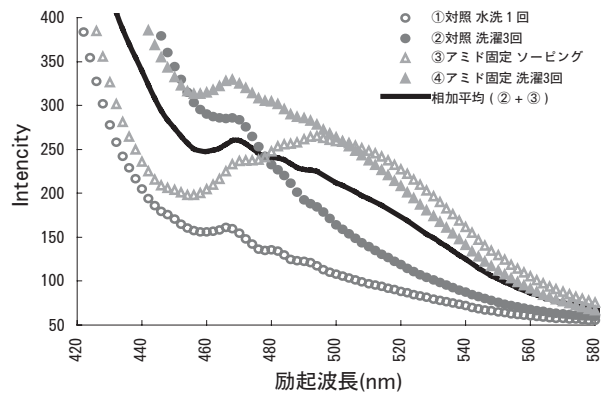


図3 励起極大波長における蛍光スペクトル

### 3. 2 涼感加工の効果

乾燥した綿は水分を吸着することで発熱する特性があり、涼感機能はこの発熱を抑制することで着用時の不快感を緩和する。図4に各試料の水分吸着による温度変化を示した。涼感加工を施した試料では未加工の対照試料に比べて吸湿時の発熱が抑制されるためピーク温度が低下している。効果が最も高かったのは未固定キシリトール試料の-1.5℃で、5%

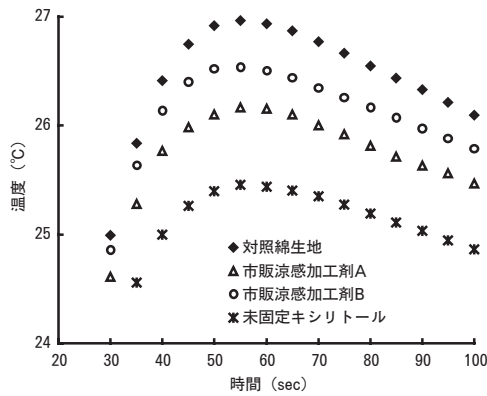


図4 未洗試料の吸湿温度変化

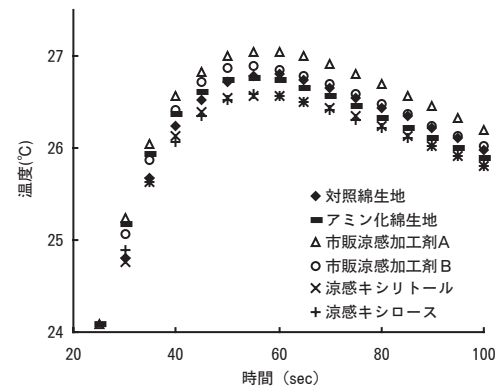


図5 洗濯3回後試料の吸湿温度変化

のキシリトールが100%固定化されたときの効果と想定された。また市販涼感加工剤Aでは $-0.8^{\circ}\text{C}$ 、市販涼感加工剤Bでは $-0.4^{\circ}\text{C}$ であった。

次にこれらの試料について家庭用洗濯洗剤で3回の繰り返し洗濯を行った後の試料についての結果を図5に示した。洗濯3回後では傾向が大きく変化し、市販涼感加工剤は対照試料よりも発熱する結果となった。一方、アミン固定試料では洗濯3回後も機能が維持される結果となった。また、アミン架橋処理のみのアミン化綿生地では効果が無かった。各試料の相対温度差は、市販涼感加工剤Aでは $+0.2^{\circ}\text{C}$ 、市販涼感加工剤Bは $+0.1^{\circ}\text{C}$ 、アミン化綿生地は $0.0^{\circ}\text{C}$ 、涼感キシリトール・キシロースでは共に $-0.2^{\circ}\text{C}$ であった。さらに、10回洗濯を行って機能の持続性を確認した結果を図6に示した。涼感キシリトールでは $-0.2^{\circ}\text{C}$ の機能が維持されたが、涼感キシロースは効果が低くなり $-0.1^{\circ}\text{C}$ となった。キシロースはキシリトールと異なる機構で反応していると推測され、さらに架橋プロセスを化学的に検討する必要があると考えられる。

#### 4. まとめ

アミン架橋によって綿生地に吸熱材料である糖類を固定化し、十分ではないが機能の発現が確認できた。またその機能は涼感キシリトールで10回洗濯後も維持されることが分かり、アミン架橋による機能加工が有好きな手法であることがわかった。今後は十分な涼感性能を得るための最適な加工条件を開発するとともに、反応の化学的検証や加工現場で扱いやすい溶媒についても検討していきたい。また、本法

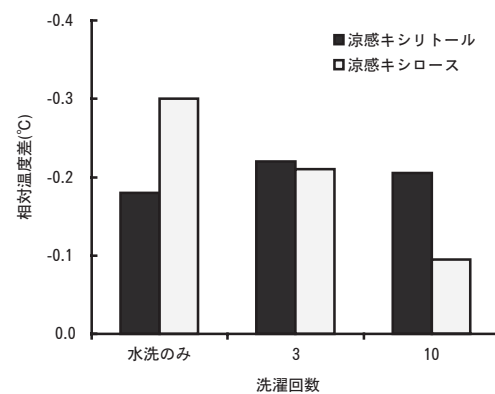


図6 洗濯に対する機能の持続性

は涼感加工だけでなく耐久性を備えた糖類の固定化方法として保湿性や抗菌性などの機能材料を選択することで様々な応用が可能と考えられる。

#### 参考文献

- 1) 特開2002-19438 「糖アミド及びその製造方法」
- 2) 井本稔他 (1969) 大有機化学 4 脂肪族化合物 3, 朝倉書店, pp.62-63.
- 3) 前嶋他: H13年度浜松工業技術センター研究発表会要旨集, p 9-10 (2001)
- 4) 渡辺他: 分析化学, 35(9),795-801 (1986)
- 5) 八木国夫(1958) 螢光-理論・測定・応用.南光堂, p103.