

新規フルオロアルキル基含有オリゴマーによる 繊維の防汚・抗菌加工

京都工芸繊維大学 川瀬 徳三
(共同研究者) 同 老田 達生

Antisoiling and Antibacterial Modification of Textiles using Fluoroalkyl Containing Oligomers

by

Tokuzo Kawase, Tatsuo Oida
*Department of Chemistry and Materials Technology,
Kyoto Institute of Technology*

ABSTRACT

New type blocked isocyanate co-oligomers containing both fluoroalkyl and cation segments were synthesized. In the antimicrobial activity tests, all co-oligomers showed the high antibacterial activities against both *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

By using these co-oligomers, antisoiling, antibacterial modifications of textiles (especially cellulose) were studied. Through measuring contact angles and XPS spectra, it was shown that the textile surfaces modified with fluoroalkylated co-oligomers containing ammonium and phosphonium segments changed to water- and oil-repellent, namely antisoiling, while non-fluoroalkylated oligomers could not change the surfaces to water- and oil-repellent.

The surfaces modified with the co-oligomer containing phosphonium segments were found to exhibit a high antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, but not against *Escherichia coli*. Moreover, the co-oligomers containing phosphonium segments were found to retard the multiplication of *Aureobasidium pullulans* and *Cladosporium* even when the concentration of oligomers was lower than 0.01%.

要 旨

新規非溶出型固定化加工剤として、フルオロアルキル基と陽イオンセグメント（アンモニウムあるいはホスホニウム）を共に有するブロックイソシアナートコオリゴマーを開発した。

接触角およびXPSスペクトル測定の結果、フルオロアルキル基を有するコオリゴマー（N-2, P-2）で改質したガラスおよびセルロース繊維表面は優れたはっ水性とはっ油性を示した。

抗菌試験において、ホスホニウムセグメントを含有するコオリゴマー（P-1, P-2）で改質された繊維表面は、大腸菌に対し高い抗菌活性を示した。さらに、ホスホニウムセグメント含有コオリゴマーは、0.01%の低濃度でも *Aureobasidium pullulans* および *Cladosporium* の増殖を抑制した。

本研究のホスホニウムセグメントを持つ含フッ素コオリゴマーは、防汚と抗菌が同時に可能となる非常に興味深い加工剤と考えられる。

緒 論

清潔で快適な暮らしには、清潔な環境を保つことが重要である。それには、汚れていない状態（清浄）を維持する必要があるが、これは汚れの付着を防ぐ「防汚」と付着した汚れを取り除く「洗浄」が中心となる。本報告者は、フルオロアルキル基を有するオリゴマー類による繊維の防汚と洗浄に関してぬれとの関連から研究してきた¹⁾。

なかでも、フルオロアルキル基含有シランカップリング剤は、ガラス²⁾ やセルロース³⁾ などの表面反応基をもつ基質のみならず、ポリエステル⁴⁾ やポリエチレン⁵⁾ などの表面反応基を持たない基質に対しても表面フルオロアルキル化が可能であり、非溶出型固定化加工剤⁶⁾ として非常に優れたはっ水・はっ油による防汚性が付与できる。さらに、シランカップリング剤に代わる、両端にフルオロアルキル基を含有するブロック化イソシ

アネートオリゴマーも開発し⁷⁾、反応性の水酸基を有するガラス⁷⁾ やセルロース⁸⁾ などとウレタン結合を形成して非常に優れたはっ油・はっ水性による防汚性を付与できることを明らかにした。

近年、健康や衛生意識の高まりで汚れの範疇が広がり、細菌やカビあるいは臭いまでもが汚れととらえられている。最近、その傾向は著しく、カビやダニによるアレルギーの問題、MRSAや緑膿菌などの問題、さらに高齢化社会において急増している寝たきり老人の衛生衣料など、生活環境の衛生は身近な問題となっている。こうした抗菌や防カビの加工において、環境への影響、耐久性などの立場から素材表面に固定化できる非溶出型の加工剤が望まれている。

上述の表面フルオロアルキル化剤は合成ルートから、種々のモノマーを組合せることで、単に非溶出型固定化によるフルオロアルキル化のみならず色々な多機能化が可能である⁹⁾。本研究では、繊維表面にフルオロアルキル基を固着して耐久性のある防汚性を付与すると同時に、非溶出型の抗菌加工システムの構築を目的とした研究を行った。

1. 実験方法

1.1 試薬と基質

ブロック化イソシアナートモノマーには昭和電工（株）のKarenz MOI-BMTMを使用した。アンモニウムセグメントのモノマーは、2-(アクリロキシエチル)ジメチルアミンをオクチルクロライドにより四級化した。ホスホニウムセグメントモノマーは、日本化学工業（株）より入手した。

基質には、セルロースフィルム（レンゴー株式会社製、白山No.300）を蒸留水中80℃で8時間熱処理して二硫化炭素および水溶性の可塑剤を取り除いた後、乾燥させて実験に用いた。

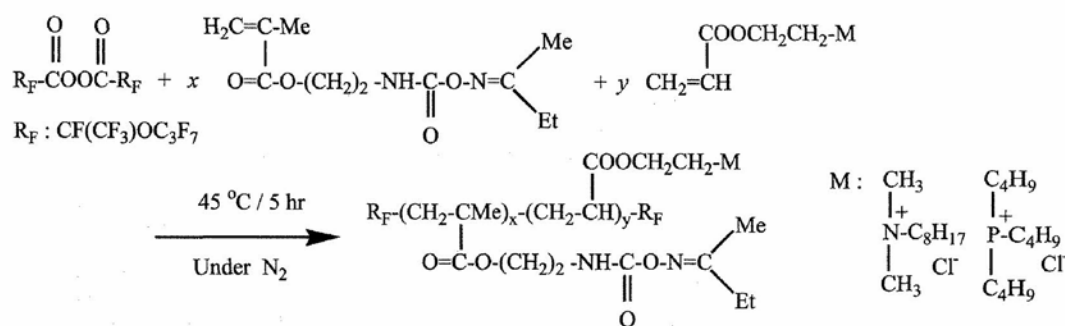


図1 Synthesis of fluoroalkylated blocked isocyanate co-oligomers having cation segments

表1 List of blocked isocyanate co-oligomers having cation segments

RF	M	Yield (%)	Mn (Mw/Mn)	x:y	abbrev.
none	CH ₃ N ⁺ -C ₈ H ₁₇	82	3700 (1.77)	57:43	N-1
C ₃ F ₇ OCF (CF ₃)	CH ₃ Cl ⁻ N ⁺ -C ₈ H ₁₇	70	6500 (1.14)	46:54	N-2
none	C ₄ H ₉ P ⁺ -C ₄ H ₉	66	3590 (1.66)	74:26	P-1
C ₃ F ₇ OCF (CF ₃)	C ₄ H ₉ Cl ⁻ P ⁺ -C ₄ H ₉	70	5260 (1.17)	79:21	P-2

1. 2 アンモニウムおよびホスホニウムセグメント含有ブロック化イソシアネートコオリゴマー類の合成

図1に示す合成スキームにより、窒素気流下で45℃、5時間反応させて表1に示す含フッ素ブロック化イソシアネートコオリゴマー類を合成した。以後、アンモニウムセグメントを有するコオリゴマー類をN、ホスホニウムセグメント有するコオリゴマー類をPと略し、それぞれのフルオロアルキル基を持たないものをN-1、P-1、フルオロアルキル基を持つものをN-2、P-2と略称する。

1. 3 表面改質

ブロック化イソシアネートコオリゴマーの0.1%から10%までのエタノール溶液を調製し、室温で基質を溶液に浸漬した後、一定の速度(毎分3mm)で引き上げ、恒温熱風乾燥機により150℃で10分間および30分間熱処理した。エタノールを用いて1分間超音波洗浄し、未反応の加工剤を除去して風乾した。

1. 4 測定

1. 4. 1 接触角測定

接触角測定は協和界面科学社製接触角計 Model CA-Aを使用し、25℃恒温で、マイクロシリンジにより水およびドデカン(ドデカンの接触角が0°の場合には、ホルムアミド)液滴5μlをフィルム表面に静かに乗せ、30秒後の液滴プロファイルより算出した。

1. 4. 2 表面自由エネルギーの算出

物質の表面自由エネルギー(γ_S)はその分散力成分(γ_S^d)と極性力成分(γ_S^p)との和で与えられる¹⁰⁾。

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1)$$

固体と液体の界面自由エネルギー(γ_{SL})は固体相の表面自由エネルギー(γ_S)、液体相の表面自由エネルギー(γ_L)、およびそれぞれの分散力成分(γ_S^d, γ_L^d)、極性力成分(γ_S^p, γ_L^p)を用いて、拡張Fowkes式で与えられる。これをYoung式に適用すると次の式となる¹¹⁾。

$$\gamma_L(1+\cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p} \dots (2)$$

ドデカンに対する接触角 (θ_H) (ドデカンの接触角が 0° の場合には、ホルムアミドに対する接触角)の値および水に対する接触角 (θ_W)の値を用いて、(2)式により γ_S^d 、 γ_S^p が求まる。また表面自由エネルギー γ_S はその両成分の和として算出した。なお、測定は5試料に対して行い平均値を採用した。測定値の標準偏差は3%未満であった。

1. 4. 3 XPS測定

XPS測定は島津X線光電子分析装置ESCA-750を用いて、MgK α をX線源とし、8kV (30mA)、真空度 5×10^{-6} Pa以下、サンプリング時間200ms、放出角 90° の条件で、C $_{1s}$ 、O $_{1s}$ 、N $_{1s}$ 、F $_{1s}$ 、P $_{2p}$ のデータを測定した。

1. 4. 4 抗菌性試験

供試菌には、黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538p および大腸菌 *Escherichia coli* IFO 3301を用いた。コオリゴマー単体の抗菌性はSEK統一試験法 (JIS L 1902:1998に準拠)¹²⁾により行い、処理後のガラスおよびセルロース表面の抗菌性はフィルム密着法 (JIS Z 2801:2000に準拠)¹³⁾により行った。

1. 4. 5 カビ抵抗性試験

供試カビには、オーレオバシジウム *Aureobasidium pullulans* およびクラドスポリウム *Cladosporium*を用いた。コオリゴマー単体のカビ抵抗性は、PDA寒天培地を用いたセルロースディスクによるハロー法 (JIS Z 2911:1992に準拠)¹⁴⁾により 25°C 、darkの条件で測定した。なお、暗所放置期間は7日間である。

2. 実験結果

すでに、フルオロアルキル基含有カチオンオリゴマーは優れた抗菌性を有することを報告している^{15, 16)}。しかし、これらオリゴマー類は耐溶剤性に問題があり、完全な固定化抗菌剤ではない。

そこで、本研究ではカチオンセグメントを有するモノマーとブロック化イソシアネートセグメントを有するモノマーとを共存させて反応させることにより、表1に示す新規ホスホニウムあるいはアンモニウムセグメントを有するフルオロアルキル基含有オリゴマー類を合成した。

2. 1 はっ水・はっ油性

防汚性の指標として、ガラスおよびセルロース表面の改質にともなう接触角の変化からはっ水・はっ油性を調べた。コオリゴマー P-1 および P-2 により 150°C 、10分間の条件で表面改質したガラス表面の水およびドデカンの接触角とコオリゴマー濃度との関係を図2に示す。コオリゴマー P-2 の処理濃度2%以上で、水の接触角は 90° を超え、ドデカンの接触角も 40° 程度と少しはっ油性は小さいがほぼ一定となった。

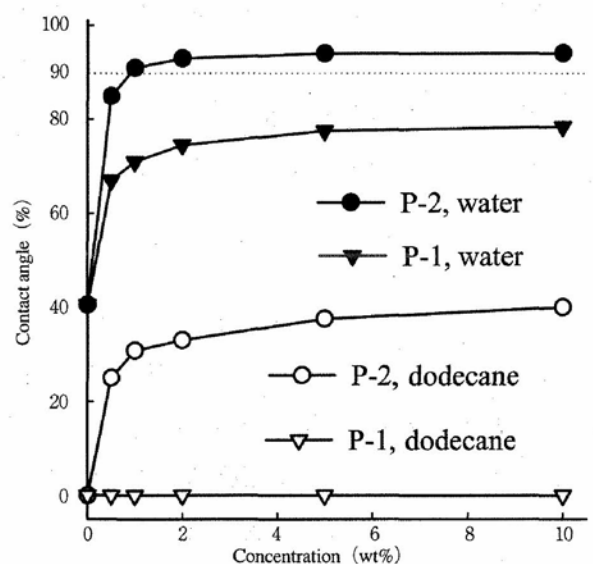


図2 Effects of treatment concentration of co-oligomers solution on contact angle of modified glass surface. Treatment conditions: 150°C , 10min.

表2 Contact angles and surface free energy of glass and cellulose modified with various co-oligomers having cation segments. (150 °C, 10min, 2%)

Oligomers	Glass					Cellulose				
	Contact angle (°)		Surface free energy (mJ/m ²)			Contact angle (°)		Surface free energy (mJ/m ²)		
	Dodecane	water	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	Dodecane	water	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
none	0	40.5				0	40			
N-1	0 (45.8 ^a)	66.8	30.8	12.6	43.4	0 (39 ^a)	62.2	33.22	14.26	47.48
P-1	0 (53.6 ^a)	70.4	25.0	12.9	38.0	0 (41 ^a)	68.5	40.65	8.2	48.87
N-2	39	90.5	19.9	4.8	24.7	10.3	80.8	24.83	7.3	32.13
P-2	32.4	93.4	21.5	3.3	24.8	10.6	91.5	24.8	3.1	27.9
coat (P-2)	40.7	100.3	19.5	1.8	21.3	40.7	100.3	19.5	1.8	21.3

a : Contact angle of formamide.

処理濃度2%, 150 °C, 10分間の条件で, 4種のコオリゴマーにより処理したガラスおよびセルロースに対する水およびドデカンの接触角と算出した表面自由エネルギーを表2にまとめた。

2. 2 改質表面の分析

次に, 表面にフルオロアルキル基がどの程度導入されたか XPS 測定から検討した。一例として, P-2により改質されたガラス表面の XPS スペクトルを図3に示す。フルオロアルキル基に基づく F_{1s} ピークが690eV 付近, O_{1s} ピークが535eV 付近, N_{1s} ピークが400eV 付近, C_{1s} ピークが285 ~ 295eV, P_{2p} に由来するピークが135eV 付近に現れた。

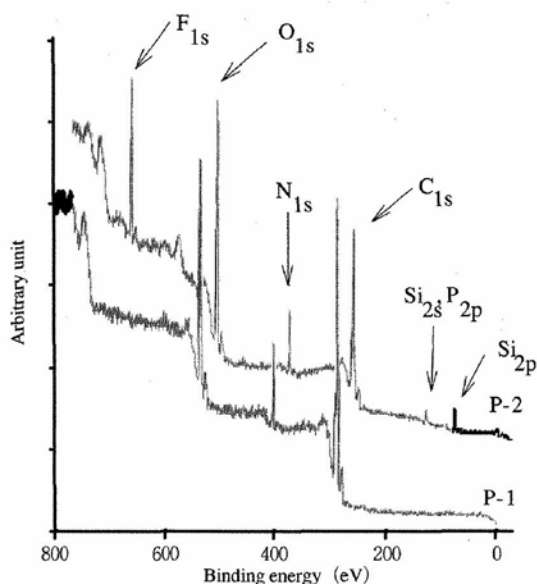


図3 XPS spectrum of glass surface modified with P-1 and P-2. Treatment condition: 150 °C, 10min.

2. 3 抗菌性

コオリゴマー単体の黄色ブドウ球菌および大腸菌に対する抗菌性を調べた結果, いずれのコオリゴマーも黄色ブドウ球菌および大腸菌に対し, 優れた殺菌効果を示した。そこで, 4種のコオリゴマーで処理したガラスおよびセルロース表面の黄色ブドウ球菌および大腸菌に対する抗菌活性を調べた。結果を表3に示す。

アンモニウムタイプのコオリゴマー N-1およびN-2で処理した表面は, コオリゴマー単体の抗菌試験結果とは異なり, 抗菌性は小さく, 大腸菌に対する抗菌性がほとんど認められなかった。一方, ホスホニウムタイプのP-1およびP-2で処理した表面は黄色ブドウ球菌に対して優れた抗菌性を示し, 大腸菌に対しても抗菌性が認められた。

2. 4 防カビ性

環境中に存在する微生物として, 細菌の他にカビが問題となる。そこで, コオリゴマー類のカビに対する抑制能力をハロー法により調べた結果, クラドスポリウムおよびオーレオバシジウム両カビの生長に対して, ホスホニウムタイプのP-1およびP-2は抑制効果を示すが, アンモニウムタイプのN-1およびN-2は全く抑制できなかった。また, P-1およびP-2は濃度が0.01%まで低下しても両カビに対する生長抑制効果が認められたことから, 非常に強い防カビ性を有していた。

表3 Surface antibacterial activity of modified glass and cellulose against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Modified conditions: 10wt%, 150 °C, 30 min

co-oligomers	Glass				Cellulose			
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>	
	Viable Count	Activity Value	Viable Count	Activity Value	Viable Count	Activity Value	Viable Count	Activity Value
Control (initial)	2.0×10^5		2.6×10^5		3.1×10^5		2.5×10^5	
Control	1.4×10^6		2.1×10^7		4.4×10^6		1.4×10^7	
Control none	1.3×10^6		1.6×10^7		3.4×10^6		2.3×10^7	
N-1 Coat	3.1×10^4	1.6	8.2×10^6	0.2	3.1×10^5	1	7.7×10^6	0.4
N-1 Modified	4.0×10^5	0.5	1.9×10^7	-0.1	1.0×10^6	0.5	2.5×10^7	0
N-2 Coat	7.6×10^5	0.2	1.4×10^7	0	2.0×10^5	1.2	8.5×10^6	0.4
N-2 Modified	1.2×10^6	0	1.7×10^7	0	2.5×10^5	1.1	1.4×10^7	0.2
P-1 Coat	<10	>5.1	<10	>5.9	<10	>5.5	3.9×10^5	1.7
P-1 Modified	5.0×10^1	4.4	1.6×10^7	0	1.5×10^3	3.3	1.4×10^7	0.2
P-2 Coat	1.7×10^4	1.8	9.4×10^3	3.2	<10	>5.5	2.8×10^4	2.9
P-2 Modified	6.3×10^3	2.3	1.0×10^7	0.1	<10	>5.5	1.2×10^7	0.2

3. 考察

3.1 防汚性

アンモニウムセグメント¹⁵⁾やホスホニウムセグメント¹⁶⁾を有する含フッ素オリゴマーは、防汚性と同時に黄色ブドウ球菌に対する優れた抗菌性を示すことが判っている。しかし、前者は水溶性、後者は油溶性のため、非溶出表面固定化の立場からは耐溶剤性の問題が残されていた。そこで、本研究では、カチオンセグメントの非溶出固定化を目的として、表面官能基（主として水酸基）と化学結合可能なブロック化イソシアネートセグメントを有するコオリゴマー類をデザインした。

コオリゴマー P-2の処理濃度0.5%以上で改質したガラスの表面は、水の接触角が90°を超え高いはっ水性を示すようになり、また、ドデカンの接触角も30°以上に達し、未改質のガラス表面と比べて明らかにはっ水性とはっ油性が向上した。表2に挙げたように、接触角値から算出した表面自由エネルギーの分散力成分 γ_s^d および極性成分 γ_s^p の値も、コオリゴマーの処理濃度2%以上でほぼ一定となった。一方、フルオロアルキル基を含有しないP-1で処理したガラス表面は、水に対しても70°にとどまりはっ水・はっ油性の向上はあまり認められない。

濃度2%、150°C、10分間の条件で4種のコオリゴマーにより改質したガラスやセルロースに対する水とドデカンの接触角を調べた結果、フルオロアルキル基をもたないN-1およびP-1でははっ水・はっ油性が認められなかったのに対し、フルオロアルキル基を含有するN-2およびP-2による改質では、ドデカンに対し10~40°、水に対し90°以上となり明らかにはっ水・はっ油性が付与されている。

3.2 XPSによる表面分析

コオリゴマーN-1やP-1により改質したガラス表面のXPSスペクトルにはF_{1s}のピークが認められない。一方、フルオロアルキル基を含有するN-2やP-2により改質されたガラス表面では、フルオロアルキル基に基づくF_{1s}のピークが690eV付近に非常に強く現れており、ガラス表面にはフッ素が存在していることが判る。同様に、N-2およびP-2により改質したセルロースも、XPS測定から表面にフッ素が存在している。

これより、コオリゴマーのブロック化イソシアネートセグメントが熱処理において分解しイソシアネート基を生成し、ガラス表面のシラノール基やセルロースの水酸基と反応してウレタン結合を形成することでレイヤー構造をした改質層を形成

し、フルオロアルキル基およびアンモニウム基やホスホニウム基が存在していると結論できる。

従って、含フッ素コオリゴマー N-2およびP-2による改質は、表面への防汚効果が期待できる。また、これらコオリゴマーにより改質された表面には、明らかにカチオンセグメントが存在するので抗菌効果も期待できる。

3. 3 抗菌および防カビ性

表3の結果から、本研究のコオリゴマーの抗菌および防カビ性について次のことが判った。

単体自身は高い抗菌性を示したものの、アンモニウムタイプのN-1およびN-2により処理した表面の抗菌性は小さく、大腸菌に対してはほとんど認められない。一方、ホスホニウムタイプのP-1およびP-2により処理した表面は、黄色ブドウ球菌に対して優れた抗菌性が認められ、大腸菌に対しても若干ではあるが抗菌性が認められた。

表2の結果を見ると、P-1とP-2いずれのオリゴマーでも、黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性値が大きい。しかし、フルオロアルキル基を持たないP-1の方が、フルオロアルキル基を有するP-2より抗菌性が優れていた。これは、P-1とP-2の2つのコオリゴマーの分子量およびコオリゴマー比(x:y)から表面に存在するホスホニウム基量の比を見積もると、P-1の方がP-2の約1.3倍存在すると算出されることから、P-1とP-2の抗菌性に差が生じたと考えている。

カビに対する生長抑制効果に関して、P-1およびP-2はクラドスポリウムおよびオーレオバシジウム両カビの生長を抑制できるが、N-1およびN-2は全く抑制できなかった。さらに、P-1およびP-2は、濃度0.01%でも両カビの生長に対する抑制効果が認められ非常に強い防カビ性を示すことが判った。

抗菌・防カビを目的とした、ビグアナイド基を持つシラン型固定化殺菌剤も上市されており⁶⁾、
デサントスポーツ科学 Vol. 27

優れた抗菌性が報告されているが、防汚性については不明である。これと比較して、本研究のホスホニウムセグメントを持つ含フッ素コオリゴマーは、防汚と抗菌が同時に可能となる非常に興味深い加工剤と考えられる。

4. まとめ

本研究では、カチオンセグメントを有するブロック化イソシアネートオリゴマーによるセルロースを中心に繊維の防汚および抗菌加工について検討した。

その結果、含フッ素ブロック化イソシアネートオリゴマー (N-2およびP-2) により改質したセルロース表面には、高いはっ水・はっ油性と同時に、ホスホニウムタイプのコオリゴマーで改質された表面には黄色ブドウ球菌に対する抗菌性が認められた。オーレオバシジウムおよびクラドスポリウム両カビに対して、アンモニウムタイプのコオリゴマーは効果が無いが、P-1およびP-2は濃度0.01%においても、カビの発生を抑制した。本研究の成果は、本格的な高齢化社会を迎え、寝たきり老人の衛生衣料などの問題に対して有意義なものとなることが期待される。これら加工剤の耐久性などは今後の課題である。

謝 辞

本稿を終えるにあたり、研究助成を賜りました財団法人石本記念デサントスポーツ科学財団に心から深謝いたします。また、本研究の実施にあたり御協力頂きました日本化学繊維検査協会和田邦身先生および大阪市立環境科学研究所濱田信夫先生に心より感謝します。

文 献

- 1) 川瀬徳三：織物の表面改質と洗浄．表面，29，Vol.8，660-669 (1991)；川瀬徳三：ポリエステル表面フルオロアルキル化．染色工業，43，2-

- 14 (1995) ; 川瀬徳三：ポリエステル繊維の表面改質. 高分子加工, 45, Vol. 3, 132-138 (1996)
- 2) T. Kawase, T. Fujii, M. Minagawa, H. Sawada, T. Matsumoto and M. Nakayama: Surface Modification of Glass by End-Capped Fluoroalkyl-functional Silanes. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 10, 1031-1046 (1996)
- 3) 川瀬徳三, 丹葉敬一, 藤井富美子, 沢田英夫：フルオロアルキル基含有オリゴマー型シラン剤によるセルロースの撥水・撥油改質. 繊維学会誌, 55, 416-423 (1999)
- 4) T. Kawase, M. Yamane, T. Fujii, M. Minagawa and H. Sawada: Fluoroalkylation of polyester by end-capped fluoroalkyl- functional silanes. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 11, 1381-1397 (1997)
- 5) T. Kitano, T. Kawase and H. Sawada: Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene and Polycrystal Alumina Ceramic used in Artificial Joint Surface by Fluoroalkylation Method. 6th World Biomaterials Congress, Abstract #1087 (2000)
- 6) 西原 明：「抗菌・抗カビ剤の検査・評価法と製品設計」, 第6講, エヌ・ティー・エス (1997)
- 7) T. Kawase, X. Peng, K. Ikeno, H. Sawada: Surface modification of glass by oligomeric fluoroalkylating agents having oxime-blocked isocyanate groups. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15, 1305-1322 (2001)
- 8) 彭 新宏, 川瀬徳三, 佐藤昌子, 池野宏司, 沢田英夫：ブロック化イソシアネートオリゴマーによるセルロース及びポリエステルの表面改質. 繊維学会誌, 58, 91-97 (2002)
- 9) T. Kawase, H. Sawada: End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part II: Modification of polymers and possibility of multifunctional silanes. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 16, 1121-1140 (2002)
- 10) F.M. Fowkes: *Ind. Eng. Chem.*, 56, 40 (1964)
- 11) D.K. Owens, R.C. Wendt: *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1711 (1969)
- 12) 日本工業規格：繊維製品の抗菌性試験法, JIS L 1902-1998
- 13) 日本工業規格：繊維製品の抗菌性試験法, JIS L 2801-2000
- 14) 日本工業規格：かび抵抗性試験法, JIS Z 2911-1992
- 15) H. Sawada, K. Tanba, T. Tomita, T. Kawase, M. Baba, T. Ide: Antibacterial activity of fluoroalkylated allyl- and diallyl-ammonium chloride oligomers. *J. Fluorine Chem.*, 84, 141-144 (1997)
- 16) 沢田英夫, 河井義和, 杉矢 正, 渡辺 努, 川瀬徳三：ホスホニウムセグメントを有するフルオロアルキル基含有オリゴマー類の合成と性質. 色材, 71, 686-692 (1998)