

# ヘルスケア関連の機能性繊維を求めて — 被服分野からの健康科学への取り組み —

高橋 哲也\*

## Towards functional fibers for healthcare — Approaching health science from clothing —

Tetsuya Takahashi

【キーワード：抗菌，消臭，UVカット，ウォームアップ】

### 1. はじめに

著者は2025年3月に学部の教員としては定年を迎える。この機会に、自身の行ってきた研究開発の一部を振り返ることにする。著者は2000年3月に総合化学会社の研究所を退職し、同年4月から島根大学教育学部に着任した。大学では家政教育講座に所属し「被服学」を担当した。担当した「被服学」は、分野として範囲が非常に広く、自然科学領域から社会科学領域にまで広がっている。その中で、著者は被服材料学、被服整理学、被服衛生学を中心とした分野の教育と研究を行い、被服造形である被服構成学については非常勤講師に担当していただいた。

被服材料のベースとなるものはその最小単位である繊維であり、繊維の機能性は被服材料としての機能を大きく支配していると言える。被服に求められる重要な目的として、健康へのサポートが挙げられる。その具体的な代表的なものとして、抗菌、消臭、UVカット、ウォームアップなどが挙げられる。これらの機能を繊維に付与すべく、様々な研究を実施してきた。幾つかの民間企業や公設試との共同研究も実施して進めてきた。本稿では、ヘルスケア関連の機能性繊維に関して、抗菌繊維、消臭繊維、UVカット繊維、さらには寒さより身体を守るウォームアップ繊維にターゲットを絞って、著者の研究を中心に解説することとする。

### 2. 機能性繊維における研究目的

日本は少子高齢化が非常に進み、それが大きな

社会問題になっている。既に、日本は全人口のうち高齢者が21%を超える「超高齢社会」を迎えており、健康問題がより大きな関心となっている。また、日本社会にとってヘルスケア産業の創出は大きな課題であり、経済産業省も支援を行っている。被服分野においても、ヘルスケア関連の被服素材に対する期待は益々高まっていると言える。

### 3. 抗菌性・消臭性を有する繊維素材

抗菌繊維、消臭繊維などを製造する場合、繊維に対して機能剤を用いて後処理加工を施したり、紡糸成形時に機能剤を練り込んだりする必要がある<sup>1)</sup>。抗菌繊維に関して、天然系と合成系の抗菌剤を用いたものに分けてその説明を行う。

#### 3.1 天然系の抗菌剤

天然系の抗菌剤は、その由来によって植物、動物、微生物・放線菌などに分類できる。植物や動物由来のものは、それぞれに含まれる成分を抽出したことが多い<sup>2)</sup>。香辛料の抽出物にはワサビや辛子などがあり、その有効成分はアリルイソチオシアネートなどである<sup>3)</sup>。その他の天然系の抽出物としては、トウガラシ、シヨウガ、ニンニクなどの香辛料や、茶カテキン、ハーブなどが知られている<sup>3)</sup>。天然系の抗菌剤には揮発性のものも多く、抗菌効果の持続性は合成系の抗菌剤と同じように比較的短い。但し、天然系の抗菌剤は天然由来の成分であることから安全性が高いものが多い。

筆者は、天然由来として茶カテキンを用いた取り組みを行った<sup>4)~10)</sup>。現在では健康志向に伴っ

\*島根大学人間科学部（教授），副学長（地域共創担当）

て、ペットボトル入り茶飲料の需要が増加している。その結果、茶殻が産業廃棄物として大量に廃棄されるようになった。捨てられている茶殻には多くのカテキンが含まれており、抗菌、消臭などの有用な機能を持つ。著者は、茶殻の有効利用として、抄紙法によって高機能性紙を作製した<sup>4)~10)</sup>。企業との共同研究によって、茶殻配合紙の商品化も行った。つまり、最近ではよく使われる言葉である「社会実装」を行った。

異なる茶種の茶殻を20%と60%配合して作製した茶殻配合紙に対して、黄色ブドウ球菌による抗菌性を調べた(表1)<sup>5)</sup>。種々の検討を行った結果、茶殻を利用した茶殻配合紙には、茶種の発酵度が高いほど抗菌性が高く現われることがわかった(緑茶<ウーロン茶<紅茶)<sup>5)</sup>。これらの結果は、カテキンがテアフラビンへと酸化重合されたことによるものである<sup>5)</sup>。

次に、異なる条件で焙煎を行った緑茶の茶殻を用いた場合の茶殻配合紙についても黄色ブドウ球菌による抗菌性を調べた(表2)<sup>5)</sup>。その結果、焙煎温度が200℃を超えるとその抗菌性が非常に高くなることや、高い抗菌性を得るには焙煎時間が15分以上必要であることなどを見出した。また、キセノンライトによって紫外線を照射した緑茶の茶殻60%配合紙に対しても、その抗菌性を調べた(表3)<sup>6)</sup>。その結果、茶殻配合紙に紫外線を20時間(365nmの積算紫外線量:  $6.67 \times 10^6 \text{J/m}^2$ )以上照射することによって、茶殻配合紙の抗菌性は非常に高くなることも見出した。つまり、茶殻に対して焙煎処理や紫外線照射を行うことによって、無発酵の緑茶の茶殻を用いた場合であっても、茶殻配合紙の抗菌性を大幅に高める

ことが可能であった<sup>5) 6)</sup>。但し、茶殻配合紙に紫外線を照射するとその色相が赤色味を帯びることもわかった。これらのことは、紫外線照射によって茶殻中のクロロフィルが退色するとともに、カテキン類がテアフラビン類へと化学変化したためと考えられた<sup>7)</sup>。

さらに、異なる臭気ガスを用いて、茶殻配合紙の消臭性について検討を行った。各種の茶殻を用いて作製した茶殻配合紙に対して、アンモニアガスでの消臭性を調べた結果を図1に示す<sup>8)</sup>。その結果、アルカリ性臭気であるアンモニアやトリメチルアミンに関しては、短時間であっても非常に優れた消臭性を発現することを明らかにした<sup>8)</sup>。また、消臭後の茶殻配合紙は消臭前に比べて抗菌性が高まるなど、消臭性と抗菌性には相乗効果があるという興味深い結果も見出した<sup>8)</sup>。また、実使用を想定した茶殻配合紙の力学物性<sup>9)</sup>や抄紙過程でのカテキンの脱落を抑える研究についても行った<sup>10)</sup>。

さらに、機能性紙である茶殻配合紙の被服素材への適用を検討した<sup>11) 12)</sup>。その結果、茶殻配合紙の被服への展開として、バインダーとしてポリアミド-エピクロロヒドリン共重合ポリマーのエマルジョンを添加することによって、茶殻配合紙にボタン付けやミシン縫いが十分に可能になることを見出した<sup>11)</sup>。また、20回を超える繰り返し洗濯にも十分に耐え得るため、茶殻配合紙を高機能性を有する「紙衣」として使用でき得ることも明らかにした<sup>12)</sup>。

これらの考え方を活かし、欧米の街路樹で産業廃棄物となってその処分方法が問題となっているセイヨウトチノミにも着目した。その粉碎物を配

表1 異なる茶種の茶殻配合紙に対する抗菌テスト結果(黄色ブドウ球菌を使用)

サンプル	茶種	茶殻配合率 (wt%)	培養時間 (h)	抗菌性				
				生菌数 (CFU/ml)	LogC <sup>a</sup>	静菌活性値	殺菌活性値	
培養前	—	—	0	$1.0 \times 10^5$	5	—	—	
茶殻配合紙	緑茶	20	18	$1.39 \times 10^7$	7.14	1.08	-2.14	
		60	18	$5.36 \times 10^6$	6.73	1.49	-1.73	
	ウーロン茶	20	18	$1.60 \times 10^4$	4.20	5.97	0.8	
		60	18	ND <sup>b</sup>	—	—	—	
	紅茶	20	18	ND	—	—	—	
		60	18	ND	—	—	—	
	焙じ茶	20	18	ND	—	—	—	
		60	18	ND	—	—	—	
	プーアル茶	20	18	ND	—	—	—	
		60	18	ND	—	—	—	
	パルプ紙	—	0	18	$1.64 \times 10^8$	8.22	—	—

<sup>a</sup> 生菌数 <sup>b</sup> 検出限界以下 (<440)

合した機能性紙を作製し、抗菌性や消臭性を有することを報告した<sup>13)</sup>。さらに、配合紙の手揉みによる柔軟性付与についても定量的な検討を行った<sup>14)</sup>。これらのことは伝統的な技法を科学的な視点で解明したものである。人間国宝の安部榮四郎氏のお孫様にあたる安部榮四郎記念館の理事長の安部信一郎氏の御協力を得て実施した。

### 3.2 合成系の抗菌剤

抗菌繊維を得るために必要な抗菌剤は、合成系と天然系のものに分けられ、さらに合成系の抗菌剤は有機系と無機系のものに分類できる。有機系

の抗菌剤は、溶出性が高いために効力が大きく即効性もある。但し、効果の持続性は短いものが多い。その効果は、細菌やカビの細胞壁や細胞膜に結合して、機能を破壊することによって発現される。有機系の抗菌剤として良く知られているイミダブール系のチアベンダゾール (TBZ) は、食品添加物にも使用されていて安全性も高い。但し、有機系の抗菌剤の中には耐性菌が発現しやすいものもある。有機系の抗菌剤の場合には、その効果の持続性を高めるために溶出性制御を目的に可塑剤を添加したり、基材に混練する研究が行われている。

表2 焙煎処理後の緑茶の茶殻 60wt% 配合紙に対する抗菌テスト結果 (黄色ブドウ球菌を使用)

サンプル	茶殻配合率 (wt%)	焙煎条件		培養時間 (h)	抗菌性			
		温度 (°C)	時間 (min)		生菌数 (CFU/ml)	LogC <sup>a</sup>	静菌活性値	殺菌活性値
培養前	—	—	—	0	1.0×10 <sup>5</sup>	5	—	—
茶殻配合紙	60	未焙煎		18	5.19×10 <sup>7</sup>	7.72	0.71	-2.72
	60	180	15	18	2.36×10 <sup>7</sup>	7.37	1.06	-2.37
	60	190	15	18	3.28×10 <sup>5</sup>	5.51	2.92	-0.51
	60	200	15	18	ND <sup>b</sup>	—	—	—
	60	210	15	18	ND	—	—	—
	60	200	8	18	5.08×10 <sup>5</sup>	5.70	2.73	-0.70
	60	200	10	18	1.64×10 <sup>6</sup>	6.21	2.21	-1.21
	60	200	12	18	ND	—	—	—
	60	200	15	18	ND	—	—	—
パルプ紙	0	—	—	18	2.72×10 <sup>8</sup>	8.43	—	—

<sup>a</sup> 生菌数 <sup>b</sup> 検出限界以下 (<440)

表3 光照射後の緑茶の茶殻 60wt% 配合紙に対する抗菌テスト結果 (黄色ブドウ球菌を使用)

サンプル	茶殻配合率 (wt%)	光照射時間 (h)	培養時間 (h)	抗菌性			
				生菌数 (CFU/ml)	LogC <sup>a</sup>	静菌活性値	殺菌活性値
培養前	—	—	0	1.0×10 <sup>5</sup>	5	—	—
茶殻配合紙	60	0	18	4.68×10 <sup>7</sup>	7.62	0.92	-2.62
		0.3	18	9.64×10 <sup>7</sup>	7.98	0.56	-2.98
		1.0	18	1.20×10 <sup>4</sup>	4.08	4.46	0.92
		5	18	8.00×10 <sup>3</sup>	3.90	4.64	1.10
		10	18	8.00×10 <sup>3</sup>	3.90	4.64	1.10
		20	18	ND <sup>b</sup>	—	—	—
		50	18	ND	—	—	—
		100	18	ND	—	—	—
		200	18	ND	—	—	—
		20 (アルミ箔で遮光)	18	5.96×10 <sup>7</sup>	7.77	0.77	-2.77
パルプ紙	0	0	18	3.48×10 <sup>8</sup>	8.54	—	—

<sup>a</sup> 生菌数 <sup>b</sup> 検出限界以下 (<440)

一方、無機系の抗菌剤としては、有力なものとして銀、銅、亜鉛などの金属類が挙げられる。一般的に抗菌効果の持続時間は、有機系のものに比べて長い<sup>15)</sup>。その抗菌効果は、溶出した銀イオンや銅イオンが細菌の細胞膜に取り込まれて菌体タンパク質を変性することによって発現すると考えられている。古くから銀食器などに抗菌性があることも認知されており、人体に対する安全性が高いことに加えて安心感もある。

これらの銀、銅、亜鉛などの金属を抗菌剤として利用する場合、ゼオライト（アルミノケイ酸ナトリウム）に担持するが多い。日本では、ゼオライトは食品添加物にも指定されており、その安全性が広く認知されている。欧米をはじめとする諸国では、食品と接触する包装材料に使用される物質も規制の下に管理されており、間接食品添加物としての認証が必要である。銀・亜鉛・アンモニア複合 A 型ゼオライトは、アメリカ食品医

薬品局（FDA）によって間接食品添加物としても認められている。

著者は、金属担持ゼオライトによる繊維素材への抗菌性の付与に関する研究を行った。ポリプロピレンなどのプラスチックに銀担持ゼオライトやジンクピリチオンを添加し、黄色ブドウ球菌などに対する抗菌活性を調べた<sup>16)</sup>。マテリアルリサイクルを想定して熱履歴による抗菌性への影響を調べたところ、熱履歴が増すに従って抗菌活性が増加することがわかった<sup>16)~18)</sup>。さらに、人工汗、人工尿、人工唾液などを用いて、人体由来の分泌液が抗菌製品に付着した場合の抗菌性への影響についても調べた。それらの結果、人工唾液では抗菌性に殆んど影響しないなどの興味深い結果を見出した<sup>19)</sup>。また、銀担持ゼオライトとプラスチックとの界面接着の改良のため、エチレン・プロピレンランダム共重合体（R-PP）を用いて粒子径の異なる銀担持ゼオライトを添加した試験片を射

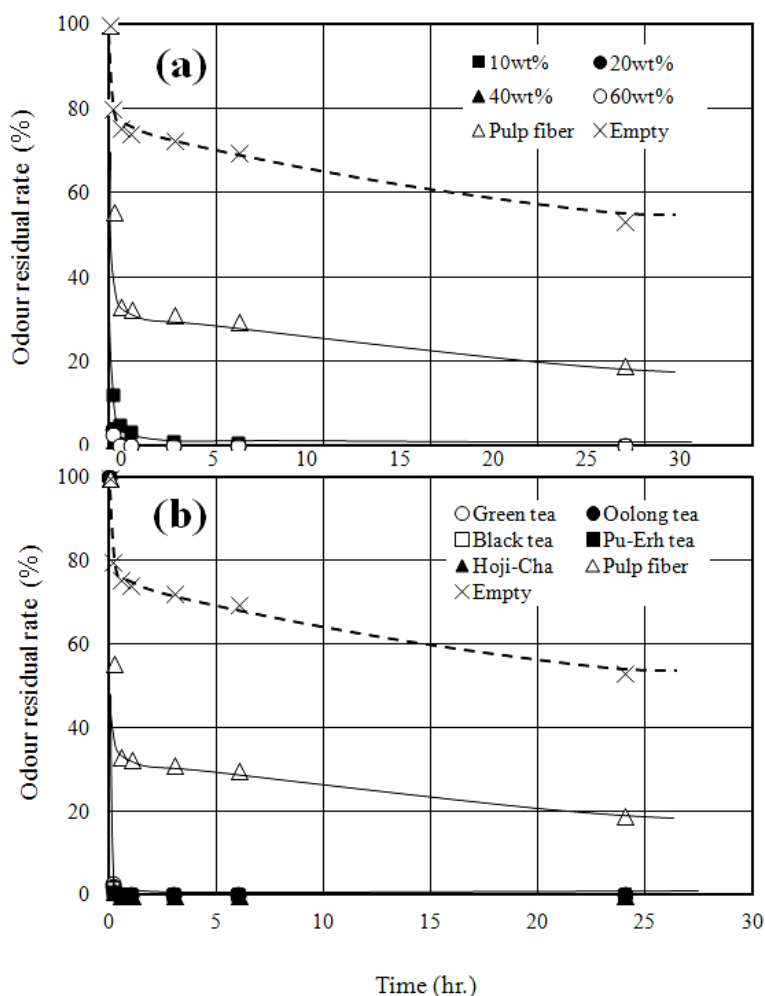


図1 茶殻配合紙における臭気残存率と経過時間の関係  
(アンモニアガスに対する消臭性)  
(a) 異なる配合率の緑茶の茶殻配合紙,  
(b) 異なる茶種の茶殻 60wt% 配合紙

出成形し、表面性状と抗菌活性の関係を調べた。その結果、抗菌性の維持には、銀担持ゼオライトと R-PP との界面接着が重要な役割を持つことなどを見出した<sup>20)</sup>。

### 3.3 抗菌性を生かした洗濯物の殺菌

著者は洗濯液の殺菌や被洗布への抗菌性付与を目的に水軟化剤であるゼオライトに金属イオン（銀、亜鉛、銅）を担持し、洗剤成分として用いる風呂の残り湯を使った洗濯の研究についても行った<sup>21)~23)</sup>。その結果、風呂の残り湯中に存在していた生菌は、金属担持ゼオライトを配合した洗剤を用いた場合には全く認められなくなった。つまり、風呂の残り湯を洗濯に使用する場合に有効に殺菌でき、嫌な臭いも全く無くなることなどを見出している<sup>21)</sup>。また、全ての被洗布にはすすぎ後も抗菌効果が付与されていることも確認できた<sup>22)</sup>。金属担持ゼオライトを配合して行った洗濯後の綿布に大腸菌を接種し、37°Cで培養を行った結果を示す<sup>22)</sup>。図2に培養後の菌の増殖状態を示す<sup>22)</sup>。その結果、通常のゼオライト（ZL-6）の場合では多数の菌のコロニーが見られるのに対して、銀や亜鉛を担持したゼオライト（ZL-2、ZL-5）を配合して洗濯した場合は、被洗布に菌の増殖が全く見られないことがわかる。これらのことから、銀担持ゼオライトを洗剤に配合すると、洗濯毎に被洗布に抗菌性が付与される。つまり、被洗布には抗菌性が半永久的に付与され続けることを見出した。

さらに比較として、無隔膜方式の電解処理で得られた電解水を風呂の残り湯に加え、洗濯液中の雑菌に対する殺菌効果も調べた<sup>24)~26)</sup>。以上のような研究によって、金属担持ゼオライトはプラスチックや繊維に添加して用いるだけでなく、抗菌性を有する洗剤の成分として用いることも有用であることを明らかにした。

2020年2月頃にコロナ感染が始まり、世界中で大きな社会問題となった。その対策の一つとして、洗濯における殺菌処理の重要性が急激に高まった。著者は本研究室の技術を活かした社会実装

として、洗濯物の工業的な殺菌プロセスについての取り組みを行った<sup>27)</sup>。具体的には、二酸化塩素の注入による工業的な連続式洗濯機の細菌制御方法について検討した。消毒剤や熱水消毒への耐性の高い耐熱性芽胞菌などへの対策として、連続式洗濯機の最終槽に二酸化塩素の注入装置を設けて被洗布への殺菌を試みた。実験として菌液に浸漬した試験布を用いて洗濯を行い、その殺菌効果を調べた。その結果、洗浄前の生菌数は $3.27 \times 10^8$ cfu/mlであったのに対して、二酸化塩素を注入した場合には生菌数は平均 $3.4 \times 10^5$ cfu/mlにまで低下することを見出した<sup>27)</sup>。つまり、二酸化塩素の注入による方法は、熱水消毒した場合と同程度あるいはそれ以上の殺菌効果を示すことがわかった。具体的には稼働しているクリーニング工場で二酸化塩素の注入装置を取り付けて、実際の被洗布に対する殺菌効果についても調べた。その結果、一部の被洗布には僅かな黄色ブドウ球菌や大腸菌群が検出されたものの、ほとんどの被洗布では生菌が全く検出されないこともわかった<sup>27)</sup>。

さらに、二酸化塩素の注入とともに脱塩素剤であるチオ硫酸ナトリウムを添加して、一年間にわたるテスト運用を実施した。その結果、脱塩素剤の添加によって塩素化合物に由来する活性汚泥処理過程での白濁や発泡は観察されなくなり、排水処理に及ぼす問題も回避できることを見出した。これらのことから、工業的な方法として、二酸化塩素を用いることは有効な方法の一つであることを見出した<sup>27)</sup>。

### 3.4 光触媒物質を用いた多機能な機能性素材

光触媒物質は合成系の機能材の一つであるが、光エネルギーが必要なことや多機能を有するなど特殊であるため、本論文では別の項として記述することとした。光触媒酸化チタンは<sup>28)</sup>、優れた機能を有する21世紀を代表する先端素材として非常に注目を浴びている。光触媒酸化チタンの大きな特徴は、光エネルギーを受けることによって高い酸化分解力を発現し<sup>28)</sup>、抗菌、消臭、防汚、超親水化などの複数の機能を発現することにある。

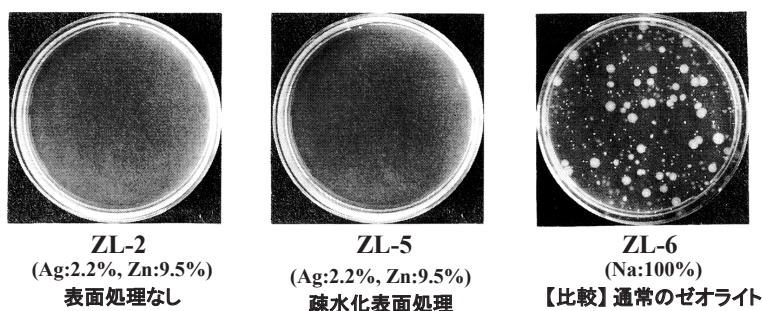


図2 金属担持ゼオライトを加えて洗濯した後の被洗布に対する抗菌テスト結果（大腸菌を用いた場合における寒天培地上の菌の増殖状態）

また、あくまで触媒であるためにそのもの自体は消費されず、その機能性には寿命が存在しない。被服素材はもとより、建材から揮発するホルムアルデヒドなどによるシックハウス症候群の防止を目的とした壁紙、防汚性や超親水化を活かしたメンテナンスフリーのテント地など、様々な繊維製品に用いられるようになった<sup>29)</sup>。

著者は、光触媒による抗菌性や消臭性を目的とした機能性繊維への取り組みを行った。酸化チタン粒子を繊維に添加した場合、酸化チタンがマトリックスである繊維自体を分解するために、細い繊維を得ることは困難とされていた。また、酸化チタン粒子が繊維表面に露出していないと、その機能を十分には発現しないなどの技術的な課題もあった。著者の研究では、酸化チタン粒子の表面がシリカに覆われた酸化チタン-シリカ複合体を用いることによって、2~3 μm 径の細い繊維を安定して作製することが可能となった<sup>30)</sup>。

また、湿式紡糸法で得られる繊維の表面には、多数の凹凸を有することが知られている。そこで、湿式紡糸法によって得られるレーヨン繊維に酸化チタンを添加することにした<sup>30)</sup>。レーヨン繊維には、親水性であるために菌液が繊維内部に侵入しやすく、酸化チタン粒子がある程度は繊維内部に包埋されていても抗菌性を発現するという利点がある。種々の検討の結果、繊維の表面には多数の凹凸を有し、酸化チタン粒子が繊維表面に露出しやすくなることなどを見出した<sup>31)</sup>。企業との共同研究によって、酸化チタン添加レーヨン繊維の商品化も行った。

表4に、酸化チタンの添加量を変化させたレー

ヨン繊維の抗菌性を示す<sup>31)</sup>。酸化チタンの添加量が5.0wt%を超えると、急激に抗菌性が高まっていることがわかる<sup>31)</sup>。さらに、セルロース分解酵素であるセルラーゼを用いてレーヨン繊維の表面を適度に溶解させることによって、光触媒機能をより発現させることにも成功した。表5は、セルラーゼ減量処理によるレーヨン繊維の抗菌性の変化を示している<sup>31)</sup>。4.2%以上の減量処理を行うと、少ない酸化チタン添加量のレーヨン繊維の場合であっても抗菌性が非常に高くなることを見出した。これらの研究の結果、高い抗菌性やセルフクリーニング性を有するレーヨン繊維が得られている<sup>30)~32)</sup>。

但し、繊維に染色をした場合には、染料が分解されてしまう危険もある<sup>32)</sup>。そこで、様々な染料を用いて繊維を染色し、適する染料の検討も行った。その結果、反応染料を用いた方が直接染料を用いた場合よりも生じにくいことなどを明らかにした。このことは、反応染料中のアゾ基が比較的分解されにくいことに加えて、反応染料ではセルロース分子と染料分子が共有結合しているためと考えられた<sup>33)</sup>。また、染色した場合においても、十分な光触媒機能を発現することも明らかにした<sup>33)</sup>。

さらに、著者の研究ではレーヨンだけでなくアクリル繊維にも展開し、ジアセテートをブレンドした上でアルカリ鹼化処理をすることにより、酸化チタンの機能をより発現させやすくなることを見出した<sup>34)</sup>。図3に示すように、ジアセテートを添加したり、さらにアルカリ鹼化処理を行った酸化チタン添加アクリル繊維では、アンモニアガス

表4 異なる添加量の酸化チタンを加えたレーヨン繊維に対する抗菌テスト結果（大腸菌を使用）

サンプル	TiO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	培養時間 (h)	抗菌性		
			生菌数 (cfu/ml)	静菌活性値*1)	殺菌活性値*2)
菌のみ	—	0	1.24×10 <sup>5</sup>	—	—
レギュラーレーヨン	0.0	18	7.32×10 <sup>9</sup>	—	—
酸化チタン添加レーヨン	1.0		8.80×10 <sup>9</sup>	-0.08	-4.85
	2.5		5.52×10 <sup>9</sup>	0.12	-4.65
	5.0		ND*3)	>7.96	>3.19
	7.5		ND	>7.96	>3.19
	10.0		ND	>7.96	>3.19
菌のみ	—	18	3.68×10 <sup>9</sup>	—	—

\*1) 静菌活性値 = logNb - logNc.

\*2) 殺菌活性値 = logNa - logNc.

Na: 培養直後の標準サンプルの生菌数

Nb: 18時間培養後の標準サンプルの生菌数

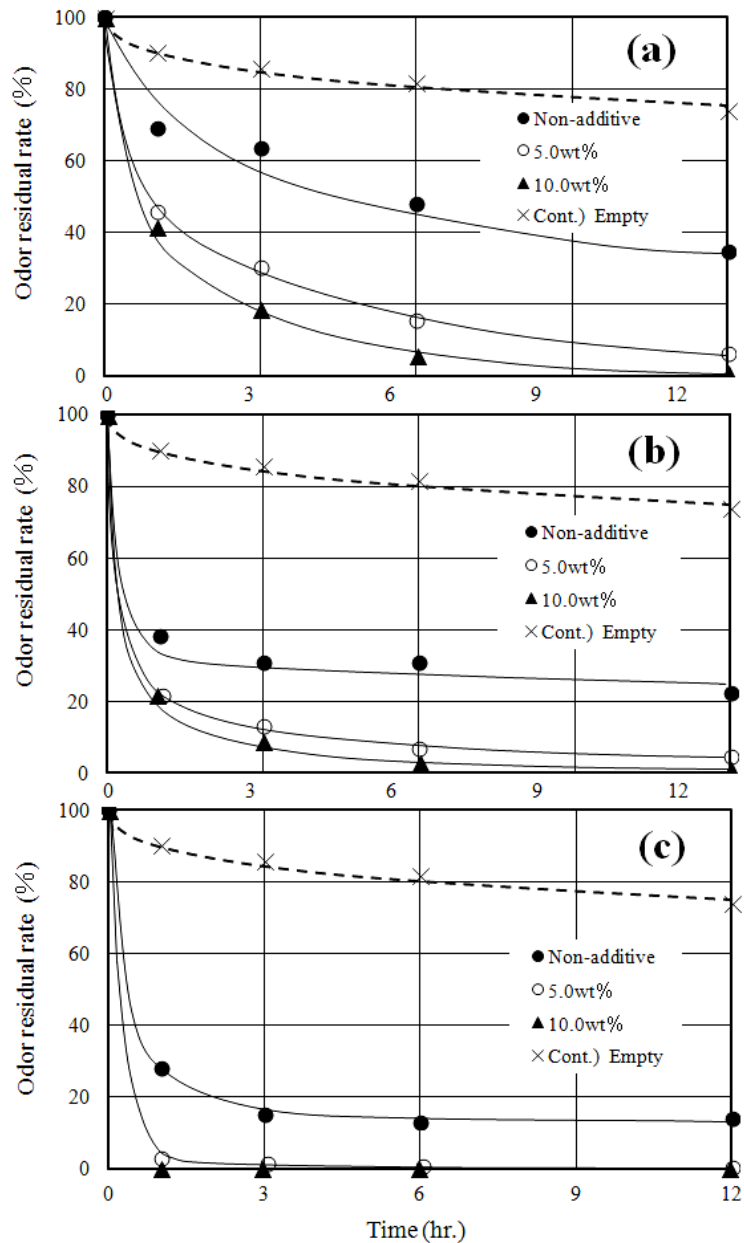
Nc: 18時間培養後の試験サンプルの生菌数

\*3) ND: 検出限界以下 (<80)

表5 酵素処理を行った酸化チタン2.5 wt%添加レーヨン繊維に対する抗菌テスト結果 (大腸菌を使用)

サンプル	酵素処理		培養時間 (h)	抗菌性		
	処理時間 (min.)	減量率 (%)		生菌数 (cfu/ml)	静菌活性値	殺菌活性値
菌のみ	—	—	0	$1.24 \times 10^5$	—	—
酸化チタン添加レーヨン	未処理		18	$5.52 \times 10^9$	0.12	-4.65
	30	1.9	18	$4.80 \times 10^4$	5.18	0.41
	60	4.2	18	ND * <sup>1)</sup>	>7.96	>3.19
	120	7.1	18	ND	>7.96	>3.19
	180	10.5	18	$1.44 \times 10^7$	2.71	-2.06
レギュラーレーヨン	—	—	18	$7.32 \times 10^9$	—	—
菌のみ	—	—	18	$3.68 \times 10^9$	—	—

\*1) ND: 検出限界以下 (&lt;80)

図3 異なる添加量の酸化チタンを添加したアクリル繊維における臭気残存率の時間変化 (アンモニアガスを使用)  
(a) アクリル繊維, (b) ジアセテートを30wt%配合した繊維, (c) さらにアルカリ酸化処理を行った繊維

に対する消臭性が高まっていることがわかる<sup>34)</sup>。また、ポリエステル繊維に対しては、光触媒酸化チタンの前駆体であるペルオキソチタン酸溶液を高温高压下で繊維内部に含浸させ、繊維に光触媒機能を付与させる試みも行った。その結果、高压含浸処理を行うことによって、ポリエステル繊維に抗菌性や消臭性が付与されることを見出した<sup>35)</sup>。

以上のように光触媒酸化チタンは強い光触媒機能を有し、それを繊維に添加しても優れた抗菌性が得られることを見出した。但し、光触媒酸化チタンはその粒子表面に臭気分子や菌が接しなければ、その機能を有効に発現しないという性質もある。そこで、さらに消臭効果や抗菌効果に優れるレーヨン繊維を開発すべく研究を行った<sup>36)</sup>。そのために繊維の表面を粗面化し、吸着性を高める検討を行った。つまり、光触媒酸化チタンの機能を効率的に高めるため、繊維自体に吸着性を高めることにした。そこで、まず多孔質レーヨン繊維を紡糸し、その表面処理を行うことで繊維の表面を粗面化させたレーヨン繊維を作製した<sup>36)</sup>。その後、高温高压状態で光触媒酸化チタンの前駆体であるペルオキソ改質アナターゼゾル（以下、“PAゾル”と略す）の繊維表面への含浸処理を行った。得られた繊維に対して、まずアンモニアガスを用いてその吸着／分解効果について評価した。

その結果、多孔質レーヨン繊維にセルラーゼ処理した場合では、処理していない場合に比べて高いガス吸着効果を示した<sup>36)</sup>。さらにその繊維を加熱すると、繊維内部に吸着されたアンモニアガスが比較的高い濃度で検出された。このことから、臭気分子に対する吸着性は非常に高いことがわかった<sup>36)</sup>。それらの繊維にPAゾルを含浸処理したところ、繊維より放出されるアンモニアガスの濃度は光照射によって低くなることもわかった。このことは、光触媒機能によってアンモニア分子が分解されたためと考えられた。このような傾向は長時間後（7日～10日後）ではより明確になり、臭気が完全に検出されなくなることもわかった<sup>36)</sup>。

以上のことにより、セルラーゼによって表面を粗面化させたレーヨン繊維に対してPAゾルを含浸させることは、臭気分子に対する吸着／分解効果の高い繊維を得る上で有効な手段であることがわかった。つまり、光触媒酸化チタンの光触媒機能を有効に発現させるためには、繊維表面の粗面化と組み合わせることが非常に有効であることを見出した。

#### 4. UVカット機能を有する繊維素材

南極上空ではフロンガスの放出に伴ってオゾン

ホールが発生し、今やオゾンホールの面積は南極大陸の約2倍にまで拡大している。その結果、オゾンホールの発生に伴って短波長紫外線が地上に届く危険性が増し、人体への皮膚や眼球に対する影響が危惧されている。高緯度地域では、地上に降り注ぐ短波長紫外線の増加が問題になっている<sup>37)</sup>。中緯度地域においても、十分な対策が必要であると考えられている。

短波長紫外線より身を守る手段として、UVカット加工された繊維がある。紫外線防御剤としては紫外線散乱剤と紫外線吸収剤があり、それらを単独あるいは組み合わせて配合することによってUVカット効果を発現している<sup>37)</sup>。紫外線散乱剤として酸化チタンや酸化亜鉛などの微粒子が挙げられ、それらの微粒子が紫外線を物理的に散乱して遮断する。その粒径によって遮蔽効果のある波長領域が異なる。

一方、紫外線吸収剤とは、一般的には紫外線のエネルギーを吸収し、熱として放出する有機化合物を指す。紫外線吸収剤には、UV-Aを主に吸収するUV-A吸収剤と、UV-Bを主に吸収するUV-B吸収剤がある。UV-A吸収剤としてはジベンゾイルメタン誘導体、ベンゾフェノン誘導体があり、UV-B吸収剤としては桂皮酸誘導体、安息香酸誘導体（PABA）がある。各々の物質には特異的な遮蔽波長があり、紫外線散乱剤に比べて透明性にも優れている。さらにポリエステルの繊維断面を異形化することによって、繊維のUVカット効果をより高めている<sup>37)</sup>。

著者は、紫外線のヒト皮膚に及ぼすダメージ評価用としての「コラーゲン人工皮膚」の研究を行った。様々なヒト皮膚のモデルとして、異なるスキントypesを想定したメラニン添加や異なる年齢層を想定した糖化架橋（老化）させたコラーゲン人工皮膚を作製した<sup>38)</sup>。その模式図を図4に示す<sup>38)</sup>。それらのコラーゲン人工皮膚に対してキセノンライトによって紫外線を照射し、紫外線によるコラーゲンに対する影響を調べた<sup>38)</sup>。また、コラーゲン人工皮膚を用いることによって、UVカット繊維やUVカットフィルムなどのヒト皮膚に対する紫外線ダメージの抑制効果も調べた<sup>39)</sup>。

実際に、著者自身が南極観測隊員として昭和基地に出向き、南極にて屋外曝露実験も行った。図5は、当研究室で行っている南極・昭和基地におけるコラーゲン人工皮膚の曝露風景である。図6は、昭和基地の位置を示している。オゾンホール発生時の南極での短波長紫外線に対応した紫外線散乱剤や紫外線吸収剤を添加したUVカット繊維を試作し、南極にてその検証実験を行った<sup>40)~42)</sup>。

図7に、紫外線散乱剤として酸化亜鉛を添加したポリプロピレンフィルムでコラーゲン人工皮膚を覆って、屋外曝露した結果を示す<sup>41)</sup>。その結



果、オゾンホールが発生している時期（春季）の方が、オゾンホールが発生していない時期（春季）に比べて、コラーゲン分子鎖に大きくダメージを与えることが明確に現れている。それらの一連の研究によって、UV カット素材によるオゾンホール発生時の短波長紫外線に対するヒト皮膚への防御効果について詳細に報告した<sup>40)~42)</sup>。

さらに、著者らは昭和基地にて南極の太陽光を光ファイバーに取り込みながらヒト皮膚細胞の培

養を行い、短波長紫外線のヒト皮膚細胞への影響を調べた<sup>43)</sup>。また、実際の生体組織による検証として、南極にて牛の皮膚組織の屋外曝露や<sup>44)</sup>、牛の眼球の屋外曝露も行い<sup>45) 46)</sup>、紫外線の生体組織への影響を調べている。これらの一連の研究によって、環境破壊による生物への影響を調べるとともに、環境保全の大切さを報告している<sup>40)~46)</sup>。

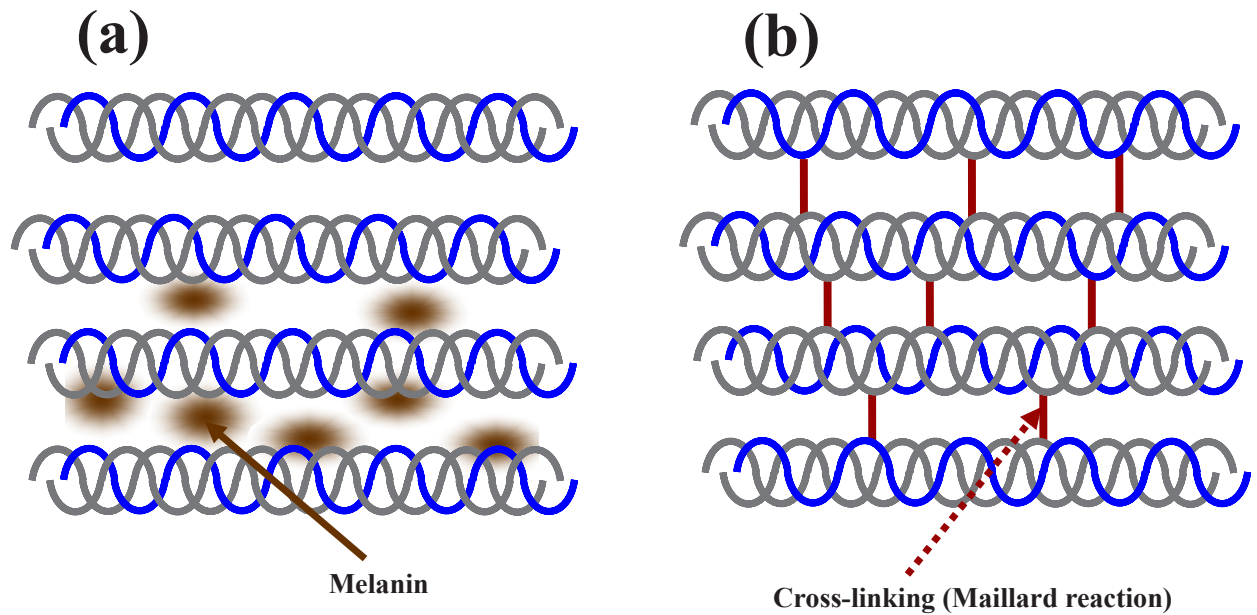


図4 コラーゲン人工皮膚の模式図

(a) メラニンを添加したもの、(b) 糖化架橋したもの

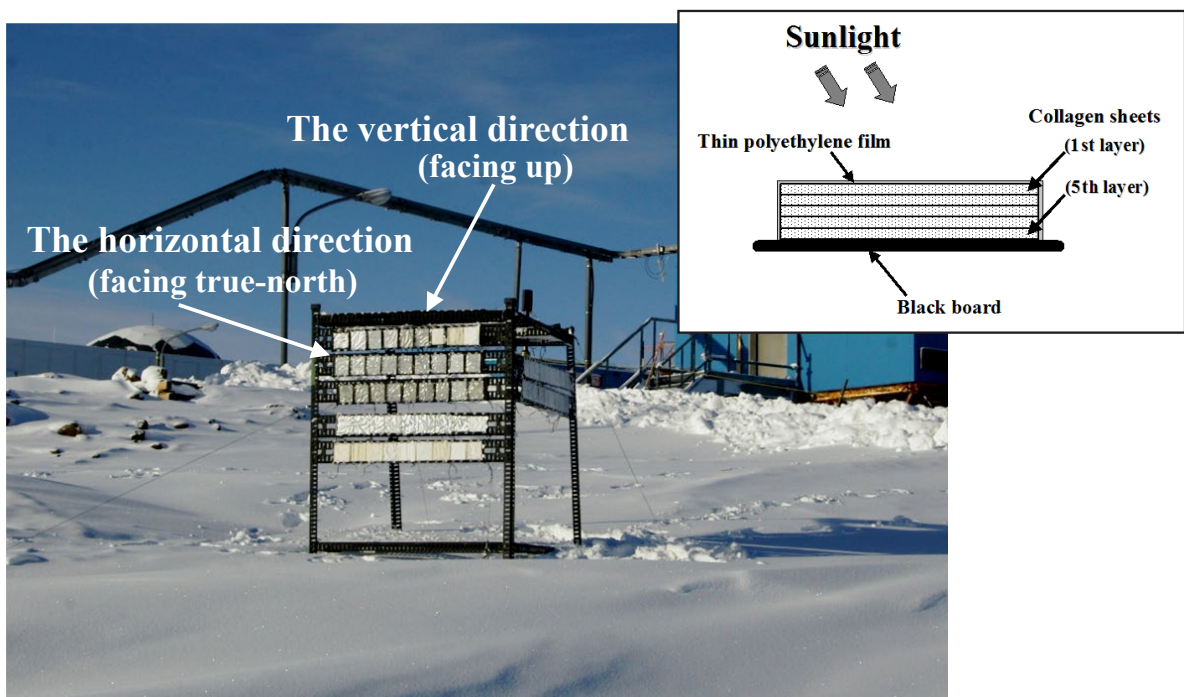


図5 昭和基地におけるコラーゲン人工皮膚の曝露風景  
(著者の実験装置、水平方向と垂直方向での屋外曝露)

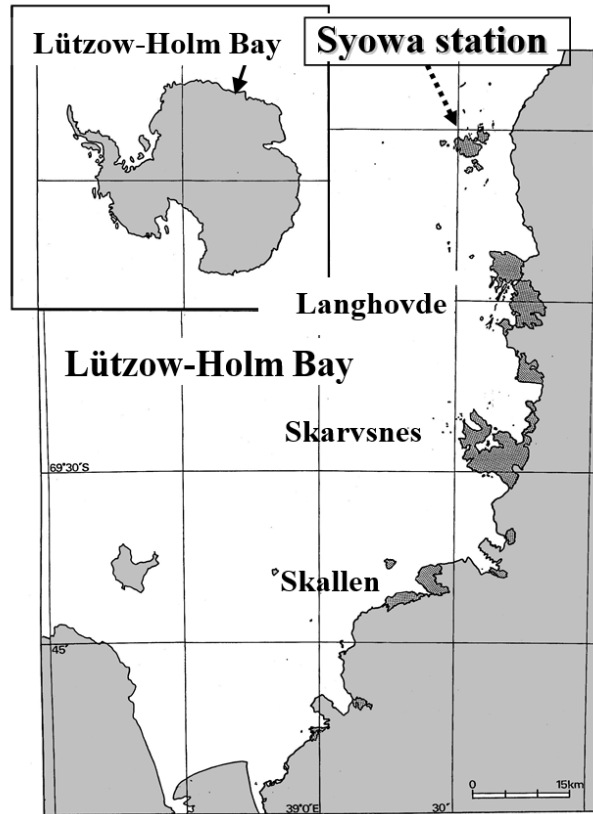


図6 昭和基地の位置  
(南緯 69 度 00 分 22 秒、東経 39 度 35 分 24 秒)

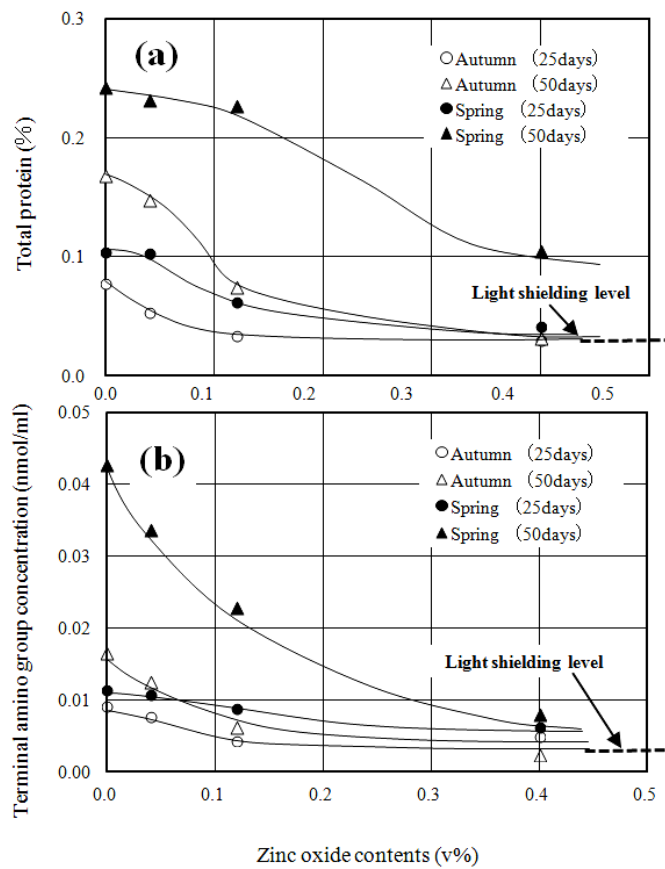


図7 酸化亜鉛を添加したポリプロピレンフィルムで覆って屋外曝露したコラーゲン人工皮膚より得た抽出液の分析結果 (昭和基地にて屋外曝露を実施)  
(a) タンパク濃度, (b) 末端アミノ基濃度

## 5. 包接機能を生かした機能性を付与しやすい繊維素材

上述のように、抗菌性、消臭性、UVカットなどの機能剤を繊維内部に添加することによって、繊維にその機能を有効に発現させ得ることを明らかにした。さらに、機能剤を容易に繊維に包接できることが可能になれば、幅広い用途の繊維が得られる可能性がある。繊維に対して様々な機能剤を包接し得る機能を有する $\beta$ -シクロデキストリンを繊維に添加することは、非常に有効であると考えられる。そこで、 $\beta$ -シクロデキストリンを用いた高機能性レーヨン繊維の開発も実施することにした<sup>47)</sup>。まず、湿式紡糸工程で原料ビスコースに $\beta$ -シクロデキストリンパウダーを添加し、レーヨン繊維(以下、“ $\beta$ -CDレーヨン繊維”と記す)を製造した<sup>47)</sup>。得られた $\beta$ -CDレーヨン繊維の包接機能を調べるべく、フェノールフタレイン溶液を滴下してその色相変化に着目して調べた。

その結果、フェノールフタレイン分子のシクロデキストリンへの包接は時間の経過に従って進み、1~2日後になると最も良く包接するようになることがわかった<sup>47)</sup>。また、 $\beta$ -CDレーヨン繊維の包接機能に対する加熱による影響についても調べたところ、シクロデキストリンに包接されていたフェノールフタレイン分子が50℃以上の温度で加熱することによって脱離し、室温にまで冷却されることによって再び包接されることもわかった。

さらに、ガス吸着性についても調べるべく、 $\beta$ -CDレーヨン繊維を飽和アンモニアガスに3時間曝した。その後、その繊維をピュアーな空気中に放置した。12日間が経過した後、新たなテドラーバッグ中にその繊維を入れ、ピュアーな空気も再注入し、テドラーバッグごと100℃で30分間の加熱を行った。その結果、 $\beta$ -CDレーヨン繊維より再び大量のアンモニアガスを放臭することがわかった<sup>47)</sup>。

## 6. 吸湿発熱効果に優れたウォームアップの繊維素材

吸湿発熱繊維は、冬場の衣料素材として非常に広く使われるようになった。吸湿によって繊維自体が温まるこの繊維は、画期的な衣料素材であると言える。但し、吸湿発熱繊維は暑くなって汗をかくと発熱効果が高くなり過ぎたり、逆に寒くなると発汗が抑制されるために発熱効果が低いなどの問題もある。そこで、吸湿発熱不織布に潜熱蓄熱材を芯物質とするマイクロカプセルを付着させて、その吸湿発熱特性の改良を試みた<sup>48)</sup>。つま

り、保温効果の持続性に優れたウォームアップ繊維の開発を目指した。

検討の結果、高湿度空気にさらされることによって生じる発熱ピークの時間幅は、マイクロカプセル付着率を高めることによって広がることがわかった。未付着の不織布では吸湿発熱による2℃以上の温度上昇がある時間は1分20秒間しか無かったのに対して、マイクロカプセルを付着させた場合(付着率:167%)では8分20秒間も長くなることがわかった<sup>48)</sup>。高湿度空気より再び低湿度空気に切り替えても、温度上昇している時間は比較的長く維持されることもわかった。また、マイクロカプセルの芯物質の融点を低くするとその傾向が明確となり、融点が18.1℃以下のものを使用することによって高温状態の時間がより長く維持されることも見出した<sup>48)</sup>。

以上のように、蓄熱マイクロカプセルを高吸湿レーヨン繊維の表面に付着させることによって、発熱状態の持続性が高まることがわかった。さらに、本研究では様々な使用環境を想定し、異なる温度や湿度の雰囲気状態にて発熱状態の持続効果について調べた<sup>49)</sup>。その結果、雰囲気温度が低いほど、吸湿に伴う発熱状態は時間的に長くなることがわかった<sup>49)</sup>。同様に雰囲気湿度を変えて吸湿発熱挙動への影響を調べたところ、低湿度の状態より吸湿させた方が発熱ピークが高くなる傾向が認められた<sup>49)</sup>。また、蓄熱マイクロカプセルを付着させることによって、幅広い雰囲気温度や雰囲気湿度の範囲で発熱状態を長く維持できるようになることもわかった。これらの結果より、低温低湿度である日本の冬季においては、吸湿発熱繊維の蓄熱マイクロカプセルの付与による効果は非常に有効であることを見出した<sup>49)</sup>。

## 謝 辞

カテキン類やナノセルロースの研究に対して、多くの協力や有益なご指導を賜った九州大学大学院バイオアーキテクチャーセンターの近藤哲男先生(現所属:東京農工大学)に厚くお礼申し上げます。また南極観測での研究にご協力をいただきました国立極地研究所の神田啓史先生、伊村智先生、工藤栄先生に深くお礼申し上げます。様々な研究全般に対し、多くのご助言やご協力をいただきました島根県産業技術センターの元所長・吉野勝美先生に深くお礼申し上げます。

民間企業の皆様にも多大な協力をいただき、社会実装をさせていただきました。住友化学株式会社の木村由和氏、愛媛製紙株式会社の横田博志氏、国武哲則氏、大和紡績株式会社の元取締役・真下章弘氏をはじめとする皆様に、厚く御礼申し

上げます。

最後に、研究を支えてくださった島根大学の諸先生方、高橋研究室の卒業生の皆様に深くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 中島照夫：抗菌防臭・生菌並びに消臭加工繊維製品の開発動向と市場展望, におい・かおり環境学会誌. 2009, **40**, 306-325
- 2) 嶋林三朗, 柏田良樹：抗菌製品を創る② - 抗菌剤の種類, 特徴とその動向 (2) 天然系抗菌剤 - 防菌防黴. 2008, **36**, 323-333
- 3) 井原望, 濱田信夫：天然系抗菌・防カビ剤の利用の現状と将来. 2010, 生活衛生, **54**, 304-311
- 4) 高橋哲也, 近藤哲男, 笠井稚子, 横田博志, 国武哲則：茶殻を有効利用した茶殻配合紙の作製, 繊維学会誌. 2007, **63**, 256-263
- 5) Takahashi, T.; Aso, Y.; Kasai, W.; Kondo, T. Improving the Antibacterial Activity in *Staphylococcus aureus* of Composite Sheets Containing Wasted Tea Leaves by Roasting. *J. Wood Sci.* 2010, **56**, 403-410
- 6) Takahashi, T.; Aso, Y.; Kasai, W.; Kondo, T. Effect of light irradiation on the antibacterial activity of compounded papers containing wasted tea leave. *J. Wood Sci.* 2010, **56**, 299-306
- 7) Takahashi, T.; Kasai, W.; Kondo, T. Effects of Ultraviolet Radiation on the Color of Compounded Papers Containing Wasted Tea Leaves. *Sen'i Gakkaishi*. 2010, **66**, 261-266
- 8) Takahashi, T.; Aso, Y.; Kasai, W.; Kondo, T. Synergetic Deodorant Effect and Antibacterial Activity of Composite Paper Containing Waste Tea Leaves. *J. Wood Sci.* 2011, **57**, 308-316
- 9) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男, 横田博志, 国武哲則：粉碎した茶殻より作製した茶殻配合紙の構造と力学的性質, 繊維学会誌. 2008, **64**, 252-258
- 10) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男, 横田博志, 国武哲則：抄紙法により作製された緑茶の茶殻配合紙の抗菌性, 繊維学会誌. 2008, **64**, 358-365
- 11) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男：バインダーの添加による繰り返し洗濯が可能な茶殻配合紙の創製, 繊維学会誌. 2009, **65**, 205-211
- 12) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男：茶殻を有効利用した機能性「紙衣」材料の創製, 繊維学会誌. 2009, **65**, 197-204
- 13) Takahashi, T.; Tsurunaga, Y.; Werner F. Schmidt; Yoshino, K. Functional Evaluation of Horse Chestnut Seed and its Application in the Production of Compounded Paper for Effective Utilization of an Untapped Resource. *J. Wood Sci.* 2017, **63**, 484-495
- 14) Takahashi, T.; Kunitake, T.; Yokota, H.; Abe, S.; Yoshino, K. The Effects of the Traditional Hand-crumpling on the Performance of Manila Hemp Paper. *Text. Res. J.* 2014, **84**, 614-625
- 15) 内田真志：抗菌製品を創る① - 抗菌剤の種類, 特徴とその動向 (1) 無機抗菌剤 -, 防菌防黴. 2008, **36**, 273-280
- 16) 木村由和, 高橋哲也, 木村照夫：抗菌剤含有ポリプロピレンの熱履歴の影響, 成形加工. 2002, **14**, 828-833
- 17) Kimura, Y.; Takahashi, T.; Kimura, T. Antibacterial Activity and Biodegradable Properties of Biodegradable Polymers Containing Silver Based Antibacterial Agent. *Biocontrol Sci.* 2005, **10**, 37-43 (2005)
- 18) 木村由和, 木村照夫, 高橋哲也：リサイクル性を考慮した水産資材用銅化合物含有繊維の開発, 日本繊維機械学会誌. 2003, **56**, T81-T88
- 19) 木村由和, 高橋哲也, 木村照夫：銀イオン担持ゼオライトを添加したプラスチック製品の使用環境を考慮した抗菌特性, 日本家政学会誌. 2003, **54**, 537-544
- 20) 木村由和, 高橋哲也, 木村照夫：銀ゼオライトを添加したエチレン・プロピレンランダム共重合体の表面性状と抗菌活性, 防菌防黴. 2003, **31**, 759-766
- 21) 高橋哲也, 木村由和, 木村照夫：金属イオン担持ゼオライトによる洗濯液の殺菌効果, 日本家政学会誌. 2002, **53**, 917-925
- 22) 高橋哲也, 木村由和, 木村照夫：金属イオン担持ゼオライトを用いて洗濯した布地の抗菌特性, 日本家政学会誌. 2002, **53**, 927-935
- 23) Takahashi, T.; Kimura, Y.; Kimura, T. Water Softening Effect and Detergent Action of Metal-ion-Supporting Zeolite. *J. Home Econ. Japan*. 2004, **55**, 219-228
- 24) Takahashi, T.; Tsurunaga, Y.; Aso, Y.; Kondo, T. Sterilization of Spent Bathwater and Washed Fabrics by the Addition of Weakly Acidic Electrolyzed Water. *Sen'i Gakkaishi*. 2012, **68**, 149-155
- 25) Takahashi, T.; Tsurunaga, Y.; Aso, Y.; Kondo, T. The Use of Weakly Acidic Spent Bathwater Mixed with Electrolyzed Water for Laundry. *Sen'i Gakkaishi*. 2012, **68**, 156-163
- 26) 高橋哲也, 麻生祐司, 山本達之：洗濯における電解水の洗浄効果, 繊維学会誌. 2007, **63**, 109-116
- 27) 大久保善彦, 高橋哲也：二酸化塩素注入による連続式洗濯機内の被洗布に付着した微生物に対する殺菌効果, 日本繊維製品消費科学会誌. 2022, **63**, 27-36
- 28) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, **238**, 37-38
- 29) 矢嶋龍彦：21世紀の科学戦略と光触媒技術, 表面技術. 2001, **52**, 39-43
- 30) Takahashi, T.; Shoji, Y.; Inoue, O.; Miyamoto, Y.; Tokuda, K. Antibacterial Properties of Rayon

- Fibers Containing Titanium Oxide Photocatalyst. *Biocontrol Sci.* 2004, **9**, 51-60
- 31) Takahashi, T.; Tokuda, K.; Miyamoto, Y.; Sanbayashi, M. Improving Photocatalytic Properties of Rayon Fibers Containing a Titanium Dioxide Photocatalyst through Enzymatic Treatment. *Text. Res. J.* 2013, **83**, 1615-1624
- 32) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男: 光触媒酸化チタンを添加したレーヨン繊維の色素分解効果, 繊維学会誌. 2009, **65**, 167-175
- 33) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男: 染色した光触媒酸化チタン-シリカ複合体添加レーヨン繊維の退色性, 繊維学会誌. 2009, **65**, 176-183
- 34) Takahashi, T.; Oowaki, M.; Onohara, Y.; Yanagi, Y. Deodorant Performance of Titanium Dioxide-added Acrylic/cellulose Diacetate Blended-fibers. *Text. Res. J.* 2013, **83**, 800-812
- 35) Takahashi, T.; Aso, Y.; Yoshino, K. Incorporation of Photocatalytic Function into Nonwoven Polyester Fabrics via Impregnation with Peroxo Titanic Acid Solution. *J. Mater. Sci.* 2013, **48**, 8199-8208
- 36) 高橋哲也, 林誠, 渡邊裕大, 庄野栄作, 松本健太郎, 真下章弘: 光触媒機能を有するペルオキシ改質アタターゼゾルを含浸処理した多孔質レーヨン繊維のアンモニアガスに対する吸着/分解性, 日本家政学会誌. 2023, **74**, 627-636
- 37) 高橋哲也: 近年の環境変化と紫外線遮蔽繊維, 日本繊維製品消費科学会誌. 2007, **48**, 33-40
- 38) Takahashi, T.; Ogura, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Yoshino, K. Use of Collagen Sheets Simulating Various Skin Types and Age Groups to Evaluate Human Skin Damage Caused by Ultraviolet Light. *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, 印刷中
- 39) 高橋哲也, 田中啓友, 服部俊治, 入江伸吉, 工藤栄, 伊村智, 神田啓史: コラーゲン人工皮膚を用いた紫外線カット素材の紫外線防御評価, 繊維学会誌. 2009, **65**, 344-350
- 40) 高橋哲也, 山本達之, 笠井稚子, 近藤哲男, 田中啓友, 服部俊治, 入江伸吉, 工藤栄, 伊村智, 神田啓史: 南極における紫外線カット素材のコラーゲン人工皮膚への防御効果, 繊維学会誌. 2009, **65**, 351-358
- 41) Takahashi, T.; Kondo, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Irie, S.; Kudoh, S.; Imura, S.; Kanda, H. Using Collagen Artificial Skin to Estimate the Protection Effects of UV-cut Materials Against Sunlight under the Antarctic Ozone Hole. *Polym. Degrad. Stabil.* 2012, **97**, 1002-1009
- 42) Takahashi, T.; Kondo, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Irie, S.; Kudoh, S.; Imura, S.; Kanda, H. Measurement of solar UV Radiation in Antarctica with Collagen Sheets. *Photoch. Photobio. Sci.* 2012, **11**, 1193-1200
- 43) Yamamoto, T.; Akiyoshi, H.; Yoshikiyo, K.; Takahashi, T.; Tanabe, Y.; Kudoh, S.; Imura, S.; Yamamoto, N. A Spectroscopic Study on the Effect of Ultra-violet Solar Radiation at Antarctica on the Human Skin Fibroblast Cells. *Geosci. Frontiers*. 2013, **4**, 647-653
- 44) Takahashi, T.; Ogura, T.; Tanaka, K.; Hattori, S.; Kudoh, S.; Imura, S. Exposure of bovine dermal tissue to ultraviolet light under the Antarctic ozone hole. *Polar Sci.* 2016, **10**, 511-518
- 45) Yamamoto, T.; Yoshikiyo, K.; Min, Y.-K.; Hamaguchi, H.; Imura, S.; Kudoh, S.; Takahashi, T.; Yamamoto, N. A Near Infrared Raman Spectroscopic Study on the Bovine Lens Applied to the solar Radiation in Antarctica. *J. Mol. Struct.* 2010, **968**, 115-119
- 46) Yamamoto, T.; Murakami, N.; Yoshikiyo, K.; Takahashi, T.; Yamamoto, N. A Raman Scattering and FT-IR Spectroscopic Study on the Effect of the Solar Radiation in Antarctica on Bovine Cornea. *J. Mol. Struct.* 2010, **963**, 183-187
- 47) 高橋哲也, 林誠, 庄野栄作, 松本健太郎, 真下章弘:  $\beta$ -シクロデキストリンを添加したレーヨン繊維の包接機能, 日本繊維製品消費科学会誌. 2023, **64**, 623-632
- 48) 高橋哲也, 澁谷恵子, 鶴永陽子: 蓄熱マイクロカプセルの付着による高吸湿レーヨン不織布の吸湿発熱特性の改良, 日本家政学会誌. 2023, **74**, 499-510
- 49) 高橋哲也, 澁谷恵子, 鶴永陽子: 温湿度変化が蓄熱マイクロカプセルを付着させた高吸湿レーヨン不織布の吸湿発熱効果に及ぼす影響, 日本家政学会誌. 2024, **75**, 46-55