

被服地の衛生加工について

児 平 文 雄

On the Sanitizing Finish of Clothing Materials

Fumio KODAIRA

(昭和42年11月18日受理)

緒 言

被服地の衛生加工については、近年これに用いる加工剤について、多くの改良工夫がなされ、その結果有機スズ化合物、有機水銀化合物その他の効果的な加工剤が開発されて、肌着、くつ下その他一般の被服地にも利用されるようになってきている。このように現在応用されている加工法のほとんどは、殺菌剤あるいは防腐剤のうちから、被服加工剤としての条件に適合するものを取りあげて、多くはこれらの加工剤を繊維に物理的ないし機械的に吸着させることにより、衛生効果を付与しているのである。したがって処理方法も簡単であり、確実な効果をあげやすいのであるが、衛生効果の持続性という点では、不十分なものが多いようである。

他方、繊維加工の一環として、適当な化学反応を利用することにより、繊維実質の一部を化学的に改変し、これによって性能を一層向上させようとする工夫が、いろいろな繊維機能面にわたって行なわれており、これらの反応によっては、得られる改質繊維が、微生物に対して、かなりの抵抗性を示すようになる場合があることが知られている。例えば木綿をアルキル化等の反応により、ソ水化してやると抗菌性をもつようになるということは、よく知られているが、この外、衛生効果を目的としたものでは、Hg, Cu, R_3Sn 等を構造部分として含むトリアジンその他の反応性化合物をセルローズと結合させたり⁽¹⁾、あるいはジニトロフロロベンゼンを羊毛のアミノ基等に結合させる⁽²⁾等々の例をあげることができるが、これらの化学反応による衛生加工では、当然その効果が、半永久的な持久性のきわめて高いものであることが考えられる。

筆者はかねてナイトロージエンマスタード類によるセルローズ繊維の処理について、検討しているが、そのうちでメチルーピス (β -クロロエチル) アミン (MBAと略記) による処理⁽³⁾が、他種のものに比し、安定な形でアミノ基を導入することができ、アニオン染料に対する染色性を改善し得る等のことを明らかにした。このMBA処理により、セルローズ繊維に導入されるアミノ基は、三級アミンないしは第四アンモニウム塩の形をなしていると考えられるが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、このようにしてカチオン性性質を与えられた繊維は、カチオンスターチの場合にみられるように、抗菌性を有するようになるのではないかと想像される。ただしMBAは、二官能型の反応が主になると思われるので⁽⁶⁾、セルローズとの反応には、架橋形式の結合が存在すると考えられるのであって、そのために処理布はウオッシュ・アンド・ウイアー性をあらわすとともに、窒素含量が増大すると機械的な強度を低下する傾向を生じやすい。したがって高度の処理は望めないのであるが、このようなものが、はたして衛生効果を有するものであるかどうかを検討してみることは、意味のあることと考える。

次にこのMBA処理綿布の衛生効果と比較する意味をかねて、絹および羊毛の織布を水銀塩水溶液で処理したものの衛生効果を検討してみた。これらのタン白質繊維は、その有するリガントが金属と配位結合をなし、安定なキレート環を形成することにより、繊維性能を安定にするといわれている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。このようなキレート反応の結果、繊維の不安定部分が化学的に不活性化されると、微

生物の酵素作用に対する抵抗性も増大することになり、また結合状態の金属は安定であるために、イオンとして遊離しにくいと思われるが、例えば Hg を用いた場合等では、持続的な抗菌性をもたらすことになり、人体への影響も有機水銀化合物の場合よりは有利に考えることができるのではないかと想像される。このような観点から、絹と羊毛について、キレート生成の状態を PH 滴定により観察しながら、その衛生効果、ならびに効果の持続性について、耐洗たく試験により調べてみた。なおキレーションの可能性はあまり考えられないが、前述の MBA 処理綿布についても、き薄ながら存在する配位基により、錯塩を生成し得ると考えられるので、同様の処理を行なって絹、羊毛と比較検討してみたので、それらの結果を報告する。

実 験

実験 I MBA 処理綿布の衛生効果

I 試料と方法

(1) 供 試 布

MBA 処理綿布；既報⁽³⁾と同様に、市販のプロード白布地 (40×40'S) をソーピングしたものに、アルカリ条件のもとで MBA を反応させて、窒素含量がそれぞれ 0.3%、0.67%、0.92% の処理布を調製し、次にそれらをき薄酢酸水溶液中に一昼夜間浸せきし、十分水洗してから乾燥したものをを用いた。

防カビ剤処理布；比較のために同一綿布に、有機スズ系防カビ剤 (A 剤と略記) を次の条件で処理したものをを用いた。A 剤；0.5% (owf)、液量；20 倍量、この溶液中で、室温にて 20 分間浸せきし、ついで 60°C に昇温し、さらに 20 分間処理してから、水洗、乾燥した。

(2) 供 試 菌

細 菌	略 号
Staphylo coccus aureus Tayajima	S. a.
Micro coccus pyogenes var aureus	M. a.
Pseudomas aeruginosa	P. a.
Escherichia coli	E. c.
糸 状 菌	
Aspergillus niger ATCC 6275	A. n.
Penicillium citrinum ATCC 9849	P. c.
Chaetomium globosum ATCC 6205	C. g.
Myrothecium verrucaria USDA 1334.2	M. v.
Aspergillus oryzae M61	A. o.

(3) 抗菌力の検定

糸状菌については、JIS Z 2911 (1957) カビ抵抗試験法に大体準じて行った。即ちバレイショヅル寒天培養基に単一胞子けん濁液を加えたものに、試験布と、予めオートクレーブ中にて加熱滅菌した無処理綿布とを、ともに 20×20mm に裁断したものを並置し、28~30°C で 4~6 日間培養したのものについて、試布上の発育状態ならびに阻止帯面積を観察した。また細菌については、ブイヨン寒天培地を用いて、他は同様にして行なった。なお結果の表示は、試験布四辺の阻止帯の幅を平均値で示し、また試験布上の発育状態は、次のようにして示す。

布上に菌の発育を全く認めない……………-

- ” 1/3面に菌の発育を認める……………+
- ” 2/3面に ” ” ……………++
- ” 全面に ” ” ……………+++

II 結果と考察

培養実験の結果は、第1表に示すようなものであった。

第1表 MBA処理綿布の抗菌性

試験布 細菌・糸状菌	MBA布-0.30%		MBA布-0.68%		MBA布-0.92%		A 剤 処 理 布	
	阻止帯 (mm)	布上の 発育	阻止帯 (mm)	布上の 発育	阻止帯 (mm)	布上の 発育	阻止帯 (mm)	布上の 発育
S. a.	3	-					4~5	-
M. a.	1~2	-					2	-
P. a.	0	++					0	++
E. c.	0	++					0	++
A. o.	0	++	0	++	0	++	2~3	-
A. n.	0	++	0	++	0	++	3	-
P. c.	0	+	0	++	0	+	4~5	-
C. g.	0	++	0	++	0	++	2	-
M. v.	0	++	0	++	0	++	2~3	-

即ち細菌類に対しては、S. a., M. a. 等のグラム陽性菌の場合に、MBA布はA剤と同様に、明りょうな阻止効果を示しているが、P. a., E. c., 等のグラム陰性菌には、全く効果が認められず、この点もA剤と同様の傾向をもつことが示されている。また糸状菌に対しては、A剤がやはり明りょうな効果を示しているのに反して、はっきりした阻止効果は認められず、わずかにA. o., とP. c. において多少菌の発育が抑制されているのであるが、この効果は窒素含量の高い処理布においても、増大する傾向は認められない。

以上のような結果から考えてみると、グラム陽性菌以外の細菌、および糸状菌に対しては、この程度の窒素含量のMBA処理布では、確実な衛生効果を期待することはできないということになる。ただこの実験で採用した抗菌力の検定法は、一般の被服地の衛生効果という点から考えると、多少供試菌類の発育が、過度の条件で行なわれているので、通常の使用条件では、多少の効果をもち得るのではないとも考えられるが、いずれにしてもA剤に比べると、ことに糸状菌に対する抗菌力は、はるかに低いものであり、はっきりした衛生効果は認められないのである。またMBA布においては、処理条件によりアミノ基が、塩あるいは塩基の形で含有されることになり、塩の種類等により、抗菌力は必ずしも同じ結果を与えない傾向があり、この実験では酢酸塩の形にしたものを使用して培養試験を行った。

実験II 水銀塩処理布の衛生効果

I 塩化第二水銀による浸せき処理

絹、羊毛およびMBA処理綿等の織布を、塩化第二水銀の水溶液中に一定条件で浸せきすることにより、培養試験に供する試験布を作製した。この浸せき処理により絹、羊毛においては、キレー

ト結合を形成する可能性が考えられるので、これをうかがう手段として、キレーションの際に放出されるプロトンによる、PH値の変化を測定し、また残液中の Hg^{++} の量を測定することにより、Hgの吸着傾向を検討してみた。なおMBA処理綿布についても、比較のために無処理綿布と平行して、同様の操作を行い、Hgとの結合について調べてみた。

(1) 試料と方法

a 供試布

絹布；市販の白羽二重（15匁付）を非イオン系洗剤の0.4%液にて、80°Cで、60分間ソーピングを行ない水洗、乾燥して用いた。

羊毛布；市販の純毛モスリン白布を、上記と同様に処理した。

MBA処理綿布；既報⁽⁹⁾と同様にして調製した、窒素含量0.85%の処理布を用い、これを0.7% H_2SO_4 液中に6時間浸せきした後、蒸りゅう水による煮沸洗じょうを数回繰返し、最後に密せんして1昼夜静置した後の浸せき液のPHが6.80であったものを使用した。

b PH滴定曲線

次のような順により調製した各系列の試料について、それぞれPH滴定試験を行った。

(i) 50ccの三角フラスコに、それぞれの試験布0.5gずつを、20×20mmに裁断したものを採り、これに2 mol-KCl液を16cc、0.02 N-KOH液を第1図のように加え、さらに蒸りゅう水を加えて20ccにする。

(ii) 試験布、KCl液およびKOH液については、(i)と同様にしたものに、それぞれ0.05 mol- HgCl_2 液を2 ccずつ添加してから、蒸りゅう水で20ccにする。

(iii) HgCl_2 の加水分解による影響をみるために、上記(ii)に試験布を加えないものを調製する。

以上(i)～(iii)により調製したものを密せんして、室温にて、時々かくはんしながら70時間静置した後、ガラス電極PHメーターにより、平衡状態のPHを測定した。

c Hgの定量

上記の(ii)のPH試験液を70時間静置したものについて、試験液中のHg量を、ジチゾン法⁽⁹⁾により、光電比色計（回折格子型、島津製）を用いて、500 μ にて比色定量した。このPH滴定試験においては、イオン強度を大きくするために、KClを添加しているのであるが、PHの高い部分では、Hg化合物がせき出、沈でんすることも予想された。しかしこの実験の範囲では、このような現象は認められなかったので、一応有効濃度の範囲にあるものとして、実験をすすめた。

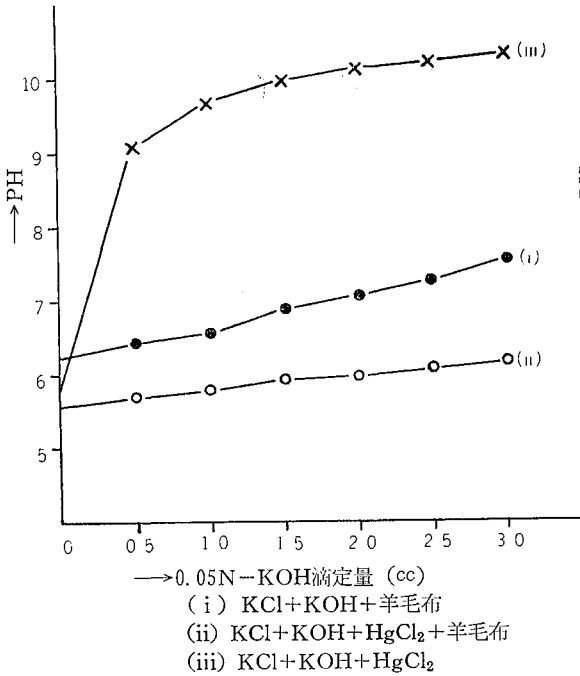
(2) 結果と考察

絹、羊毛、MBA綿布について測定したPH滴定曲線は、第1～3図に示すようになった。またそれぞれの試験液中に残存するHg量から算出したHgの吸着量を図示すると、第4図のようである。

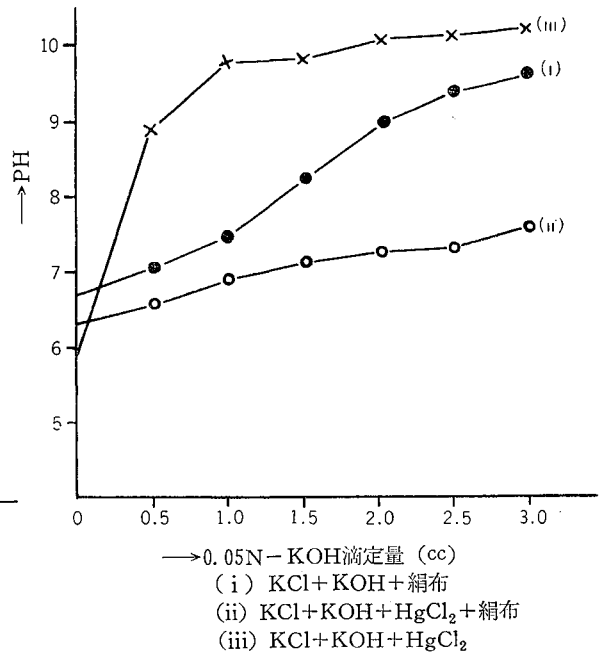
まずPH滴定曲線についてみると、羊毛においては、 HgCl_2 を添加することにより、その(ii)曲線は、無添加の(i)曲線より明らかに低下しており、これは HgCl_2 のみの影響を示す(iii)曲線から考えてみると、キレート反応の可能性を示しているものと考えられる。また絹の場合には、

(ii)曲線のKOH量の多い部分では、中性点を多少こえているが、やはり(i)曲線より低下していることは明らかなので、キレート反応を予想してもよいのではないかと考えられる。MBA綿布については、 HgCl_2 を添加することにより、多少PHは低下しているので配位結合により、水素イオンが放出されているものと思われるが、無処理綿の曲線と殆んど変わらず、また羊毛、絹よりもPHの低下が、かなり少ないのでキレート反応は、行なわれていないと考えて差支えないのではないかとと思われる。この実験では、試料布として、いずれも市販の織布を使用しているので、ことに羊毛、絹の場合は製品にするまでの仕上げ処理の影響等が加わることも考えられたが、実験の結果

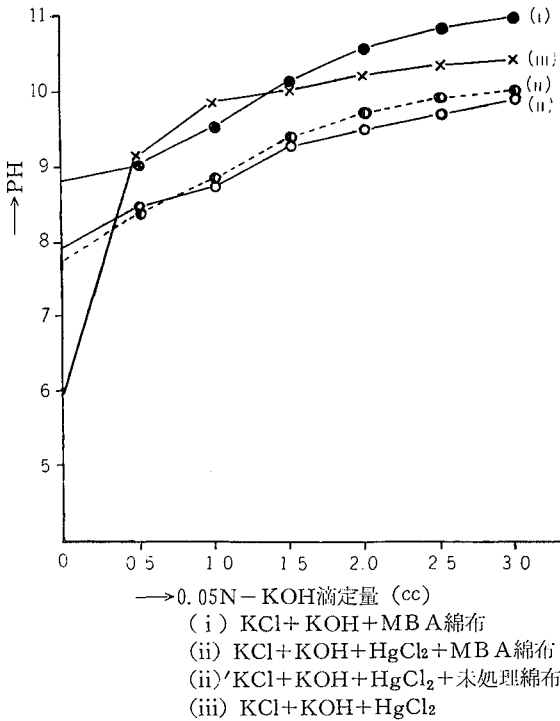
第1図 羊毛



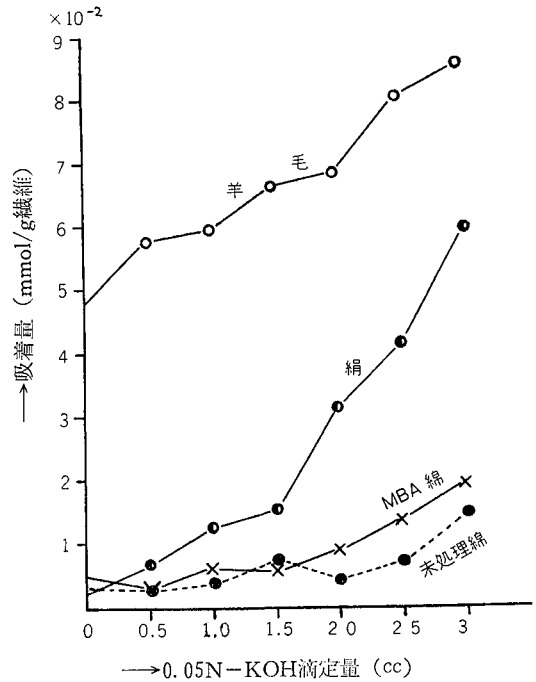
第2図 絹



第3図 MBA綿布



第4図 水銀吸着量



からは、このような支障は、あまりないように思われる。

次に第4図のHgの吸着量についてみると、羊毛の吸着量は、きわめて大きく、これに比べて絹の吸着量は、KOH添加量の低い部分では、かなり少なく、アルカリ添加とともに急増している。

またMBA綿布の場合は、無処理綿布とほとんど変わらず羊毛、絹に比べると、その吸着量は、かなり低いものである。これらの吸着曲線からも、PH滴定曲線から得られる結論と同様のことがいえるのであって、前述の考えを、さらに裏づけているといえる。

II 水銀塩処理布の衛生効果

(1) 試料と方法

a 供試料

(i) 水銀塩処理布

前記のPH滴定実験における試験布 (ii) の0.05N-KOH液2.5ccを滴下した容器より採取を2昼夜間、流水中で洗じようしたものを使用した。

(ii) 供試菌

細菌	略号
Staphylo coccus aureus 2099	S. a.
Bacillus subtilis	B. s.
糸状菌	
Aspergillus niger ATCC 6275	A. n.
Penicillium citrinum ATCC 9849	P. c.
Chaetomium globosam ATCC 6205	C. g.
Aspergillus oryzae M 61	A. o.

b 抗菌力の検定

実験Iの場合と同様にして行った。

(2) 結果と考察

水銀塩処理布の抗菌力を検定した結果は、第2表に示すようであった。

第2表 水銀塩処理布の抗菌性

試験布 細菌・糸状菌	羊毛布		絹布		MBA綿布		未処理綿布	
	阻止帯 (mm)	布上の 発育	阻止帯 (mm)	布上の 発育	阻止帯 (mm)	布上の 発育	阻止帯 (mm)	布上の 発育
S. a.	3~4	-	4~5	-	2	-	2~3	-
B. s.	6~7	-	3~4	-	1	-	0	-
A. n.	3	-	3	-	0	-	0	-
P. c.	11~12	-	8	-	0	-	0	+
C. g.	1	-	1~2	-	0	-	0	-
A. o.	10	-	2~3	-	0	-	0	-

羊毛、絹、MBA綿布ともに、布上の発育状態は、細菌、糸状菌をとわず、いずれの場合も完全に、発育を阻止しており、未処理綿布ですら、P. c. において、わずかに発育がみられた程度である。また阻止帯の大きさは、培養面上の水分の条件によって、影響をうけるために、必ずしも抗菌力の強さと、正しく比例するとはいえないようであるが、羊毛および絹の場合には、いずれの菌についても、相当に大きな阻止帯が認められ、MBA綿布および未処理綿布に比べてみると、その抗菌力には、かなりの差があると考えてよいように思われる。MBA綿布と未処理綿布の間には、ほとんど差があるとは思えないのであるが、未処理綿布が、2昼夜間の流水洗じようの後にもかかわ

らず、かなりの抗菌力を示しているのは、多少意外にも思われることである。

III 水銀塩処理布における衛生効果の耐洗じょう性

水銀塩処理布の抗菌力が、洗たく処理に対し、どの程度に耐え得るものであるかをみるために、有機水銀系防カビ剤 (B剤と略記) および有機スズ系のA剤と比較、対照しながら、洗たく処理の抗菌力を検討してみた。

(1) 試料と方法

a 供試布

B剤による処理布は、白綿布を用いて、薬液量0.4% (owf)、浴比1:20で室温にて10分間浸せき後、70%に絞り、風乾したものを使用した。その他の供試布は、前の実験の場合と同じものを用いて行った。

b 洗たく処理

自製のラヴェドオメーターにより、50倍量の0.5%マルセル石けん液中にて、40+2°Cで30分間洗じょうした。供試布は、いずれも8×15cm大の白綿布に、軽く縫い重ねた状態にして、洗じょうした。

c 抗菌力の検定

A.n.について前実験と同様にして行った。

(2) 結果と考察

抗菌力の耐洗じょう性についての成績は、第3表に示すようであった。

第3表 衛生効果の耐洗じょう性

洗たく回数	試験布						
	検定項目	絹布	羊毛布	MBA綿布	未処理綿布	A剤布	B剤布
1	阻止帯(mm)	5~6	1~2	0	0	2	1~2
	布上の発育	-	-	+	±	-	-
3	阻止帯(mm)	5~6	1~2	0	0	0	0
	布上の発育	-	-	≡	≡	+	-
5	阻止帯(mm)	2~3	0~1	0	0	0	0
	布上の発育	-	-	≡	≡	≡	±

(注;この耐洗じょう試験は、Aspergillus niger ATCC 6275 について行った成績である。)

水銀塩処理布においては、絹、羊毛の場合に、最も大きな耐洗じょう性を示しており、ことに阻止帯面積からみると、羊毛よりむしろ絹が最高の耐久性を有しているように思われるが、この点は、PH滴定曲線やHg吸着曲線から予想されるところと、多少趣を異にする結果のように思われる。MBA綿布と未処理綿布の場合は、かなり耐久性は低く、1回の洗たくでも抗菌力の低下が認められ、3回で殆んど効果を失ってしまうようである。両者を比較してみると、MBA綿布の方が、一層効果を失ないやすいように思われるのは、やはり意外なことであった。またA剤、B剤ともに、かなり耐洗じょう性を有しているようであって、ことにB剤の方は、5回の洗たく処理の後も、わずかな抗菌力の低下を示すにとどまっているのであるが、しかし水銀塩処理の絹、羊毛にはおよばぬものといわざるを得ない。このような結果からみても、絹および羊毛を水銀塩処理する場合には、安定なキレート結合の形で、水銀が固定されていることが、想像できるのではないかと考

えられる。ただこのように処理を行った羊毛は、これを熱湯中で煮沸すると、黒かっ色に、かなり強く変色する傾向がみられるのであるが、このようなことは、絹の場合には認められないのであって、やはりシスチンにおける硫黄と水銀の結合に原因するものと思われる。

総 括

繊維の構造を化学的に改変してやることにより、微生物に対する抵抗性を付与することができる場合があるが、このような試みの一つとして、メチルービス (β -クロルエチル) アミン (MBA と略記) で処理することにより、アミノ基を導入した綿布の抗菌力を、検討してみた。また絹、羊毛ならびにMBA処理綿の織布を、水銀塩の水溶液で処理することにより、キレートないし錯塩が生成し得るか、どうかをPH滴定曲線ならびにHg吸着曲線により検討し、あわせて、この水銀塩処理布の抗菌性を調べてみた。これらの実験の結果を要約すると、次のようにいえる。

(1) MBA処理綿布の抗菌性は、グラム陽性の、ある種の細菌には、明らかに認められるが、グラム陰性菌や糸状菌には、ほとんど効果を認めることはできない。

(2) 羊毛および絹の織布を $HgCl_2$ 水溶液で浸せき処理してやると、キレート結合を生成し得る可能性が、PH滴定曲線ならびにHg吸着曲線から、うかがいしられる。またMBA綿布では、PHの低下が多少認められるので、水銀との配位結合が、わずかながら行なわれているように思われるが、水銀の吸着量は、羊毛や絹に比べると、はるかに少い。

(3) 水銀塩処理布は、いずれも顕著な抗菌性を示し、ことに絹、羊毛の場合は耐洗じょう性の大きな抗菌性を有することが認められた。

この報文の実験 I に示す成績は、主に生活科学科卒業生の小松美恵子、岡崎恭子、浜口哇子諸姉の卒業論文より得たものである。なお終りに、供試菌の入手に便宜を与えていただいた工業技術院醱酵研究所、高知大学農学部長崎研究室、高知県衛生研究所の方々に、厚く感謝の意を表する。

文 献

- (1) D. D. Gagliardi; Am. Dyestuff Repr., 47, 49 (1962)
- (2) H. Zahn; Mell. Textilber., 31, 762 (1950)
- (3) 児平文雄; 高知女子大学紀要, 10, 自然科学編 6号, 38 (1962)
- (4) P. D. Bartlett, S. D. Ross and C. G. Swain; J. A. C. S., 69, 2971 (1947)
- (5) D. D. Bartlett and C. G. Swain; ibid., 71, 1406 (1949)
- (6) C. Galembic, J. S. Fronton and M. Bergman; J. Org. Chem., 11, 518 (1946)
- (7) 北条舒正; 繊維誌, 13, 102 (1957)
- (8) 北条舒正, 小林敬明; 繊維誌, 14, 828 (1958)
- (9) E. B. Sandell; Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed. (1950)

(高知女子大学 家政学部 染色化学研究室)

Summary

In this paper the durable rotproofing activity of some clothing materials modified by a few chemical procedures is described. In the case of MBA-treated cotton fabric, which was animated with methyl-bis (β -chloroethyl) amine, its rotproofing activity on some Gram-positive bacteria was observed clearly, but that on some Gram-negative bacteria and moulds was not evidenced.

Concerning the rotproofness of fabrics of wool, silk or MBA-treated cotton, which were

each pretreated by steeping with HgCl_2 solution, it was observed that the strips of the three kinds show distinctly the rotproofing activity, while the wool and silk strips were rather stronger in activity than the MBA-treated cotton on all the bacteria and moulds, tested here.

Fastness to repeated washing of the rotproofing activity in these HgCl_2 -treated fabrics was compared with that of fabrics which were finished by textile preservatives of either organo-tin or organo-mercury compound, and it was proved that the strips of silk and wool, treated as above stated, hold higher durability than those finished by the preservatives, but MBA-treated cotton strips scarcely have it.

From the slope of pH-titration curves and Hg-adsorption curves, it may be postulated that, if fibers are steeped in HgCl_2 solution, wool and silk fibers produce chelate bonds with Hg, but MBA-treated cotton fiber cannot do so.

(Laboratory of Dyeing Chemistry, Kochi Women's University, Kochi, Japan)