

シクロデキストリン包接技術を応用した繊維製品の開発(第2報)

包接物の機能持続性向上と包接物固着素材を用いた繊維製品の試作と評価

松田亮治, 田上真二, 菅坂義和*¹

Development of Textiles Bonded with Cyclodextrin holding Functional Compounds II

Improvement in washing durability of functional compounds and development and evaluation of textiles bonded with CDs holding functional compounds

MATSUDA Ryouji, TAGAMI Shinji and SUGESAKA Yoshikazu*¹

The cyclodextrins (CDs) in which have a void of a molecular size, don't have any reactive group, which simply form a chemical bond with cotton fiber. Thus, the method for causing the chemical bond was investigated by using the monochlorotriazinyl derivative or bridging agent. Therefore, by substituting the CDs for a resin, it is able to hold the functional compounds on the cotton fiber without hardening of fabrics. However CDs were classified roughly into α -, β -, and γ -CDs which have different void size, and it was found that there was an inclusion selectivity of functional compounds (guest). The resistivity of functional compounds for washing was improved by adding a process to treat with the cationic compounds. By extending this idea, a new including method was designed that the fiber bonding with CDs was treated with an aqueous solution of the guest dispersed with the cationic surfactant. To develop the functional textiles, following trial products were made: a hammock having a good sleep effect, a hat holding a hair growth agent, and a cast cover keeping a moist on the skin. Their effects are being evaluated.

その内部に分子レベルの空孔を有しているシクロデキストリン (CD) は本来、綿等のセルロース繊維と容易に直接化学結合する反応基を有さない。そこで、反応基を導入された誘導体の使用および適当な架橋剤を介することで綿繊維と直接結合させる技術を開発した。これにより、樹脂で付着させた場合のような風合いの硬化等を伴わずに、機能性物質を綿繊維に保持させることが可能である。しかし、CD には大別して、空孔サイズの異なる α -, β -, γ -体があり、包接しようとする機能性物質には各々適する CD があることが分かった。カチオン性物質による後処理および無包接 CD 固着後に機能性物質とカチオン性界面活性剤の水溶液による包接法を考案した結果、包接された機能性物質の耐洗濯性能が向上した。最終目標である機能性繊維素材を用いた繊維製品の開発では、福山市の花である薔薇芳香物質のシトロネロールを用いた安眠効果のあるハンモックや育毛剤成分であるアデノシンを用いた帽子、保湿効果のあるスクワランを用いたギブス・カバーを試作し、評価を継続して行っている。

キーワード：シクロデキストリン，包接，機能性物質，綿繊維，安眠

1. 緒 言

近年繊維製品には、各種の機能性が付与されてきている。抗菌防臭、吸汗速乾等の他、現在では、消費者が健康・美容を増進するための機能、例えば女性では、UV カットによる肌老化防止、肌の保湿効果、芳香、脂肪分解・燃焼効果が、男性では、育毛や防虫効果が、また、花粉やアトピー等のアレルギー保持者では、花粉付着抑制や抗炎症効果が求められている。それらのニーズに対して地場企業においては、福山市の花である薔薇や広島県島嶼部特産の柑橘類の香りによる精神の安定と高揚、除虫

菊成分等による防虫効果、肌の保湿・美白および育毛効果を付与した機能性繊維素材の開発を目指している。そこで、様々な機能性物質 (ゲスト物質) を内包 (包接) し放出する能力を持つシクロデキストリン (CD) を、反応基を導入された CD 誘導体の使用および適当な架橋剤を介することで綿繊維と化学結合させ且つゲスト物質に最適な CD を選択する技術を確立する。研究最終年度では、様々な機能性を持つゲスト物質と各種 CD の包接相性を更に探索し、それらを組み合わせ包接・固着した機能性繊維素材を開発し、衣料品や雑貨への用途開発をおこなう。また、包接されたゲスト物質の耐洗濯性を向上する加工法も開発する。

2007. 7. 31 受理 材料技術研究部

*1 技術支援部

2. 綿布への CD 固着方法および CD へのゲスト物質包接法

2.1 試料および CD 固着加工方法

綿布に CD を化学結合させ、その CD にゲスト物質を包接させた試料を用いて、全ての評価を行った。

試料用綿布、各種 CD、綿布への CD 固着用架橋剤および添加する触媒は前報¹⁾記載のものを使用し、CD 固着加工法も同様とした。各種 CD に加えて、CD より空孔サイズの小さい(株)林原生物化学研究所製の環状オリゴ糖を新たなホスト物質として検討した。これについては便宜上、CD の一種として扱い、以後、必要な場合を除き「各種 CD」に含めることとする。また、今回新たに検討したゲスト物質については、市販試薬グレードのものを用いた。

2.2 固着加工法による固着の経時変化と耐洗濯性

図1に、綿布に固着した各種 CD の洗濯回数による生地重量増加率の変化を示す。

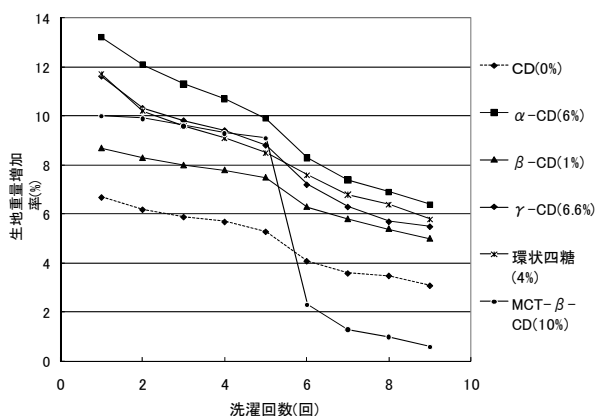


図1 各種 CD を固着した綿布の洗濯による生地重量増加率の変化

綿布と共有結合し直接固着する MCT-β-CD を除き、生地重量増加率には、各種 CD および環状四糖の固着率に加え、架橋剤による増加率が含まれている。図中の凡例の()内には固着加工液中の各種 CD の濃度を示した。CD(0%)については、架橋剤のみの生地重量増加率を表すので、各種 CD の生地重量増加率の値から、この値を差し引いたものを、各種 CD の固着率とみなすことが可能である。前報で各種 CD の洗濯5回までの生地重量増加率の変化すなわち固着の耐洗濯性を調べた。しかし、最終年度は試作品を開発し企業における製品化を支援するため、10 回程度の耐洗濯性を調べる必要があると考え、引き続いて試料の 6~9 回までの耐洗濯性を調べた。なお、実験スケジュールの都合上、洗濯5回目と6回目の間の経過時間が、MCT-β-CD では1年半、α-, β-, γ-CD で1年、環状四糖で3ヶ月と異なっている。MCT-β-CD では洗濯6回目に大きく減少している。これは、MCT-β-CD のモノ

クロロトリアジニル基が1年半の時間経過中に劣化し綿繊維との共有結合が分解したためと推察する。これに対して、我々が開発した架橋法による固着を適用したα-, β-, γ-CD および環状四糖は、経時変化が少なくしかも固着率の減少率も比較的小さいことから、開発した固着加工法は十分に実用可能であることが分かる。

2.3 ゲスト物質の CD への包接方法

2.3.1 前包接法

CD 固着過程における CD 水溶液調製時に、ゲスト物質を水溶液に混合、ホモジナイザーで攪拌し包接させる。

2.3.2 後包接法-1 (溶剤浸漬後包接)

無包接の CD を固着させた綿布を、任意の溶媒にて希釈したゲスト物質溶液に一晩程度浸漬し、包接させる。

2.3.3 後包接法-2 (洗濯機後包接)

界面活性剤によりゲスト物質を水に乳化させ、これに無包接 CD 固着布を投入し、攪拌(洗濯機処理)することにより包接させる。

2.3.4 後包接法-3 (スプレー噴霧後包接)

消毒用エタノール(濃度約70%)にゲスト物質を溶解し、これを無包接 CD 固着布に噴霧し包接させる。

3. ゲスト物質の耐洗濯性向上の検討

前報¹⁾において、比較的揮発性の高いゲスト物質は総じて洗濯による包接量の低下が著しい。そこで、数種のカチオン性物質による処理を検討した。これにはカチオン性基の他に、疎水性部分を併せ持つものを選択した。これは、カチオン性基が CD の水酸基に、疎水性部分がゲスト物質にそれぞれ親和性を発揮することによって、ゲスト物質の脱落を抑えることを期待して行った。ゲスト物質の包接を 2.3.2 の方法により行い、その工程の前後何れかにおいて、カチオン性物質水溶液中での攪拌処理を行う方法と、包接とカチオン処理の2工程を集約した 2.3.3 による方法を、ゲスト物質であるゲラニオールと γ-CD の組み合わせに対して実験検討した。実験条件を表1に、結果を図2に示す。表および図中、枝番-1, -2, -3 は異なるカチオン性物質による処理を意味する。これにより、未処理に対し包接量が最大約10倍に増加した。

表1 実験条件

実験 No.	ゲラニオール包接前後の工程概要
①	カチオン未処理
②-1	カチオン加工 → ゲラニオール包接
③-1	ゲラニオール包接 → カチオン加工
③-2	
③-3	
④-1	同一浴処理
④-2	

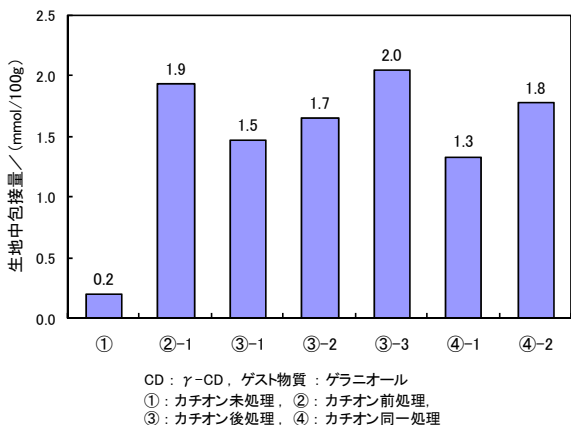


図2 カチオン性物質による耐洗濯性向上効果(5回洗濯後)

4. CD とゲスト物質の相性

4.1 ゲスト物質の定量

生地試料を任意の溶媒に浸漬し、あるいは更に超音波を印加して得た抽出液を、 γ -オリザノール、アデノシンについては紫外・可視分光光度計により、それ以外についてはガスクロマトグラフ分析装置あるいはガスクロマトグラフ質量分析装置により定量した。

4.2 各 CD とゲスト物質との相性評価結果

各 CD に対する相性を評価するため、洗剤による洗濯5回実施後の残留量(生地 100g 中の包接量)を、前報¹⁾掲載分も含め図3と図4に示す。図中においてゲスト物質名の後ろの()内は、2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 および3章に記述の包接法を表している。また、各 CD 単体の固着量(生地 100g 中)は概ね表2の通りである。

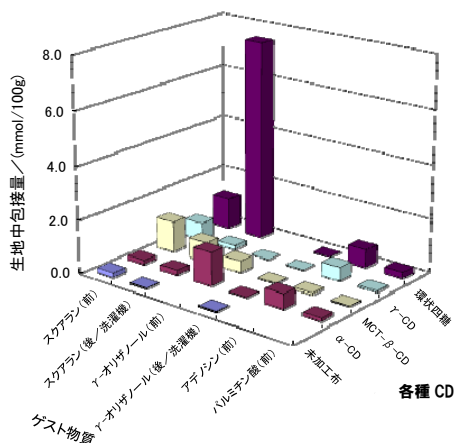


図3 各種 CD に対する低揮発性ゲスト物質の包接量(5回洗濯後)

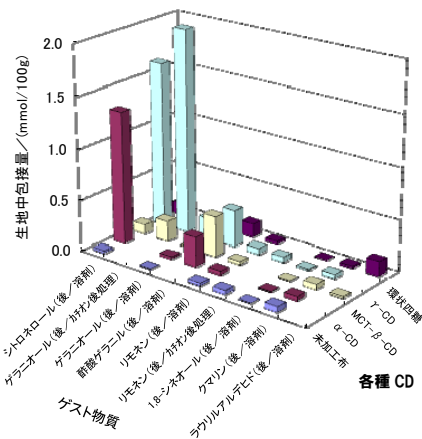


図4 各種 CD に対する高揮発性ゲスト物質の包接量(5回洗濯後)

表2 各 CD 単体の固着量(一例)

CD の種類	CD 固着量/(mmol/100g)
α -CD	6.3
MCT- β -CD	6.8
γ -CD	5.5
環状四糖	8.2

各 CD 単体の固着量(モル数)に対する5回洗濯後のゲスト物質残留量(モル数)から、包接割合を算出すると、深海ザメ肝油由来成分であるスクアランを前包接させた場合、MCT- β -CD に対してモル比で15~20%包接できる。米ぬか油成分である γ -オリザノール²⁾を前包接させた場合、 α -CD に対して同じく約20%、薔薇の精油成分で芳香物質のシトロネロールは溶剤により後包接させた場合、 γ -CD に対して約30%、同じく薔薇の精油成分で芳香物質のグラニオールを溶剤により後包接後、カチオン処理させた場合は、 γ -CD に対して約35~40%、養毛剤成分であるアデノシンを前包接させた場合は、 γ -CD に対して約10%、酢酸グラニールを溶剤により後包接させた場合は、MCT- β -CD に対して5~10%包接できることが分かった。また、環状四糖に対して、スクアランを洗濯機により後包接させた場合、約90%という非常に高い残留性を示すことが分かった。

5. 芳香成分の持続性

バラの芳香成分の一つであるグラニオール、シトロネロールについて、芳香持続性を評価した。それらゲスト物質の包接は2.2.2, 2.2.3 および2.2.4により行い、芳香性は評価者1名の官能により0~4の5段階評価値による臭気強度で評価した。図5に各包接方法と芳香残留性を示す。強い臭気強度とその持続性を兼ね備えたのは、 γ -CD に包接相性の良いグラニオールを溶剤により後包

接させた場合で、最大臭気強度が4で、最大芳香持続日数が10日である。次いで、 α -CDに対して包接相性の良いシトロネロールをスプレーによる噴霧包接で後包接させた場合が最大臭気強度は3であるが、芳香持続日数が10日、同様に、MCT- β -CDにシトロネロールを溶剤により後包接させた場合、最大臭気強度が4で、芳香持続日数が7日となっている。芳香持続性を加工品に求めるなら、ゲラニオールでは溶剤浸漬による後包接を、シトロネロールでは噴霧包接による後包接が比較的適している。

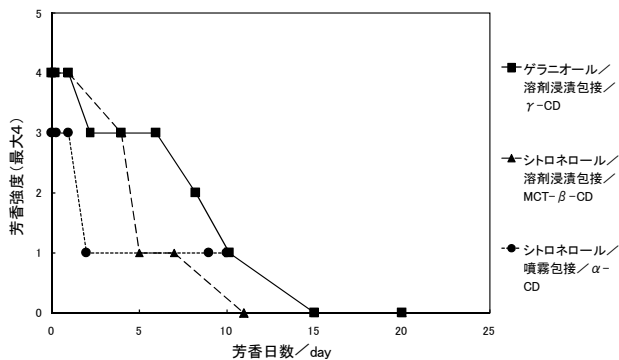


図5 各包接方法と芳香残留性

6. 機能性新素材を用いた繊維製品の試作と評価

6.1 機能性新素材を用いた日用雑貨の試作

図6に示す試作したハンモックの寝床部に、一般的にアロマセラピーによる緊張緩和・鎮静と防虫効果があるとされている薔薇芳香物質シトロネロールを包接した。他に、図7に示す医療用途に特化した、ギブスから露出する手・足先を保護し角質化を防ぐスクワランを包接したギブス・カバーと、育毛剤成分であるアデノシンを包接したナイト・キャップ（帽子）等を試作した。



図6 睡眠モニタ中のハンモック試作品



図7 足部のギブス・カバー試作品

6.2 試作品の評価

薔薇芳香物質シトロネロールを包接した試作ハンモックの安眠効果の評価を試みた。安眠しているかの評価法として厳密には、如何に早く深度徐波睡眠に入るか、また、深度徐波睡眠時間が増えるかを、実験室にて脳波計により測定する方法がある。しかし、被験者が安眠できる自室でモニタリング可能で且つ被験者自身がモニタ期間を選択可能な簡便な方法として、次の評価方法を採用した。一晩の睡眠サイクルの中で何度か起こるレム睡眠からの覚醒（ほぼ目覚めている状態）が何回起こるのかと、その起こる平均間隔を測定可能な腕時計型の試験機器を、被験者自身が装着し、其々の寝具上で日常的に寝てもらい、睡眠状態をモニタした。図8に、各寝具におけるレム睡眠から覚醒が起こるまでの平均間隔を示す。

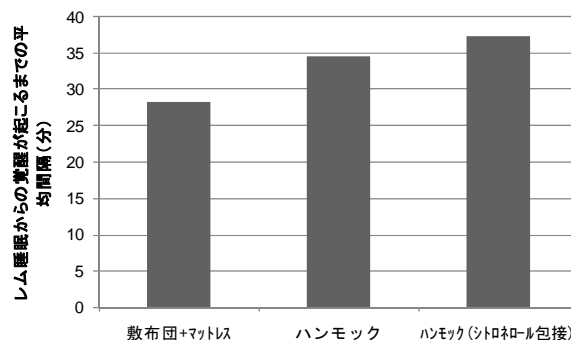


図8 各寝具におけるレム睡眠からの覚醒が起こるまでの平均間隔

覚醒回数は、睡眠時間の変化に依存し変化してしまうが、平均間隔の増減は、しっかりと睡眠がとれているか否かを判断する客観的な目安となる。被験者が、敷布団+マットレス上で9日間就寝した場合の平均間隔が、28分21秒（標準偏差4分11秒）であるのに対して、ハンモックで8日間就寝した場合の平均間隔が、34分40秒（標準偏差6分55秒）と22.3%増加した。さらに、シトロネロールを包接したハンモックで8日間就寝した場合の平均間隔が、37分19秒（標準偏差7分5秒）で、

敷布団+マットレスに対して31.6%も増加した。これは、ハンモックに加えシトロネロールによって睡眠の質が向上している即ちより良く眠れていることを示す目安になった。検証するためのモニタリングは継続中である。

7. 結 言

- 1) 繊維と共有結合するMCT- β -CDは結合後の時間経過に対して固着率が著しく減少するが、我々が開発した架橋法により固着した α -、 β -、 γ -CDおよび環状四糖は、経時変化が少なくしかも固着量の減少率も比較的少ないことから、開発した固着法は充分に実用可能であることが分かった。
- 2) 各CDとゲスト物質との相性評価を行った結果、例えば、 α -CDに対しては γ -オリザノールの前包接が、MCT- β -CDに対してはスクアランの前包接と酢酸ゲラニルの溶剤による後包接が、 γ -CDに対してはシトロネロールの溶剤による後包接とゲラニオールの溶剤による後包接後カチオン処理させた場合が、包接量が高い等、全体として各CDとゲスト物質との間に包接相性が存在することが分かった。また、環状四糖に対しては、スクアランの洗濯機による後包接が、非常に高い包接量を示すことが分かった。
- 3) 耐洗濯性の低いゲスト物質に対して、カチオン性物質による処理を加えることで、残留性(包接量)を改善することが出来た。
- 4) 前報で開発した溶剤浸漬後包接法と比べて、実工場により取扱い易い方法である、水ベースの加工液による包接法(洗濯機後包接法)を開発できた。また、これは、比較的揮発性の高いゲスト物質用に開発した方法であったが、揮発性の低いスクアランに適用したところ、非常に良い結果を得ることが出来た。
- 5) 検討した芳香成分のゲラニオールやシトロネロールの持続性については最大で10日程度だが、洗濯機処理またはスプレー噴霧による後包接即ち追加包接も可能なので、エンドユーザーによる成分補充という使用形態をとれば、芳香持続性が続く。
- 6) 緊張緩和・鎮静と防虫効果が期待できる薔薇芳香物質シトロネロールを包接したハンモックや手・足先を保護し角質化を防ぐギブス・カバーと育毛剤成分を包接したナイト・キャップ(帽子)等を試作した。また、試作ハンモックの安眠効果等の機能性評価も一部試みた。評価継続中であるが、試作品は通常の寝具と比べ、より良く眠れているという目安が得られた。

文 献

- 1) 松田亮治ほか2名：広島県立東部工業技術センター研究報告, **19**, 15-19 (2006).
- 2) 寺尾啓二：食品開発者のためのシクロデキストリン入門, 日本食糧新聞社, 2004, p. 82.