

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1報)

各種 CD の綿布への固着法確立と包接物質との相性探索並びに消臭機能の検証

松田亮治, 田上真二, 菅坂義和

Development of Textiles Bonded with Cyclodextrin holding Functional Compounds I

Method for causing chemical bond with cotton fiber and inclusion selectivity of functional compounds

MATSUDA Ryouji, TAGAMI Shinji and SUGESAKA Yoshikazu

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 are 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). On the other hand, CDs bonded to fiber without a guest are able to be a deodorant based on its inclusion property, but it was also found that there was a selectivity of odor component.

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、内包 (包接) しようとする各種機能性物質 (ゲスト物質) とは相性の違いがあることが分かった。また、CD のみを繊維に固着させると、その包接能により消臭性能を発揮するが、これについても臭気成分に対して選択性があることが分かった。

キーワード: シクロデキストリン, 綿繊維, 機能性物質, 包接, 消臭

1. 緒 言

超高齢化社会への移行を背景に、消費者の健康・美容に対する関心が高まっている。これに伴い、衣服や雑貨購入時にも健康・美容増進のために付与された機能性が注目されるようになってきた。例えば、女性においては、肌の美白や保湿、脂肪燃焼効果¹⁾を、男性では消臭、育毛効果を、肌を労らなければならないアトピー性皮膚炎や床ずれ患者は、痒み・炎症鎮静効果を求めている²⁾。しかし、それらの機能性物質 (ゲスト物質) を樹脂等で付着させる従来法では、素材の風合い硬化や充分でないゲスト物質の放出量等の問題が付き纏う。それらの欠点を補うため、様々な物質を内包 (包接) し放出する能力を持つシクロデキストリン (CD) において、セルロースへの反応基を導入したMCT- β -CDを使用することおよび α -, β -, γ -CDにポリカルボン酸等の架橋剤を介する

ことで綿等のセルロース繊維と結合させる方法を開発した。これにより、風合いの硬化を抑えてのゲスト物質保持が可能となった。また、空孔サイズの異なる α -, β -, γ -CDとゲスト物質の包接の相性を探索する中で、ゲスト物質のスクアランやシトロネロール等には耐洗濯性が認められ且つ適・不適のCDがあることが分かった。さらに、各種CD固着布の消臭能力には、汗臭等の臭気成分に対する向き不向きを選択性があることも分かった。

2. 綿布への CD 固着方法と耐洗濯性

2.1 試料および CD 固着加工方法

試料はJIS L 0803 に規定された綿添付白布を 20cm角に裁断したものを用いた。また、試薬としてMCT- β -CD (モノクロロトリアジンル- β -シクロデキストリン)はWACKER SPECIALTIES社製CAVASOL[®] W7 MCTを、 α -, β -, γ -CDは塩水港精糖 (株) 製デキシーパール[®] α -100, β -100, γ -100 をそれぞれ用いた。他に固着用の架橋剤, 触媒お

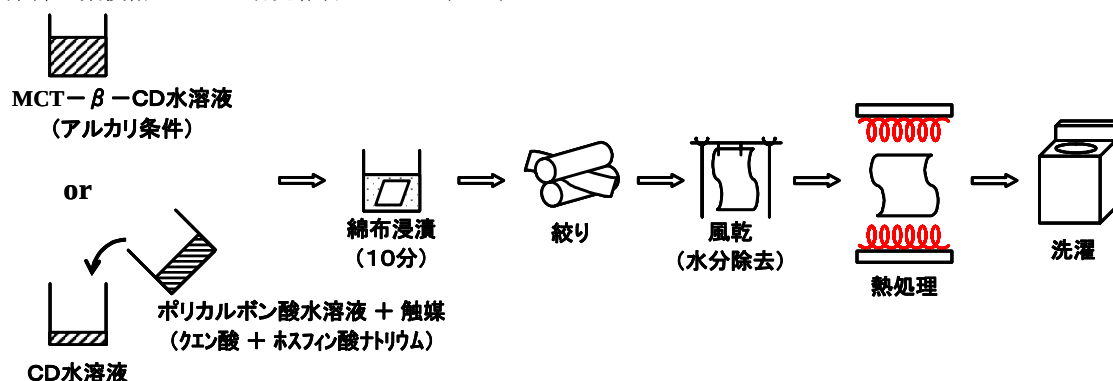


図1 シクロデキストリン固着加工の標準フロー

よびゲスト物質は市販試薬グレードのものを用いた。

CDを綿布に固着する場合の標準的な加工方法を図1に示す。CDと薬剤の水溶液に綿布を約10分浸漬した後、マンゲルを用い絞り率約100%で絞る。その後自然乾燥し熱処理でキュアリングする。これによりCDが綿布に固着するので、未固着のCD等を洗濯して落とす。

2.2 MCT-β-CDの綿布への固着条件の検討

β-CDにセルロースへの反応基を修飾したMCT-β-CDの綿布への固着条件として、アルカリ濃度、CD濃度、熱処理温度、熱処理時間について検討した。図2にアルカリ濃度による固着率の影響を示す。アルカリとして炭酸ナトリウムを使用した結果、炭酸ナトリウム濃度が4%のとき最も高い固着率が得られた。また、MCT-β-CDの濃度による影響については濃度が高くなるほど固着率は増すが、風合いが固くなる傾向がある。従って、MCT-β-CDの濃度については、固着率と風合いの二つの観点から10%が最適であると判断した。熱処理温度と熱処理時間については、約150℃で5分が最適と考えられる。

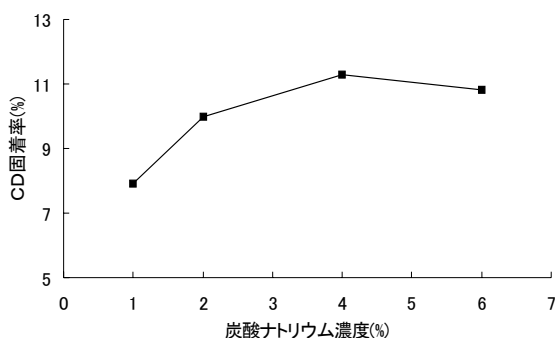


図2 炭酸ナトリウム濃度によるCD固着率への影響

2.3 α-CD, β-CD, γ-CDの綿布への直接固着法

我々は、ポリカルボン酸を架橋剤とし加えて触媒を使用することにより、α-, β-, γ-CDを綿布に直接固着する方法を見出した。今回の実験では、ポリカルボン酸としてクエン酸、触媒としてホスフィン酸ナトリウム（次亜リン酸ナトリウム）を使用した。図3にクエン酸を6%、触媒を使用しない場合と3%使用した場合のα-, β-, γ

-CD固着布とCD未固着布の重量変化率を示した。CD未固着布でも架橋剤であるクエン酸が綿と結合して重量が増加する。さらに、触媒を添加することでα, β, γ型によらず、重量変化率が大きく増大し、触媒添加効果がはっきり現れている。CDの種類によって水に対する溶解度が

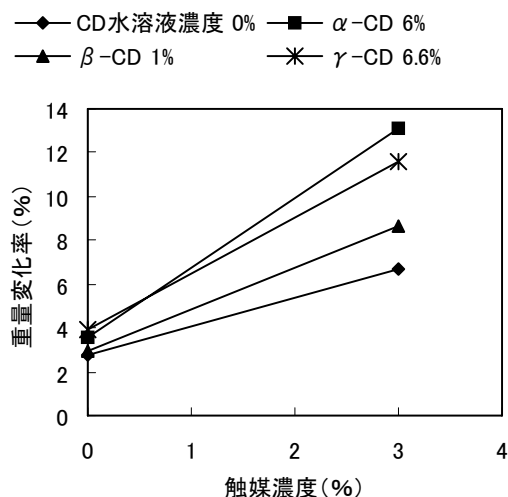


図3 触媒濃度による各種CD固着布の重量変化

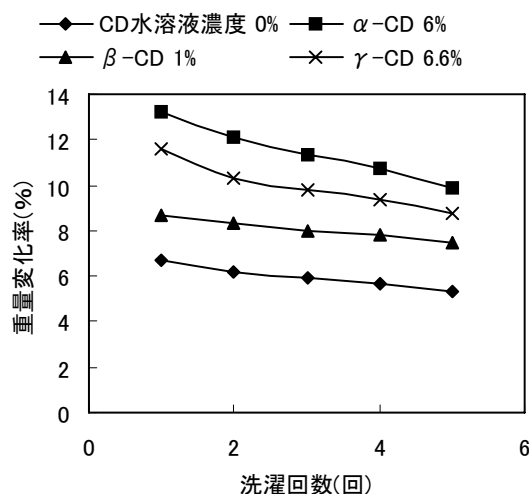


図4 洗濯回数による各種CD固着布の重量変化

異なるため、使用したCDの量が違い、その結果CDの固着率には差があるが、何れの場合もCD未固着布の重量変化率と比べてCDありの場合の変化率が増しているため綿布へ固着されていることが分かる。

直接固着法の一例として、 γ -CDを綿布へ固着する場合の固着条件について検討した。その結果より、 γ -CD濃度は約6%、触媒濃度は2~3%、クエン酸濃度は約6%、熱処理温度と時間は約160℃、5分が適当と考えられる。

2.4 α -CD、 β -CD、 γ -CD 固着加工綿布の耐洗濯性

図4に α -、 β -、 γ -CDを固着した綿布の耐洗濯性を示す。図のように洗濯回数が増えるに従い、重量変化率は徐々に減少する傾向にあるが、大きく減少することはない。従って、クエン酸と触媒を使用した α -、 β -、 γ -CDによる綿布の固着は耐洗濯性があると考えられる。

3. CDとゲスト物質の相性

3.1 低揮発性ゲスト物質の包接固着（前包接）法

前述の各CD水溶液調製時にゲスト物質も添加して、ホモジナイザーにより攪拌混合し、綿布へ包接固着する。

3.2 中・高揮発性ゲスト物質の包接固着（後包接）法

各CDを固着した綿布を、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、CD内に包接させる。

3.3 ゲスト物質の定量

生地試料を任意の溶媒に浸漬し、超音波抽出して得た液を γ -オリザノールについては紫外・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(GC)あるいはガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)により定量した。

3.4 各CDとゲスト物質との相性評価結果

各CDは各々空孔サイズが異なる。そこで、ゲスト物質毎に最適なCDを探索するため、ゲスト物質を包接固着し、

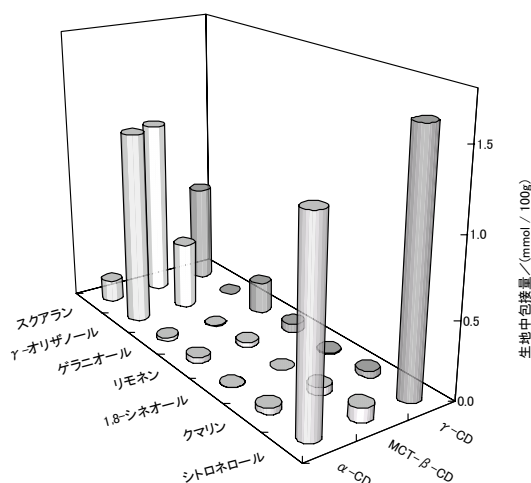


図5 各種CDに対するゲスト物質の残留（包接）量

洗剤による洗濯5回実施後の残留量を評価した。

ゲスト物質のうち、スクアラン、 γ -オリザノールは前包接法により、それ以外は後包接法により、綿布に包接固着させた。5回洗濯後の残留量（包接量）を図5に示す。各CD単体の固着量は概ね表1の通りである。

スクアラン、 γ -オリザノール、ゲラニオール、シトロネロールには、各々適するCDがあることが分かった。

表1 生地100gに対するCD単体の固着量（一例）

	CD 固着量 / (mmol/100g)
α -CD	6.3
MCT- β -CD	6.8
γ -CD	5.5

4. 各種CD固着布の消臭性能試験

4.1 試料

綿布に対して未包接の各種CDを以下の表2に示すA~Dの方法で固着したものを試料とする。

表2 試料と消臭試験条件

試料 No.	評価法	臭気成分	試料への消臭加工法
1	官能評価	イソ吉草酸, メチルメルカプタン	加工法A (α -CDを6%で固着)
2			〃 B (MCT- β -CDを10%で固着)
3			〃 C (MCT- β -CDを4%で固着)
4			〃 D (γ -CDを6.6%で固着)

4.2 消臭試験方法

消臭加工とは、「繊維が臭気成分と触れることにより、その不快臭を減少させる効果を示す加工」と定義されている。この不快臭には汗臭、加齢臭、排泄臭、タバコ臭、生ゴミ臭がある。製品の消臭性能を評価する方法として、(社)繊維評価技術協議会が認証する消臭加工マーク制度があり、指定試験機関において実施される官能と機器分析評価の両方で合格基準(表3)を満たせば消臭加工マークの使用が許可される。

表3 消臭加工マーク取得のための繊維製品の合格基準

評価法	合格基準
官能評価	基準臭気（臭気強度2.0相当）以下であること（6名中5名以上の判定）
機器評価	検知管およびガスクロマトグラフ法による臭気成分減少率が70%以上であること。

試料 No. 1～4 に対して、消臭性能試験法の官能評価を指定試験機関である(財)日本化学繊維検査協会において実施した。ただし、試験対象臭気成分は表 4 に示すとおりで、官能評価の判定は 6 名のパネラーによる 6 段階臭気強度表示法(表 5)による。

表 4 消臭加工マークの 5 つのカテゴリーと臭気成分

カテゴリー	臭気成分
汗臭	アンモニア、酢酸、イソ吉草酸
加齢臭	アンモニア、酢酸、イソ吉草酸、ノネナール
排泄臭	アンモニア、酢酸、メチルメルカプタン、硫化水素、インドール
タバコ臭	アンモニア、酢酸、アセトアルデヒド、ピリジン、硫化水素
生ゴミ臭	硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アンモニア

表 5 6 段階臭気強度表示法

段階	臭気強度
0	無臭
1	やっと感知できる臭い(検知閾値濃度)
2	何の臭いであるかわかる弱い臭い(認知閾値濃度)
3	楽に感知できる臭い
4	強い臭い
5	強烈な臭い

4.3 官能評価を中心とした消臭性能結果と考察

汗臭(足部)を代表する臭気成分であるイソ吉草酸に対する各種 CD 固着布(洗濯 5 回処理後)の消臭性能に関する官能評価結果(6 段階臭気強度表示法)を図 6 に示す。図に示すとおり、固着率 10%と固着率 4%の各 MCT- β -CD 固着綿布が、(社)繊維評価技術協議会の消臭加工マークが認定される基準臭気(臭気強度 2.0 相当)以下と判定された。次いで性能が良いのは、 α -CD 固着綿布

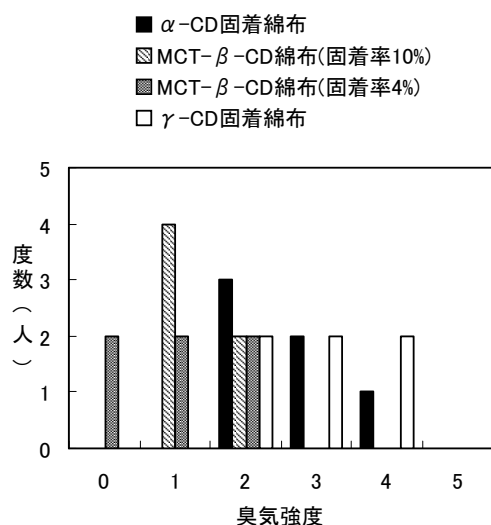


図 6 各種 CD 固着綿布に対するイソ吉草酸の臭気強度(雰囲気臭)

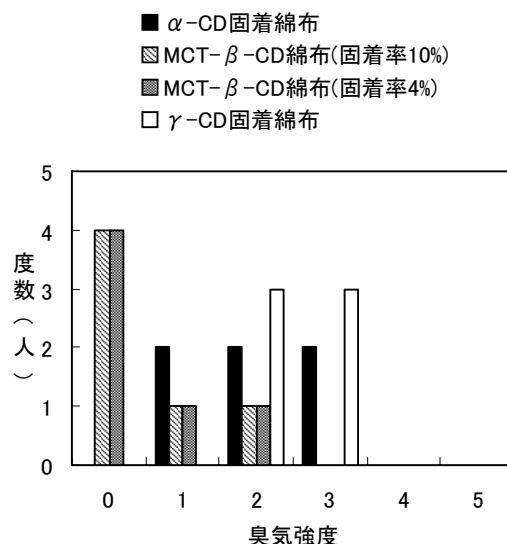


図 7 各種 CD 固着綿布に対するイソ吉草酸の臭気強度(着臭)

であり、基準臭気と判定したパネラーが全体の 50%、33% が楽に感知できる臭い(臭気強度 3 相当)、17% が強い臭い(臭気強度 4 相当)と判定した。これらの試料すなわち素材の綿布と固着された CD は、明らかに周囲の臭い(雰囲気臭)を消す効果を発揮していると考えられる。

同様に、試料に付いたイソ吉草酸の着臭の官能評価結果を図 7 に示す。図に示すとおり、固着率 10%と固着率 4%の各 MCT- β -CD 固着綿布は、消臭加工マーク認定の基準臭気(臭気強度 2.0 相当)以下と判定された。また、 α -CD 固着綿布も基準臭気以下と判定したパネラーが全体の 67%を占めた。これらの試料は、周囲のイソ吉草酸臭を吸着・消臭し、しかも自らに付いた臭い(着臭)も消す能力を有している。

つぎに機器評価として、当センターで実施した検知管による臭気成分の減少率の経時変化を図 8 に示す。イソ吉草酸のガスを入れたガスバック中の初期濃度を 6.0ppm

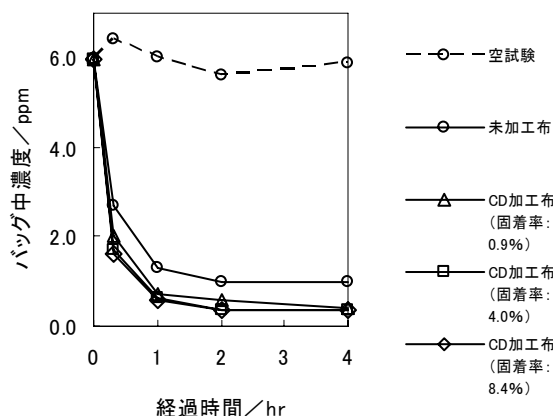


図 8 イソ吉草酸ガスに対する CD 固着布の消臭性能(未洗濯品)

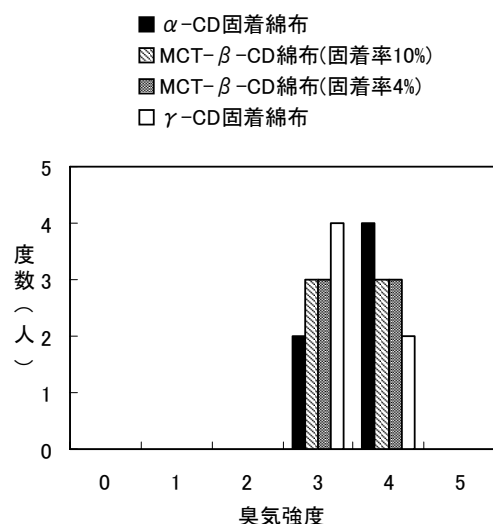


図9 CD固着綿布のメチルメルカプタンの臭気強度分布（雰囲気臭）

としたところ、最終的に未加工綿布で 1.0ppm，固着率 0.9%の MCT-β-CD を固着した綿布では、0.42ppm まで減少した。素材である綿布の消臭能力に加え、僅か 0.9%の濃度の MCT-β-CD を固着させることで、高い消臭能力を発揮することが分かった。

排泄，生ゴミ臭の代表的な臭気成分であるメチルメルカプタンの雰囲気臭に対して消臭能力を官能評価した結果を図9に示す。何れの試料も楽に感知できる臭い（臭

気強度3相当）か，強い臭い（臭気強度4相当）と判定されておりメチルメルカプタン臭を消臭する能力は低い。

5. 結 言

- 1) β-CDに綿等のセルロースへの反応基を導入したMCT-β-CDの使用および，α-，β-，γ-CDに適当な架橋剤を介することで綿繊維と直接結合させる方法を開発した。これにより，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となった。
- 2) CDには，空孔サイズの異なるα-，β-，γ-体があり，包接しようとするゲスト物質，例えばスクアラン，γ-オリザノール，ゲラニオール，シトロネロールには各々適するCDがあることが分かった。
- 3) 各種CD固着布の消臭能力は臭気成分に対する選択性がある。汗臭に対しては，MCT-β-CDとα-CD固着綿布が良好な消臭能力を発揮する。しかし，何れのCD固着綿布も排泄臭や生ゴミ臭の主成分に対しては，効果が薄い。

文 献

- 1) 織研新聞社：織研新聞（平成14年12月16日），4.
- 2) (社)化学繊維技術改善研究委員会：介護用高機能素材開発の技術開発動向調査報告（表5）。