

機能性を有する繊維の開発（第1報）

亀山遼一*、林浩司*、中島孝康*、立川英治*

Development of functional fibers (I)

KAMEYAMA Ryoichi*, HAYASHI Koji*, NAKASHIMA Takayasu* and TACHIKAWA Eiji*

精油を繊維に加工するため、 β -シクロデキストリン (β -CD) の精油包接物を試作した。試作物の精油放出挙動を調査したところ、加熱条件下、CD が分解される高温まで包接状態が保たれ精油の放出が抑制された。また、室温条件下で全く放出がないというわけではなく、精油成分が放出されることを確認できた。

1. はじめに

花や木などの植物から抽出される精油は、近年、アロマとして使用されることが増えている。また、香りによるリフレッシュ効果のほかにも、消臭、抗菌、防虫など暮らしに有益な効果で注目されている。そのような中、岐阜県生活技術研究所では木材から効率的に精油を回収する技術の開発に成功した^{1)~3)}。そこで、本研究では、開発技術で作られる精油を利用して、これを繊維に加工することで機能性繊維を開発することとした。機能性としては主に芳香性を持たせることを目指す。

精油は揮発性が高いため、そのまま繊維に付着させるだけでは香りなど機能の持続性に課題がある。また、繊維への加工は、架橋反応などで後加工する方法と、合繊繊維などでは紡糸時に繊維中に練り込む方法が考えられるが、いずれも加工中に高温状態になることが想定される。加工時に高温で精油が揮発して消失する可能性が高いため、簡単に揮発させない手法を検討する必要がある。そこで本研究ではシクロデキストリン（以下「CD」）の利用を検討することとした。CD は環状構造の分子で、内側の疎水性空孔に疎水性化合物を取り込む（包接する）ことが知られている。包接された加工物は徐々に放出（徐放）されることが期待できる。本年度はまず、CD の精油包接物を試作し、その精油放出挙動について調査した。加工時の高温状態を想定して加熱条件下、また、製品使用時を想定して室温条件下で実験を実施した。

2. 実験

2.1 CDの精油包接物の作製

蒸留水 600 ml に β -CD（関東化学(株)製）10.2 g を溶解させた後、精油（交告製材(株)提供）1.83 g を加え 1 晩攪拌した。その後、スプレードライヤー（BUCHI Mini Spray Dryer B-290 BUCHI 製）を用いて粉末試料を得た。得られた試料を以下 β -CD 包接物と記載する。

2.2 CD包接物の精油放出挙動評価

2.2.1 加熱時における精油放出挙動

加熱時における CD の精油包接・放出挙動を評価するため、精油、 β -CD、 β -CD 包接物について示差熱-熱重量同時測定/質量分析(TG-DTA/MS)により分析し、比較を行った。装置は示差熱-熱重量同時測定（ブルカー・エイエックス（株）製 TG-DTA2020SA）、四重極質量分析装置（ブルカー・エイエックス（株）製 MS9610）を用いた。試料量は精油 4.34 mg、 β -CD 1.36 mg、 β -CD 包接物 1.70 mg、分析条件は、ヘリウム雰囲気下で昇温速度 10 °C/min とした。

2.2.2 包接物からの室温放出成分分析

前述の TG-DTA/MS では、感度が低く少量成分は検出できない。室温時においては包接物からの精油放出は少量であることが想定されるので、成分収集時間を長くして感度の高いガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) により評価することとした。 β -CD 包接物 0.55 g を図1のようにガラス管の中央に置き、室温下 100 ml/min で窒素ガスを流し、 β -CD 包接物から放出される成分を加熱脱着チューブ（吸着剤：TenaxTA）に 5 時間吸着させ、GC/MS で分析した。また、比較として精油をメタノールで 100 倍に希釈して加熱脱着チューブにマイクロシリンジで 1 μ L 添加したものの分析を行った。GC/MS 分析条件は、岐阜県生活技術研究所の伊藤らが検討した方法¹⁾に従った。

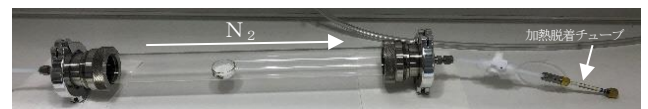


図1 試験装置

3. 結果及び考察

3.1 TG-DTA/MS

精油、 β -CD、 β -CD 包接物の TG-DTA/MS 結果を図2に示す。マスキロマトグラフについては、精油の主要成分であるピネン及びカジネンの分子イオンと同じ

* 繊維・紙業部

m/z 136、204のみを示す。このマスクロマトグラフは概ねそれぞれのガスの発生状況を表していると考えられる。

精油は約90℃で重量減少が始まり、約150℃まで重量減少が続いている。 m/z 136及び m/z 204はこの重量減少中に多く検出され、約90℃~150℃の温度範囲でピネン、カジネンをはじめとする精油成分が揮発しているものと推察される。

β -CDでは100℃付近にわずかな重量減少が確認されるが、これは β -CDに含まれる吸着水によるものと考えられる。300℃付近で重量の急激な減少があり、これは β -CDの分解によるものであると考えられる。また、 m/z 136及び m/z 204のピークは確認されなかった。

一方で、 β -CD包接物では β -CDと同様、300℃付近まで目立った重量減少はなく、300℃付近で急激な重量減少を確認した。また、 m/z 136及び m/z 204については、精油の分析時とは違って約300℃付近までピークがなく、約300℃付近まで昇温した時にはじめてピークを確認することができた。装置の感度が低いため、ピークが無い範囲でも少量のガスが発生している可能性はあるものの、精油成分のうち少なくともピネン、カジネンの大部分については、300℃付近まで β -CDの包接状態が維持されて揮発せず、300℃付近で β -CDの分解とともに揮発したものと推察される。

今後繊維への加工法を検討するにあたり、加熱時間等の要素もあるため一概には言えないものの、300℃弱程

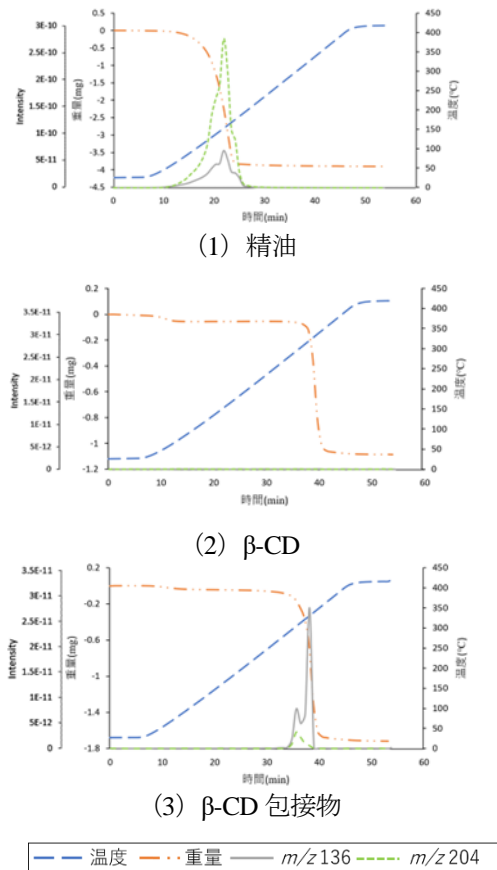


図2 TG-DTA/MS分析結果

度までは精油の揮発を抑制できる可能性が期待できる。

3.2 包接物からの室温放出成分分析

精油と β -CD包接物の室温放出物のGC/MS分析結果を図3、4に示す。ピネン、カジネンをはじめ、モノテルペン類とセスキテルペン類について双方で検出されるピークがあった。CDにより精油の放出が完全に抑制されてしまうと芳香性繊維としての利用は期待できないが、 β -CD包接物からも精油成分が放出されることが確認できた。また、精油成分のうち一部は包接物では消失しているなど成分の構成は違っている。精油成分のうち、そもそもCDに包接されずにCD包接物には含有されないものや、また逆に包接作用が強く室温では放出されないものがある可能性が考えられる。精油成分ごとにCDの包接作用が違って成分構成比に影響するものと考えられ、今後、加工の際に考慮する必要がある。

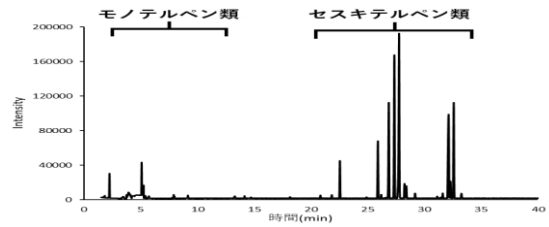


図3 精油 GC/MS 分析結果

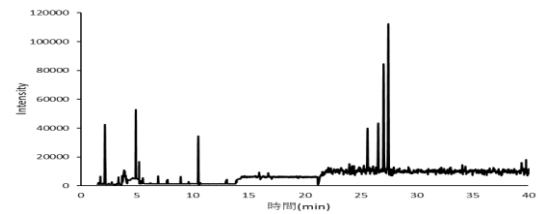


図4 β -CD包接物の室温放出物 GC/MS 分析結果

4. まとめ

精油を繊維に加工するため、 β -CDの精油包接物を作し、その特性を調査した。加熱時、 β -CD包接物は β -CDが分解される高温まで包接状態を保つことが示唆された。また、室温時、 β -CD包接物から精油成分が放出されることを確認できた。

【謝 辞】

本研究の遂行にあたり、精油をご提供いただきました交吉製材株式会社に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 伊藤ら,岐阜県生活技術研究所研究報告 No.18, pp5-9,2016
- 2) 伊藤ら,岐阜県生活技術研究所研究報告 No.20, pp5-8,2018
- 3) 伊藤ら,岐阜県生活技術研究所研究報告 No.22, pp1-3,2020