

機能性を有する繊維の開発 (第3報)

亀山遼一*、林浩司*、中島孝康*

Development of functional fibers (Ⅲ)

KAMEYAMA Ryoichi*, HAYASHI Koji* and NAKASHIMA Takayasu*

シクロデキストリン(以下「CD」)による物質の包接現象を活用して繊維を高機能化することを考え、繊維にCDを固定化する加工技術の検討を行った。フェノールフタレイン分子がCDに包接されると、フェノールフタレインが赤紫色から無色に変化することを利用して、生地固定化された γ -CDの量を推定した。その結果、多価カルボン酸であるクエン酸を用いることで、1%o.w.f程度の γ -CDが綿布に固定化できることが分かった。 γ -CDを固定化した綿布にはアンモニアに対する消臭性が認められた。靴下に対する γ -CD加工の結果から、素材やアイテムに適した加工条件を検討する必要があるが、布だけでなく製品にも加工できる可能性があることが分かった。

1 はじめに

近年、消臭性や抗菌性などの付加価値のある繊維製品の需要が増えており、機能性繊維が多く開発されている。機能性を付与する一つの方法として、精油の利用が考えられる。精油は、香り以外にも消臭や抗菌などの有益な機能を有する一方、揮発性が高いという特徴がある。そこで、揮発性を抑制し、機能の持続性を高める方法として、包接と徐放の性質があるCDを繊維に加工することを考えた。昨年度は、多価カルボン酸であるクエン酸を用いることで、綿布に γ -CDを固定化できること、固定化した γ -CDは洗濯処理後も生地に残っていること、 γ -CDを固定化した布に精油を包接させることで、精油の香りが持続する可能性があることを明らかにした¹⁾。

本年度は、①繊維に固定化した γ -CD量の測定、② γ -CD加工布による消臭性の評価、③ γ -CD加工による物性への影響について検討を行った。また、製品への γ -CD加工を試みた。

2 実験方法

2.1 加工方法

綿添付白布(JIS L0803:2011 カナキン 3号)に既報¹⁾と同様の方法で、 γ -CD(関東化学(株))の固定加工を行った。加工後、生地を手洗いして未反応の γ -CDとクエン酸を除去した。以降、 γ -CDを加工していない布を未加工布、 γ -CDを加工した布を γ -CD加工布と記載する。

2.2 γ -CD加工綿布のCD定量

フェノールフタレインはCDに包接されることで、赤紫色から無色になることが知られている²⁾。CD溶液の色の変化にともない吸光度が低下するため、既知濃度CD溶液の吸光度を複数測定することで検量線を作成することが可能である。下記の近似式(1)を用いて、作成

した検量線と未知濃度のCD溶液の吸光度からCDの量を求めることができる。

$$[CD][PP]/\Delta A = \{1/\epsilon L\}[CD] + \{1/K\epsilon L\} \quad \cdots (1)$$

[CD]:シクロデキストリン濃度

[PP]:フェノールフタレイン濃度

 ΔA :吸光度差、 ϵ :モル吸光係数、L:光路長、K:平衡定数

フェノールフタレイン(関東化学(株)製) 2.81×10^{-5} mol/L、炭酸ナトリウム(純正化学(株)製) 0.225 mol/L、炭酸水素ナトリウム(富士フィルム(株)製) 0.025 mol/Lで γ -CD溶液の濃度を変えた複数の水溶液の吸光度を測定して、検量線を作成した。この呈色反応はアルカリ性条件下でおこるため、溶液がアルカリ性であることを確認した。紫外可視近赤外分光光度計(日本分光(株)製 V-670)を使用し、石英セルを用いて554nmにおける吸光度を測定した。

シャーレに上記の濃度の水溶液(γ -CD水溶液は除く)と未加工布または γ -CD加工布をおよそ1.0g入れ、浸漬させて静置する。シャーレ内の溶液を石英セルに入れ、吸光度を測定し、検量線を用いて γ -CD濃度を算出した。水溶液の体積を乗じて γ -CD量とし、この値を加工布に固定化されている量とした。

2.3 消臭試験

未加工布と γ -CD加工布について、アンモニアとノネナールの消臭試験を行った。アンモニアは汗臭や加齢臭の臭気成分、ノネナールは加齢臭の臭気成分として知られている。消臭性は、SEK((一社)繊維評価技術協議会)マークの繊維製品認証基準で定める方法により評価した。

* 繊維・紙業部

2.4 引張強さ試験

γ -CD 加工による物性面への影響を調べるため、未加工布、 γ -CD 加工布の引張強さを評価した。JIS L1096:2010 A 法(カットストリップ法)を準用し、引張速度 100 mm/min、つかみ間隔 100 mm、試験片幅 25 mm で $n=3$ で試験した。

2.5 靴下への加工

ほぼ同じ織度の綿糸、マニラ麻を原料とした紙糸から作られた靴下に γ -CD 加工を行った。 γ -CD15 %水溶液、クエン酸 15 %水溶液に浸漬させ、パディングマングル試験機(内外特殊エンジ(株)製 P-A0)を使用して絞りが約 100 %になるように加工した。その後、ベーキング試験機((株)大栄科学精器製作所製 DX-1M)を使用して 105 °C で 10 分間乾燥し、160 °C で 10 分間キュアリングした。洗濯機((株)大栄科学精器製作所製 AWS-30)を使用して JIS L1930:2014 方法 No.C4M を準用し、洗い加工を 1 回行い、未反応の γ -CD とクエン酸を除去した。洗濯洗剤は未使用とし、負荷布I型を使用して洗い加工後は平干し乾燥を行った。恒温恒湿室(20 °C、65 %)で 1 日以上静置し、加工前後の重量を計測して脱落量を調査した。

3 結果と考察

3.1 γ -CD 固定量

既知濃度 CD 溶液の吸光度を複数測定して作成した検量線を図 1 に示す。グラフは直線になっており、検量線として妥当であることが確認できた。図 2 にフェノールフタレイン溶液に浸漬した未加工布と γ -CD 加工布を示す。未加工布は赤紫色を示したが、 γ -CD 加工布は赤紫色がかなり薄くなっており、フェノールフタレイン分子が生地に固定された γ -CD に包接されていることが分かる。溶液の吸光度および検量線から綿布に固定化した γ -CD 量を求めた。結果を表 1 に示す。 γ -CD 量は検量線から算出した値であり、綿布がフェノールフタレインを吸着し、吸光度が低下したため未加工布にも γ -CD があるように見えるが、CD 加工は行っていない。フェノールフタレインが綿布に吸着されていると考えられるため、吸光度の変化から綿布に吸着されたフェノールフタレインの濃度を算出し、吸光度差は未加工布を基準として、式(1)から CD の濃度を補正した値も併せて表 1 に記載した。この結果から、 γ -CD は γ -CD 加工布上に 1.2 %o.w.f 固定化されていることが分かった(o.w.f とは、加工前の生地に対する付着量 on the weight of fiber の略)。加工後の重量から溶液中の γ -CD がすべて固定化されたと想定すると、 γ -CD は 4.5 %o.w.f 固定化されるはずである。しかし、実際は想定よりも少ない重量であったことから手洗いによる脱落、包接に関与していない γ -CD も存在すると思われる。

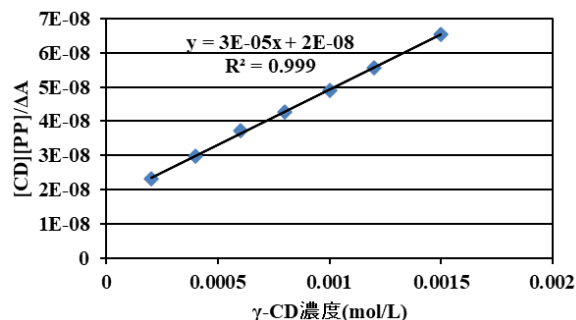


図 1 検量線結果

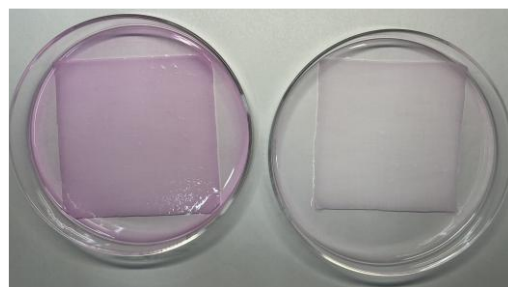


図 2 フェノールフタレイン試験
(左:未加工布、右: γ -CD 加工布)

表 1 吸光度および γ -CD 固定量算出結果

	未加工布	γ -CD加工布 (補正值)
吸光度(A)	0.83	0.31
吸光度差(ΔA)	0.062	0.58 (0.52)
CD濃度(mol/L)	4.1×10^{-5}	1.0×10^{-3} (0.93×10^{-3})
固定量(%o.w.f)	5.2×10^{-2}	1.3 (1.2)

3.2 機能性および物性試験

3.2.1 消臭試験

未加工布、 γ -CD 加工布の消臭試験の結果を表 2 に示す。未加工布におけるアンモニアの減少率は 29 %であったが、 γ -CD 加工布は 99 %以上と基準値以上であった。一般的に親水性であるアンモニアは CD に包接されにくいと考えられることから、消臭性はクエン酸によるものであると推察する。ノネナールに対しては未加工布、 γ -CD 加工布ともに SEK の基準を満たさなかった。ノネナール分子の大きさが γ -CD の包接分子サイズから外れていたことが考えられ、ノネナールの消臭性に関与しないことが確認された。

表 2 消臭試験結果

臭気成分	未加工布 減少率(%)	γ -CD加工布 減少率(%)	SEKマーク 基準値(%)
アンモニア	29	99以上	80以上
ノネナール	47	35	90以上

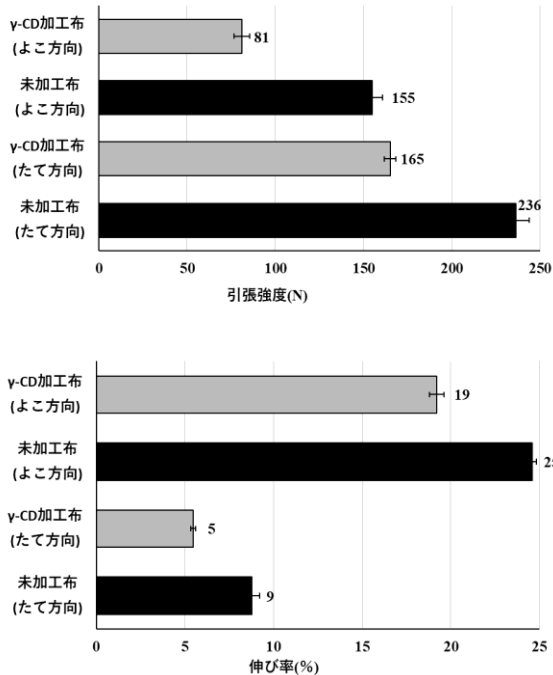


図3 未加工布と γ -CD加工布における引張強さ及び伸び率(上:引張強さ、下:伸び率)

3.2.2 引張強さ試験

引張強さと伸び率の結果を図3に示す。 γ -CD加工を行うことで引張強さ、伸び率ともに未加工布よりも低下した。架橋剤は、セルロース分子と結合し、セルロース分子の動きを拘束するため、力を繊維全体に分散することができず、繊維の一部だけで力を受け止めることになり、強度が低下するとされている³⁾。クエン酸により、綿布のセルロースと架橋が進行し、分子間の動きが拘束され、強度および伸び率が低下したと考えられる。

3.3 靴下への γ -CD加工

製品に対する γ -CD加工性を評価した。図4に γ -CD加工後の靴下を示す。つま先やかかとなど比較的厚みのある部分が薄く黄変した。厚みのある部分は、マングルで加工液を絞り切ることができず、他の部位よりも加工液が多く残ってしまったこと、靴下は添付白布よりも乾燥しにくく、キュアリングの時間を布よりも長くしたため、熱により黄変したと考えられる。

次に洗濯処理を行った。図5に加工前の重量を基準とした加工後および洗濯後の重量変化率を示す。綿糸靴下、紙糸靴下ともに γ -CD加工後の重量変化率にほとんど差はないが、洗濯を行うことで紙糸靴下の方が重量変化率は大きかった。紙糸は綿糸と比較して繊維間に空隙が少なく、糸の毛羽も少ない。そのため、洗濯により γ -CDの脱落が多かったと考えられる。製品に加工するには、素材やアイテムに適した加工条件を検討する必要がある。



図4 γ -CD加工後靴下(左:紙糸、右:綿糸)

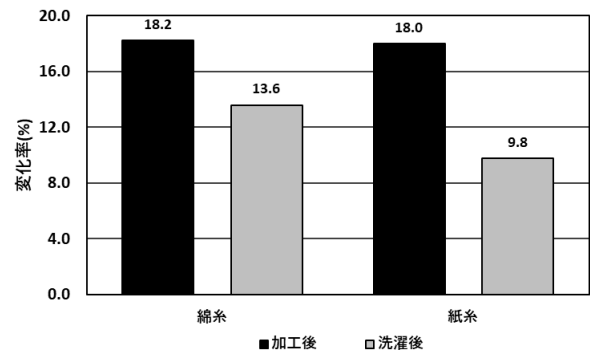


図5 加工後および洗濯後の重量変化率

4 まとめ

綿布への γ -CD固定量をフェノールフタレインを用いて調べた。その結果、綿布に1.2 %o.w.fの γ -CDが固定化されていることが分かった。また、クエン酸を用いて γ -CDを固定化することで汗臭等の臭気成分であるアンモニアに対して、未加工布より大幅に高い消臭性が認められた。靴下に γ -CD加工を行ったところ、素材やアイテムに適した加工条件を検討する必要があるものの製品にも加工できる可能性があることが分かった。

【参考文献】

- 1) 亀山ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.5, pp68-70, 2024
- 2) 高橋ら, 日本繊維製品消費科学会 Vol.64, No.10, pp623-632, 2023
- 3) 日比, 繊維学会 Vol.50, No.10, pp553-558, 1994