

シクロデキストリンを利用した機能性成分吸着繊維の開発

神谷淳* 木水貢*

機能性成分を取り込むシクロデキストリン誘導体を含有する繊維を試作し、その性能を評価した。シクロデキストリン誘導体としてトリアセチル-β-シクロデキストリンを、繊維原料としてポリプロピレンまたはナイロン6を用い、熔融紡糸によりシクロデキストリン誘導体含有繊維を得た。引き続き、機能性成分であるアスタキサンチンまたはヨウ素を含む加工液で処理した。繊維原料がポリプロピレンの場合は、シクロデキストリン誘導体濃度が増加するにしたがい、アスタキサンチンおよびヨウ素を効率良く吸着した。一方、繊維原料がナイロン6の場合は、アスタキサンチンをあまり吸着せず、シクロデキストリンの添加効果が見られなかった。
キーワード：シクロデキストリン，紡糸，アスタキサンチン，ヨウ素

Development of Functional Component Adsorption Fiber Using Cyclodextrin

Jun KAMITANI and Mitsugu KIMIZU

A fiber containing a cyclodextrin derivative incorporating a functional component was prototyped and its performance was evaluated. Triacetyl-β-cyclodextrin was used as the cyclodextrin derivative, polypropylene or nylon 6 was used as the fiber material, and cyclodextrin derivative-containing fibers were obtained by melt spinning. Then, it was processed using aqueous dispersion containing astaxanthin or iodine, which were functional ingredients. When the fiber material was polypropylene, both astaxanthin and iodine were adsorbed efficiently as the cyclodextrin derivative concentration increased. On the other hand, when the fiber material was nylon 6, astaxanthin was not adsorbed so much and the additive effect of cyclodextrin was not observed.

Keywords : cyclodextrin, melt spinning, astaxanthin, iodine

1. 緒 言

汎用糸を用いたいわゆる繊維定番品は安価な海外製品との差別化が難しいため、高付加価値品の開発に期待が集まっている。特に糸加工業、製織業、繊維加工業等を中心に、新規機能性繊維素材を用いた高付加価値品開発のニーズは非常に高い。我々は以前、さまざまな機能性成分を吸着する能力を持つシクロデキストリン(図1, 以下CD)に着目し^{1),2)}、これを繊維表面に樹脂または紫外線重合で固定化することで、機能性成分を吸着する繊維の開発を行った^{3),4)}。しかし、洗濯により機能性成分が脱落しやすいこと、風合いが硬くなること、熱や紫外線に弱い機能性成分は、加工できないといった問題点があった。そこで本研究では、繊維原料にあらかじめCDを混練、紡糸し、さらに後加工により繊維内部に機能性成分を取り込ませることで、上記問題の改善を検討した。

本研究における機能性成分としては、アスタキサンチン(図2, 以下Ax)とヨウ素を用いた。Axは、エビやカニ、鮭などに含まれる天然色素であり、非常に高い抗酸化性を持つ物質である。繊維製品に応用すれば、シワ、シミ、保湿性の向上といった肌質改善効果が期待される⁵⁾が、熱や紫外線などに弱く⁶⁾、繊維への後加工が困難である。一方でヨウ素は、うがい薬などに用いられる抗菌成分であるが、揮発性が高く、繊維への加工方法が限定される。本研究では、CD含有繊維への機能性成分の吸着性能、および耐久性に及ぼす影響を検討した。

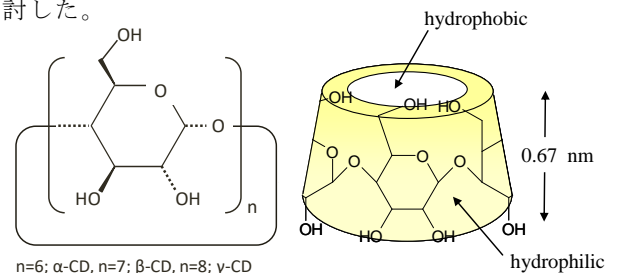


図1 CDの分子構造(左)とα-CDの模式図(右)

*繊維生活部

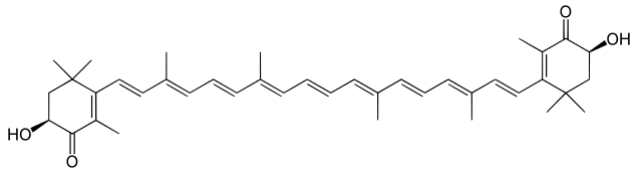


図2 アスタキサンチン(Ax)の分子構造

2. 実 験

2. 1 シクロデキストリン含有繊維の試作

CDは微生物などが生産する天然物であり、主に α 、 β 、 γ -CDの3種類が知られている。しかし、これら天然型のCDはいずれも熱分解し、さらに水溶性であることから、繊維に混練するCDとして不適である。そこで、熱で溶融し、水溶性をほとんど示さないトリアセチル- β -シクロデキストリン((株)シクロケム製、以下TA-CD)を本研究に用いることとした(表1)。これは β -CDの分子内水酸基をすべてアセチル基に化学変性した誘導体であり、高密度ポリエチレンフィルムに配合することにより、エチレンオリゴマーの溶出抑制効果が確認されている物質である²⁾。

表1 各種CDの物性

CDの種類	融点 [°C]	水溶性 [g/水100mL]
α -CD	278 (分解)	14.5
β -CD	260 (分解)	1.85
γ -CD	267 (分解)	23.2
TA-CD	204 - 206	≒0

繊維原料の樹脂は、融点が比較的低温で溶融紡糸がしやすいポリプロピレン(日本ポリプロ(株)製、ノバテックSA08、以下PP)とナイロン6(東レ(株)製、アミランCM1017、以下PA6)を用いた。

紡糸に用いるマスターバッチ(TA-CD含有率10wt%)は、樹脂とTA-CDをドライブレンドし、樹脂溶融混練装置((株)東洋精機製作所製、50C150型)を用いて作成した。

さらにマルチフィラメント製造装置((株)ムサシノキカイ製)を用い、TA-CDを最大10wt%含有するPP繊維を紡糸した。その際の紡糸条件を表2に示す。PPの融点は160°C程度であるので、200°C以下でも紡糸可能であるが、TA-CDをより樹脂内に分散させるため、シリンダー温度は、樹脂供給口直下の190°Cから徐々に昇温

し、樹脂出口付近ではTA-CDの融点以上である220°Cとなるように設定した。また、同様にPA6でもTA-CD含有10wt%マスターバッチを作成した後、溶融紡糸でTA-CDを最大5wt%含有する繊維を試作した。紡糸した糸は筒編み機(ローソン・ヘンフィル社製、FAK3 1/2"型)を用いて製編し、次項の機能性成分加工に供した。

表2 CD含有繊維の紡糸条件

原料樹脂	設定温度 [°C]			延伸倍率 [倍]
	シリンダー	ヘッド	ノズル	
PP	190 - 220	210	195	2.5
PA6	190 - 230	240	235	3.0

2. 2 機能性成分加工

Axは5wt%オイル(富士化学工業(株)製、アスタリール®オイル50F)を用いた。また、ヨウ素加工には、ヨウ素をI₂分子として20wt%含有し、かつ水溶性である β -CDヨウ素包接体((株)シクロケム製、CDI20)を用いた。各々の加工方法例を次に示す。

Axの場合はTA-CD含有繊維(2g)に、Ax含有オイル(1g)を分散させた200mLの水/エタノール/パークロロエチレン=90/8/2の混合溶媒を加え、染色試験機(辻井染機工業(株)製、MCD-306EP)で50°C×1時間処理後、乾熱処理(130°C×10分)を行った。この加工生地へのAxの吸着量は、高速分光光度計(マクベス社製、MS-2020P型)を用い、Axの λ_{max} =480nmにおける染色濃度K/Sで比較、検討した。ヨウ素の場合は、生地2gを β -CDヨウ素包接体0.2gを溶解した水(200mL)に入れ、染色試験機で50°C×1時間処理後、自然乾燥した。Axと同様、高速分光光度計を用い、 λ_{max} =380nmにおける染色濃度を測定した。

2. 3 耐久性評価

Ax加工したTA-CD含有PP繊維の耐久性を以下の方法で評価した。耐洗濯性試験は、JIS L0844 A-2号にしたがい、洗濯堅ろう度試験機(スガ試験機(株)製、LM-8DS型)を用い、石けん5g/L、50°C×30分で処理した。耐熱性試験は、JIS L0879 A法にしたがい、アイロンテスター((株)大栄科学精機製作所製、TA-1型)を用い、120°C×30秒で処理した。耐光性試験は、JIS L0842にしたがい、カーボンフェードメータ(スガ試験機(株)製、U-48型)を用い、ブラックパネル温度63°C、相対湿度50%RHで照射時間5時間処理した。

耐洗濯性試験，耐熱性試験は，前項同様に高速分光光度計を用いて染色濃度を測定し，耐久性試験前を100%とした時の，染色濃度の残存率を評価した。耐光性試験は，堅ろう度評価を行った。

3. 結果と考察

3. 1 紡糸性の評価

TA-CD含有繊維の繊度を表3に示す。単糸繊度が細すぎると紡糸が困難になるため，紡糸ノズルはホール数24孔を用い，フィラメント数は24本とした。

表3 CD含有繊維の繊維物性

原料樹脂	CD含有率 [wt%]	繊度 [dtex]	フィラメント数 [本]
PP	0	171	24
	1	174	
	2	174	
	5	172	
	10	175	
PA6	0	325	24
	2	347	
	5	354	

PPは[TA-CD] = 10wt%まで安定的に紡糸できた。TA-CD含有率が高くなるにしたがい糸の色は透明性が低くなり，いわゆるフルダル糸の色調に変化した。また，TA-CDを添加しても，樹脂加工のような風合いの悪化は特になかった。一方で，PA6は紡糸時に糸切れが多く，最大でも[TA-CD] = 5wt%までしか繊維化できなかった。これはTA-CDの疎水性が高いため，PA6内での分散性が悪かったことが一因と考えられる。

3. 2 CD含有量と機能性成分吸着量の関係

TA-CD含有繊維で製編した生地をAxまたはヨウ素で後加工し，TA-CDの添加効果を検討した。

Axを分散させた染色液で生地を処理すると，繊維にAxが付着するが，摩擦堅ろう度が非常に悪い。また，アセトンなどの有機溶媒で洗浄すると，Axが溶媒に溶解し，生地が脱色されてしまうことから，Axは繊維表面に付着しているだけであることが示された。そこで，さらに生地を130℃×10分で熱処理したところ，Axがアセトンなどでは容易に除去されなくなった。これはAxが繊維内部へ拡散したことを示唆している。

図3に，PP繊維のTA-CD含有率とAxによる染色濃度の関係を示す。Axを含有しないPPもある程度Axを吸着しているものの，TA-CD含有率が増加するにしたがい，染色濃度はさらに増加した。一方で，TA-CD含有PA6繊維のAx吸着量は，PPと比較すると1/10程度と大幅に低下し，TA-CDの添加効果もほとんど見られなかった(図3)。これはAxの疎水性が高く，親水性であるPA6の内部にまで拡散が困難だったためと考えられる。

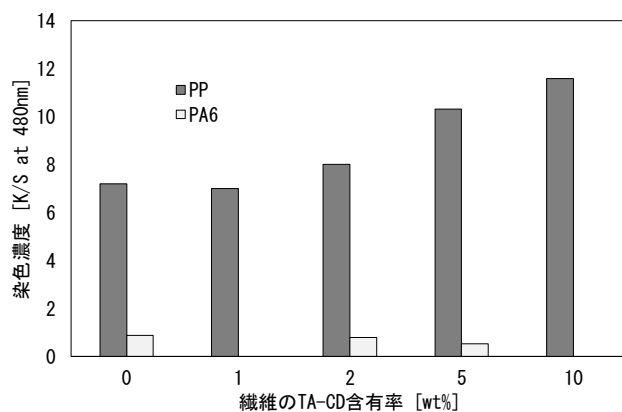


図3 繊維のTA-CD含有率とAxによる染色濃度

また，Axを効率良く吸着したTA-CD含有PP繊維に関して，ヨウ素で加工し，その染色濃度を測定した結果を図4に示す。Axと同様に，TA-CD含有量が多いほどヨウ素を多く吸着できた。

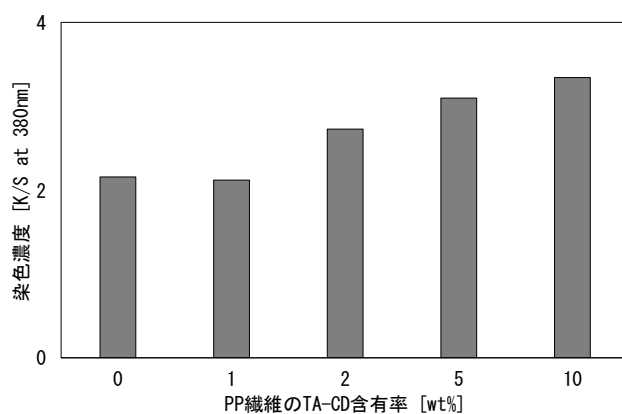


図4 PP繊維のTA-CD含有率とヨウ素による染色濃度

また，Axとヨウ素，どちらの場合も数%のTA-CD添加で，繊維への吸着量が顕著に増加していることから，繊維内部のTA-CDがAxまたはヨウ素との親和性がPPより高いことを示唆している。

ここで，TA-CD含有PP繊維のAx吸着に関し，Axは

TA-CDまたはPPのどちらかに吸着されている単純な系とし、さらに染色濃度K/Sは測定濃度の範囲内で繊維に吸着されているAx量に比例すると仮定すると、次の式(1)が成り立つ。

$$[K/S] = Ad_{AP} \times C_{AP} + Ad_{AC} \times C_{AC} \quad (1)$$

Ad_{AP}とAd_{AC}はそれぞれPPのAx吸着量、TA-CDのAx吸着量を示し、C_{AP}とC_{AC}は比例係数とする。図3の値を用い、C_{AP} = C_{AC}とした際の吸着量比を算出したところ、PP:TA-CD = 7:58となり、TA-CDはPPに対して8倍以上のAx吸着能力があることが示唆された。図5に、計算により求めたPPとTA-CD、それぞれのAx吸着割合を示す。TA-CD含有率10%では、ほぼ半分のAxがTA-CDに吸着されたと考えられる。

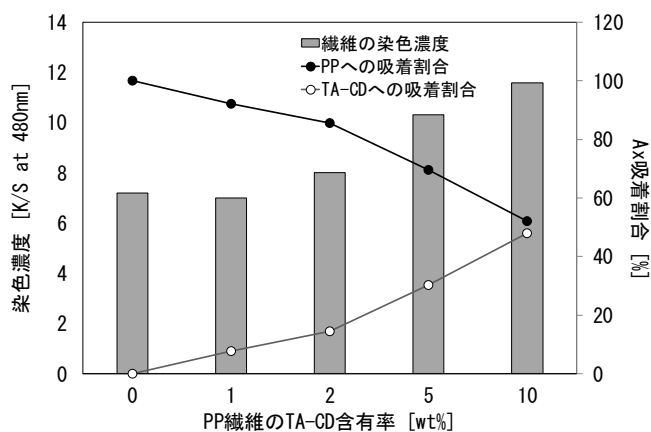


図5 TA-CD含有PP繊維のAx吸着割合

さらにAxと同様、式(1)と図4の値から、PPとTA-CDのヨウ素の吸着量比を算出したところ、PP:TA-CD = 2.2:20となり、TA-CDはPPに対して9倍以上のヨウ素吸着能力を示すことが推測された。

3. 3 CD含有繊維の機能性成分耐久性

Ax処理したPP繊維に関して、各種耐久性を評価した。TA-CD含有率0%と10%の繊維を比較すると、耐洗濯性は、Ax残存率が88%から97%に、耐熱性は92%から98%にそれぞれわずかに向上した。

一方で、耐光性はTA-CDの添加効果は見られず、堅ろう度はいずれも3級未満であり、衣料用途としては課題が残った。

4. 結 言

- (1)混練と熔融紡糸により、シクロデキストリン誘導体を含有するポリプロピレンおよびナイロン6繊維を試作した。
- (2)上記ポリプロピレン繊維は、機能性成分であるアスタキサンチンとヨウ素を吸着し、シクロデキストリン誘導体含有率の増加とともに、その吸着量は増加した。
- (3)上記アスタキサンチンを吸着させたポリプロピレン繊維は、シクロデキストリン誘導体の添加により、耐洗濯性、耐熱性の向上が見られた。一方で、耐光性の向上は見られなかった。
- (4)シクロデキストリン誘導体含有ナイロン6繊維は、アスタキサンチンをほとんど吸着しなかった。

今後は、繊維原料との相溶性などを考慮したシクロデキストリン誘導体の選定による他の繊維への適用や、紫外線吸収剤の併用などによる耐光性の向上など、実用化に向けたさらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) 原田一明. シクロデキストリン超分子の構造化学. (株)アイピーシー, 2000, 201 p.
- 2) 寺尾啓二, 小宮山真. シクロデキストリンの応用技術. (株)シーエムシー出版, 2008, 329 p.
- 3) 廣垣和正, 神谷淳, 木水貢, 山本孝, 田口栄子, 金法順正, 北伸也, 吉本克彦, 四日洋和, 寺尾啓二, 久田研次, 堀照夫. ポリエステル繊維表面へのシクロデキストリンの固定2 -水系イソシアネートを用いた包接体の固定による機能化-. 繊維学会誌. 2010, vol. 66, no. 6, p. 141-146.
- 4) 神谷淳, 奥村航, 廣垣和正. 紫外線利用による合成高分子の高機能化技術の開発 -吸着機能を持つ繊維製品の開発に向けて-. 石川県工業試験場研究報告. 2010, no. 59, p. 31-34.
- 5) 石川県, (株)繊維リソースいしかわ, 国立大学法人福井大学. キサントフィル類の繊維への固定化方法及びその繊維製品. 特許第5987140号. 2017-02-02.
- 6) 佐藤慶太, 石田善行, 生田直子, 上梶友記子, 中田大介, 寺尾啓二. シクロデキストリンによる不安定な機能性食品素材の包接安定化. オレオサイエンス. 2013, vol. 13, no. 3, p. 123-130.