ポリエステル繊維表面へのシクロデキストリンの固定 1 — 溶剤系イソシアネートによる固定・包接能の付与 —

石川県工業試験場 廣垣和正*・神谷 淳・木水 貢・山本 孝
小松精練株式会社 研究開発センター 田口栄子・金法順正
福井大学大学院工学研究科 ファイバーアミニティ工学専攻 久田研次・堀 照夫

Fixation of Cyclodextrin onto a Polyester Fiber 1 ; Creation of Inclusion Nature to a Fiber by Fixation with Solvent Based Isocyanate

*Kazumasa Hirogaki^{*1}, Jun Kamitani^{*1}, Mitsugu Kimizu^{*1}, Takashi Yamamoto^{*1},
Eiko Taguchi^{*2}, Junsho Kanenori^{*2}, Kenji Hisada^{*3}, and Teruo Hori^{*3}*

^{*1} Industrial Research Institute of Ishikawa, 2-1, Kuratsuki, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-8203, Japan

^{*2} Komatsu Seiren Co., Ltd., Nu 167, Hama-machi, Nomi-shi, Ishikawa 929-0124, Japan

^{*3} Fiber Amenity Engineering Course, Graduate School of Engineering, University of Fukui,
3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507, Japan

Abstract : Cyclodextrin (CD) was fixed onto a fabric using isocyanate as a cross-linker and their durability was discussed. The CD-polymer was insoluble on water, and reaction of CD with isocyanate was characterized with infrared spectroscopy. The poly(ethylene terephthalate) fabric was dipped into a solution of β -CD and isocyanate, and the fabric was annealed to fix CD. Weight decrease and CD content on the fabric was followed to evaluate the wash durability of the fabric. When CD was fixed with triisocyanate showed higher durability compared with the one fixed with diisocyanate. For the fabric with the highest durability, 60% of CD remained on the fabric even after 50 times washing. Absorption capacity of the CD on the fabric was evaluated to be 80% from the adsorption of phenolphthalein on a fabric

(Received 29 October, 2009 ; Accepted 18 November, 2009)

1. 緒 言

シクロデキストリン(CD)は、グルコースが環状に α -1, 4 結合したオリゴ糖である。一般に 6 つのグルコースが結合した α -CD, 7 つが結合した β -CD, 8 つが結合した γ -CD がよく知られている[1]。CD は、環状構造の内側に疎水性の空孔を持ち、この空孔へ疎水性の化合物もしくはその化合物の一部分を取り込み包接することができる。CD の空孔は、結合するグルコースの数により大きさが異なるため、空孔の大きさに合う化合物のみを認識して包接し包接体と呼ばれる複合体を形成する[2]。この包接により CD は揮発性の化合物をもその内部に取り込み保持できる。CD に包接された化合物は、外部環境から保護されるため、例えば熱や紫外線などに対し安定性が高められ[3]、水分の存在下でゆっくりと放出される[4]。

機能性化合物には、安定性が低いまたは揮発性が高いため、優れた機能を有していても工業的な利用が制限さ

れるものがある。このような化合物も CD に包接させることで安定に保持されるため、その機能を長期間に渡り発揮できる。そこで、従来、安定性や揮発性の問題から使用できなかった機能性化合物を CD と包接体にして繊維製品や樹脂製品へ固定すれば、従来にない新規な機能を持つ材料の創出が期待できる。実際にビタミン類(抗酸化性)やスクアラン(肌保湿性)など不安定な化合物の機能を布に付与する目的で、グラフト重合やポリカルボン酸を用いて布に CD を固定する研究が報告されている[5-7]。しかしながら、これらの研究には、CD を繊維に固定する方法が煩雑であったり、布に固定した CD の耐久性が低いなど問題点があるため、CD をより簡便な方法で強固に布へ固定する技術の開発が望まれている。

我々は、イソシアネートにより繊維表面に CD を簡便かつ強固に固定する方法を検討した。イソシアネートは、布の樹脂加工に広く用いられている化合物である。布へイソシアネートと CD を含む処理液を浸させた後に加熱することで CD の水酸基とイソシアネート基が反応しウレタン結合を生成する。その結果、繊維表面には CD とイソシアネートが化学結合した固定皮膜が形成される。

* 現在の所属は、福井大学大学院工学研究科ファイバーアミニティ工学専攻。

本研究では、数種類のイソシアネートを用いてポリエステル布にCDを固定し、その洗濯耐久性や吸着性能を検討した。

2. 実験

2.1 試料と試薬

イソシアネートによりCDを固定する布には、目付け108 g/m²、たて糸密度51本/cm、よこ糸密度35本/cmのPETスパン平織物を用いた。CDは株式会社シクロケム製の β -CDを105℃で水分を除去した後に用いた。イソシアネートとして、ジイソシアネートとトリイソシアネートを用いた。前者には、デグサ株式会社製の isophorone diisocyanate (IPDI)、三井化学ポリウレタン株式会社製の m-xylylene diisocyanate (XDI) および norbornane diisocyanate (NBDI)、住化バイエルウレタン株式会社製の 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (DesW) を用いた。後者には、住化バイエルウレタン株式会社製 toluene-2,4-diisocyanate のアダクト体 (3TDI) 75%の酢酸エチル溶液および、BASF 株式会社製 1,6-hexamethylene diisocyanate のビウレット体 (3HDI) を用いた。各イソシアネートの構造を Fig. 1 にまとめる。また、その他の実験に使用した溶媒などは、特級のを特に精製せずそのまま用いた。

Fig. 1 Structural diagrams of isocyanate compounds; isophorone diisocyanate (IPDI), m-xylylene diisocyanate (XDI), 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (DesW), norbornane diisocyanate (NBDI), adduct derivative of toluene-2,4-diisocyanate (3TDI), biuret derivative of 1,6-hexamethylene diisocyanate (3HDI).

2.2 CD の布への固定

β -CD の DMF 溶液 (10 wt%) 50 g にイソシアネートを加えて繊維布帛 (ふはく) 処理剤を調製した。約 20 cm 角の PET 布を処理液に浸した後マングルで絞り、布の処理液のピックアップ率を約 110% に調製した。処理液を含浸させた布は、65℃で2時間乾燥させた。その後、150℃で20分間熱処理し、イソシアネートと β -CDを反応させ布に固定した。布処理液の配合比率を Table 1 にまとめる。

Table 1 Recipes of treatment solution for a fabric.

entry	cyclodextrin (wt%)	isocyanate (wt%)	molar ratio of cyclodextrin to isocyanate
1	β -CD (5)	XDI (3.6)	0.23
2	β -CD (5)	NBDI (3.9)	0.23
3	β -CD (5)	DesW (5.0)	0.23
4	β -CD (5)	IPDI (4.2)	0.23
5	β -CD (5)	3TDI (13.1)	0.22
6	β -CD (5)	3HDI (9.6)	0.22

2.3 洗濯耐久性の評価

2.3.1 CD 加工布の洗濯

洗濯耐久性を評価するにあたり、あらかじめ固定が不十分なCD等を取り除くためCD加工布を水洗した後、洗剤を用いて洗濯試験を行った。水洗は、水による2分間のすすぎ洗いとした。また、洗濯は、日本工業規格(JIS)により定められた方法[8]に従い、40℃の温水で家庭用洗剤を用いて5分間洗濯した後、水で2分間のすすぎ洗いを2回行うこととした。家庭用洗剤には、株式会社花王製のアタックを使用した。

2.3.2 CD 加工布の構造評価

CD加工布の表面および、断面の形態を走査型電子顕微鏡で観察した。観察は、試料にAu-Pdを蒸着した後、HITACHI製のS-3000Nにより行った。また、CDとイソシアネートの反応を調べるために、イソシアネートにCDを加えて反応させた試料に対して赤外分光(IR)測定を行った。測定には株式会社堀場製作所製のFT-730を用い、測定範囲4000~400 cm⁻¹でKBr法により測定した。

2.3.3 CD 加工布のCDの定量

CD加工布のCDの定量は、フェノール硫酸法[9-10]により行った。フェノール硫酸法は、中性糖の比色定量法である。糖を強酸下で加熱するとフルフラールおよびその誘導体が生成する。これにフェノールを反応させると特有の色素が形成され、これを比色定量する。数mgの β -CDを固定した布を測り取り、1mlの蒸留水、1mlの5w/v%フェノール水溶液を加えた。これに5mlの濃硫酸を加え、10秒間激しく攪拌した。室温で10分間静置した後10秒間攪拌し、さらに10分間静置した。発色した試料液から、デカンテーションにより上澄み液を採取し、487nmにおける吸光度を測定した。 β -CDの量は、予め作

Fig. 2 IR spectra for a) β -CD, b) 3HDI, and c) the reaction mixture of β -CD and 3HDI at 150 °C for 20 minutes. The reaction mixture containing 5 wt% of β -CD and 9.6 wt% of 3HDI was dried at 65 °C for 2 hours.

成した検量線より求めた。吸光度の測定には、株式会社日立製作所製の U-3310 Spectrometer を用いた。

2.4 CD 加工布の吸着性能の評価

CD 加工布の吸着性能は、色素の吸着から評価した。色素には、フェノールフタレイン (PP) を用いた。PP は、溶液中、塩基性下で赤紫色に発色するが、CD に包接されると発色しなくなる [11-12]。そのため、CD 加工布に PP 溶液を加えると、塩基性下でも布中の CD に包接された PP が発色しないため、同濃度の PP 溶液と比べて吸光度が低下する。この吸光度の低下の大きさから、CD 加工布の吸着性能を評価した。実験は、250 mg の布に PP エタノール溶液を加えて布に含まれる CD へ PP を吸着させた。その後、炭酸ナトリウム水溶液を加えて塩基性に調製し PP を発色させた。試料液の濃度は、PP が 2.77×10^{-5} M、炭酸ナトリウムが 0.250 M であり、pH は、 11.5 ± 0.3 であっ

Fig. 3 SEM micrographs of a) the PET textile surface and b) the PET textile cross-section fixed β -CD with polyisocyanate at 150 °C for 20 minutes. The textile was dipped in the mixture solution containing 5 wt% of β -CD and 5 wt% of DesW and was dried at 65 °C for 2 hours.

た。試料液からデカンテーションにより上澄み液を採取し 554 nm における吸光度を測定した。吸光度の測定には、株式会社日立製作所製の U-3310 Spectrometer を用いた。

3. 結果と考察

3.1 CD とイソシアネートの反応

イソシアネートに 3HDI を用いて CD を布に固定する際と同様の処理液を調製した。これを 65 °C で 2 時間乾燥させた後、150 °C で 20 分間熱処理すると固体の反応物が得られた。反応物は、乳鉢で粉碎した後、未反応の β -CD およびイソシアネート等を取り除くために水およびアセトンで洗浄した。反応物の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2 には、比較のために CD および、3HDI のスペクトルも示した。原料の 3HDI に見られた 2260 cm^{-1} のイソシアネート基由来のピークは消失し、新たに主に CD の水酸基とイソシアネート基が反応して生成したと考えられるウレタン基由来の 1700 cm^{-1} 付近のピークがブロード化した。このことから、CD とイソシアネートの混合溶液を熱処理することにより、CD の水酸基とイソシアネート基が反応してウレタン結合を形成し、水やアセトンに不溶性の CD ポリマーが得られることが分かった。

Fig. 4 Increase rate of weight for the β -CD fixed PET textiles. The PET textile was dipped in the mixture solution containing 5 wt% of β -CD and 3.6 wt% of XDI, 3.9 wt% of NBDI, 5.0 wt% of DesW, 4.2 wt% of IPDI, 13.1 wt% of 3TDI, or 9.6 wt% of 3HDI at 65 °C for 2 hours. The treated textile was annealed at 150 °C for 20 minutes.

3.2 CD の布への固定

布に CD と DesW の混合溶液を含浸し熱処理することにより CD 加工布を作製した。この布の表面および断面の SEM 像を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、CD 含有皮膜は、布の表面像から布表面に形成されており、断面像から布を構成する繊維毎にその表面を被覆していることが分かった。

3.3 CD 加工布の洗濯耐久性

イソシアネートを用いて CD で加工した布の水洗前後の重量変化を Fig. 4 に示す。重量変化は、CD の固定による重量増加率の変化で表した。固定にジイソシアネートを用いた布では、水洗により重量増加率の 40-70% が減少した。一方で、トリイソシアネートを用いた布では、水洗しても 90% 以上が残存した。水洗に伴う重量の減少は、主に未反応の CD および重合度の低い水溶性反応物の脱落に由来し、トリイソシアネートのほうが、ジイソシアネートと比べて反応点が多く反応性が高いため、布に CD を固定する際に CD との結合やイソシアネート同士の重

Fig. 5 Residual ratio of weight of the β -CD-fixed PET textiles after detergent washing. The textile was dipped in the mixture solution containing 5 wt% of β -CD and 3.6 wt% of XDI, 3.9 wt% of NBDI, 5.0 wt% of DesW, 4.2 wt% of IPDI, 13.1 wt% of 3TDI, or 9.6 wt% of 3HDI at 65 °C for 2 hours. The treated textile was annealed at 150 °C for 20 minutes.

合がより進んだと考えられる。

イソシアネートにより CD を固定した布の洗濯に伴う重量変化を Fig. 5 に示す。重量変化は、CD の固定による重量増加分の残存率とし水洗後を 100% とした。Fig. 5 より、トリイソシアネートを用いた布は、ジイソシアネートを用いたものより洗濯に伴う重量減少が小さかった。ジイソシアネートおよびトリイソシアネート、それぞれの中で洗濯による重量減少が小さかった DesW と 3HDI を用いた布に対し CD の洗濯耐久性を Fig. 6 に示す。布の CD 含有量は、DesW を用いた場合、水洗により加工後の 40% まで減少し、洗濯回数が増えるに伴いさらに 20% まで減少した。一方で、3HDI を用いた布は、水洗により 60% まで減少した後、洗濯回数が増えても変化がなかった。洗濯に伴う重量および、CD 含有量の減少は、繊維表面に形成された CD 含有皮膜の脱落に由来する。トリイソシアネートはジイソシアネートと比べて分子内の反応基が

Fig. 6 Washing durability of β -CD-fixed PET textiles : a) content of β -CD and b) residual ratio of β -CD on the PET textiles. The PET textile was dipped in the mixture solution containing 5 wt% of β -CD and 5.0 wt% of DesW or 9.6 wt% of 3HDI at 65 °C for 2 hours, and then was annealed at 150 °C for 20 minutes.

Fig. 7 Washing durability of β -CD-fixed PET textiles with 3HDI. The PET textile dipped in the mixture solution containing 0, 4, 8, or 16 wt% of β -CD and 9.6 wt% of 3HDI at 65 °C for 2 hours, and then annealed at 150 °C for 20 minutes.

多く架橋点が多いため物理的に耐久性が優れた皮膜を形成したと考えられる。

洗濯耐久性に優れた固定ができた 3HDI を用いて、処理液中のイソシアネートの量を一定にし、CD の配合比率を変えて CD 加工布を作製した。これらの布の洗濯に伴う重量変化を Fig. 7 に示す。重量変化は、CD の加工による布の重量増加率の変化を示し、CD と主にイソシアネートに由来するその他の成分を分けて表した。Fig. 7 より、処理液中のイソシアネートに対する CD の比率が高いと洗濯による重量減少が大きくなった。重量減少は、CD だけでなくその他の成分も増加した。イソシアネートに対する CD の比率を高くすると、イソシアネートと十分に結合できない CD が増加し、未反応の CD だけでなく水に不溶化するまで反応していない CD ポリマーが増加したためと考えられる。実験の範囲で、洗濯耐久性が最も優れた処理液の配合比率は、CD と 3HDI の比率が 0.5 : 1 であった。

3.4 CD 加工布の吸着性能

最も洗濯耐久性が優れた布の吸着性能を調べた。PP 溶液に布を加えた際の吸光度を Fig. 8 に示す。PP 溶液の吸光度は、CD を固定した布を加えた場合、1/2 に低下した。一方で、未加工の布を加えてもほとんど変化しなかった。PP は、CD に包接されると発色しなくなる[11-12]ことから、布に固定された CD が PP を吸着したと考えられる。 β -CD と PP の錯形成定数を用いて CD 加工布中の PP を吸着した CD の量を求めた。錯形成定数は、Okubo ら[12]の方法により求め、本実験系では 24245 l/mol であった。布中の PP を吸着した CD は、2.5 wt%owf であった。同布のフェノール硫酸法により求めた CD 含有量は、3.1 wt%owf であり布に固定された CD のおよそ 80% が吸着能力を有した。

4. まとめ

イソシアネートと CD を混合して熱処理することで、CD が化学結合したポリウレタンが得られることを確認した。これを利用し、布にイソシアネートと CD を混合した処理液を含浸させて熱処理することで CD を固定した。CD を固定した布は、繊維毎に CD 含有皮膜で被服されていることが分かった。また、イソシアネートには、ジイソシアネートよりトリイソシアネートを用い、処理液中の

Fig. 8 Absorbance at 554 nm of 2.77×10^{-5} M of phenolphthalein (PP) solution at pH 11.5 controlled with 2.50×10^{-1} M of sodium carbonate buffer; a) pure PP solution, b) PP solution soaked the untreated PET textile, and c) PP solution soaked the PET textile fixed β -CD with polyisocyanate at 150 °C for 20 minutes after dried the textile dipped in the mixture solution containing 5 wt% of β -CD and 9.6 wt% of 3HDI at 65 °C for 2 hours.

イソシアネートに対する CD の比率を低くすることで、布の洗濯耐久性が高くなることを見いだした。作製した中で、最も洗濯耐久性に優れた布は、固定した CD の 80% が吸着能力を有し、洗濯を 50 回した後でも CD が初期の 60% 残存した。以上より、イソシアネートにより布に CD を簡便かつ洗濯耐久性よく固定し、吸着能力を有する CD 加工布を作製することができた。

謝 辞

本研究は、科学技術振興機構 JST イノベーションプラザ石川により、重点地域研究推進プログラムとして、2005 年度に採択された研究課題「包接能化合物固定技術の開発とその加工プロセスの実用化」の一部として行われた。また、架橋剤を提供して頂いた根上工業株式会社に深く感謝いたします。CD に関する情報を提供して頂いた株式会社シクロケムに深く感謝いたします。

文 献

1. J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1990).
2. F. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.*, **90**, 2561 (1957).
3. L. Szenté, “*Comprehensive Supramolecular Chemistry : Cyclodextrins*”, vol. 3 (J. Szejtli, T. Osa Eds.), Elsevier, New York, p.243 (1996).
4. A. R. Hedges, W. J. Shiech, C. T. Sikorski, “*Encapsulation and Controlled Released Food Ingredients*”, (S. J. Risch, G. A. Reineccius, Ed.), S. J. American Chemical Society, Washington DC, p.61 (1995).
5. B. Martel, M. Morcellet, D. Ruffin, F. Vinet, M. Weltrowski, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, **44**, 439 (2003).
6. U. Denter, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **25**, 197 (1996).
7. N. Ozawa, S. Yamahara, S. Akieda, S. Kawanabe, I. Yashiki, JP 06-322670, (1994).
8. JIS L0217-103.
9. J. E. Hodge, *Method in Carbohydrate Chemistry*, **1**, 338 (1962).
10. N. Aoki, T. Kinoshita, K. Mikuni, K. Nakanishi, K. Hattori, “Cyclodextrin tanji chitosan-beads niyuru hi-ion kaimenkassei-zai no kyuuchaku”, *Kanagawa-ken sangaku kouryuu kenkyu happyoukai youshi*, Kanagawa-ken, 2005, October.
11. S. Kobayashi, I. Otake, M. Koreeda, Y. Miura, K. Yamamoto, Y. Kitamura, *J. App. Glycosci.*, **52**, 372 (2005).
12. T. Okubo, M. Kuroda, *Macromolec.*, **22**, 3936 (1989).