

茶葉 CNF 塗工布の消臭性と耐洗濯性に関する研究

CNF 科 河部千香
東京家政大学大学院 佐々木香織 濱田仁美

Investigation into the deodorizing performance and the washing durability of the green tea derived cellulose nanofiber coating on fabrics

KAWABE Chika, SASAKI Kaori and HAMADA Hitomi

To investigate the effect of green tea derived cellulose nanofiber (CNF) coating on fabrics, we studied the characteristics of the green tea derived CNF coating on cotton fabrics.

Previous studies have shown that the green tea derived CNF coating fabrics showed good performance for deodorizing ammonia.

In this study we investigated the factors behind deodorizing performance and it seems to be caused by polyphenols in green tea.

Further we investigated the washing durability of green tea derived CNF coating on fabrics and the coated CNF seems not to be greatly removed from cotton fabrics after a gentle washing.

Keywords : Deodorizing, Fabric, Green tea derived CNF, Wash durability

キーワード : セルロースナノファイバー、緑茶、塗工布、消臭性、耐洗濯性

1 はじめに

セルロースナノファイバー（以下、CNF という。）は木材や綿花、柑橘等の非木材などから作製され、様々な報告がなされている^{1,2)}が、綿布にCNFを塗工することにより、ガスバリア性や保温性などの機能が向上することも報告されている³⁾。一方で、静岡県の特産品である緑茶は抗菌防臭性や抗酸化性など、多機能であることが知られている⁴⁾ことから、緑茶の葉から作製したCNFを綿布の加工に適用することで高付加価値な製品の開発が期待できる。

これまでの研究⁵⁾で、緑茶の葉から作製したCNFを綿布に塗工することで、アンモニアに対する消臭性を発現することが分かっている。そこで本研究ではアンモニアに対する消臭性を発現する要因について追求するとともに耐洗濯性について確認したので、その結果について報告する。

2 方法

2.1 CNF の作製

前報⁵⁾の方法によりウォータージェット法 LBKP CNF（以下、LBKP CNF という。）、茶葉 CNF、ウォータージェット法抽出茶葉 CNF（以下、抽出茶葉 CNF とい

う。）を作製した。

2.2 CNF の塗工

前報⁵⁾の方法により、綿布（平織、目付 100 g/m²、厚さ 0.75 mm、(株)色染社製）に作製した CNF スラリーを塗工しヒートプレス機により乾燥した。

2.3 消臭性試験

前報⁵⁾の方法によりアンモニアに対する消臭性を測定した。

2.4 クロロフィルの定量

乾燥した茶葉及び抽出茶葉を 23 ± 1°C、50 ± 2% r. h. の環境下に 24 時間以上放置した。エッペンドルフチューブにジメチルホルムアミド 3mL 及び一定量の試料を入れ、冷蔵庫内で一晩放置した。クロロフィルが抽出されたジメチルホルムアミド溶液の吸光度を紫外可視近赤外分光光度計 V-770（日本分光(株)製）により 400 nm から 800 nm の範囲で測定し、以下の計算式 (A) によりクロロフィル a 量を求め、クロロフィル量とした⁶⁾。

$$\text{Chl}_a = (11.43 \times A_{664} - 0.64 \times A_{624}) \times 3 \cdots (A)$$

Chl_a : クロロフィル a 量 (µg/mL・100mg)

A₆₆₄ : 664 nm の吸光度

A₆₂₄ : 624 nm の吸光度

2.5 フェノールのメチルエーテル化⁷⁾

トリメチルシリルジアゾメタン (以下、TMSD という。) を N, N-ジメチルアセトアミドで4倍希釈した。その後、希釈した TMSD 18 mL、メタノール6mL、ジイソプロピルエチルアミン1mL、試験布1g を三角フラスコに入れ、室温で1時間、穏やかに攪拌処理を行った。処理後、メタノールで洗浄し、エタノールですすぎ、風乾した。

2.6 繰り返し消臭性試験

2.3の方法により消臭性試験を行った後、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 2\% \text{ r. h.}$ の環境下に24時間放置し、再び2.3と同様の方法により消臭性試験を行った。さらに24時間放置後、再度消臭性試験を繰り返し、計3回の消臭性試験を行った。

2.7 含水率の異なる試料の消臭性試験

$100 \pm 5^\circ\text{C}$ (絶乾状態。以下、 $100^\circ\text{C} \cdot 0\%$ という。)、 $20 \pm 1^\circ\text{C} \cdot 65 \pm 2\% \text{ r. h.}$ (以下、 $20^\circ\text{C} \cdot 65\%$ という。)、 $40 \pm 2^\circ\text{C} \cdot 80 \pm 3\% \text{ r. h.}$ (以下、 $40^\circ\text{C} \cdot 80\%$ という。) の異なる温湿度環境下に24時間以上放置した試料を用いて、2.3と同様の方法により消臭性試験を行った。

2.8 耐洗濯性評価

塗工布を15 cm角に裁断した。 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ の温水1,000 mL中に試験布を2枚投入し、10分間攪拌洗浄した。洗浄後、紙ウエス (キムタオル (日本製紙クレシア株製) で挟んで軽く脱水し、 40°C の熱風乾燥機で乾燥させた。これを24回まで繰り返し、0回 (未洗濯)、1回、2回、4回、8回、16回、24回洗浄後に、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 2\% \text{ r. h.}$ の環境下一晩以上放置した後、それぞれについて重量を測定した。

また、洗濯0回、24回後の試験布について、120秒間金蒸着し、走査型電子顕微鏡 SEM S-3400N (株式会社日立ハイテクノロジーズ製) を用いて加速電圧10 kVで表面観察を行った。

3 結果および考察

3.1 消臭性発現要因の追求

消臭性を発現するメカニズムとして、物理吸着と化学吸着の2つが考えられる。物理吸着はアンモニア等の悪臭原因物質が吸着材に対してファンデルワールス力等の相互作用により捕集される。CNFの中でも茶葉から作製したCNFは繊維幅が3~4nmと非常に狭い⁵⁾ため、比表面積が広くなり、消臭性に対してCNFが有利に働くものと考えられた。しかしながら、前報⁵⁾で報告した通り、繊維幅が同程度である市販のCNFを塗工して

も消臭性は示さず、物理吸着ではない可能性が高い。一方で、化学吸着は悪臭原因物質が吸着材に対して化学的な相互作用により捕集される。茶葉にはセルロース以外にも多くの成分が含有されており、本研究では化学吸着という観点から消臭性発現要因の追求を行った。

茶葉に含まれている消臭性発現要因として、カテキン類 (ポリフェノール)、キシラン、クロロフィルなどが挙げられる。前報⁵⁾で報告した通り、高速液体クロマトグラフィー法による分析から、低分子カテキンではないことが分かっている。また、ヘミセルロースの一つであるキシランは、一部ウロン酸基となっており、カルボキシ基を有することから、アンモニアと結合しやすいものと考えられる。しかしながら、前報⁵⁾で報告した通り、市販の2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル (以下、TEMPO という。) 酸化CNF (レオクリスタ[®] (第一工業製薬株製)) 塗工布は未塗工布と同等の消臭性を示す。TEMPO 酸化CNFは、セルロースの6位にカルボキシ基を持つため、キシランの可能性も低いと言える。そこで今回、クロロフィルとポリフェノールについて調べた。

(1) クロロフィルによる消臭性発現の可能性の評価

CNFに解繊する前の茶葉と抽出茶葉のクロロフィル量の測定結果を図1に示す。抽出茶葉にも微量のクロロフィルが残存しているが、茶葉に含まれる量の3%程度となり、抽出により極端に減少していることが分かり、クロロフィルの可能性は低いと言える。

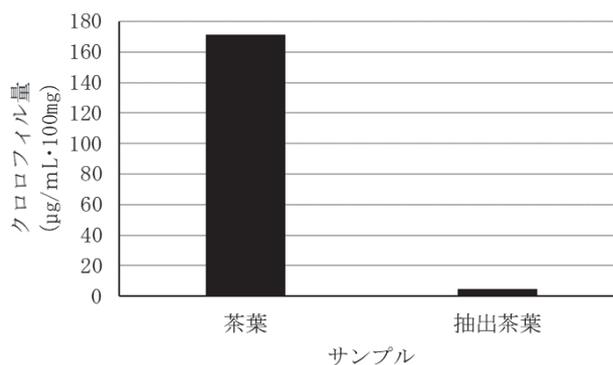


図1 茶葉と抽出茶葉のクロロフィル量

(2) ポリフェノールによる消臭性発現の可能性の評価

茶葉中のポリフェノールとして、カテキンのほか、リグナン、アントラキノン、フラボノイドなどが存在している。TMSDはフェノール及びエノールを選択的にメチルエーテル化することで知られており⁷⁾、茶葉中のポリフェ

ノールのフェノールをメチルエーテル化することで水素結合が阻害され、アンモニアとの結合を形成しないのではないかと考えた。

消臭性測定結果を図2に示す。メチルエーテル化すると茶葉 CNF 塗工布と抽出茶葉 CNF 塗工布のどちらもアンモニアの消臭性が大きく低下した。特に、メチルエーテル化抽出茶葉 CNF 塗工布は、未塗工布の消臭性と同程度を示すほどに低下した。

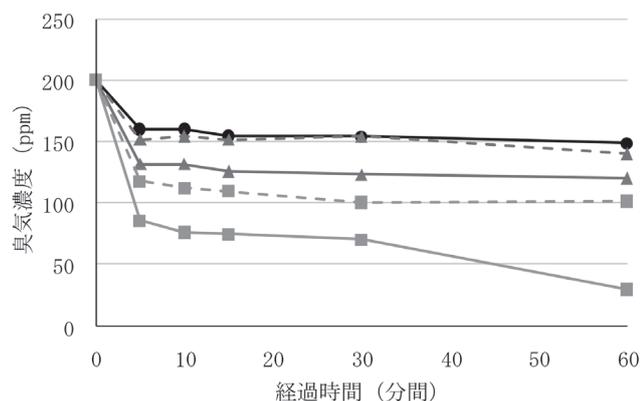


図2 茶葉及び抽出茶葉CNF塗工布の消臭性に対するメチルエーテル化の影響

- 未塗工布
- ▲ 抽出茶葉CNF塗工布
- ▲- メチルエーテル化抽出茶葉CNF塗工布
- 茶葉CNF塗工布
- メチルエーテル化茶葉CNF塗工布

以上のことから、消臭性発現要因はポリフェノールである可能性が高いことが分かった。

また、メチルエーテル化した茶葉 CNF 塗工布の消臭性がメチルエーテル化した抽出茶葉 CNF 塗工布の消臭性よりも高いことは、抽出茶葉 CNF は抽出により一部のポリフェノールが除去され、系内に存在しているポリフェノールの量が抽出茶葉に比べて茶葉の方が多く、メチルエーテル化茶葉 CNF 塗工布は十分にメチルエーテル化されなかったためと考えられる。

次に、繰り返し消臭性試験を行い、塗工布に含まれるポリフェノールのフェノール性水酸基とアンモニアの相互作用の強さについて調べた。その結果を図3に示すが、一度消臭性試験に供した塗工布は24時間後消臭性が回復することが分かった。このことから、塗工布に含まれるポリフェノールのフェノール性水酸基とアンモニアの結合は水素結合のような弱い結合であると言える。

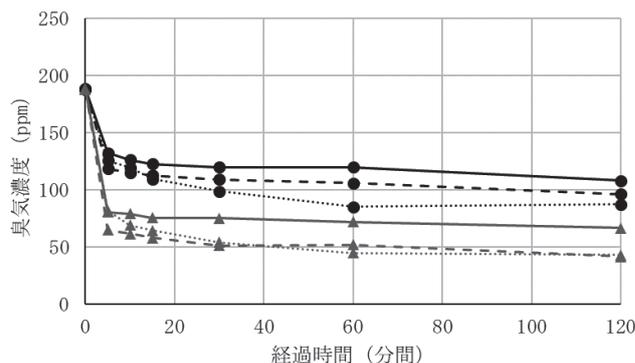


図3 繰り返し消臭性試験結果

- 未塗工布 (1回目)
- 未塗工布 (2回目)
- 未塗工布 (3回目)
- ▲ 抽出茶葉CNF塗工布 (1回目)
- ▲- 抽出茶葉CNF塗工布 (2回目)
- 抽出茶葉CNF塗工布 (3回目)

塗工布の含水率の違いによるアンモニアの消臭性への影響を調べるために、100℃・0%、20℃・65%、40℃・80%の異なる温湿度環境下で調湿した試料を用いて、アンモニアの消臭性を比較した。その結果を図4に示す。20℃・65%や40℃・80%といった高湿度下で調湿した含水率の高い塗工布と比べて、100℃・0%の含水率の低い塗工布の消臭性は低く、塗工布に含まれるポリフェノールのフェノール性水酸基とアンモニアの結合は水分子を介したものである可能性が高いことが分かった。

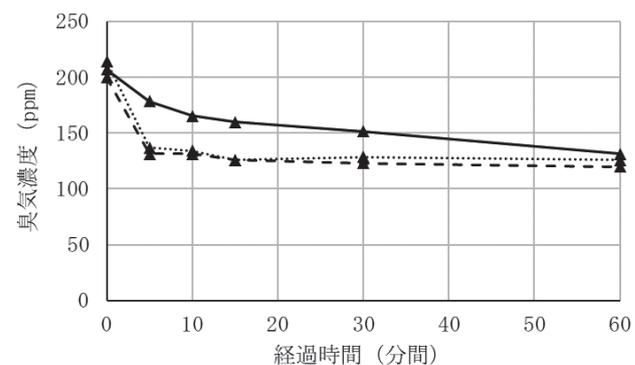


図4 一定温湿度条件下で調湿した抽出茶葉CNF塗工布の消臭性試験結果

- ▲ 100℃・0%
- ▲- 20℃・65%
- 40℃・80%

3.2 耐洗濯性の確認

CNFは官能基修飾等の化学処理を行わないと一般的に親水性であるため、塗工布の実用化について検討する際、耐洗濯性の確認は重要である。そこで耐洗濯性の確認を行った。

その結果を図5に示す。LBKP CNF 塗工布と抽出茶葉 CNF 塗工布のどちらも重量減少は少なく、手洗いを想定した穏やかな洗濯条件では、耐洗濯性があることが分かった。

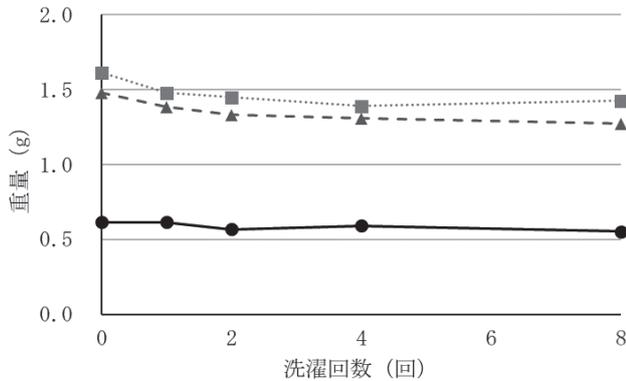


図5 各サンプルの洗濯回数に対する重量変化

● 未塗工布 -▲- LBKP CNF塗工布 …■… 抽出茶葉CNF塗工布

洗濯前後の電子顕微鏡による表面観察結果を図6に示す。LBKP CNF 塗工布と抽出茶葉 CNF 塗工布の両方において、洗濯後も繊維表面と繊維間を覆うようにCNFが定着している様子が観察された。今回、手洗いを想定した穏やかな洗濯に対して耐洗濯性があることが示された。

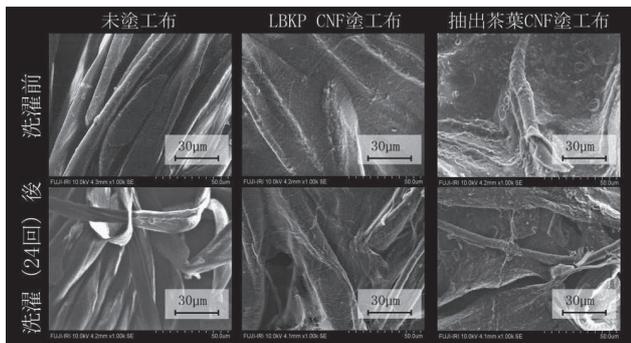


図6 各サンプルの洗濯前後の電子顕微鏡観察画像

4 まとめ

抽出茶葉 CNF 塗工布がアンモニアに対する消臭性を示す要因と塗工布の耐洗濯性について、次のことが分かった。

- (1) 抽出茶葉 CNF 塗工布の消臭性発現要因は茶葉に含まれるポリフェノールである可能性が高いことが分かった。
- (2) ポリフェノールと悪臭原因物質であるアンモニアは水を介した水素結合により弱く結合するものと考えられる。
- (3) 抽出茶葉 CNF 塗工布は手洗いを想定した穏やかな洗濯であれば 24 回の洗濯を行っても繊維表面及び繊維間に CNF が残存し、耐洗濯性を示すことが分かった。

参考文献

- 1) 北川和男:セルロースナノファイバー (CNF) の基礎と応用技術. 情報機構セミナーテキスト, p. 1-200, 東京 (2018).
- 2) 福田直大:柑橘由来セルロースナノファイバーについて. 産総研中国センターなのセルロース工房開設記念講演会資料, p. 60-74, 広島 (2018).
- 3) Hamada H. et al.: Effect of cellulose nanofibers as a coating agent for woven and nonwoven fabrics. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 31(2), 255-260 (2016).
- 4) 坂井千恵 他:茶抽出物非カテキン成分の繊維への応用. 浜松工業技術センター研究報告, 10, 56-60 (2000).
- 5) 河部千香 他:茶葉 CNF の調製法と塗工布の特性評価. 静岡県工業技術研究所研究報告, 12, 76-82 (2019).
- 6) 山本慧史 他:クロロフィル a 量を用いた吸光度法による微細藻類 Rhodomonas sp. 細胞密度の推定. 水産増殖, 63(3), 353-355 (2015)
- 7) 塩入孝之 他:トリメチルシリルジアゾメタン. 有機合成化学, 44(2), 149-159 (1986).