

天然高分子の新用途開発技術に関する研究

—天然加工剤の衣料への応用—

北野道雄、茶谷悦司

要旨

天然高分子の持つ機能を有効に利用するため、天然系加工剤の衣料への応用について研究した。方法は、各種の天然系加工剤を各種繊維素材に付与する方法について研究するとともに、人の肌と繊維衣料との関係を考えて加工法と高機能製品の開発技術の確立を目差し、加工した製品のスキンケア性能等について評価した。この結果、天然由来の加工剤をコラーゲンや絹フィブロイン等の天然高分子と架橋剤を併用して付与加工することにより、化粧品の持つような機能を各種繊維素材に付与する技術確立した。また、加工繊維の性能を評価した結果、天然系加工剤の諸特性を発現できる高機能衣料が開発できたほか、皮膚への刺激が低減化される特徴を併せ持つことが明らかになった。

1. はじめに

食品や化粧品分野における天然指向ブームを背景に、健康や快適性を目的とした繊維製品の研究開発が強く求められている。このため、天然由来物質を機能性加工剤として各種繊維に付与加工する技術確立し、健康や快適性を目指した人や環境にやさしい衣料製品の開発展開が大いに期待されていた。また、今まで衣料に求められていた物理的あるいは

装飾性等を目的とした機能が主であったが、現在では快適性や感性、エコロジーや健康が求められるようになった。そこで、各種の天然系加工剤を応用した繊維加工法について研究し、化粧品の持つような機能を繊維に付与することにより、人の肌と繊維衣料との関係を考えて加工法と高機能製品の開発技術確立するための研究を行った。この結果、スキンケア機能を持った衣料製品が開発できたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

織物（JIS添付白布使用）

毛（略記号：W）、絹（S）、綿（C）、キュプラ（Cu）、ナイロン（N）、ポリエステル（P）、アクリル（A）、綿ガーゼ（日本薬局方タイプI）

糸 梳毛糸 2/72

ショーツ 綿・ナイロン・スパンデックス（メナードジョアレット）

ボディ用サポーター

丸編地：綿・スパンデックス（メナードジョアレット）

パンティストッキング

ナイロン・スパンデックス（メナードジョアレット [PS-140]）

2.2 天然系加工剤及び薬剤等

酵素 蛋白質加水分解酵素 プロテアーゼ
N（天野製薬製）
蛋白質加水分解酵素 プロテアーゼ

S（天野製薬製）

天然加工剤（スキンケア加工剤）

人の肌に対するスキンケア効果が期待できる5種類の物質（表1）

表1 スキンケア加工剤

加工剤種類	起 源	成 分	効 果
雲 芝 抽 出 物	マンネンタケ（サルノコシカケ科）の子実体の抽出物	エルゴステロール、多糖類、有機酸、樹脂、クマリン、マンニトール、アルカロイド、ラクトン	保湿、抗炎症、抗アレルギー効果
トレメラエキス	中国産きのこの子実体の抽出物	酸性多糖類	滑らかな感触、保湿効果
ブ ン エ キ ス	ブン（アカネ科植物）の抽出物	プリン塩基（主成分）他	脂肪細胞の脂肪分解促進効果
プロテオグリカン	高等動物の結合組織抽出物（生体内に細胞間基質あるいは細胞膜成分として存在する。）	ムコ多糖類蛋白質複合体（ムコ多糖とヒアルロン酸が共有結合でリンクしている。）	皮膚の繊維芽細胞を賦活化する効果、皮膚の老化を抑制する効果
ウンデシレン酸	トウゴマの種子から抽出したヒマシ油	10-ウンデシレン酸、10-ウンデセン酸	特定の菌に対する抗菌、殺菌効果、皮膚表面のpHを酸性に保つ効果

天然高分子（表4）

羊毛ケラチン（略記号：W）

○SWK：（略記号：WH）

JIS羊毛添付白布を還元法により溶解、透析後、プロテアーゼNで加水分解して低分子量化した。

○WKH：（略記号：WL）

プロモイスWK-H（成和化成製）

○SWK+WKH：（混合系＝略記号：WM）

絹フィブロイン（略記号：S）

○GKE：（略記号：SH）

シルクゲンGソルブルKE（一丸ファルコス製）

○SSF：（略記号：SL）

JIS絹添付白布を塩化カルシウ

ムで溶解、透析後、プロテアーゼSで加水分解して低分子量化した。

○GKE+SSF：（混合系＝略記号：SM）

コラーゲン（略記号：C）

○HCP：（略記号：CH）

HCP M-15（新田ゼラチン製）

○W4：（略記号：CL）

プロモイスW-4000（成和化成製）

○HCP+W4：（混合系＝略記号：CM）

架橋剤 イソシアネート系（明成化学工業製）

アニオン系 FS-9000（略記号：FS）

ノニオン系 BP-11（略記号：BP）

TP-120 (略記号: TP)

WS-203 (略記号: WS)

エチレンイミン系 (明成化学工業製)

アニオン系 SU-125Z (略記号: SZ)

〃 SU-125F (略記号: SF)

水系ウレタン樹脂

反応型ウレタン樹脂

パスコールV-380 (略記号: V380) (明成化学工業製)

パスコールV-3000 (略記号: V3000) (明成化学工業製)

スーパーフレックス300 (略記号: SF300) (第一工業製薬製)

非反応型ウレタン樹脂

エラストロンMF-25 (略記号: MF25) (第一工業製薬製)

キャタリスト64 (略記号: CT64) (第一工業製薬製)

染料 Kayanol Milling Blue GW (日本化薬製)

試験菌 黄色ぶどう球菌 (*Staphylococcus aureus*)

保存番号及び機関 (IFO12732・発酵研究所)

肺炎桿菌 (*Klebsiella pneumoniae*)

保存番号及び機関 (IFO12732・発酵研究所)

セルロース透析膜

セルロースチューブ24/32 (分画分子量12,000~14,000、平面幅32mm) (Viskase社製)

スペクトラポア (分画分子量3,500、平面幅45mm) (Spectrum社製)

2.3 試験装置と試験条件

2.3.1 試験装置

恒温振とう培養器 (Bio-Shaker)

BR-30L型 (大洋工業製) により天然高分子加水分解処理及び天然加工剤付与加工試験を行った。

液体クロマトグラフ

インテリジェントHPLCシステム/Gulliverシリーズ (日本分光工業製)

ガスクロマトグラフ

GC14APTF (島津製作所製)

熱分解装置 (JHP-22型キューリーボイントパイロライザー) (日本分析工業製)

帯電性測定装置

スタチックオネストメータ (H-0110型) (シシド静電気製)

風合い計測装置

KES-FB1、KES-FB2、KES-FB3、KES-FB4 (カトーテック製)

走査型電子顕微鏡 (SEM)

T330型 (日本電子製)

顕微鏡TV画像撮影装置

微細構造解析装置 (明伸工業製)

引張試験機

全自動糸強力試験機 (ST-2000型) (敷島紡績製)

全自動真空熱処理機

AV型 (芦田製作所製)

乾熱処理装置

ヤマトファインオープンDF-41型 (ヤマト科学製)

マングル

手回しまングル (大栄科学製)

ニューマチックエアー加圧3Ton堅型パッダー (上野山機工製)

2.3.2 試験条件

(1) 天然高分子の分離精製

スキンケア加工剤を各種繊維に効果的に固着するために、過去の研究例^{1) 2)}を参考に6

種の蛋白質系天然高分子を選定した。天然高分子のうち、羊毛ケラチン（略記号：W）、絹フィブロイン（略記号：S）のWH、SLについては酵素加水分解物を調製して用いた。調製法はJIS添付白布の羊毛と絹を出発原料として、図1～2の方法により溶解と透析処理をした後、低分子量化する目的でプロテアーゼにより加水分解した。なお、WL、SH、CH、CLについては市販品を用いた。

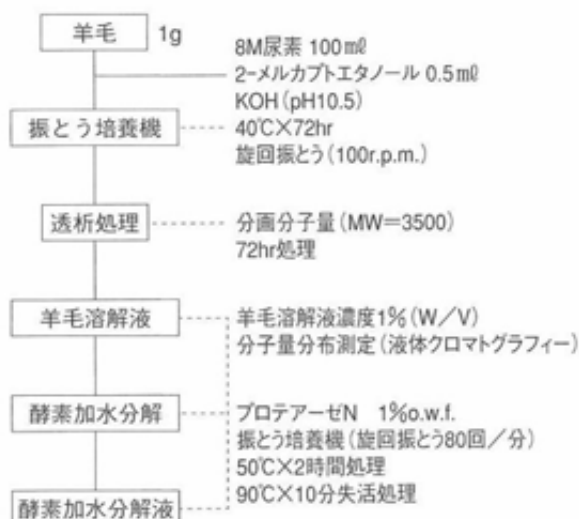


図1 羊毛ケラチン加水分解液調製法

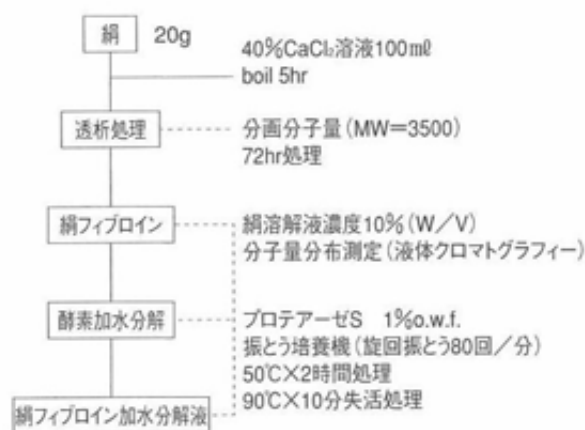


図2 絹フィブロイン加水分解液調製法

(2) スキンケア加工剤の調製

各種スキンケア加工剤については、それぞれ最適な方法で分離・抽出・濃縮処理を施したものを使用した。

(3) 天然高分子の分子量分布測定

スキンケア加工剤の固着に用いた天然高分子については、全て液体クロマトグラフィーのゲルろ過法で分子量分布を調べた。この分析条件を表2に示した。

表2 ゲルろ過クロマトグラフィーによる分子量分布測定条件

使用機器	液体クロマトグラフ (インテリジェントHPLCシステム/Gulliverシリーズ)
測定条件	カラム：日本分光工業 (Biofine PO-700K-L) 溶 媒：20m M pH7 phosphate buffer 50m M KCl Flow rate：1.5ml/min Detector：280nm Sample Charge：300μl
M.W. Standard	67000：Bovine Serum Albumine 25000：Chymotrypsinogen A 12300：Cytochrome C 6500：Trypsin-inhibitor

(4) スキンケア加工剤の分析並びに特性解析

各種繊維に付与加工したスキンケア加工剤の存在確認分析は、液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーによった。方法は、液体クロマトグラフィーによる場合（ブネエキスの分析）は試料0.2gに50%希塩酸4mlを加え、タッチミキサーで攪拌した後、水を加えて20mlとし0.45μm メンブランフィルターでろ過して試料溶液とした。別にプリン塩基20mgに水を加えて20mlとし、この液0.5mlに50%希塩酸4mlを加えて20mlとし、0.45μm メンブランフィルターでろ過して標準溶液とした。試料溶液と標準溶液10μlを液体クロマトグラフにより分析した（カラム：Wakosil-II 5C18HG (4.6mm φ×250mm)、移動相：アセトニトリル・酢酸エチル・0.05%リン酸水 (6：1：45)、検出器：UV265nm、温度：25℃、流量1.0ml/min)。ガスクロマトグラフィーによる分析は熱分解ガスクロマトグラフィーによった。方法は、試料をキューリーポイントパイロライザーで熱分解し、発生し

たガスをガスクロマトグラフで分析するもので、パイログラムピークの時間比較とパターンの違いから解析を行った。システム構成及び分析条件を図3及び表3に示した。

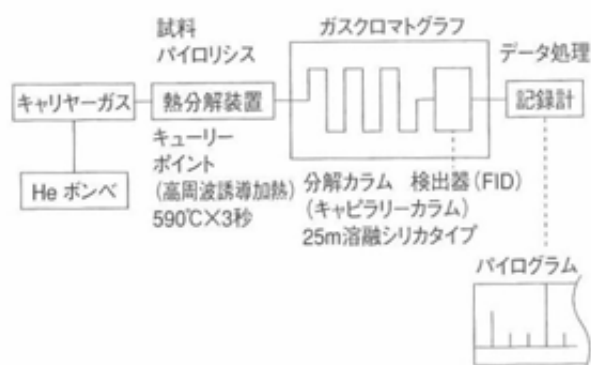


図3 熱分解ガスクロマトグラフ (Py-GC) のシステム構成

表3 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析条件

分析装置：ガスクロマトグラフ (GC-14APTF) (島津製作所製)	
カラム：熔融シリカキャピラリーカラム (CBM10-M25) (島津製作所製)	
カラム温度	50℃-270℃ (10℃/min)
キャリアガス	He (スプリット比 1:50)
検出器	FID
試料注入口及び検出器温度	200℃
試料	0.5mg
熱分解装置：JHP-22型キュリーポイントパイロライザ (日本分析工業製)	
熱分解時間	3秒
熱分解温度	590℃ (590℃ホイル使用)

また、スキンケア加工剤の特性解析試験については、トレメラエキス、ブンエキス、プロテオグリカンについてその効果を調べた。試験方法は、トレメラエキスについては、保湿効果と肌を滑らかにする効果について調べた。ブンエキスについては、脂肪細胞の脂肪分解促進効果について調べた。プロテオグリカンについては、コラーゲンの産生促進作用とグリコサミノグリカン (GAG) の産生促進効果を調べた。これらの試験効果については、結果の図表中で述べる。

(5) スキンケア加工条件 (A)

各種繊維素材並びに繊維製品に対して、ス

キンケア加工剤を吸尽法またはパッド法により付与加工した（加工試験フローを図4に、加工条件を表4に示した。）吸尽法による処理は、三角フラスコ中に試料と必要な薬剤を添加した後、振とう培養機を用いて温度50℃で30分間、巡回振とう120回/分の条件で行った。パディング法による処理は、パッド浴に布を浸漬した後、マングルで絞り率80～120%で付与する方法とした。

固着のための加熱条件は、乾熱並びに湿熱法を比較して効果を調べた。

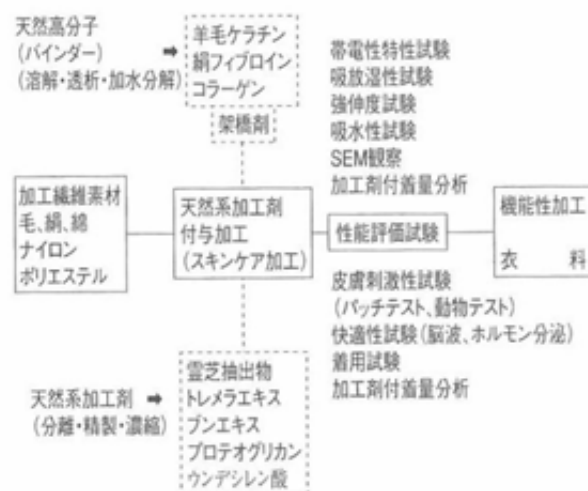


図4 天然加工剤の衣料への応用加工フロー

表4 試験に用いた天然高分子種類と加工法

天然高分子(略記号)	内容詳細(略記号)	分子量(省略号)
羊毛ケラチン(W)	酵素加水分解ケラチン(SWK)	22000(WH)
	加水分解ケラチン(WKH)	3500(WL)
	混合系(SWK+WKH)	(WM)
絹フィブロイン(S)	シルクゲルGソルブルKE(GKE)	35000(SH)
	酵素加水分解フィブロイン(SSF)	3900(SL)
	混合系(GKE+SSF)	(SM)
コラーゲン(C)	HCP-M15(HCP)	29000(CH)
	PA-10L(PA)	10000(CL)
	混合系(HCP+PA)	(CM)
付与加工法		
パディング法：絞り率 80～120%		
装着：小型マングル		
吸尽法 温度時間：50℃× 30分		
欲比：1:20～50		
装置：振とう培養機 (120回/分 巡回振とう)		
固着加熱法		
乾熱法 : 120℃×3分		
湿熱法 : バキューム5分		
スチーム90℃×15分		
バキューム5分		

(6) スキンケア加工条件 (B)

スキンケア加工繊維の皮膚刺激性を詳細に調べるために採用した加工条件は、皮膚刺激が大きいとされるJIS毛添付白布に二種類の天然高分子（絹フィブロイン（SM）、コラーゲン（CM））20%と架橋剤（FS-9000）2%を用いてパッド法で付与加工した。固着加熱条件は乾熱120℃×3分とし、洗浄は50℃×5分、水洗3分とした。

(7) スキンケア加工条件 (C)

スキンケア加工衣料による加工効果確認試験用のパンティストッキングについては、天然高分子としてコラーゲン（CM）を20%用い、架橋剤（FS-9000）を5%、ブリエキスを4%用いてパッド法で付与加工した。固着加熱条件は乾熱120℃×3分とし、洗浄は50℃×5分、水洗3分とした。

2.4 スキンケア加工試料の性能評価試験法

(1) スキンケア加工剤の付着量

付与加工条件の違いによるスキンケア加工剤付着量の違いについては、吸尽法またはパッド法による加工布の重量変化を絶乾により求めた。この他、酸性染料（Kayanol Milling Blue GW 3% o.w.f.）による加工布の染色試験を行って、分光光度計によりK/S、色差 ΔE^*ab を測色して比較した。

(2) 吸放湿性

付与加工条件の違いによる吸放湿性については、加工布を吸湿性では試料を絶乾した後、恒温恒湿試験室内で20℃65% R.H.における吸湿水分の重量変化を調べた。放湿性については、90% R.H.環境から20℃65% R.H.とした場合の放湿水分の重量変化を調べた。

(3) 吸水性

スキンケア加工試料の吸水性については、JIS L 1096 A法（滴下法）により吸水速度を比較した。

(4) 帯電性特性

スキンケア加工試料の帯電性については、スタチックオネストメータを用いてJIS L 1094 A法（半減期測定法）、印加電圧（+）10kVにより20℃65または40% R.H.で測定した。

(5) 強伸度

スキンケア加工を施すためにバインダーとして用いた天然高分子の効果を調べるため、天然高分子を付与加工した羊毛糸の強伸度をJIS L 1095 7.5.1（定速伸長型）により一試料50回測定した。

(6) 皮膚刺激性

河合法により試験を行った。皮膚レプリカを作製し、皮溝深化の判定スコアにより評価した。試験法並びに判定法の詳細は以下の通り³⁾。

試験方法：河合法（レプリカ法）

上腕内側部に2cm×2cmの試験布を24時間貼付。被験物質を除去した後、レプリカ板にて貼付け部位の皮膚レプリカを作製し、実体顕微鏡を用いて河合法にて判定する。

判定基準：皮溝深化が全体の

50%以上	スコア：2
25%以上	：1
25%以下	：0.5
0	：0

被験者：男性10～20名（n=10～20）

(7) 風合い特性

スキンケア加工した織物の風合い変化については、KES-FBシステムにより計測した。結果については、未加工布と加工布の風合い値を比較して評価した。

(8) 抗菌性（定性法＝ハロー法）

抗菌剤を付与加工した試料の抗菌性（ハロー法）については、JIS L 1902により試験した。試験には黄色ぶどう状球菌と肺炎桿菌の2種類の細菌を用いた。

(9) 抗菌性（定量法＝SEKマーク認定試験法）

抗菌剤を付与加工した試料の抗菌性のうち、SEK（繊維製品新機能評価協議会）マーク認定の試験法については、菌数減少法のうちから浸漬法並びに振とう法を採用した。評価試験は浸漬法の中の菌数測定法と振とう法の中のシェークフラスコ法によった。試験には黄色ぶどう状球菌と肺炎桿菌の2種類の細菌を用いた。また、計算式は次の2法によった。

菌数測定法

$$\text{増減値差} = \log (B/A) - \log (C/A)$$

A：未処理布に接種、直後に分散回収した分散液の生菌数

B：未処理布に接種、18時間培養後に分散回収した分散液の生菌数

C：加工布に接種、18時間培養後に分散回収した分散液の生菌数

SEK抗菌力評価基準：増減値差＝1.6以上

シェークフラスコ法

$$\text{減菌率}(\%) = [(A-B)/A] \times 100$$

A：生菌数（初発菌数）＝振とう前の生菌

B：生菌数＝振とう後の生菌数

SEK抗菌力評価基準：減菌率＝26%以上

(10) スキンケア加工繊維の表面観察

繊維表面の変化を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

(11) 耐久性試験

スキンケア加工繊維の耐久性については、JIS L 0217-103法により繰り返し洗濯1～10回後の加工剤の付着量を液体クロマトグラフや熱分解ガスクロマトグラフにより定量分析した。

(12) 光学特性

スキンケア加工繊維の光学特性の変化については、分光光度計により色差、白色度、黄色度を調べて評価した。

(13) スキンケア加工衣料の着用試験

スキンケア加工衣料の加工効果を確認するため、加工した試料を用いて着用試験を行った。加工剤としてブンエキスを選定し、これを付与加工したパンティストッキングで効果を調べた。確認方法は、モニター（女性：23～43才）に片足部分にのみ加工したパンティストッキングを配布して着用試験を実施した。試験期間は3カ月とし、一人当たり3足配布した。毎日8時間の着用を義務付けたが、洗濯及び取り替えサイクルは自由とした。測定は15日毎に同一箇所（膝上15cm大腿部）の周囲長を正確に測定した。

(14) スキンケア加工衣料着用試験後の残留加工剤濃度

3カ月着用試験後のパンティストッキング上に残留しているブン濃度を塩酸で溶解抽出し、液体クロマトグラフで定量分析した。

3. 試験結果と考察

3.1 スキンケア加工用天然高分子の特性試験

3.1.1 固着用天然高分子の分子量分布測定結果

スキンケア加工に用いた天然高分子については、繊維表面並びに内部にスキンケア加工剤を留ませるため、加水分解の程度を調節して分子量の大きなものと小さなものを使用した。六種類の天然高分子（羊毛ケラチン：WH、WL、絹フィブロイン：SH、SL、コラーゲン：CH、CL）の分子量分布を測定した結果、あらかじめ得られた検量線（図5）からそれぞれWH=22000、WL=3500、SH=35000、SL=3900、CH=29000、CL=4000であることが判明した。

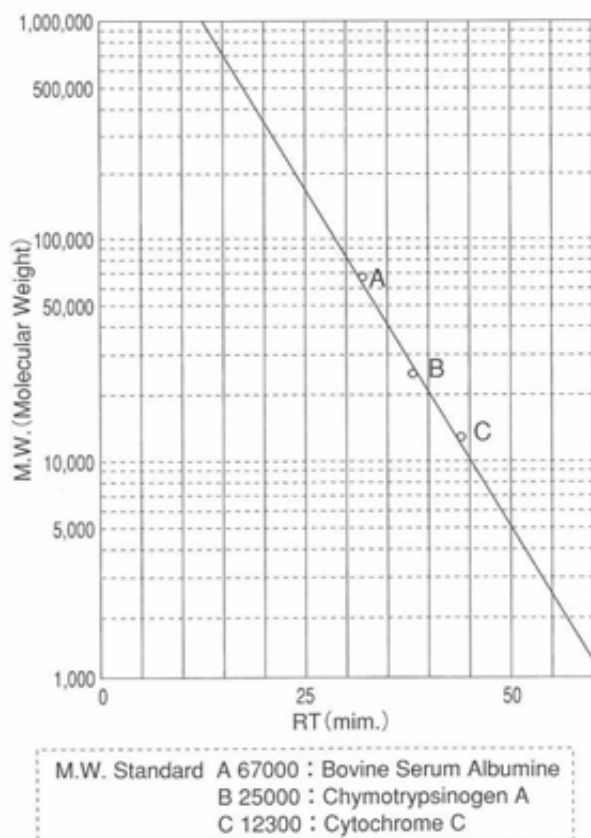
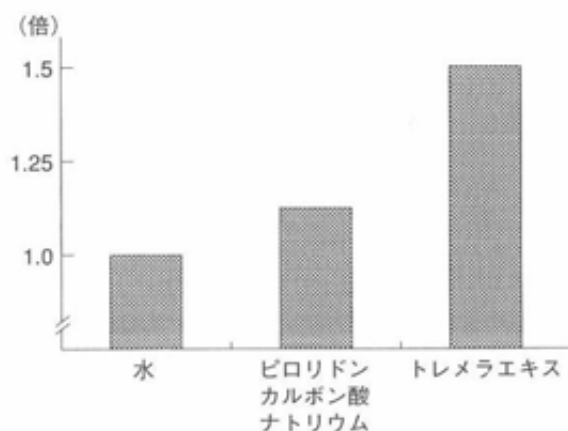


図5 分子量分布検量線

3.1.2 スキンケア加工剤の特性解析結果

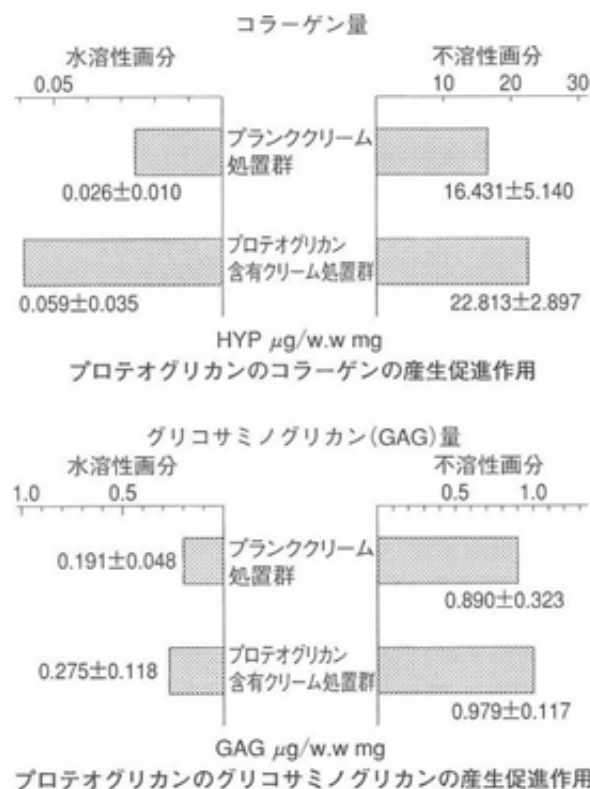
スキンケア加工剤の特性を解析した結果について、図6～7並びに表5～6に示した。結果

から、トレメラエキスについては保湿効果が優れ、KESによる表面特性を測定した結果からも、摩擦係数が小さくなめらかで滑りやすいことが判明した。また、ブンエキスについ



試験方法：温度25℃、湿度20%の条件下における48時間後の水分保持量で、水の水分残存量を1とした場合の比で表した。

図6 トレメラエキスの保湿効果試験結果



プロテオグリカンの効果試験法
ラットに4週間、プロテオグリカン含有クリームとブランククリームで処置して試験を行った。
この結果、プロテオグリカン含有クリーム処置群では、コラーゲン及びグリコサミノグリカン(GAG)の産生が促進されることが確認できた。
(注) 図中の水溶性画分及び不溶性画分は、試料に用いたラットの皮膚の抽出画分を示す。

図7 プロテオグリカンの効果試験

表5 肌をなめらかにする効果測定結果
(KES表面特性測定結果)

塗布試料	表面特性項目		
	MIU	MMD	SMD
未塗布	2.278	0.0176	1.69
トレメラエキス	0.678	0.0071	1.26
1,3-ブチレングリコール	0.816	0.0541	1.62
水	1.485	0.0117	1.83

(注1) 試料：肌に近い表面凹凸の人工皮革にトレメラエキスを塗布

(注2) MIU、MMD、SMD：4回測定の実値

表6 プンエキスの脂肪分解促進効果

試料(試料濃度)	脂肪酸量 (mEq/l)	脂肪分解促進率 (%)
対照	0.049	---
ブンエキス(0.1mg/ml)	0.118	241
ブンエキス(0.2mg/ml)	0.470	959

(注1) 脂肪組織：Wistar系雄性ラットの副こう丸組織

(注2) 試験方法：脂肪組織を細切した後、コラーゲナーゼ処理して脂肪細胞を採取する。この脂肪細胞 2×10^4 にブンエキスを加え1時間反応させる。反応後、液中の脂肪酸量を定量。

では、ラットの脂肪細胞を用いた試験結果から脂肪分解促進効果があることが明らかになり、瘦身効果が期待できる物質と推定できる。この他、プロテオグリカンについては、特殊製法により構造を壊さずに可溶化状態で化粧品に配合可能としたもので、皮膚の弾力をつかさどるコラーゲンやグリコサミノグリカンの産生促進効果があることを確認した。

3.2 スキンケア加工試料の特性試験

3.2.1 付与加工条件と吸放湿性測定結果

付与加工した試料の吸湿性や放湿性について調べた結果、ナイロンの吸放湿性が最も加工効果が大きかった。結果を図8、図9に示した。図8から明らかなように、吸湿性については、コラーゲン(CM)を架橋剤SZやFSで加工(加工条件：P・K)した場合に最も吸湿率が高かった。また、放湿性についても図9から明らかなように、コラーゲン(CM)を架橋剤SZやFSで加工(加工条件：P・K)した場合、放湿率が最も高かった。

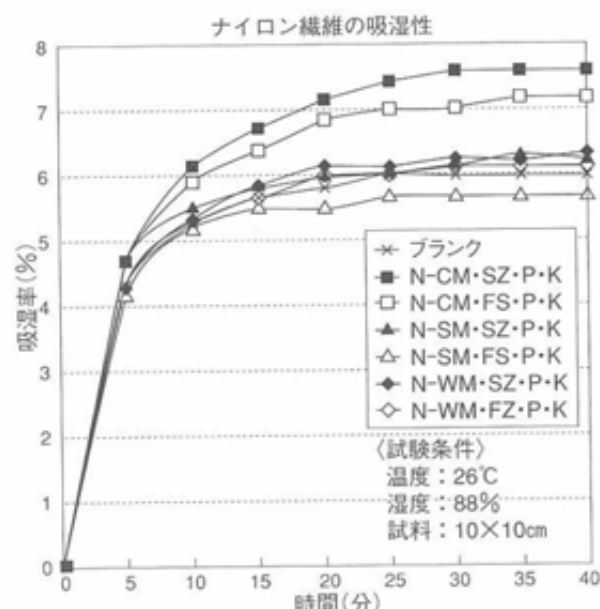


図8 スキンケア加工による吸湿性

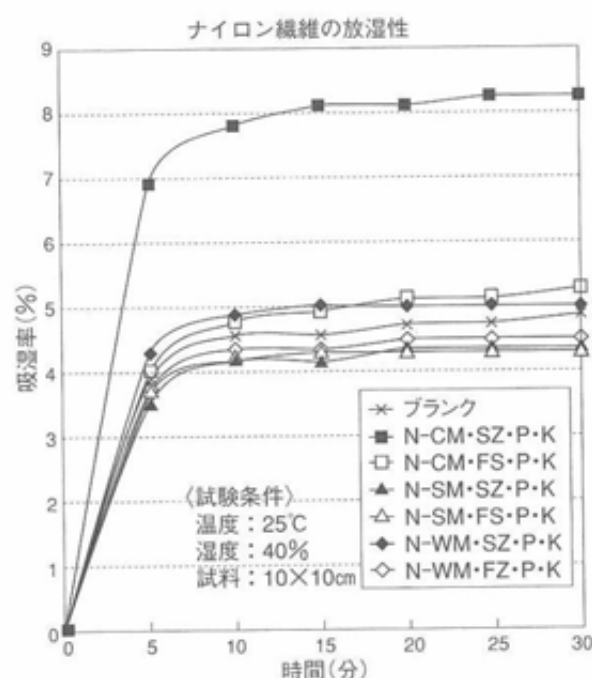
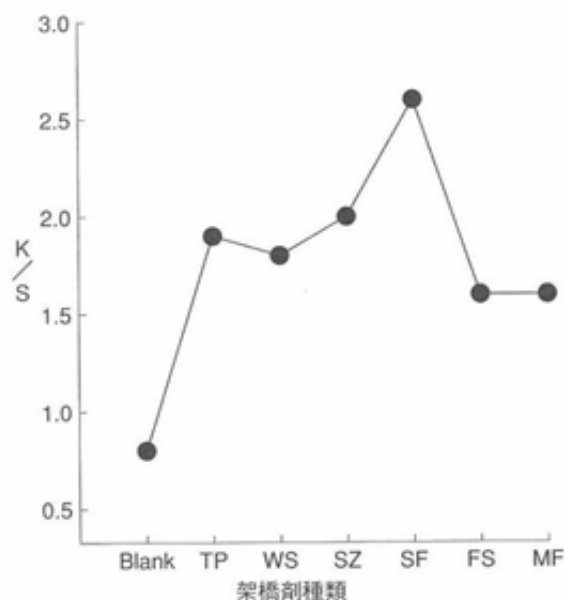


図9 スキンケア加工による放湿性

3.2.2 付与加工条件と天然高分子付着量

付与加工条件の違いによる天然高分子の付着量については、綿布に天然高分子(MC)を5%パッド法で付与し、酸性染料により染色して分光光度計で測色することにより比較した。この結果、図10のように架橋剤SFが最もK/Sが大きく、以下、SZ、TP、WS、MF、FSの順であった。



(注1) 試験布: JIS添付白布 (綿: かなきん3号)
 (注2) 加工条件: 天然高分子=CM30%、架橋剤=5%、
 パッド法 (絞率80%)、固着加熱120℃×3分、
 洗い60℃×10分
 (注3) 染色条件: Kayanol Milling Blue GW 3%o.w.f.、
 硫酸アンモニウム 2%o.w.f.、浴比1:50、
 染色温度・時間100℃×15分

図10 架橋剤の違いによる天然高分子固着能

3.2.3 天然高分子付与加工の強伸度への影響

天然高分子付与加工の強伸度への影響については、3種類の天然高分子について加工法や架橋剤を変えて調べた。この結果は表7のとおりで、天然高分子WM、SM、CMを架橋剤を併用して加工した場合に強力、伸度とも大きいことが明らかとなった。

3.2.4 スキンケア加工繊維の吸水性

スキンケア加工試料の吸水性について調べた結果、トレメラエキスを付与加工したナイロンで最大6倍の吸水速度の向上が確認できた (図11~12)。

3.2.5 天然高分子の帯電性特性

天然高分子付与加工による帯電性特性について比較した結果、ウールの場合3種類の天然高分子とも架橋剤FSやSZにより加工した場合、blankと比較して半減期、飽和電圧とも低いことが明らかになった。特に架橋剤

表7 天然高分子加工による強伸度比較

天然高分子	架橋剤	加工法	強力 (gf)	伸度 (%)
---	---	---	197.0	21.8
WH	---	P・K	204.2	24.7
		P・S	201.7	27.4
WM	---	P・K	201.4	28.3
		P・S	194.3	24.7
WL	---	P・K	207.4	25.2
		P・S	206.5	26.6
SH	---	P・K	196.0	23.1
		P・S	193.3	25.8
SM	---	P・K	207.3	29.8
		P・S	200.1	25.7
SL	---	P・K	209.7	25.5
		P・S	201.8	25.0
CH	---	P・K	209.0	25.5
		P・S	188.5	23.1
CM	---	P・K	206.4	27.6
		P・S	208.1	26.0
CL	---	P・K	209.3	24.6
		P・S	193.9	25.3
WM	FS	P・K	210.9	28.4
WM	SZ	P・K	194.9	28.4
SM	FS	P・K	199.8	29.1
SM	SZ	P・K	206.2	28.2
CM	FS	P・K	200.9	27.5
CM	SZ	P・K	205.3	28.4

(注1) 試料: 梳毛糸2/72
 (注2) W (HML): 羊毛ケラチン、S (HML): 絹フィブロイン、
 C (HML): コラーゲン (HML)
 (注3) 試験回数: 30回
 (注4) 付与加工法: パディング法 (絞率80%)、天然高分子 (10%)、
 架橋剤 (1%)

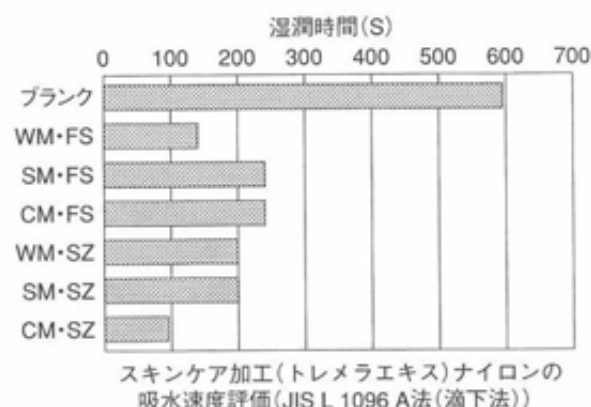


図11 スキンケア加工繊維の吸水速度評価

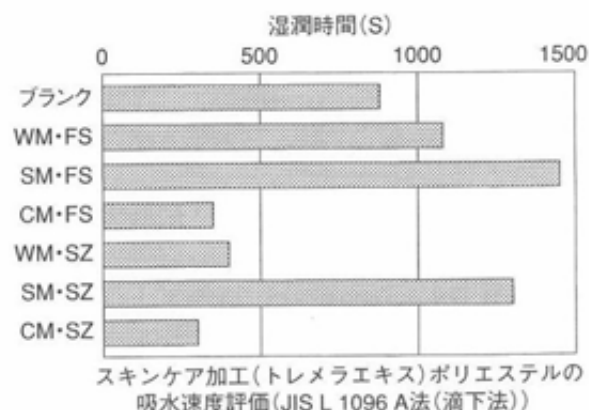
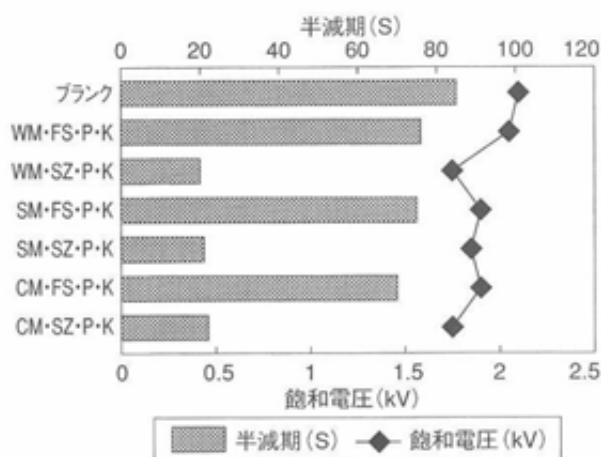


図12 スキンケア加工繊維の吸水速度評価

SZの場合、半減期はいずれの天然高分子の場合ともブランクの1/4程度と低いことが確認できた(図13)。また、ナイロンでは架橋剤を用いた方が半減期、飽和電圧とも低い結果であった(図14)。



帯電特性測定結果(ウール)
(20℃、40%RH)

帯電性試験方法

試験の種類: 繊維及び編物の帯電性試験方法 (JIS L 1094)

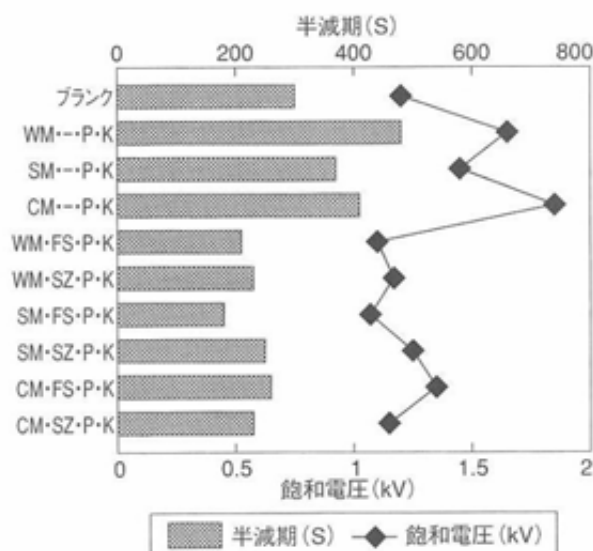
A法(半減期測定法)

装置: シンド静電気(株)スタチック オネストメータ H-0110

温湿度条件: 20±2℃、相対湿度40±2%

印加電圧: 10kV

図13 スキンケア加工繊維の帯電性



帯電特性測定結果(ナイロン)
(20℃、40%RH)

帯電性試験方法

試験の種類: 繊維及び編物の帯電性試験方法 (JIS L 1094)

A法(半減期測定法)

装置: シンド静電気(株)スタチック オネストメータ H-0110

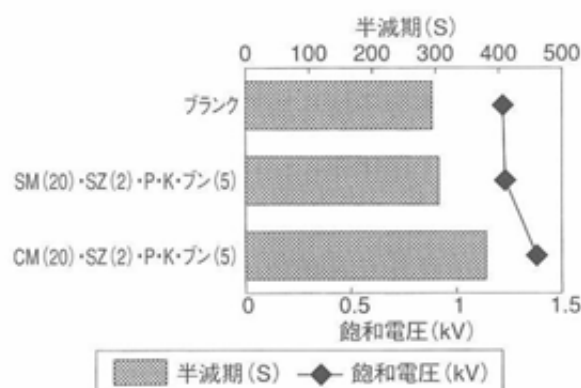
温湿度条件: 20±2℃、相対湿度40±2%

印加電圧: 10kV

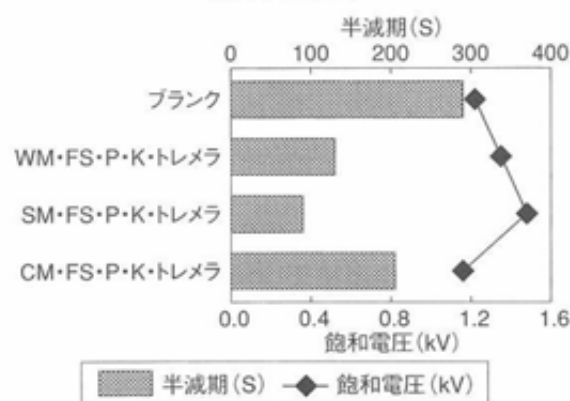
図14 スキンケア加工繊維の帯電性

3.2.6 スキンケア加工による帯電性特性比較

スキンケア加工による帯電性特性を調べた結果、ブンを架橋剤SZで加工したウールの場合、天然高分子SMにより半減期がわずかではあるが減少が認められた。ナイロンの場合は、ブンを架橋剤で付与加工した場合、天然高分子SM、CMともブランクと比較して半減期、飽和電圧とも大きくなった。しかし、同じナイロンでもトレメラを架橋剤FSで付与加工した場合には、天然高分子WM、SM、CMとも半減期は減少し、SMではブランクの約3分の1であった。この結果を図15に示した。この他、綿、レーヨン、絹、ポリエステル等の素材についても帯電性特性を調べたが大きな変化は認められなかった。



帯電特性測定結果(ナイロン)
(20℃、40%RH)



帯電特性測定結果(ナイロン)
(20℃、40%RH)

帯電性試験方法

試験の種類: 繊維及び編物の帯電性試験方法 (JIS L 1094)

A法(半減期測定法)

装置: シンド静電気(株)スタチック オネストメータ H-0110

温湿度条件: 20±2℃、相対湿度40±2%

印加電圧: 10kV

図15 スキンケア加工繊維の帯電性

3.2.7 スキンケア加工繊維の皮膚刺激性

スキンケア加工試料の皮膚刺激について河合法で調べた結果、判定したスコアからウール、ナイロンとも加工試料の方が小さい結果

表8 試験布の皮膚刺激スコア(トータルスコア)

No.	被 験 物 質	スコア
1	ウール(未処理)	10.0
2	ウール(SM・SZ・ブン)	7.0
3	ウール(CM・SZ・ブン)	6.5
4	サポートタイプストッキング(未処理)	7.5
5	サポートタイプストッキング(CM・SZ・ブン)	7.0
6	ボディ用サポーター(未処理)	7.5
7	ボディ用サポーター(CM・SZ・ブン)	8.0
8	未加工ガーゼ	7.5

(注1) 試験方法：河合法(レプリカ法)
上腕内側部に2cm×2cmの試験布を24時間貼付。被験物質を除去した後、レプリカ板にて貼付部位の皮膚レプリカを作製し、実体顕微鏡を用いて河合法にて判定する。

(注2) 判定基準：皮膚深化が全体の50%以上 スコア：2
25%以上 : 1
25%以下 : 0.5
0 : 0

(注3) 被 験 者：男性10名(n=10)

表9 スキンケア加工繊維の皮膚刺激性(トータルスコア)

No.	被 験 物 質	加 工 内 容	スコア
1	未加工ウール	---	19.0
2	スキンケア加工ウール	FS-9000：2%	20.0
3	スキンケア加工ウール	SM：20% FS-9000：2%	12.5
4	スキンケア加工ウール	CM：20% FS-9000：2%	13.0
5	未加工ガーゼ	---	14.0

(注1) 試 料：ウール＝JIS毛添付白布、
ガーゼ＝日本薬局方ガーゼ(タイプI)

(注2) 試験方法：河合法(レプリカ法)
上腕内側部に2cm×2cmの試験布を24時間貼付。被験物質を除去した後、レプリカ板にて貼付部位の皮膚レプリカを作製し、実体顕微鏡を用いて河合法にて判定する。

(注3) 判定基準：皮膚深化が全体の50%以上 スコア：2
25%以上 : 1
25%以下 : 0.5
0 : 0

(注4) 被 験 者：男性20名(n=20)

であった(表8)。また、架橋剤の種類をSZからSFに変更し、n数を上げるため被験者数を10名から20名とした結果も、トータルスコアは天然高分子CM、SMとも未処理ウールと比較して小さい値であった(表9)。

3.2.8 スキンケア加工繊維の風合い特性

スキンケア加工した繊維の風合い特性についてKESにより調べた結果、未加工繊維と比較して、あまり大きな違いは認められなかった。しかし、表面特性値についての比較では違いが認められ、皮膚刺激性の測定結果と相関があると推定された。表面特性値について表10に示した。また、相関があると推定された加工試料(ウール)について、走査型電子顕微鏡(SEM)により繊維表面、特にスケール部分について可能な限り拡大して観察した。この結果、表面特性値においては摩擦係数(MIU)や摩擦係数のバラツキ(MMD)が小さく、皮膚刺激性との相関関係が認めら

表10 KESによるスキンケア加工ウールの表面特性測定結果

No.	試 料 (加工内容)	表面特性項目		
		MIU	MMD	SMD
1	未加工ウール	0.201	0.0201	6.79
2	スキンケア加工ウール FS-9000 2%	0.182	0.0176	6.61
3	スキンケア加工ウール SM 20% FS-9000 2%	0.182	0.0164	6.14
4	スキンケア加工ウール CM 20% FS-9000 2%	0.183	0.0165	6.24
5	未加工綿ガーゼ 日本薬局方(タイプI)	0.227	0.0315	16.70

(注1) スキンケア加工用試料ウール：JIS毛添付白布

(注2) MIU、MMD、SMDとも経、緯方向の平均値

(注3) SM=SH+SL
(シルクゲンG・ソルブルKE+酵素加水分解絹フィブロイン)
CM=CH+CL
(HCP M15+W-4000)
FS-9000 (イソシアネート系架橋剤)

れた。さらに、高倍率におけるSEMによる繊維表面の観察結果から以下のような特徴が明らかになった。繊維表面を一万倍以上の倍率で観察した結果、スケールの開口部分において、未加工ウールではスケールの厚みが平均1 μm 程度であるのに対して、スキンケア加工ウールでは厚みが0.2~0.5 μm で、平滑で鈍角のエッジ部分を呈していることが認められた。文献でも、繊維表面の毛羽数、糸の撚数や太さ等が皮膚刺激性（物理的刺激）に与える影響について検討しており、これら物理的な要因が大きくなるほど皮膚刺激性は強くなるとしている⁴⁾。これらの電子顕微鏡写真を写真1~4に示した。これらのことから皮膚刺激性との相関が推定された。

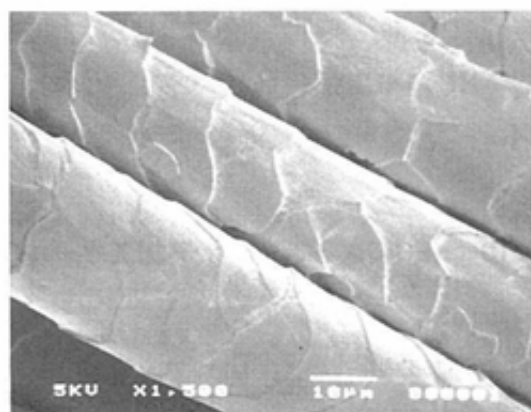


写真1 未加工ウールSEM像

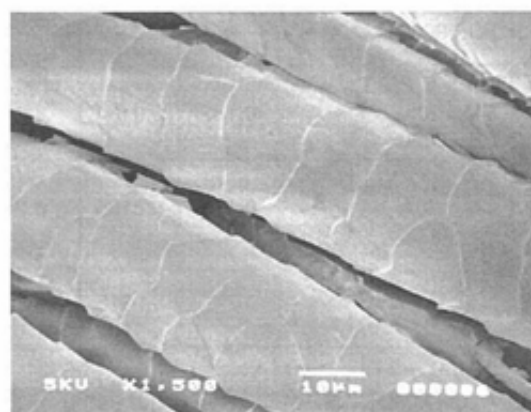


写真2 スキンケア加工ウールSEM像
天然高分子：CM
加橋剤：SZ

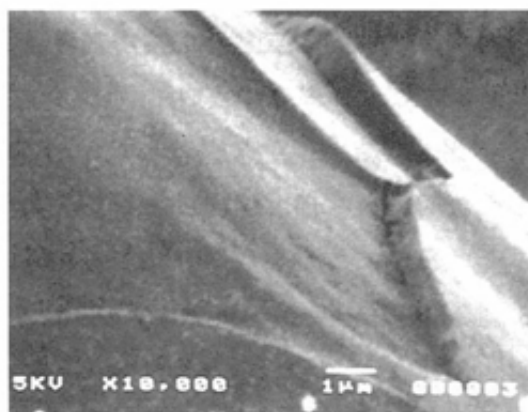


写真3 未加工ウールSEM像

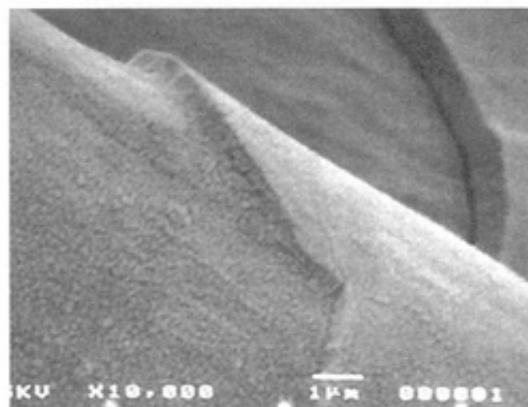


写真4 スキンケア加工ウールSEM像
天然高分子：CM
加橋剤：SF

3.2.9 スキンケア加工繊維の抗菌活性

スキンケア加工繊維の抗菌性については、汗の中に含まれる成分であるウンデシレン酸をウールとナイロンに架橋剤SZと天然高分子CMで付与加工して抗菌活性を測定した。この結果、ウール、ナイロンともJISハロー法では、黄色ぶどう状球菌でハロー形成が認められた。また、菌数測定法、シェークフラスコ法についての測定結果も、黄色ぶどう状球菌でのみSEKの評価基準である1.6と26%をクリアした（表11）。これらの結果から、ウンデシレン酸はグラム陽性菌については抗菌活性が認められるものの、グラム陰性菌には活性が小さいことが明らかとなった。

表11 ウンデシレン酸による抗菌加工試料の
抗菌性評価結果

1. 試料

No.1: ウール・CM・ウンデ・SZ・PK

No.2: ナイロン・CM・ウンデ・SZ・PK

天然系抗菌剤: ウンデシレン酸

天然高分子: CM=コラーゲン加水分解物(CL+CH)

ウール: JIS毛添付白布

ナイロン: JISナイロン添付白布

2. 試験結果

(1) Halo法(繊維製品の抗菌性試験法: JIS L 1902)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
菌濃度(個/mL)	1.9×10^5	2.9×10^5
Haloの幅(mm)	No.1	0
	No.2	0

(2) 菌数測定法(SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	9.6×10^5	6.2×10^5
増減値差	No.1	1.48
	No.2	1.53

(注) 増減値差1.6以上で有効

(3) シェークフラスコ法(SEK法)

試験菌種	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
接種菌数(個)	1×10^5	1.3×10^5
減菌率(%)	No.1	20.8
	No.2	18.3

(注) 減菌率26%以上で有効

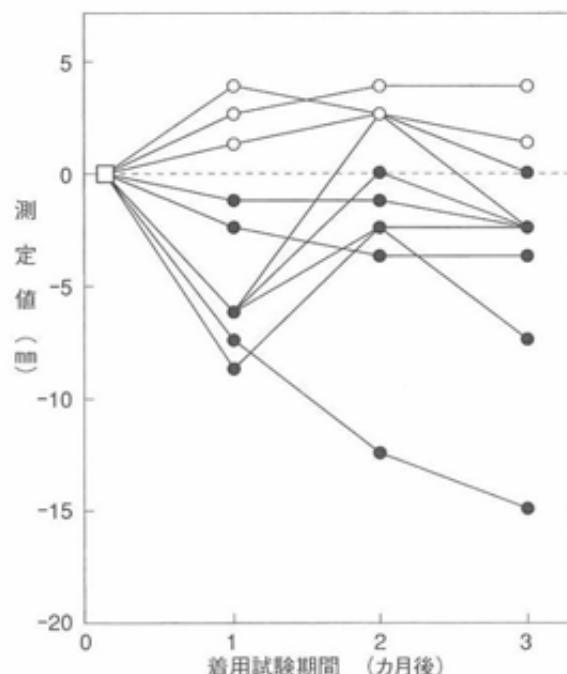


図16 スキンケア加工パンティストッキングの
着用試験結果(膝上15cmの大腿部の変化)
天然高分子: コラーゲン
加工剤: プンエキス

ング上に残留していた。このことから、この加工法の特徴である「徐放性加工」の効果が明らかになった。(図17~18)

3.2.10 スキンケア加工衣料の着用試験結果

パンティストッキングを3カ月着用試験した後の加工効果を評価した結果、スキンケア加工を施した側の足の膝上15cm大腿部の周囲長はモニターの70%が小さくなり、最大15mm、平均約5mmマイナスとなることが確認できた。この他、足の引き締め効果についてはモニターの70%に実感が認められ、むくみ改善についてもモニターの50%に実感が認められた。(図16)

3.2.11 スキンケア加工衣料着用試験後の残留加工剤濃度

着用試験を3カ月間行った後のパンティストッキング上に残留しているブン濃度を液体クロマトグラフで定量分析した結果、スタート時の付着量の1~10%がパンティストッキ

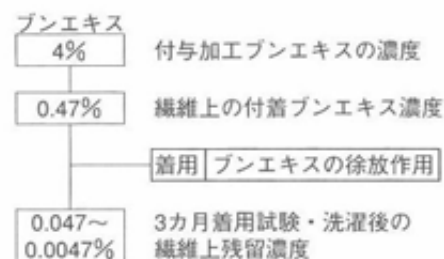


図17 スキンケア加工パンティストッキングの
ブンエキス濃度変化
定量分析機器: 液体クロマトグラフ

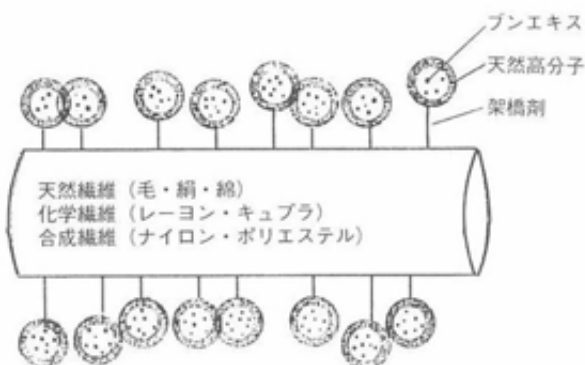


図18 スキンケア加工における徐放性加工の概念図

3.2.12 スキンケア加工繊維の耐久性評価試験結果

スキンケア加工試料の耐久性については、JIS L0217-103法により繰り返し洗濯10回後

のスキンケア加工剤の付着状態を熱分解ガスクロマトグラフを用いて調べる方法により確認した。

加工試料としては、ナイロン生地に着エ

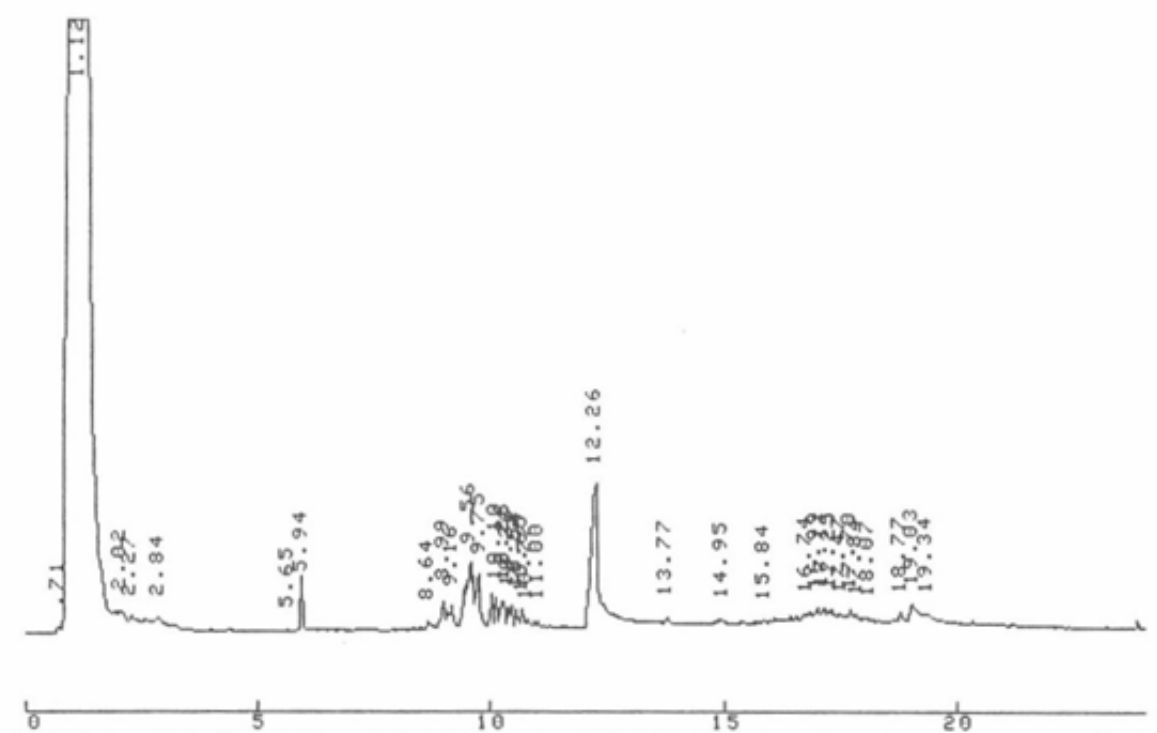


図19 天然高分子 (SM) の熱分解ガスクロピログラム

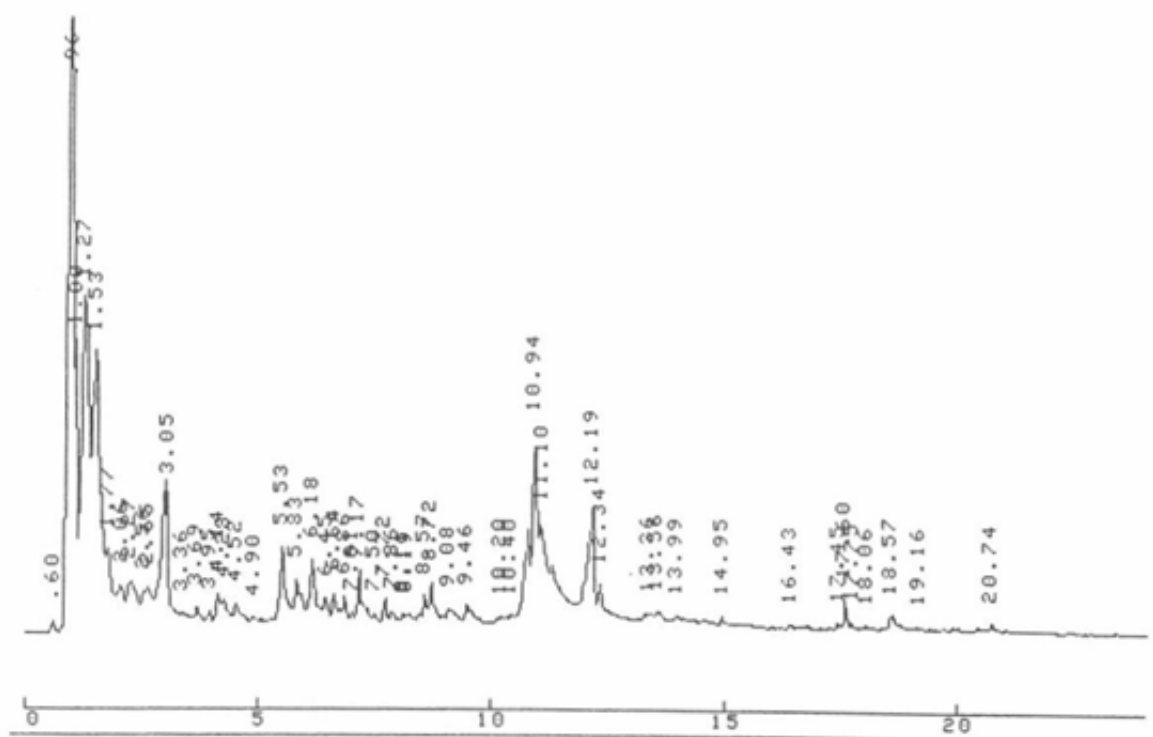


図20 天然高分子 (CM) の熱分解ガスクロピログラム

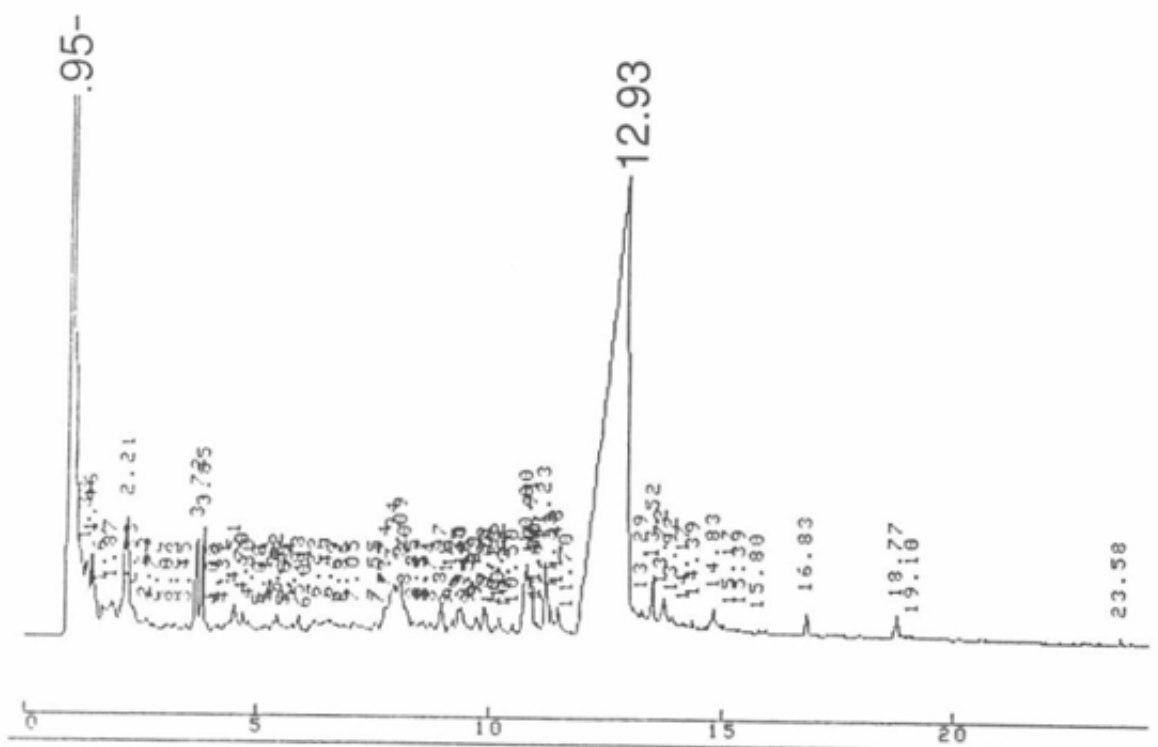
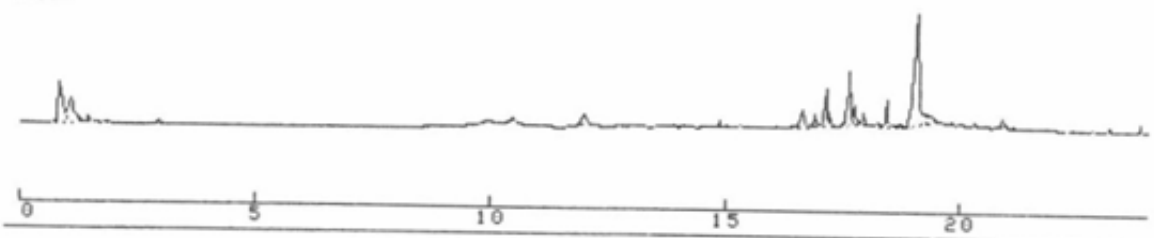
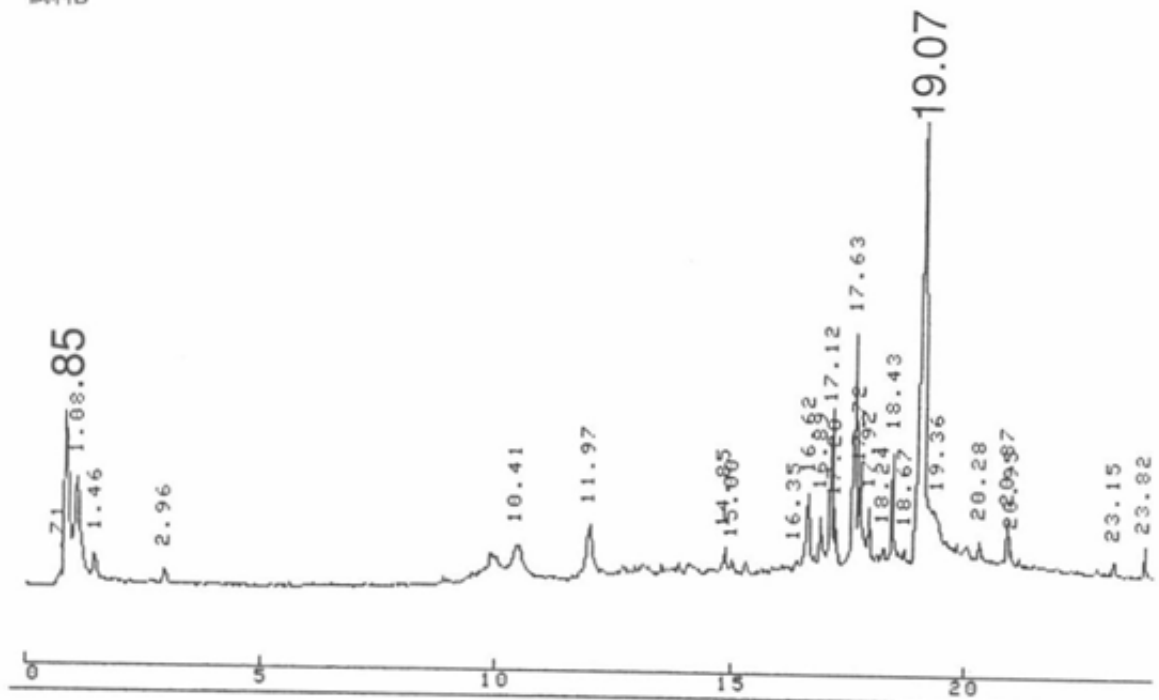


図21 ナイロンの熱分解ガスクロピログラム

試料A

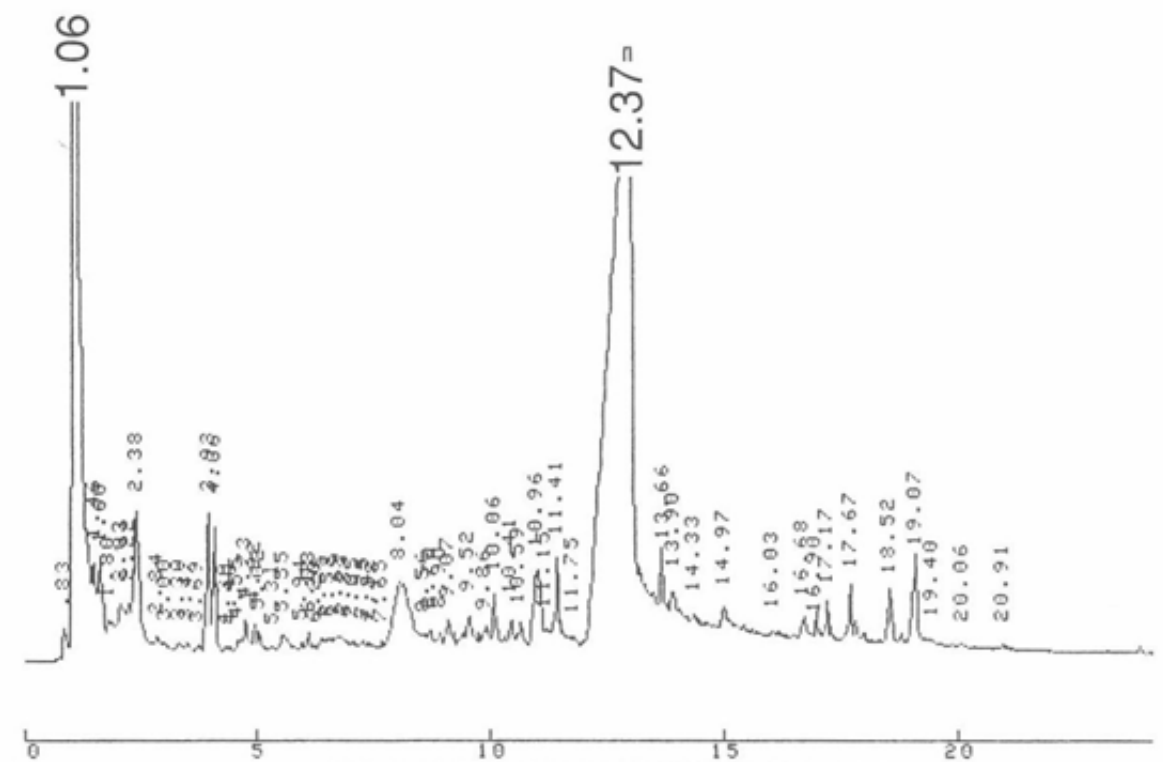


試料B



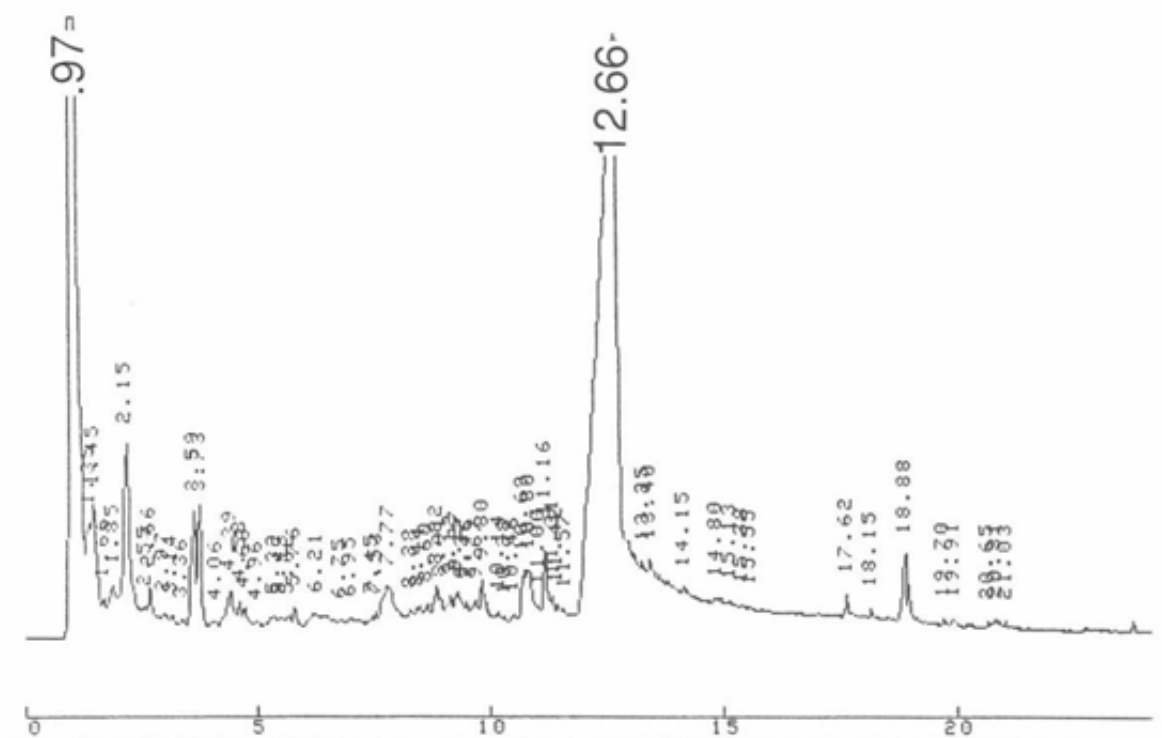
試料A：分析試料重量＝0.025mg 試料B：分析試料重量＝0.5mg

図22 ブンエキスの熱分解ガスクロピログラム



加工条件：SM (20) ・SZ (5) ・ブン (5)

図23 スキンケア加工ナイロン生地熱分解ガスクロピログラム



加工条件：SM (20) ・SZ (5) ・ブン (5)

図24 スキンケア加工ナイロン生地熱分解ガスクロピログラム

キスを架橋剤と天然高分子（絹フィブロインまたはコラーゲン）を用いて付与加工したものを使用した。

この結果、いずれの加工条件の試料からもブンエキスが検出され、耐久性の高い加工法であることが明らかになった。（図19～24）

4. まとめ

以上、天然高分子の持つ機能を有効に利用するため、天然系加工剤の衣料への応用について研究した結果を述べた。人の肌と繊維衣料との関係を考えた加工法を開発するため、化粧品製造メーカーであるメナード化粧品(株)と共同で研究を進めた。そして、メーカーの開発したスキンケア加工剤を衣料品に付与加工する方法の確立と加工した衣料の評価試験を行った。この結果、スキンケア加工による諸特性の向上とバンティストッキングによる着用試験を試みた結果、実用化可能な性能の衣料が開発できた。なお、レイシエキスやプロテオグリカンについては、皮膚への効果は確認できたものの、繊維に加工してその効果を評価した結果は、レイシエキスでは皮膚刺激が低下し、プロテオグリカンではトレメラエキスと類似の効果が得られたためデータを割愛した。

得られた成果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) 3種類の天然高分子の加水分解物を用いたスキンケア加工により、強伸度や吸放湿性、吸水性等が増加する他、帯電性特性についても半減期、飽和電圧とも低くなることが判明した。
- (2) スキンケア加工布の皮膚刺激性について日皮協認定法(河合法)で評価した結果、未加工布と比較して低くなっていることが判明した。
- (3) スキンケア加工布の抗菌性については、汗に含まれる成分で有害性のないウンデシレン酸により、SEK(繊維製品新機能評価協議会)基準をクリアすることが分かった。
- (4) アカネ科のブンから抽出した加工剤を

付与加工したバンティストッキングのスキンケア加工効果について、着用試験を行って調べた結果、モニターの7割について大腿部の引き締め効果を確認した。

- (5) 3カ月間着用試験後のブンの残留濃度を液体クロマトグラフで定量した結果、残留濃度は付与加工量の1~10%で、開発した加工法による徐放効果が明らかになった。

5. おわりに

以上、共同研究により取り組んだ「天然加工剤の衣料への応用」の研究成果についてまとめたが、本研究を滞りなく進めることができたのは、共同研究企業である日本メナード化粧品株式会社の川合芳文氏、水谷 宏氏、物部彰夫氏の三研究員の御尽力の賜物であることをここに記して御礼申し上げる。

6. 謝辞

本研究の遂行にあたって、抗菌活性試験並びに結果の解析について御助言と御指導を賜った一丸ファルコス(株)開発部研究開発課の伴野規博氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 北野：染色工業，Vol.43，No.4，180~194(1995)
- 2) 北野、平石：テキスタイル&ファッション，Vol.14，No.10，561~581(1998)
- 3) 河合：繊消誌，Vol.36，No.3，256~260(1995)
- 4) 日本産業皮膚衛生協会 技術委員会第一分科会：繊消誌，Vol.37，No.6，308~316(1996)