

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K02127

研究課題名（和文）高齢者の衣生活を快適にする消臭機能を持つオムツ素材開発に関する基礎的研究

研究課題名（英文）Basic research on the development of diaper materials with deodorant functions to make the clothing life of the elderly more comfortable

研究代表者

仲西 正（NAKANISHI, Tadashi）

お茶の水女子大学・基幹研究院・教授

研究者番号：90198143

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：高機能なオムツ素材開発に寄与できる基礎的知見と設計指針を得ることを目的として、オムツ素材モデルとしてポリビニルアルコールからなるゲルを調製し、糖類、界面活性剤、染料水溶液中での膨潤度を測定した。それぞれの溶質に特徴的な膨潤度の溶質濃度依存が観察された。非常に低濃度の溶液であっても膨潤度に大きく影響する場合が見られた。結果を水素結合や疎水性相互作用などの高分子と低分子の間の相互作用に着目して考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、含水高分子ゲルの膨潤度が、ゲルを浸している水溶液の溶質濃度に対して単調に変化するのではなく、極大などを示す場合があることを見いだした。そして、観察された膨潤度の濃度依存に関する知見を、溶質とゲル構成高分子の水和の観点から考察した。高齢者の衣生活を快適にするためには、オムツ素材に対して尿保持の安定性や消臭機能加工剤の固定安定性が要求される。本研究の知見と考察は、これらの要求を満たすオムツ素材の設計指針を与えているところに意義がある。

研究成果の概要（英文）：To obtain basic knowledge and design guidelines that can contribute to the development of highly functional diaper materials, polyvinyl alcohol gels were prepared as diaper material models, and the degree of swelling in aqueous solutions of sugars, surfactants, and dyes was measured. A characteristic solute concentration dependence of the degree of swelling was observed for each solute. Even very low concentrations of the solutes had a significant effect on the degree of swelling. The results were discussed in terms of interactions between macromolecules and small molecules, such as hydrogen bonding and hydrophobic interactions.

研究分野：高分子化学，生活材料学

キーワード：高分子ゲル オムツ 膨潤 界面活性剤 糖 直接染料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

国内外において、高分子ゲル材料の研究は盛んである。また、高吸水性ゲル、医療用材料としてのゲル、ゲル・アクチュエータなど様々な応用に関しての研究も多く見られる。しかしながら、高齢者に適したオムツ素材を設計する場合に必要な、吸水性に大きく関わる基礎的な知見、例えば、水溶液に浸された高分子ゲルが示す膨潤収縮挙動とその水溶液に含まれる溶質の種類との関係などの知見はまだ不足しており、知見に対する考察も十分ではない。

2. 研究の目的

高齢社会への急速な移行に対応して、衣生活の改善においても新しい技術の導入が不可欠となってきた。現在実用化されている合成高分子ゲルを吸水材料として用いたオムツは、乳幼児を対象とすれば吸水性に関しては満足できる水準にあるが、高齢者を対象とすれば、消臭性や尿保持の安定性などに関してはまだ不十分である。高齢者自身や介護者などの快適性を向上させるためには、吸水材料として新たな機能素材の投入が望まれる。本研究では、高分子ゲル材料からなり、尿量が多い高齢者などに適するとともに、消臭性を付与し介護環境の改善にも寄与できる高機能オムツ素材の開発に役立つ知見の集積と考察を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 糖および糖アルコール水溶液中における完全および部分鹸化型 PVA ゲルの膨潤挙動

ゲル調製には、完全鹸化型 PVA (ポリビニルアルコール) (重合度約 2000, ナカライテスク) と、部分鹸化型 PVA (鹸化度 86-90mol%, 重合度約 3500, 和光純薬) を用いた。完全鹸化型と部分鹸化型 PVA を、それぞれ水に加熱溶解して 8wt% 水溶液を調製した。PVA 水溶液に、架橋剤としてグルタルアルデヒド、触媒として塩酸を加え混合したのち、内径 0.2 mm のガラスキャピラリーを入れた試験管に注ぎ、加熱してゲル化させた。得られた円柱状の PVA ゲルを、0.1-2.5 M D-グルコース水溶液、0.1-2.4 M キシリトール水溶液、0.01-0.5 M *myo*-イノシトール水溶液に浸漬し倒立顕微鏡でゲルの直径を測定した。膨潤度は d/d_w とした (d , d_w は、それぞれ、溶液中と純水中のゲルの平衡膨潤時の直径)。測定は 25°C で行った。

(2) 界面活性剤の会合が PVA ゲルの膨潤に与える影響

① 界面活性剤水溶液の電気伝導度測定

PVA ゲルと界面活性剤の相互作用を検討するため、界面活性剤の会合状態を調べた。アニオン界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS), カチオン界面活性剤のステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (STAC) とドデシルトリメチルアンモニウムクロリド (DTAC) について、それぞれ異なる濃度の水溶液を調製し、電気伝導度を測定した。また、アニオン界面活性剤においては、5 mM の NaCl を添加した場合の測定も行った。測定は 25°C で行った。

② 界面活性剤水溶液中の PVA ゲルの膨潤度測定

完全鹸化型 PVA の 8 wt% 水溶液を調製し、PVA のヒドロキシ基量に対して、架橋剤としてグルタルアルデヒド 1.6mol%, 触媒として HCl 0.04mol% を添加した。この混合溶液をガラスキャピラリーの入った試験管に注ぎ、約 50-90°C で所定時間加熱してゲル化させ、直径約 0.2 mm の円柱状ゲルを得た。円柱状ゲルを電気伝導度測定に用いた所定の濃度の界面活性剤水溶液に浸漬し、膨潤平衡に達せさせた後、直径を溶液に浸漬した状態で倒立顕微鏡を用いて測定した。膨潤度 d/d_w の定義は上述 3 (1) と同じである。測定は 25°C で行った。

(3) 直接染料水溶液中における PVA ゲルの膨潤と染料構造

① PVA ゲルの調製

完全鹸化型 PVA (重合度約 2000, ナカライテスク) の 8wt% の PVA 水溶液を調製した。この水溶液に架橋剤として 1.5 mol% のグルタルアルデヒド、触媒として 0.04 mol% の HCl を攪拌しながら加え、試験管に注ぎ、内径 0.20 mm のガラスキャピラリーを約 15 本投入した。25°C の室内で約 3 時間静置した後、約 90°C で 1 時間加熱し、室温に戻して 12 時間以上放置してゲル化した。

② ゲルの膨潤度測定

ゲル膨潤度測定の際の外部溶液として、C. I. Direct Red 28 (Congo Red, 以下 CR) の 0.2-1.0 mM 水溶液、C. I. Direct Violet 1 (以下 Violet 1) の 0.1-0.8 mM 水溶液、C. I. Direct Blue 1 (以下 Blue 1) の 0.05-0.3 mM 水溶液を調製した。ゲルの蒸留水中および各溶液中の測定時間経過ごと、および平衡膨潤時の直径を倒立顕微鏡で測定した。膨潤度 d/d_w の定義は上述 3 (1) と同じである。測定は 25°C で行った。

4. 研究成果

(1) 糖および糖アルコール水溶液中における完全および部分鹼化型 PVA ゲルの膨潤挙動

Figs. 1, 2 に、それぞれ、完全鹼化型と部分鹼化型 PVA ゲルの各水溶液中における膨潤度の溶質濃度依存を示す。

すべてのゲルにおいて、膨潤度は外部溶液の濃度の上昇に従って増加し、極大を示したのちに減少した。グルコース、キシリトール水溶液中では、部分鹼化型のゲルの方が極大値での膨潤度はやや小さく、1.0 M 以上の高濃度領域ではより大きく収縮した。myo-イノシトール水溶液に浸漬したゲルについては、完全鹼化型、部分鹼化型ともにグルコース、キシリトール水溶液中で極大値を示した濃度の 10 分の 1 程度の濃度で膨潤度の極大が観察され、その後収縮した。この時、極大での膨潤度は完全鹼化型、部分鹼化型でほぼ同じであった。

グルコースの水に対する高い溶解度については、 β -D-グルコピラノースのエカトリアルヒドロキシ基が、“氷 I”の水素結合している酸素原子の位置にフィットすることから、水分子が氷類似構造を持つクラスター化した液体水にも溶解することが可能であり、水と強い水素結合を形成するという Kabayama ら [文献①] の解釈をベースとする考察が古くから見られる。

キシリトールも水に対して高い溶解性を持つが、キシリトールの水和特性については、Carlevaro ら [引用②] が分子動力学計算を用いて検討し、キシリトールは比較的強い水和（正水和）をしており、それはキシリトールが水中で安定な直線的な構造をとるためと考察している。

グルコース（ピラノース型）とキシリトールはヒドロキシ基を 5 つ、myo-イノシトールは 6 つ持つ。しかし myo-イノシトールの水への溶解度は約 14 g /100 mL と著しく低い。Shikata ら [文献③] は、誘電緩和測定から、ヒドロキシ基あたりの水和数が、孤立しているヒドロキシ基では通常 5 程度であるのに対し、myo-イノシトールでは約 1 程度であることを示し、myo-イノシトールの持つ複数のヒドロキシ間の分子内水素結合の存在がその原因であると考察している。一方、PVA の水和については、糖類のように詳細に調べられている例は少ないが、Satokawa ら [文献④] が PVA 水溶液の誘電緩和測定を行い、ヒドロキシ基あたりの水和数が 2-2.2 程度と小さいことを見出している。そして、主鎖に沿って連続しているヒドロキシ間が分子内水素結合をしている場合は水和数は 1 程度、孤立している場合は 5 程度であり、それらが混在して存在していると考察している。

得られた結果に対して、PVA と溶質の水和に基づいて以下のように考察した。完全鹼化型 PVA は分子内水素結合が多く存在するため、水和は部分鹼化型に比べて弱い、一方部分鹼化型 PVA は、強い水和を示すが疎水的な性質が大きくなっている。一方、グルコースやキシリトールのような強い水和能を持つヒドロキシ基を持つ溶質は PVA ゲルの分子内、分子間水素結合を切断して、水分子を介して PVA と相互作用する。切断により PVA に孤立し遊離したヒドロキシ基が新たに加わり、それらが水和することによりゲルは膨潤する。しかし、溶質が高濃度になると、PVA の水和水が溶質の水和との競合で奪われ、ゲルは収縮する。この収縮は特に疎水性の大きな部分鹼化型 PVA で顕著となる。他方、myo-イノシトールは、水和能が著しく小さいため、低濃度範囲で PVA との直接的な会合が起こり、溶質の持つ水和水がゲル中に導入されたため膨潤したと考えられる。

本項の研究では、糖または糖アルコール水溶液中における PVA ゲルの膨潤挙動が PVA の鹼化度の違いにより異なる場合があることを見出した。水和能の高い溶質において違いは顕著であり、高分子ゲル、溶質、水の 3 者の間に形成される水素結合が膨潤挙動に影響を与えていると考えられた。

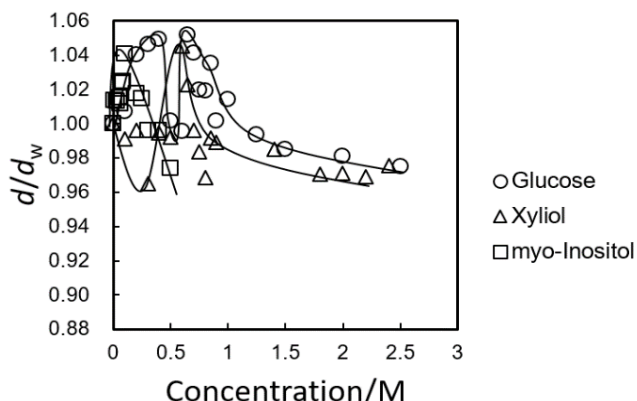


Fig.1 Plots of d/d_w vs. sugar alcohol concentration for fully saponified PVA gels.

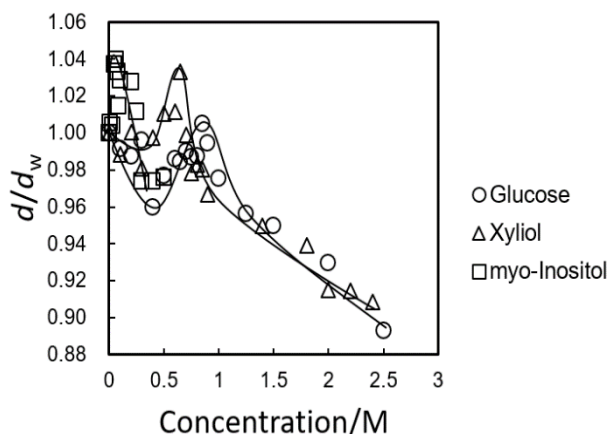


Fig.2 Plots of d/d_w vs. sugar alcohol concentration for partially saponified PVA gels.

(2) 界面活性剤の会合が PVA ゲルの膨潤に与える影響

①界面活性剤水溶液の電気伝導度

Fig. 3 に、SDS 水溶液の電気伝導度測定結果を示す。電気伝導度は、アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤の両方において低濃度から高濃度に向けて直線的に上昇し、途中、折れ曲がり点を示した。SDS 水溶液の折れ曲がり点は無添加塩系で 8.4 mM、添加塩系では 6.7 mM であった。これらの濃度は、界面活性剤が会合し、ミセルを形成する臨界ミセル濃度 (cmc) に対応すると考えた。塩を添加することにより cmc が低下したが、塩添加により、親水基のアニオン間の静電的反発が弱まり、ミセルを形成しやすくなったためと考えられる。今回測定した界面活性剤 4 種類は cmc がそれぞれ大きく異なっている。塩無添加の場合においてアニオン界面活性剤の SDS と LAS はそれぞれ 8.4 mM と 1.8 mM、カチオン界面活性剤の STAC と DTAC ではそれぞれ 0.4 mM と 24.6 mM であった。これは界面活性剤の疎水基であるアルキル基の長さ、親水性のイオン基間の反発力、対イオンの種類が関係していると考えられる [文献⑤]。アニオン界面活性剤において cmc は LAS の方が SDS よりも低くなった理由として、両者とも疎水基のアルキル鎖長に大きな差はないが、LAS は疎水基にベンゼン環を有していることから SDS よりも疎水性が増し、ミセルを形成しやすくなったと考えられる。カチオン界面活性剤では cmc は STAC の方が低かったが、DTAC よりもアルキル鎖が長いことにより疎水性が増し、ミセルを形成しやすくなったと考えられる。

②界面活性剤水溶液中の PVA ゲルの膨潤度

PVA ゲルの膨潤度を SDS 濃度に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。アニオン界面活性剤では、低濃度から高濃度に向けて、cmc 付近で膨潤度が急激に上昇し、その後、増加の程度が小さくなった。また、膨潤開始濃度は、無添加塩系では SDS と LAS のいずれも cmc より低かった。このことから膨潤は水溶液中の SDS ミセルと PVA 鎖の会合で起こるのではなく、水溶液中の単分子状 SDS が PVA 鎖へ強く協同的に会合することによって生じると考えられる。SDS では、電気伝導度と同様に NaCl を添加すると、膨潤し始める濃度が低下した。SDS と PVA との会合の抑制が考えられる。カチオン界面活性剤では、PVA ゲルは低濃度から高濃度にかけて膨潤は示さなかった。よって、PVA はカチオン界面活性剤との相互作用はないと考えられる。

PVA は分子全体としては電気的に中性であるが、親水基であるヒドロキシ基が、酸素原子の大きな電気陰性度により、わずかに負の電荷を帯びている。一方、主鎖のアルキル鎖は疎水基としての働きを持つ。PVA はアニオン界面活性剤と類似した構造をもつために、カチオン界面活性剤との会合は起こらないが、アニオン界面活性剤である SDS や LAS の場合は会合が起こるのではないかと考えられる。

(3) 直接染料水溶液中における PVA ゲルの膨潤と染料構造

各染料水溶液中におけるゲルの平衡膨潤度を Fig. 5 に示す。いずれの染料、濃度においてもゲルの膨潤度は 1 よりもかなり大きく、高分子電解質ゲルに見られるゲル内の対イオンの可動性による浸透圧が原因と考えられ、PVA ゲルはこれらの直接染料アニオンと結合していると考えられる。目視観察のレベルであるが、PVA の円柱状ゲルは、染料の収着に伴い直径のみではなく長さも増加しており、ほぼ等方的に膨潤した。また、染料濃度が高くなるにしたがって膨潤度は増加した。膨潤平衡に達するまでに要した時間は Violet 1 \approx Blue 1 < CR であった。また、Blue 1 水溶液中では、時間経過に伴ってゲルは膨潤と収縮を繰り返しながら平衡に達した。Blue

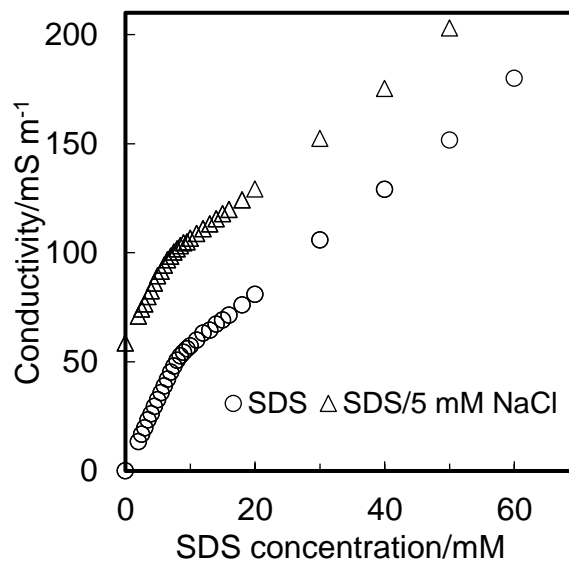


Fig. 3 Plots of conductivity of SDS solution vs. SDS concentration.

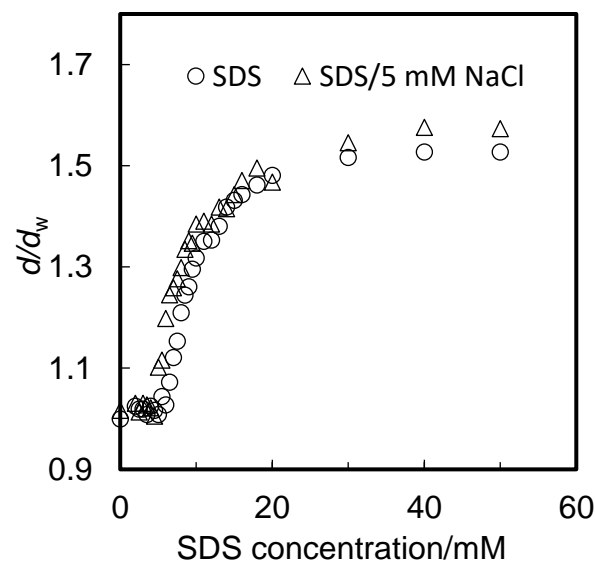


Fig. 4 Plots of d/d_w of PVA gels vs. SDS concentration.

1 と PVA との相互作用が弱いために、染料がゲル内部に侵入する過程で、染料の PVA への吸着と脱離の双方が起こったためと推測される。

同一染料濃度における PVA ゲルの膨潤度はすでに述べたとおり Violet 1 ~ Blue 1 < CR であった。CR が最も強く PVA と相互作用すると考えられる。Violet 1, Blue 1 も PVA と相互作用するが、CR と比較して芳香族系の官能基を多く持つため、PVA と結合しにくいと考えられる。また、Blue 1 は 4 価のアニオンであり、水への溶解度が大きいために PVA への結合量が少なかったことも考えられる。いずれの染料においてもゲルの平衡膨潤度の染料の濃度上昇に対するプロットは上に凸の曲線となり、膨潤度が網目の弾性による限界に近づきつつある過程と見られる。

Fig. 6 に、Fig. 5 でいずれの染料においてもほぼ同じ膨潤度を示した 0.2 mM 染料溶液中での膨潤度の時間変化を示す。ゲルを蒸留水中から染料溶液に移した時点の時刻ゼロとしている。いずれの染料においても、約 75 時間で膨潤平衡に達しているが、膨潤度の時間変化には違いが見られる。1 mM 付近で高い平衡膨潤度を示す CR では、初期の膨潤度変化は小さく、逆に高濃度領域では CR よりも低い平衡膨潤度を示す Violet 1 では、初期の膨潤度変化は大きかった。PVA との結合力が大きな CR では、最終的には PVA への結合量は大きくなるが、平衡に至る初期段階では、その強い相互作用のために、ゲル内部への拡散が遅くなっていると考えられる。

研究代表者らは、CR などの直接染料で染色し、銅塩で後媒染した綿布が、エタンチオール除去機能をもつことを明らかにし、その除去機構の解明などを行ってきた [文献⑥]。今回の結果から、PVA と CR 間には強い相互作用があり、CR を、PVA ゲルに銅イオンを担持するための足場として用いることの可能性が示された。今後は、PVA ゲルから CR が脱離しないような工夫の検討が必要と考えられる。

<引用文献>

- ① M. A. Kabayama, D. Patterson, The thermodynamics of mutarotation of some sugars, II. Theoretical consideration, *Can. J. Chem.*, **36**, 563-573 (1958).
- ② M. Carlevaro, E. R. Caffarena, J. R. Grigera, Hydration properties of xylitol: computer simulation, *Int. J. Biol. Macromol.*, **23**(2), 149-155 (1998).
- ③ T. Shikata, M. Okuzono, Hydration/dehydration behavior of polyalcoholic compounds governed by development of intramolecular hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. B*, **117**(9), 2782-2788 (2013).
- ④ Y. Satokawa, T. Shikata, Hydration structure and dynamic behavior of poly(vinyl alcohol)s in aqueous solution, *Macromolecules*, **41**(8), 2908-2913 (2008).
- ⑤ 目黒謙次郎, 近藤 保, イオン性界面活性剤の対イオン問題, *油化学*, **9**(7), 346-350 (1960).
- ⑥ T. Amemiya, T. Nakanishi, Deodorization for ethanethiol by cotton and wool fabrics mordant dyed with congo red and copper (II) sulfate, *Textile Research Journal*, **88**(9), 1056-1064 (2018) など.

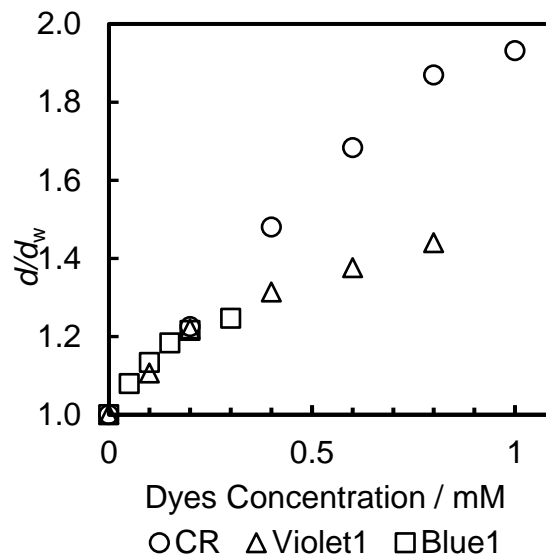


Fig. 5 Plots of d/d_w of PVA gels vs. dye concentration.

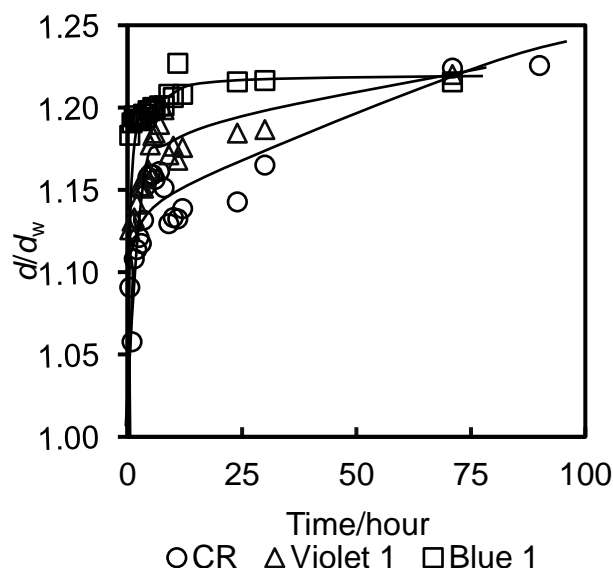


Fig. 6 Time course of d/d_w for PVA gel in 0.2 mM dye solutions.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤 光都恵, 雨宮 敏子, 仲西 正
2. 発表標題 界面活性剤水溶液中の PVA ゲルの膨潤挙動
3. 学会等名 第 60 回高分子と水に関する討論会, 高分子学会 高分子と水・分離に関する研究会主催
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 光都恵, 雨宮 敏子, 仲西 正
2. 発表標題 界面活性剤の会合が PVA ゲルの膨潤に与える影響
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会, 繊維学会主催
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	雨宮 敏子 (AMEMIYA Toshiko) (80750562)	お茶の水女子大学・基幹研究院・助教 (12611)	
研究協力者	伊藤 光都恵 (ITO Mitsue)	お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・博士前期課程学生	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岩橋 もも (IWAHASHI Momo)	お茶の水女子大学・生活科学部・学部生	
研究協力者	足立 多恵 (ADACHI Tae)	お茶の水女子大学・生活科学部・学部生	
研究協力者	丸田 秋音 (MARUTA Akine)	お茶の水女子大学・生活科学部・学部生	
研究協力者	渡部 真生 (WATABE Maki)	お茶の水女子大学・生活科学部・学部生	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関