

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：32647

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22500725

研究課題名（和文）高齢化社会における快適な衣住環境創造のための消臭・抗菌機能布の開発

研究課題名（英文）Development of fabrics with deodorizing and antibacterial abilities for creating comfortable clothing and living environments in an aging society

研究代表者

小林 泰子（KOBAYASHI YASUKO）

東京家政大学・家政学部・服飾美術学科・教授

研究者番号：50259123

研究成果の概要（和文）：身体や環境から発生する臭い除去を目的に消臭機能布の開発を行った。反応染料または天然の緑茶と媒染剤で染色した綿布，不織布に高い消臭機能を付与できた。廃棄衣料も消臭機能布として再生することができる。ガスクロマトグラフを用いたエタンチオールの消臭機構についても検討した。消臭速度は，綿では後期より初期，羊毛では初期より後期で高かった。繊維素材の違いにより消臭機構が異なることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Cotton fabrics having a deodorizing ability were prepared by mordant-dyeing with reactive dyes or green tea, and a copper salt. The samples showed high deodorizing ability for ethanethiol and ammonia. The deodorizing mechanism of ethanethiol was investigated by gas chromatography. The deodorizing rate was higher in the first stage in the case of cotton, and it was higher in the last stage in the case of wool.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：消臭，直接染料，反応染料，銅塩，ガスクロマトグラフ，媒染，綿，臭い

1. 研究開始当初の背景

(1) 平均寿命が伸び、団塊の世代が定年を迎え、高齢化が急速に進んでいる。それに伴い、年金、介護の問題が各メディアで大きく取り上げられ、高齢化社会に対する人々の問題意識が高まっている。快適な老後を過ごすためにはこれまで以上に各種の取り組みが必要

である。

(2) 高齢者が健康で、快適な生活を営むために衣の分野でできることは、快適な衣住環境の創造である。身の周りの不快な臭いの除去、病院・介護施設の細菌感染の軽減により、快適な環境を整えることができる。

2. 研究の目的

- (1) 高齢者を対象とした下着から上着に至る各種衣類、室内装飾品、寝具類に使われる素材を媒染染色し、各種の色と、高い消臭・抗菌機能を付与し、カビ・細菌・悪臭から高齢者を守り、快適で健康な衣住空間を創造する。
- (2) 消臭は布への臭いの吸着と分解によると考えられる。消臭機構を解明することは高い消臭機能を持つ製品の開発に有効である。
- (3) 廃棄衣料についても同様の方法で消臭・抗菌材料(例えば、床ずれ防止用クッション、パッドパッド)としてリサイクルする。

3. 研究の方法

(1) 消臭機能を持つ媒染染色布の調製と消臭の持続性

①未マーセル加工およびマーセル加工メリヤス綿布を含銅反応染料C. I. Reactive Blue 237 (Kayacion Blue E-SE, 染料Bと略す)と硫酸銅(II)で媒染染色した。先媒染(pre)は0.01 M硫酸銅(II)水溶液中で、染色(B)は1, 3, 5, 10 %o. w. f. の染料と助剤を入れた染浴で、後媒染(aft)は 0.004 M硫酸銅(II)水溶液中で行った。試料布の染着量は残浴比色法、含銅量は原子吸光法で求めた。消臭性の評価はガス検知管法を用い、2.0 gの試料布を入れた2Lのテドラーバッグに100 ppmのエタンチオールを含む空気を導入後、残存濃度を気体検知器(ガステック)で経時的に測定した。アンモニアについても同様に行った。エタンチオールに対する消臭機能の持続性については、消臭・洗濯を10回繰り返して求めた。洗濯は洗濯堅ろう度試験(JIS L 0844)A-2法に準じ、液体洗剤を用いて洗濯試験機で40℃、30分間行った。

②同様に、コットン 100%スパンレース不織布“オイコス”を含銅反応染料 Kayacion Turquoise E-NA(T)または Kayacion Blue E-SE(B)と、硫酸銅で媒染染色し、消臭性を検討した。

③未シルケットブロード綿布を市販品の緑茶粉末で染色した。綿布の前処理剤として無調整豆乳とカチオン剤、媒染剤として硫酸カリウムアルミニウム・12水(みょうばんと略す)、硫酸鉄(II)七水和物(鉄と略す)、硫酸銅(II)五水和物(銅と略す)を使用した。前処理は、豆乳、またはカチオン剤に30分間浸漬した。染色は、緑茶液(濃度0.8~4.8%)に2分間、媒染液(濃度0.5%)に1分間浸漬を交互に4回ずつ繰り返し、すすぎ乾燥させたものを試料とした。染色性の評価はK/S値を指標とした。アンモニアに対する消臭性の評価は検知管法で行った。

(2) 消臭機構の解明

①40番綿ブロードおよびウールモスリンを精練後、ジスアゾ型直接染料C. I. Direct

Red28(Congo Red)を用い、染料濃度0, 1, 3, 5% o. w. f. で染色した。その後、2%o. w. f. の硫酸銅(II)五水和物水溶液中処理し、後媒染染色布を調製した。試料布のエタンチオールに対する消臭過程は検知管法で経時的に測定した。FPD-GC法(GC-2014 with FPD-2014, 島津)では、1Lのテドラーバッグに4.0gの試料布を入れ、100ppmのエタンチオールを含む空気を導入し、エタンチオールと酸化生成物であるジエチルジスルフィドの濃度を経時的に測定した。

②様々な直接染料と金属塩を用い、染色条件と媒染条件を変化させて含金属媒染染色綿布を調製した。調製した綿布1.5gを入れた1Lのテドラーバッグに、エタンチオール濃度0.35mg/Lの空気を注入した。テドラーバッグ内の気体をガスタイトシリンジで10μL採取し、FPDを検出器としたGCに注入し、テドラーバッグ内の気相中のエタンチオールとジエチルジスルフィドの濃度変化を経時的に測定した。

③精練した綿ブロードとウールモスリンを直接染料(C. I. Direct Red 2, C. I. Direct Red 28, C. I. Direct Red 37, C. I. Direct Blue 1, C. I. Direct Blue 15)で染色した。助剤として無水硫酸ナトリウムを用いた。染色後、硫酸銅(II)五水和物水溶液中で媒染処理を行った。試料布を入れたテドラーバッグに既知濃度のエタンチオールを含む空気を導入後、気体検知管法ではエタンチオールの濃度、FPD-GC法ではエタンチオールとジエチルジスルフィドの濃度を経時的に測定し、消臭過程を追跡した。テドラーバッグ内の調湿は、飽和塩を満たしたガス洗浄瓶に乾燥空気を通す方法、またはシリンジで水を注入し拡散させる方法で行った。測定前の試料布の調湿は飽和塩法で行った。

4. 研究成果

(1) 消臭機能を持つ媒染染色布の調製と消臭の持続性

①2種のメリヤス綿布を、先媒染、染料濃度3%o. w. f. で染色、後媒染の各種組み合わせで媒染染色した試料の含銅量を図1に示した。先媒染のみ(pre)行った試料布の含銅量は、未マーセル加工試料布がマーセル加工試料布の約2倍であった。マーセル加工試料布では、強アルカリ処理によりイオン性の不純物が除去され、銅イオンの吸着サイトが減少したと考えられる。染料に初めから含まれる銅量に比較し、先媒染や後媒染で導入される銅量が大きく、いずれの試料布とも染色-後媒染布(3B-aft)、先媒染-染色-後媒染布(pre-3B-aft)の含銅量が大きかった。図2に、エタンチオールに対する消臭性を示す。図1で含銅量の差が顕著であった先媒染布(pre)と先媒染-染色布(pre-3B)の消臭性に大きな差が認められた。染色した試料布のすべての結

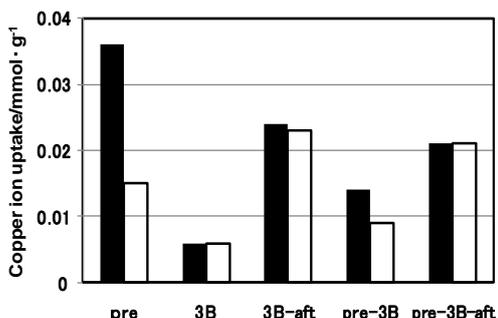


Fig.1 Copper ion uptakes by the non-mercerized (■), and the mercerized(□) knitted cotton samples dyed and mordanted.

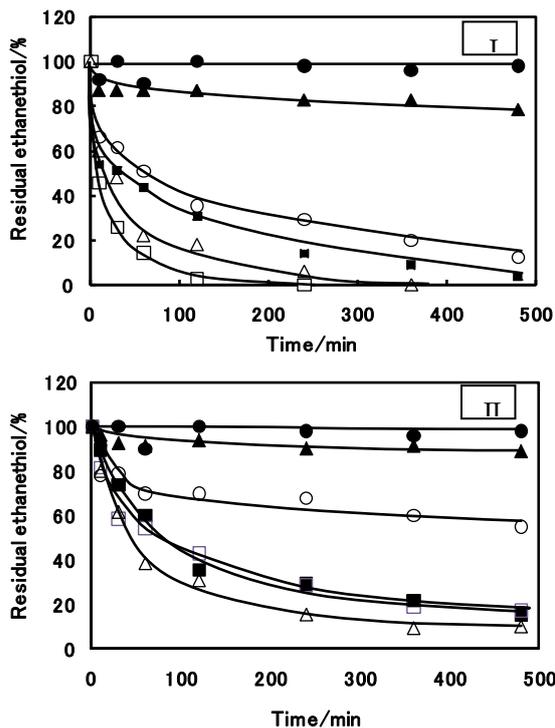


Fig. 2 Deodorizing ability for ethanethiol by the non-mercerized(I), and the mercerized(II) knitted cotton samples, (■)pre, (▲)3B, (○)pre-3B, (□)3B-aft, (△)pre-3B-aft, (●)none.

果より、未マーセル試料布の消臭性が高く、後媒染をすることにより、消臭性が增加することがわかった。

市場では、マーセル加工綿布の需要が多く、高い消臭機能が望まれると考える。そこで、マーセル加工布を中心に、消臭性に及ぼす染料濃度、媒染方法の影響を調べ、結果を図3に示す。Iに染料濃度1, 5, 10%で媒染染色した試料布(pre-B-aft)の消臭性を示す。濃度が高いほど消臭性が増すことがわかった。IIには染料濃度10%で、先媒染+染色(pre-B)、染色+後媒染(B-aft)、先媒染+染色+後媒染(pre-B-aft)の組み合わせで媒染染色した試料布の消臭性を示す。先媒染(pre)+後媒染(aft)を行うことにより、高い消臭性を得られることがわかった。これらより、マーセ

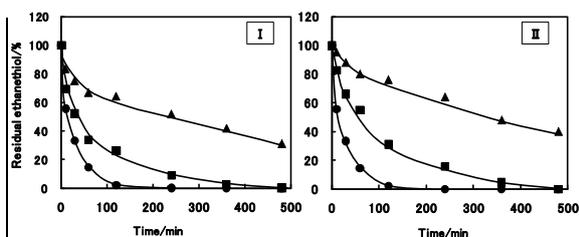


Fig. 3 Deodorizing ability for ethanethiol by the mercerized knitted cotton samples.

I :Effect of dye concentration, (▲) pre-1B-aft, (■)pre-5B-aft, (●)pre-10B-aft, II :Effect of mordanting method, (▲) pre-10B, (■)10B-aft, (●)pre-10B-aft.

ル加工メリヤス綿布については未マーセル加工メリヤス綿布より高い染料濃度で染色を行うことにより、同等の消臭性が得られることがわかった。

実用性を考え、消臭と市販中性洗剤を用いた洗濯を10回繰り返して、消臭機能の持続性を検討した。消臭性は減少するが、高い染料濃度では十分実用的であることがわかった。

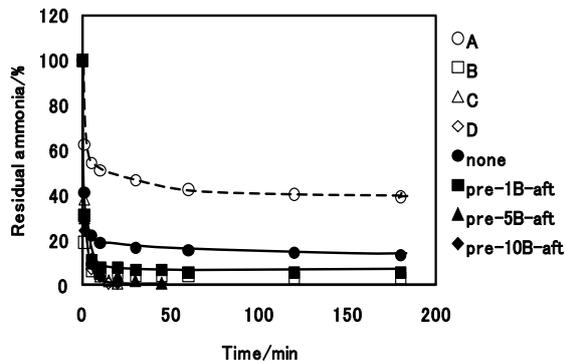


Fig. 4 Deodorizing ability of the eight samples for ammonia.

市販品と比較するため、未処理布(none), pre-1B-aft, pre-5B-aft, pre-10B-aft マーセル加工メリヤス試料布4種と、消臭加工と記載された市販製品4種について、汗等の臭いに含まれるアンモニアに対する消臭性を調べ、図4に示す。すべての試料布とも、消臭開始1分で急激に残存率が低下した。媒染試料布については、未処理布にアンモニアが吸着し、消臭開始1分で残存率が約40%になった。3種の媒染布のアンモニア残存率は、染料濃度の増加に従い、消臭性が増加することがわかった。対照とした市販消臭製品では、C, D布がpre-10B-aft布、B布がpre-1B-aft布と類似した挙動を示した。しかし、A布では商品に記載された消臭性とは異なり、3時間後の残存率は37%になった。アンモニアの消臭には、織物の素材や形態が関与し、繊維が長く、表面積が大きい綿のような素材の消臭性が高くなると考えられる。

②マスク、紙おむつなどに使用される不織布の消臭性についても検討した。試料布の染着

量, 含銅量は染料濃度の増加に伴い増加した. 同一染料濃度では, 媒染方法により含銅量は異なり, 後媒染での銅濃度が低いにも関わらず, 後媒染を加えると含銅量は増加した. これは染料に銅の吸着サイトがあるためであると考えられる. 図5に染料濃度10% o. w. f. で, 媒染方法の異なる試料布のアンモニアに対する消臭性を示す. 未処理布にも消臭性が認められた. 染色に媒染を加えるとさらに消臭性が増加し, 後媒染の効果が高いことがわかった. 不織布はミクロな空隙が多く, セルロース100%のため吸湿性があり, アンモニアが吸着する. さらに染色, 媒染を行うと, アンモニアが銅と反応し, 消臭性が増すと考えられる. エタンチオールでも, 染色や媒染の効果は認められたが, アンモニアの消臭に比較し速度が遅く, 今後の検討が求められる.

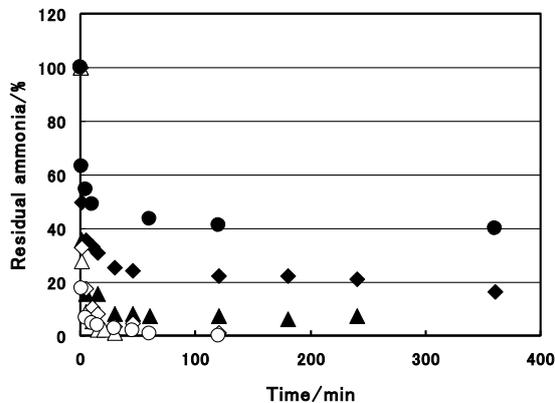


Fig. 5 Deodorizing ability for ammonia by the nonwoven fabric samples, (O)p, (◆)10B, (▲)p-10B, (◇)10B-a, (△)p-10B-a, (●)none.

③各条件で染色した綿布(染料濃度3.2%), 前処理布および未処理布の消臭性を図6, 7に示す. 未処理布にもアンモニアは吸着した. 未処理布と比較し, 豆乳処理布の消臭性は高く, カチオン処理布の消臭性は低かった. 緑茶染色布は, 染料濃度0.8%では未処理布と, 染料濃度3.2%では豆乳処理布と同様の消臭性を示した. 豆乳またはカチオン剤による前処理, みょうばん, 鉄, 銅による媒染処理を加えた緑茶染色布はK/S値からも染色性の増加が認められ, いずれも10分~20分でアンモニア残存率が0%になった. 媒染剤のみの消臭性は緑茶染色布の消臭性と類似したが, 前処理, 緑茶処理に媒染処理を加えると媒染剤の吸着量が増し, 消臭性が増大したと考えられる. また, カチオン処理布の消臭性が低いにもかかわらず, 緑茶染色, 媒染処理を加えると消臭性が増したのは, 豆乳処理に比べ, カチオン処理の方が緑茶の染色性を向上させ, より濃色に染色できたためであると考えられる.

綿布, 羊毛布, 不織布を媒染染色すること

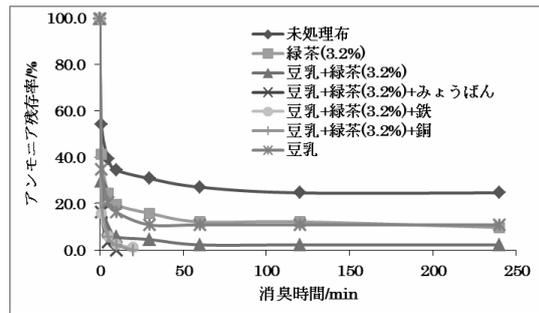


Fig. 6 Deodorizing ability of the cotton samples pretreated with soy milk.

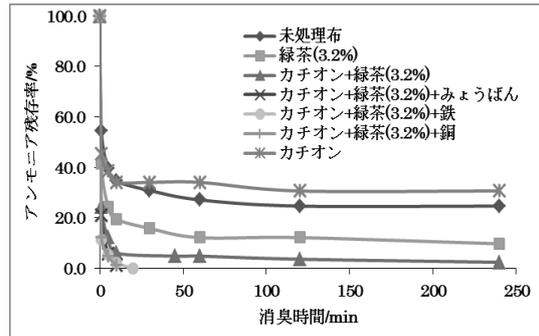


Fig. 7 Deodorizing ability of the cotton samples pretreated with cationizing agent.

により, 高い消臭機能を付与することができ, この方法を天然染料にも応用することが可能となった. さらに, 廃棄衣料を媒染染色することにより, 消臭機能布として再生することもでき, 快適な衣住環境創造に活用できる.

(2) 消臭機構の解明

①調製試料布は綿布をC, 羊毛布をWと表し, 染料濃度(% o. w. f.)をその後付した. 染色量 U_{dye} の増加に伴い綿布では含銅量 U_{Cu} も増加したが, 羊毛布ではほとんど変わらなかった. 銅の主な吸着座席は, 綿布では染料, 羊毛布では繊維高分子の荷電基であると考えられる. 表1に検知管法による結果を示す. エタンチオール注入後の時間 t (min)に対して残存濃度の自然対数をプロットしたところ, いずれも $t=60$ minまでに得られた直線の傾きが変化した. 経過時間順に傾き k_1, k_2 とすると, 全体として綿布では $k_1 > k_2$, 羊毛布では $k_1 \leq k_2$ の傾向を示した. $t=360$ minで比較すると, 羊毛布の方が綿布よりもエタンチオール残存濃度が低かった. 消臭速度の挙動が異なる消臭繊維を組み合わせることで, 持続性があり消臭効果も高い素材を得ることが期待できる. 図8にW3のGC法での結果を示す. 気相中のエタンチオール量とジエチルジスルフィド量をエタンチオール注入量から差し引き, 試料布への吸着量とした. エタンチオール残存量の変化は検知管法と同様の傾向を示した. ジエチルジスルフィドについては検出開始に遅延が見られ, $t=90$ minを過ぎてから検知量が増加し

た。一方、綿布では反応初期のジエチルジスルフィドの生成速度が大きかった。羊毛布ではジエチルジスルフィドの生成速度が低いか、または、繊維表面の疎水性が高く生成したジエチルジスルフィドの脱離が遅く、繊維表面上に蓄積されてから気相中に放出されたものと考えられる。

Table 1 Parameters obtained from the deodorization results

	U_{dye} ($\mu\text{mol/g-fib.}$)	U_{Cu} ($\mu\text{mol/g-fib.}$)	k_1 (ppm/min)	k_2 (ppm/min)
C0	0.0	3.7	—	5.0×10^{-5}
C1	9.8	13	—	3.0×10^{-4}
C3	25	23	1.4×10^{-2}	5.0×10^{-4}
C5	36	29	1.3×10^{-2}	8.0×10^{-4}
W0	0.0	53	4.0×10^{-3}	2.5×10^{-3}
W1	9.7	55	7.2×10^{-3}	5.2×10^{-3}
W3	22	55	4.1×10^{-3}	1.4×10^{-2}
W5	32	57	4.6×10^{-3}	9.2×10^{-3}

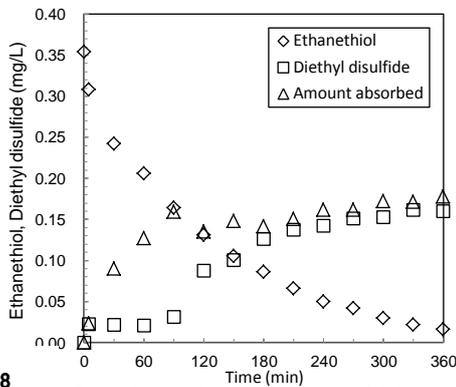


Fig.8 Deodorization of ethanethiol for wool fabrics dyed with 3% w.f. CR and post-mordanted with CuSO_4 .

②検知管法において、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 初期濃度を10-110ppmとし、媒染のみ行ったC0とW0、後媒染染色したC3とW3について $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 注入時からの時間 t (min) に対する残存濃度の自然対数をプロットし、傾きの異なる2つの直線を得た。経過時間順に傾き k_1 , k_2 とすると、W3のみ $k_1 < k_2$, 他の条件では $k_1 > k_2$ の傾向を示した。銅の主な吸着座席は綿布では染料分子、羊毛布では繊維高分子の荷電基と染料分子であると考えられる。反応速度が変化する理由は、綿布では1種類の反応で初期速度が高いために $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 残存中に失活しやすく、羊毛布では2種類の反応が同時に起こるがW3のように染料の存在で疎水性が大きくなった結果、初期の消臭速度が抑えられたためと推察した。既に含銅染料C. I. Direct Blue 200を用いた場合の綿布の消臭初期速度は、典型的な不均一系触媒反応機構であるLangmuir-Hinshelwood 機構で説明された。この機構は気相中の2分子が触媒表面上の隣接する2つの活性点に吸着して反応し、1分子の生

成物を与えることを想定しており、次式で表される。

$$P_{A0}r_0^{-1/2} = k^{-1/2} P_{A0} + K_A^{-1} k^{-1/2}$$

ここで、 P_{A0} : $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ の初期濃度, r_0 : ジスルフィドの生成初期速度, k : ジスルフィド生成速度定数, K_A : 吸着平衡定数とし、上式に基づきC3とW3についてプロットした結果を図9に示す。C3についてはCongo Redを使用した場合も本機構が適合したが、W3については適合しなかった。次に、反応系を調湿した場合の検知管法による結果、使用したいずれの試料布においても湿度が上昇するほど速く消臭し、消臭過程に対し水が関与することがわかった。

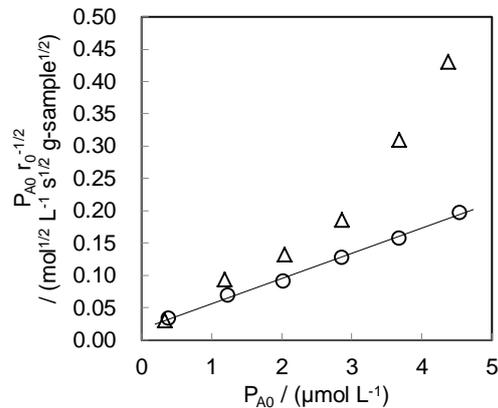


Fig. 9 Langmuir-Hinshelwood plots for mordant-dyed cotton and wool sample fabrics. (C3 : \circ , W3 : Δ)

③図10~12にCongo Red, Azo Blueで染色し、銅、ニッケルで後媒染処理をした綿布についての消臭性を示す。図10より、エタンチオールが減少し、ジエチルジスルフィドの生成と、エタンチオールまたはジエチルジスルフィドの布への吸着が起こったことがわかる。エタンチオールの減少には銅が関わっているといえる。図10, 11より、同じ染料濃度で染色した場合でも、染料が異なるとエタンチオールの消臭挙動に違いが見られた。それぞれの試料の含銅量が関与したと考えられ、含銅量は、染料の綿布への染着性と、染料の銅への配位性が影響していると考えられる。図12より、エタンチオールが減少し、布への吸着がみられた。Congo Redで染色し、ニッケルで媒染した綿布ではこのような消臭挙動は見られなかった。ニッケルに配位したAzo Blueのエタンチオール吸着能は、Congo Redよりも大きいと考えられる。染料によって吸着能が異なるのは、金属に配位している染料分子の対称性や結合の強さ、他分子の吸着の有無等、金属を取り巻く化学環境が異なったためと考えられる。エタンチオールの消臭原因となる酸化触媒による酸化と布への吸着は、染料と金属塩の種類や組み合わせによって異なることがわかった。

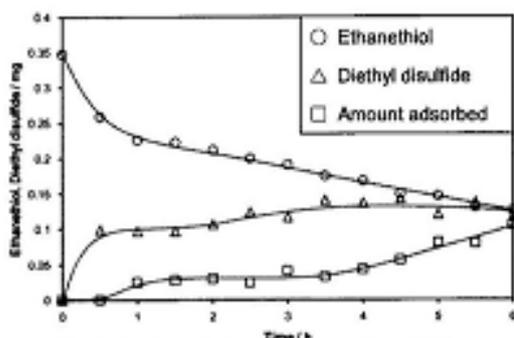


Fig. 10 Deodorization of ethanethiol for cotton fabrics mordant dyed with Congo Red(5%)+Cu(2%).

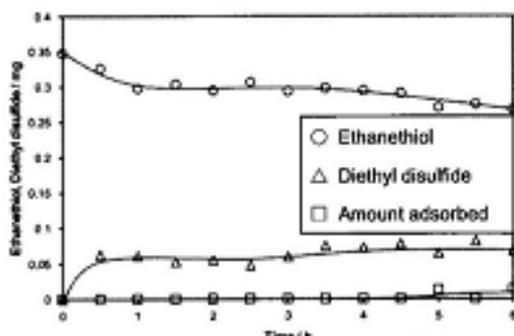


Fig. 11 Deodorization of ethanethiol for cotton fabrics mordant dyed with Azo Blue(5%)+Cu(2%).

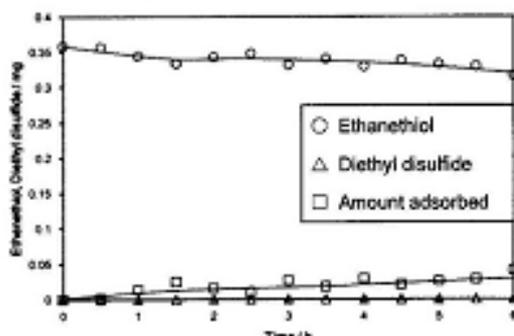


Fig. 12 Deodorization of ethanethiol for cotton fabrics mordant dyed with Azo Blue(5%)+Ni(2%).

ガスクロマトグラフを利用した消臭機構の解明を行い、銅媒染により、エタンチオールが綿布に吸着、または、ジエチルジスルフィドに分解すること、用いた金属塩の種類により吸着と分解は異なることがわかった。エタンチオールの消臭速度は、綿では後期より初期、羊毛では初期より後期で高く、消臭初期速度について、不均一系触媒反応機構である Langmuir-Hinshelwood 機構が綿については適合したが、羊毛には適合しなかった。繊維素材の違いにより消臭機構が異なることが明らかとなった。さらに機構が明確になると、消臭性の高い布の調製法を構築することができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 7 件)

① 小山菜摘, 大熊涼香, 本田 郁, 小島麻希

甫, 小林泰子, 仲西 正, 緑茶染色綿布の消臭性, 繊維学会年次大会, 2013 年 6 月 13 日, 東京・タワーホール船堀

② 雨宮敏子, 仲西 正, 小林泰子, 媒染染色綿布および羊毛布のエタンチオールに対する消臭特性, 繊維学会年次大会, 2013 年 6 月 13 日, 東京・タワーホール船堀

③ 雨宮敏子, 仲西 正, 小林泰子, 含銅媒染染色綿布および羊毛布によるエタンチオールの消臭特性と湿度, 日本家政学会第 65 回大会, 2013 年 5 月 18 日, 東京・昭和女子大学

④ 小林泰子, 小島麻希甫, 杉山瑞希, 武隈里香, 野島 桜, 松野 茜, 矢部京奈, 雨宮敏子, 仲西 正, 反応染料と銅塩で媒染染色した不織布の消臭性, 2012 年 6 月 6 日, 東京・タワーホール船堀

⑤ 山崎香織, 仲西 正, 小林泰子, 直接染料と遷移金属塩で媒染染色した綿布の GC 法による消臭機構解明, 2012 年 6 月 6 日, 東京・タワーホール船堀

⑥ 雨宮敏子, 仲西 正, 小林泰子, 媒染染色布のエタンチオールに対する消臭機構, 繊維学会年次大会, 2012 年 6 月 6 日, 東京・タワーホール船堀

⑦ 小林泰子, 小島麻希甫, 白鳥聡美, 雨宮敏子, 仲西 正, 反応染料で媒染染色した綿布の消臭性, 第 50 回染色化学討論会, 2011 年 9 月 8 日, 徳島・徳島文理大学香川キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 泰子 (KOBAYASHI YASUKO)

東京家政大学・家政学部・服飾美術学科・教授

研究者番号: 50259123

(2) 研究分担者

仲西 正 (NAKANISHI TADASHI)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号: 90198143

(3) 研究協力者

雨宮 敏子 (AMEMIYA TOSHIKO)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・博士課程学生

小島 麻希甫 (KOJIMA MAKIHO)

東京家政大学・家政学部・服飾美術学科・期限付き助手

山崎 香織 (YAMAZAKI KAORI)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・修士課程学生