

令和元年6月18日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00779

研究課題名(和文)においストレスのない衣住環境創造のための消臭布の開発

研究課題名(英文) Development of deodorant fabrics for creating a clothing and living environment free from odor stress

研究代表者

雨宮 敏子 (AMEIYA, Toshiko)

お茶の水女子大学・理系女性教育開発共同機構・助教

研究者番号：80750562

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、天然繊維を消臭機能の担体とし、媒染染色の手法を用いた簡易な調製条件で高い消臭性を示す消臭布の設計指針を得ることを目的とした。銅媒染染色綿布および羊毛布を調製し、先行研究で示唆されていた、悪臭物質モデルであるエタンチオールが銅の酸化分解作用により除去されることや銅の担持様式により異なる除去特性を示すことをふまえ、新たに、系の高湿度環境が除去速度を高めること、複合臭に対する効果としてアンモニア共存下でチオール除去が促進される条件があることを明らかにした。また、酸化分解よりも布への吸着による除去が優位に働く機構をもつ消臭布の開発も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で調製し、悪臭物質の除去特性を追究した消臭布は、古来行われてきた媒染染色の手法を応用しており、特別な消臭成分やバインダーおよび技法は用いずに天然繊維に機能付与を行った点、それらの効果として悪臭物質の除去量だけでなく分解や吸着速度に着目し、機構の解明を行った点で学術的意義がある。また、実際の使用環境を考慮し、環境湿度の影響や複合臭に対する効果を明らかにしたことで、多様な使用環境に対応可能な高機能性消臭繊維の設計指針が得られ、衣住環境において誰もが関係する臭いに関する問題解決へ寄与する点で、社会的意義が深いといえる。

研究成果の概要(英文)： In this study, natural fiber was used as a carrier of deodorizing function, and the objective was to obtain design guideline of deodorant fabrics that showed high deodorizing property under simple preparation conditions using mordant dyeing method. Copper mordant-dyed cotton and wool fabrics were prepared, and it was suggested in the previous research that the odorant model ethanethiol is removed by the oxidative decomposition of copper and that it exhibits different removal characteristics depending on the copper loading mode. Based on this, It was clarified that the high humidity environment of the system enhances the removal rate, and that the removal of thiol was promoted in the presence of ammonia as an effect on the combined odor in particular conditions. In addition, the deodorant fabrics have been developed which had a mechanism in which removal by adsorption to the fabrics dominates rather than oxidative decomposition.

研究分野：被服科学

キーワード：消臭 被服材料 におい エタンチオール 媒染染色 銅 天然繊維 機能性繊維

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 高齢化社会の加速化に伴い、医療福祉施設や家庭における介護環境のにおいの問題は、介護者・被介護者の生活の質(QOL)に関わる問題として注目度が高まっていた。さらに、国内外で頻発する災害後の環境悪化に対する対策も切実な問題として捉えられるようになり、また、快適性への要求の高度化により通常的生活臭や衣服の汗臭などを気にする人も増加し、においの問題が万人に関わる問題として関心を持たれるようになった。においに対するストレスの少ない生活環境が求められる社会的背景があった。

(2) においに関する精密な研究が盛んにおこなわれている国や地域は、文化的相違もあり、比較的限られているとともに、消臭関連製品の研究開発については、その消臭効果が優先され、環境負荷の少ない製品作りや、消臭機構および消臭機能の化学的根拠に対する研究は後手に回っていた。学術的背景として、環境負荷を考慮しつつ、用途に応じた高い機能をもつ消臭製品を設計するためには、簡易な手法で調製でき、繰り返し使用可能であること、従来研究されてきた酸塩基中和を利用したものだけでなく酸化分解による消臭方法を検討すること、さらに、速度を含めた反応機構を詳細に解明することが必要であると考え、本研究の申請に至った。

2. 研究の目的

1. に示した背景から、本研究では天然繊維に対し、媒染染色の手法で担持させた遷移金属の酸化作用を利用した消臭機能を付与する特徴をもつとともに、繰り返し使用可能で高機能なアンモニアや酢酸などの複合成分に対する化学的除去特性の実験的な検討から消臭機構を解明し、においストレスのない衣住環境の創造に寄与することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 2016 年度

悪臭モデル物質としてエタンチオールを用い、主として遷移金属である銅の酸化分解作用により除去が行われること、銅には繊維高分子に担持されるタイプと染料が配位するタイプの2種類があり、反応速度や特性が異なることが、我々の先行研究において示唆されていた。

2016年度は、直接染料と銅塩を用いて調製した媒染染色布の銅の担持形態を分光的に証明すること、環境湿度が試料布の消臭特性に与える影響を調べた。綿布、羊毛布、絹布を直接染料と銅塩を用いて媒染染色した場合と、染色のみ行った場合の布の表面反射スペクトルを測定した。モデル染料として主に直接染料である C. I. Direct Red 28、染色助剤は硫酸ナトリウム、媒染剤には硫酸銅(II)五水和物を用いた。染色量は脱着法、金属量は原子吸光度法により決定した。

次に、消臭布周辺の水分が消臭特性に与える影響を調べた。試料布を、飽和塩法で調湿した容器内に1晩放置し、消臭実験に供した。調湿した試料布をテドラーバッグに入れて静かに脱気し、予め所定の湿度と濃度に調製したエタンチオールを含む空気を、布が入ったテドラーバッグに導入し、気相におけるエタンチオール残存濃度を気体検知管で経時的に測定した。

(2) 2017 年度

直接染料と銅塩を用いて調製した消臭布においては、 $2\text{RSH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{RSSH} + \text{H}_2\text{O}$ で示される、エタンチオールのジエチルジスルフィドへの酸化反応による除去が主として行われると考えられる。しかし、それに伴う銅の還元については直接的な確認は成されていなかった。2017年度は、調製した消臭布に担持させた銅の分布や、エタンチオール除去前後の銅の価数の状態を詳しく調べる目的で、X線光電子分光分析を試みた。

羊毛布に対し、直接染料ではなくカチオン染料を用いた媒染染色布についての検討も行った。カチオン染料には、主として C. I. Basic Green 1、媒染剤には硫酸銅(II)五水和物を用いた。また、綿布に対し、環境配慮の観点から染料を銅の担持サイトとして用いるのではなく、繊維高分子にカルボキシ基を直接導入し、担持サイトを増やす方法も試みた。カルボキシ基の導入方法として、多価カルボン酸の中からクエン酸およびクエン酸塩を用いて高温でキュアリングを行った。消臭特性の評価は、気体検知管法に加え、炎光光度検出器を備えたガスクロマトグラフ法により行い、エタンチオールとその酸化生成物であるジエチルジスルフィド、布への吸着量を経時的に測定し、エタンチオールの除去挙動を詳しく観察した。

(3) 2018 年度

2018年度は、実生活で問題となる悪臭は単一成分によるものではないことから、応用的位置づけとして複合臭に対する除去特性について追究した。複合臭の調製は、先に所定濃度のエタンチオールと空気を含む気体をテドラーバッグに調製後、その中にアンモニア溶液または酢酸を揮発させて所定濃度になるように注入し、調製した。各成分の濃度範囲について、エタンチオールは0-100ppm、アンモニアは0-1000ppm、酢酸は0-100ppmに設定した。これまで扱ってきた酸化分解による除去が行われるエタンチオールに、酸塩基中和による除去が行われるとされるアンモニアまたは酢酸を共存させたモデル複合臭に対する媒染染色布の除去能について、気体検知管法やガスクロマトグラフ法を用いて検討を行った。

4. 研究成果

(1) 2016 年度

消臭実験前後の試料布の表面反射スペクトルを測定した結果、綿については、媒染により染料水溶液のもつ最大吸収波長付近にスペクトル変化が現れ、銅と染料との配位の存在が分光的に確認できた。一方、羊毛と絹については、染料の銅への配位はスペクトル上確認できなかった。担持した銅の大部分は繊維高分子のカルボキシ基と結合しており、染料が配位した銅は確認できない程度に少なかったものとする。消臭布周辺の水分が消臭特性に与える影響を調べた結果、いずれの試料においても高湿度下でチオール除去速度が顕著に高くなった。水にチオールが溶解しチオラートアニオンとして銅に接近しやすくなるなど、消臭機構への水の関与が明らかとなった。

繊維種や銅の担持形態、系の水分により消臭機構が異なることを示したことは、使用状況に合わせて消臭機能を制御可能とし、高性能な消臭布の設計を行うために有用な成果である。

(2) 2017 年度

当初は委託測定を予定していたが、高額であるために測定点のごくわずかしが取れないため、検討した結果、X線光電子分光分析装置を他組織で借りて測定を試みることにした。測定対象が不均一系であることや測定者の技術的問題もあり、明確な結果は得られなかったが、消臭実験前後の銅の価数状態の解明に対するアプローチとして有効であり、今後の検討の余地を残すことができた。

カチオン染料を用いるタイプの場合、銅媒染なしに染色のみの場合でもエタンチオールの吸着による除去が行われ、さらに銅媒染を行うことにより酸化分解による除去も加わることがわかった。直接染料と銅塩による調製布とは異なる点として、カチオン染料を用いた場合、チオラートアニオンが電気的に布へ接近しやすく、酸化分解よりも布への吸着が優位な除去が行われること、エタンチオールの初期除去速度に着目した場合に Langmuir-Hinshelwood モデルが適用しないことが明らかとなった。また、染料への吸着によるエタンチオール除去の機構においては、環境湿度依存性は認められなかった。クエン酸を用いてキュアリングしたのち銅処理を行うことで、銅の担持量を制御することができ、染料不使用型の消臭綿布を調整することができた。しかしながら、酸による繊維の劣化が顕著であったため、クエン酸二水素ナトリウムを用いたところ、繊維の劣化が抑制されつつ銅の担持サイトであるカルボキシ基の導入も行われることがわかった。銅 1 mol あたりのエタンチオール除去能で比較すると、導入したカルボキシ基に担持された銅は綿高分子に元々存在するカルボキシ基に担持されたものよりも除去能が劣ることが示されたが、染料を使わずに銅の担持量を制御できた点で有効な手法であるといえる。

染料種により異なる除去機構が存在することや、金属を用いず染料のみでエタンチオール除去が可能な場合があること、逆に金属は用いるが染料は用いない消臭布の調製方法を見出したことは、環境負荷の観点からも重要な成果である。

(3) 2018 年度

本実験条件範囲内において、エタンチオール単一成分の場合に比してアンモニアを共存させた方が高いエタンチオール除去能を示す濃度条件があることがわかった。アンモニアに対する除去能についてはエタンチオールの有無に依存しなかった。消臭実験前後の媒染染色綿布の表面反射率から得られた K/S スペクトルより、アンモニア除去に伴う銅アンミン錯体の形成が示唆され、このことがエタンチオール除去の促進に寄与したものと考えられる。一方、エタンチオールと酢酸の共存系においては、いずれの成分も非共存下における消臭能との差は見られなかった。

なお、アンモニアのみまたはチオールとの共存下での消臭実験において、当初本研究で想定した範囲外であったが、使用した調製布の布色が消臭前後で変化する現象が見られたことが、

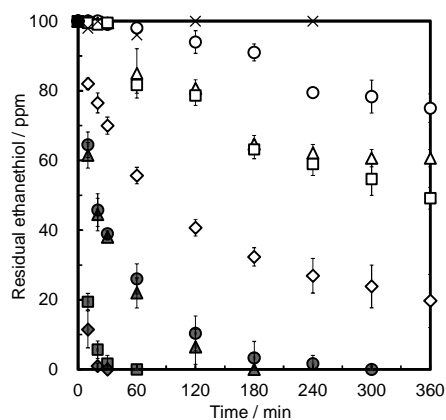


Fig. Deodorization for ethanethiol by fabric samples in various relative humidity. () 0, () 10, () 20, () 30, () 40, () 55, () 75, () 100%RH, (x) 1 mL liquid water/2 L.

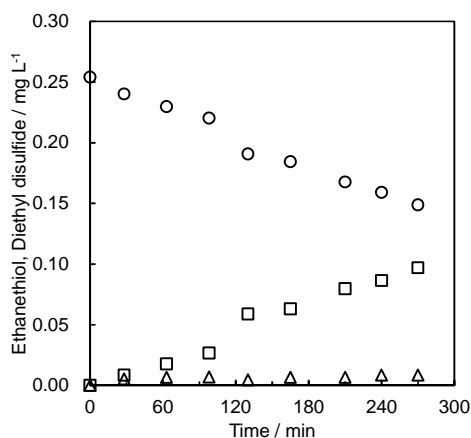


Fig. Removal of ethanethiol for cotton fabric sample dyed with a cationic dye. () Ethanethiol, () Diethyl disulfide, () Amount adsorbed

消臭効果の可視化への試みのきっかけとなり、翌年度の科研費申請のテーマに繋がった。

本研究期間において、古来一般的に行われてきた天然染色の手法である媒染染色を、化学染料を用いた現代の機能性繊維開発に応用し、悪臭物質に対して異なる除去特性を持つ消臭布の開発と除去機構の解明を行った点は意義深い。種々の消臭特性を有する消臭繊維を開発できたことで、混紡や交織などの混用が行いやすい繊維としての利点を生かし、用途に適した消臭布が設計可能となり、快適な衣住環境の創造への一助となるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

雨宮敏子, 解説 媒染染色した繊維材料による悪臭物質の除去, 科学と工業, 一般社団法人大阪工研協会, 査読なし, Vol.93, No.2, 2019, 43-49.

雨宮敏子, 銅媒染染色布によるエタンチオール除去に対する湿度の影響, におい・かおり環境学会誌, 査読あり, Vol.49, No.6, 2018, 375-378.

〔学会発表〕(計19件)

雨宮敏子, カチオン染料を利用したチオール除去機能繊維, 平成30年度繊維学会秋季研究発表会, 2018年.

雨宮敏子, カチオン染料と銅塩による媒染染色羊毛布のチオール消臭速度, 日本繊維製品消費科学会2018年年次大会, 2018年.

雨宮敏子, 仲西正, カチオン染料と銅塩を用いた媒染染色羊毛布の臭気成分除去特性, 平成30年度繊維学会年次大会, 2018年.

雨宮敏子, クエン酸塩を用いた銅塩処理綿布による混合臭気成分除去, 日本家政学会第70回大会, 2018年.

雨宮敏子 綿布に対する銅担持方法と消臭特性, 平成29年度繊維学会秋季研究発表会, 2017年.

Toshiko AMEMIYA, Deodorant Mechanism for Model Malodorous Substances by Mordant-dyed Cotton and Wool Fabrics, The 45th Textile Research Symposium 2017, The Textile Machinery Society of Japan, 2017.

雨宮敏子, クエン酸塩および銅塩処理綿布のチオール除去速度, 日本繊維製品消費科学会2017年年次大会, 2017年.

雨宮敏子, 仲西正, 媒染染色綿のモデル複合臭に対する除去特性, 平成29年度繊維学会年次大会, 2017年.

雨宮敏子, クエン酸塩処理綿布によるアンモニアおよびエタンチオール除去, 日本家政学会第69回大会, 2017年.

雨宮敏子, 銅媒染染色布による複合臭気成分除去特性, 平成28年度繊維学会秋季研究発表会, 2016年.

雨宮敏子, 仲西正, クエン酸と銅塩で処理した綿布のチオール除去特性, 日本繊維製品消費科学会2016年年次大会, 2016年.

雨宮敏子, 仲西正, 銅媒染染色布による複合臭気成分の除去, 平成28年度繊維学会年次大会, 2016年.

雨宮敏子, クエン酸処理綿布によるアンモニアおよびエタンチオール除去, 日本家政学会第68回大会, 2016年.

〔その他〕

お茶の水女子大学 研究者情報

http://researchers2.ao.ocha.ac.jp/html/200000170_ja.html

お茶の水女子大学 研究紹介検索

https://www.ics-com.biz/ocha_research/researches/detail/researcher/269