

機能性有機色素で染色した布帛の消臭性

松 林 真奈美 (藤女子大学 人間生活学部 人間生活学科 非常勤講師)

本研究では、機能性有機色素である金属ポルフィリンで染色した綿、ポリエステル、羊毛布帛の調製条件を検討した。その結果、スルホン化スズポルフィリン (SnTPPS) を用いて濃色でかつ色素のロスがない 100% の染着率を得る染色方法を見いだした。

さらに、それらの金属ポルフィリン担持調製布帛の酢酸とアンモニアに対する消臭性能を評価した。ポリエステルには酢酸の残存率に優位差がなかったが、羊毛と綿布帛を用いた場合に、分解速度は遅いが酢酸の残存率にblank布と優位差が確認され、SnTPPS 染色布帛が消臭性能を有することが明らかになった。また、アンモニアについては、SnTPPS で染色した羊毛布帛において、光照射開始から 5 分間でアンモニアの消臭率が 82% と速い初期消臭速度と高い消臭性を有することを確認した。

キーワード：金属ポルフィリン、機能性有機色素、染色布帛、消臭性

1. はじめに

近年、残留性化学物質を無毒化・有用化する触媒の開発が求められ、その触媒は日常生活品に応用されることが望まれている。また、近年、衣生活における生活者の「におい」に対する反応が敏感になっていると言われ、日常生活での消臭剤や脱臭剤などへの関心が高くなっている。さらに、現在の高齢化社会において要介助者の QOL の向上を目指すために、有機物による排泄物の消臭効果が検証されている¹⁾。また、消臭および抗菌性を有する布をハンドグリップなどの介護用品に応用するなど²⁾ 消臭に関する様々な研究が行われている。

機能性有機色素の金属ポルフィリン (MeTPP) は高い酸化還元電位を有しており反応性が高いため、消臭に適した触媒となる可能性がある。しかし、有機物質であることから、無機触媒よりも光に対する安定性は低い。この問題を解決する方法として、MeTPP を高分子に固定化することにより安定性が向上することが報告されている^{3),4)}。この報告を基に、柔軟性に優れ、強度も高く日常に利用しやすい布帛を高分子担持体として用いることを試みた。布帛は反応表面積が大きい利点があり、また、従来から用いられている染色方法を用いて簡易な方法で MeTPP を担持することが可能

である。

そこで本研究では、高濃度の MeTPP を担持した、MeTPP 担持繊維・布帛 (汎用繊維：ポリエステル、羊毛、綿) を調製した。ポリエステルへは MeTPP を分散染料として高温染色を、綿布へは、前処理としてカチオン化処理した。また、羊毛へも MeTPP ヘスルホン基を導入した MeTPPS を直接染料として各布帛へ導入した。さらに、それらの調製布帛にメタハライドランプ (波長スペクトルが太陽光に類似) を照射して酢酸およびアンモニアに対する消臭性能を探った。

2. 研究の方法

(1) 試料・装置

PET 布 (関西衣生活研究会)、綿布 (関西衣生活研究会)、羊毛布はアセトンおよびエタノール溶液で前処理した後に実験に使用した。分散剤として用いた、デモール N (β -ナフトール)、カチオン化剤 KZ-122 (センカ株) はそのまま使用した。金属ポルフィリンは、スズポルフィリン (SnTPP) と SnTPP ヘスルホン基を導入したスズポルフィリン (SnTPPS) を合成し染色に用いた。SnTPP⁵⁾ および SnTPPS⁶⁾ の合成スキームを図 1 に示す。また染色はミニカラー染色機 (テクサム技研) にて常圧染色した。

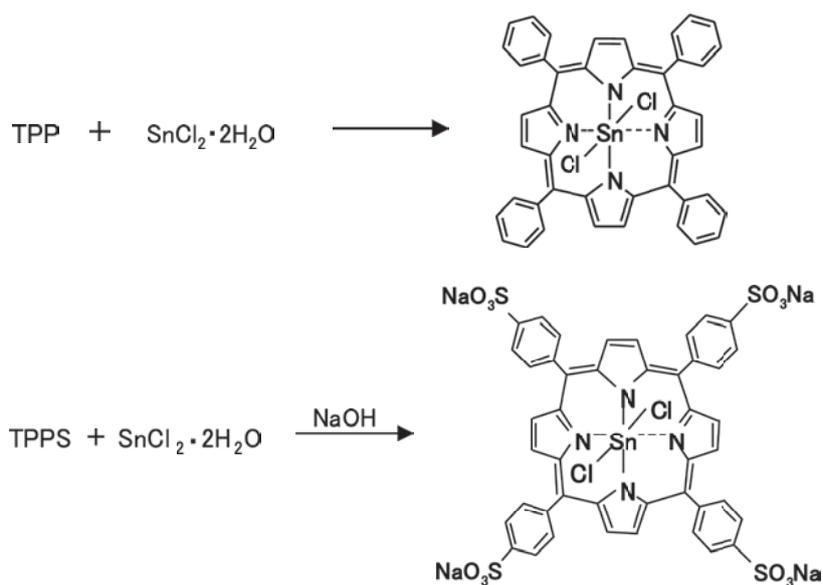


図1 スズポルフィリンの合成

(2) SnTPP 担持ポリエステル布帛 (SnTPP/PET 布帛) の調製

方法：メノウ鉢を用いて SnTPP とデモールNを加えてよくすり潰し、所定量の超純水に分散させ、PET 布とともに耐熱・耐圧容器に仕込んだ(浴比：1：20)。その後、30分間で120℃まで升温し、30分間120℃で染色した後、30分間で60℃まで降温した。染色後試料を取り出し、数回洗浄して乾燥させた後暗所に保存した。染色したPET布はDMFを用いてSnTPPを抽出し吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線(R=1.00)から染着量を求めた。

(3) SnTPPS 担持綿布帛 (SnTPPS/綿布帛) の調製

方法：2% owf のカチオン化剤 KZ-122(センカ株)を用いて、綿布を40℃で2時間カチオン化処理した。処理後超純水で数回洗浄し、0.5 cc/L の酢酸で中和させた後、再度超純水で洗浄の後乾燥させた。

所定量の緩衝液と SnTPPS をバットに入れ完全に溶解させた後、湯通したカチオン化済みの試料を仕込み、染色を開始した(浴比：1：20)。室温から20分間で90℃まで升温した後、90℃で80分間染色した。その後40分間で40℃まで降温し、染色後蒸留水で数回洗浄し乾燥させ暗所に保存した。また、UV-2910 (HITACHI)を用いて、染色前後の溶液の吸光度を測定しあらかじめ作成した検量線(R=1.00)から染着量を求めた。

(4) SnTPPS 担持羊毛布帛 (SnTPPS/羊毛布帛) の調製

方法：SnTPPS/綿布帛と同様の条件で染色した。

高濃度染色を行う場合は、UV-2910(HITACHI)を用いて染色前後の溶液の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線(R=0.99)から染着量を求めた。また、助剤の影響を探る場合、染色前の染浴に3%硫酸ナトリウムを添加した。さらに、超音波照射しながら染色した場合の染着量を求めた。

(5) 各調製布における消臭性の評価

2Lのテドラーバックに各調製布帛2gを入れ、バック内に空気を導入した。テドラーバックの吸引口より異臭物質(酢酸、アンモニア)を規定濃度滴下し、密閉した状態で30分間放置することで、異臭物質をバック内に充満させた。その後、光源から10cmの距離にテドラーバックを設置して光を照射し、照射時間における異臭物質濃度をGASTEC GAS SAMPLING PUMP SET GV-100S気体採取器とガス検知管(GASTEC)を用いて測定した。光源には、太陽光スペクトルにスペクトル分布が近似しているメタルハライド光源(林時計株 LA-180Me)を用いた。

消臭率はガス残存率で評価し、ガス残存率は試料を投入し照射後の異臭物質(ppm)をブランクの異臭物質(ppm)で除して、100をかけて算出した。

3. 結果

(1) 機能性色素担持布の調製

表1に各染色条件と染色濃度、染着率を示す。色素を担持するために、ポリエステル(2種：ノーマル、テクノファイン(吸水性向上PET(旭化成))),羊毛、綿を用いた。また、機能性色素である金属ポルフィリ

表1 各布帛の染色条件と染着率および染色濃度

fabrics	dyeing rate / %	concentration of dye / owf%
SnTPPS/wool+sodium sulfate (3%)	91.9	0.86
SnTPPS/wool	99.8	0.99
SnTPPS/cationic cotton (4%)+supersonic wave	28.9	0.26
SnTPPS/cationic cotton (4%)	26.7	0.24
SnTPPS/cationic cotton (15%)	99.8	1.00
SnTPP/PET	2.3	0.02
SnTPP/PET (technofine)	73.0	0.73

ン (MeTPP) は、水溶性と非水溶性の化学構造を合成して用いた。本研究では、各素材全てにおいて、高濃度に MeTPP を布帛内に導入すること成功した。

1) ポリエステルを担持体に用いた布帛

ポリエステルの種類によって染着率及び染色濃度が大きく異なった。表1に示すように、吸水性が高く、編目構造が粗いポリエステル布帛 (テクノファイン) を用いた場合、通常使われるポリエステル布帛を担持体に用いた場合と比較して染着率は37倍と大幅に増大した。

2) 羊毛を担持体に用いた布帛

表1に示すように、羊毛布を担持体として用いた場合、ほぼ100%のポルフィリン吸尽率を示した。また、

助剤の硫酸ナトリウムの添加や効果が見られず、染色時の超音波の照射は、MeTPP の染色濃度はわずかに上昇するのみであることが確認された。

3) 綿を担持体に用いた布帛

表1より、カチオン化濃度を4%から15%に増大すると、染着率は26.7%から99.8%と3.7倍に増大し、15%カチオン化処理において100%の染着率を示すことが確認された。また、超音波照射は染色濃度が2%ほど上昇するのみで、大きな効果は得られなかった。

(2) 消臭性評価

図2の(a)にSnTPP/ポリエステル布帛、(b)にSnTPPS/羊毛布帛、(c)にSnTPPS/綿布帛の酢酸の

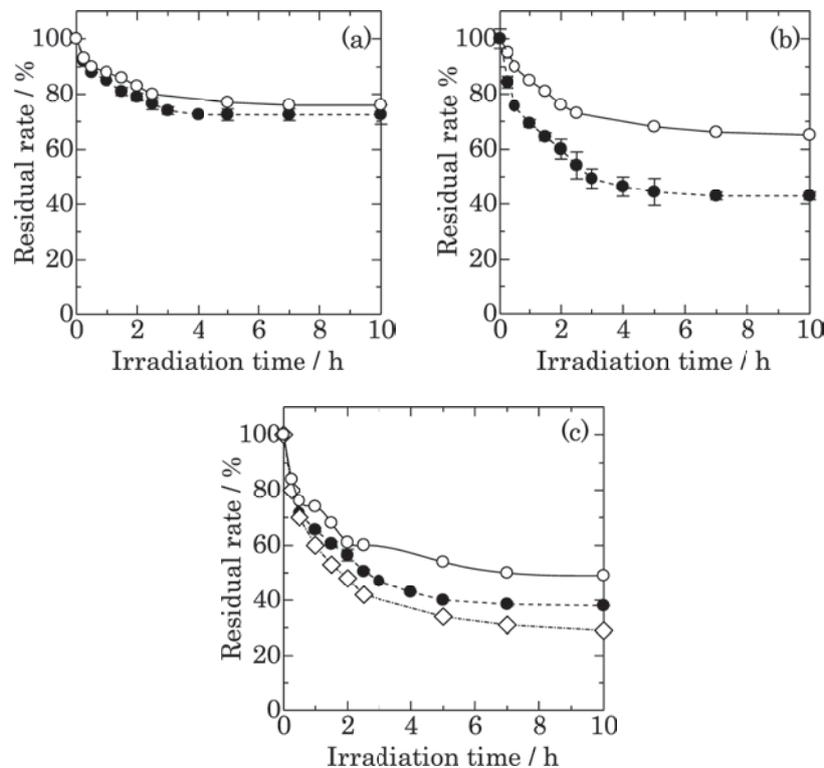


図2 SnTPP および SnTPPS を担持した布帛による酢酸の消臭性

- (a) ; SnTPP/PET fabric. ○ : blank PET fabric, ● : SnTPP/PET fabric.
- (b) ; SnTPPS/wool fabric. ○ : blank wool fabric, ● : SnTPPS/wool fabric.
- (c) ; SnTPPS/cotton fabric. ○ : 4% cationic blank cotton fabric, ● : SnTPPS/4% cationic cotton fabric, ◇ : SnTPPS/15% cationic cotton fabric.

消臭速度曲線を示す。羊毛布帛 (図 2-(b)) と綿布帛 (図 2-(c)) を用いた場合にブランク布 (未染色の各繊維種布帛へ光を照射) と酢酸の残留率に優位差が確認され、布帛における消臭作用を有することが明らかになった。また、図 2-(a) に示すように、PET 布帛を担持体に用いた場合は優位な酢酸の残留率の差が確認できなかった。

図 2-(b) で示すように、SnTPPS/羊毛布帛を用いた際、酢酸残留率は光照射時間に伴い減少した。SnTPPS で染色した羊毛布を用いた場合には光照射 10 時間後に残留率は 44% と、ブランクの未染色羊毛布と比較して 1.6 倍に低下した。羊毛内の-SH 基がメディエーターとして SnTPPS の反応に関与している可能性がある。

綿布では、図には示していないがブランク布は、残留率が低下しなかった。また、図 2-(c) で示すように、4%カチオン化処理のみの場合、10 時間光照射後に酢酸の残留率が 62% まで減少した。そのため、カチオン化処理においても酢酸の吸着を増大させ、カチオン化処理自身が酢酸濃度の低下に関与することが推測される。また、4%カチオン化した SnTPPS/綿布帛では、酢酸の残存率が 10 時間光照射後に 38%、15%カチ

オン化した SnTPPS/綿布帛では、酢酸の残存率が 10 時間光照射後に 29% となった。15%カチオン化した場合 4%カチオン化の場合と比較し、布帛に担持されている SnTPP が 3.7 倍多いことが光照射における酢酸の残留率の低下に起因すると考えられる。

次に、各調製布帛におけるアンモニアの残留率の経時変化を測定した結果を図 3 に示す。SnTPP/ポリエステル布帛は、ブランク布と染色調製布においてアンモニアの残留率が 10 時間光照射しても大幅な低下はなかった (図 3-(a))。また、酢酸の消臭実験時における残留濃度の初期速度と比較し、酢酸の残留率よりもアンモニアの残留率が SnTPP/ポリエステルを用いた時に低下しているが、染色布へのアンモニアが少量物理吸着しただけで化学的な分解が進行しなかった。

綿布に関しても図 3-(c) に示すように、ブランク布を用いた場合と 15%カチオン化した SnTPPS 担持綿布の残留率に変化がなく、SnTPPS を担持することへの効果はなかった。

一方、SnTPPS/羊毛布帛 (図 3-(b)) を用いた際のアンモニアの残留率は、光照射開始後から急激に減少し光照射 5 分で 18% まで低下した。また、ブランク

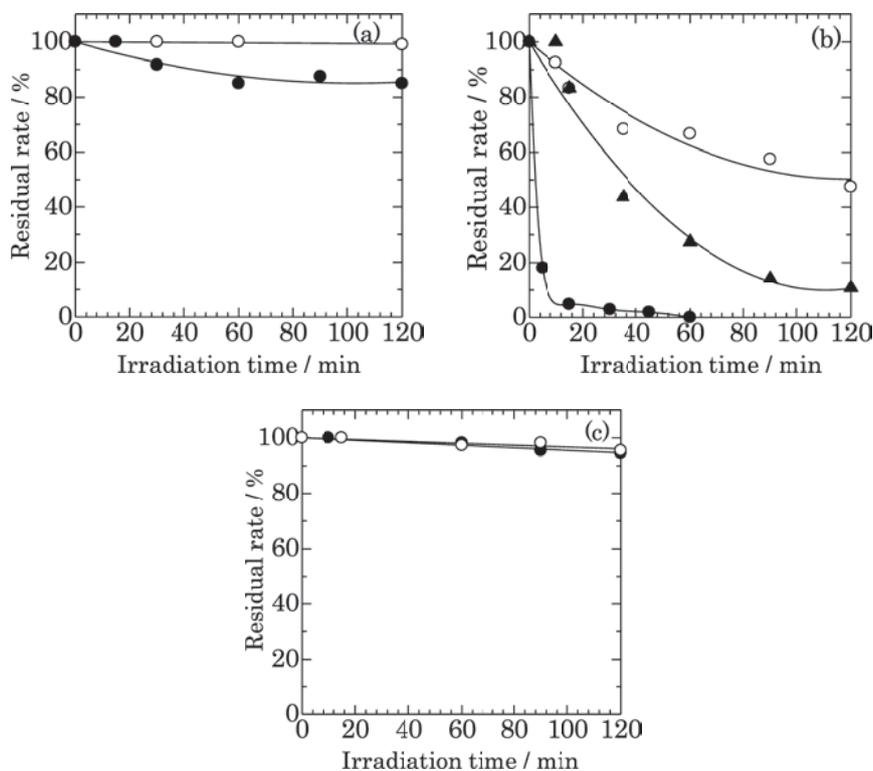


図 3 SnTPP および SnTPPS を担持した布帛によるアンモニアの消臭性

- (a) : SnTPP/PET fabric. ○ : blank PET fabric, ● : SnTPP/PET fabric.
 (b) : SnTPPS/wool fabric. ○ : blank wool fabric (irradiation), ▲ : SnTPPS/wool fabric (no irradiation). ● : SnTPPS/wool fabric (irradiation).
 (c) : SnTPPS/cotton fabric. ○ : blank cotton fabric, ● : SnTPPS/15% cationic cotton fabric.

布と比較して 22 倍の消臭速度を示し、30 分間の光照射でアンモニア残留率は 0 % となり高い消臭性を確認した(図 3-(b))。さらに、羊毛を SnTPPS の担持体に用いた場合のみ特異的に、光未照射の場合の SnTPPS/羊毛布帛においてもアンモニアの分解を示し、染色布と未染色布とは明らかに優位差が確認された。羊毛の化学構造におけるチオール基による電子伝達が進行することとアンモニアガスの羊毛への吸着が影響を与えていることが推測できる。

4. 考察

ポリエステルを SnTPP で染色した場合、ノーマルなポリエステルと吸水性ポリエステルであるテクノファインでは染着率に 37 倍もの差が確認された。これは、ポリエステルの分子構造において結晶化度が低く、PET の中に SnTPP 分子が入り込み易いことや染色の際に染料溶液の吸収量が多いため高い染着率を示すと考えられる。しかし消臭実験に用いた場合、SnTPP/ポリエステル布帛は布帛構造が密であり、SnTPP の染着濃度も低い。そのため、図 2-(a) で示すように、布帛へ酢酸ガスが物理的に吸着しているだけだと推測できる。そのためにブランク PET 布と酢酸の残留濃度が変わらなく、化学的な消臭効果がなかったと推測する。

また、羊毛布帛を SnTPPS の担持体としてアンモニアの消臭に用いた場合、羊毛の化学構造におけるチオール基が還元反応のメディエーターとして関与するため、初期速度が速く反応性が高くなることや、染着している SnTPPS のスルホン酸基が羊毛へアンモニアの物理的吸着を促進することが速い消臭性に影響を与えていることが推測できる。

5. まとめ

本研究では、機能性有機色素である金属ポルフィリンで染色した綿、ポリエステル、羊毛布帛の調製条件を検討した。その結果、綿と羊毛布帛でスルホン化スズポルフィリン (SnTPPS) を用いて 100% の染着率を得る染色方法を見いだした。

さらに、それらのスズポルフィリン担持調製布帛の酢酸とアンモニアに対する消臭性能を評価した。ポリエステルを SnTPP の担持体に用いた場合は酢酸の残

存率に優位差がなかったが、羊毛と綿布帛を用いた場合に、初期分解速度は遅いが酢酸の残存率にブランク布と優位差が確認され、SnTPPS 染色布帛が消臭性能を有することが明らかになった。また、アンモニアの消臭性については、SnTPPS で染色した羊毛布帛において光照射開始から 5 分間でアンモニアの消臭率が 82% と、ブランク布帛と比較すると 22 倍の速い初期消臭速度を有し、30 分間の光照射でアンモニア残留率は 0 % と高い消臭性を示した。以上より、本研究において SnTPP および SnTPPS で染色した調製布の消臭能は機能性有機色素の担持布帛の種類によって大きく異なることがわかった。

6. 謝辞

SnTPP および SnTPPS の合成および染色におけるご助言を頂いた福井大学工学研究科の堀照夫教授、浅井正晃氏に御礼申し上げます。また、本研究の一部は、栗林育英学術財団 (2008) 助成金により行った。

7. 文献

- 1) 齋藤拓・他：排泄物に対するコーヒー豆による消臭効果の検証：ニオイの視点から QOL の向上を目指して、日本慢性期医療協会誌, JMC 20(5), pp 48-51, 2012.
- 2) 水谷千代美・他：消臭抗菌繊維の介護用品への応用, 繊維学会誌, 69(7), pp 141-145, 2013.
- 3) Manami Morisaki et al.: Preparation of Skinless Polymer Foam with Supercritical Carbon Dioxide and its Application to a Photoinduced Hydrogen Evolution System., Elsevier Polymer, 49, pp 1611-1619, 2008.
- 4) Manami Morisaki et al.: A Photoinduced Hydrogen Evolution System Using Polymer-supported Metalloporphyrin., 繊維学会誌, 63(12), pp 301-306, 2007.
- 5) David G. Whitten et al.: Photochemistry and oxidation-reduction reactions of tin porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 9, pp 2291-2296, 1971.
- 6) Alan D. Adler et al.: On the preparation of metalloporphyrins., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, pp 2443-2445, 1970.
- 7) 小原奈津子・他：化学処理による羊毛への消臭機能の付与, 生活機構研究科紀要, 17, pp 121-126, 2008.

Deodorization of Fabrics Dyed with Organic Functional Dye

Manami MATSUBAYSHI

(Fuji Women's University, Faculty of Human Life Sciences, Department of Human Life Studies, Part-time Lecturer)