抗菌成分としての銀錯体 $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ ($R=Na, K$) の熱安定性

富岡敏一*, 富田勝己, 岡 弘章*, 西野 敦*

Thermal Stability of Silver Thiosulfato Complex $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ ($R=Na, K$)

Toshikazu TOMIOKA*, Katsumi TOMITA*, Hiroaki OKA* and Atsushi NISHINO*

Anti-microbial materials were synthesized with silver thiosulfato complex $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ ($R=Na, K$) on silica gel. Thermal stability of the materials was better with a potassium salt than a sodium salt. It was suggested that the change of cation "R" of the complexes from Sodium to Potassium resulted in thermal stability against oxidation after decomposition of the complexes. Among several cations for the complex, potassium was the most suitable. Potassium salts of the complex $K_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ were synthesized with various ratios of r/q from 1 to 8. With various ratios of r/q , each sodium or potassium salt of the complex was kneaded with resin, and the color difference value ΔE of the surface against natural resin was measured. TG-DTA measurements showed minimum thermal stability at $r/q=4$ and maximum at 6. Color measurements showed lower ΔE values with K salts than Na salts. The ΔE values of both salts showed peaked at $r/q=4$ and decreased at 6. Results of thermal stability TG-DTA measurements showed an agreement with the result of color measurements. It was thus suggested that the complex of potassium salt with an S_2O_3/Ag ratio of "6" had superior properties among the complexes for thermal stability against kneading treatment with resin. The chemical composition of the complex was $K_{11} [Ag (S_2O_3)_6]$.

Key Words : Anti-microbial Materials, Silver Complex Thermal Stability, Cation, S_2O_3/Ag Ratio

1. 緒 言

生活関連製品に抗菌処理を施すことが最近のトレンドとなりつつある。それらのほとんどは樹脂成形物で、その中に抗菌成分を添加分散させるため、耐熱性の高い材料が要望されている。また、それら樹脂成形物は、特に汗・食品などにも含まれる塩素化合物の多い環境で用いられ、抗菌成分に銀を用いると、銀イオンは塩化物イオンと容易に反応し、水に不溶性で抗菌性能の低い塩化銀に変化することから耐塩素性も要求される。著者らは、安全性が高く、耐塩素性のある抗菌成分としてチオスルファト銀錯体を報告^{1), 2)}したが、汎用樹脂のほとんどが200℃付近で加工することから、その温度近傍における抗菌成分の耐熱性の改良法³⁾を検討した。本稿では銀錯体 $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ ($R=Na, K$) の熱安定性に与えるカチオンR、および構成成分の S_2O_3/Ag 比の影響を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 実験材料の調製

抗菌剤の調製は以下の手順で行った。まず、酢酸銀

(CH_3COOAg MW=167) 2.64mMを60℃の純水60mLに溶解させ、飽和溶液を調製した。これに亜硫酸ナトリウム(7水和物) 7.93mMおよび、 $[S_2O_3/Ag \text{ 比}] \times 2.64mM$ のチオ硫酸ナトリウム(5水和物)を順次溶解させ、銀の錯体を得た。この銀の錯体を含む溶液に、担体としてシリカゲル(JIS B型) 5.0gを混合し担持させ、乾燥して吸着体を得た。その表面処理としてテトラエトキシシラン1.0gとエチルアルコール1.0gの混合液中に上記吸着体1.0gを分散させ、0.20gの純水を滴下し、約60℃の温湯浴上で加水分解物を析出させる、いわゆるゾル-ゲル法により、シリカのコーティング皮膜を形成させて抗菌剤を得た。

また、カリウム銀錯体に関しては、上記原料試薬のナトリウム塩の代わりにすべて同モル量のカリウム塩を用い調製し、実験に供した。シリカゲルは富士シリシア化学(株)製、その他はいずれも関東化学(株)製 特級試薬を用いた。

2.2 熱的挙動の測定

2.1により調製された試料を理学電機(株)製 熱分析(以下TG-DTAと略記)装置TAS 100型により、熱重量分析、示差熱分析の測定を行った。測定には参照物質として Al_2O_3 を用い、測定試料および参照物質をそれぞれアルミパンに秤量し、大気雰囲気中室温から500℃まで昇温速度10℃/minで測定した。

* 松下電器産業(株) 電化技術研究所 (〒570 大阪府守口市八雲中町3-1-1)

Home Appliance Technical Lab., Matsushita Electrical Industry Co. (3-1-1, Yakumo-nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570)

2.3 成形樹脂表面色調の測定

住友重機械工業(株)製 射出成形機 MINIMAT 14/7B 型を用い、日本石油化学(株)製 透明ポリプロピレン樹脂 (商品名 J-152MA) 100 重量部に、試料 1 重量部を均一混合分散させ、 $2\text{cm} \times 3\text{cm} \times 2\text{mm}$ テストピース金型を用い 220°C で成形し、テストピースを得た。これを日本電色工業(株)製 色差計 NR-3000 型を用い、 10mm スポットの色彩値を測定し、抗菌剤無添加のテストピース ($L^*=62.07$, $a^*=0.31$, $b^*=6.50$) に対する色差 ΔE (JIS Z 8730 準拠 $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$) に換算した。

3. 結果および考察

3.1 銀錯体の熱安定性に与えるカチオン R の影響

2.1 に従ってナトリウム塩を用いチオスルファト銀錯体を調製し、酢酸銀 1 モルに対し 3 モルの亜硫酸ナトリウムを添加することで亜硫酸銀錯体を生成させた。安定性については、その液にチオ硫酸ナトリウムを 2 モル添加した場合が最も良好であった。ナトリウム塩 (S_2O_3/Ag 比 = 2) を用い調製された抗菌剤 15.925mg を 2.2 に示した方法により TG-DTA 測定した結果を図 1 に示す。

図 1 の TG-DTA のチャートには、重要な高温部のデータを明示するため低温部は示していないが、約 70°C に吸熱ピークが認められ、同時に重量減少も認められた。この吸熱ピークと重量減少は残留溶媒あるいは副生成物であるエチルアルコールの蒸発と考えられる。さらに、図 1 に実線で示すように、 200°C 付近の温度で重量減少が開始すると同時に僅かな第 1 の発熱ピークが認められ、引続き重量減少中の 260°C 付近に顕著な第 2 の発熱ピークが認められた。

2.1 に示す製法において、亜硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムを用いたが、それぞれ同モル量のカリ

ウム塩 (S_2O_3/Ag 比 = 2) を用いても同様にチオスルファト銀錯体が調製できた。その試料 26.949mg の TG-DTA を測定した結果、ナトリウム塩同様の約 70°C の低温域で吸熱ピークを示した後、図 1 に破線で示すように 240°C 付近の温度で重量減少が開始すると同時に第 1 の発熱ピークが現れ、引続き重量減少中の 260°C 付近に顕著な第 2 の発熱ピークが認められた。

これらの発熱ピークについて、ナトリウム塩の場合、発生気体として S , SO_2 などが測定されたこと、加熱後の試料が褐色に変化したことから、抗菌成分としてシリカゲル中に担持されているチオスルファト銀錯体²⁾が、(1) 式に示すように分解し、さらに S , SO_2 などを発生しながら大気中の酸素により酸化され、抗菌性の低い酸化銀に変化したと考えられる。

ナトリウム塩、カリウム塩いずれも発熱ピークが 2 つ存在し、またいずれも上記第 2 の発熱ピークは 260°C 付近に認められる。一方、第 1 の発熱ピークは、カリウム塩ではナトリウム塩に比べ、約 40°C 高温へのシフトが認められる。

重量減少は第 1 の発熱ピークに追従して開始することから、第 1 の発熱ピークは銀錯体の分解に引続き生じる酸化に関係するもので、錯体の分解により生成したナトリウム塩またはカリウム塩の酸化に関与するものと思われる。一方、第 2 の発熱のピークは、ナトリウム塩およびカリウム塩ともに同程度の温度域に現れることから、その発熱は両塩に共通に存在する錯体の分解した銀塩の酸化に起因すると考えられる。

さらに加熱を続けるとナトリウム塩の場合に第 3 の発熱ピークが約 280°C に現れるが、これは製法上共存する亜硫酸ナトリウムの酸化分解による発熱ピークと考えられる。図示しないが、カリウム塩では約 350°C に現れ、同様に共存する亜硫酸カリウムの酸化分解によると考えられる。

アニオンが同じでカチオンが Na^+ と K^+ のように変化したとき、Fajans の規則から、イオン半径の小さい Na^+ の方が共有結合性が大きく、融点や分解温度が低くなることは一般的によく知られている⁴⁾。本研究で得られた結果は、このよく知られた傾向と一致し、期待通りの結果が得られたものといえる。

他のカチオンとして I a 族では、K の次には Rb があるが、コスト、生体構成元素以外の元素であるための安全性、環境保護などの面から好ましくない。また、II a 族では、好ましい元素として Mg, Ca などが挙げられる

Fig. 1 Thermogravimetry and differential thermal analysis of silver thiosulfato complex $R_3[Ag_2(S_2O_3)_2]$ ($R=Na, K$).

が、同様の製法では良好な錯体の形成が認められなかった。

3. 2 構成成分の S_2O_3/Ag 比が銀錯体の熱安定性に与える影響

上記結果から、銀錯体 $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ の R についてナトリウム塩に比べカリウム塩が耐熱性を有することが分かったので、カリウム塩の抗菌剤について、銀錯体 $K_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ の $S_2O_3/Ag = r/q$ 比が、TG-DTA測定による前記第1の発熱ピークの温度に及ぼす影響を検討した。銀錯体 $K_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ ($p = 2r - q$) の r/q 比を1, 2, 3, 4, 6, 8とし、上記2. 1の製法に従って調製された抗菌剤のTG-DTAを測定した。

その結果いずれの r/q 比においても、3. 1で示した図1と同様に、200℃を越えた付近の温度で重量減少が開始すると同時に僅かな第1の発熱ピークと、それより高温側の第2の発熱ピークが認められた。この第1の発熱ピークの温度と調製時の r/q 比の関係を図2に示す。図2から、生成するチオスルファート銀錯体の熱安定性に r/q 比が大きく影響を与えていることがわかる。すなわち、この第1の発熱ピーク温度について、 r/q 比が1から3まで漸増し、4で激減した後増加に転じ、6で極大値を有した。

このことから、チオスルファート銀錯体の中で r/q 比の異なる錯体構造が存在し、その中でもカリウム塩で r/q 比を6とする構造の熱的安定性が高いことを示唆している。

上記の結果から、抗菌剤の熱安定性に対するカチオンおよび S_2O_3/Ag 比の最適条件を総合すると、 $K_{11} [Ag (S_2O_3)_6]$ となり、この組成が最も熱安定性が高いことがわかる。

3. 3 樹脂中分散混練後の色調におよぼす銀錯体構成成分の影響

銀錯体を抗菌剤として樹脂中に混練する際に、樹脂を

軟化させる加熱工程あるいは混練工程を通して色調変化が生じる。これら銀錯体のカチオン R 、および構成成分の r/q 比が樹脂の色調変化におよぼす影響について検討した。

銀錯体 $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ の R について Na および K を用い、さらに構成成分の r/q 比を1, 2, 3, 4, 6, 8とし、2. 1に従って抗菌剤を調製した。それらを、2. 3に従って樹脂中に分散し、混練成形したテストピースについて、その樹脂の色調変化量を色差 ΔE を用いて測定した結果を図3に示す。

図3よりカリウム塩の ΔE 値は、 r/q 比が3まで比較的低く、4で急増し褐変が認められ、その後6で再び低下する傾向が観察された。この樹脂の色調変化の傾向はナトリウム塩でもカリウム塩でも類似している。

図3において、カリウム塩がナトリウム塩に比べ、色調変化が軽微な傾向にある。この傾向は図1の熱分析チャートに示す第1のピークにおいて、カリウム塩がナトリウム塩に比べ、約40℃高温ヘシフトする現象と一致し、3. 1に記した重量減少開始に追隨して開始する銀錯体の分解に引続き生じる酸化に関係するものと考えられる。

チオスルファート銀錯体は、樹脂中で混練加熱すること、(1)式に示すように、加熱による分解を受け Ag_2O を生成したり、あるいは樹脂により Ag に還元される可能性があり、その結果樹脂の色調を褐変あるいは黒変させる。すなわち樹脂の色調変化量 ΔE は、銀錯体の分解量と比例し、増減すると考えられる。

チオスルファート銀錯体ナトリウム塩の r/q 比については、2/3, 3/4, 1, 4/3, 2/3, 2, 3の存在を確認し、3/2, 2および3が水溶液中で安定であることが報告されている⁵⁾。

3. 1で記したように、カリウム塩が熱的に安定で、その結果低い ΔE を示すが、ナトリウム塩も同様に、図2より r/q 比が3までと比較し、 ΔE が4で著しく増加

Fig. 2 Effect of the r/q ratio of the complex $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ on the thermal stability of the anti-microbial material; the thermal stability was evaluated by the exothermic peak of lower temperature side in the DTA curve, such shown in Fig. 1.

Fig. 3 Effect of the r/q ratio of the complex $R_p [Ag_q (S_2O_3)_r]$ on the ΔE value of the kneaded resin with anti-microbial material.

する点で上記文献との一致が認められる。

さらに、図3に示す樹脂の色調変化量 ΔE の減少と、図2に示す発熱ピーク温度の上昇は、同一の r/q 比領域において生じることが認められた。このことから抗菌剤の耐熱性は、チオスルファート銀錯体の分解や酸化と関係した TG-DTA 測定による重量減少開始温度と発熱ピークの温度によって判定できることがわかった。

抗菌剤の樹脂中混練、成形の熱加工は 200℃ 付近で行われ、外部からの加熱以外に、樹脂混練による樹脂内部での剪断発熱が加わるため、抗菌剤の耐熱温度が樹脂の色調変化に大きく影響すると考えられる。これらのことから、カチオンを K とし、 r/q 比を 6 として調製することで、TG-DTA 測定における発熱ピークの温度を数十度高温側へのシフトさせ、その結果樹脂の色調変化が抑制されることがわかった。

4. 結 論

チオスルファート銀錯体 $R_3 [Ag (S_2O_3)_2]$ ($R=Na, K$) において、TG-DTA 測定における発熱ピークは、1. 錯体の分解により生成したナトリウム塩またはカリウム塩の酸化に関与したピーク（重量減少に追従して開始する低温側のピーク）、2. 錯体が分解して生成した銀塩の酸化に起因するピーク（同程度の温度域に現れる高温側のピーク）と考えられ、カチオン R をナトリウムからカリウムに置換えることで、低温側のピークについては約 40℃ 高温へシフトした。これらのことから、チオスルファート銀錯体 $R_3 [Ag (S_2O_3)_2]$ のカチオン R としては K が適していると結論できる。

つぎに、チオスルファート銀錯体 $K_p [Ag_r (S_2O_3)_r]$ ($p=2r-q$) を用いた抗菌剤において次の結論が得られた。
(1) r/q 比を制御することで、樹脂への混練、成形などの加熱工程での樹脂の色調変化抑制効果が認められた。これは、銀錯体のカリウム塩の TG-DTA 測定における重量減少や第 1 の発熱ピークの、数十度高温側へのシフ

トとも一致し、抗菌剤の酸化が抑制されたことが示唆された。検討の結果カリウム塩において r/q 比が 6 の場合に最も効果的であることがわかった。

(2) ナトリウム塩においてもカリウム塩と同様の樹脂の色調変化に対する抑制効果が認められることから、 r/q 比の制御により抗菌剤の酸化が抑制されることがわかった。

(3) 樹脂の色調変化から観察した結果、いずれの r/q 比においてもカリウム塩がナトリウム塩より色調変化の抑制効果が大きく、 r/q 比による制御より、カチオンによる制御のほうが抗菌剤の酸化を抑制する効果は大きいことが明らかになった。

以上をまとめると、チオスルファート銀錯体 $R_p [Ag_r (S_2O_3)_r]$ は、カチオン R としてはカリウムを用い、 r/q 比は 6 の場合が耐熱安定性に最もすぐれていると結論できる。従ってその組成は $K_{11} [Ag (S_2O_3)_6]$ となる。

これらのことで、チオスルファート銀錯体を抗菌剤成分として利用した場合、樹脂への混練などの加工に際し、耐熱性の向上により、多くの汎用樹脂への実用が可能となった。

本研究を遂行するに当たりご指導、ご助言を戴いた大阪府立大学工学部機能物質科学科南努教授に深く感謝致します。

(Received June 30, 1995; Accepted September 14, 1995)

文 献

- 1) 富岡敏一, 富田勝己, 岡 弘章, 宮地寿明, 西野 敦; 防菌防黴, 21, 543 (1993)
- 2) 富岡敏一, 富田勝己, 岡 弘章, 西野 敦; 日化誌 (投稿中)
- 3) 富岡敏一, 富田勝己, 岡 弘章, 西野 敦; 表面技術, 46, 572 (1995)
- 4) タグラスマクダニエル; 無機化学 (上) 第 2 版, pp. 209-212 (1986, 東京化学同人)
- 5) 菊池眞一; 写真化学 (第 4 版), pp. 130-140 (共立出版, 1990)