

論文要旨

媒染染色した綿布と羊毛布のエタンチオール除去特性

雨宮 敏子

1. 目的

天然繊維を用いた高機能な消臭繊維を得るために、銅媒染染色した綿布と羊毛布のエタンチオールに対する除去特性について、素材間における除去速度の違い、および、生成物や吸着量の推移を実験的に検討し、消臭機構を解明することを本論文の目的とした。

2. 含銅媒染染色綿布および羊毛布の調製と銅担持状態

モデル染料として使用した直接染料 C. I. Direct Red 28 (Congo red) と銅塩を用いて調製した各種媒染染色布のキャラクタリゼーションについて示すとともに、媒染による銅の担持状態を布の表面反射率測定により把握することを試みた。染着量と含銅量との関係から、試料布に含まれる銅には、染料分子に配位するタイプ (Dye 型) と繊維高分子の解離したカルボキシ基に静電的に結合するタイプ (カルボキシ型) の 2 種類があり、綿では主に前者、羊毛では主に後者を担持していることがわかった。分光的なアプローチにより、特に綿布において染料と銅の配位が存在することを明らかにした。

3. 含銅媒染染色布によるエタンチオール除去過程の追跡

媒染染色綿布および羊毛布を用い、繊維種の違いがエタンチオールの除去挙動に与える影響について検討した。経時的なエタンチオール残存濃度を示す残存濃度曲線やその片対数表示から得られる見かけの除去速度から、繊維種による除去挙動の違いを調べた。その結果、綿と羊毛ともに媒染順は後媒染の方が先媒染よりも消臭性が高いこと、含銅量と消臭性の高さに単純な比例関係はないこと、布周辺の水分 (湿度) が反応速度に影響を及ぼすことなどが示された。残存濃度曲線の片対数表示から得られる見かけの除去速度から、後媒染染色綿布は初期の反応が後期よりも速い fast-slow 型、同羊毛布は逆に slow-fast 型を示すことがわかった。その傾向は Congo red 以外の直接染料を用いた場合でも同様であったことから、繊維種に依存する性質であることがわかった。同じ布で消臭実験を繰り返した結果から、slow-fast 型は媒染染色羊毛布の初回の実験のみに見られる特徴的な挙動であることが明らかとなった。初回の消臭実験においてエタンチオールまたはジエチルジスルフィドが何らかの形で布上へ吸着したことが考えられ、また、その吸着物質は強固に布と結合していることが示唆された。

4. エタンチオール除去過程における布への物質吸着

エタンチオール除去特性をより詳細に理解するためにはエタンチオールの減少だけでなく、吸着の影響を知ることが重要であると考え、炎光光度検出器 (FPD) を用いたガスクロマトグラフ (GC) 法により、後媒染染色布によるエタンチオールの除去過程を追跡し、生成物と吸着量の推移と合わせてさらに消臭特性を考察することにより反応機構を明らかにすることを目的とした。その結果、染料に Congo red

を用いた後媒染染色綿布で見られた fast-slow 型の除去速度と後媒染染色羊毛布で見られた slow-fast 型の除去速度について、他の 4 種類の直接染料でも調べたところ、同様の挙動を示すことがわかった。同浴媒染染色した試料布による実験や繰り返し消臭実験、およびジエチルジスルフィドを吸着させた試料布による実験から、わずかに存在する Dye 型銅への安定的なエタンチオールへの吸着が反応速度に関与していることが示された。エタンチオール酸化触媒活性の低い Dye 型銅が活性の高い Cu(I)-染料-チオールの三元的な錯体へと転換している時期が媒染染色羊毛布の初期に見られる slow 部分であり、それが完了すると fast へと移行するものと考えた。

5. Langmuir-Hinshelwood モデルを用いた除去速度の解析

銅媒染染色布の測定初期における消臭挙動に注目し、典型的な不均一系触媒反応モデルである Langmuir-Hinshelwood (L-H) モデルを用い、エタンチオールに対する初期除去速度について解析を行った。その結果、直接染料を用いた後媒染染色羊毛布では消臭実験の 2 回目以降で、塩基性染料を用いた場合は羊毛でも初回の消臭反応において L-H モデルの速度式が適合することが新たにわかった。また、解析により得られたジエチルジスルフィドの生成速度定数やエタンチオールの吸着平衡定数の各パラメータから、初期の除去速度に対する染料構造の依存性は羊毛の方が大きいことがわかった。

6. アンモニアとエタンチオールからなる複合臭の除去

日常生活で発生する悪臭は主に複合臭であることを鑑み、これまでの研究の応用および将来の展開を期待する位置付けとして、アンモニアとエタンチオールおよびそれらの複合臭に対する消臭挙動を調べ、各々の成分の除去に与える影響や繊維素材の違いによる影響について検討した。さらに、消臭実験前後の試料布の表面反射率測定を行い、得られた結果と両悪臭モデル物質の消臭特性との関係について調べた。本研究により、銅媒染染色綿布によるアンモニア消臭において銅アンミン錯体を形成することが表面反射スペクトルを用いて確認された。また、アンモニアとエタンチオール複合臭の場合、銅上ではアンモニアの配位とエタンチオールの酸化分解という 2 つの機構が、布上ではカルボキシ基とアンモニアの酸塩基中和が行われることがわかった。アンモニアが銅に配位し銅アンミン錯体が形成されることでエタンチオールに対する銅の触媒能が向上する傾向がみられるという、興味深い知見を得た。複合臭など様々なにおいへの対応は、各々に対応する除去機構を持つ繊維を調製し、混紡や交織などの混用により多くの悪臭物質に対応できる布を設計することで可能であると考えられる。

7. 結論

本論文において、繊維素材の違いにより媒染染色布のエタンチオールに対する除去速度や機構が異なることが明らかになった。また、悪臭物質の減少だけでなく生成物や布への吸着物質に着目し、それらが消臭能を修飾する働きをもつことが示された。使用目的に合わせた消臭繊維の設計指針を考える上で一定の成果を得たと考える。本研究が生活空間のにおいに対する快適性追求の一助となることを期待する。