

【目的】

これまでに、銅媒染染色綿布の遷移金属の酸化作用を利用したチオール除去や、カチオン染料で染色した羊毛布のチオール吸着による除去機構について調べてきた。前者は、酸化還元反応を用いた循環的な除去が期待できるが、チオール濃度の低下に従い除去速度は低下する。一方、後者は、チオールの分解は生じないが、解離したチオラートアニオンが染料に直接吸着し、染料自身が除去能をもつという特徴を有することをすでに報告した。本研究では、異なるチオール除去機構をもつこれらの消臭繊維を併用した場合のチオール除去効果について検討することとした。

【実験】

羊毛モスリンを、カチオン染料 C. I. Basic Green 1 (Brilliant Green, 東京化成, 以下 BG) 2%owf, 助剤に酢酸ナトリウム三水和物を用い、綿ブロードは、直接染料 C. I. Direct Red 28 (Congo Red, 関東化学, 以下 CR) 3%owf にて、室温から 30 分間で 85℃に昇温、さらに 30 分間 85℃恒温で染色した。綿布については、染色後、硫酸銅五水和物 2%owf で 30 分間 85℃で媒染した。染色および媒染時の浴比は 1:30 とした。染着量は脱着法、含銅量は原子吸光度法により決定した。調製した 2 種類の試料布を、異なる質量比で計 6.0 g となるように 2 L のテドラーバッグに入れ脱気したのち、100ppm のエタンチオール(和光純薬)を含む空気を導入し、気体検知管 (GASTEC) で残存濃度を継続的に追跡した。炎光光度検出器を用いたガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所) 法により、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量を測定した。実験はすべて 25℃で行った。

【結果と考察】

試料名について、直接染料と銅塩で調製した媒染染色綿布を CR+Cu, カチオン染料で染色した羊毛布を BG と表し、Table 1 に試料布の染着量, 含金属量を示す。気体検知管法の結果、縦軸に気相中のチオール残存濃度の対数、横軸に時間を取ると、CR+Cu は異なる傾きをもつ 2 つの直線を示し、はじめは除去が

Table 1 Dye uptakes and copper ion uptakes for sample fabrics

	U_{dye}	U_{Cu}	sample fabrics					
	/ $\mu\text{mol g}^{-1}$	/ $\mu\text{mol g}^{-1}$	/g					
CR+Cu	17	23	6.0	4.5	3.0	1.5	0.0	
BG	51	0.0	0.0	1.5	3.0	4.5	6.0	

速くその後遅くなった。一方、BG では測定時間内では直線を示し、傾きの変化はなかった。これは、CR+Cu で担持されている銅には、チオールに対して酸化分解能をもち担持形態の異なる 2 種類があり、BG には酸化分解能はなく、カチオン染料の対イオン効果でチオラートアニオンが染料に直接吸着し、除去するためである²⁾。これらを併用すると、CR+Cu が多い系では全体的な除去速度が高く、BG の除去速度が追い付かないため併用効果は低いが、CR+Cu が少なく、すなわち銅量が少なく、吸着による除去を行う BR が多い場合に、併用効果が高いことがわかった。

チオール除去機構解明の目的から、実験上、従来より初期チオール濃度が高い条件で検討しているが、実際の生活空間でにおいの問題となるチオールは、より低濃度で存在する。チオールの閾値は極めて低いため、銅の酸化作用を用いた場合にチオール濃度の低下にしたがって除去速度が低下し、低濃度ながら長時間にわたってチオールが残存してしまうことが課題であった。本研究により、吸着によるチオール除去機構をもつ消臭繊維と併用することで、酸化分解型の消臭繊維において時間経過で低下してくる除去能を補うことができ、残存した低濃度のチオールを効果的に回収できることがわかった。試料布の調製条件や併用比率などについては、今後詳細に検討を行う。

- 1) T. Amemiya and T. Nakanishi, Deodorization for Ethanethiol by Cotton and Wool Fabrics Mordant Dyed with Congo red and Copper (II) Sulfate, *Text. Res. J.*, **88**(9), 1056-1064 (2018).
- 2) 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, 第 55 回染色化学討論会講演予稿集, pp.43-44 (2018).