(日本化学会誌, 1991, (12), p.1691~1693)

© 1991 The Chemical Society of Japan

銅イオン担持消臭材料の消臭効率に及ぼす 担持ポリマーの影響

(1991年6月24日受理)

円満字公衛*・西山逸雄・高橋健造

1 緒 言

近年, 居住環境の問題が取り上げられ, 特に臭気に関して強い関心が示されている。快適に過ごすために臭気の発生源はなるべく少なくすることが第一であるが, やむを得ず発生する臭気に対しては消臭材料で環境で臭気の充満を防止することが必要である。ここに用いられる消臭材料としては従来活性炭が多用されて来たが, 活性炭は多孔質への吸着現象を利用しているため寿命に問題点があった。これに対して Cu(II)イオンにより硫化水素を硫化銅にする¹⁾方法では化学反応であることから活性炭とくらべて寿命も長いことが予想される。なお著者らは活性炭に Cu(II)イオンを担持させると活性炭の寿命が画期的に延びるのを見いだしている²⁾³⁾。

著者らは Cu(II)イオンによる消臭効率が担持ポリマーに依存すると予想し, 消臭効率が Cu(II)イオンの dx^2-y^2 軌道上の電子密度と相関することを見いだしたので報告する。

2 実 験

硫酸銅, ポリ(スチレンスルホン酸) (以下 PSS と略記する, 分子量 500000), ポリ(*N*-ビニルピロリドン) (以下 PVP と略記する, 分子量 1000000), ポリ(ビニルアルコール) (以下 PVA と略記する, 分子量 100000) は和光純薬の標品を使用した。スタコデックス (3-ヒドロキシプロピルデンブン) は松谷化学から入手した。消臭材料は沓紙に各種ポリマー ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) と硫酸銅 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の混合水溶液を浸漬して風乾する方法で得た。ESR は温度可変装置を装着した日本電子製 JES-FE 2 XG で測定した。

硫化水素の消臭効率は図1に示す装置で測定し⁴⁾, 流路に消臭材料が存在する場合 (C) と存在しない場合 (C_0) の硫化水素濃度から消臭効率 (η) を次式で求めた。

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

3 結果と考察

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cu(II) と $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の PSS 水溶液の -50°C での ESR スペクトルを図2に示す。図から $g_{||}$ は 2.2614 で

$g_{\perp}$ は 2.0163, $A_{||}$ は 0.0112 cm^{-1} であることがわかる。Kivelson と Neiman⁵⁾ は D_{4h} 対称の銅錯体の ESR を解析して, Cu(II) イオン上の d 電子密度を求めた。その結果 Cu(II) イオンの dx^2-y^2 上の電子密度 α^2 は以下のように表してもよいことがわかった。

$$\alpha^2 = -(A/P) + (g_{||} - 2) + (3/7)(g_{\perp} - 2) + 0.04 \quad (2)$$

ここで

$$P = 2 \gamma \beta_0 \beta_N \langle dx^2 - y^2 | r^{-3} | dx^2 - y^2 \rangle \quad (3)$$

である。この式を Cu(II) イオン - PPS の系に適用して, $\alpha^2 = 0.603$ を得た。表1に同様してスタコデックス, PVA, PVP と Cu(II) との錯体についてのデータと計算値を示した。PVA と Cu(II) イオンとの錯体に関しては諸説があるが^{6)~8)} Cu(II) の存

Fig.1 Measurement system for deodorant efficiency

- 三菱電機株式会社材料研究所, 661 尼崎市塚口本町
 1) 高木誠司著, “定性分析化学中”, 南江堂 (1932) p.34.
 2) 円満字公衛, 西山逸雄, 高橋健造, 特許出願中.
 3) 鳥居義祐, 吉川逸治, 特開昭 62-34565 (1987).
 4) 高橋健造, 三菱電機技報, 65, 38(1991).

- 5) D. Kivelson, R. Neiman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149 (1961).
 6) 白井汪芳, 北条舒正, 繊維と工業, **30**, 220(1974).
 7) 横井 弘, 門脇昭秀, 日化, 1988, 209.

Fig. 2 ESR spectrum of 0.1 M Cu^{2+} and 1 M poly(styrenesulfonic acid)

Temp: -50°C , Power: 1 mW, Freq: 9.1838 GHz,
Mod: 100 kHz 10 G, Amp: 1×10

Table 1 ESR data of deodorant materials

Polymer	$g_{ }$	$g_{\perp}$	A (cm^{-1})	α^2
PSS	2.2614	2.0163	0.0112	0.603
Stacodex	2.3312	2.0868	0.0112	0.703
PVA	2.417	2.107	0.0112	0.798
PVP	2.3950	2.1659	0.01215	0.826

在状態がどうであろうとここでは dx^2-y^2 軌道上の電子密度は ESR のデータから得ることができるとした。

次に各種ポリマーに担持した $\text{Cu}(\text{II})$ イオンを用いて H_2S 含有空気の消臭実験を行った。消臭効率は図 3 のように測定された。測定された消臭効率を縦軸に、前に求めた d 電子密度を横軸に取ってプロットすると右下がりの直線が得られ、 H_2S の消臭効率は $\text{Cu}(\text{II})$ イオン上の d 電子密度に相関することがわかった。 $\text{Cu}(\text{II})$ イオンによる H_2S の消臭反応は以下の式で表すことができる。

ここで CuS の結合は完全な共有結合であり、 $\text{Cu}(\text{II})$ には S から電子が多く流れ込んでいるものと思われる。 $\text{Cu}(\text{II})$ に多く電子が流れ込むためには $\text{Cu}(\text{II})$ の dz^2 軌道の電子が poor になっている必要がある。 dx^2-y^2 軌道の電子が配位子に引っ張られると(すなわち α が小)それにつれて dz^2 軌道上の電子も poor にな

Fig. 3 Measurement of deodorant efficiency for deodorant material

Deodorant material: 0.2 g, H_2S gas: 170 ppb, flow velocity: 5 ml/min

Fig. 4 The relation between electron n density and deodorant efficiency

PSS: poly(styrene sulfonic acid), STA: sracodex, PVA: poly(vinyl alcohol), PVP: poly(vinyl pyrrolidone)

ると思われる。それゆえ α の小さい共有結合性の強い配位子と $\text{Cu}(\text{II})$ の組み合わせの方が消臭効率が大きいものと思われる。

4 結 論

各種ポリマーに担持した $\text{Cu}(\text{II})$ イオンの H_2S に対する消臭効率は $\text{Cu}(\text{II})$ イオン上の d 電子密度を増大にしたがって減少する。

8) O. Sumita, A. Fukuda, E. Kuzf, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1801(1978).

—Note—

The Deodorant Mechanism of Copper(II) Deodorant Polymers :
Correlation Between Deodorant Efficiency and Electron Density

Koe ENMANJI*, Itso NISHIYAMA and Kenzo TAKAHASHI

*The Materials and Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corp. ;
Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki-shi 661 Japan*

We measured the low temperature ESR spectra of mixed aqueous solution of Cu(II) ion and water soluble polymer and estimated the electron densities on dx^2-y^2 orbital from anisotropy of g value and hyperfine coupling constant. The electron density relates to the deodorant efficiency of the deodorant material consisting of Cu(II) ion and the various polymer.