

(様式第9 別紙2：公開版)

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 大 石 毅

2. 養成カリキュラム名： 光エネルギーの効率的利用による環境調和型製造プロセスの開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

平成15年度の研究計画は、主として「光化学反応の知識と技術」並びに「光反応の利用・解析に関する技術」の習得を重点に立案・実施した。

具体的には、光化学反応の原理に関する知識を背景に、有機化学的観点からのアプローチを含めて文献等から情報を接収すると共に、平行して定常光源やレーザー発振装置を用いる研究ならびに装置使用に際する安全管理の手法を、実践しながら理解・習得した。

その知識・技術を用いて、綿布の酸化的・還元的漂白実験を系統的に行い、実際の製造プロセスに応用するための研究開発手法を習得した。また、実際面におけるプロセス性能の向上を指向して、作業仮説だけではなく反応機構を明らかにするため、その技術習得と併せて次ステップの研究を開始した。

以上のことから、カリキュラムの進捗は予定通りであるとみなす。

4. 成果（A4版3枚程度）

繊維や紙などの天然高分子を素材とする製品は、市場ニーズに応える形での品質向上という観点から、製造過程における漂白の工程が重要な位置付けにある。しかし、現行の漂白工程では、高温かつ長時間の処理を要する、典型的なエネルギー多消費型のプロセスが使われており、将来的なエネルギー低減のためには改善すべき余地がある。また、特に繊維の漂白には、未だに大量の塩素系漂白剤が用いられており、漂白工程の中で発生するAOX（吸着性有機ハロゲン）が環境中に放出される、といった環境負荷の問題をも抱えている。

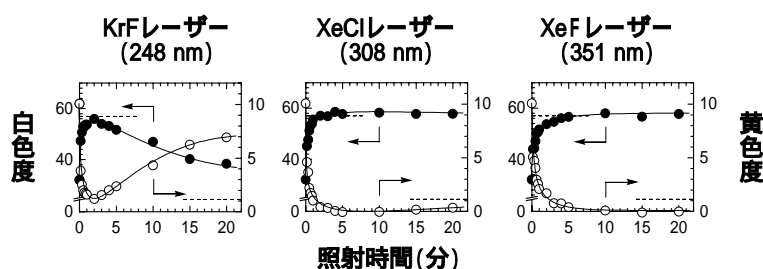
そこで、これら天然高分子製品の製造プロセスを、省エネルギー化・塩素（ハロゲン）フリー化したプロセスへと移行する目的で本研究に着手した。すなわち、天然高分子素材の漂白を光反応と非ハロゲン系薬剤の組み合わせにより室温で行い、現行プロセス以上の

白化度およびエネルギー効率を達成するという、省エネルギー的環境調和型プロセスの開発である。

天然高分子素材の漂白は、その素材に含まれている有機着色物質の分解あるいは無色化と捉えることができる。従来の漂白法は、強力な塩素系漂白剤の利用と長時間にわたる高温処理によって、これらの有機着色物質を分解除去する方法が採られてきた。これに対して、本研究では光照射により有機着色物質の反応性を向上させ、室温という穏やかな条件で危険度の低い非ハロゲン系漂白剤と反応させる、という新たな原理を導入することにより、漂白プロセスの省エネルギー化とハロゲンフリー化を達成した。

光源としては、通常の広範な波長域を有する定常光と、特定の単一波長光が得られるレーザーを用いた。両者はいずれも電力で稼働する装置から得ることが出来る。実用的規模での工業化を想定した場合、現在は漂白を行う各事業所において化石燃料等を直接燃焼することにより熱エネルギーに変換しているが、排出ガス等の観点から比較すると発電所における制御・一括管理が可能である、といった利点を有している。

現行の塩素系薬剤に代わる漂白剤として、非ハロゲン系酸化剤である過炭酸ナトリウム水溶液を用いた。この溶液に未漂白の綿布を浸潤させて引き上げた所に、室温で数分間のレーザー光照射を行うことによって、漂白効果の指標となる白化度・黄色度ともに、従来プロセス以上の成果が得られることを確認した。また非ハロゲン系還元剤水溶液を用いて同様の工程により漂白実験を行い、従来法とほぼ同等の漂白効果が得られることを観測した。下図は、6%過炭酸ナトリウム水溶液を用いたレーザー光酸化漂白における、白化度（○、左軸）と黄色度（●、右軸）の照射時間変化をグラフ化したものである。白化度は紫外可視光の全反射を100として数値が大きいほど、また黄色度は0を基準に数値が小さいほど、漂白効果が大きいことを表している。従来法で得られる漂白効果はそれぞれの軸に破線で示した。



また系統的な検証を行った結果、照射するレーザー光の波長と薬剤との組み合わせによって、酸化的・還元的いずれの手法でも従来法以上の漂白効果を得ることに成功した。

次に、このプロセスを省エネルギー化するための検討として、種々の光源による照射実験および光照射せず薬剤のみを作用させる比較実験を行った。その結果、6%過炭酸ナトリウム水溶液を用いてブラックライトを光源とした酸化漂白で、従来法に匹敵する漂白効

果が得られた。これにより、レーザーに比べて消費エネルギーが少ない定常光源を用いても同等の漂白効果を発揮することがわかった。

現在の漂白工程はすでに確立された技術に基づく熱的な酸化漂白であるが、本研究は光反応を用いることで、実験室レベルでの酸化的・還元的漂白が達成できることを明らかにした。この事実は、工業的規模での漂白が実現可能であることを示唆している。

また、光還元漂白の反応機構に関して未解明な事象が多いことから、有機光化学的手法を用いた解析を行っている。すなわち、着色の原因物質として想定したモデル有機化合物に還元剤を添加してレーザー光を照射し、生成物を解析することで光還元反応を明らかにするという試みである。これによって反応機構が解明されれば、現在の作業仮説を支える礎になるとともに、その知見を利用することでプロセスのさらなる最適化を期待できる。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。)

- ・ Oxidative total chlorine free photochemical bleaching of cellulosic fabrics; A. Ouchi, H. Sakai, T. Oishi, T. Hayashi, W. Ando and J. Ito; *Green Chemistry*, **2003**, 516-523

(2) 口頭発表(発表済を対象。)

- ・ 「水素化ホウ素ナトリウムによるフラボンの光還元反応」; 大内、大石、坂井、肖; 2003年度光化学討論会(2P38;予稿集 pp.268)、松江、2003年11月23日
- ・ 「光を用いた綿布のハロゲンフリー酸化漂白の省エネルギー化」; 大内、大石、劉; 2003年度光化学討論会(2P95;予稿集 pp.325)、松江、2003年11月23日
- ・ 「光を用いた綿布のハロゲンフリー漂白」; 大内、大石、劉、肖、林; 第1回産総研グリーン・サステイナブル・ケミストリー成果発表会(21)、東京、2004年1月30日
- ・ 「綿布のハロゲンフリー光漂白の省エネ化」; 大内、大石、林、安藤、伊藤; 第4回GSCシンポジウム、東京、2004年3月9日
- ・ 「光を用いた綿布漂白の省エネルギー化」; 大内、大石、林、安藤、伊藤; 日本化学会第84春期年会、西宮、2004年3月26日

(3) 特許等(出願番号を記載)

無し