

ガスクロマトグラフ法を用いた含銅染色繊維の消臭過程の追跡

Elucidation of deodorizing process for cotton fabrics mordant-dyed

with a copper complex direct dye by gas chromatography

ライフサイエンス専攻 0540410 片倉 あすか Asuka KATAKURA

【緒言】

私たちはすでに、銅塩を用いて媒染染色した羊毛や綿などの天然繊維が、エチルメルカプタンに対して高い消臭効果を持つことを明らかにした。この消臭効果には繊維が持つ銅の酸化触媒作用と繊維の物質吸着作用が関与していると考えられるが、詳細な機構は不明である。

本研究では、含銅直接染料と銅塩で媒染染色した綿繊維のエチルメルカプタンに対する消臭過程を、固定相を繊維とするガスクロマトグラフ法 (GC 法) で調べることを目的とする。

【実験】

1) 試料

染料は、含銅直接染料 C. I. Direct Blue 200, 媒染剤は硫酸銅を用いた。ブロード綿布をヘキサソールで精練し、熱水処理をした試料 None, 0.1M 硫酸銅水溶液で 85°C, 30 分間先媒染した試料 Pre, 8%o.w.f.の染料と助剤を含む染浴で常温から 30 分間で 85°C に昇温後さらに 30 分間染色した試料 Dye, 8%o.w.f.の染料と助剤を含む染浴で常温から 30 分間で 85°C に昇温後さらに 30 分間染色し、別浴の 0.1M 硫酸銅水溶液で 85°C, 30 分間後媒染を行なった試料 Dye-Aft の 4 種類の試料を用意した。

2) GC による消臭過程の追跡

媒染染色綿布試料のたて糸を引き抜き、長さ 1 m, 内径 3 mm のステンレススチール製カラムに 280 本引きそろえて充填した。カラムをガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-2014, 検出器 TCD) に装着し、キャリアガス (He) を 2 ml/min, カラム温度を 40 - 60°C に設定し、0.2 μ l (2.7 μ mol) のエチルメルカプタンを注入し、クロマトグラムを得た。ジエチルジスルフィド (DEDS) の注入は、カラム温度 40 - 120°C で行った。

3) 消臭性評価, 含銅量測定

試料綿布の消臭性はガス検知管法, 含銅量は原子吸光法により測定した。

【結果と考察】

Pre, Dye, Dye-Aft の含銅量は、それぞれ、0.056, 0.024, 0.083 mmol/g となった。None と Dye について、メルカプタンを繰り返し注入した場合の注入回数に対して、メルカプタ

ンの保持時間 t_{RSH} をプロットしたものを、それぞれ Figs.1 と 2 に示す。一般的に GC では、プローブが固定相に吸着すると保持時間が短くなる。None, Dye いずれの場合も、温度によらず t_{RSH} はほぼ一定だった。ピーク面積も温度と注入回数に依存せずほぼ一定であった。メルカプタンは None と Dye に吸着していないと考えられる。

None について DEDS を繰り返し注入した場合、注入回数に対して DEDS の保持時間 t_{RDEDS} をプロットしたものを Fig.3 に示す。50°C では保持時間は約 25 min, 60°C では約 15 min だったが、温度が高くなるにつれ保持時間は非常に短くなった。以上より、沸点が約 153°C であることも考慮に入れ、測定温度範囲では、DEDS は None に吸着していると考えられる。

Pre と Dye-Aft のクロマトグラムには、2 本のピークが見られ、それぞれメルカプタンと DEDS と考えられた。Pre と Dye-Aft について、メルカプタンを繰り返し注入した場合の注入回数に対して、ピーク面積より求めたカラムを通過したメルカプタン量 A_{ESH} , 繊維に吸着した物質質量 (DEDS 換算) A_x をそれぞれ Figs.4 と 5 に示した。DEDS のピークは観察されたが量として少ないので A_x の見積もりでは無視している。Figs.4 と 5 では A_{ESH} が小さいほど消臭性が高いことになる。Pre は、全ての温度において、注入回数初期では消臭性が低かったが、次第に高くなった。Dye-Aft は、50°C, 60°C では 1 回目の注入のときに最も消臭性が高く、40°C においても、Pre よりも注入回数初期の消臭性が高くなった。また、Dye-Aft の 50°C, 60°C において、7 回目と 8 回目の間でエイジングを行った結果、消臭繊維の性能が再生した。全体の傾向として、Pre は、温度が高いほど消臭性が高く、一方 Dye-Aft は、温度が低い方ほど消臭性が高くなった。Pre と Dye-Aft の消臭機構は、メルカプタンの DEDS への酸化反応および DEDS の繊維への吸着だと考えられる。Pre については、吸着した DEDS がメルカプタンの吸着サイトとして働くため、数回メルカプタンの注入を繰り返すと消臭性が高まり、Dye-Aft については、染料がメルカプタンの吸着サイトになるため、注入回数初期から消臭性が高くなったと考えられる。また、長時

間高い温度をかけることで、繊維上の染料および不純物が銅によって酸化されるため、銅の酸化作用が低下し、Dye-AftはPreに比べ、含銅量が高く消臭効果に即効性があるものの持続性が低くなると考えられる。

媒染染色綿布において染料は、におい物質やその分解物の繊維への吸着性を変化させ、消臭効果を高める働きがあることがわかった。低温で持続性があり、消臭効果の高いDye-Aft処理をした繊維が有効だと考えられる。

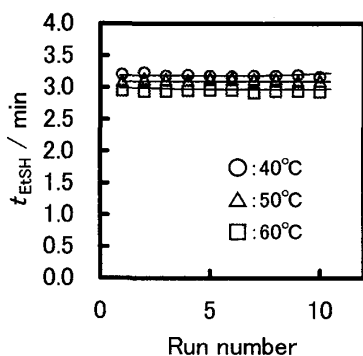


Fig.1 t_{EtSH} plotted against run number (None).

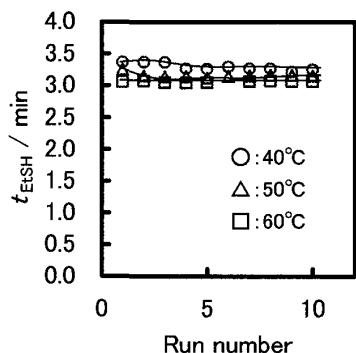


Fig.2 t_{EtSH} plotted against run number (Dye).

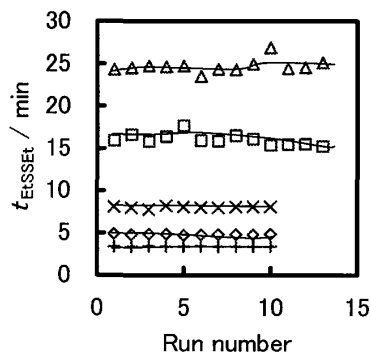


Fig.3 t_{EtSSEt} plotted against run number (None).
 Δ : 50°C, \square : 60°C, \times : 80°C, \diamond : 100°C, $+$: 120°C

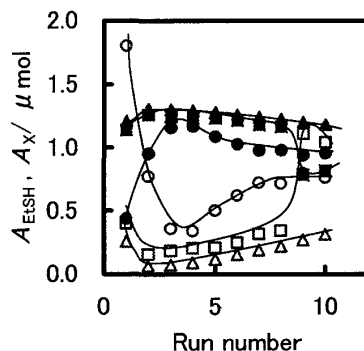


Fig.4 A_{EtSH} and A_X plotted against run number (Pre); \circ : 40°C (A_{EtSH}), Δ : 50°C (A_{EtSH}), \square : 60°C (A_{EtSH}), \bullet : 40°C (A_X), \blacktriangle : 50°C (A_X), \blacksquare : 60°C (A_X).

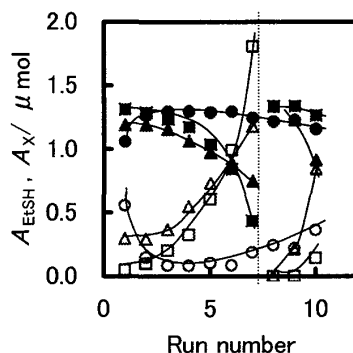


Fig.5 A_{EtSH} and A_X plotted against run number (Dye-Aft); \circ : 40°C (A_{EtSH}), Δ : 50°C (A_{EtSH}), \square : 60°C (A_{EtSH}), \bullet : 40°C (A_X), \blacktriangle : 50°C (A_X), \blacksquare : 60°C (A_X).

【発表状況】

- 1) 日本家政学会大会研究発表要旨集, **57**, 247 (2005).
- 2) 生活工学研究, **7**(2), 186-189 (2005).
- 3) 生活工学研究, **8**(1), 144-147 (2006).
- 4) 生活工学研究, **8**(2), 212-215 (2006).
- 5) 繊維学会予稿集, **61**(3), 77 (2006).

(指導教員 仲西 正)