

直接染料と銅塩で媒染した綿布のエタンチオール消臭速度
Kinetics of the deodorizing reaction for ethanethiol by the cotton fabrics dyed
with a direct dye and a copper salt

0330104 葛西 路子

Michiko KASAI

【目的】

本研究室では、今までにさまざまな繊維、染料、媒染剤を用いて含銅染色布を調製し、それらのエタンチオールに対する消臭特性を調べてきた。この消臭効果には染色布が持つ銅の酸化触媒作用と繊維の吸着作用が関与していると考えられるが、詳しい消臭機構はまだわかっていない。

そこで本研究では、綿布によるエタンチオールの消臭速度を検討することを目的とし、消臭過程に染料との反応が関与しないようにするために、綿布で多く用いられる反応染料ではなく、染料が染浴より繊維表面に拡散し、吸着され、単分子化されて繊維内部に拡散して強い結合を形成することで染着する直接染料を用いることにした。異なる染料濃度、硫酸銅(Ⅱ)濃度で媒染染色綿布を調製し、検知管法でエタンチオール残存濃度を測定し、先媒染、染色、染色+後媒染のそれぞれの条件で調製した綿布の消臭速度を検討する。

【実験】

1) 綿布の染色と銅媒染

試料綿布：ブロード綿布(中尾フィルター)

染料：C.I.Direct Blue 200

(Kayarus Supra Blue 4BL 200, 日本化薬)

ヘキサンで精練した綿布を、直接染料で染色(以下 dye)した。染料濃度 0.75, 1.5, 3, 6, 8, 10%o.w.f., 浴比 1 : 30 で行い、助剤として無水炭酸ナトリウムと無水硫酸ナトリウムを用いた。染色条件は Fig.1 に示す。染色後、イオン交換水ですすぎ、ろ紙にはさんで乾燥させた。

銅媒染については、先媒染(以下 pre)では染色前の綿布を 5 mM, 0.01 M, 0.02 M 硫酸銅(Ⅱ)水溶液中で 50°C, 3 時間処理した。後媒染(以下 aft)では、染色後の綿布を 2%o.w.f.硫酸銅(Ⅱ)水溶液中で 85°C, 30 分間処理した。浴比はいずれの場合も 1 : 30 とした。媒染後はイオン交換水ですすぎ、ろ紙にはさんで乾燥させた。

2) 染着量の測定

染色布 0.01 g を、ピリジーン水(体積比 1:1)混合溶液に浸漬し、布中に含まれる染料を抽出した。島津 UV-2200 紫外可視分光光度計を用いて吸光度を測定し濃度を決定し、染着量を求めた。

3) 含銅量の定量

染色布 0.02 g に、80wt%硫酸(原子吸光分析用) 2 ml を加え、90°Cの湯浴で 1 時間、さらに 30wt%過酸化水素水(原子吸光分析用) 1 ml を加え、90°Cの湯浴で 1 時間加温して、試料を完全に溶解させた。島津原子吸光・フ

レーム分光光度計 AA-680 を用い含銅量を決定した。

4) 消臭速度の測定

試料綿布 2 g を 2 L テドラーバッグに入れ空気を充填し密閉した。その中に悪臭物質としてエタンチオールを 0.75 μ L 注入し、室温で放置した。検知管(ガステック No.72)を用い、バッグ内のエタンチオール残存率の経時変化を測定した。

なお、エタンチオール注入 1 分後の値を初期濃度とした。

$$\text{臭気残存率} = \frac{\text{臭気残存濃度}}{\text{臭気初期濃度}}$$

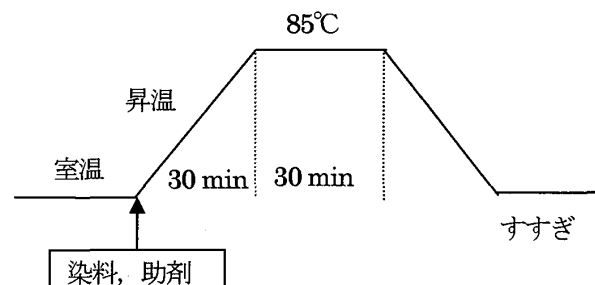


Fig.1 Condition of dyeing.

【結果と考察】

Fig.2 は、dye と dye+aft の条件で調製した綿布について、染着量と含銅量の関係を示したものである。dye+aft における aft 処理の条件は常に同じであるにも関わらず、dye+aft と dye の含銅量の差は染料濃度が大きくなるにつれて大きくなった。また、dye+aft の含銅量は dye の含銅量と pre の含銅量を足したものより多くなった。よって、aft 処理による銅は綿布よりも染料に結合しやすく、さらに染料が多いほど銅が多く結合すると考えられる。

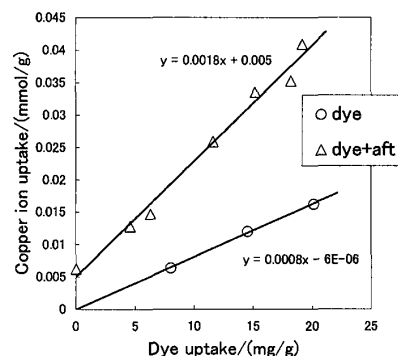


Fig.2 Relationship between dye uptake and copper ion uptake for dye and dye+aft.

pre の含銅量は、5 mM の綿布が最も多く、次いで 0.01 M, 0.02 M という順番になったが、この二つの試料の含銅量はほぼ等しかった。よって、5 mM では試料布においてエタニチオール酸化触媒である銅の綿布への吸着がすでに飽和した状態にあり、より濃度の大きい 0.01 M, 0.02 M 硫酸銅水溶液で調製しても含銅量を増やすことはできなかったと考えられる。

Figs.3, 4, 5 は、それぞれ pre, dye, dye+aft の条件で調製した綿布について、縦軸にエタニチオール残存率、横軸に注入からの経過時間を示したものである。

pre では、Fig.3 の曲線からわかるように、消臭効果は 5 mM 硫酸銅水溶液で調製した綿布が最も高く、0.01 M と 0.02 M のものはほとんど同じだった。よって、pre による消臭は含銅量が多い方が効果が高いといえる。

Fig.4 からわかるように、染料だけでもエタニチオール濃度は減少したが、その消臭速度は pre よりも小さかった。注入してから約 7 時間後までは染料濃度によって消臭効果に違いが現れなかったが、さらに測定を続けると違いが現れてきて、最終的には 6%o.w.f と 3%o.w.f の綿布の消臭効果がほぼ同じで、1.5%o.w.f のものより高かった。どちらかといえば染料濃度の大きい方が消臭効果が高く、染料濃度が大きい方が含銅量が多かったため、この消臭効果はエタニチオールの染料への吸着が、染料に含まれる銅による分解によるものと考えられる。

dye+aft では、Fig.5 の曲線からわかるように、消臭効果は dye(10%)+aft, dye(8%)+aft が最も高く、dye(0%)+aft, dye(0.75%)+aft が最も低かった(カッコ内は染料濃度)。含銅量は染料濃度が大きくなるにつれて多くなった。よって、含銅量が多いほど消臭効果が高いといえる。また、染料濃度が大きくなるにつれて曲線の型が pre の曲線の型と異なっていた。よって、銅が綿布に直接吸着した pre と銅が染料に結合した aft では消臭機構が異なると考えられる。

Fig.6 は、同程度の含銅量をもつ pre 5 mM, dye 3% o.w.f, dye(0.75%)+aft の消臭効果を表したものである。同程度の含銅量をもつように、dye と dye+aft では染料濃度が小さい条件で調製した綿布を選んだ。含銅量はほぼ同じであるのに、消臭効果は綿布の処理条件によって異なり、pre が最も効果が高く、dye が最も悪かった。よって、染料に結合した銅よりも綿布に直接吸着した銅の方が消臭効果が高く、染料に含まれる銅の消臭効果は低いと考えられる。

今後は、消臭速度と含銅量、消臭速度とエタニチオール濃度の関係を検討するとともに、消臭曲線の型から反応の次数を決定する。また、銅の結合状態と消臭速度の関係を議論する。

【文献】

1) 坪山香里, 媒染染色綿布の消臭特性, 平成 16 年度卒業論文, お茶の水女子大学, 2005.

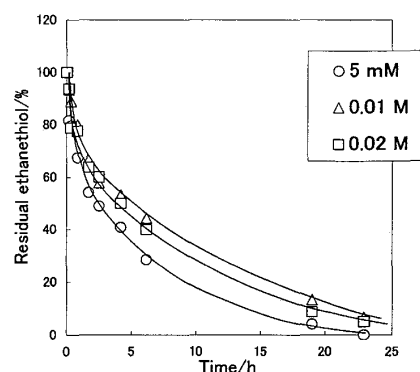


Fig.3 Deodorization of ethanethiol for pre.

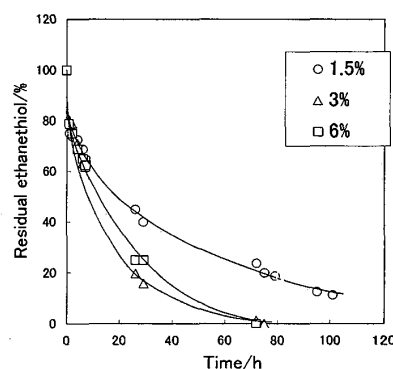


Fig.4 Deodorization of ethanethiol for dye.

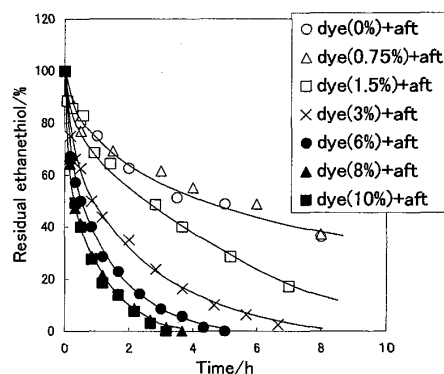


Fig.5 Deodorization of ethanethiol for dye+aft.

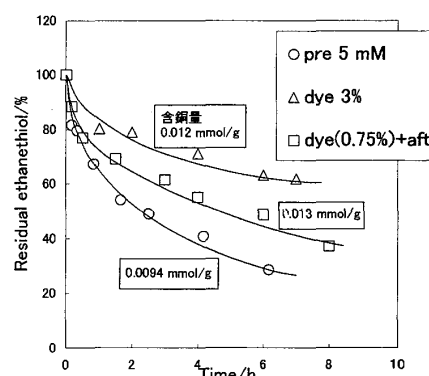


Fig.6 Deodorization of ethanethiol for the differently mordanted and dyed samples having about the same copper ion uptakes.

(指導教員 仲西 正)