

高分子フィルムによる漂白効果の検討 (第2報)

山口葉子* 倉田由美子** 片山倫子**

(昭和 53 年 9 月 30 日 受理)

A New Approach to the Determination of the Bleaching Effect by Polymer Film (Part II)

Yoko YAMAGUCHI, Yumiko KURATA, Michiko KATAYAMA
(Received September 30, 1978)

緒 言

前報¹⁾では蛋白繊維の漂白のモデルとして酸性染料で染色したナイロンフィルムを漂白し、漂白前後の可視吸収スペクトルの差から漂白効果を検討する方法を試み、種々の漂白剤の効果を精度よく判定できることを報告した。

そこで本研究では、この方法を使ってセルロース繊維の漂白効果を検討することを試みると同時に、分光密度および分光反射率の減少量と実際の染料の減少量との関係を明らかにすることを目的とした。

実験方法

吸光度の減少量については、直接染料で染色したセロファンフィルム(東京セロファン紙(株)製の厚さ 20 μm のものを使用)をセルロース繊維用の漂白剤で漂白し、漂白前後の可視吸収スペクトルを測定し、反射率の減少量については白色木綿布(日本油化学協会の標準人工汚染布作製用木綿白布)を直接染料で染色したのち、漂白剤で漂白し、漂白前後の表面反射率を測定して求めた。

染色に用いた直接染料は抜染性のよい C. I. Direct Blue 78 で、図 1 に構造を示した。また、漂白剤としては木綿用市販品(主成分が次亜塩素酸ナトリウム、有効塩素 5.45%)を用いた。セロファンフィルム、木綿布はそれぞれ表 1, 2 の方法で染色した。染色したセロファンフィルムおよび木綿布の漂白は表 3, 4 に示した方法で行なった。このなかで、(a)の条件を基本型とし、濃度・時間・温度について(b)のように条件をかえて実験した。

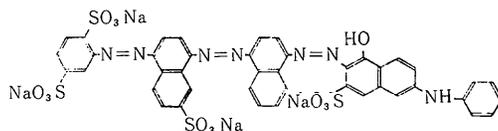


図 1 C. I. Direct Blue 78

表 1 セロファンフィルムの染色条件

染料	C. I. Direct Blue 78
染料濃度	3.0% (対繊維重量)
浴比	1 : 200
助剤	芒硝 20.0% (対繊維重量)
染色時間および温度	

表 2 木綿布の染色条件

染料	C. I. Direct Blue 78
染料濃度	3.0% (対繊維重量)
浴比	1 : 50
助剤	芒硝 20.0% (対繊維重量)
染色時間および温度	

*化学第2研究室 **被服管理第2研究室

表3 セロファンフィルムの漂白条件

(a) 漂白剤溶液濃度	0.8%						
漂白温度	常温						
浴比	1 : 200						
漂白時間	15分						
(b) 漂白剤溶液濃度	0.1	0.3	0.6	0.9	3.0	5.0	(%)
漂白時間	1	3	10	15	20	30	45 60 90 (分)
漂白温度	10	20	30	40	50	60	70 80 (°C)

表4 木綿布の漂白条件

(a) 漂白剤溶液濃度	0.8%						
漂白温度	常温						
浴比	1 : 100						
漂白時間	15分						
(b) 漂白剤溶液濃度	0.1	0.6	0.9	3.0	5.0	10.0	(%)
漂白時間	1	3	15	20	30	45	90 (分)
漂白温度	30	40	50	60	70	80	90 (°C)

吸光度および表面反射率を用いて漂白効果を求める方法は次のように行なった。

セロファンフィルムについては、一定の濃度に染色したものの可視吸収スペクトル(340~700 nm)を日立323型自記分光光度計を使用して測定し、極大吸収波長における吸光度を求める(A_0 とする)。次にこのフィルムを漂白した後に再び可視吸収スペクトルを測定し、 A_0 と同一波長における吸光度を求める(A とする)。この吸光度測定に用いた対照フィルムは、染料のみを除いて同一条件でそれぞれの処理をしたフィルムとした。漂白後の残存率は(1)式により求める

$$\text{残存率} = A/A_0 \times 100(\%) \quad (1)$$

木綿布については2つの方法を試みた。一法はセロフ

ァンフィルムと同様に、一定の濃度に染色したものの漂白前および後の表面反射スペクトル(340~700 nm)を測定し、極大吸収波長における表面反射率($R\%$)からそのまま漂白効果を求める方法で、他の方法は漂白後の表面反射率(R)を Kubelka-Munk の式²⁾に代入して K/S 値として布に残存している染料の量に比例する値を算出する方法である。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

R : 表面反射率

K : 吸光度係数

S : 光の散乱係数

また、漂白前と漂白後にフィルムおよび木綿布中に実際に存在する染料の量を求めるため、溶剤(ピリジン:水=1:3)による染料抽出を行なった。抽出液の可視吸収スペクトル(340~700 nm)を測定し、極大吸収波長における吸光度から、あらかじめ準備した検量線により、セロファンフィルムおよび木綿布単位重量(1 g)中に含まれる染料量(mg)を求めた。

結果および考察

C. I. Direct Blue 78 で染色したセロファンフィルムを漂白時間を変えて漂白を行なった場合の吸収スペクトル

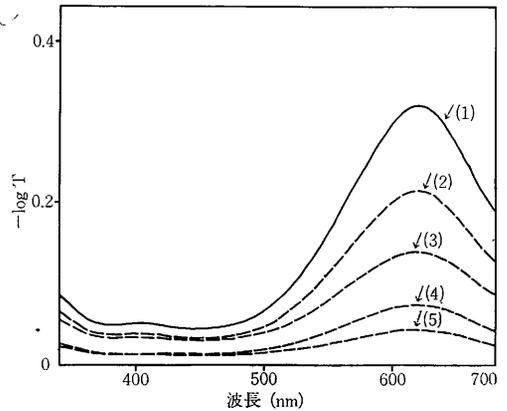


図2 C. I. Direct Blue 78 で染色したセロファンフィルム及びその漂白後の吸収スペクトル

(1) C. I. Direct Blue 78 で染色したセロファンフィルム

(2)~(5) (1)を漂白剤 0.8%水溶液で漂白した場合の時間変化 (3, 15, 45, 90分)

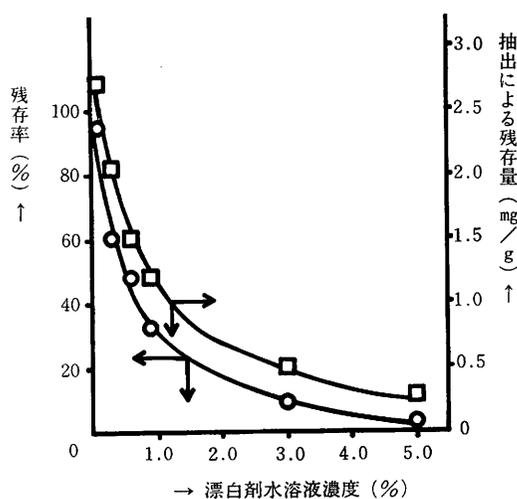


図3 漂白剤の濃度効果 (セロファンフィルム)

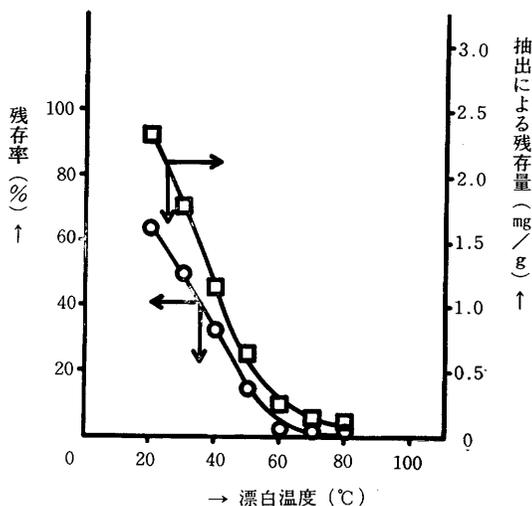


図5 温度効果 (セロファンフィルム)
漂白時間 10分

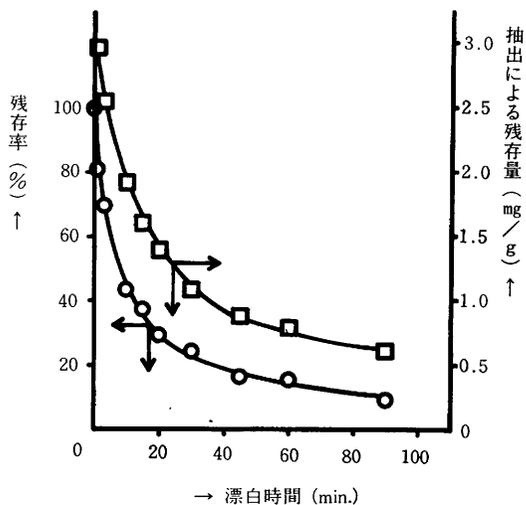


図4 時間効果 (セロファンフィルム)

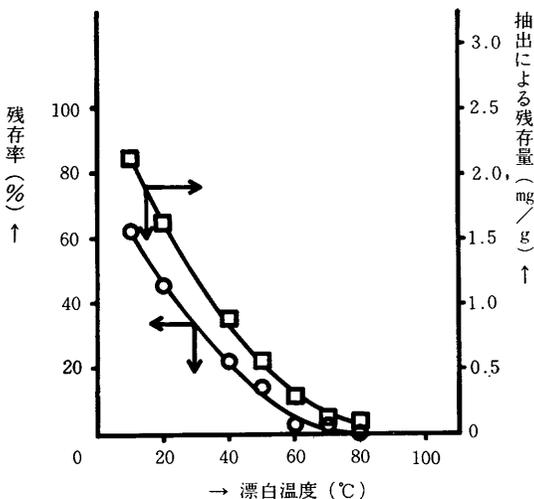


図6 温度効果 (セロファンフィルム)
漂白時間 15分

ル変化を図2に示す。波長 340~700 nm の範囲では、極大吸収波長は 620 nm, 各波長について同じ割合で吸光度が低下していることがわかる。図3~6は各種(濃度・時間・温度)条件における染料の残存率変化を示したものである。

C. I. Direct Blue 78 で染色した木綿布を漂白時間を変えて漂白を行なった場合の反射スペクトル変化を図7に示す。この場合にはセロファンフィルムを使用した場合に比べ漂白前後の反射スペクトル変化が小さいために、漂白条件の違いによる漂白効果の差が出にくい。図8~

10は、各種(濃度・時間・温度)漂白条件における反射率変化を示したものである。図12~15は Kubelka-Munk の式を使って漂白効果を表わしたものである。この場合には、表面反射率をそのままプロットする場合に比べると漂白条件の違いがはっきりしてくる。

また、C. I. Direct Blue 78 水溶液に漂白剤水溶液を加えた場合に見られる吸収スペクトルの経時変化を図11に示す。漂白剤が加わると吸収スペクトルの形が時間と共にかなり変化し、400 nm 付近に新しい吸収が生じる。

以上の結果から、ナイロンフィルムの場合¹⁾と同様に

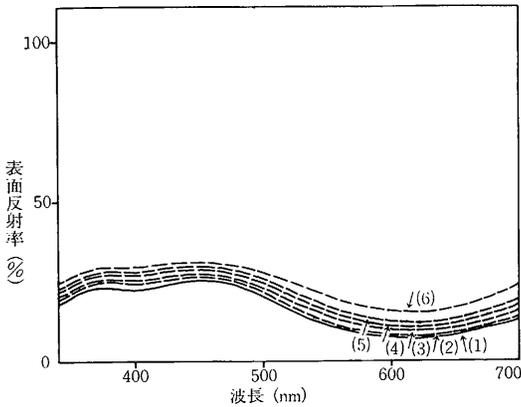


図7 C. I. Direct Blue 88 で染色した木綿布及びその漂白後の反射スペクトル
(1) C. I. Direct Blue 88 で染色した木綿布
(2)~(6) (1)を漂白剤 0.8%で漂白した場合の時間変化 (3, 15, 30, 45, 90分)

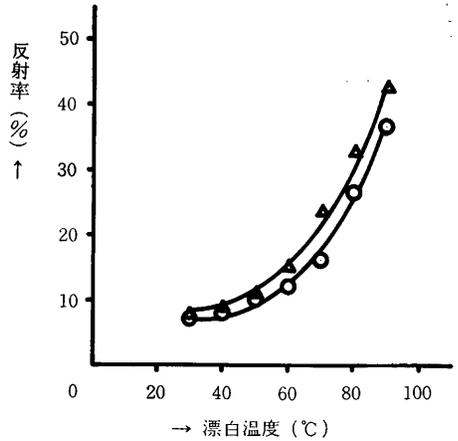


図10 温度効果 (木綿布)
○漂白時間 10分
△漂白時間 15分

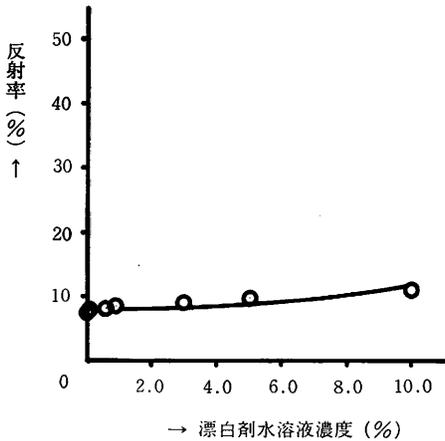


図8 漂白剤の濃度効果 (木綿布)

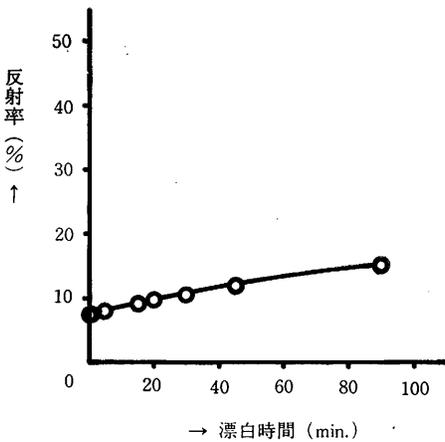


図9 時間効果 (木綿布)

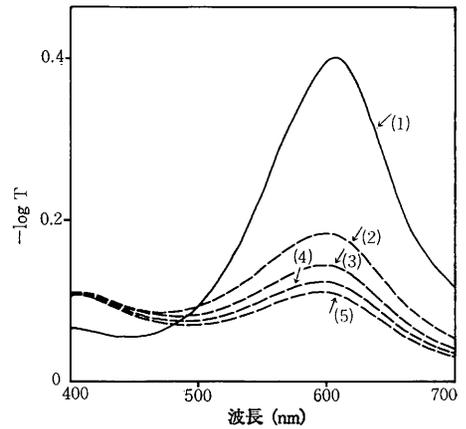


図11 C. I. Direct Blue 88 水溶液及び漂白剤添加後の吸収スペクトル
(1) C. I. Direct Blue 88 0.002% 水溶液
(2)~(5) (1)に漂白剤を添加した場合の時間変化 (2, 10, 20, 45分後)

布の表面反射率変化や、染料水溶液に漂白剤水溶液を加えた場合の経時変化等から漂白効果をみる方法よりも、セロファンフィルムを使って漂白を行なう方法の方が、漂白の影響が大きく出る点、および染料水溶液使用の場合に現われたような 400 nm 付近の新しい吸収がない点で利点があると考えられる。

次に、漂白効果を判定する手段として使用した吸光度および反射率が、実際にセロファンフィルムや木綿布に残存している染料の量と比例関係にあるかどうかを明らかにするために、漂白後のセロファンフィルムおよび木

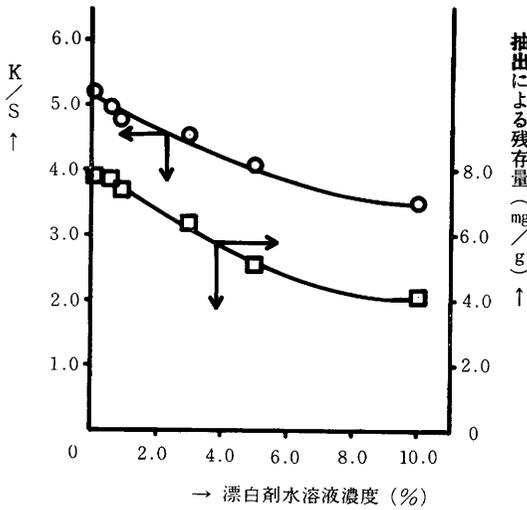


図12 漂白剤の濃度効果 (木綿布)

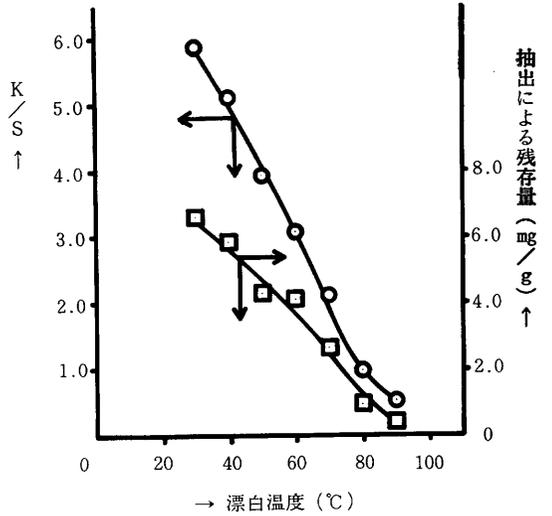


図14 温度効果 (木綿布)
漂白時間 10分

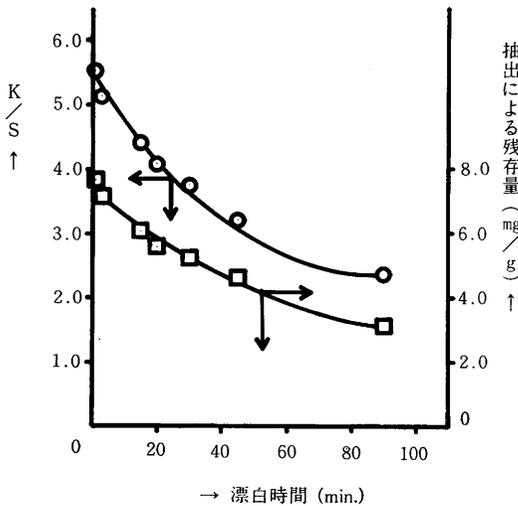


図13 時間効果 (木綿布)

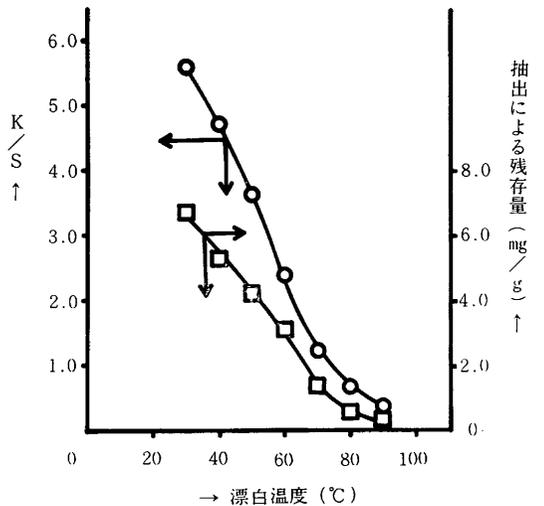


図15 温度効果 (木綿布)
漂白時間 15分

綿布について残存している染料の抽出を行なった。図3～6および図12～15には各種漂白条件について得られた結果を示した。図16・17にはセロファンフィルムおよび木綿布について、さまざまな漂白条件下における残存量と、吸光度および K/S 値との関係をプロットしたものを示した。図16からは、セロファンフィルムの場合には吸光度と漂白後の染料の量とが比例関係にあることがわかり、図17からは、 K/S 値と漂白後の染料の量とがほぼ比例関係にあることがわかる。

以上の結果から、木綿布の場合は普通、漂白効果の判

定に反射率を使用しているが、反射率の値そのものでは実際に染着している染料の量と比例しないが、Kubelka-Munk の式に代入して得た K/S 値を用いることによって、はじめて比例関係が得られる。一方、フィルムの場合には、漂白効果の判定方法として使用した吸光度と、実際に染着している染料の量とが比例関係にあることから、吸光度変化から(1)式を用いて漂白効果を表わすことができる。また、漂白処理をすると、布やフィルムなどの基質も影響を受けるために、漂白後の布の表面反射率やフィルムの吸光度にも当然影響を与える。フィルムの

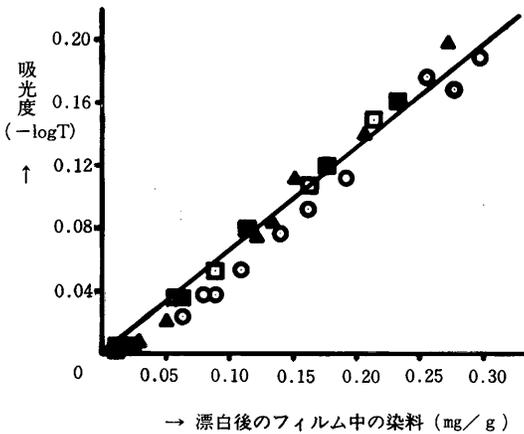


図16 セロファンフィルム中の染料の量と吸光度との関係
 ○ 時間
 △ 濃度
 ■ 温度 (漂白時間10分)
 □ 温度 (漂白時間15分)

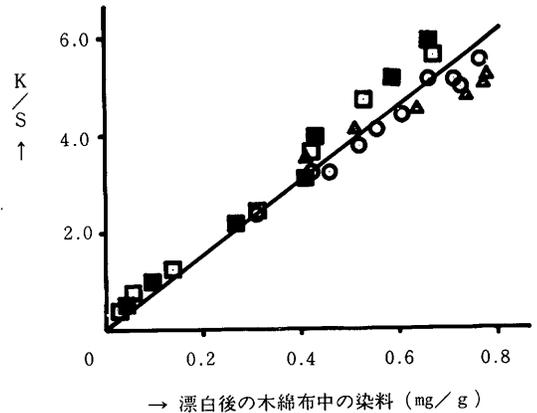


図17 木綿布中の染料の量と K/S との関係
 ○ 時間
 △ 濃度
 ■ 温度 (漂白時間10分)
 □ 温度 (漂白時間15分)

場合には、吸光度測定の際に対照フィルムを用いることによってそれを打ち消すことができるが、布を用いた場合には、漂白布そのものの表面反射率を示すために、染料のみの減少量は求めにくい。

要 約

直接染料で染色したセロファンフィルムを漂白した場合に得られる吸収スペクトル変化から、漂白効果を検討する方法を試みた。

前報¹⁾のナイロンフィルムの場合と同様に、染料を選択することによって、各種漂白条件下で得られる吸光度変化から容易に漂白効果を示すことができることがわかった。また、漂白による吸光度変化が、フィルム中の染

料の量と比例関係にあることが、抽出実験から明らかになった。

一方、従来行なわれている、漂白効果を表面反射率変化のみでみる方法については、反射率そのものでは差がはっきりしないが、 K/S 値におきかえた場合には布中の染料の量とも比例関係にあり、漂白条件の違いがはっきりすることがわかった。

文 献

- 1) 倉田由美子, 佐藤順子, 片山倫子: 東京家政大学研究紀要, 18, 129 (1978)
- 2) 矢部章彦林, 雅子: 被服整理学概説, 光生館, 東京 (1967) p. 37