

衣料品の環境中のガスによる黄変に関する研究

京都工芸繊維大学 上 田 充 夫
(共同研究者) 同 梶 原 莞 爾
同 岩 田 彬
同 脇 田 登美司

Study on Yellowings of Fabrics by Oxide Gas under Storage Conditions

by

Mitsuo Ueda, Kanji Kajiwara, Akira Iwata, Tomiji Wakida
Kyoto Institute of Technology

ABSTRACT

Sorption and reaction of NO_2 gas to fabrics and to their finishing agents were investigated for the study of mechanism of yellowing of fabrics by oxides gas under storage conditions. Experiments were carried out determining the sorption and reaction of NO_2 gas with and without antioxidant agent or fluorescent brightener, as well as measuring the reflection spectra and the colors of the yellowed fabrics. The rate and degree of sorption of NO_2 to nylon fabrics measured by sorption experiment using a batch sorption vessel found to be relatively quick and remarkable, which was, especially, striking in the case that the fabrics was wet.

The refraction spectra of the yellowed fabrics solely caused by the NO_2 sorption could be distinguished to that of the fabrics caused by the NO_2 reaction with fabrics. NO_2 gas reduced the quantum yield of fluorescent brightener on the fabrics, which resulted the depression

of the fluorescence of the fabrics, and hence the yellow of the fabrics might be revealed. It was also found that NO₂ gas remarkably yellowed antioxidant (BHT) treated fabrics under long term storage. BHT and the relative oxidized derivatives, which is responsible for yellowing of the fabrics, were detected in polypropylene packing films by gas chromatography—mass spectrometry.

要 旨

環境中のガスによる衣料品の黄変の機構を調べるために、二酸化窒素ガスを用いて各種繊維に対する収着性や反応性、さらには黄変した繊維の色彩、繊維上の蛍光染料の影響、BHTなどの酸化防止剤の影響などについて検討した。密閉系のガス収着実験装置を用い、ナイロンおよび綿繊維に対する二酸化窒素ガスの収着速度および収着量などを測定した結果、ガスの繊維への収着速度はきわめて高速で、繊維が水で湿潤しているとその収着量は著しく増大することが判明した。

黄変した繊維の分光反射スペクトルには、ガスの収着によるものと基質との反応による場合との間に違いがあることが判明した。蛍光染料が存在すると、二酸化窒素によって蛍光染料の量子収率が低下し、染料独自の黄色が顕著になることによって黄変することがわかった。酸化防止剤のBHTが存在すると、二酸化窒素によって保存中にBHTが着色し黄変が顕著になることが明らかになった。実際の衣料品用包装材料を分析した結果、酸化防止剤のBHTの他にその酸化物である数種の黄変物質が検出された。

緒 言

近年、繊維が保管中に黄変をおこし品質管理上の問題となることがしばしば指摘されている。このような繊維の保管中の黄変は主として環境中の燃焼ガスによってもたらされるものであると推定

されている。繊維基質そのもの、あるいは基質上に存在する加工剤、酸化防止剤、界面活性剤、蛍光染料などが、保管中に大気中に存在する反応性の燃焼ガスと反応し、種々の黄色の物質が生成するものと考えられている^{1,2)}。燃焼ガスのうちでも最も影響が大きいものとして酸化窒素ガス(NO_x)があげられるが、硫黄酸化物(SO_x)や硫化水素(H₂S)なども悪影響を与えることが指摘されている^{3,4)}。

繊維上の染料がこれらのガスによって影響を受け、変色や退色をおこすことは古くから知られており、染色堅牢度の観点から詳細に検討されてきた経緯がある⁵⁻⁸⁾。繊維上の染料の燃焼ガスによる変退色は、ガスの繊維基質中への収着性と染料に対する反応活性に関係しているといわれる。繊維基質がそのガスを吸収保持しやすいほど染色物の変退色が顕著で、且つ染料自身がガスによって脱色・変色しやすい化学構造を持つほど対ガス堅牢性は低いと言われている。

繊維の黄変についても同様のことが考えられ、ガスの基質への吸収およびその活性が黄変に直接関係しているものと推定される。繊維のガスによる黄変についての研究は現在までほとんどなされておらず、その詳細については不明な点が多い。

本研究は燃焼ガスによる衣料品の黄変の機構を調べる目的で行ったもので、燃焼ガスの代表例として酸化窒素ガスを取りあげ、綿、ナイロン基質への酸化窒素ガスの収着量およびその速度、基質中の水分の影響、環境の温度の影響、黄変の度合

い、蛍光染料や酸化防止剤が共存する際の影響などに関して種々検討を加えた。

1. 実験方法

繊維基質にはナイロン6タフタおよびナイロン6ジャージ、綿ブロード、綿金巾などを用いた。これらはいずれも精練漂白済みのもので、あらかじめ2時間以上蒸留水で熱洗浄をし、構造を安定化させてから使用した。

繊維基質上に共存する物質の影響をみるために、蛍光染料および酸化防止剤などの黄変についても検討をしたが、蛍光染料としてはC. I. Fluorescent Brightener 90 (昭和化工 Illuminarl BBS-HD) を、また酸化防止剤の代表例としてBHT (2,6-di-t-butyl-hydroxy toluene, 東京化成試薬特級) を用いた。

環境中の酸化窒素ガスには種々の窒素酸化物が含まれているものと考えられるが、本研究では二

酸化窒素ガスをその代表として使用した。ガスは窒素ガスによって10,000 ppmの濃度に希釈調整した高圧ボンベより供給し、適宜、さらに窒素ガスで所定の濃度に希釈して使用した。10,000 ppm以上のガス濃度が必要な場合は、日本工業規格の窒素酸化物に対する染色堅牢度試験法 (JIS L 0855-1992) に準拠した亜硝酸ナトリウムより発生させる方法で二酸化窒素ガスを得た。いずれの場合も正確な二酸化窒素濃度測定が必要なときは、スルファニル酸とN-(1-ナフチル)エチレンジアミンとアゾカップリング反応を応用したいわゆるザルツマン法⁹⁾によって二酸化窒素濃度を定量した。

繊維基質に対する二酸化窒素ガスの収着実験は、図1に示したような密閉系の収着実験装置を用いて行った。収着反応槽は硬質ガラス製で約4 Lの容量のものである。内部のガス濃度を均一にするために外部からマグネチックスターラで攪拌

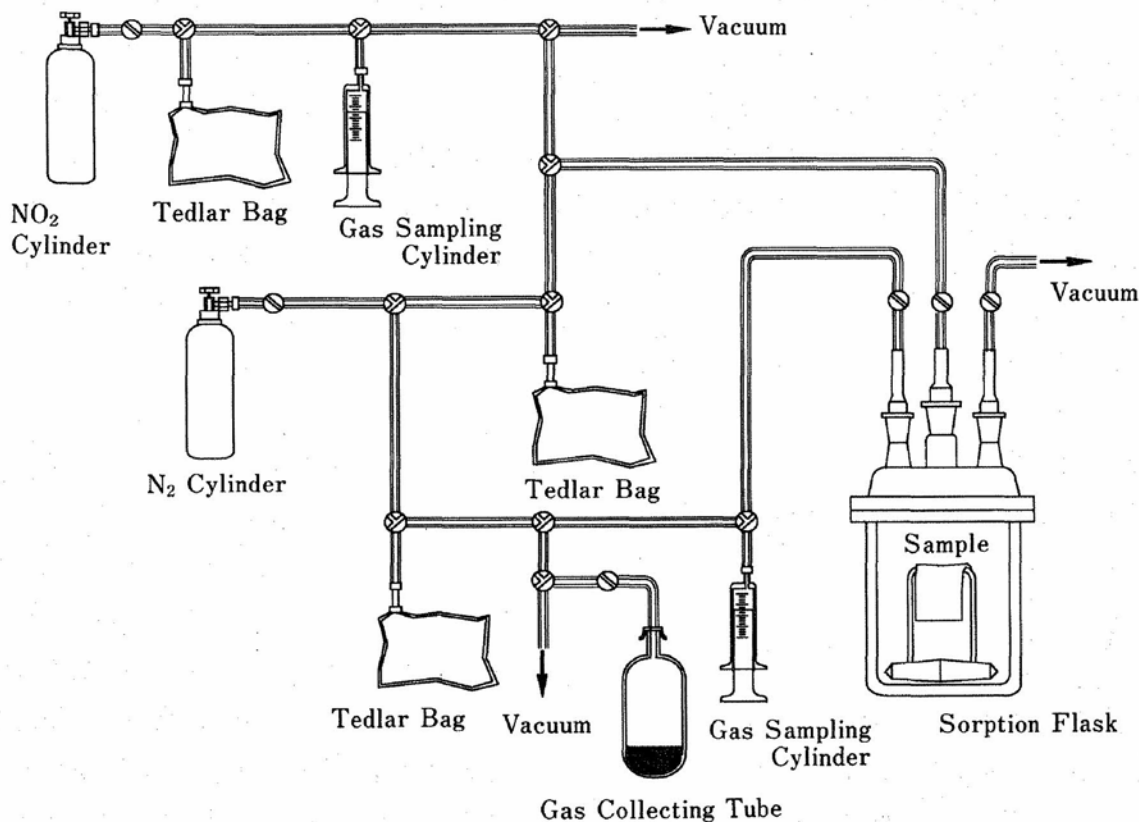


図1 Apparatus for measuring sorption of NO₂ on fiber

できるようになっている。各ジョイントはテフロン、あるいはシリコンチューブとガラスコックを用いた。ガスの希釈および導入はガラスシリンジとテドラーバッグを用いて行い、あらかじめ試料をセットした収着槽を真空にしておき、必要量の二酸化窒素ガスと窒素ガスをそれぞれボンベからテドラーバックを通じてシリンジで採取し収着槽に導入した。

一部の黄変実験には、日本工業規格の窒素酸化物に対する染色堅牢度試験方法(JIS L0855-1992)に準じた二酸化窒素ガス暴露試験装置を用いた。

黄変した繊維基質の分光反射率および色彩などの測定には、日立製作所製カラーアナライザー307型およびミノルタ製分光色彩計CM-1000型を用い、微量繊維の分光測定にはオリンパス顕微分光測定装置AH2-STR/SKRを用いた。二酸化窒素ガスの吸光測定およびザルツマン試薬による発色定量などには日立製作所製紫外可視分光光度計340型を用いた。蛍光染料によって増白した試料の蛍光スペクトルおよび紫外外部拡散反射スペクトルの測定には、それぞれ島津製作所製蛍光分光光度計RF-5000、および島津製作所製マルチパーパス分光光度計MPS-2000を用いた。酸化防止剤BHTの分析にはVarian社製ガスクロマトグラフ3400型およびFinningan MAT社製MAT 90型二重収束質量分析装置を用いた。

2. 結果と考察

2.1 酸化窒素ガスの繊維への吸脱着

図1に示したのと同様の収着・反応容器を使用し、繊維基質存在下で高濃度の二酸化窒素ガスを導入し、ガスの繊維基質への収着の速度を測定したのが図2である。ナイロンに二酸化窒素ガスが収着するにつれて減少する容器中のガスの濃度を直接測定し、収着時間に対してプロットしたものである。ガス濃度の測定は日立紫外可視分光光度計340型にフローセルを装着し、収着容器中の二酸化窒素濃度を測定した。図2からわかるように、乾燥した基質と湿潤(300%絞り)した基質との比較を行ったところ、湿潤した基質は収着速度がきわめて速く、本実験法ではほとんど測定できないほどの速さであった。

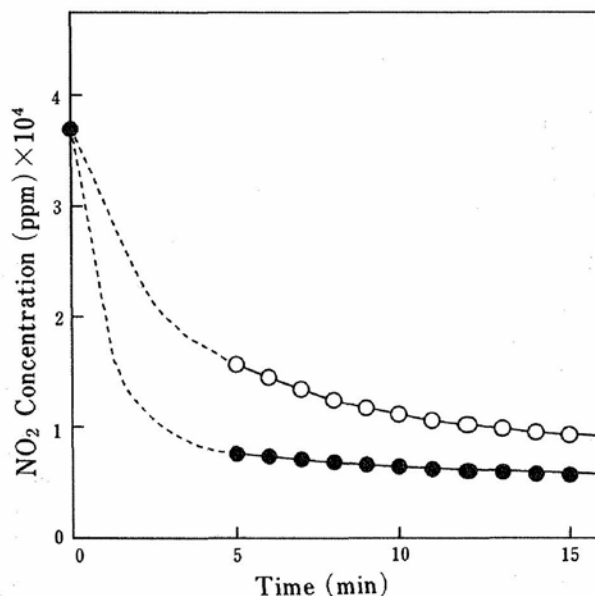


図2 Concentration of gaseous NO₂ in sorption vessel containing 1.5 g of nylon jersey (○; Dry nylon jersey ●; Wet (300%) nylon jersey)

酸化窒素ガスを定量ポンプで直接分光光度計のフローセルに導き、380 nmにおけるガスの分光吸収を直接測定することによって行った。導入した二酸化窒素ガスの初期濃度は37,000 ppmで、繊維基質の量は1.5 gである。図からわかるように、ナイロン6ジャージ繊維に対する二酸化窒素の収着速度はきわめて速く、5分以内に急激に収着する傾向がある。乾燥した基質と湿潤(300%絞り)した基質との比較を行ったところ、図2のように湿潤した基質は収着速度がきわめて速く、本実験法ではほとんど測定できないほどの速さであった。

同様の実験を綿ブロード繊維についても行い図3に示した。図から明らかなように、乾燥綿繊維に対する二酸化窒素の収着量はごくわずかである。ナイロンが顕著に二酸化窒素を収着するのに対し、綿はほとんど二酸化窒素を収着しない。ところが、湿潤した綿繊維は図2に示した湿潤ナイロンと同様に顕著に且つ高速に二酸化窒素を収着している。このことは、湿潤状態での二酸化窒素

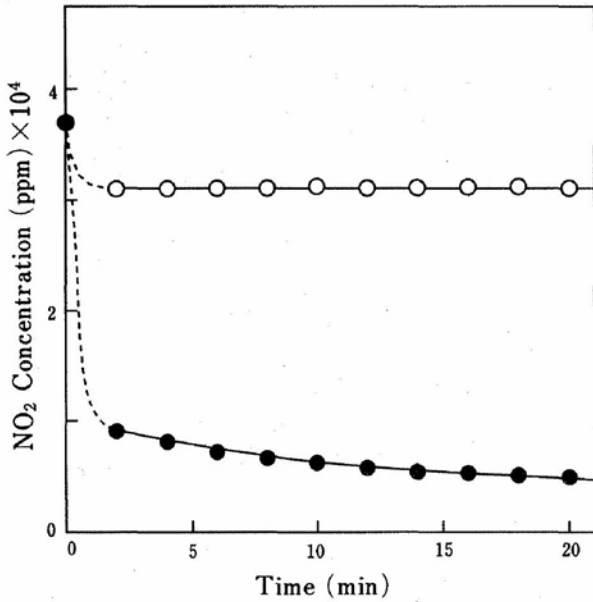


図3 Concentration of gaseous NO_2 in sorption vessel containing 1.5 g of cotton broad cloth (○; Dry cotton broad cloth ●; Wet (300%) cotton broad cloth)

ガスの収着は繊維基質内への拡散・収着よりも、むしろ繊維表面に存在する水に溶解するかたちでおこっているものであろうと推定される。したがって、綿・ナイロンのみでなく、どの繊維基質においても水によって湿潤していると二酸化窒素ガスの吸収が顕著になることが推測できる。

図4は乾燥および湿潤(300%)綿ブロード繊維に対して37,000 ppmの二酸化窒素ガスを20分ごとに逐次導入し、容器内のガス濃度の変化を測定したものである。乾燥綿ブロード繊維の場合は、二酸化窒素ガスの導入につれて容器内ガス濃度が逐次増加しているが、湿潤した綿ブロードの場合は、容器内ガス濃度の増加はわずかである。すなわち湿潤した綿ブロードには、きわめて多量の二酸化窒素ガスが収着することを示している。

図4のプロットから繊維基質上に収着された二酸化窒素の量を算出し、いわゆる二酸化窒素ガスの綿ブロードに対する等温収着平衡曲線を求めて図5に示した。図から明らかなように、湿潤した綿繊維は乾燥綿繊維に比べて顕著に二酸化窒素を収

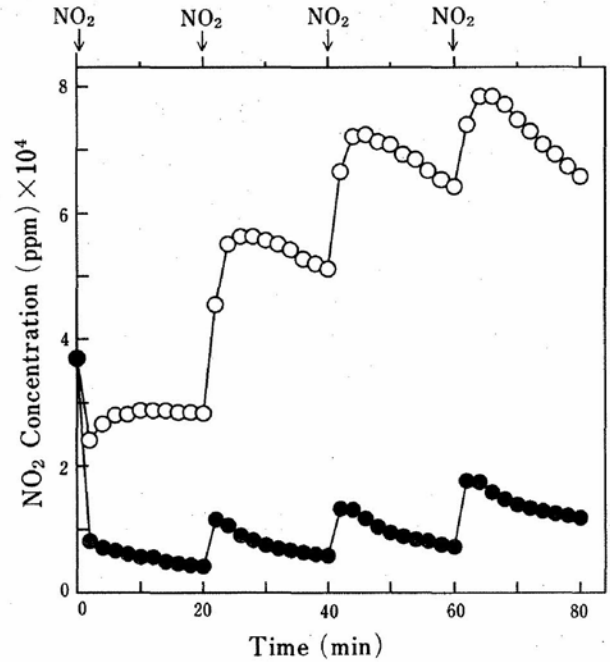


図4 Concentration of gaseous NO_2 in sorption vessel containing 1.5 g of cotton broad cloth by multiple introductions of NO_2 gas at 20-min intervals (○; Dry cotton broad cloth ●; Wet (300%) cotton broad cloth)

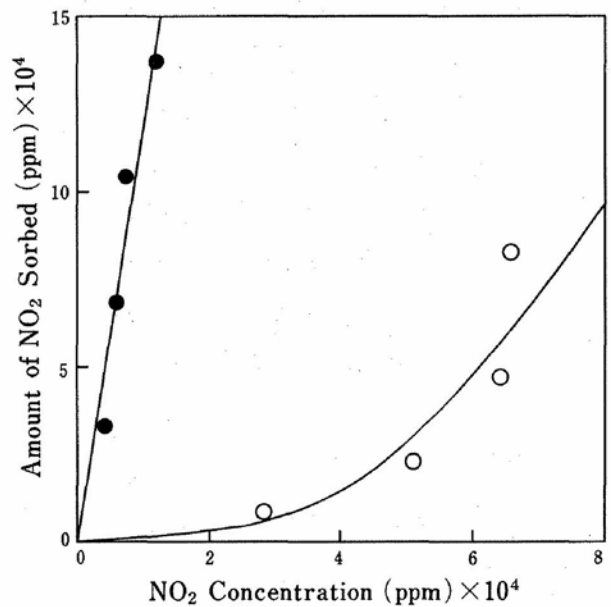


図5 Sorption isotherm of NO_2 on cotton broad cloth (○; Dry cotton broad cloth ●; Wet (300%) cotton broad cloth)

着しており、環境中のガス濃度がたとえ低濃度であっても、基質が湿潤しておれば、長時間の保管によって多量の二酸化窒素を収着し、黄変などの

トラブルの原因となる可能性を示唆している。

2.2 酸化窒素ガスの収着によるナイロン繊維の黄変

ナイロンジャージを基質として、二酸化窒素ガス暴露による色彩の変化を測定したのが図6である。日本工業規格の窒素酸化物に対する染色堅牢度試験方法 (JIS L 0855-1992) に準じた二酸化窒素ガス暴露装置を使用して、二酸化窒素ガス濃度 2,000 ppm で 4 時間暴露し、ガラス密閉容器で 7 日間保管した後、分光反射率曲線をとったものである。実線がガス暴露しないナイロンジャージの分光反射率で、一点鎖線が暴露後、常温で保管した黄変試料の反射率曲線、長破線が暴露後、60°C の環境に同時間密閉保管したものの反射率曲線である。図からわかるように、いずれのナイロン繊維も二酸化窒素ガス暴露によって短波長側の反射率が低下しており明らかな黄変が認められるが、保存環境の温度の違いによって分光反射率曲線に差が見られる。常温で保管すると 410 および 430 nm 付近に二つの吸収ピークを持つ反射率曲線が得られるのに対し、高温で保管すると特徴的な吸収のないなだらかな反射率曲線となる。保管の温度環境の違いによって二酸化窒素ガスのナイロンに対する作用が異なることを示唆するものである。

二酸化窒素ガスの気相での分光スペクトルを測定すると 400 から 440 nm 付近にいくつかのピークを持ったスペクトルが得られる。したがって、この事実から、図6の一点鎖線で示した反射スペクトルはナイロンに収着した二酸化窒素の吸収を示しているのではないかと推定できる。一方、長破線のなだらかなスペクトルは、長時間の高温環境下での保管によって、収着したナイロン中の二酸化窒素が何らかの反応でナイロンと結合し複雑な生成物が生成したことによるものではないかと考えられる。

このようにナイロンの二酸化窒素ガス暴露によ

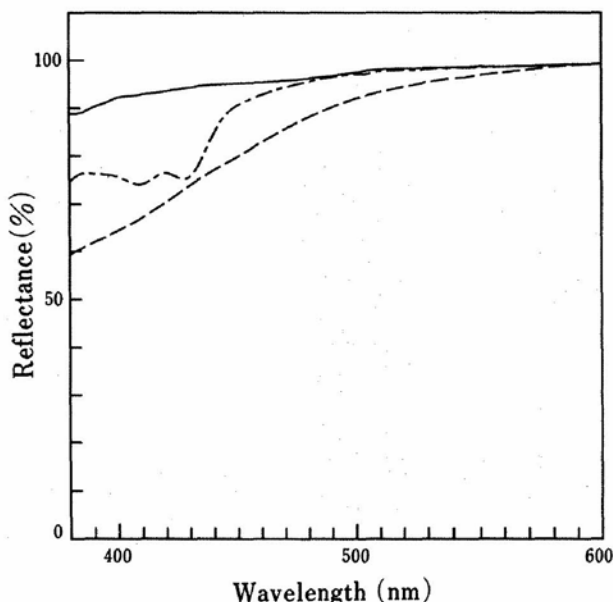


図6 Reflection spectra of nylon fabrics exposed to NO₂ gas (2,000 ppm) for 4 h and then stored for 7 days (—; Original nylon ---; Stored under room temperature ----; Stored at 60°C)

る黄変は、単一の過程によるものではなく、収着による黄変と反応による黄変の少なくとも二つの過程が含まれているものと推定できる。また、ナイロン基質の場合、反応による複雑な生成物の生成は、高温環境における密閉保管の場合のみによっておこり、常温での保管や解放系での保管では、収着によってできた 410 および 430 nm 付近の吸収ピークがしだいに消失し、最後には未暴露のナイロンと同等の反射スペクトルに戻ることから、二酸化窒素ガスのナイロンへの収着過程は可逆であると推定できる。

図7はナイロンを 2,000 ppm の二酸化窒素ガスで 4 時間暴露し、常温および 60°C で 7 日間密閉保管した際のナイロン基質に残存する二酸化窒素の量をザルツマン法で定量したものである。図から明らかなように、常温で密閉保管した試料には多量の二酸化窒素が残存しているが、高温で密閉保管した試料には少量の二酸化窒素しか検出できない。このことは、高温保管では保管中に二酸

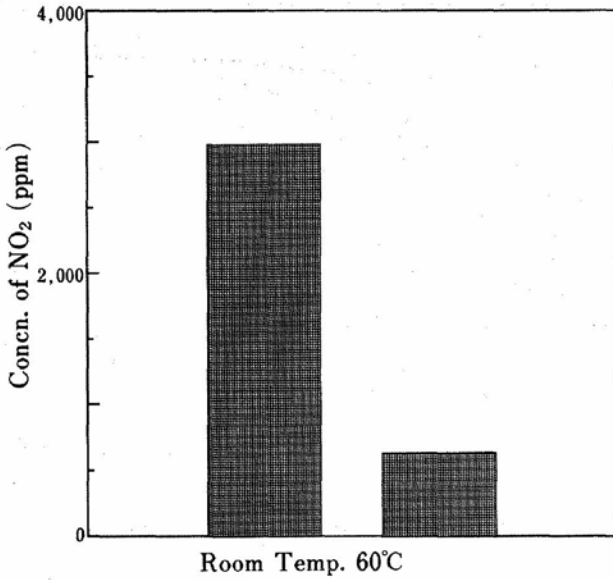


図7 Concentration of NO₂ remained on nylon fabrics after 7 days storage

化窒素がナイロンと反応し、ザルツマン法では検出できない別の物質に変化したことを示唆するものである。したがって、図6の長破線のなだらかな反射スペクトルはナイロンと二酸化窒素ガスが高温下で反応して生成した複雑な生成物に起因するものと推定できる。

われわれは以前にもナイロンに対する二酸化窒素ガスの収着と反応について検討し、二酸化窒素ガスのナイロンとの相互作用には収着と反応があり、二酸化窒素ガス暴露したナイロンには通常のナイロンにはない新たな窒素成分が検出できることをX線光電子分光法およびフーリエ変換赤外分光法によって明らかにした¹⁰⁾。二酸化窒素ガス暴露したナイロンにはニトロソアミンの生成を示唆する結果が得られ、二酸化窒素そのものの収着と、このニトロソアミンの生成が黄変の原因であろうと推定した。今回の実験結果も同様の結果が得られておりこの推定を支持するものである。

図8は乾燥および湿潤(100% 絞り)したナイロンタフタを10,000 ppmの二酸化窒素ガス環境下で3時間暴露の後、密閉の窒素環境下で保管したときの420 nmにおける吸収をKubelka-

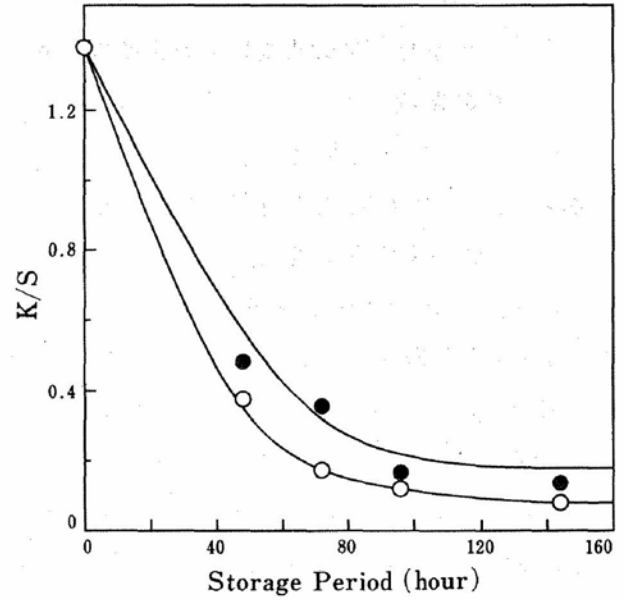


図8 Recovery of yellowing of nylon fabrics on storage (○; Dry nylon taffeta ●; Wet nylon taffeta)

Munk 関数¹¹⁾のK/S値であらわしたものである。暴露によって二酸化窒素ガスを収着して黄変したナイロンは、常温の窒素気流中に保管すると、しだいに可逆的にその二酸化窒素を放出して元の白

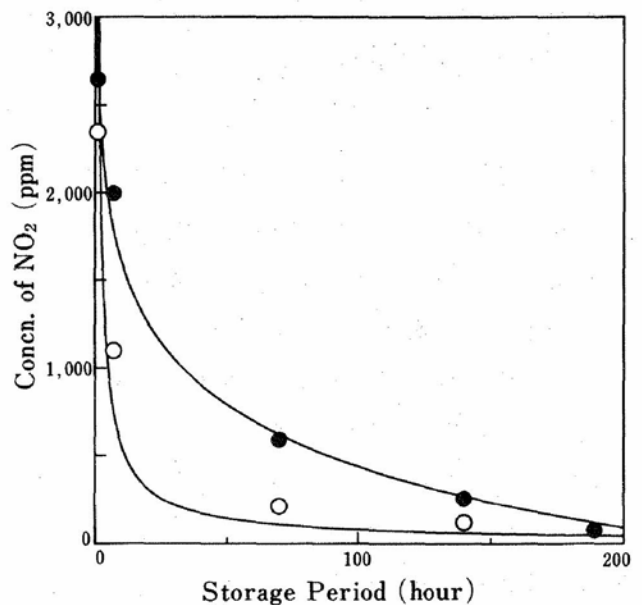


図9 Reduction of NO₂ remained on nylon fabrics under storage (○; Dry nylon jersey ●; Wet (50%) nylon jersey)

色のナイロンに戻るが、その戻る速度は暴露時に湿潤している方が明らかに遅い。

図9は同様の現象をナイロン基質中に残存する二酸化窒素量を定量することによって調べたものである。暴露時に湿潤(50% 絞り)していると、乾燥繊維よりも長時間二酸化窒素を保持していることを示している。このことは、二酸化窒素ガス環境下に置かれた繊維は、その後二酸化窒素ガスのない環境に戻されたとしても暴露時に湿潤していた場合、より多くの二酸化窒素ガスを収着しており、完全に回復するまでに長時間を要することを示すものである。したがって、それだけ恒久的な黄変の可能性が高くなることを示唆するものである。

2.3 蛍光増白処理した繊維の酸化窒素ガスによる黄変

綿金巾布に蛍光増白剤 C. I. Fluorescent Brightener 90 を 0.5% owf の濃度で処理し、10,000 ppm の二酸化窒素ガスを3時間暴露した際の分光反射スペクトルの変化を測定した。蛍光増白布の分光スペクトルの測定は試料が蛍光を発するために種々の技術上の困難がある。本実験では、可視部の分光反射スペクトルの測定にはキセノン光源で後分光型のミノルタ分光色彩計 CM-1000 を用い、紫外部の分光反射スペクトル測定には以前われわれが開発したバンドパスフィルターを併用する方法¹²⁾を用いて島津 MPS-2000 分光光度計で積分球式によって測定した。

図10に蛍光増白綿布の二酸化窒素ガス暴露前後の紫外部から可視部に至る分光反射スペクトルを示した。蛍光増白綿布の可視部分光反射率と紫外部分光反射率をつなぎあわせて表示したものである。実線が二酸化窒素ガスで暴露する前の反射率曲線で、破線が10,000 ppm の二酸化窒素ガス環境下で3時間暴露した後の反射率曲線である。通常、綿布は紫外部に至るまで高い反射率を持っているが、蛍光増白綿布は図10からわかるよう

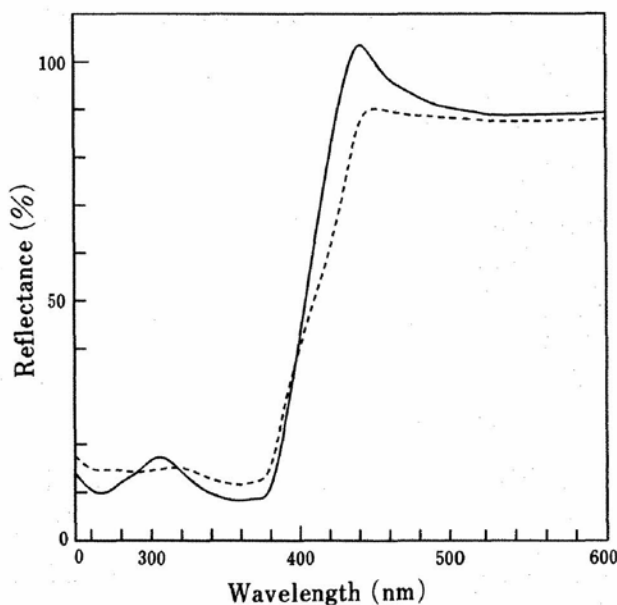


図10 Reflection spectra of FBA brightened cotton fabrics before (—) and after (---) exposure to NO₂ gas (10,000 ppm) for 3 h

に紫外部 360 nm 付近に大きな吸収を持つようになる。これは蛍光増白剤がこの付近の紫外線を吸収するためである。可視部の 440 nm 付近の反射率 100% を越えるピークが見られるが、これは蛍光染料の蛍光発光に相当する。したがって、蛍光染料は 360 nm 付近の紫外線を吸収して 440 nm 付近に蛍光を発していることがよくわかる。

この蛍光増白綿布を二酸化窒素ガスに暴露すると破線で示したように、紫外部の吸収が若干変化すると同時に、420 nm 付近の反射率が顕著に低下する。これは、紫外部吸収の変化が大きくないことから考えて、二酸化窒素によって蛍光染料が分解されて消失しているのではなく、蛍光染料と二酸化窒素とが何らかの反応をして蛍光染料の量子収率が低下することを示唆している。そして、420 nm 付近の反射率の顕著な低下は、蛍光強度が低下することによって蛍光染料自身の可視吸収、すなわち黄色が表面化することに起因するものと推定できる。蛍光染料と二酸化窒素ガスがどのような反応をするのかについては現在のところ明らかではない。

C. I. Fluorescent Brightener 90 は比較的二酸化窒素ガスに強い蛍光染料であるといわれるが、二酸化窒素ガスが芳香族アミノ基と反応しやすいことから考えて、蛍光染料中の窒素原子に二酸化窒素が付加し、その蛍光の量子収率を低下させているのではないかと推定できる。

蛍光染料の二酸化窒素ガスによる黄変は、そのまま放置するだけでは可逆的に元に戻ることはないが、アルカリで処理すると戻る傾向が見られるので、蛍光染料と二酸化窒素ガスとの結合は比較的弱いものではないかと考えられる。蛍光染料は紫外光を吸収し青色の蛍光を出すので、生地の色を補完するのに有効であるが、その蛍光染料自身の光吸収は紫外部のみならず 420 nm 付近の可視波長域まで広がっているため、蛍光増白処理した繊維は、蛍光がなくなれば未処理のものよりも黄色になることに注意する必要がある。

2.4 BHT を含んだ繊維の酸化窒素ガスによる黄変

BHT (2,6-di-*t*-butyl-hydroxy toluene) は安価な酸化防止剤として多用され、接着剤、ゴム製品、繊維加工剤、包装材料などの酸化防止に広く応用されている。ここでは繊維が BHT を含んだときに、二酸化窒素ガスの暴露によってどのような黄変がおこるかについて検討した。

BHT をナイロンタフタに種々の濃度で含浸させ、10,000 ppm の二酸化窒素ガスに 3 時間暴露した際の分光反射スペクトルを測定したのが図 11 である。BHT が含まれていないナイロン布を二酸化窒素ガスに暴露すると、図 6 に示したのと同様の、二酸化窒素の収着を示唆する二つの吸収を持つスペクトルが得られるが、BHT が存在すると破線のようなスペクトルを示すようになる。ただし BHT が存在しても二酸化窒素ガス暴露直後はまだ実線のような二酸化窒素の収着した状態を示すスペクトルが得られるのみで、数日間保管することによってはじめて BHT 特有の黄変がみ

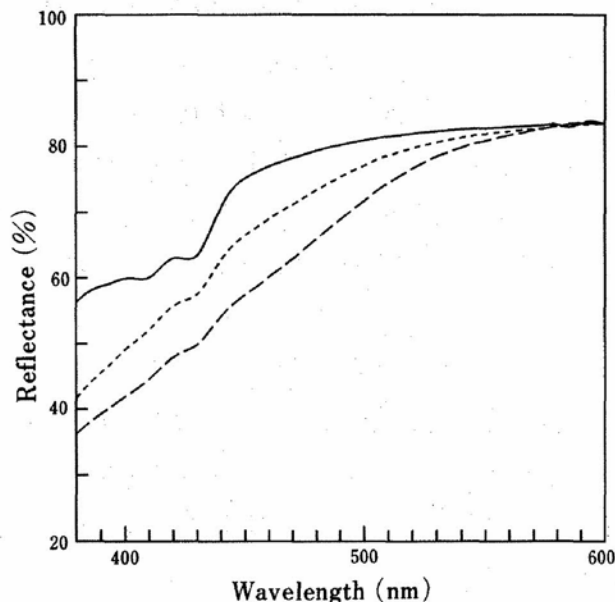


図11 Reflection spectra of BHT treated nylon taffeta after exposure to NO₂ gas (10,000 ppm) (—; BHT untreated; BHT 0.5% owf ----; BHT 3% owf)

られる。

図 12 に二酸化窒素ガス暴露による BHT 含有ナイロン布の色彩の変化をマンセル表色値で表したデータを示した。マンセル色相を 0 ~ 100 で表

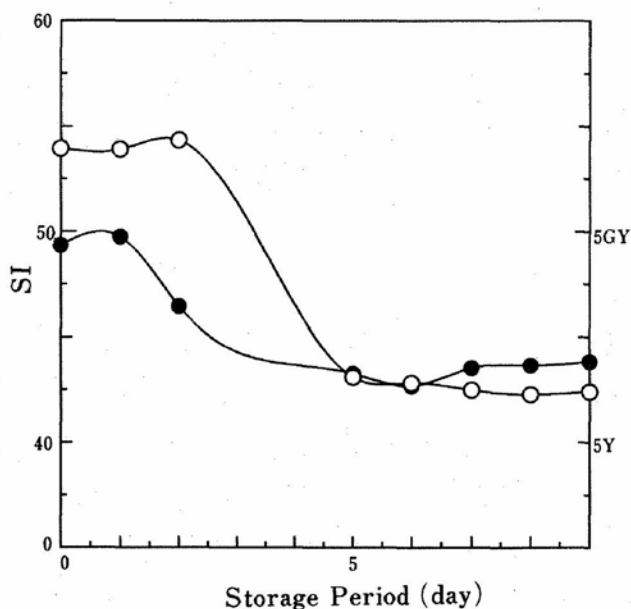


図12 Change of Munsell hue of yellowed BHT treated nylon under storage (○; BHT 0.5% owf ●; BHT 1.0% owf)

示するSI値で表し、その色相の変化を二酸化窒素ガス暴露繊維の保存時間に対してプロットしたものである。右軸にマンセル色相値も表示してある。図から明らかのように、BHT含有ナイロンの二酸化窒素ガスによる黄変は、3時間の暴露では色相がGY系統の黄色を示し、その後保管を続けることによって2~3日経過後、急にY系統の黄色に変化することがわかる。この色彩の変化は図11のスペクトルの違いと対応している。

GY系統の黄色は図11の実線で示した二酸化窒素の収着に基づく黄変で、Y系統の黄色はBHTの黄変に基づくものであろうと推定できる。このような時間を伴う色彩の変化はたいへん興味深いもので、BHTが共存する系においても、二酸化窒素ガス暴露によって、まずナイロンが二酸化窒素を収着し、その後にナイロン中の二酸化窒素がBHTをアタックしてBHTを黄変させるものと考えられる。したがって、BHTの二酸化窒素との反応速度はナイロンへの二酸化窒素ガスの収着速度よりもかなり遅いと考えられる。

2.5 顕微分光による黄変繊維の鑑定

前項までに二酸化窒素ガスによる黄変繊維の反射スペクトルを測定し、二酸化窒素ガスの繊維への収着と、熱による繊維との反応、あるいは酸化防止剤BHTとの反応など、それぞれの変化に起因する反射スペクトルが若干異なることを述べた。この相違を正確に把握しておけば、黄変をおこした繊維の反射スペクトルを測定することによって、その原因を推測することが可能となる。

しかしながら、分光反射スペクトルを測定するには黄変事故をおこした繊維製品に十分な測定面積がなければならない。またその製品を切断しなければならないことが多い。事故品が貴重な試料の場合は簡単に反射スペクトルをとることは困難になる。そこで、試料の破壊なしに微小サンプルから分光スペクトルを得るために、顕微分光法によって黄変繊維が鑑定できないかということを検

討した。顕微分光スペクトル法は繊維1本で、その透過スペクトルあるいは反射スペクトルを測定することが可能で、繊維の鑑別あるいは染料の鑑定などにしばしば利用されている¹³⁾。

ナイロンタフタおよびBHTを含浸させたナイロンタフタを二酸化窒素ガス暴露し、黄変した試料の顕微分光透過スペクトルを測定した結果が図13である。顕微鏡倍率500倍で、黄変ナイロンタフタより採取した単繊維フィラメント1本の分光透過スペクトルを測定したものである。実線で示したのが黄変していないオリジナルのナイロン繊維で、破線で示したのが二酸化窒素ガス暴露後の繊維、長破線で示したのがBHT含浸ナイロンの黄変試料である。

黄変は繊維表面でおこる関係上、透過スペクトルをとると繊維内部のスペクトルとの総和で現れるのでスペクトルのシャープさが低下しているが、二酸化窒素ガス収着によって黄変したナイロン試料には、その特有の410~430nm付近の吸

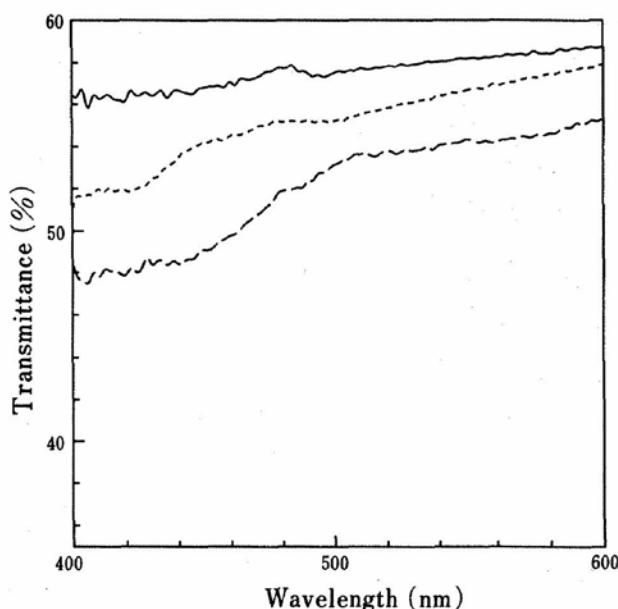


図13 Absorption spectra of nylon fibers exposed to NO₂ gas (10,000 ppm, 3 h) measured by microspectro-photometer (—; Original nylon; Yellowed by NO₂ sorption -----; Yellowed by BHT reaction)

収が認められる。一方、BHT を含んだ繊維の黄変試料はもっと長波長域かは広い吸収が認められ、両者には前述の分光反射スペクトルと同様のスペクトルの違いが確認できる。

したがって、大きなサンプルが利用できる場合は通常の分光反射スペクトルをとることによって、また、破壊できないサンプルの場合は繊維1本を採取し、顕微分光スペクトルをとることによって、二酸化窒素ガスが収着した状態の黄変かBHTなどの反応による黄変なのかなど、黄変の原因に関する知見をたやすく得る方法の一つになるものと期待できる。現在では、顕微分光測定装置がますます進歩しており、紫外部の測定や蛍光の測定も可能になってきている。顕微赤外分光法とあわせて鑑定すれば、より正確な知見が得られるようになるものと期待できる。

2. 6 酸化窒素ガスによる繊維の黄変に対する乾燥剤・吸着剤の効果

今回行った種々の検討から、二酸化窒素ガスによる繊維の黄変は、二酸化窒素ガスの繊維への収着と、その後の繊維中の物質との反応とにそれぞれ起因するものと推定され、その際、繊維が水分を含んでいると二酸化窒素ガスの収着量および残存量が顕著に増大し、黄変の危険性がさらに増加することなどが明らかになった。そこで、繊維中の水分を抑制する処置を施すと二酸化窒素ガスの収着量を低く抑えることが可能で、黄変を抑制することができるかもしれない。そこで、本項では二酸化窒素ガス暴露時に乾燥剤を共存させ、環境中の水分をコントロールすると黄変の程度がどのように変化するかについて検討した。

図14は通常の常温常湿の状態での10,000 ppmの二酸化窒素ガスでナイロンを暴露した場合と、常温で環境中にシリカゲルを共存させ水分を制御した場合、およびナイロン繊維をあらかじめ尿素水溶液で処理し、常温常湿状態で暴露した場合のそれぞれの黄変の状態を暴露時間に対してプロッ

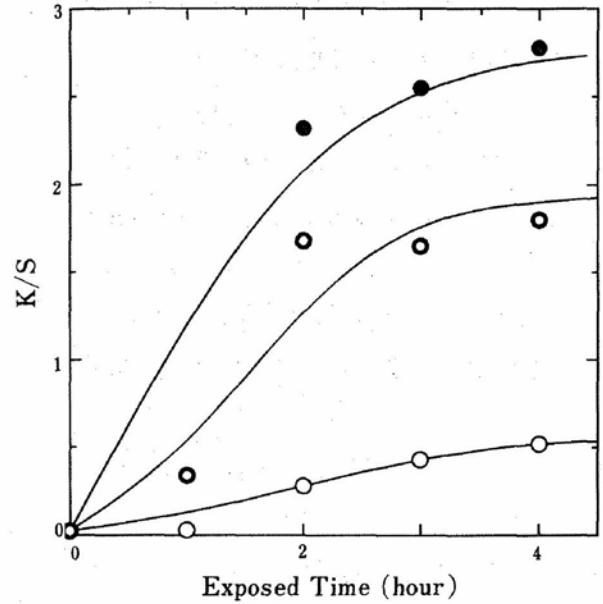


図14 Yellowing of nylon fabrics by NO₂ gas with and without silica gel and urea (●; without additives ○; with urea on fabrics ○; with silica gel in vessel)

トしたものである。黄変の指標には420 nmにおける反射率からK/S値を算出して用いた。図からわかるように、二酸化窒素ガス暴露時にシリカゲルを共存させると黄変は顕著に抑制できる。共存させたシリカゲル量は4Lの密閉容器中に約30gであったが、この量が最適であるかどうかはまだ明らかではない。いずれにしても系中にシリカゲルが共存すると黄変を通常の場合の5分の1程度に抑制できる。

シリカゲルがどのような機構で繊維の黄変の抑制に働いているかについては現在明らかではないが、シリカゲルが環境中の水分を除去する効果を持つことと同時に、二酸化窒素ガスそのものを吸着して環境の実効二酸化窒素ガス濃度を低下させる機能を発揮しているのではないかと推定できる。いずれにしても、シリカゲルが共存すると黄変が顕著に防止できる事実は大変興味深いもので、実用上においても応用可能な方法であると考えられる。

同じく図14には尿素であらかじめナイロンを処理した場合の黄変についても示してある。この

図からみると、尿素処理ナイロンの黄変はシリカゲル共存に比べるとそれほど顕著な抑制効果は見られないが、低濃度の二酸化窒素ガスを用いた別の暴露実験では著しい黄変抑制効果が観察された。尿素は安価で且つ安全な薬品であり、実際にJISの窒素酸化物に対する染色堅牢度試験の試験停止用薬剤として使用されている。また、衣料品の残留ホルムアルデヒドを除去するのも効果的なものである。もし尿素が二酸化窒素による繊維の黄変に効果的に機能することが確認できれば、ホルムアルデヒド除去作用と相まって大変有効な薬剤として期待できる。

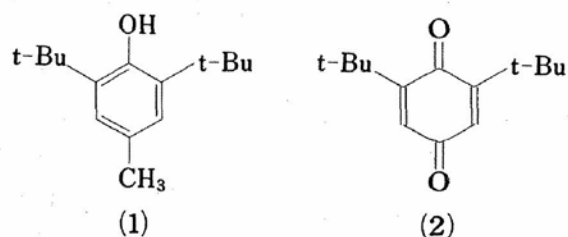
2.7 ガスクロマト-質量分析による市販のポリオレフィン包装袋からBHT酸化物の検出

BHTは衣料品用の包装袋の安定化剤として広く使用されており、包装袋中に存在するBHTは材料のポリオレフィンフィルムとの極性の差から漸次フィルム表面、さらには袋内容品の繊維製品へと移染し、酸化性ガスとの反応によって黄変物質を生成すると考えられる。BHTの酸化反応は多くの研究によって酸化生成物が確認されている¹⁰⁾が、反応生成物は不安定なものも多く、その反応も溶媒中で酸化剤を併用して追跡したものが大半である。また、繊維上でのBHTの黄変については酸化生成物(黄変物質)を報告した例¹⁵⁾はあるが、分析方法の詳細や生成機構などについては不明な点が多い。ここでは繊維製品の黄変で多く見られるポリオレフィン袋からのBHT系黄変物質の移染について明らかにするため、BHTの発生源とされるポリプロピレン袋上でのBHTの酸化物の生成について、ガスクロマト-質量分析(GC/MS)によって検討した。

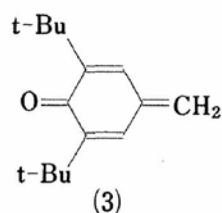
実際にナイロン製品の包装に使用されているポリプロピレン袋(未使用品)2種をえらび、各50gをそれぞれクロロホルムによりソックスレー抽出した。ソックスレーのコンデンサーの冷却には

冷水(約5℃)を循環し、BHTなどの揮散を防止した。

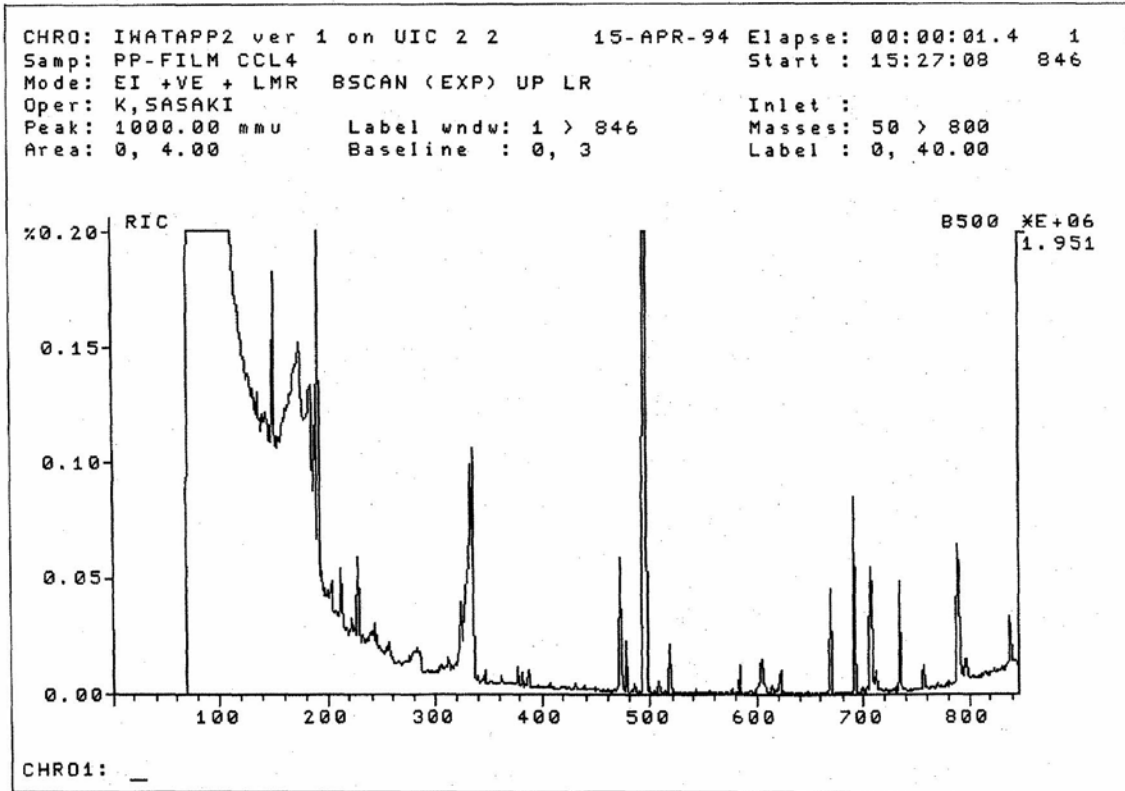
基準物質としてBHT(1)(東京化成試薬特級品, MW:220.35)およびDBBQ(2)(2,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone, Aldrich Chemical Co. 試薬, MW:220.31)を用い、ガスクロマトグラフ-質量分析によって2種類の包装袋からの抽出物に含まれる物質の分析を行った。



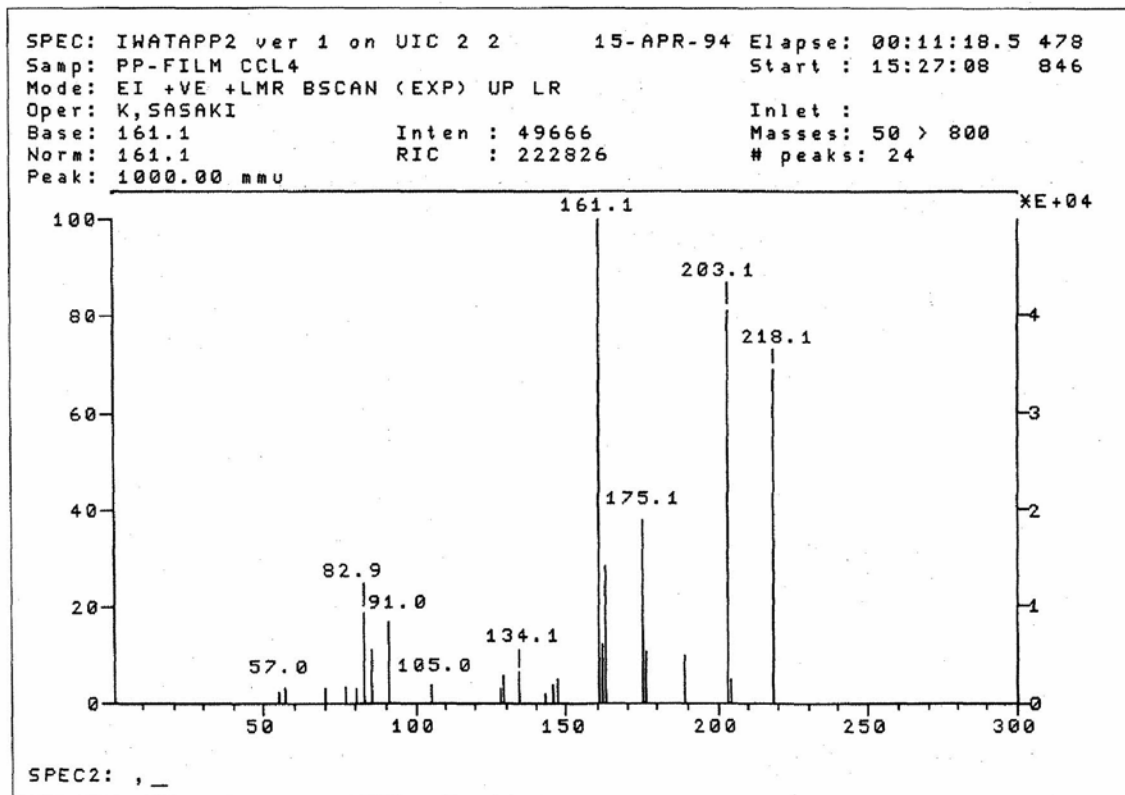
得られたガスクロマトチャートおよび質量スペクトルのデータの一例を図15, 16に示す。ガスクロマトグラムおよび質量スペクトルのデータ解析から、ポリプロピレン袋サンプル(A)からはBHT(1)とDBBQ(2)およびQuinone methide(3)(MW:218.34)が検出された。またサンプル(B)からはBHT(1)およびDBBQ(2)が検出された。サンプル(A)からはさらにBHTの付加反応生成物と考えられる高分子量の物質が検出されているが、その構造はまだ解明できていない。



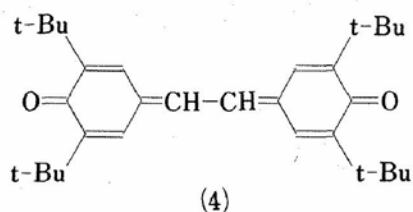
p-Quinone methide(3)はきわめて不安定な物質であり、2分子が結合して3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-di-styrenequinone(TBSQ, MW:434.66)(A)を生成すると考えられている。このため、ここで検出されたp-Quinone methide(3)はTBSQ(4)の前駆体であろうと推定できる。



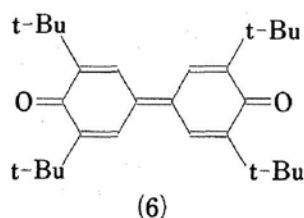
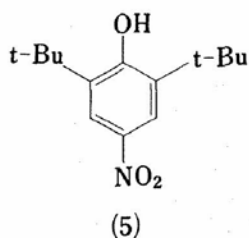
☒15 Gas chromatogram of BHT derivatives detected from polypropylene packing film (Sample A)



☒16 Mass spectra of BHT derivatives detected from polypropylene packing film (Sample A)



DBBQ (2) は BHT (1) の 4-methyl 基の直接酸化によって得られる黄色の酸化物であり、黄変の原因物質の一つであろうと推定される¹⁴⁾。また、Quinone methide (3) も黄色の物質で且つ 2 量化してさらに朱色の TBSQ (4) が生成するとすれば繊維の着色に直接関わる物質となりうる事が推定できる。



今回の実験では包装袋から BHT, DBBQ および Quinone methide がそれぞれ確認できたわけであるが、従来の研究からこれらの他に 2,6-Di-tert-butyl-4-nitro phenol (DBNP) (5) や 3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-diphenylquinone (TBPQ) (6) などの黄色および暗赤色の酸化物の検出が報告されている¹⁴⁾。

今回の実験でこれらの化合物が検出できなかったのは、使用した包装袋サンプルが未使用品であったことによるものではないかと考えられる。今後、実際の黄変事故をおこした包装袋サンプルを入手するか、二酸化窒素ガス暴露を行った包装袋を使用して同様の検討を加える必要がある。

3. 総括

以上、二酸化窒素ガスによる繊維の黄変の機構に関して、ガスの収脱着、黄変繊維の色彩、酸化防止剤や蛍光染料の影響、市販品フィルム中の酸化防止剤の分析などを通じて検討を加えた。その

デサントスポーツ科学 Vol.16

結果つぎのような結論が得られた。

1) 二酸化窒素ガスの繊維への収脱着の速度はきわめて速く、とくに繊維基質が水で湿潤していると急速に大量の二酸化窒素ガスが収着され、また繊維中に長時間残留する。したがって、繊維が水で湿潤した状態で二酸化窒素ガス濃度の高い環境に保存されると黄変の可能性がきわめて高くなる。

2) 二酸化窒素ガスによるナイロンの黄変には、二酸化窒素の収着による黄変と収着した二酸化窒素がさらにナイロン基質と反応して別の黄色物質を生成する場合と 2 種類あり、それらは互いに異なった分光反射率を与える。二酸化窒素とナイロンとの反応は、保存環境の温度が高いときのみおこり、恒久的な黄変が発生する。常温では収着のみによって黄変がおこり、この収着過程は可逆であるので、この種の黄変はそのまま低温で二酸化窒素ガスのない環境に保管すると次第に元の白色に戻る。

3) 繊維基質上に存在する蛍光染料の二酸化窒素ガスによる黄変は、蛍光染料が分解してなくなることによるものでなく、二酸化窒素と蛍光染料とは何らかの反応をおこし、蛍光染料の量子収率の低下、すなわち繊維上の蛍光発色が低下することに起因する。

4) BHT を含んだ繊維の二酸化窒素ガスによる黄変は長時間の経過の後に顕著になる。二酸化窒素ガス暴露当初は二酸化窒素の収着によるマンセル色相 GY 系統の色彩を与えるが、一定時間経過すると BHT と二酸化窒素が反応し、Y 系統の黄色を示すようになる。

5) 二酸化窒素ガスによる黄変には種々のメカニズムがあるが、それぞれ黄変の分光反射スペクトルが若干異なるので、顕微分光法を用いると非破壊でそれらの区別がある程度可能となる。

6) 黄変の危険性は繊維が湿潤していると、きわめて高くなるので、シリカゲルなどの乾燥剤や

吸着剤を共存させておくと防止あるいは抑制することができる。

7) 衣料品を包装する市販のポリ袋からBHTおよびその酸化物が確認できた。これらの物質が長期間の保存中に袋から内部の衣料品に拡散し、黄変をおこす原因の一つになるものと考えられる。

繊維の保存中の黄変はきわめて複雑で不明な点が多い。今後、引き続き詳細な検討を加えなければならないが、黄変には二酸化窒素ガスの繊維への収着と種々の物質との反応が関与しており、また環境の湿度あるいは水分がそれらに大きく影響している事実は、今後、黄変の防止を考える上で重要な知見であると思われる。

保存環境の二酸化窒素ガス濃度を低く抑えることが黄変を防止する最重要策であるが、さらに、衣料品を包装材料中に保存する際に、内部の湿度をできるだけ低く保つこと、また環境の温度を低く保ち、且つ保存中の環境温度の変化を少なくして、包装材料中の水分が露結しないように注意することなどが二酸化窒素ガスの繊維への収着を防ぐ重要なポイントで、黄変を防止するための有効な手段になるものと考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、兵庫県警察本部科学捜査研究所の本村浩之研究員および下山昌彦研究員には顕微分光スペクトルの測定に関して、また通商産業省通商産業検査所の佐々木和実技官にはガスクロマトー質量分析に関して、さらに大阪市立工業研究所の吉村由利香研究員には蛍光増白布の

紫外外部反射率の測定に関してそれぞれ多大なご協力をいただいた。また、そのほか個々の実験にあたっては、京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科有機材料加工学研究分野の学生である坪倉孝徳、藤原英之、松栄達也、村田夏美の4君にご協力を願った。ここに付記して諸氏に深謝申し上げます。

文 献

- 1) V. S. Salvin ; National Tech. Conf., AATCC, 40 (1974)
- 2) V. G. Agnihotori ; *Colorage*, 22, 25 (1975)
- 3) M. Makansi ; *Tex. Chem. Color.*, 18, 52 (1986)
- 4) J. A. Grant ; *Clothing Research J.*, 6, 11 (1978)
- 5) F. M. Rowe, K. A. J. Chamberlain ; *J. Soc. Dyers Colour.*, 53, 268 (1937)
- 6) V. S. Salvin, W. D. Paist, W. J. Myles ; *Am. Dyst. Repr.*, 41, 297 (1952)
- 7) 芳住邦雄, 越川壽一 ; 日本学術振興会染色堅牢度第134委員会業績報告, Vol.14, pp133 (1991)
- 8) K. Yoshizumi, J. Koshikawa ; *Seni Gakkaishi*, 48, 663 (1993)
- 9) 日本工業規格, JIS K 0104-1984
- 10) 上田充夫, 小林弘明, 岩田 彬, 脇田登美司, 伊丹正郎 ; 繊維学会誌, 50, 464 (1994)
- 11) P. Kubelka, F. Munk ; *Z. Tech. Physik.*, 12, 593 (1931)
- 12) 上田充夫, 吉村由利香, 金谷 薫, 山内邦親, 平島恒亮 ; *Chem. Express*, 6, 899 (1991)
- 13) H. Motomura, T. Ishihara, M. Ueda ; *Chemistry of Functional Dyes*, Vol. 2, Mita Publishing, pp 836 (1993)
- 14) T. J. Henman ; World Index of Polyolefin Stabilizer, Royal Society of Chemistry, London, pp 39 (1982)
- 15) H. Wagner ; *Mell. Textilber.*, 63, 291 (1982)