

窒素酸化物と酸化防止剤 (BHT) による繊維製品黄変の防止方法

小林 研吾* 青木 郁子** 藤代 敏**

Method to Prevent Yellowing of Fabrics Due to Products from Reaction of the Antioxidant(BHT) with Nitrogen Oxides

Kengo Kobayashi*, Fumiko Aoki**, Satoshi Fujishiro**

キーワード: 黄変, 酸化防止剤, 窒素酸化物

Keywords: Yellowing, Antioxidant, Nitrogen oxides

1. はじめに

繊維製品が保管中に窒素酸化物(NO_x)と酸化防止剤(BHT)の反応で生じる黄色物質によって汚染されるクレーム事例が毎年多数発生している。そこで、この黄変を再現する試験を行い、各種薬剤による黄変防止方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 酸化防止剤および黄変防止用薬剤

酸化防止剤: プチルヒドロキシトルエン(BHT) (試薬特級)
黄変防止用薬剤: リンゴ酸 (試薬特級), フマル酸 (試薬1級), クエン酸 (試薬特級), クエン酸一アンモニウム (試薬1級), クエン酸二アンモニウム (試薬特級), クエン酸三アンモニウム (試薬特級)

2.2 試験片

精練漂白済み綿ブロード(1/40S, 未シルケット加工)からたて10cm, よこ4cmの試験片をとり、この試験片と同重量のBHT1%(w/w)メチルアルコール溶液を試験片に滴下した後、室温で乾燥させたものを基準布とした。さらに基準布に試験片と同重量の所定濃度(w/w%)薬剤水溶液を滴下した後、室温で乾燥させたものを加工布とした。

2.3 窒素酸化物への暴露試験

窒素酸化物の発生および暴露はJIS L 0855:2005に従った。ただし、窒素酸化物使用量を10ml, 暴露時間を6時間, 試験装置に収容する1回分の試験片数を6枚とし、暴露後の緩衝尿素溶液による処理は省いた。暴露した試験片は測色した後、アンモニア水2mlを入れた外径30cmのガラス製デシケター内に1時間放置し、水抽出液pHが7~8となるように調整した。その後、再び測色を行った。測色は分光光度計 Macbeth color-eye 7000(サカダイクス株)を標準光D₆₅, 10度視野の条件で用いて試験片の分光反射率を測定(4箇所/1試験片)して行い、未処理試験片を標準としてL*a*b*表色系における色差を算出した。同時に試験した

3つの試験片の色差を平均して試験結果とした。

2.4 黄色物質の移染試験

基準布を2.3の方法で48時間窒素酸化物に暴露し、黄変試験片を作製した。黄変試験片を、試験片と同重量の所定濃度(w/w%)薬剤水溶液を滴下した後に室温で乾燥させた加工布と未処理の試験片で挟み、その状態のままアルミホイルで包んだ。この複合試験片をJIS L 0854:2001に規定された方法でステンレス鋼板の間に挟み、汗試験機に取り付けた。この状態で50℃の温度に保った乾燥機中に入れ、24時間乾熱処理した。処理後、複合試験片を汗試験機からアルミホイルで包んだまま取り出して放冷した。その後、各試験片を取りだして2.3の方法で測色を行い、色差を求めた。また各試験片の水抽出液pHは、JIS L 1096:1999の附属書2に規定された方法で測定した。

3. 結果

3.1 有機酸および有機酸塩の黄変防止性

黄変防止のための薬剤として3種の有機酸を用いて試験した結果を、それぞれ同時に窒素酸化物に暴露した基準布の暴露直後の色差、中和により増加した色差、中和後の総色差を対照とした比率で表した(図1)。有機酸を付着させた加工布では基準布に比べ暴露直後の酸性状態下での色差がやや大きくなったが、逆に中和によって増加した色差は半分以下の値となった。この傾向は3種の有機酸に共通していた。実際のクレームに関わる黄色物質はpHに依存して消発色する⁽¹⁾ことから、本実験で中和後に増加した色差がこの物質に起因するものと考えられ、有機酸はこの物質の生成を抑制する効果があると思われる。図2はクエン酸について付着濃度を変えて同様の試験を行った結果であり、中和によって現れる色差を抑制する効果は1%owfの濃度のときに顕著になるが、それ以上濃度を増しても抑制効果は大きくならないことが分かる。また図3は薬剤としてアンモニウム基の数が異なる3種のクエン酸アンモニウムを用いた試験の結果であり、3種のクエン酸アンモニウムはいずれも黄変による色差を全般的に小さくする効果が認められた。

* 八王子支所

** 墨田支所

アンモニウム基の数が増えるに従い、暴露直後の色差は小さくなっているが、逆に中和により現れる色差は微増していく傾向があった。

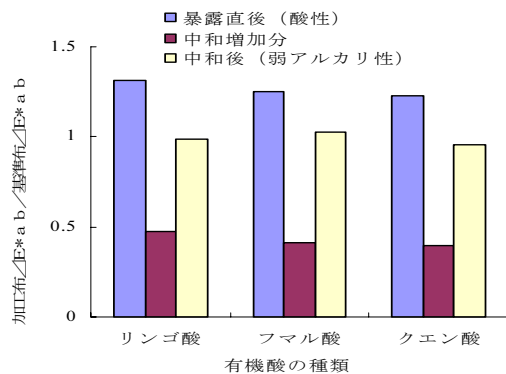


図1. 有機酸(付着濃度1%owf)の黄変防止性

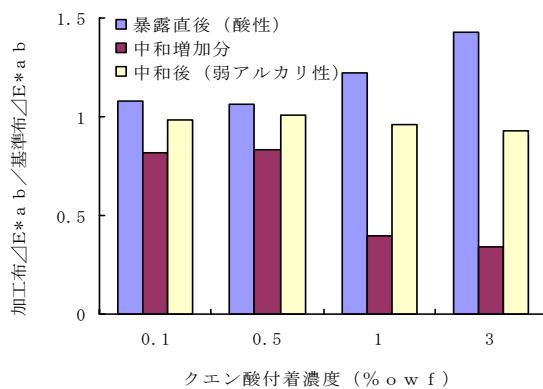


図2. クエン酸付着濃度と黄変防止性

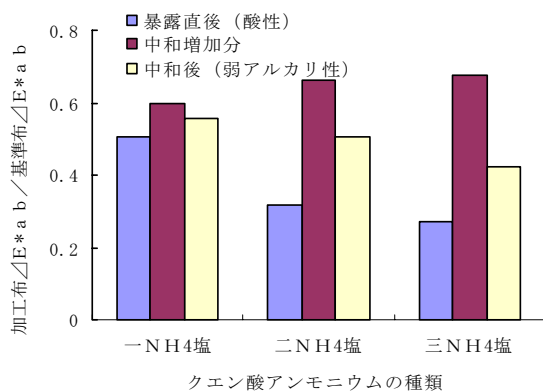


図3. クエン酸アンモニウム(付着濃度1%owf)の黄変防止性

3.2 有機酸および有機酸塩の移染防止性

窒素酸化物と酸化防止剤との反応で生じた黄色物質は昇華性を有するために、他の繊維製品に移染して黄変を起すことがある。その移染を防止するための試験には、50℃の乾熱処理後の色差がおおよそ5~7の黄変試験片を使用した。加工薬剤としてクエン酸とフマル酸を用いて試験した結果を未処理の試験片への移染で生じた色差との比率で示した(図4)。黄色物質の移染で生じる色差を抑える効果は有機酸

付着濃度が0.1%以上になってから明らかになり、フマル酸とクエン酸による違いはほとんどなかった。また有機酸を付着させた加工布の水抽出液pHは図5のようになり、黄色物質の移染による色差を抑制する効果はpH5以下で発揮されることが分かった。

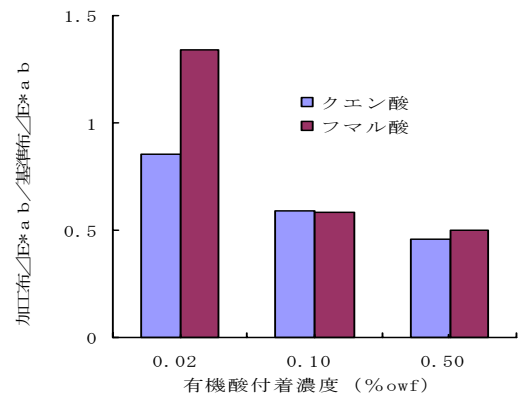


図4. 有機酸の移染防止性

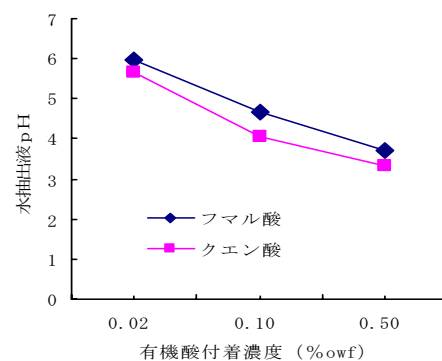


図5. 有機酸加工布の水抽出液pH

4. まとめ

繊維製品に有機酸あるいはクエン酸アンモニウムを濃度1%owfで付着させることで窒素酸化物と酸化防止剤の反応による黄色物質の生成を5割程度に抑制できることが分かった。また黄色物質の移染による着色防止には、水抽出液pHがおおよそ5以下になるように有機酸を付着させることが効果的であった。実際の黄変クレームが極低濃度の酸化防止剤および窒素酸化物で発生する⁽¹⁾とされていることから、本実験での結果は実際のクレーム発生状況ではより効果的になると考えられる。

(平成18年10月12日受付, 平成18年11月29日再受付)

文 献

- (1) 岩田 彬:「タイトル繊維製品の苦情処理ガイド(7) -黄変事故の原因と対策を考える(1)-」, 染色工業, Vol.36, No.2, p.92(1988)