

羊毛繊維製品の事故原因解析に関する研究 —羊毛繊維製品への窒素酸化物の影響—

福田ゆか、野田栄造

1. 要 旨

羊毛繊維製品への窒素酸化物による影響を調べるため、NO_x暴露試験と暴露後の試料の評価試験を行った。また、包装材料等に用いられる酸化防止剤BHTの影響についても検討した。羊毛繊維は、NO_xをよく吸着し、BHTが塗布されているとより早くNO_xを吸着することが分かった。羊毛そのものは低濃度NO_xに暴露してもほとんど黄変しなかったが、高濃度のNO_xでは黄変した。しかし、BHTを塗布した羊毛は、低濃度のNO_xでも黄変が起った。羊毛繊維は、NO_xに暴露することにより若干強力が低下したが、BHTを塗布した羊毛繊維は、強力低下がほとんど見られなかった。

ガスクロマト分析によって、BHTによるごく微量の黄変物質を確認できることが分かった。

2. はじめに

窒素酸化物は、羊毛繊維製品の変色や劣化等の事故原因になると考えられる。また、包装材料等に用いられる酸化防止剤BHTは、窒素酸化物によって黄変物質となり、それが繊維製品に付着することで黄変事故となる¹⁾²⁾。そこで、羊毛繊維製品への窒素酸化物による影響は、品質管理の上で、重要な問題である。しかしながら、羊毛繊維製品の窒素酸化物による事故原因の推定は困難であり、その解析手法の確立が求められている。

3. 試験方法

3-1. 試料

- ① JIS染色堅ろう度試験用羊毛添付白布を使用した。
- ② BHTをメチルアルコールで溶解した液に、羊毛添付白布を浸し、BHTを約1%塗付し

た試料を作成した。

- ③ JIS窒素酸化物に対する染色堅牢度の弱試験で使用するため、BHTをメチルアルコールで溶解した液に、羊毛添付白布を浸し、BHTを約0.01%、0.1%、1%塗布した試料をそれぞれ作成した。

3-2. NO_xへの暴露

①と②の試料を、25000ppmのNO_x中24時間、650ppmのNO_x中24時間と10日間、50ppmのNO_x中10日間と30日間でそれぞれ暴露した。暴露した後、緩衝尿素溶液で後処理したものとそのままにした試料を作成した。(表.1)

NO_x濃度測定には、検知管を用いた。

- ①と③の試料を、JIS窒素酸化物に対する染色堅ろう度の弱試験で、すべての試料を同じ試験器内で暴露した。(表.2)

表.1 曝露条件と試料番号

	NOx 暴露 濃度・時間	25000ppm 24時間	650ppm 24時間	650ppm 10日間	50ppm 10日間	50ppm 30日間
羊毛添付白布 (①)	後処理なし	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	後処理	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
BHT塗布試料 (②)	後処理なし	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
	後処理	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10

表.2 JIS窒素酸化物に対する染色堅牢度の弱試験に用いた試料

羊毛添付白布 (①)	BHT約0.01%塗布 (③)	BHT約0.1%塗布 (③)	BHT約1%塗布 (③)
C-1	C-2	C-3	C-4

表.3 ガスクロマトグラフィー測定条件

分析装置	ガスクロマトグラフ (GC-14APTF) 島津製作所製
カラム	熔融シリカキャピラリーカラム (CBM10-M25) 島津製作所製
カラム温度	100℃～260℃ (5℃/min)
キャリアーガス	He (スプリット比1:50)
検出器	FID
試料注入口及び検出器温度	280℃
熱分解装置	JHP-22型キューリーポイントパイロライザ (日本分析工業製)
熱分解時間	3秒
熱分解温度	255℃ (255℃パイロホイル使用)

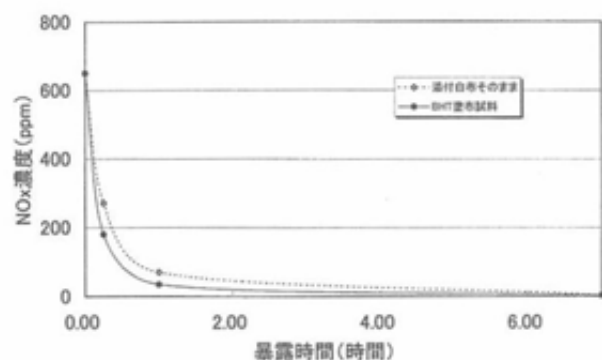
3-3. 曝露後の試料の評価

- ・ グリーンス試薬を用い、NO₂を発色させ分光光度計 (100-20型 日立製) で吸光度を測定することにより、羊毛添付白布へのNO_xの吸着量を測定した。³⁾
- ・ 分光光度計 (COLOR-7 倉敷紡績(株)製) で、測色を行った。
- ・ 万能引張試験器 (AG-500 (株)島津製作所製) で、強伸度を測定した。
- ・ 赤外分光光度計 (FT-IR8300 (株)島津製作所製) を用い、KBr錠剤法によって試料のIRスペクトルを測定した。
- ・ 熱分解ガスクロマトグラフィーにより、黄変物質の同定を行った。(表.3)

4. 結果と考察

4-1. NO_x濃度の変化

650ppmの暴露条件で、NO_xの濃度変化を測定した。(図1) NO_xの濃度は暴露開始後1時間以内のうちに100ppm以下になっていることから、羊毛繊維がすばやくNO_xを吸着しているものと考えられる。BHTを塗布した試

図1 暴露雰囲気中のNO_x濃度変化

料の入った試験器のNO_xの濃度は、BHTのないものよりNO_xの濃度がはやく低くなった。また、BHTを塗布していない試料と共に暴露したJIS標準染色布とBHTを塗布した試料と共に暴露した標準染色布の色を比較すると、BHTのない方がより色の変化が大きかった。濃度変化と標準染色布の色の変化をあわせて考えると、BHTを塗布した試料はないものよりもさらに迅速にNO_xを吸着するものと考えられる。

4-2. NO_xの吸着量

A (BHTを塗布しない羊毛添付白布) の試料のNO_x吸着量は、後処理のないものではNO_xの暴露濃度が低くてもかなり吸着していることがわかった (図2)。A-1がA-2に比べNO_x吸着量が少なくなっているが、これは暴露した後時間がたち、吸着していたNO_xが放出したのではないかと考えられる。

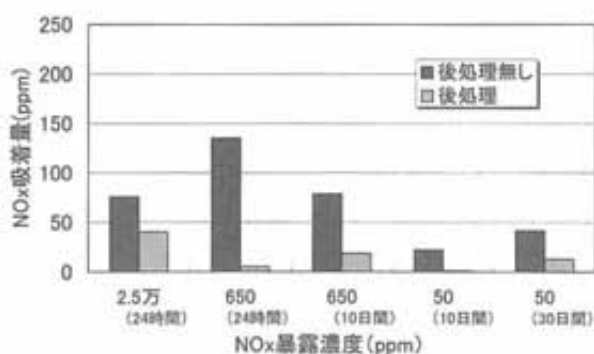


図2 NO_x暴露試料のNO_x吸着量

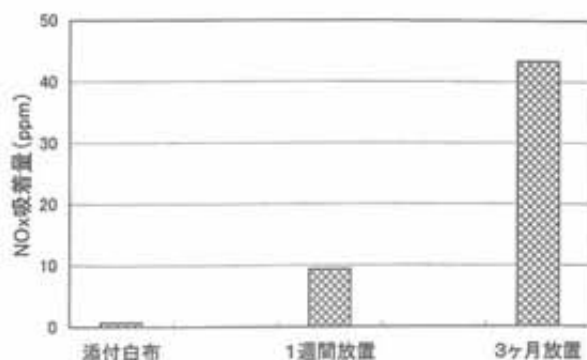


図4 添付白布とBHTを塗布し放置した試料のNO_x吸着量

B (BHTを塗布した羊毛添付白布) の試料のNO_x吸着量は、全体的にAよりも多く、また暴露濃度が大きいほど多い (図3)。後処理した試料でもNO_xの吸着量がAの試料に比べ多いのは、BHTとNO_xの反応によるためではないかと考えられる。(グリーンス試薬は遊離したNO_xだけでなく、反応してニトロ基になっているものも発色させるため、検出できる。)

また、②の試料をNO_xに暴露しないで1週間と約3ヶ月間放置した試料の吸着量を測定したところ、約3ヶ月間放置した試料はかなりの量のNO_xを吸着していた (図4)。

Cの試料のNO_x吸着量は、①の試料に比べ③の試料はBHTの濃度に関わらず多くなっていた (図5)。

以上のことから、羊毛そのものもNO_xをよく吸着するが、BHTが存在することによりごく低濃度のNO_xの存在でも長時間のうちに吸着量は多くなると考えられる。

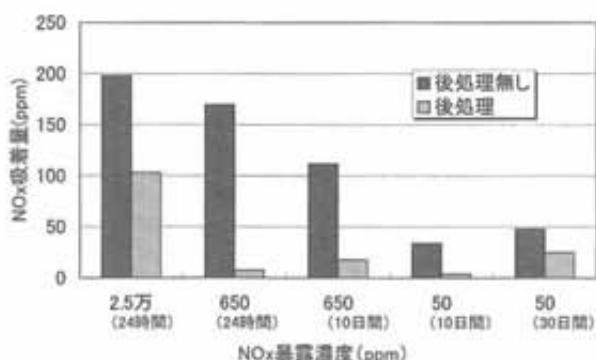


図3 BHTを塗布しNO_xに暴露した試料のNO_x吸着量

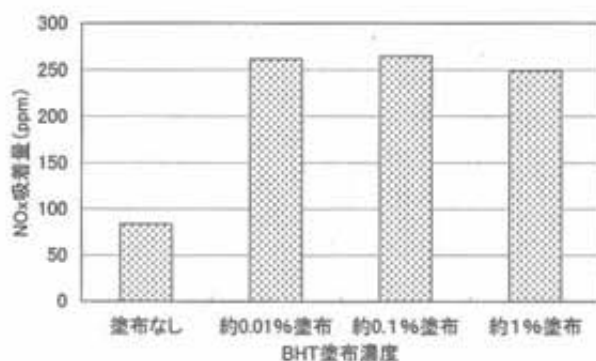


図5 BHTを塗布しJIS試験で暴露した試料のNO_x吸着量

4-3. 分光光度計による測色

分光光度計を用い測色を行い、 L^* 、 a^* 、 b^* を求め、未処理の羊毛添付白布を基準にしたそれぞれの試料の色差(ΔE^*)を次式より得た。変色は黄変だけであり、色差を求めることにより、黄変の程度とした。色差の大きな試料ほどはげしく黄変してる。

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

25000ppmで暴露した試料(A-1, 6 B-1, 6)は、色差が非常に大きく羊毛そのものが黄変していると考えられる。650ppm以下

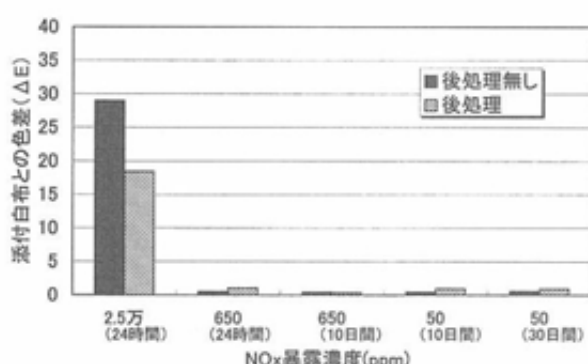


図6 NOx暴露試料の色差

の濃度で暴露したAの試料の色差が小さいことから、650ppm以下の濃度では羊毛はほとんど黄変しないものと考えられる。Bの試料は50ppmでも、30日間暴露すると黄変した。よって、NOxが低濃度でも長時間置くことによりBHT黄変は起ることがわかった(図6、7)。

また、後処理した試料の方が黄変指数が大きくなるのは、BHTによる黄変物質の中に酸性で無色となる物質があるためと考えられる。

②の試料をNOxに暴露しないで約3ヶ月間放置した試料も、ごくわずかであるが黄変し

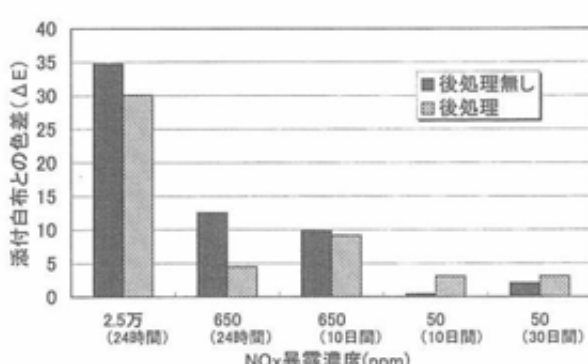


図7 BHTを塗布しNOxに暴露した試料の色差

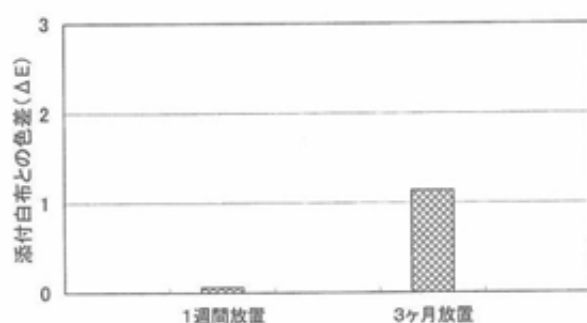


図8 BHTを塗布し放置した試料の色差

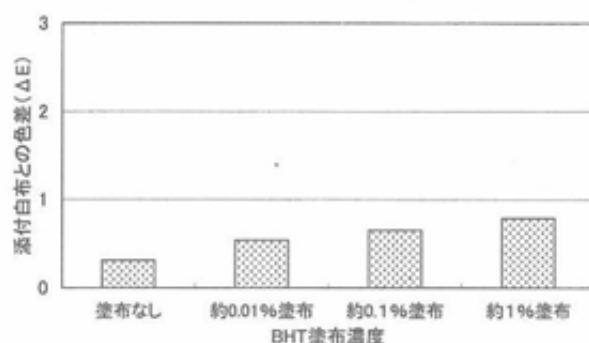


図9 BHTを塗布しJIS弱試験で暴露した試料の色差

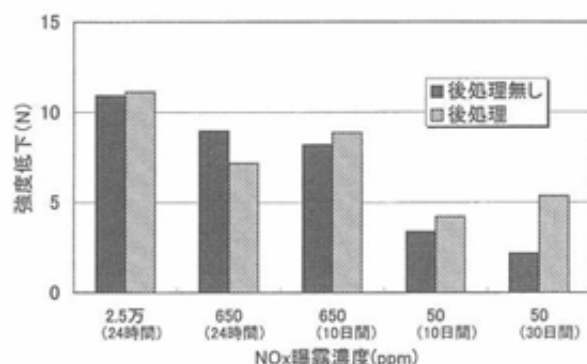


図10 NOx暴露試料の強度低下

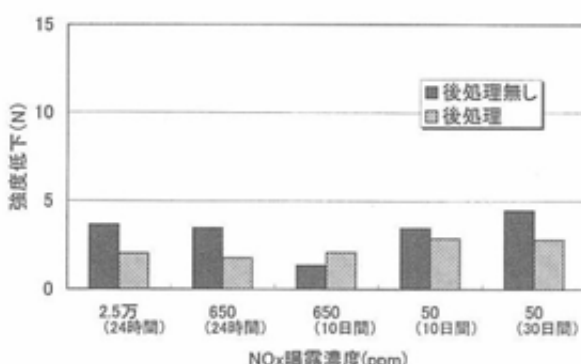


図11 BHTを塗布しNOxに暴露した試料の強度低下

た(図8)。

Cの試料は、BHTの濃度が高い程色差が大きくなっているが、その違いは目で見ても分からない程わずかである(図9)。

4-4. 暴露後の試料の強度

Aの試料は、全体的に見て強度が弱くなっていることがわかった(図10)。また、NO_x暴露濃度が濃い程強度も下がっている。

一方、Bの試料はNO_x暴露濃度が濃くても、強度はあまり下がっていないことがわかった(図11)。このことから、酸化防止剤であるBHTが窒素酸化物による羊毛の劣化を防いでいるものと考えられる。

4-5. IRスペクトル

羊毛添付白布、試料A-1、試料B-1のIRスペクトルを測定したところ、どの試料についても羊毛のピークが著しく、NO_xにより変性したと思われる羊毛のアミノ酸、BHT及び黄変物質のピークは得られなかった(図12)。羊毛の黄変部分も、BHTによる黄変物質も繊維の表面上ごく微量であるため、IRスペクトルによる検出は困難であると考えられる。

4-6. ガスクロマト分析

ガスクロマトグラフィーの標準物質とするため、BHTがNO_xと反応してできると思われる黄変物質を合成した⁴⁾。BHTと合成した黄変物質のピークを示す(図13)。合成した黄変物質は精製していないが、マススペクトルによってそれぞれ21分付近のピークと31分付近のピークが分解されていない黄変物質のピークと考えられる。

羊毛添付白布とA-1の試料からはピークが得られなかった(初期のピークは洗浄に用

いたエタノールと考えられる)(図14)。

Bの試料からはそれぞれBHTのピークが得られた。B-1の試料は、より複雑に多くの黄変物質と考えられるピークが見られた。低濃度で暴露した試料と②の試料をNO_xに暴露しないで3ヶ月間放置した試料からも、ごくわずかであるが黄変物質と考えられるピークが確認できた。また、長時間暴露した試料の

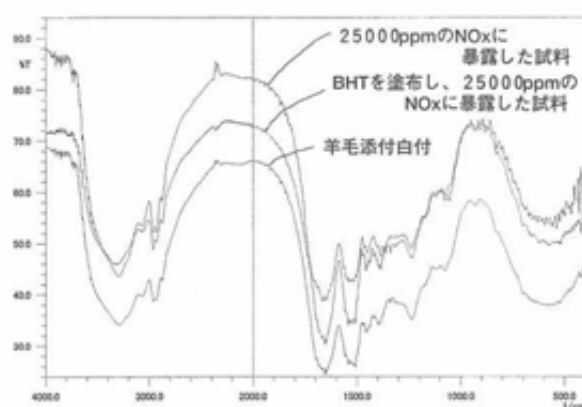


図12 IRスペクトル

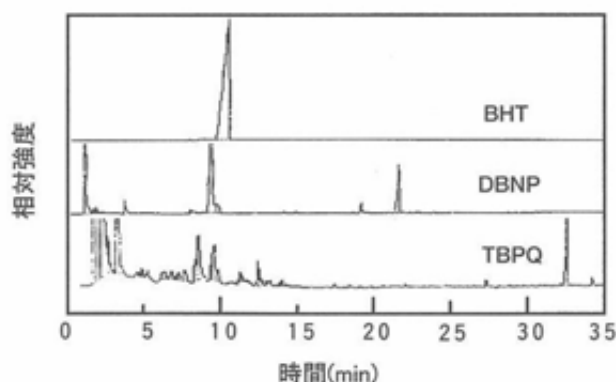


図13 BHTと黄変物質のGC

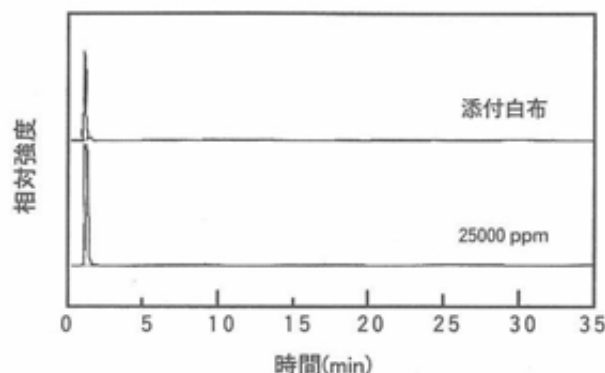


図14 添付白布とNO_x暴露試料のGC

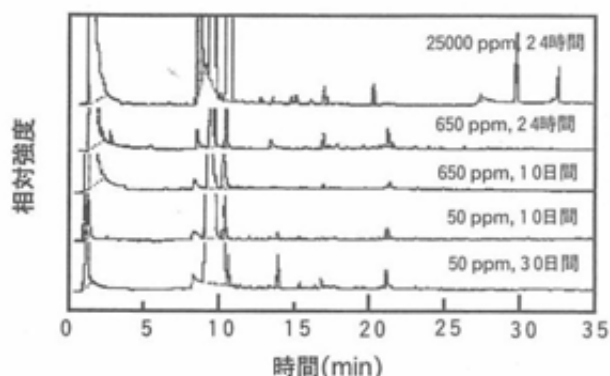


図15 BHTを塗布しNOxに暴露した試料のGC

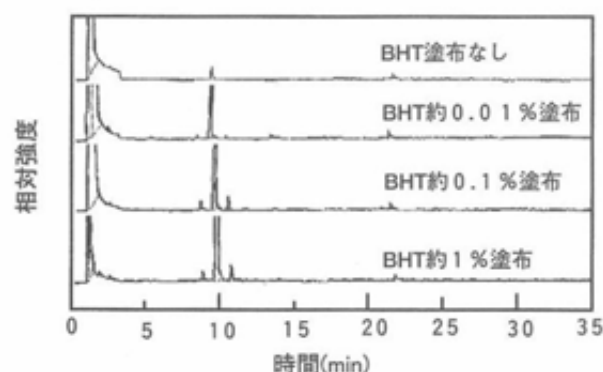


図16 BHTを塗布しJIS試験で暴露した試料のGC

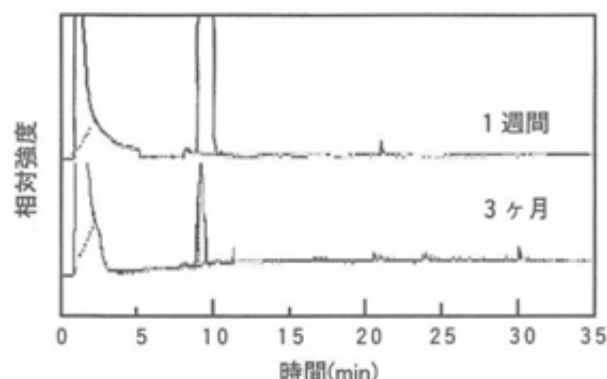


図17 BHTを塗布し放置した試料のGC

方が黄変物質のピークが大きくなっている(図15、16)。

Cの試料では、BHTの塗布量が少なくても黄変物質のピークが確認できた。また、BHTを塗布していない試料でもわずかな量がBHTと黄変物質のピークが確認できた。これは、BHTが揮発性であるために同じ試験器の中で移ったものと思われる(図17)。

ガスクロマト分析により、ごくわずかな量でもBHTによる黄変物質が確認できることが

わかった。

5. まとめ

羊毛繊維製品への窒素酸化物の影響を調べた結果、次のことがわかった。

- ・羊毛そのものもNOxを吸着しやすいが、酸化防止剤であるBHTが存在すると、よりすばやく多量のNOxを吸着する。
- ・25000ppmの濃度のNOxに暴露した試料は、羊毛繊維そのものが黄変するが、650ppm以下の濃度で暴露した試料は羊毛そのものの黄変があまり見られない。
- ・NOxが50ppm以下でも、長時間置くことによってBHT黄変は起る。
- ・NOxに暴露することで、羊毛繊維は劣化し強度が下がるが、BHTはその劣化を防ぐものと考えられる。
- ・IRスペクトルによって窒素酸化物による黄変を確認することは困難である。
- ・ガスクロマト分析により、ごくわずかな量でもBHTによる黄変物質が確認できることがわかった。

参考文献

- 1) 大洞：織消誌 33 No.10
- 2) 岩田：染色工業 36 No.2
- 3) 寺島ら：染色工業 44 No.10 P490-496
- 4) 佐々木：分析化学 45 No.12 P1121-1126