

繊維関連物質の黄変 (1)

キーワード：繊維、黄変、酸化防止剤、BHT、酸化窒素ガス、NO₂、フェノリック黄変

はじめに

繊維製品には染料以外の化学物質が存在していることが多く、それらは視覚的には無色の場合が多い。これらの物質同士がまたは外部の他の物質と反応して、新しい化学構造を持つ黄色の物質が繊維製品上に形成されることを黄変と呼んでいる。黄変の種類は二十数種類あると言われているが、その黄変の一つにフェノリック黄変と呼ばれる現象がある。ここでは、そのフェノリック黄変の代表例であるBHT黄変とバニリン黄変について事例を挙げて述べる。

1 BHT黄変

BHTとは、生産加工における加熱時や使用時における主体物質の酸化劣化を防ぐために、潤滑油、合成ゴム、プラスチック類に添加されるアルキルフェノール系の酸化防止剤である。このBHTは昇華性があるために、たとえば、これを含むプラスチック類(包装用のフィルムなど)とNO₂を吸着している繊維が接触しているところでは、昇華したBHTとNO₂が反応し、黄色の物質が繊維製品上に生成される。この黄変事故をBHT黄変と呼んでいる。(図1参照)

2 BHT黄変の特徴と対応

2.1 NO₂

NO₂は燃焼炎の高温によって、大気中の窒素と酸素の一部が結合して生成する。NO₂ガスは酸性ガスであるため、カチオン性の官能基であるアミノ基を持つカチオン柔軟剤やアミド系の樹脂などには選択的に吸着固定されやすい。したがって、BHT黄変はNO₂の吸着分布と一致した分布を示すことが多い。

NO₂の発生源は、かつて国内では家内の縫製工場などで使用していた直火式の石油ストーブやガスストーブ、倉庫などの狭い空間でのアイドリング中のトラックやガソリンエンジン式のフォークリフトの排気ガスであり、それらが黄変の原因となっていたが、暖房はクリーンヒーターへ、フォークリフトに関しては電動式への転換し、防止対策を行った。

しかし、近年生産拠点が海外へ移転されたことにより、生産工程やその環境、搬送、保管、流通形態が大きく変化し、黄変の原因物質であるNO₂の発生源を特定することが困難になっている。それは、事故品におけるNO₂吸着分布から吸着が起こった工程を推定し、その推定に基づいて現地調査と対策を

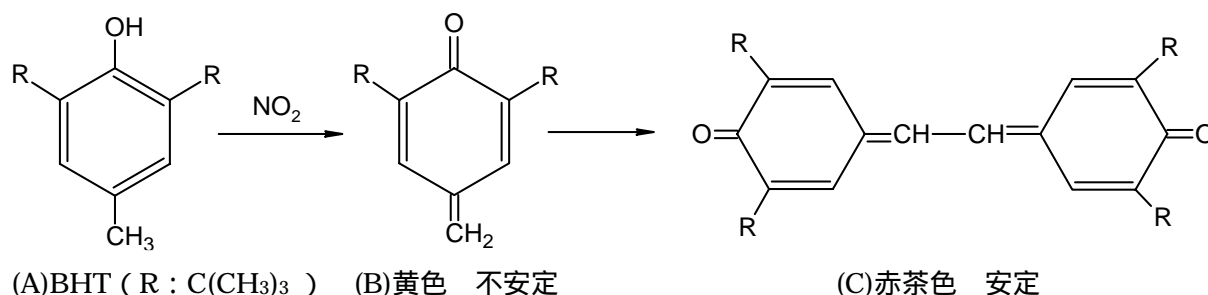


図1 BHT黄変の反応過程

行わなければならないからである。

2.2 BHT

繊維関係におけるBHTの存在個所はPP製の包装フィルムをはじめ、パラフィン系繊維油剤、敷物におけるバック材、運動靴のゴム底、化粧箱の樹脂コーティング層などがある。BHT黄変防止対策として、敷物のバック材中のBHTを非フェノール系の黄変を起こさないタイプへ転換したケースがある。酸化防止剤としてのBHTの使用をやめることは困難であり、NO₂の発生源を特定し、繊維類への吸着を防止する方が実際的である。なお、黄変事例とその原因を表1にまとめた。

3 BHT黄変の確認試験

黄変物質の色相にはpH依存性があり、塩酸蒸気暴露によって黄色は消失し、アンモニア蒸気暴露によって復色する。

日光暴露によって黄変は消失する。

なお、黄変物質は黄変発生後、2~3ヶ月は図1において(B)の構造をとっており、上記の挙動を示すが、それ以後は経時変化で(C)の構造へ変化し、これらの挙動は示さなくなる。また、これらの挙動を利用して、(B)段階の

黄変事故品は再生することが可能である。

3 バニリン黄変

BHT黄変と化学構造変化がよく似た黄変にバニリン黄変がある。これもフェノリック黄変の一種であり、段ボールなどに含まれるバニリンとNO₂が反応して黄色の物質が形成されるものである。繊維製品やプラスチックホースで、フィルムに包装されないでそのまま段ボールに詰められており、製品と段ボールが触れていた部分だけが黄変した事例がある。

おわりに

繊維関連物質の黄変は、このシートに述べたBHT黄変以外に、蛍光染料の黄変、抗菌加工剤と金属成分のキレート生成による黄変、不飽和パラフィン系加工剤の黄変、カチオン系薬剤の黄変、繊維に吸着された鉄イオンの酸化による黄変、ナイロンや動物性繊維の黄変など、その事故事例は数多い。今回はこれらについて解説を行う予定である。

引用文献： 寺嶋久史，繊維学会誌，Vol.53，NO.9，8~14 (1997)

表1 BHT黄変事例とその原因

Q1：フィルム包装された海外生産の室内用スリッパで、白パイル部分が黄変した。
A1：パイル部分に吸着していたNO ₂ と包装フィルム中のBHTが原因と考えられた。
Q2：カッターシャツの襟やカウス部分等の芯地が入っている部分が黄変した。
A2：芯地中のBHTとそこに吸着していたNO ₂ が黄変物質を形成した。芯地接着剤であるナイロン樹脂がNO ₂ を吸着しやすかった。
Q3：Tシャツの袖部分が黄変した。
A3：袖部分に使用されていた弱カチオン系柔軟剤にNO ₂ が吸着し、包装フィルム中のBHTにより黄変物質が形成されたと考えられた。
Q4：白カッターシャツのミシンの縫い目部分のみが黄変した。
A4：ミシン系に使用されていたパラフィン系油剤中のBHTと保管中のNO ₂ の吸着により黄変物質が形成されたと考えられた。
Q5：浴用マットや自動車用床マットなどのパイル製品のパイル部分が黄変した。
A5：バック材中のBHTと保管中のNO ₂ の吸着により黄変物質が形成されたと考えられた。