一般報文

(平成6年4月6日受理)

酸化窒素ガスのナイロン繊維への収着と反応

京都工芸繊維大学工学部 上田 充夫・小林 弘明^{*1}
岩田 彬・脇田登美司
大阪市立工業研究所 伊丹 正郎

Sorption and Reaction of Nitrogen Oxide on Nylon 6

Mitsuo Ueda^{*1}, Hiroaki Kobayashi^{*1,2}, Akira Iwata^{*2}, Tomiji Wakida^{*2}, and Masao Itami^{*3}

^{*2} Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

^{*3} Department of Mechanical Engineering, Osaka Municipal Technical Research Institute, Morinomiya, Joto-ku, Osaka, 536 Japan

Abstract: Sorption and reaction of nitrogen dioxide on nylon substrate were investigated for the study of yellowing of fabrics on storage under the atmosphere. Yellowed nylon fabrics after exposure to NO₂ gas were found to have two distinguishable visible absorption maxima at 390 and 440 nm. These two absorptions changed in magnitude independently with the period of exposure to NO₂ gas. XPS spectra of the yellowed nylon suggested that NO groups were introduced on the substrate by the exposure to NO₂ gas. FTIR spectra also indicated that nitrosoamine was formed on nylon substrate. Sorption of NO₂ on dry and wet nylon samples was measured by the Saltzman method. The sorption of NO₂ on wet nylon and resulting yellowing of the substrate were more remarkable than those for dry nylon.

(Received April 6, 1994)

1. 緒 言

近年、繊維が環境中に保管する間に黄変を起こす事故がしばしば発生し、品質管理上の大きな問題となっている。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考えられている。繊維基質そのもの、あるいは蛍光染料、繊維加工剤、酸化防止剤など、繊維基質中の種々の共存物質が保管中に大気中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推定されている[1,2]。燃焼ガスのう

ちで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) も悪影響を与えることが指摘されている[3,4]。これらの燃焼ガスの染色堅牢性に対する影響については古くから研究され[5-8]、ガスの基質中への収着性と反応活性が影響を左右するものと推定されている。繊維の黄変の問題に関しても、燃焼ガスの基質への吸収及びその活性が直接影響を与えるものと推定できるが、現在までに詳細に検討された例がなく、まだ不明な点が多い。そこで、本研究では、燃焼ガスと繊維基質との反応を可視部反射スペクトル、X線光電子分光法 (XPS) およびフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) によって検討するとともに、繊維基質に吸収される燃焼ガスの量とその速度に関して検討を加えた。

黄変には種々の因子が考えられるが、本研究は系を簡単にするため、基質にナイロン6繊維およびフィルムを選び、燃焼ガスの代表例として、最も繊維の黄変に影響

^{*1} 現在の所属：株式会社川島織物，中央技術・文化センター

Present address: Main Center of Culture & Technology, Kawashima Textile Manufactures Ltd., 265 Ichihara-cho, Shizuichi, Sakyo-ku, Kyoto, 601-11 Japan

Fig. 1 Apparatus for measuring sorption of NO_2 on fiber.

が大きいとされる二酸化窒素 (NO_2) ガスを選んだ。

2. 実験方法

基質には染色堅牢度試験用添付白布 (JIS L 0803) のナイロン6フィラメント織物および2軸延伸ナイロン6フィルム (厚さ15 μm) をあらかじめ熱湯で2時間処理し、構造を安定化させたのち使用した。

二酸化窒素ガスは窒素によって NO_2 濃度を10000 ppmに希釈調整したボンベから供給し、適宜、窒素でさらに所定の濃度に希釈して使用した。

繊維に対する二酸化窒素の吸着および反応の実験はいずれも密閉系で行った。実験に使用した装置の概略を図1に示す。吸着反応槽は硬質ガラス製で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ーで攪拌できるようになっている。各ジョイントにはテフロンチューブおよびガラスコックを用いた。ガスの希釈及び導入はガラスシリンジとテドラーバッグを用いておこない、あらかじめ試料をセットした吸着反応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のボンベからテドラーバッグを通してシリンジで採取し吸着反応槽に導入した。

繊維に吸着した二酸化窒素ガス成分の定量は、サンプルを吸着反応槽から取り出し、吸着した二酸化窒素を試薬により発色させたのち分光学的に測定した。また、吸

着反応の後、気相中に残存する二酸化窒素ガスは吸着反応槽から再びシリンジでガスを一定量採取の後、蒸留水に溶解抽出の後、発色、定量した。二酸化窒素の発色にはいずれもスルファニル酸とN-(1-ナフチル)エチレンジアミンとの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]を用いた。これらの吸着及び反応実験はすべて 20 ± 2 °Cの環境下で行った。

発色による二酸化窒素の定量には日立製作所製紫外可視分光光度計340型を、また試料布の分光反射率の測定には日立製作所製カラーアナライザー307型を用いた。赤外吸収スペクトルの測定にはパーキンエルマー社製のFTIR 分光光度計1650型を用いKRS 5による多重反射法によって行なった。またX線光電子分光スペクトルは島津製作所製のESCA-750を用いて測定した。

3. 結果と考察

吸着反応槽内の二酸化窒素濃度を10000 ppmに設定し、ナイロン6繊維を密閉系において2時間および24時間暴露した際の繊維試料の分光反射スペクトルを示したのが図2である。2時間の暴露で390 nmと440 nm付近に吸収が現れ、黄変を起していることがわかる。さらに暴露を続けると、24時間後には390 nmの吸収が増加し、逆に440 nm付近の吸収が減少する。390 nmおよび440 nmの吸収が暴露時間によってどのように変化する

Fig. 2 Reflection spectra of nylon fabrics: —, original; ---, exposed to 10000 ppm NO_2/N_2 gas for 2 h; ·····, exposed to 10000 ppm NO_2/N_2 gas for 24 h.

Fig. 3 Change in K/S value of nylon as a function of exposure period: Initial concentration of NO_2 , 10000 ppm; ○, at 390 nm; ●, at 440 nm.

Fig. 4 Change in K/S value of nylon as a function of storage period in pure N_2 gas: ○, at 390 nm; ●, at 440 nm.

るかを示したのが図3である。390 nm 及び440 nm における反射スペクトルの K/S 値 ($K/S = (1-R)^2 / 2R$, R は反射率) をとり, 暴露前の試料との K/S 値の差すなわち $\Delta K/S$ を暴露時間に対してプロットしたものである。図2および図3からわかるように, ナイロン繊維の二酸化窒素による黄変は複雑な様相を示しており, 390 nm の吸収は, 暴露時間の増加に伴ってさらに増大するが, 440 nm の吸収は暴露初期に現れ, その後, 低下する傾向を示している。このことは, 二酸化窒素の暴露によるナイロンの黄変は, 単一の黄色成分の生成によるものではなく, 少なくとも二種類以上の黄色成分が関与しており, 且つその成分が時間とともに増減することを示している。図4は24時間暴露し黄変した繊維を100%窒素ガス中に保存したときの390 nm と440 nm の黄色成分の変化を示したものである。黄変後の繊維を二酸化窒素のない窒素ガス中に保存すると, 390 nm の成分が減少し, 440 nm の成分が増加する傾向にある。気体状態の二酸化窒素が400 nm に吸収を持っていること[10]から, 基質上の390および440 nm の吸収のうちのいずれかが吸着した二酸化窒素分子そのものの吸収で, 他方が基質との反応生成物の吸収であろうと推定できる。可視スペクトルのみからいずれが二酸化窒素の吸収であるかは不明であるが, 図4のように, 暴露後, 窒素中に保管することによって390 nm の吸収が急激に指数関数的に減衰することから, この吸収が二酸化窒素の吸着に基づくものである可能性が高い。

つぎに, 暴露後に基質にどのような化学的な変化が起こっているかについて調べるために, 10000 ppm の二酸化窒素で24時間暴露したナイロン6フィルムのXPSスペクトルを測定し図5に示した。暴露前と暴露後のナイロン6フィルムの C_{1s} , O_{1s} および N_{1s} のスペクトルを示したものである。表1にはそれぞれの元素の見掛けの相対スペクトル面積比と各元素の存在比率を示した。各元素のスペクトル形状には顕著な変化は見られないが, わずかに炭素と窒素のスペクトルの高エネルギー側に若干のピークあるいはショルダーの出現が見られる。この

Table 1 Peak Areas of XPS Spectra of Nylon Fabrics

	Apparent peak area(%)			Relative peak area		
	C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	O/C	N/C	N/O
Original	84.2	12.3	3.5	0.145	0.041	0.284
Exposed	80.2	15.4	4.4	0.192	0.054	0.281

Fig. 5 XPS spectra of nylon fabrics: A, Original; B, exposed to 10000 ppm NO₂/N₂ gas for 24 h.

Fig. 6 FTIR spectra of nylon fabrics: —, original; - · -, exposed to 10000 ppm NO₂/N₂ gas for 24 h.

ことは、二酸化窒素ガスの暴露によって基質の炭素および窒素原子がより電子吸引性の結合を伴うようになったことを示唆するもので、暴露によって基質の酸化、ニトロソ化、ニトロ化、亜硝酸エステル化あるいは酸化窒素の吸着などが起こっているものと推定できる。表1の見掛けのピーク面積比の変化を見ても、暴露後の窒素と酸素の増加を示しており、また、酸素/炭素比、窒素/炭素比の変化は、暴露による基質への酸素と窒素の導入を示唆している。窒素/酸素の比が暴露によって大きく変化していないことから、NOのかたちで窒素と酸素が導入されると考えることも可能である。

同様の二酸化窒素暴露ナイロン6フィルムのFTIRスペクトルを図6に示した。暴露前のナイロン6フィルムと暴露後のフィルムとの大きな変化は、1700、1400および1000 cm^{-1} 付近にポリアミド以外の新たな吸収が現れていることである。赤外吸収スペクトルだけから官能基を断定するのは困難であるが、1400および1000 cm^{-1} 付近の吸収の増加はニトロソアミンの生成を示唆している。また1700 cm^{-1} の吸収はカルボキシル、アルデヒドあるいはケトンの生成が考えられる。ナイロン基質のアミノ基が二酸化窒素によってニトロソ化され、同時に一部が脱窒素し、非アミド系のカルボニル基が生成しているのではないかと考えられる。このような推定は図5のXPSのスペクトルが C_{1s} および N_{1s} の双方について高エネルギー側にピークあるいはショルダーが生成している事実によっても支持される。

以上のように、可視吸収スペクトル、XPSおよびFTIRによる検討結果を総合して、二酸化窒素ガスによるナイロン6の黄変の原因は基質上への二酸化窒素の吸着とニトロソアミンの生成であることが推定できる。しかしながら、このようなわずかなスペクトルデータのみから断定することは不可能で、今後、さらに詳細な検討を進める必要がある。

つぎに、二酸化窒素ガスのナイロン6繊維に対する吸着の測定結果について述べる。図7は暴露当初の二酸化窒素濃度を10, 100, 1000, 10000 ppmとし、1時間密閉系で暴露したときの1gのナイロン繊維に吸着する二酸化窒素のモル数を定量したものである。繊維基質には乾燥状態のナイロンと湿潤状態(100%しぼり)の場合との2種の状態と比較した。1時間の暴露によっても二酸化窒素はナイロンに吸着するのみでなく基質と反応して検出されなくなる部分があると推定できるが、ここでは、基質上に吸着した活性の二酸化窒素のみを定量した。図7からわかるように、二酸化窒素のナイロンへの吸着はガス中の二酸化窒素量が100 ppmを越すあたりから急激に増加し1000 ppm程度でプラトーに達する。また

Fig. 7 Sorption of NO_2 on nylon as a function of initial concentration of NO_2 in N_2 (exposed for 1 h): ○, dry nylon; ●, wet nylon (100% pick-up).

Fig. 8 Sorption rate of NO_2 on nylon: Initial concentration of NO_2 , 100 ppm; ○, dry nylon; ●, wet nylon (100% pick-up).

Fig. 9 Change in K/S value of nylon at 440 nm as a function of exposure period: Initial concentration of NO_2 , 100 ppm.

その際の収着量は湿潤繊維の方が乾燥繊維よりも高い。このことは、一般に環境中に100 ppm 程度の酸化窒素濃度がある場合に繊維が保管中に黄変を起こす事故が顕著であること、また、繊維が湿潤するような環境にあるほど黄変の事故が多いことなどの実際の経験的事実と定性的に一致するものである。また、酸化窒素による染色物のガス退色の場合、環境の湿度が高いほどガス退色が著しいという事実[8]とも定性的に一致する。しかしながら、本実験の場合、1000 ppm 以下の二酸化窒素濃度環境下での1時間程度の暴露では実験試料の黄変はほとんど認められなかった。図2にも示しているように、10000 ppm の高濃度環境下で若干の黄変が認められた程度であった。

実際の産業界では100 ppm 程度の低濃度の環境下でナイロン繊維が顕著に黄変する問題が発生しているが、これは図7に示したように、基質にまず二酸化窒素が収着した後に、長時間にわたる基質との反応によって初めて顕著な黄変が現われてくるものと推定できる。そこで、初期濃度100 ppm における二酸化窒素のナイロン繊維への収着の速度を測定したのが図8である。初期濃度100 ppm の密閉系環境下でナイロン繊維を暴露し、暴露時間にもなう繊維への二酸化窒素の収着量を定量したものである。低濃度環境下での二酸化窒素の繊維への収着速度は比較的遅く、乾燥繊維、湿潤繊維とも同様の速度を示しているが、湿潤繊維の場合は10時間後においてもまだ収着量が増大する傾向にあるのに対し、乾燥繊維の場合は暴露5時間で飽和に達している。湿潤繊維が水の影響で多量の二酸化窒素を収着し蓄積することを示唆している。図9は同様に初期濃度100 ppm で暴露した場合のナイロン繊維の黄変の速度を440 nm におけるK/S値の変化で表示したものであるが、黄変は比較的長時間を要して発生し、また、湿潤繊維の方が乾燥繊維よりも黄変が顕著であることを示している。繊維が水で湿潤しているとなぜ二酸化窒素の収着量が多く、また黄変が顕著になるかについては現在のところ明確ではない。ナイロン基質内部および表面に水が存在すると、二酸化窒素が基質に吸着するのみならず水を溶媒として溶解して存在する可能性も考えられる。また、水がナイロンと

二酸化窒素との反応に関与している可能性も否定できない。

4. 結 論

二酸化窒素ガスのナイロン6に対する収着と反応について検討し次の結論を得た。

- 1) 二酸化窒素ガスによるナイロン6繊維の黄変は、可視部390 nm の吸収に起因するものと、440 nm の吸収に起因するものがあり、それらの可視部吸収が互いに暴露時間および保管時間とともに変化する。
- 2) 二酸化窒素による暴露でナイロン基質にはニトロソ基と非アミド系のカルボニル基に基づくと考えられる赤外吸収が検出され、かつXPS分析結果からもNOの基質への導入が示唆される。
- 3) 二酸化窒素のナイロン基質への収着は暴露初期濃度が100 ppm 以上で顕著であり、1000 ppm の初期濃度ではほぼプラトーに達する。また収着量は繊維が湿潤状態の場合の方が多い。
- 4) 低濃度環境下における二酸化窒素のナイロン基質への収着と黄変の速度は比較的緩やかで、収着量と黄変の程度は、ともに湿潤状態の場合の方が著しい。

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 and K. A. J. Chamberlain, *J. Soc. Dyers Colour.*, **53**, 268 (1937).
6. V. S. Salvin, W. D. Paist, and W. J. Myles, *Am. Dyest. Reprtr.*, **41**, 297 (1952).
7. 芳住邦雄, 越川壽一, 「日本学術振興会染色堅ろう度第134委員会業績報告」, Vol.14, p.133 (1991).
8. K. Yoshizumi and J. Koshikawa, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 663 (1993).
9. 「日本工業規格」, JIS K 0104-1984.
10. 「化学便覧」基礎編Ⅱ改訂4版, p.Ⅱ-606 (1993).