

# 繊維製品のトラブル原因（1）

## 綿の染色物のアルデヒド基による還元退色 No. 98064

キーワード：綿、染色物、アルデヒド基、還元退色、ハリソン試験、ターンブル・ブルー試験

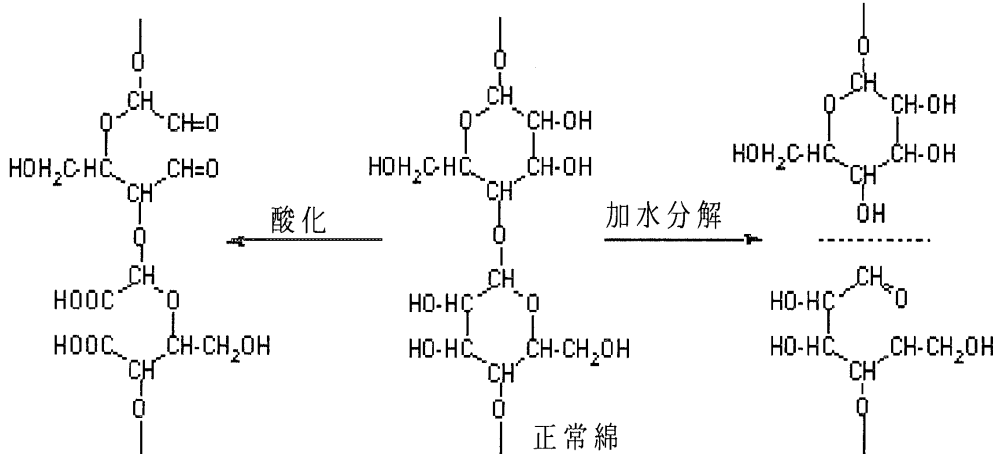
### はじめに

染色物は使用時や保管中に酸化や加水分解作用など、種々の化学的作用を受け、いずれは退色するのが普通であるが、予想外の短期間や少ない使用回数でこの退色が起こった場合は、その原因を究明し再発防止を行う必要がある。

退色と判断されるのは、「青色→赤色→黄色→無色(紫外)」の方向の色相変化を視覚的に感知したときである。この変化はある一つの染料の化学構造が分解して行く過程に対応し、それは可視反射スペクトルの変化としてとらえることができる。しかし、その染色物がどのような作用を受けたのかを、染料そのものの分析から知ろうとするのは困難である。他方、退色の原因となる作用によって起こる綿の化学構造変化はすでに明確に把握されており、その変化を検出するには、ハリソン試験とターンブル・ブルー試験を行うのが一般的である。図1に酸化、加水分解による綿の化学構造変化を、表1にハリソン試験とターンブル・ブルー試験の結果と綿に生じる官能基を示した。

これらのことから、退色事故に到った作用を推定し、さらに、再現試験として、その作用を正常部に加えて、事故同様の色相変化が

図1 酸化および加水分解



得られれば、原因は究明されたことになる。

しかし、時として、この再現試験では、事故と同様の色相変化が得られず、定型的な解析では原因究明ができない場合がある。ここでは、このような事例と原因解析および再発防止の指針について述べる。

表1. 綿の化学試験と綿に生じる官能基事例

試験名	ハリソン試験	ターンブル・ブルー試験
検出官能基	アルデヒド基 - CH = O	カルボキシル基 - COOH
作用に対する反応	酸化 + 加水分解 +	酸化 + 加水分解 -
呈色	茶～黒に呈色	青色に呈色

- ある事務所で濃いベージュ色(赤、青、黄色の3原色の直接染料で染色)の綿の椅子張地の椅子を使用していたが、1年も経ないうちに、ほとんど全ての椅子張地が人体との接触部で鮮明な緑色に変化した。直射日光が当たらない場所で使用していた椅子も同様に色相が変化した。
- 学校の体育の授業用として綿水着(濃紺とターキスブルーの直接染料によるプリント柄による綿の化学構造変化

の綿水着)を使用していたが、ほぼ全員の水着

が1シーズンの使用で、濃紺の部分だけが赤色になるという退色事故を起こした。なお、ターキスブルーの部分は全く退色していなかった。

### 原因解析

この退色事故の原因としては、「事例1は汗によって退色したのであろう。また、窓際の椅子張地は汗や湿気と光の複合作用で退色したのであろう。事例2はプールの消毒用に添加されている塩素の酸化作用によって退色したのであろう。」というのが、使用状況から判断すれば、最も妥当な推定であろう。

実際、事例1の人体と接触した部分の退色箇所についてハリソン試験とターンブル・ブルー試験を行うと、ハリソン試験では発色が認められ、ターンブル・ブルー試験では発色は認められなかった。したがって、退色部分の綿は汗や湿気によって加水分解を受けたと考えてよい。

一方、事例2では、ハリソン試験とターンブル・ブルー試験の両者により水着全体に呈色が認められた。これにより水着は酸化作用を受けたと判定してよい。

ところが、相談依頼者によれば、この椅子張地の染色の染料選択にあたっては、光堅牢度、汗堅牢度や汗・光複合堅牢度を十分考慮して選んだものであり、また、水着においても塩素堅牢度は十分考慮して染料を選択したとのことである。

実際、これらの項目のJISの堅牢度試験法に従って再現試験を行うと、全く退色は認められないか、認められても僅かであった。

一方、塩素濃度や光照射時間を大きくして再現試験を行うと、椅子張地は緑色ではなく白色に変わり、また水着の場合は、赤色に退色するはずの濃紺の部分の退色は僅かであり、退色するはずのないターキスブルーの部分が白に退色し、事故の退色現象とは全く異なった結果になった。これでは事故原因の解析ができず、再

発防止対策案も打ち出せない。

### 退色のメカニズムと防止対策

この現象は、図1が示すように、綿は加水分解であれ、酸化であれ、これらの作用を受けると強い還元性を持つアルデヒド基(-CH=O)を生じ、このアルデヒド基の還元作用が染料の分解を招くことに起因する。すなわち、綿の染色物の場合、酸化などの作用が染料を直接に分解する以外に、「酸化作用や加水分解作用→綿を酸化または加水分解→綿にアルデヒド基が生成→アルデヒド基が染料を還元分解」という過程で染料が退色することがある。再現試験として、これらの事故品の正常品を還元剤であるヒドロサルファイト水溶液(40℃の2%(w/vol))に数分浸漬したところ、事故品と全く同じ色相に退色した。

以上から、事例1では人体との接触部が高湿度のために、綿が加水分解を起こし、その結果、生じたアルデヒド基の還元作用で、還元弱い赤色の染料だけが選択的に無色に還元退色した。その結果として、青色染料と黄色の染料だけが残り緑色を呈した。

事例2はプールの塩素の酸化作用によって綿が酸化され、生じたアルデヒド基によって還元弱い濃紺の染料だけが赤色に退色したと判断される。

綿の染料の選択において、その染色物の用途から塩素や光、汗・光複合作用など、直接の作用に対する堅牢度を考慮するのは当然であるが、還元性に対する堅牢度は見逃しやすいものである。強い酸化や加水分解作用を伴う用途に使用される綿には強い還元性を有するアルデヒド基が生じやすいので、その染色には、還元性に対する堅牢度も考慮することが大切であることをこれらの事例は示している。

**本件のお問い合わせがありましたら、化学環境部繊維応用系 浅沢 秀夫まで。**

**Phone:0725-51-2732**

**(作成者 寺嶋久史/1999年3月15日発行)**