

ナイロン繊維の黄変とその漂白法

古元千鶴子

Yellow Discoloration of Nylon Cloth and its Bleaching

Chizuko Komoto

There are some problems to keep underwears and blouses of synthetic cloths white in spite of multiple usages of the synthetic cloths, among them Nylon, Acrylic and Polyester are the major materials.

It is said that the yellow discoloration of Nylon clothe is due to oxydation on the amino group (NH_2 radical) or the functional group of nitrogen ($-\text{NH}_2$) in its constitutional formula which causes to develop yellow stuff easily. Generally, bleaching is the acceptable method to get rid of the yellow stuff.

This is the experimental study how to prevent the yellowish discoloration of Nylon clothes, using commercialized bleaches.

It is worth while to keep its whiteness by washing, bleaching and fluorescent bleaching agent. It is, however, very difficult to bleach completely as it was, once it yellowed, because of its constitutional elements.

It is recommendable for increasing bleach effect to use fluorescent bleaching agents in addition to the hydrosulfite treatment.

I 緒 言

合成繊維が最近は多彩化し、毎日に改良進歩している。特にナイロン、アクリル、ポリエステルは三大合成繊維といわれ被服材料としては、衣生活上必須のものとなった。そこで合織の下着、ブラウス等が黄変しやすく被服整理上、白さを保つことに問題が見い出される。ここではナイロンを取りあげて、これらの欠点について良い対策はないかと考えて研究を行なった。ナイロンの黄変は、ナイロンの構造中にアミノ基あるいは窒素官能基をもち、日光および酸化剤により黄色の着色物を作りやすいことが原因であるといわれている。したがって、この黄変物質をとり除くことが、この研究の主題となった。黄変物質を取り除くには、一般に漂白という方法が行なわれ、漂白剤としては、通常使用されている中で合成繊維に適している試薬を用い以下の実験を行なった。

II 実 験

II 1. 供試布

- (1) 黄変したナイロントリコット スリッパ A, B, C, Dの4種類
- (2) ナイロン原布 JIS規格 ナイロンタフタ
- (3) 無黄変ナイロントリコット スリッパ

生地……………ナイロントリコット 白色 市販品スリッパ (旭化成KK製)

サイズ……M

枚数……16枚 1枚重量 86.3 g

II 2. 被験者

職種 学生

性別 女性

人員 5名

II 3. 実験条件

(1) 着用期間 S44年8月6日～9月8日

1日昼間着用後洗たくし、これを15回反覆

(2) 洗たく方法

① 洗たく浴組成 洗剤： サラット 0.3%sol.

浴比： 1：20

温度： 23±3°C

② す す ぎ 浴比： 1：60

回数： 2回

(3) 乾燥方法

干し方は“だら干し”とする。

① 夜間干し……夜間屋内

着用の日のP.M. 8：00～翌日のA.M. 7：00

② 日蔭干し……1日中直射日光の当たらない場所

着用の翌日のA.M. 8：00～P.M. 2：00

③ 日なた干し……直射日光のあたる場所

着用の翌日のA.M. 8：00～P.M. 2：00

(4) 乾燥実験状況

第1表 乾燥実験状況一覽

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
乾燥月日	S44年 8月7日	10	14	16	18	20	22	24	26	30	9月1日	3	5	7	9	
乾燥日	最高気温(°C)	32.8	33.7	32.9	34.1	33.5	33.0	32.3	32.2	27.2	29.8	31.5	31.3	32.8	28.5	28.5
	最低気温(°C)	24.6	25.3	25.3	19.8	22.5	23.2	23.5	20.5	20.0	19.3	22.5	22.9	23.1	21.0	15.6
天候	晴	晴	晴	晴	晴	曇	晴	晴	曇	曇	晴	曇	晴	曇	晴	

平均気温 最高気温 31.6°C 最低気温 21.9°C

(岡山気象台調べ)

II 4. 基礎実験

(1) 漂白実験

① 供試布 黄変したナイロントリコットスリップ A 10cm×10cm

(供試布を洗剤サラット0.3%sol. にて洗たく後漂白剤で漂白を行った。)

② 漂白剤と漂白方法

i) 亜塩素酸ソーダ (NaClO₂) による漂白

- a) 80°Cの亜塩素酸ソーダ 0.3%, 蟻酸 0.1%sol. に40分間 浸漬
 - b) 80°Cの亜塩素酸ソーダ 0.3%, 蟻酸 0.1%sol. に40分間 浸漬後 60°Cのヒドロサルファイト 0.5%sol. に1時間浸漬
 - c) 80°Cの亜塩素酸ソーダ0.3%, 蟻酸0.1%sol.に40分間 浸漬後 70~75°Cのヒドロサルファイト 0.3%sol. に15分間浸漬
 - d) c)と同様に行ない, その後硫酸処理. a) b) c) d) の各浴の pH は 4
 - ii) 過ホウ酸ソーダ ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) による漂白
 - a) 50°Cの過ホウ酸ソーダ 1%sol. に1時間 浸漬後 硫酸処理
 - b) 50°Cの過ホウ酸ソーダ 1%sol. に3時間 浸漬
 - c) 50°Cの過ホウ酸ソーダ 1%sol. に3時間 浸漬後 硫酸処理
 - iii) ヒドロサルファイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) による漂白
 - a) 常温 ヒドロサルファイト 5%sol. で1夜間 浸漬後 硫酸処理
 - b) 60°C ヒドロサルファイト 5%sol. で30分間 浸漬
 - c) 60°C ヒドロサルファイト 5%sol. で30分間 浸漬後 硫酸処理
 - d) 常温 ヒドロサルファイト 0.5%sol. で5時間 浸漬
 - e) 常温 ヒドロサルファイト 0.5%sol. で5時間 浸漬後 硫酸処理
 - f) 75°C ヒドロサルファイト 0.5%sol. で50分間 浸漬
 - g) 75°C ヒドロサルファイト 0.5%sol. で50分間 浸漬後 硫酸処理
 - iv) ロンガリット ($\text{CH}_2\text{OH}\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) による漂白
 - a) 常温 ロンガリット 5%sol. で1夜間 浸漬後硫酸処理
 - b) 80~90°C ロンガリット 5%sol. で30分間 浸漬後硫酸処理
- i) ii) iii) iv) の各浴比は1:30

(2) 蛍光増白実験

(その1) 蛍光染料の増白効果試験

- ① 供試布 ナイロンタフタ 10cm×10cm
- ② 漂白方法 50°C 過ホウ酸ソーダ 1%sol. で2時間浸漬後 硫酸処理
- ③ 蛍光増白法 1社の蛍光染料で4種のを比較

増白方法は, 各社の技術指導によるナイロン蛍光増白における適正染色条件に準じて行なった。

(その2) 漂白剤と蛍光染料との増白相乗効果試験

- ① 供試布 黄変したナイロントリコットスリッパ B 10cm×10cm
- ② 漂白方法
 - a) 60°C ヒドロサルファイト 5%sol. で30分間 浸漬
 - b) 50°C 過ホウ酸ソーダ 1%sol. で1時間 浸漬
 - c) 60°C ハイアライ 0.6%sol. で15分間 浸漬
 - d) 100°C 白ダイブリーチ 0.4%sol. に1時間 浸漬
 - e) 60°C 粒状ハイター 0.3%sol. で30分間 浸漬. a) b) c) d) e) の各浴比1:30

市販の漂白剤は表示使用量を用いた。

- ③ 蛍光増白法 家庭用市販品2種と工業用品1種のを比較
 蛍光染料 A社, F社, G社
 蛍光増白法は, (その1)と同様

(その3) 各社の蛍光染料を用いての比較試験

- ① 供試布 ナイロンタフタ, 黄変したナイロントリコットスリップ C
10cm×10cm
- ② 漂白方法 60°C 粒状ハイター 1%sol. で30分間 浸漬
- ③ 蛍光増白法 4種の製品9点の比較
蛍光染料 A社 I・II
B社 I・II
C社 I
E社 I・II・III・IV

蛍光増白法は(その1)と同様

(その4) (その3)と同様で漂白法を違えての比較試験

- ① 供試布 黄変したナイロントリコットスリップ D 10cm×10cm
- ② 漂白方法 60°C ハイドロサルファイト 5%sol. で30分間 浸漬後 硫酸処理
- ③ 蛍光増白法
蛍光染料 A社 I
B社 I・II
C社 I
D社 I
E社 I・II

蛍光増白法は(その1)と同様

II 5. 着用実験

- (1) 供試布 15回反覆着用したナイロントリコット スリップ
“夜間干し”したもの……5枚
“日陰干し”したもの……5枚
“日なた干し”したもの……5枚
- (2) 漂白方法 60°C 浴比 1:30 ハイドロサルファイト 5%sol. で30分間 浸漬後
硫酸処理
- (3) 蛍光増白法 工業用蛍光染料を使用 B社 I 酢酸法
温度: 40°Cで浴を調整し, 90°Cになるまで徐々昇温
濃度: 0.2%sol., 酢酸80% 0.5~1cc/l pH 4.5に調整
浴比: 1:50
時間: 30分間

II 6. 測定機および測定方法

II 6.1. 測定機

島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置

II 6.2. 測定方法

600m μ を80%一定に合わせ, 蛍光反射率曲線の山の高さを測定した。

II 6.3 視感テスト 肉眼判定

III 実験結果および考察

III 1. 基礎実験

- (1) 漂白実験

第 2 表 漂白方法と実験結果

実 験 過 程						相対蛍光白 度(見かけ の反射率)
供試布 漂白剤	黄変したナイロントリコットスリップ A 10cm×10cm					70.8
	() 洗たくしたもの					72.4
亜塩素酸ソーダ	80°C	後 処 理				—
	亜塩素酸ソーダ0.3%, 蟻酸0.1%Sol.	無 処 理				72.5
	40分間 処理	60°C	0.5%Sol.	1 時間	—	73.2
	浴比 1 : 30	70~75°C	0.3%Sol.	15分	—	74.8
		70~75°C	0.3%Sol.	15分	硫酸処理	71.4
過ホウ酸ソーダ	温度(°C)	濃度(%)	浴 比	時 間(h)	後 処 理 硫 酸 処 理	
	50	1.0	1 : 30	1	あり	80.0
	50	1.0	〃	3	なし	76.0
	50	1.0	〃	3	あり	78.4
ハイドロサル ファイト	常 温	5.0	1 : 30	1 夜間	あり	80.8
	60	5.0	〃	1/2	なし	78.4
	60	5.0	〃	1/2	あり	78.6
	常 温	0.5	〃	5	なし	83.8
	常 温	0.5	〃	5	あり	85.4
	75	0.5	〃	5/6	なし	81.6
	75	0.5	〃	5/6	あり	83.9
ロンガリット	常 温	5.0	1 : 30	1 夜間	あり	78.6
	80~90	5.0	〃	1/2	あり	82.8

測定機： 島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置 極大励起波長(λmax)435mμ

合成繊維の漂白には、亜塩素酸ソーダがよく使用されるが、第2表に示した通り漂白剤のなかでは、低い反射率を呈し、ハイドロサルファイト、ロンガリットが良い。しかし、視感テストでは、あまり差がみられなかった。また温度は常温より、温度を高めるとよい結果がみられる。硫酸処理をすると、一層白度を増すといわれているが、上記では期待したほどの白さではないが、よい結果が得られている。また黄変したナイロントリコット布を、洗たくの前処理で汚れの除去による洗浄効果に加えて、洗剤に配合された蛍光染料の増白効果がみられた。亜塩素酸ソーダの漂白は、漂白過程が二工程を要するうえに、さらに発生する二酸化塩素の異臭と、毒性を表わし、手を荒すので、衛生的見地からと、脱塩素を充分しないと布を脆化させ、黄変しやすい原因を作りやすい点で、ハイドロサルファイトによる漂白処理がよい。そこで漂白剤と蛍光染料を併用することを考えてみた。

(2) 蛍光増白実験

(その I) 蛍光染料の増白効果試験

第3表 蛍光染料の増白効果

処理方法	供試布				
	ナイロンタフタ	A社Ⅰ	A社Ⅱ	A社Ⅲ	A社Ⅳ
蛍光増白	84.0 (435)	98.0 (437)	120.8 (433)	109.2 (447)	89.2 (435)
漂白後蛍光増白	117.4 (433)	106.0 (435)	117.4 (433)	123.0 (447)	97.2 (435)

測定機： 島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置

() 内数値は極大励起波長(λmax)

視感テストを行なった結果、ナイロンタフタは蛍光増白効果のよいことがわかった。これをすでに黄変したナイロンに使用することで、ナイロンスリップの白さを増す結果を得たいと以下の実験をした。

(その2) 漂白剤と蛍光染料との増白相乗効果試験

第4表 漂白剤と蛍光染料との増白相乗効果試験

処理試料	蛍光増白処理			
	無処理	A社	F社	G社
黄変したナイロン B	78.6 (435)	—	—	—
ナイロンタフタ	85.0 (435)	—	—	—
ハイドロサルファイト	88.0 (435)	101.2 (435)	107.6 (435)	86.2 (435)
過ホウ酸ソーダ	90.5 (435)	118.6 (435)	110.2 (435)	89.8 (435)
ハイアライ	91.4 (435)	117.2 (436)	105.4 (435)	90.0 (435)
白ダイブリーチ	87.4 (435)	120.2 (437)	120.4 (436)	87.8 (435)
粒状ハイター	94.8 (435)	117.8 (435)	109.6 (435)	82.4 (435)

測定機： 島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置

() 内数値は極大励起波長(λmax)

上記の結果から、蛍光増白処理をしたものは、白度の向上がみられる。漂白剤は粒状ハイターがよく、蛍光染料はA社がすぐれている。

(その3) 各社の蛍光染料を用いての比較試験

第5表 粒状ハイター漂白後、各社の蛍光染料を用いての比較試験

供試布	蛍光染料					
	(そのまま)	(洗たく後)	(漂白)	A社Ⅰ	A社Ⅱ	B社Ⅰ
ナイロンタフタ	85.0 (435)	88.6 (435)	100.8 (435)	138.0 (443)	139.2 (437)	123.4 (447)
黄変したナイロンC	72.0 (435)	75.0 (435)	78.6 (435)	100.0 (447)	90.0 (435)	91.0 (447)
供試布	蛍光染料					
	B社Ⅱ	C社Ⅰ	E社Ⅰ	E社Ⅱ	E社Ⅲ	E社Ⅳ
ナイロンタフタ	133.0 (443)	144.0 (437)	144.2 (437)	138.4 (447)	111.4 (437)	141.0 (437)
黄変したナイロンC	89.0 (435)	98.0 (435)	84.4 (435)	76.6 (447)	78.2 (435)	92.0 (435)

測定機： 島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置

() 内数値は極大励起波長(λmax)

(結果)

黄変したナイロントリコット布<洗たくしたもの<漂白したもの<蛍光染料をかけたものという順に白さが、増しているのが数値的に確認できる。この場合ナイロンタフタより黄変したナイロンが、はるかに劣っている。これはナイロン繊維のアミノ基の光化学的な構造変化などにより、黄変しすぎたナイロンつまり、蓄積疲労度の大なものでは回復がむずかしくあまりよい効果がみられない。

(その4) (その3)と同様で漂白法を違えての比較試験

第6表 ハイドロサルファイト漂白後各社の蛍光染料を用いての比較試験

供試布	蛍光染料	(そのまま)	(洗たく)	(漂白)	A社I	B社I
黄変したナイロンD		92.8 (435)	94.0 (435)	99.6 (435)	106.4 (447)	86.0 (449)
供試布	蛍光染料	B社II	C社I	D社	E社I	E社II
黄変したナイロンD		106.6 (437)	96.0 (437)	101.8 (447)	95.0 (448)	98.4 (437)

測定機： 島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置

()内数値は極大励起波長(λmax)

第5表と比較してみると、一般に白くなっている。硫酸処理をすると、白度は高くないが蛍光白度は高くなった。視感テストでも同様の結果となった。以上の基礎実験により良い方法を選び、次の着用実験へ移った。

Ⅲ 2. 着用実験

第7表 着用実験結果

乾燥方法		相対蛍光白度 (見かけの反射率)	極大励起波長 (λmax) mμ
無着用		136.4	435
日なた干し	洗たく、漂白	111.0	436
〃	洗たく、漂白、蛍光増白	117.0	437
日陰干し	洗たく、漂白	119.0	437
〃	洗たく、漂白、蛍光増白	127.0	436
夜間干し	洗たく、漂白	129.8	436
〃	洗たく、漂白、蛍光増白	130.6	437

測定機： 島津自記分光光度計SV-50A 白色光反射率測定装置

備考…極大励起波長 λmax は、どの波長に励起しているかを示すもので、同じ蛍光染料でも染料の配合状態によっても異なるし、染料の種類によっても異なる。一般に λmax が短波長側の方が赤味、長波長側の方が青味または緑味の感じを与える。

(結果)

① 蛍光増白効果については、ハイドロサルファイト処理の上に、蛍光増白したものがハイドロサルファイト処理だけのものより、白度を増した。日なた干しや日陰干しが夜間干しに比し、増白効果が大きいのは、蛍光染料が日なた干しや日陰干しによって紫外線により直接的あるいは、間接的に照射され退色したためと考えられ、視感的にもその差が認められる。

② 上記の結果の中でも、乾燥方法としては、夜間干しがよい結果が得られた。

V ま と め

以上のそれぞれの実験結果からみて、ナイロンの黄変時期を伸ばし白さを保つには、洗たく・漂白・蛍光増白するとよい効果があらわれるが、化学薬剤や日光の照射などにより黄変しやすい要素を潜在的に持っているので、一度黄変したナイロンを元通りの白さにすることは、ここで行なった家庭洗たくを標準とした処理法では、困難であると考えられる。そのためにも洗たく後の乾燥方法は、夜間干しをしなければならないと考えられる。なお汚れを落とすため洗たく後ハイドロサルファイト処理をして、蛍光増白処理をすれば、白さを復元できるので、以上の方法が適当ではないかと考えられる。

終りに本研究にあたり御指導御協力いただいた岡山県工業試験場技師餅川義之氏および株式会社クラレ岡山工場加工研究室那須野昭文工学博士、別所義雄研究員に深く感謝いたします。なお資料の寄贈をいただいた住友化学工業株式会社、日本化薬株式会社、サンド株式会社、日曹化工株式会社、長瀬産業株式会社の各会社に誌上をかりて、厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 福田保：色の測色と応用
- 2) 日本学術振興会：染色加工講座 第4巻
- 3) 宮坂和雄：被服整理学仕上編
- 4) 日本化薬株式会社：ナイロンの蛍光増白に就いて
- 5) 住友化学工業株式会社：蛍光染料の応用（そのⅠ 基礎編）
- 6) 村田幸男：工業測色学 P335～340

昭和45年3月30日出稿