

論文

窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法の開発

岡田 明子*¹⁾ 朝倉 守*²⁾ 小柴 多佳子*¹⁾

Development of test methods for color fastness to nitrogen oxides

Akiko Okada*¹⁾, Mamoru Asakura*²⁾, Takako Koshiba*¹⁾

We examined a method for testing color fastness to nitrogen oxides. In the test methodology of Japanese Industrial Standards, sulfuric acid is dropped onto sodium nitrite which chemically generates the nitrogen oxide to be used. This method is hazardous to the examiners health due to the high concentration of nitrogen oxide which leaks into the lab. We examined two methods of supplying the nitrogen oxide via gas canister as substitute for the Japanese Industrial Standards. The first method involves continuously supplying nitrogen oxides into the exposure chamber from a canister. The second method stores high concentration nitric monoxide in the gas sample backing and injects it into the extraction exposure chamber using a syringe. As a result, the dispersion of concentration in the exposure chamber could be suppressed using the nitrogen oxides supplied from a cylinder to make a practicable, steady examination.

キーワード：窒素酸化物, 染色堅ろう度, 標準染色布, ボンベガス, JIS 規格

Keywords : nitrogen oxides, test method for color, test-control fabric, gas cylinder, Japanese Industrial Standards

1. まえがき

窒素酸化物による汚染は、染色物の変退色への影響が著しく、衣料品の損傷の観点から問題となっている。窒素酸化物による染色物の変退色を評価するための現行の JIS 規格 (JIS L 0855 : 2005 窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法)⁽¹⁾では、硫酸に亜硝酸ナトリウムを滴下し、窒素酸化物を発生させる。発生させた窒素酸化物は注射器で規定量を採取し試験に用いるが、濃度の把握は行っておらず、試験ごとに窒素酸化物の濃度が異なる等の問題点があげられる。試験後の廃液の処理については、硫酸廃液の処理や廃液処理時に窒素酸化物が発生する等の危険性が伴う。高濃度の窒素酸化物が試験室内に漏洩する可能性は否定できず、試験従事者の人体への影響についても懸念される。

本研究では、窒素酸化物の供給方法についてボンベからのガスを用いる試験方法を考案し、実験精度の向上を目指した。

2. 実験方法

2.1 窒素酸化物供給方法 窒素酸化物をボンベから供給する方法について、ボンベから常時一定流量のガスを流し続けるフロー法およびボンベからサンプルバッグに一旦封入し、そこから注射器で採取し供給に用いるバッチ法で試験を実施した。フロー法、バッチ法の窒素酸化物供給方法を下記に示す。JIS 法については JIS L 0855 (弱試験 (1

サイクル試験)) に準拠しガスを供給した。

(1) フロー法：ボンベから任意の流量と濃度で安定したガスを供給するため、ガス混合装置を製作した (図 1)。ボンベガスは二酸化窒素 NO₂/N₂ (以下, NO₂) 濃度約 400ppm および空気 (以下, Air) を用いて混合し, NO₂ 濃度 200ppm, 供給流量は 1 l/min とした。ガス混合装置を通した供給ガスの経時的安定性は, ガス混合装置と光学発光法 NO-NO₂-NO_x 分析計 (日本サーモ社製 MODEL42C) を接続し, ガス混合装置出口の窒素酸化物濃度 (以下, NO_x 濃度) を測定し確認した。ガス混合装置出口のガス濃度は, 供給開始から約 5 分後には設定値に近い値となり, 60 分間ガスを供給し続けたが NO_x 濃度は安定していた。ガス混合装置を用いることによりガスボンベからのガスを連続的に安定した濃度で供給可能なことを確認した。

ガス混合装置仕様

制御方法：マスフローコントローラ (流量精度±1%F.S.)

流量範囲：NO₂ 0.002~5 l/min

Air 0.015~5 l/min

ガス混合装置を用いて, 図 2 に示す試作実験装置を製作した。ガスボンベとガス混合装置およびガス混合装置と窒素酸化物試験装置 (以下, 試験装置) の接続はテフロンチューブで行った。試験装置の接続箇所は, 窒素酸化物注入口とした。供給したガスは, 試験装置の側面上部にある標

*¹⁾ 繊維・化学グループ

*²⁾ 開発本部開発第二部



図1. ガス混合装置

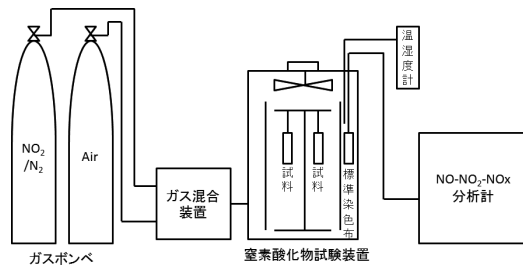


図2. 試作実験装置の概略図

準染色布ホルダ用の栓孔にシリコン栓をし、シリコン栓に直径 3.6mm の穴を開け試験装置の外へ排出した。

(2) バッチ法：一酸化窒素（以下、NO）99.0%のガスをボンベからポリフッ化ビニル製ガス採取サンプルバッグに一旦封入し、サンプルバッグから注射器で採取し供給に用いた。供給量については、装置内の NOx 濃度が JIS 法で 10 回測定した際の平均値と同程度になる 5.5ml とした。

2.2 試験装置内 NOx 濃度の測定 試験装置内の NOx 濃度は、NO-NO₂-NOx 分析計を用いて測定した（サンプル流量：約 0.3 l/min）。接続方法は図 2 に示すように試験装置の側面上部にある標準染色布ホルダ用の栓孔にシリコン栓をし、シリコン栓にテフロンチューブを通し試験装置内の濃度を測定した。

2.3 温湿度調整 試験前に試験装置および試料を温度 20℃、相対湿度（以下、湿度）65%の恒温恒湿器に 12 時間以上放置し湿度を調整した。湿度が染色布に与える影響については温度 20℃、湿度 50%、65%、70%、80%、100% の恒温恒湿器に 12 時間以上放置し湿度を調整した。調湿方法の検討では、温度 20℃、湿度 65%の恒温恒湿器に試験装置および試料を 12 時間以上放置し湿度を調整したのち、試験時は下記の方法で装置内を加湿した。

恒温恒湿器法：温度 20℃、湿度 100%に設定した恒温恒湿器の空気を 0.5 l/min の流量で試験装置に流入する方法。

シャーレ法：試験装置に水を張ったシャーレを置く方法（水量：40ml、水温：23℃）。

洗気瓶法 1：洗気瓶に水を入れ、NO₂ と Air を混合したガスを水に通さず試験装置内に流入する方法。

洗気瓶法 2：洗気瓶に水を入れ流量 0.5 l/min の Air をバブリングし、試験装置へ流入する方法（水量：300ml、水温：23℃）。

2.4 湿度の測定 装置内の湿度の測定については、温湿度測定器（VAISALA 社製 温湿度指示計 HMI41、プローブ HMP42）を用いて測定した。

試験装置内の湿度変化率は式（1）を用いて計算した。
湿度変化率(%)=(試験開始時(%)−試験終了時(%))/試験開始時(%)×100 (1)

2.5 暴露試料 試料は JIS L 0855 に規定された標準染色布（アセテート平織物を C.I.ディスパースブルー56 で染色したもの）1 枚（暴露位置：標準染色布ホルダ）、補充布としてアセテートの未染布 12 枚（暴露位置：試料ホルダ）を用いた。

2.6 試料の判定方法 暴露試験後の試料は、JIS L 0855:2005 に準拠し変退色用グレースケールで判定を行った。ただし、試験装置から取り出した直後に判定を行った。

2.7 試料の測色方法 試料の測色は JIS Z 8722 : 2009⁽²⁾ に準拠し、下記の条件で測色した。ただし、透過による測定誤差を避けるため、未試験の試験片を測色対象試験片の下に 2 枚重ねて測定した。また、暴露試験後の試料は、試験装置から取り出し直後に測定した。

〈測色条件〉

測定方法の種類：Sa

照明および受光の幾何学的条件：(8° : de)

計算方法および波長間隔：W10

光源：D65

視野：10°

使用機器：積分球分光光度計（X-Rite 社製 CE-7000A）

色差の計算は JIS Z 8730 : 2009 7.1.1 L*a*b*表色系による色差⁽³⁾に準拠し、式（2）によって求めた。

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

ここに、 ΔE^*ab : L*a*b*表色系による色差

ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* : JIS Z 8729 に規定する L*a*b*表色系における二つの物体色の CIE 明度 L* の差及び色座標 a*b* の差

3. 結果および考察

3.1 試験装置内濃度 表 1 に JIS 法、フロー法、バッチ法でガスを供給した際の装置内の最大 NOx 濃度の平均値、標準偏差を示す（各 10 回測定）。JIS 法でガスを供給した際には装置内の NOx 濃度のばらつきが大きいことがわかった。それに対してフロー法およびバッチ法については試験ごとの NOx 濃度のばらつきが小さい結果となった。

図 3 に、JIS 法、フロー法、バッチ法でガスを供給した際の装置内の NOx 濃度の経時変化を示す。フロー法では試験装置内の NOx 濃度は徐々に高くなり、JIS 法およびバッチ法については装置内の濃度は徐々に低くなることを確認した。NO-NO₂-NOx 分析計のサンプリングや試料への吸着、ガラス壁面への吸着等による消費が JIS 法およびバッチ法の濃度が低くなった原因と考える。

3.2 試験装置内湿度 図 4 は JIS 法、フロー法、バッチ法でガスを供給した際の試験装置内の湿度を 30 分間測定

表 1. NOx 濃度の測定

供給方法	最大 NOx 濃度平均 (ppm)	標準偏差 (SD)
JIS 法	325	49.90
フロー法	128	2.67
バッチ法	327	6.88

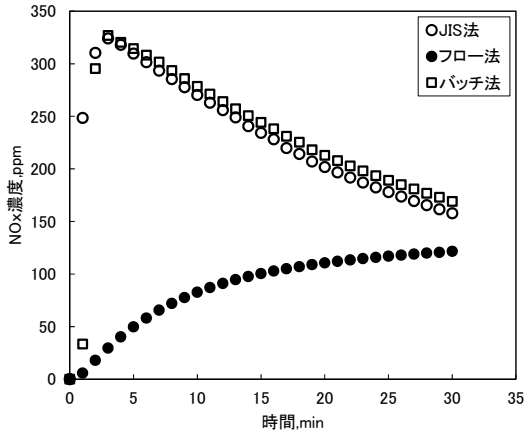


図 3. NOx 濃度経時変化

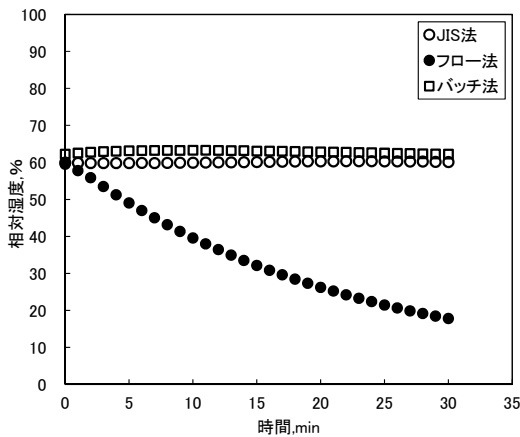
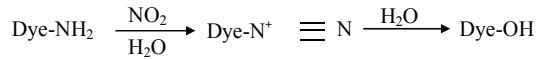


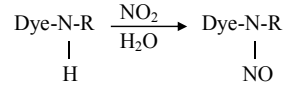
図 4. 試験装置内の湿度変化

した結果である。試験開始時と試験終了時（30 分後）の試験装置内の湿度変化は、JIS 法およびバッチ法ではほとんどなかったが、フロー法では約 70%の湿度低下が認められた。浦畑ら⁽⁴⁾の報告では、窒素酸化物による着色物の変退色原因は主として染料構造中のアミノ基などがジアゾ化やニトロソ化を受け、さらに水分などの存在下で分解し本来の染料構造と異なる形に変化するためとしている（図 5）。また、朝倉ら⁽⁵⁾は窒素酸化物の変色は窒素酸化物のみで生じることはなく、水の存在が重要な因子となると報告している。これらの報告から、試験時の装置内の湿度変化は染色布の変退色に影響を与えると考える。

3.3 湿度が染色布に与える影響 窒素酸化物による変色は水分が重要な因子であるため、湿度が染色布に与える影響について検討した。窒素酸化物の供給は JIS L 0855:2005 に準拠し化学的に発生させた窒素酸化物を使用した。その際、窒素酸化物のガス濃度による変退色の誤差を防ぐため、装置内の窒素酸化物濃度が初期濃度（ガス注入から約 3 分



第 1 級アミノ基含有染料 ジアゾニウムイオン 変色染料



第 2 級アミノ基含有染料 ニトロソアミン

図 5. 窒素酸化物によるアミノ基含有染料の変色機構⁽⁴⁾

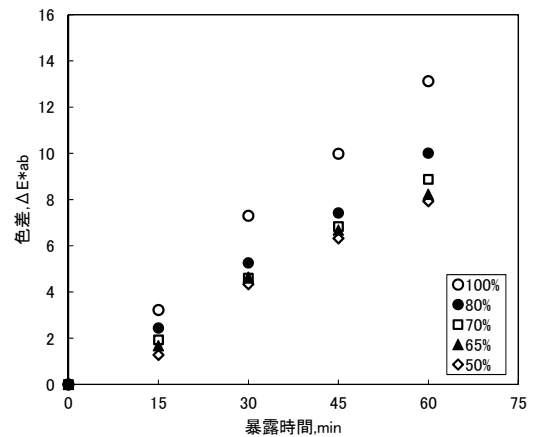


図 6. 変退色と湿度および暴露時間の関係

表 2. 湿度 65%暴露時の標準染色布との色差

調整湿度 (%)	65%との色差 (ΔE*ab)	標準偏差 (SD)
100	3.1	1.19
80	1.0	0.47
70	0.3	0.25
50	0.3	0.04

表 3. 未暴露布とのグレースケール判定値

調整湿度 (%)	グレースケール判定値 (級)			
	暴露 15 分間	暴露 30 分間	暴露 45 分間	暴露 60 分間
100	4	3	2	2
80	4-5	3-4	3	2-3
70	4-5	4	3-4	3
65	4-5	4	3-4	3
50	4-5	4	3-4	3

間)で約 300ppm になるようにガスの注入量を調整し暴露試験を行った。図 6 に JIS 法での暴露時の変退色と湿度および暴露時間の関係を示す。窒素酸化物による変退色は、高湿度および暴露時間が長い程、変退色が大きくなることがわかった。表 2 には JIS 法に規定されている湿度 65%で暴露した染色布と、湿度 50%、70%、80%、100%の湿度で暴露した染色布との色差（暴露時間 15 分間、30 分間、45 分間、60 分間の平均値）と標準偏差を示す（各 3 回測定）。湿度 50%、70%で暴露試験した試料については 65%で暴露試験した試料との色差が 0.5 以下と小さい値を示し、暴露時間による色差のばらつきも小さいことがわかった。

表 3 にそれぞれの未暴露布との変退色用グレースケールの判定値を示す。湿度 50%、70%で調湿し暴露試験した試料

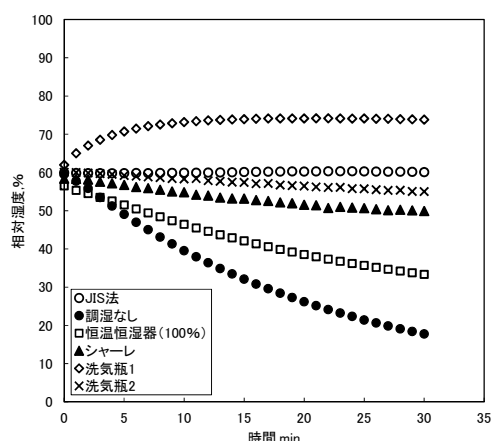


図7. 調湿方法による装置内湿度の変化

表4. 暴露試験時の装置内濃度（最大値）

調湿方法	NOx 濃度平均 (ppm)	標準偏差 (SD)
調湿なし	129	1.29
シャーレ	123	1.48
洗気瓶2	125	3.37

については、JIS法に規定されている65%と変退色用グレースケールの判定値が同様の結果となった。これに対して、湿度80%、100%で暴露した試料については、JIS法に規定されている65%と変退色用グレースケールの判定値が半級から1.5級異なることがわかった。調湿が暴露試験の結果に影響を与えることが確認された。

3.4 調湿方法の検討 ボンベからのガスを一定流量流し続けるフロー法でガスを供給する際には試験装置内の湿度の低下が確認された(3.1 試験装置内湿度)。そこで暴露結果がグレースケール判定値でJIS法と同様の結果となった湿度50%~70%に装置内を保つ調湿方法について検討を行った。

図7には試験装置内の湿度変化を示した。試験開始時と試験終了時(30分後)の装置内の湿度変化率はJIS法が0.2%、フロー法の調湿なしが70%、恒温恒湿器法が41%、シャーレ法が14%、洗気瓶法1が19%、洗気瓶法2が8.4%であった。30分後に試験装置内の湿度が50%~70%の間であったのはシャーレ法、洗気瓶法2であった。フロー法でガスを供給する際に、装置内の湿度を50%~70%に保つ調湿方法として、シャーレ法、洗気瓶法2が有効なことがわかった。

3.5 暴露試験の実施 装置内の湿度を50%~70%に保つことができたシャーレ法、洗気瓶法2および調湿なしの3方法で標準染色布の暴露試験を実施した(各3回測定)。標準染色布が標準退色までに要する時間は、調湿なしが平均36分間、シャーレ法が平均30分間、洗気瓶法2が平均30分間であった。

表4に暴露試験時の装置内NOx濃度(最大値)の平均値および標準偏差を示した。3方法において装置内のNOx濃

度に大きな差はなく、それぞれの調湿方法でのNOx濃度のばらつきも小さい結果となった。フロー法でガスを供給する試験方法において、シャーレ、洗気瓶法2で調湿を実施することにより、安定した湿度および濃度で暴露試験が実施可能であることがわかった。

4. まとめ

本研究では、窒素酸化物の供給にボンベガスを用いる試験方法について検討し、下記の結論を得た。

1. ボンベから試験装置へガスを流し続けるフロー法は試験時の試験装置内のNOx濃度のばらつきが小さいことがわかった。
2. ガスをボンベからガス採取サンプルバッグに一旦封入し、そこから注射器で採取し供給するバッチ法は試験時の試験装置内のNOx濃度のばらつきが小さいことがわかった。また、試験装置内の湿度変化も小さいことがわかった。装置内のNOx濃度をJIS法と同程度にすることで、現行のJIS法と整合性がとれた暴露試験が実施可能であることを明らかにした。
3. フロー法で試験を行う際の課題である装置内の湿度変化については、装置内に水を張ったシャーレを置く方法、洗気瓶に水を入れバブリングする方法で試験装置を調湿することにより装置内の湿度を保つことを可能とした。また、装置内のNOx濃度は調湿方法(シャーレ法、洗気瓶法2)による影響が小さいことを確認した。フロー法でガスを供給する試験方法において、シャーレ、洗気瓶法2で調湿を実施することにより、安定した湿度および濃度で暴露試験が実施可能であることを明らかにした。

今後、環境汚染が少なく、安定した濃度の窒素酸化物を供給することが可能なボンベガスを用いたバッチ法をJIS規格として採用されるよう関係機関に提案して行く。ボンベガスを用いたフロー法については、排気ガスの処理方法やJIS法およびバッチ法とのデータの整合性等について検討して行きたい。

(平成23年5月20日受付, 平成23年8月2日再受付)

文 献

- (1) JIS L 0855:2005; 窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法(2005)
- (2) JIS Z 8722:2009; 色の測定方法-反射及び透過物体色(2009)
- (3) JIS Z 8730:2009; 色の表示方法-物体色の色差(2009)
- (4) 浦畑俊博:「保管時の染色物の変退色」, 繊維製品消費科学会誌, vol.23, No.3, pp.97-100(1982)
- (5) 朝倉守, 小柴多佳子, 福島富子:「窒素酸化ガスによる綿-反応染料染色物の変色」, 東京都立繊維工業試験場研究報告書, vol.40, pp.25-30(1993)