

## 繊維製品のトラブル原因(2) 金属が促進する綿の酸化 No.99008

キーワード：綿、金属、酸化、劣化、日光、アルデヒド基、カルボキシル基

### はじめに

綿のシート、トレーナーなどに洗濯後に穴あきが見つかることがあります。穴あきは洗濯前には気づかなかったのですが、乾燥した後、ある部分が弱くなってポロポロの状態になっているために、洗濯槽内部で機械的に引っかかり破けを生じたのではないかと思われることがよくあります。しかし丹念にその破けの部分を顕微鏡で観察しますと、機械的な引っかかりとは思えない繊維の劣化が見つかりました。これは綿が部分的に酸化されたためにその部分が劣化してしまった現象です。これを起こす原因の一つが金属であることを以下に事例をあげて述べます。

### 綿の劣化

綿が酸化作用を受けると、図1のようにセルロースの末端にアルデヒド基が生じ、さらに酸化を受けるとカルボキシル基にまで変化し、ついには分子鎖が切断されてしまいます。アルデヒド基の存在は、銀鏡反応を応用したハリソン試験により、またカルボキシル基については、第一鉄を吸着させそれにフェリシアン化カリウムを反応させて青くなるターンブルー・ブルー試験により確認すること

ができます。なお綿の酸化により生成されたアルデヒド基に還元性があるために染料を還元退色させる事故が多発しています。しかしここでは金属の作用による綿の劣化について述べます。

綿の精練漂白工程での酸化作用において、鉄などの遷移金属や重金属が存在していると、これが酸化触媒として働くために、酸化が著しく促進され、セルロースの主鎖が切断されて、劣化することはよく知られています。すなわち図1のCの段階まで化学構造が変化してしまいます。また、光による酸化作用においても、遷移金属や重金属が同じように酸化触媒として働くために、強度劣化が起きます。このような劣化が最終的に穴あき現象として観察されることとなります。

### 光の酸化によるシートの穴あき事例

家庭で使用していた綿のシートで、洗濯時に強い漂白剤などを使ったことはないのですが、洗濯を繰り返すたびに特定のポイントのみに穴あきが生じ、次第に数を増していったという事例があります。これを図2に示します。正常部は花柄の中心部分に亜鉛と銅がプリントされており、金色と緑色です。しかし写真の黒く見える部分では、その金属のプリント部分が脱

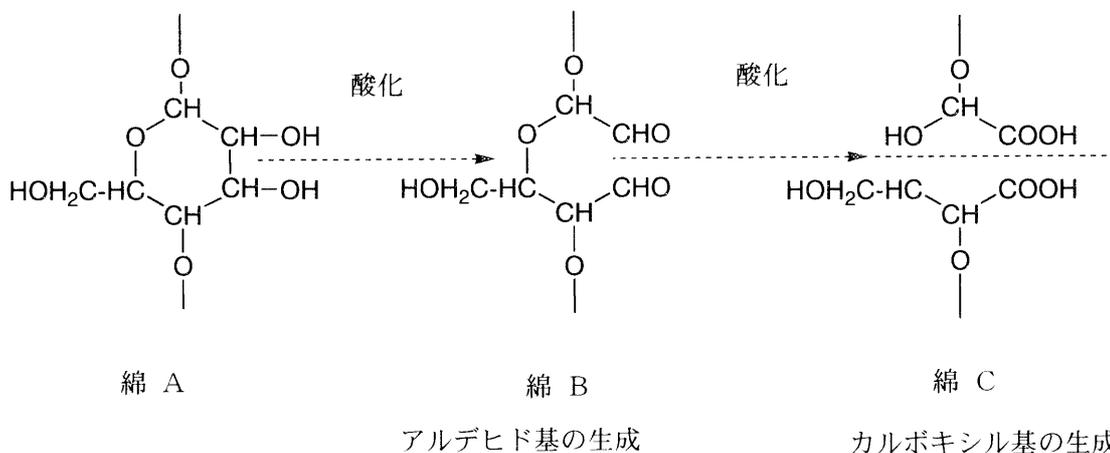


図1 酸化による綿の化学構造変化

落し、穴あきが生じています。穴あき周辺部分は綿がボロボロになっており、ハリソン試験でアルデヒド基の存在が判明しました。一方、ターンブルー・ブルー試験では周辺部分では青くならず、カルボキシル基の存在は見られませんでした。しかし脱落していった部分では、分子鎖の解裂が起こり、カルボキシル基が生じていたと考えられます。これは後に述べる事例で確認されました。

この穴あきを生じさせた原因としては、洗濯後、日光の下に干したとき、当該部分に存在した金属が触媒となり、綿の酸化を促進して分子鎖の解裂が生じたものと考えられます。

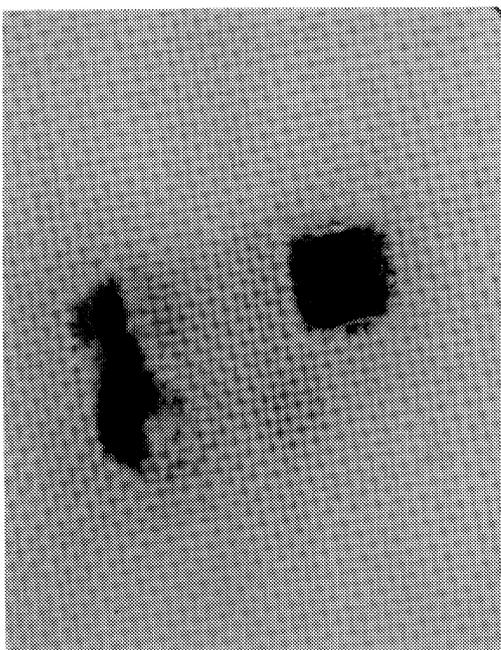


図2 金属プリント部分の穴あき

別の事例で、金属粉末をプリントしたベッドカバーで、何週間にもわたって窓際に放置されていたものにつき、その金属のプリント周辺部分のみが非常に弱くなっているのが見つかりました。この場合はハリソン試験、ターンブルー・ブルー試験ともに、同じベッドカバーの日光の当たらなかった部分と比較して、強く反応が見

られ、綿の劣化が進んでいることがわかりました。

#### 洗濯によるシーツの穴あき事例

病院で使用されているシーツを大量に集めて工場では洗濯していたのですが、シーツの長辺端部の中間によく穴あきが生じるという相談がありました。この穴あきが生じている部分と正常部分についてハリソン試験を行いますと、その穴あき周辺は正常部分と比較して黒くなり、アルデヒド基が生じていることがわかりました。さらにターンブルー・ブルー試験でもその周辺が青くなり、酸化が進んでカルボキシル基も生じていることが判明しました。この工場では漂白のために過酸化水素を用いていたのですが、この薬液による酸化作用だけでは考えられませんでした。その証拠に穴あき以外の部分は十分な強度を持っていました。過酸化水素による漂白作用は綿に穴あきが生じるほどではなく、やはり金属の関与が考えられました。しかしながら穴の周辺からは化学分析や蛍光X線による試験でも金属元素は発見されませんでした。

洗濯前によく注意して観察しますと、この病院では点滴の薬液がシーツにこぼれていることが多く、この薬液が過酸化水素の酸化を促進させるような触媒作用として働いたのではないかと考えられました。

洗濯により原因物質が洗い流されていることはよく見られることですが、最終的に酸性の薬剤がついたためなのか金属触媒によるのかを見極めることは困難です。

なお一般的に、カルボキシル基の存在が確かめられることは少なく、これは洗濯により劣化した綿が洗い流されてしまうためです。

#### おわりに

以上のように、精練漂白工程中や洗濯時に綿布に付着している金属が、綿の酸化作用を著しく促進させたり、日光による劣化を早めることがあります。この他に金属による染色異常も起こりますが、別の号に述べます。