

螢光漂白劑の研究 第1報

染着性の定量的測定法について¹

Studies on the Fluorescent Whitening Agents I Quantitative Determination of their Dyeing Characteristics

矢部章彦 (Akihiko Yabe)

Laboratory of Dyeing, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University

Résumé

Instead of their remarkable progress in practical use, the optical whitening agents have many uncultivated problems owing to their speciality that they have no apparent colour but reveal their effects only by the excitation of the ultra-violet rays contained in sun-beams.

On the way of our efforts, elucidating the dyeing properties of some fluorescent dyes, chiefly the substantive cotton dyes of stilben series, we have found some fundamental phenomena concerning the relationship between the intensity of fluorescence and the quantity of dyestuff dyed on the cotton fiber.

Our chief results may be summerized as follows.

1) Fluorescence of the optical whitening agent on fibers as well as in solution, decreases its intensity as the concentration increases over a certain limit: so-called concentration quenching.

2) Quantitative relationship between the quantity of dyestuff on fiber and the intensity of fluorescence has been determined.

3) The difficulty of determining the apparent brightness of the dyed fibers was discussed.

4) Sensitizing effects of fluorescence by some neutral salts and soaps, are observed and this preliminary report is presented.

青味付に代る新繊維処理剤として、螢光漂白剤が紹介され、我が国でも盛んに使用されるに至っているが、その詳細な染色性や、より基本的な一般性質については殆んど報告されていない。すなわち、螢光漂白剤は1種の染料であるが、それ自身は原則的には無色で、太陽光線中の紫外線による励起状態のエネルギーを紫乃至青の螢光として発光し、之が繊維固有の黄色—紫乃至青波長域に吸収をもつ—を補償して明度高き白を与えると云う特異な性質を利用する爲、その実験的取扱には幾多の困難に直面したのであつた。依つて、筆者等が螢光漂白剤の染色学的研究²を行うに當つて解決を余儀なくさせられた、繊維へ

¹ Contribution from Department of Clothing, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, No. 1 被服学科報告 第1報

² 矢部章彦・林雅子 日本家政学会第三年会講演 8月5日 (1591)

の染料の染着量と蛍光の強さとの関係、白さの判定に関する問題、過度の染色による布の青色蛍光（所謂 over bluing）乃至は黄色化の問題、石鹼或は助剤による蛍光の増感作用、等につき報告し若干の考察を行う。

実験並びに考察

(1) 試料 実験に供した蛍光漂白剤は、直接木綿染料の1種である 4-4'-Bis (2-x, 4-amino, 1, 3, 5, triazolyl 6)-diaminostilbene disulfonic acid 2-2' の合成純品であり、最も優秀な木綿用蛍光漂白剤と言われている。その詳細な染色特性については別に発表¹⁾したが、測定法についての記載を全く省略したので本報で詳述する。

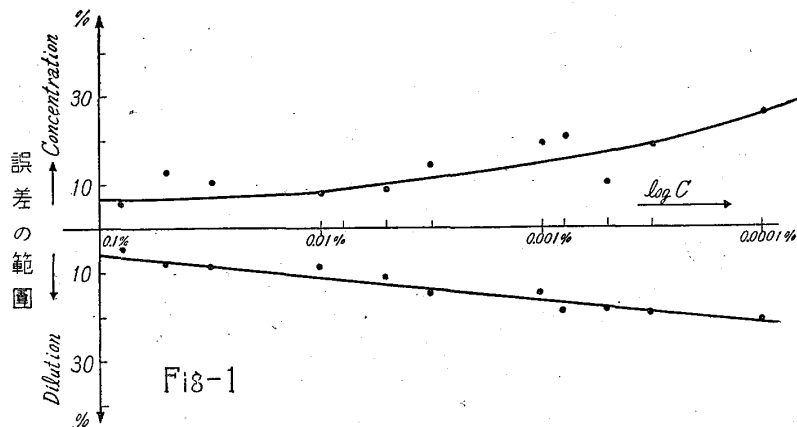
(2) 染着量—蛍光強度曲線

従來の諸報告はすべて^{2) 3) 4)}、相対的な蛍光度のみを拠り処としている爲、染着効率を始めとする染着性の定量的取扱が全く無視されている。依つて筆者は次の様な方法で、染着量—蛍光強度曲線を決定した。

蛍光強度測定法 光源には 2 KW Acme 式高圧水銀燈（主波長 3652 Å 可視光は濾光障で除いてある）を用い、Purflisch 光度計及び Duboscq 比色計を使用して、蛍光漂白処理（以下染色と略称す）を行つた綿布の蛍光強度を決定した。但し後者に於ては一定角度に固定した反射板に蛍光布を設置し、液柱部分を 0.05% Crystal Violet 溶液で充し、標準蛍光布の一定液層厚に対する視野の明るさと同じ明るさを示す液層厚によつて比蛍光度を定めた。測定中紫外線光源による標準蛍光布の褪色を防止し、褪色の影響を考慮する爲、3種類の標準布を準備使用した。すなわち正標準布となる A 標準布と、副標準布となる B 標準布、更に常時の測定の標準として用いられる C 標準布がそれで、常用される C 標準布は露光時間約 30 分毎に B 標準布により検定使用した。光源よりの照射及光学装置内の不均齊による影響を防止するため、標準布及び測定染布を左右交換して測定を行つた。

残浴比色による染着濃度の決定 0.1% より 0.0001% に亘り 13 段階の蛍光白漂白剤水溶液を調製し、濃度を決定すべき一定量の染色残浴を、目盛付の、標準溶液と同じ試験管にとつて、高圧水銀燈下で直接に明るさ、色調等を比較して、未知溶液より稍々稀薄な標準溶液と完全な一致が得られる迄蒸留水を添加する。添加した水の量から未知溶液の濃度を算定し、繊維に対する蛍光漂白剤の染着量を決定することが出来る。

本比色法の誤差の限界を確認する爲、各濃度に於ける同一濃度の 2 本の試験管の一方を



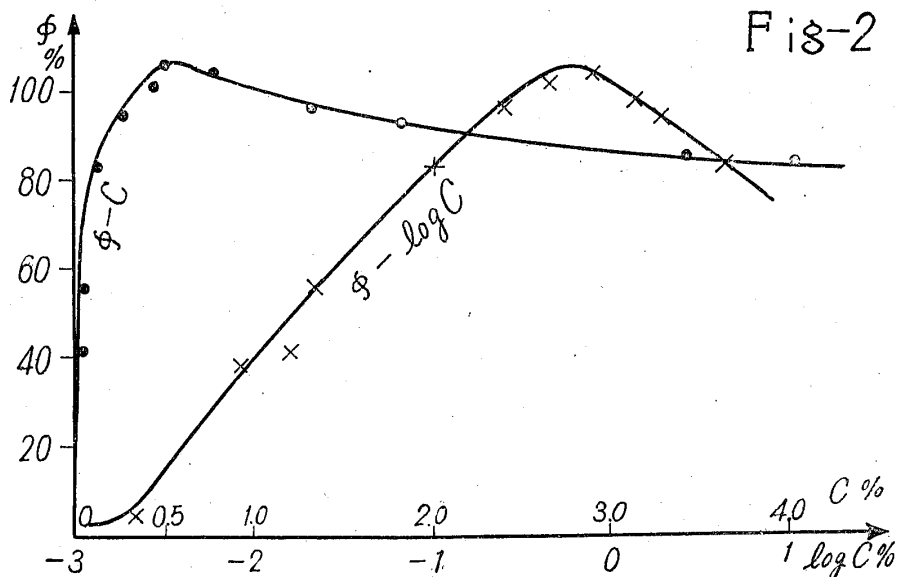
第1図 Nessler 管による蛍光比色の誤差限界

稀釈又は濃化し、明瞭に両者を識別出来る点を限界点としてその濃度に対する百分率で表示した。(第1図)

染布の調製 厚手の晒金巾——晒金巾 2003 番, 30 番単糸平織——を酵素糊拔剤を用いて沃度反応がなくなる迄糊抜きし十分に精練して試料とする。糊及び石鹼分の残留が蛍光強度に微妙な影響を与えることが明かになつて来たので、試料布の調製には特別の配慮を加えた。

糊抜……酵素糊拔剤 0.5 g/l 浴比 1:20 50°C 2時間
精練……NaOH 1% 溶液 浴比 1:20 煮沸 1時間

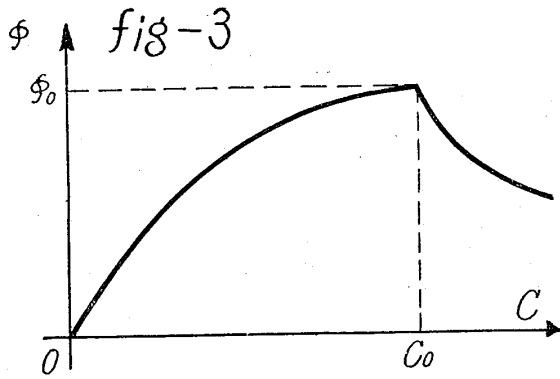
中性塩類の添加、温度の上昇等がすべて、染料溶液及被染物の蛍光に鋭敏に響いてくるので、次の染色条件により各種染着量の染布を調製した。染料(対繊維重量) 0.01~10.0%, 浴比 1:20, 染色温度 3°C, 染色時間 30分。第2図は染着量と蛍光強度との関係を示す。



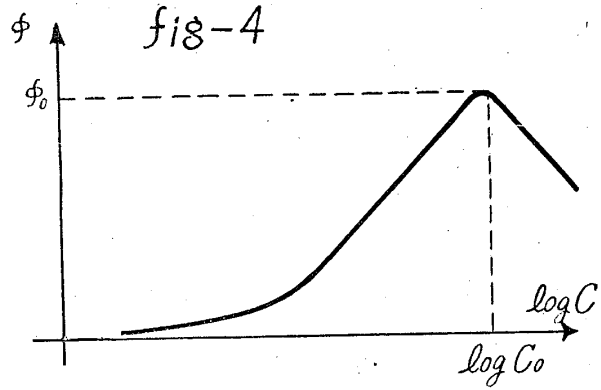
第2図 蛍光強度 ϕ -染着濃度(C及log C)曲線

考察 一般に有機蛍光体溶液がその濃度を増加する場合、或限度を超えると却つて蛍光が弱くなる現象は所謂濃度消光 (Concentration Quenching) として既に認められているが、蛍光物質が、繊維に染着した場合の濃度消光についても、溶液の場合と同様な函数関係⁴⁾が成立する。即ち先づ、染着量(対繊維) 0.3% 附近に於て最大蛍光を示し、溶液の蛍光強度 ϕ , 濃度 C , としたとき、稀薄溶液では $\phi = k'C$ なる直線的関係が、最大蛍光を与える濃度 C_0 迄の比較的濃度の高い場合は蛍光強度は濃度の指数函数で増大し、 C_0 より更に高い濃度では蛍光は減じて $\log \phi_0 / \phi = k''C$ $\phi_0: C_0$ の蛍光強度 なる関係が、溶液濃度を染着濃度に置換えても成立つことが明かになつた。(第3図・第4図)

蛍光強度測定精度に比し、染着量決定法の精度が著しく低いこと、殊に稀釈度大なる程多くの誤差を伴う事実は、第2図の各点が、染着濃度大なる部分では比較的よい結果を与えているのに対し、染着濃度小なる部分で可成りまちまちの値を示している事の説明になるであろう。此の事実は、又染着濃度を対数表示でとつた場合に比し、普通表示にした場合の方が、構成各点が同一曲線上に無理なく配列し得ていることにも明瞭な示唆を与える。Nebler 管による比色法の精度と同時に考慮すべき事は、染着率との相関であつて、染



第3図 ϕ - C 曲線



第4図 ϕ - $\log C$ 曲線

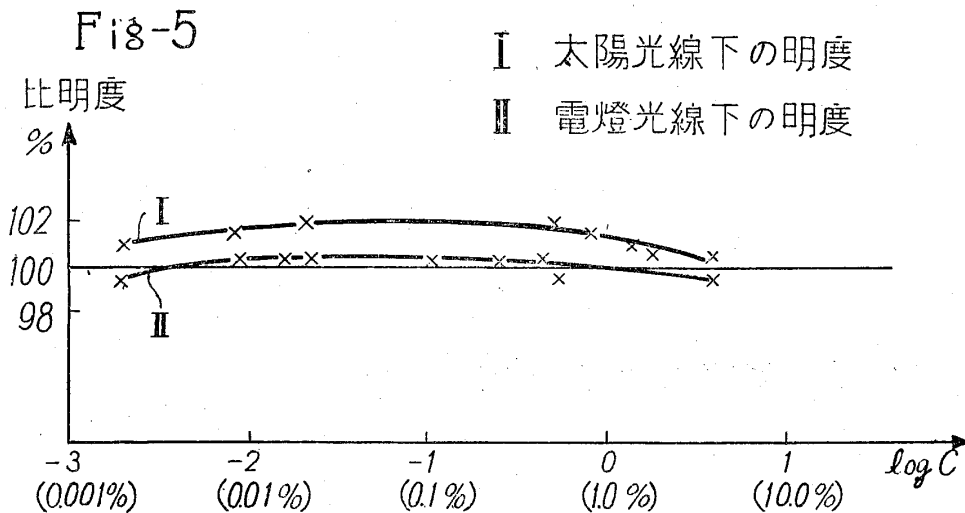
着率の高い部分の残浴誤差が大となることの影響と、染着率の低い部分の誤差の影響との大小は、一層詳細な検討を要する。

本実験によつて蛍光漂白剤の繊維への染着量と蛍光との関係が具体的に把握された。

(3) 適度な蛍光漂白の程度

蛍光漂白剤の実際効果の判定に当つて、最も困難に感ずることは、一定量の紫外線を含む再現性ある光源の使用が簡単に望めないことと、明るさに対する蛍光の寄与が、エネルギー的には極めて微弱であつて、蛍光強度のみによらずに、白色光との複合効果として測定した場合微小な差異を正しく表示出来る測定機が簡単には造れないことであろう。かかる場合、有色量の極く僅かの差を鋭敏に判別するには肉眼が最もたしかである。蛍光染布の白さを定量的に取扱う場合の困難さは正にここにある。

実際夏季の午前の散光を反射鏡で、光度計の反射板に導入し、各種染着量の蛍光染布と、未処理原布の明るさを比較した結果が第5図である。すなわち未処理原布の明度を100と



第5図 太陽光線下及電燈光線下に於ける蛍光漂白布の白さ

した場合の比明度は太陽光線下で最高102であり、紫外線の含有量極めて僅かな普通電燈光線下（マツダ 100 W 昼光燈）では、僅か 0.3% の明度増加しか見られなかつた。併も尙、肉眼的には此の増白効果が可成りよく判別出来る。原布の黄色が少ない場合及染色濃度の高い場合には、往々にして布が明かな青色の蛍光を放つことがある。此の over blueing の現象も肉眼による判別が最も確實である。

云うまでもないが、電燈光線下で効果をあける目的の場合と、太陽光線下での場合とは、夫々染着条件に考慮を加える必要がある。

(4) 蛍光と染料固有の色との関係

4-4' Diaminostilbene disulfonic acid 2-2' を母体とする直接木綿用蛍光漂白剤は、母体の発色機能と関聯して黄色の固有色を有するものが多い。

染着量—蛍光度曲線を作製するに用いた試料染布は、蛍光度最大の染着量を過ぎると、黄色の着色が認められるので、全濃度系列に亘つて自記分光々度計によつて、分光反射率曲線を求め、固有色の影響をしらべた。(第6図)

之によれば染料の固有色による吸収は、染料の発する青色蛍光によつて打消されて気付かれずにいるが、染着濃度の増加と共に次第に深くなつてくることが認められる。而して蛍光漂白布が黄色を呈するのは、蛍光のエネルギーと吸収のエネルギーとの平衡が破れた時に始まる。乃ち濃度消光によつて蛍光度が低下して固有の黄色を打消すに足りなくなつた時が此の限界である。此の関係をもう少し定量的に取扱ふことは、分光反射率曲線を足がかりとすれば左程困難ではないと思われるが、本報では触れない。

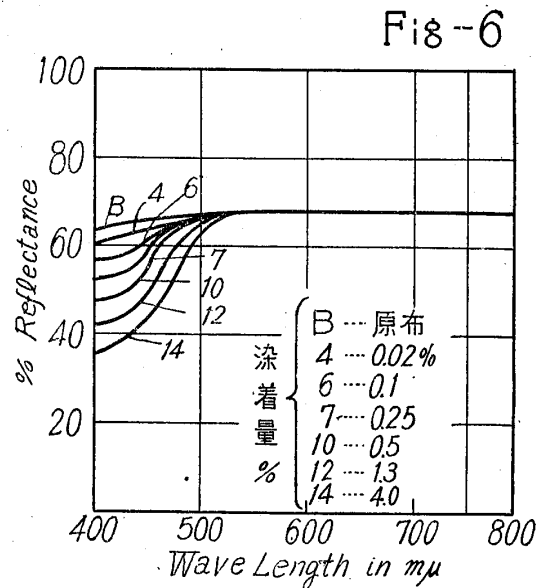
(5) 石鹼或いは無機中性塩類による増感作用

先づ(2)項の残浴比色に於て芒硝添加による蛍光度の増大を認めたが、引続き蛍光漂白布の洗濯堅牢度試験に於ける異常な蛍光増加、糊抜き不均一に基く蛍光斑の発生等の注目すべき事実に直面し、石鹼・無機中性塩類・澱粉糊等に蛍光増感作用を認めるに到つた。第7図は(2)項に於て、芒硝 20%、常溫—(60 min)→90°C—(30 min)→、浴比 1:100、で行つた蛍光強度—染着量曲線と、助剤を用いない同種曲線との比較であるが、蛍光強度は共通標準布で比較されているので、20%芒硝添加による増感効果が明瞭に見られる。但し染着量の絶対値については添加塩類による増感作用が定量的に把握されていないので、尙検討を要する。

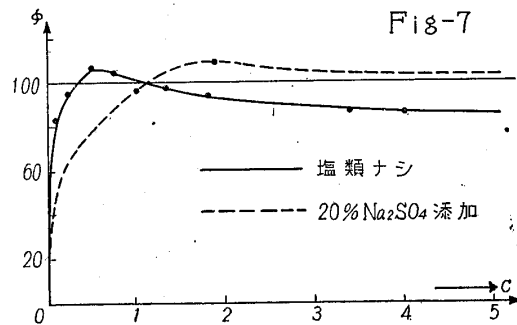
本項は蛍光漂白剤の有効な使用法とも関聯して極めて興味深い問題を含むが、研究尙不充分であるので、本報に於ては実験的事実の予報に止めておく。

結 論

- i) 蛍光漂白剤の染着量と蛍光強度との関係曲線を求め、之につき考察を行つた。
- ii) 蛍光漂白処理による白さの効果判定には、適当な測定装置を得ることが相当困難である。



第6図 蛍光漂白布の分光反射率曲線



第7図 芒硝添加による増感効果

iii) 螢光漂白剤で処理した木綿布の分光反射率曲線を得て、染料自体の色と、螢光との関係を定性的に考察した。

iv) 石鹼や無機塩類による螢光の増感作用を認め、実験結果の一、二を紹介した。

本研究に関し、東京工業試験所小寺嘉秀氏の懇篤なる助言と協力を得、また実験に当つては当研究室の林雅子氏に負うところ多大であつた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 矢部章彦・林雅子 家政学雑誌 3 (1951) 印刷中
- 2) 吉武春男・永井邦親 京都工專論文集 7: 39 (1949)
- 3) Landolt, A. Amer. Dyest. Repr. 33 353 (1949)
- 4) Casper, E. G. J. S. D. C. 66: 177 (1950)
- 5) 藤森栄二 有機合成化協誌 9: 87 (1951)
- 6) De Ment, J. Fluorochemistry Chem. Publish. Co. N. Y. (1945)
- 7) 牧島象二 物理化学-IV 近代化学全書 共立社 (1949)