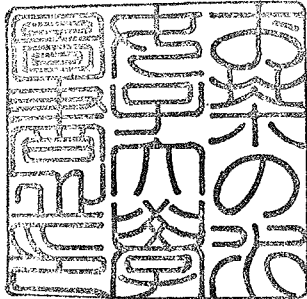


377.5  
015  
054

二  
80

# スチルベン骨格を有する蛍光増白剤の光退色に関する研究

—反応場の違いによる光化学反応変化の一例として—



生野晴美

# 目 次

第1章 序 論	
第1節 本研究の目的	1
第2節 本研究の構成	6
第2章 スチルベン系蛍光増白剤の増白特性と耐光堅ろう性	
第1節 緒 論	10
第2節 蛍光増白度の評価方法	13
2. 1 はじめに	13
2. 2 実 験	14
2.2.1 試料	14
2.2.1.1 試料布	14
2.2.1.2 下地	14
2.2.2 蛍光増白度の評価	14
2.2.2.1 視感白度	15
2.2.2.2 L*a*b*表色値	15
2.2.2.3 蛍光強度	16
2. 3 結果および考察	16
2.3.1 蛍光強度	16
2.3.1.1 FBA1による増白布	16
2.3.1.2 市販増白布	17
2.3.2 明度指数	17
2.3.2.1 FBA1による増白布	17
2.3.2.2 市販増白布	18
2.3.3 クロマティクネス指数	18
2.3.3.1 FBA1による増白布	18
2.3.3.2 市販増白布	19
2. 4 まとめ	19
第3節 スチルベン系蛍光増白剤の増白特性	27
3. 1 はじめに	27
3. 2 実 験	27
3.2.1 試料	27
3.2.2 染色および染着量の定量	28
3.2.3 蛍光増白度の測定	28

3. 3	結果および考察	28
3. 3. 1	視感白度	28
3. 3. 2	測色値	29
3. 3. 3	蛍光特性	29
3. 3. 3. 1	蛍光強度	29
3. 3. 3. 2	蛍光スペクトル	30
3. 4	まとめ	32
第4節	市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け	38
4. 1	はじめに	38
4. 2	実験	38
4. 2. 1	試料	38
4. 2. 2	増白度の測定	38
4. 2. 3	青み付けの判定	39
4. 2. 3. 1	視感判定	39
4. 2. 3. 2	測色	39
4. 3	結果および考察	39
4. 3. 1	青み付け	39
4. 3. 2	蛍光増白度	40
4. 3. 2. 1	視感白度	40
4. 3. 2. 2	キセノン光源によるL*a*b*表色値	41
4. 3. 2. 3	蛍光特性	42
4. 4	まとめ	43
第5節	市販蛍光増白布の耐光堅ろう性	49
5. 1	はじめに	49
5. 2	実験	49
5. 2. 1	試料布	49
5. 2. 2	光照射	49
5. 2. 3	白度の測定	50
5. 3	結果および考察	50
5. 4	まとめ	51
第6節	結論	55
第3章	溶液系における蛍光増白剤の光退色	
第1節	緒論	58

第2節	トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤の水溶液中の光退色	60
2. 1	はじめに	60
2. 2	実験	61
2. 2. 1	試料および溶液調製	61
2. 2. 2	光照射	61
2. 2. 3	光退色反応の追跡と生成物の分離	62
2. 2. 3. 1	分光分析	62
2. 2. 3. 2	薄層クロマトグラフィー	62
2. 3	結果および考察	63
2. 3. 1	FBA1の溶解特性	63
2. 3. 1. 1	吸収スペクトルの濃度・温度・pH依存性	63
2. 3. 1. 2	溶解状態と吸収スペクトル	65
2. 3. 2	光退色反応	66
2. 3. 2. 1	吸収スペクトル変化	66
2. 3. 2. 2	光退色生成物	68
2. 3. 3	光退色速度	69
2. 3. 3. 1	蛍光増白剤残存率と光退色曲線	69
2. 3. 3. 2	速度論による考察	70
2. 3. 3. 3	凝集状態における光退色	72
2. 4	まとめ	73
第3節	ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤の水溶液中の光退色	83
3. 1	はじめに	83
3. 2	実験	83
3. 2. 1	試料および溶液調製	83
3. 2. 2	光照射	83
3. 2. 3	光退色反応の追跡と生成物の分離	84
3. 3	結果および考察	84
3. 3. 1	光退色反応	84
3. 3. 1. 1	吸収スペクトル変化	84
3. 3. 1. 2	光退色生成物	84
3. 3. 2	光退色速度	86
3. 3. 2. 1	蛍光増白剤残存率と光退色曲線	86
3. 3. 2. 2	速度論による考察	87
3. 3. 3	蛍光強度の濃度依存性	89
3. 4	まとめ	90
第4節	結論	98

第4章 高分子膜系における蛍光増白剤の光退色	
第1節 緒論	100
第2節 トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤のセロハン中の光退色	102
2.1 はじめに	102
2.2 実験	103
2.2.1 試料および試料調製	103
2.2.2 光照射および光退色反応の追跡	104
2.3 結果および考察	104
2.3.1 光退色反応	104
2.3.2 光退色曲線	106
2.3.3 速度論による考察	107
2.4 まとめ	110
第3節 ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤のセロハン中の光退色	117
3.1 はじめに	117
3.2 実験	118
3.2.1 試料および試料調製	118
3.2.2 光照射および光退色反応の追跡	118
3.3 結果および考察	118
3.3.1 光退色反応	118
3.3.2 光退色曲線	119
3.3.3 速度論による考察	120
3.4 まとめ	122
第4節 結論	127
第5章 繊維基質系における蛍光増白剤の光退色	
第1節 緒論	130
第2節 スチルベン系蛍光増白剤による綿増白布の光による白度変化	132
2.1 はじめに	132
2.2 実験	133
2.2.1 試料	133
2.2.2 光照射	133
2.2.3 白度の測定	133
2.3 結果および考察	133
2.3.1 蛍光特性	133
2.3.2 視感白度	136

2.3.3 a*b*表色値	136
2.3.4 白色度指数	137
2.4 まとめ	137
第3節 スチルベン系蛍光増白剤の綿繊維中における光退色	143
3.1 はじめに	143
3.2 実験	143
3.2.1 試料布の調製、光照射、および白度の測定	143
3.2.2 蛍光増白剤および光退色生成物の確認と定量	144
3.3 結果および考察	145
3.3.1 蛍光増白剤および光退色生成物の経時変化	145
3.3.2 蛍光増白剤残存量と白度との関係	146
3.4 まとめ	147
第4節 蛍光増白布の光による白度変化に対する環境の影響	152
4.1 はじめに	152
4.2 実験	152
4.2.1 試料および試料調製	152
4.2.2 増白布の光照射	153
4.2.3 白度の測定	153
4.3 結果および考察	153
4.3.1 環境調整下の光照射による白度変化	153
4.3.2 酸素濃度の影響	154
4.3.3 水分量の影響	154
4.3.4 高分子基質の影響	155
4.4 まとめ	156
第5節 結論	162
第6章 総括	165
1 本論文の成果	165
2 今後の課題と展開	170
引用文献	173

# 第1章 序 論

## 第1節 本研究の目的

蛍光増白剤の発展の歴史は、1921年に A. V. Lagorioがその原理を発表したことに始まる [1]。1929年にはドイツの P. Krausが、西洋とちの木の子皮から抽出した、青色の蛍光を発するエスクリン (6,7-ジハイドロキシクマリンの配糖体) で亜麻布を処理し、それまでの漂白や青み付けでは得られなかった輝かしい白さが得られることを見出した [2]。これを契機に工業的な利用を目的とした開発が進められ、1935年にイギリスで、現在利用されている蛍光増白剤の主流を占める、スチルベン系蛍光増白剤の母体である 4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウムが発表された。1940年にドイツで始めて実用性のある製品が市販され、その後、スチルベン誘導体を始めとする各種の化合物が合成されて欧米でめざましく発展した。わが国には1948年頃から輸入され、翌年には国産化が始まり、白物製品をより白くする染料として著しく普及した。今日では繊維製品を白く仕上げるには不可欠の染料となり、洗剤、紙、プラスチックなどにも使用され、蛍光増白剤未処理のものが黄ばんで見えるほどに日常生活に浸透している。我々の白さに対する感覚は蛍光増白剤の出現によって一変したといっても過言ではない。

わが国では現在、年間およそ1万トンの蛍光増白剤が生産されており、およそ半分が繊維用、4分の1が洗剤配合用、4分の1が紙・プラスチック用などに使用されている [3]。わが国で利用されている主な蛍光増白剤は化学構造からTable 1.1 の6種類に大別され、染色性、蛍光特性、堅ろう性、用途にそれぞれ特徴がある [4b~6]。直接染料型のトリアジニルスチルベン系とジスチリルビフェニル系はこのうち80%以上を占めており、スチルベン骨格を有するこれらの蛍光増白剤は最も重要な蛍光増白剤として、綿を代表とするセルロース繊維の増白や洗剤配合などに汎用されている。

このタイプの蛍光増白剤は繊維への染着性、蛍光特性などが優れている反面、洗濯や光に対する堅ろう性が低いという欠点があり、蛍光増白処理した繊維製

品では、長期にわたる使用の間に、蛍光増白剤が洗濯により脱落し、あるいは光により退色し、蛍光増白効果を失ってその白さが著しく低下することが報告されている [7]。このような使用にともなう白度低下を補う目的で、現在、綿などの一般衣料用の弱アルカリ性合成洗剤の多くに、トリアジニルスチルベン系あるいはジスチリルビフェニル系の蛍光増白剤が配合されており [8、9]、家庭洗濯に供される白物製品の大半を占める綿製品の白度保持に効果をあげている。しかしながら、耐洗濯性や耐光性の低さは蛍光増白剤の構造に由来する特性であることから、これらの蛍光増白剤を配合した洗剤を使用しても白度低下を完全に回復することはかなわず、初期の白さを維持することは困難であり、徐々に生ずる白度低下は避けられない。

このように、スチルベン骨格を有する蛍光増白剤は最も生産量が多く汎用されているにも拘らず、その染色堅ろう性には問題があることが知られている。蛍光増白布にみられる白度低下、すなわち蛍光増白効果低下の原因には、洗濯による蛍光増白剤の脱落、洗濯後の乾燥時あるいは使用時の光による蛍光増白剤の退色などが挙げられるが、多くの家庭で長時間の外干しが行われている日本においては、とりわけ蛍光増白剤の光退色の影響が大きいとされている [7]。スチルベン骨格を有する蛍光増白剤の光退色反応は、主として溶液系を対象に研究が行われてきたが、白度低下の原因については、スチルベン骨格のトランス-シス光異性化によるという説と、光酸化あるいは光還元によるスチルベン骨格の開裂分解によるという説が出されており、明確な結論は得られていない。身の周りには多くの白物製品が蛍光増白されている現状を反映して、我々の白さに対する要求も高くなっているものと思われ、使用にともなう白度低下の原因解明と改善が望まれている。

本研究では、スチルベン骨格を有する蛍光増白剤で処理したセルロース繊維布について、光照射による白度低下の原因を究明することを目的とし、これら蛍光増白剤の光化学反応が溶液、高分子膜、繊維基質という反応場の違いによりどのように影響されるかに着目して研究を進めた。すなわち、蛍光増白布の光による白度変化および黄変現象を定量的に把握するとともに、蛍光増白剤の水溶液・高分子膜・繊維中における光退色挙動を系統的にしらべ、白度低下の原因である蛍光増白剤の光退色機構を明らかにして、蛍光増白剤を取り囲む反



応場の物理的あるいは化学的環境の違いによってその光化学反応がどのように変わるかを検討する。また、実用的な視点から、光退色速度に対する増白剤濃度の影響、染色時の塩添加の効果、環境中の水分および酸素の影響についても検討する。

染色の問題において、退色や変色は染色物の価値を決定する重要な因子であり、なかでも染色物の耐光堅ろう性は実用上の関心からも重要な課題である。その実用的な試験方法は日本工業規格に規定されており、光照射により染色布に生じた色差を標準試料に生じた色差と比較して視感により評価する。しかし、耐光堅ろう性の本質を解明するには、染料の色の変化という現象を、より客観的かつ数量的な染料の量的変化として読み替えることが不可欠であり、染色物の退色の速度を、染料の光化学反応速度に着目して追跡することから、論理的かつ筋道の明確なアプローチが可能となる。飛田 [10] の提案にもあるように、染料光退色の研究は次のような段階を踏んで進める必要がある。

- (1) 光化学的なアプローチ : 染料の光化学反応について、反応機構、反応速度、反応生成物の同定などを検討する
- (2) 色差によるアプローチ : 染料と生成物の吸収・反射スペクトルと色差発生の関連を検討する
- (3) 官能検査によるアプローチ : 先の二つの結果を実用面から検証し、実際上の具体的な課題を検討する

すなわち、染料の光退色の問題を解決するには、染料という物質の変化についての基礎的研究の成果を、ふたたび退色・変色という染料の機能量の変化にフィードバックさせることが必要であり、それによって総合的な問題解決が可能になると考える。本研究は、スチルベン骨格を有する蛍光増白剤をケーススタディとして、その溶液、高分子膜、繊維中の光退色挙動を、蛍光増白剤の物質量と機能量の両面から総合的に捉えようとするものである。

染料の光退色については実用的な立場から多くの研究が行われてきたが、その大半は解析の容易な溶液を対象としており、高分子膜や繊維中の光退色に関する研究は必ずしも多くない [11a]。スチルベン骨格を有する蛍光増白剤の場合も、そのほとんどは溶液中の光退色を調べており、膜や繊維中の光退色についての報告は数少ない。また、これまでの光退色研究は異性化や二量化、開

環や閉環、酸化や還元といった光化学反応過程の解明に焦点があてられており、光退色速度に着目した研究は極めて少ない。たとえば、オキサゾール系蛍光増白剤の有機溶媒および高分子膜中の光退色が速度論により議論されているが [12]、繊維中の光退色挙動さらには増白布の光照射による白度変化との関係は調べられていない。しかしながら、光退色現象は、高分子基質と相互作用があり、しかも水分や空気の影響を受ける状態での染料の光化学反応であるから、これらの要因すべてを含む包括的な研究が必要である。本研究は、溶液、高分子膜、繊維中における蛍光増白剤の光退色をはじめ系統的に明らかにするものであり、速度論による解析を行ったところに特徴がある。

本研究においては試料として、スチルベン骨格を有する蛍光増白剤、トリアジニルスチルベン系とジスチリルビフェニル系からTable 1.2 に示す代表的なもの1種ずつを選定した。

トリアジニルスチルベン系の4,4'-ビス(4-アニリノ-6-モノエタノールアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)-スチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウムは、この部属のなかで生産量は最大ではないが、繊維増白用および洗剤配合用として用途の広いものである。トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤には、トリアジン環に接続する置換基の異なるものが数種あり、置換基の違いに由来する染着特性に応じて、それぞれの主な用途が異なり、繊維増白あるいは洗剤配合用に使い分けられている。蛍光増白布の蛍光特性や耐光性は前述のように、製品が新しいあいだは生産・加工工程で使用された蛍光増白剤の特性に、また、日常の繰り返し使用を経た場合には、洗剤配合の蛍光増白剤の特性に支配されることから、本研究では、繊維増白と洗剤配合の両方に使用されているものを選定した。

ジスチリルビフェニル系の4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニル-ジナトリウムは洗剤配合用として最も多く使用されているものであるが、その光退色に関する研究は極めて少なく、本研究において光退色挙動が明らかにされることが期待されている。

本論文では、トリアジニルスチルベン系およびジスチリルビフェニル系の蛍光増白剤をスチルベン系蛍光増白剤と総称し、試料として用いるTable 1.2 の蛍光増白剤をそれぞれFBA1、FBA2と略記する。

Table 1.1 Fluorescent brighteners used for clothes.

Type	Chemical structure
Triazinyl-stilbene	
Distyryl-biphenyl	
Pyrazoline	
Coumarin	
Naphthalimide	
Oxazol	

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R, and X represent substituents.

Table 1.2 Stilbene type fluorescent brighteners used in this study.

Type (C.I. No.)	Chemical structure
FBA1 (C.I. FB 85)	
FBA2 (C.I. FB 351)	

## 第2節 本研究の構成

本論文は全6章から構成されている。

第1章は、序論であり、本研究にいたる背景と本研究の目的について述べる。

第2章では、スチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を明らかにすることを目的に、まず蛍光増白布の白さの評価法を検討・確立したのち、代表的なスチルベン系蛍光増白剤の増白特性を調べ、市販蛍光増白布の増白特性および耐光堅ろう性を検討する。すなわち、蛍光増白布の増白特性の評価に先立ち、白さの尺度とする蛍光強度あるいは測色値の測定条件を統一する必要性を認めため、これらの測定値に対する下地と布の重ねの影響をしらべ、視感判定および機器計測による蛍光増白度の評価・測定方法を決定した。その成果をもとに、2種のスチルベン系蛍光増白剤について、綿布に対する増白効果を調べ、蛍光強度あるいは測色値と視感白度との関係を明らかにし、両増白剤の蛍光増白効果を比較してその特徴を明示した。さらに、市販蛍光増白綿布の増白特性（蛍光増白度、青み付け）の実態を調査するとともに、主としてポリエステル増白布との比較から、その耐光堅ろう性の特徴を把握した。

第3章では、第2章で増白特性を把握した2種のスチルベン系蛍光増白剤について、水溶液中の光退色挙動を調べる。基質高分子の影響を受けない単純な溶液系を対象とすることにより、光化学反応に関する基礎的情報を得た。分光分析、クロマトグラフィーにより光化学反応を明らかにし、光退色速度に対する蛍光増白剤濃度、蛍光増白剤の溶解・凝集状態の影響を調べ、2種の蛍光増白剤の光化学反応の特徴を明らかにした。

第4章では、2種のスチルベン系蛍光増白剤の高分子膜中の光退色挙動を検討する。蛍光増白剤が基質高分子と相互作用をもち、しかも、分光分析による増白剤の直接測定が可能な系として、再生セルロース膜であるセロハンを選定した。セロハン染色膜の光退色に対する蛍光増白剤濃度の影響、染色時の電解質添加の効果を調べ、さらに、蛍光増白剤を含めた染料の光退色に大きな影響を及ぼすことが知られている環境湿度の影響について、定量的な実験を行い、速度論による考察を試みた。

第5章では、蛍光増白布の実用系における光退色挙動を明らかにすることを目的に、光による白度変化現象を定量的に追跡するとともに、蛍光増白剤の経時変化を調べ、蛍光増白剤の量的変化と機能量としての白さの変化との関係を明らかにする。光退色にきわめて大きな影響を与える環境要因については、新たな装置を導入して高精度の実験を実現させ、光による白度低下に対する湿度と酸素の影響を詳細に検討し、蛍光増白剤の光退色反応との対応を明らかにした。

第6章では、本研究の総括として、本研究で得られた成果をまとめ、課題として残された問題点と今後の展開の可能性について述べる。

本論文中、研究報文として学会誌に発表したもの、ならびに本論文との対比は次のとおりである。

1. 4,4-ビススチルベン系蛍光増白染料の水溶液中における光退色  
生野晴美、本多素子、駒城素子、矢部章彦、日本化学会誌、1985、1603  
[第3章]
2. トリアジニルスチルベン系蛍光増白染料の水溶液中における吸収スペクトルと光退色挙動  
生野晴美、駒城素子、三森美恵子、矢部章彦、日本化学会誌、1987、101  
[第3章]
3. スチルベン系蛍光増白染料の増白効果と蛍光スペクトルの濃度依存性  
生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、41、1079(1990)  
[第2章]
4. 蛍光増白布の蛍光強度とL\*a\*b\*表色値に対する布の重ねと下地の影響  
生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、43、935(1992)  
[第2章]
5. スチルベン系蛍光増白剤による綿増白布の光照射による白度変化  
生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、44、753(1993)  
[第5章]
6. 市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け  
生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、44、1051(1993)  
[第2章]
7. ビススチリルビフェニル系蛍光増白染料のセロハン中の光退色に対する湿度の影響  
生野晴美、駒城素子、中島利誠、繊維学会誌、50、87(1994) [第4章]
8. Photofading behavior of triazinylaminostilbene type fluorescent brightener in cellophane  
Ikuno, H., Okuni, T., Komaki, M., and Nakajima T., Text. Res. J., 66, (1996), (in press) [第4章]

本論文に関連して、大学紀要に発表した研究報文および口頭発表したもの、ならびに本論文との対比は次のとおりである。

## 1. 研究報文

### 1. 光退色測定用光源の安定性

生野晴美、小林泰子、矢部章彦、東京学芸大学紀要、6部門、38、81  
(1986) [第3章]

### 2. 蛍光増白布の白度変化に対する照射光源の影響

生野晴美、東京学芸大学紀要、6部門、44、115(1992) [第5章]

### 3. 蛍光増白布の明度指数に対する布の開口率の影響

生野晴美、駒城素子、中島利誠、東京学芸大学紀要、6部門、47、(1995)  
(印刷中) [第2章]

## 2. 口頭発表

### 1. 蛍光増白布の光照射による白度変化

生野晴美、日本繊維消費科学会昭和60年度年次大会研究発表要旨、71  
(1985) [第2章]

### 2. 蛍光増白布の光退色挙動

生野晴美、日本繊維消費科学会昭和60年度年次大会研究発表要旨、88  
(1987) [第5章]

### 3. スチルベン系蛍光増白染料の光退色に対する酸素と湿度の影響

生野晴美、駒城素子、中島利誠、第33回染色化学討論会講演要旨集、13  
(1991) [第5章]

## 第2章 スチルベン系蛍光増白剤の増白特性と耐光堅ろう性

### 第1節 緒 論

物体の色は見る条件によって見えかたが変わることがある。照明や観察の方法、条件が色の見えかたに影響するためであり、物体の色を視感で比較判定する方法が日本工業規格（以下、JIS規格と略す）に定められている [13]。具体的には、照明方法（光源の種類、照明方向、照度）、観察作業環境（作業面および周囲の色、作業面の大きさ、試料面と標準面の配置）、観察条件（観察方法・方向、観察者）が詳細に規定されている。一方、物体色を光学的に測定する方法は非蛍光色、蛍光色について照明・受光等の条件が規定され [14]、標準光源の性能が規格化され [15]、代表的な表色系であるXYZ表色系、L\*a\*b\*表色系などによる色の表示方法と色差の表示方法が規定されている [16]。

色彩科学の立場からは「白」は本来無彩色であるが、日常生活の中で出会う「白」はその白さの程度や色みが様々である。白さを一つの数値で評価しようとする試みはかなり以前から行われており、青み付けや蛍光増白の出現に対応して種々の白色度式が提案されてきた [17a、18]。また、白い製品では、しばしば白さの程度が製品の良否を判定する目安となるため、白さを計量的に評価する方法が製品ごとに約束されてきた [19]。白さの要求される製品が繊維製品、紙、ペイント、白色粉末など多岐にわたっており、しかも、白さを増加させる手段が漂白、青み付け、蛍光増白など種々あるためである。

布を白くする方法には、漂白、青み付け、蛍光増白がある。それらの概念図を Fig. 2.1に示す。漂白処理の施されていない布は、理想的な白と比較して反射率が低く、可視光の一部（400 nm付近の光）を吸収して青色系の反射光が不足するため、かなりの黄色みを帯びている。漂白された布は、酸化剤や還元剤の化学作用により着色物質が分解されて可視域全体にわたって反射率が高くなり、白さが増す。しかし、400 nm付近の青紫色の光を吸収する性質は変わらないため、かすかな黄色みが残る。青み付けでは、青～紫色の染料をごくうすく染め付けることによって可視域の黄色の光（500～700 nm）を吸収させ、白く



感じるようにする。この方法は蛍光増白剤が出現する以前から用いられているが、得られる白さは明度に欠け、やや暗く感じられる。蛍光増白では、紫外線を吸収して350~500 nm の青紫~青緑の蛍光を発する蛍光増白剤と呼ばれる染料で染色する。目に入射する反射光を補うことにより視覚的に白く映ずるようにする。蛍光増白剤が繊維、紙、プラスチックなどに広く使用されている今日では、蛍光増白によって得られる鮮やかな白が「白」と認識されている。

白色度の表示を統一するための組織的な研究は、日本では1968年から日本色彩学会の前進である色彩科学協会を中心に、また、国際的には1967年から国際照明委員会を中心に検討が進められた[20~24]。蛍光増白がごく普通になった今日では、蛍光を含む白さについて、知覚的な白さに対応する白色度の表示が求められた。統計解析法の進歩によって視感実験と白色度式の関係が詳細に検討され、さらに、蛍光物体色の測定法が確立されたことにより、1991年になってようやく光学測定に基づく白色度の算出・表示方法が制定された[25]。

一方、蛍光増白剤の増白効果については、特定励起光による蛍光強度を測定する、蛍光を含めた白さを標準白度スケールと比較して視感判定で評価するなどが行われている。蛍光強度による評価は蛍光増白剤の開発当初から行われており、また、視感判定用の標準白度スケールには、Ciba-Geigy社の Cibanoïd white scale [26]、JIS規格の蛍光増白度スケール [27] が用いられている。

多くの研究成果の蓄積により、物体色の測定法、そして「白」の評価法が定められたが、実際に蛍光増白布の白さや蛍光強度を光学的に計測すると、布の重ね合わせや下地により測定値が変わることに気付く。ところが、白色度の測定・算出法を定めた JIS規格には布の重ね枚数や下地に関する記述は見られず、また、蛍光増白剤の増白効果や耐光堅ろう度を調べる試験法にも明確な規定はない。蛍光増白布の白さの評価に際しては、まず布の重ね合わせや下地の影響を明らかにして測定条件を決定し、得られた白さについて議論することが必要である。

本章では、蛍光増白布の増白度の測定・評価法、スチルベン系蛍光増白剤の増白特性、市販蛍光増白布の増白特性と耐光堅ろう性を検討した。はじめに、蛍光強度と測色値に対する布の重ね合わせと下地の影響を調べ、視感判定および光学計測による蛍光増白度の評価方法を決定した。その成果をもとに、代表

的な2種のスチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を調べ、視感白度と測色値および蛍光特性との関係を明らかにした。さらに、市販蛍光増白布の特徴を把握するために、本研究で取り上げているセルロース繊維を中心に市販布を収集し、その増白特性（蛍光増白度、青み付け）の実態を調査し、耐光堅ろう性を明らかにした。

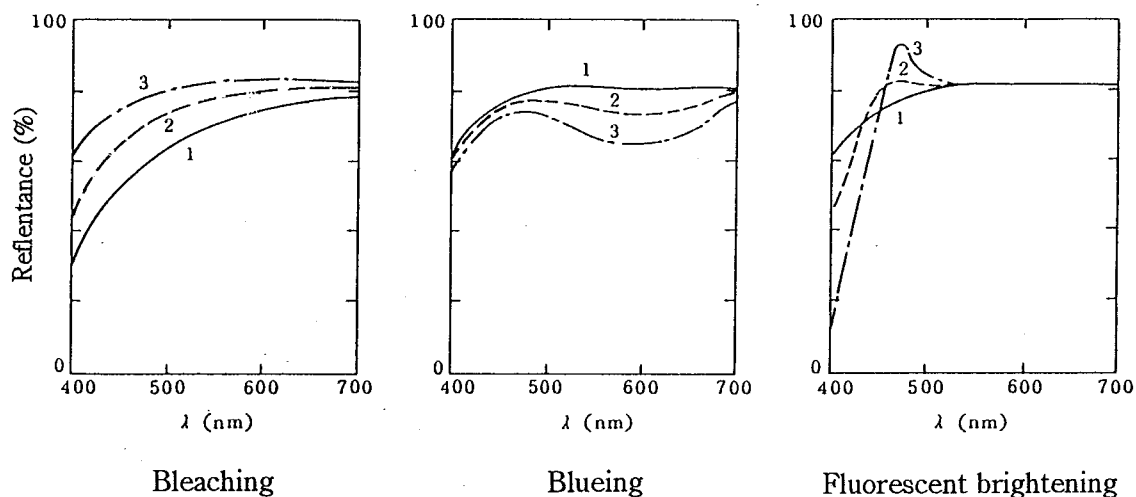


Fig. 2. 1 Reflectance spectra of fabric whitened by various methods: Bleaching, treated with a bleaching agent; Blueing, shaded with a blue dye; Fluorescent brightening, whitened with fluorescent brightener. Numbers represent the degree of whitening.

## 第2節 蛍光増白度の評価方法

### 2.1 はじめに

蛍光増白布の白さは、蛍光処理前の布本来の反射特性と蛍光増白剤からの蛍光との和により決定される。通常は視感判定あるいは物理的な測定によって蛍光を含めた白さを総合的に評価するが、蛍光特性のみに着目して蛍光強度で比較する場合もある。蛍光増白布の白さの尺度として現在、視感白度、蛍光強度、 $L^*a^*b^*$ 表色系、白色度が使われており、測定法からは、視覚による視感白度と、光学的に計測する蛍光強度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、白色度に分けられる。

視感白度は、定められた条件下で試料布の白さを視感により判定し、標準白度スケールの等級で表示する。この場合、照明光の分光特性、下地や周辺の色と濃淡、布の大きさ、さらに一対比較の場合には標準面と試料面の配置（上下、左右の位置関係）など多くの要因が影響する。したがって、蛍光増白度の視感判定に関する JIS規格では、照明・観測条件などが詳細に規定されている〔27～29〕<sup>1)</sup>。判定の基準として用いられる蛍光増白度スケールについても、布2枚を重ねて構成するなどが決められており、試料布は1枚、もしくは薄く透ける場合には2枚以上重ねて用いることが指示されている。しかし、何枚重ねるのが妥当であるかについては、特に基準は示されていない。

$L^*a^*b^*$ 表色系は視感に対して等間隔な色空間で、明度を $L^*$ 、色相と彩度を示す色度を $a^*$ 、 $b^*$ で表す。物体色の表示と色差測定にあらゆる分野で汎用されており、XYZ標準表色系の三刺激値 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ から求められる。白色度もXYZ表色系の色度座標 $x$ 、 $y$ と三刺激値の $Y$ から求められ、視感白度に相関するものである。

光学的に計測される $L^*a^*b^*$ 表色値、白色度、蛍光強度は、試料布の重ね枚数や下地の色特性によって数値が変わる。しかし、物体色の測定方法や $L^*a^*b^*$ 表色値、白色度の表示方法を定めた JIS規格に重ね枚数や下地に関する記述はなく、これらの要因は考慮されていない。また、布の表色値に対する重ね合わせ

---

<sup>1)</sup> これらの規格は平成6年6月に廃止され、白色度は JIS Z 8715で、耐光堅ろう度試験は JIS L 0841で調べることになった。

や下地の影響については数少ない指摘があるのみである [17b、30、31]。蛍光増白布の白さを物理的に計測し評価する場合には、重ね枚数や下地に影響されない値を得る、あるいは、重ね枚数や下地の条件を明示した上で数値を示すことが必要である。

本節では、蛍光増白度の評価方法を決定するために、 $L^*a^*b^*$ 表色系の明度指数 $L^*$ およびクロマティックネス指数 $a^*b^*$ 、あるいは蛍光強度と布の重ね枚数および下地の関係を明らかにし、また、蛍光増白のみか、蛍光増白に青み付けが併用されているかという増白の方法や、増白度の影響を検討した [32]。

## 2. 2 実 験

### 2.2.1 試料

#### 2.2.1.1 試料布

試料布をTable 2.1 に示す。A0～A4はFBA1で処理した増白度の異なる綿布である。視感白度は未増白布のA0が4、A1～A3が8、10、12の3段階であり、A3はFBA1で得られる最高増白度の布 (p. 34参照) である。A4は過増白布であり、淡い黄緑色を呈している。FBA1の染着量はA1: 0.14、A2: 0.68、A3: 1.94、A4: 9.65 mmol $\cdot$ kg $^{-1}$ である。

B1～B3は市販の蛍光増白綿布であり、B1、B2は蛍光増白のみ、B3は蛍光増白に青み付けが併用されている。視感白度はそれぞれ9-10、12、12である。比較のために青、赤、黄、緑の市販淡色綿布も実験に供した。淡色布の $L^*a^*b^*$ 表色値は青 (75.0, -3.2, -17.9)、赤 (88.1, 14.2, 3.0)、黄 (95.0, -2.5, 19.5)、緑 (85.3, -19.5, -4.5) であり、布の諸元はすべてB3に等しい。

#### 2.2.1.2 下地

蛍光強度、 $L^*a^*b^*$ 表色値を測定する際の下地には黒、灰色、白の厚紙を使用した。黒色厚紙は、測色計付属の試料押えに貼られた黒フェルトと測色値が等しい。灰色厚紙は、染色堅ろう度試験方法通則 [33] に規定されたものである。白厚紙には、蛍光増白耐光堅ろう度試験で試験布の下地に規定されている濾紙 (蛍光なし) を使用した。下地の明度指数  $L^*$  は 黒: 24.8、灰色: 67.6、白: 96.4である。

### 2.2.2 蛍光増白度の評価

### 2.2.2.1 視感白度

布を二つ折りにし、晴天日の北窓光のもとで、Cibanoid white scale [26]を用いて視感白度を判定した。

Cibanoid white scaleは、布製スケールの白度較正の基準に使用されるプラスチック製スケールで、Fig. 2.2 の分光反射特性をもつ。No. 1~No. 4には黄色顔料が混合されており、黄色みの程度が異なる。No. 5は顔料、蛍光増白剤を含まない。No. 6~No. 12は蛍光増白剤が混合されており、増白度が異なる。各段階は視感白度で等間隔に構成されている。各スケールのクロマティックネス指数 $a^*b^*$ をFig. 2.3 に示す。 $a^*b^*$ 色度図においても等間隔であることが確認された。増白度の異なる蛍光増白布から、洗濯や光などにより黄変した布まで広範囲に使用できる白度スケールである。

このスケールは、蛍光増白処理された試料を対象にしており、市販布に多く見られる青み付けを併用した試料への適用は規定されていない。しかし、青み付けのあるものと無いものを統一的に判定するためのスケールは現在開発されていない。蛍光増白度の視感判定用標準として、このほかに蛍光増白度スケールがあるが、これは、処理前のものに対してどの程度増白されたかを色差で表したもので、黄変度は評価できない。蛍光増白度が細かく設定され、しかも、黄変した布の判定にも使用できるという理由からCibanoid white scaleを選定した。照明・観測・環境条件は JIS規格 [13、29] に準じ、試料布の重ね枚数は染色堅ろう度試験の通則 [33] に従って下地が透けない2枚重ねとした。

### 2.2.2.2 $L^*a^*b^*$ 表色値

150Wキセノンアーク灯を光源とした刺激値直読式の測色計（スガ試験機、カラーテスターSC-2-XCH）を用いてXYZ表色系の三刺激値X、Y、Zを測定し、次式により、 $L^*a^*b^*$ 表色系の明度指数 $L^*$ とクロマティックネス指数 $a^*b^*$ を算出する。

$$L^* = 116 (Y / Y_n)^{1/3} - 16 \quad (2.2.1)$$

$$\left. \begin{aligned} a^* &= 500 [ (X / X_n)^{1/3} - (Y / Y_n)^{1/3} ] \\ b^* &= 200 [ (Y / Y_n)^{1/3} - (Z / Z_n)^{1/3} ] \end{aligned} \right\} (2.2.2)$$

ここで、X、Y、Z：XYZ表色系における三刺激値

$X_n$ 、 $Y_n$ 、 $Z_n$ ：完全拡散反射面のXYZ表色系における三刺激値

L\*は明度、a\*b\*は色の方向と彩度を示し、a\*のプラスは赤、マイナスは緑、b\*のプラスは黄、マイナスは青を、また数値が大きくなるほど鮮やかになることを示す。測定方法および条件は、蛍光物体色の測定方法を規定したJIS Z 8717の光源色直接補正方法、45°照明-0°受光、D<sub>65</sub>光2°視野である。増白布の8ヶ所を測定し、平均値を求めた。

### 2.2.2.3 蛍光強度

固体試料測定装置を付置した分光蛍光光度計（日本電子、FP-550）で蛍光強度を測定した。励起光の入射角度は60°、放射光の検知角度は30°である。試料ごとに励起スペクトル、蛍光スペクトルを測定し、励起と蛍光の極大波長において蛍光強度を測定した。増白布の8ヶ所を測定し、平均値を求めた。スペクトルおよび蛍光強度について装置の波長特性は補正されていない。

## 2. 3 結果および考察

### 2.3.1 蛍光強度

#### 2.3.1.1 FBA1による増白布

下地を黒、灰色、白に換え、布の重ね枚数を変化させて蛍光強度を測定した。結果をFig. 2.4 に示す。蛍光強度は布を重ねることによって高くなり、下地が黒では8枚、灰色では4～8枚、白では2～4枚で一定値になる。この値は下地によらないことから、布を重ねると糸や繊維の間隙が少なくなり、下地に影響されない試料布に固有の値に到達すると考えられる。下地は蛍光を反射するため、下地の反射率が高いほど、少ない重ね枚数で一定値に到達する。下地の種類や布の重ね枚数に影響されないこの値をI<sub>∞</sub>とする。

布の重ね枚数Nと、そのときの蛍光強度I<sub>N</sub>との関係を最小自乗法により解析したところ、次の回帰式が得られた。

$$I_N = \frac{b}{N + c} + a \quad (2.2.3)$$

aはN→∞の蛍光強度、すなわち各試料布に固有の蛍光強度I<sub>∞</sub>にあたり、bとcは曲線の形状と位置をきめるパラメータである。重ね16枚あるいは4枚までに2.2.3式を適用して得たa<sub>calc. N=0-16</sub>、a<sub>calc. N=0-4</sub>と実測値I<sub>∞</sub>をTable 2.2 に比較する。下地が黒、灰色、白いずれの場合にもI<sub>N</sub>とNには高い相関

があり、 $a_{calc, N=0-16}$  および  $a_{calc, N=0-4}$  は実測値  $I_{\infty}$  に一致した。試料布が小さく十分な重ね枚数が確保できない場合には、1、2、4枚の3データがあれば、固有の値を算出できることが明らかになった。

N枚重ねの測定値の固有値に対する割合  $I_N / I_{\infty}$  を重ね枚数Nに対してプロットし、Fig. 2.5 に示す。FBA1の染着量が多いほど下地および重ねの影響が小さい。布を重ねることは単位面積あたりの増白剤濃度の増加に対応する。増白剤濃度の高いものはすでに布1枚で濃度消光や蛍光の再吸収が大きく、濃度増加による蛍光の増大が飽和に近いために下地と重ねの影響が小さくなったと理解できる。FBA1の染着量が多いほど蛍光強度に対する下地と重ねの影響は小さいという傾向が確認された。

### 2.3.1.2 市販増白布

試料布B1～B3について、FBA1増白布と同様に蛍光強度を測定した。FBA1増白布と同様の挙動が認められ、それぞれに固有の蛍光強度はB1：266mV、B2：376mV、B3：336mVであった。B3はB2と同等の視感白度(12)をもちながら蛍光強度がやや低い。

N枚重ねの測定値と固有値との比率  $I_N / I_{\infty}$  と重ね枚数Nの関係をFig. 2.6 に示す。FBA1による増白布A1～A3と同様に、固有の蛍光強度が高いほど下地と重ねの影響が小さい。 $I_{\infty}$  が同等のA2とB1、A3とB2について1～2枚重ねの値を比較すると、A2よりB1が、A3よりB2が低い。これは、市販布B1、B2の厚さが増白布A2、A3の約2分の1薄いことによると考えられる。蛍光強度に対する下地と重ねの影響には、布の厚さも関係することがわかった。

### 2.3.2 明度指数

#### 2.3.2.1 FBA1による増白布

下地を黒、灰色、白にかえ、布の重ね枚数を変化させて明度指数 $L^*$ を測定した。結果をFig. 2.7に示す。 $L^*$ は布を重ねると大きくなり、一定値 $L^*_{\infty}$ に到達した。 $L^*_{\infty}$ はA0：98.8、A1：99.0、A2：99.5、A3：99.9、A4：99.3である。 $L^*$ は視感白度に対応して大きくなる傾向があるが、その差は蛍光強度や $a^*b^*$ の差に比べてきわめて小さい。また、下地の $L^*$ が高く試料布の $L^*$ に近いほど下地の影響は小さい。重ねにともなう $L^*$ の変化は、A0～A4でほぼ挙動が等しく、増白の有無や程度には影響されないことがわかった。

### 2.3.2.2 市販増白布

試料布B1~B3の重ねに伴う $L^*$ の変化をFig. 2.8に示す。 $L^*$ はB1: 96.5、B2: 96.9、B3: 94.5である。B3はB2と同じ視感白度を持ちながら $L^*$ がやや低い。

下地が黒、布1枚について得られた $L^*$ の $L^*$ に対する比率を求め、FBA1増白布と比較する。B1: 85.4、B2: 85.7、B3: 89.1、A0~A4: 92.0となり、布の重量や厚さが大きいほど値が大きい。糸や繊維の間隙が少ないほど下地や重ねの影響が小さいことから、 $L^*$ に対する下地と重ねの影響には、増白の有無や程度ではなく、布の構造が関係することが確認された[34]。

### 2.3.3 クロマティックネス指数

#### 2.3.3.1 FBA1による増白布

A0~A4の重ねにともなうクロマティックネス指数 $a^*b^*$ の変化をFig. 2.9に示す。 $b^*$ は白さに対応するマイナスの青方向を上方にプロットした。

布の重ねにともなう $a^*b^*$ の変化は増白布によって、また、下地が黒および灰色と、白とでその挙動が異なる。未増白布A0と過増白布A4は、重ね枚数の増加にともなって $a^*b^*$ が直線的に変化し、下地の種類によらない一定の座標点、すなわちその布に固有の値に収斂した。青、緑、黄、赤の淡色布について示したFig. 2.10と比較すると、A0とA4は淡黄色の布(Yellow)に類似した挙動を示している。未増白布A0と過増白布A4がそれぞれやや黄色または淡い黄緑色を呈しているためである。

増白度の異なるA1~A3は、下地が白の場合には直線的に変化し、一定の座標点に収斂したが、黒および灰色では色度図上を右上に移動したのち左下に戻り、一定の座標点に収斂した。白として用いた濾紙は、重ねると淡黄色布に類似した変化を示し、厳密には黄色みがある。黄色みを帯びた白を下地に使用したために、A1~A3の $a^*b^*$ は布の重ねにともない、下地の黄色みの影響を相殺する方向に変化したものである。一方、黄色みのない黒および灰色を下地にした場合、A1~A3は2~4枚重ねまでは $b^*$ の絶対値が大きくなり、下地の影響が減少して白さが増した。それ以上重ねると、JIS L 0807に記されているように多重反射による再吸収が増加して $b^*$ の絶対値が減少し、幾分黄色みが増した。

白さの尺度である $b^*$ の絶対値は、A1では4枚重ね、A2とA3では2~4枚重ねで最大になった。第3節に示す、2種の蛍光増白剤で処理した増白布の $a^*b^*$ 値



(4枚重ね、下地が黒)は、 $b^*$ の絶対値が最大になる条件で測定した値である。

### 2.3.3.2 市販増白布

B1~B3の重ねにともなう $a^*b^*$ 変化をFig. 2.11に示す。B1、B2はFig. 2.9に示したA2やA3に類似した挙動を示し、 $b^*$ の絶対値は2枚重ねで最大になった。B1は座標点(2.8, -8.3)、B2は座標点(4.2, -14.5)に収斂し、A2およびA3の座標点との比較から、B1はA2、B2はA3と同等の増白度であることが確認された。

一方、B3は重ね枚数の増加とともに直線的に変化し、座標点(6.0, -18.2)に収斂した。変化の方向は淡黄色布とは逆であり、Fig. 2.10にBlueで示した淡青色布に類似している。B3は、数枚以上重ねて布端方向から観察すると、多重反射により内部が青く見えることから、青み付けされていることが推察された。単色光照射による分光反射率曲線を測定すると、Fig. 2.12に示すように、B3は600 nm付近に吸収を示し、青み付けを確認した。B3は蛍光増白に青み付けが加えられているため、蛍光増白のみのB1、B2とは異なったクロマティックネス指数の変化を示すことが明らかになった。

## 2.4 まとめ

蛍光増白布の視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光強度相互の関係を検討する第3節に先立ち、蛍光増白度の測定方法を決定するために、蛍光強度と $L^*a^*b^*$ 表色値に対する布の重ね合わせと下地の影響を検討し、以下の結果を得た。

1) 蛍光強度は下地の反射率が高いほど大きく、布を重ねると増大して一定値に到達する。増白剤の染着量が多いほど下地と重ねの影響は小さい。

2) 明度指数に対する下地と重ねの影響は、増白布と下地の明度特性が近いほど小さい。蛍光増白の有無と程度が明度指数に与える影響は小さく、明度指数は、構造が密な布ほど少ない重ね枚数で一定値に到達する。

3) クロマティックネス指数 $a^*b^*$ は増白方法や増白度によって、重ねにともなう軌跡が異なる。 $b^*$ の絶対値は、最高増白度以下の増白布では2~4枚で最大になり、それ以上重ねると減少して一定値に収斂する。淡い黄緑色を呈する過増白布や、青み付けを併用して若干青く着色された増白布では、重ね合わせとともに $a^*b^*$ が直線的に変化し、一定値に収斂する。

使用した測色計には、黒いフェルトを貼った試料押えが付置されており、標

準の仕様ではこれで布を押さえて測定する。布の重ね枚数について規定はないが、有彩色の場合には、下地の影響がなくなり測色値がほぼ一定になるまで、普通4枚程度を重ねて測定することが勧められている。蛍光増白布についても、有彩色布と同様、下地の影響がなくなるまで布を重ねることが必要と思われるが、この点に関してこれまで報告はなく適切な条件が示されていなかった。

蛍光増白布についても布に固有の値を得るには、下地の影響がなくなるまで布を重ねる必要があることが確認された。一方、実用的には、数枚以上重ねて使用することは少なく、加熱による布の黄変について述べた樋口の報告[28]にもあるように、布1枚の測定値も意味がある。したがって、反射を利用した測色や蛍光強度の測定・表示にあたっては、布の重ね合わせと下地の条件を明示することが必要であることを提案する。

Table 2. 1 Properties of cotton fabrics whitened with fluorescent brightener.

Sample No.	Fabric whitened with FBA1					Fabric whitened industrially		
	A0	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3
Visual whiteness	4	8	10	12	Pale green	9-10	12	12
Yarn density ( $\text{cm}^{-1}$ )	14 × 19					28 × 22	29 × 22	58 × 28
Thickness (mm)	0.50					0.30	0.32	0.28
Weight ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	196.3					97.0	102.0	124.3
Weave	Plain stitch					Plain	Plain	Plain

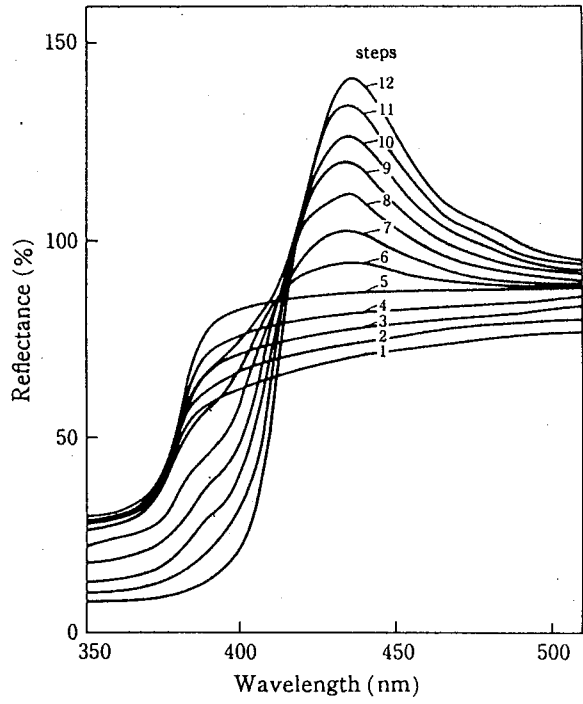


Fig. 2. 2 Reflectance spectra of the 12 steps of Chibanoid white scale.

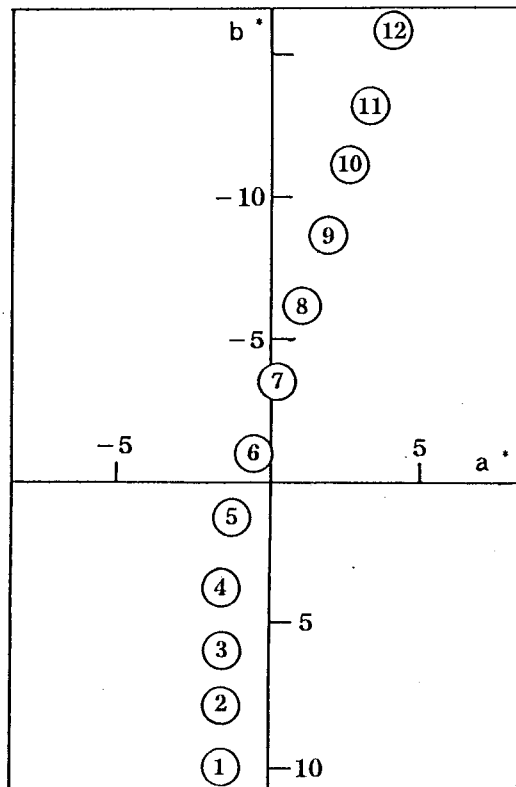


Fig. 2. 3 Psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of the 12 steps of Chibanoid white scale.

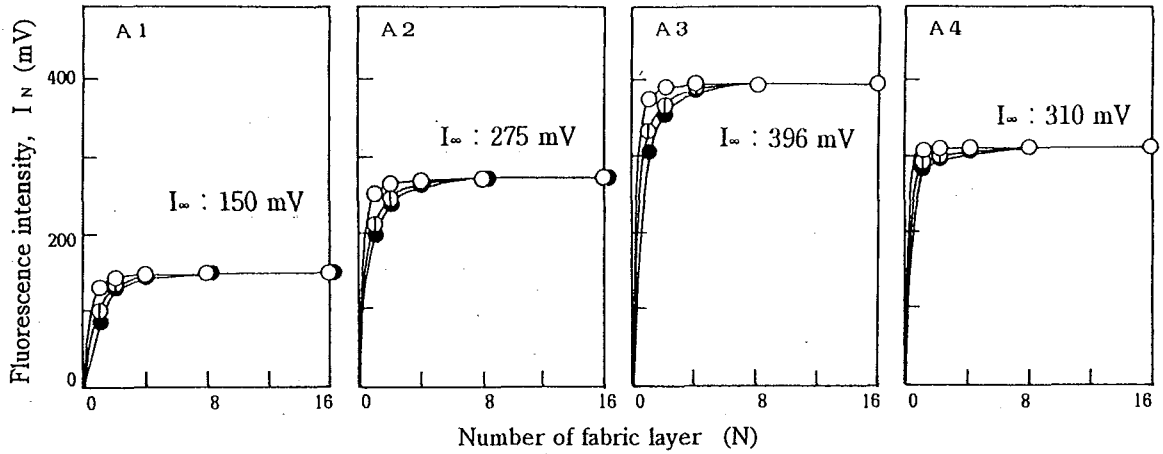


Fig. 2. 4 Fluorescence intensity ( $I_N$ ) of cotton fabrics whitened with FBA1 vs. the number ( $N$ ) of fabric layer. Lines are simulated to Equation 2.2.3. Background is black(●), gray(◐), and white(○).

Table 2. 2 Constant value  $a$  in Equation 2.2.3 compared to  $I_{\infty, obs}$  that was observed for fabrics whitened with FBA1.

Sample No.		A1	A2	A3	A4
$I_{\infty, obs}$ (mV)		150	275	396	310
$a_{calc, N=0-18}$ (mV) ( $\gamma$ )	Black	152 (-0.988)	277 (-0.997)	401 (-0.999)	310 (-0.999)
	Gray	152 (-0.995)	277 (-0.998)	401 (-0.999)	310 (-0.999)
	White	152 (-0.999)	273 (-0.999)	398 (-0.999)	310 (-0.999)
$a_{calc, N=0-4}$ (mV) ( $\gamma$ )	Black	150 (-0.987)	278 (-0.997)	401 (-0.999)	310 (-0.999)
	Gray	152 (-0.994)	275 (-0.999)	396 (-0.999)	310 (-0.999)
	White	153 (-0.999)	275 (-0.999)	403 (-0.999)	312 (-0.999)

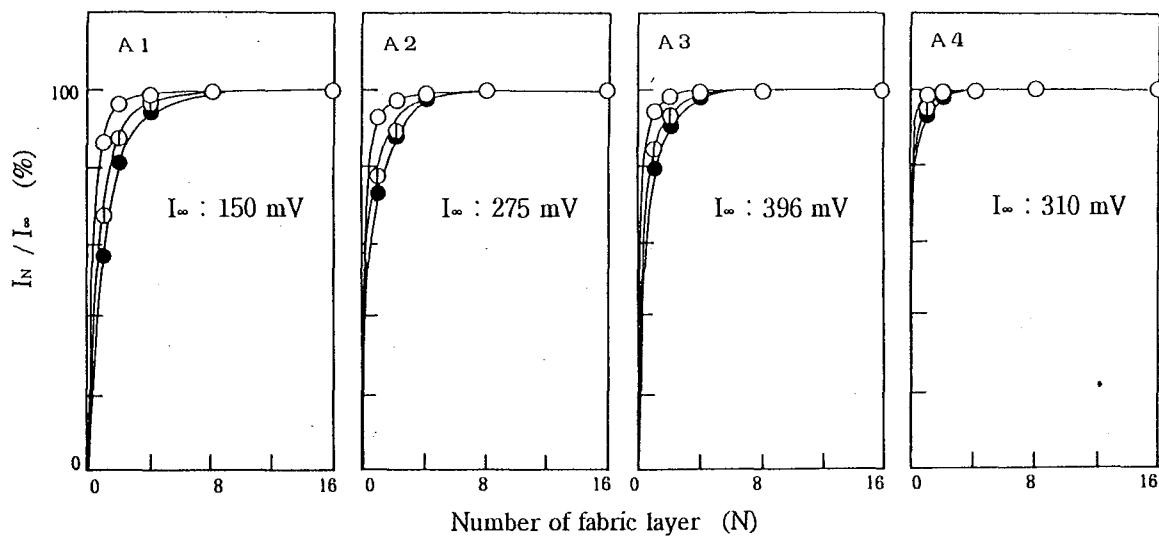


Fig. 2.5 The ratio of fluorescence intensity ( $I_N$ ) to intrinsic value ( $I_\infty$ ) of cotton fabrics whitened with FBA1 vs. the number ( $N$ ) of fabric layer. Background is black (●), gray (⊙), and white (○).

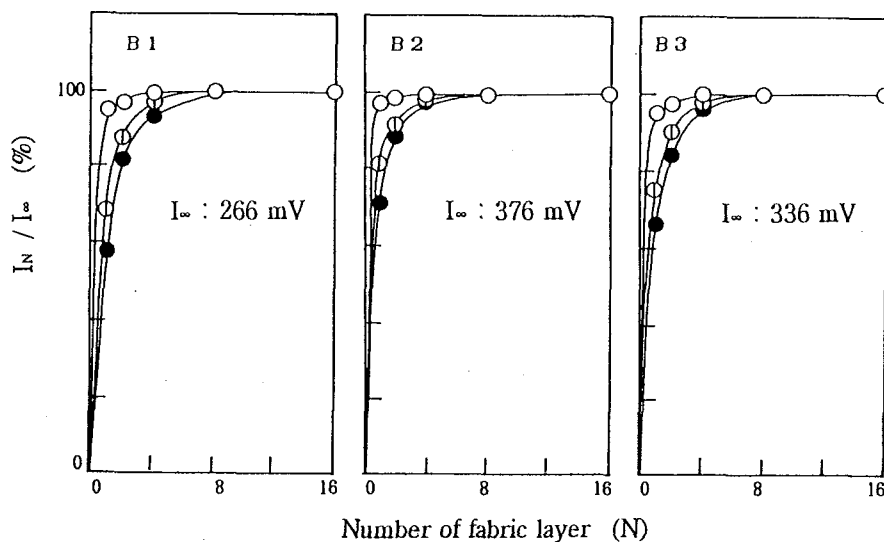


Fig. 2.6 The ratio of fluorescence intensity ( $I_N$ ) to intrinsic value ( $I_\infty$ ) of cotton fabrics whitened industrially vs. the number ( $N$ ) of fabric layer. Background is black (●), gray (⊙), and white (○).

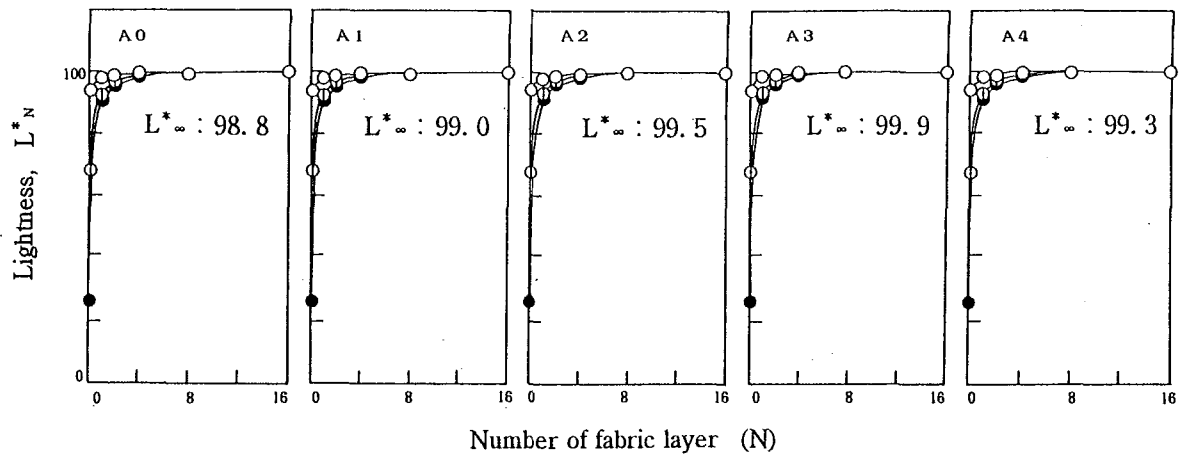


Fig. 2.7 Psychometric lightness  $L^*_N$  of cotton fabrics whitened with FBA1 vs. the number ( $N$ ) of fabric layer. Background is black(●), gray(⊙), and white(○).

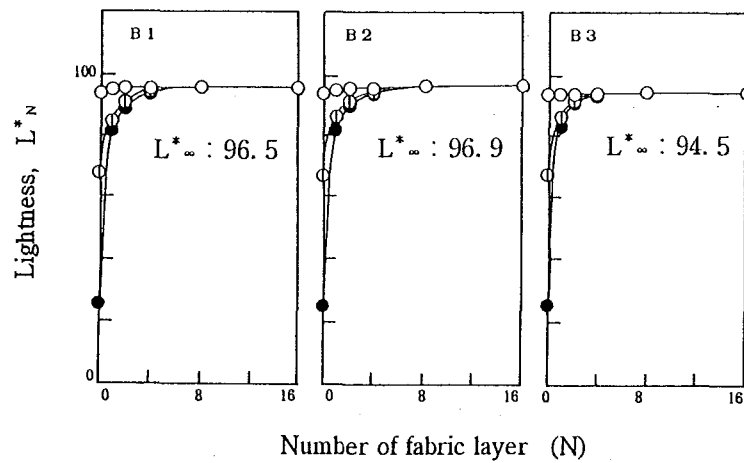


Fig. 2.8 Psychometric lightness  $L^*_N$  of industrially whitened cotton fabrics vs. the number ( $N$ ) of fabric layer. Background is black(●), gray(⊙), and white(○).

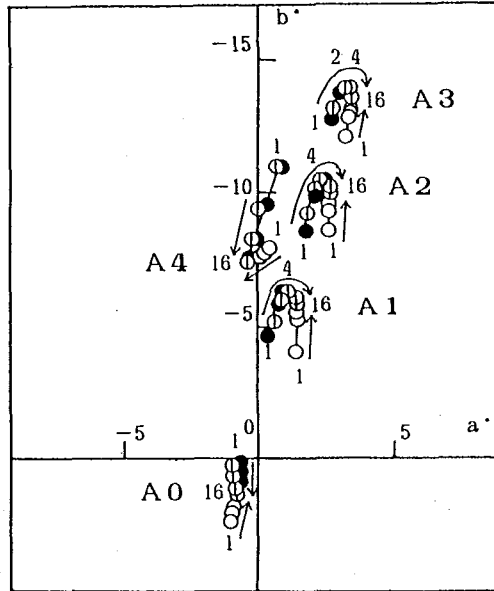


Fig. 2. 9 Psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of cotton fabrics whitened with FBA1 (A1–A4) and the unwhitened fabric (A0) for various fabric layers. Background is black(●), gray(⊖), white(○), and numerals represent the number of fabric layer. A0–A4 identified as in Table 2.1.

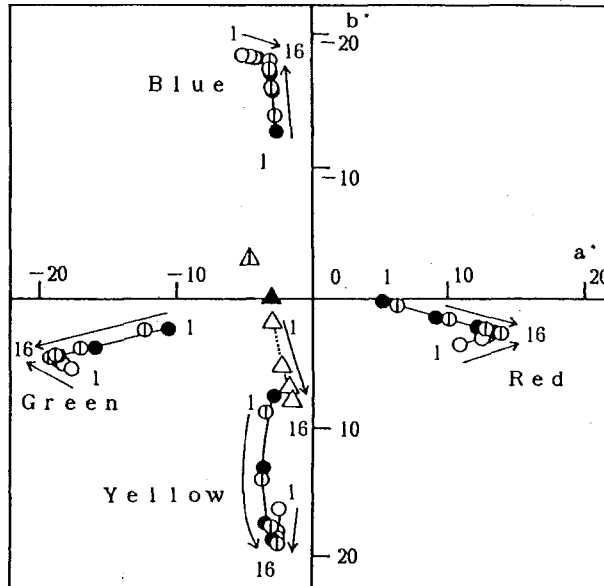


Fig. 2. 10 Psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of pale colored cotton fabrics (Blue, Red, Yellow, Green) for various fabric layers and of background paper (▲, black; ⊖, gray; △, white). Background is black(●), gray(⊖), white(○), and numerals represent the number of fabric layer.

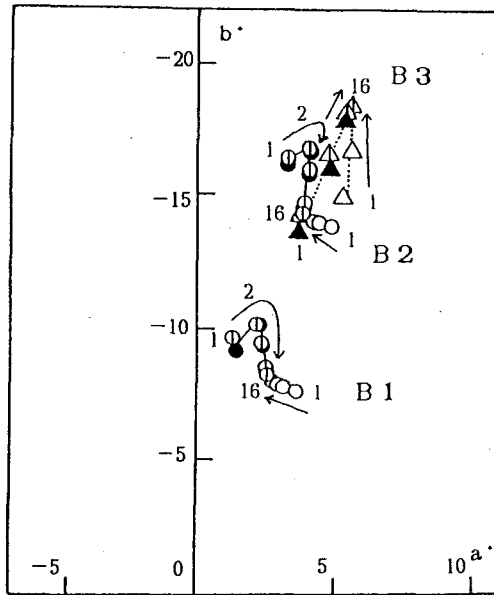


Fig. 2. 11 Psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of cotton fabrics whitened industrially (B1–B3) for various fabric layers. Background is black(●), gray(◐), white(○), and numerals represent the number of fabric layer. B1–B3 identified as in Table 2.1.

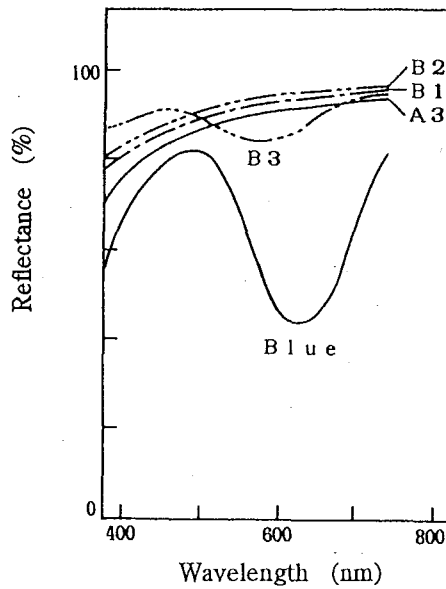


Fig. 2. 12 Reflectance spectra of cotton fabrics whitened industrially (B1–B3), whitened with FBA1 (A3), and pale blue cotton fabric. A3 and B1–B3 identified as in Table 2.1.



### 第3節 スチルベン系蛍光増白剤の増白特性

#### 3. 1 はじめに

蛍光増白効果の定量には蛍光強度を測定する方法と、蛍光を含めた白さを視感判定あるいは測色により求める方法がある。蛍光増白剤の構造と蛍光特性の関係をしらべる研究〔35〕や、白物衣料の使用過程における増白効果の変化をしらべる研究〔7〕などでは、蛍光強度が測定されてきた。一方、染色加工の立場からは知覚的な白さが問題にされ、白色度の測定や白度スケールを用いた視感判定がおこなわれる〔5〕。また、蛍光増白効果の濃度依存性を調べる場合、蛍光強度は染着量に対して、一方、白色度などは染色濃度（over the weight of fiber、o. w. f. と略す）<sup>2)</sup>に対して示されることが多く、基準にする濃度単位が異なる。しかし、蛍光強度、測色値、視感白度相互の関係を検討するには、同一の濃度単位を使うことが不可欠である。

本節では、スチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を知覚的な白さと蛍光特性の両面から総合的に把握するために、蛍光を含めた白さと蛍光強度を測定して染着量との関係をしらべ、これら相互の関係を明らかにした。蛍光を含めた白さは、白度スケールによる視感判定とL\*a\*b\*表色系の測色をおこない、蛍光スペクトルの濃度依存性については消光と再吸収の影響を解析した。スチルベン系蛍光増白剤を代表的する、トリアジニルスチルベン系のFBA1とジスチリルビフェニル系のFBA2の増白特性も比較した〔36〕。

#### 3. 2 実験

##### 3.2.1 試料

蛍光増白剤はトリアジニルスチルベン系のFBA1、ジスチリルビフェニル系のFBA2の2種である。工業用の市販品をRobinson-Mills法（酢酸ナトリウムによる塩析、熱エチルアルコール洗浄による酢酸ナトリウムの除去）により精製した。Table 2.3 に化学構造、分子量、モル吸光係数、励起および蛍光の極大波

---

<sup>2)</sup> 染色に使用する染料あるいは布に染着した染料の量を、布の重量に対する割合（%）で表示したもの。

長を示す。精製、溶液調製、染色など蛍光増白剤を取り扱う操作はすべて暗室内、赤色安全灯の下でおこなった。

綿ニットは2g(約10cm×10cm)に裁断し、浴比1:100の熱水中で1時間煮沸精練し、蒸留水で2回すすぎ、自然乾燥した。さらに、ジエチルエーテルで4時間ソックスレー抽出して脱脂し、乾燥後、染色実験に供した。精練・染色後の試布の諸元は、糸密度14.0(W)×19.3(C)本・cm<sup>-1</sup>、厚さ0.50mm、重さ196.3g・m<sup>-2</sup>である。

### 3.2.2 染色および染着量の定量

染色条件は、増白剤濃度0.005~20% o.w.f.、浴比1:50、温度40℃、時間60分である。精練布2gと染色液100mlを振とう瓶にいれ、恒温振とう機(大洋科学工業、M-1N)で染色した。染色布は浴比1:50の蒸留水で3回すすぎ、暗室内で自然乾燥させた。

染着量は残浴定量により求めた。FBA1は第3章第2節に述べるように高濃度、低温度、低pHで凝集し、紫外吸収スペクトルが変化する。FBA1の染着量を定量する場合には、増白剤水溶液とMcIlvaine緩衝液[37]とを容積比1:4に混合し、pH7に調整したのち、比色定量した。染着量は実用的な立場からは対繊維重量パーセント(% o.w.f.)で表示されることが多いが、本研究ではFBA1、FBA2の増白特性を比較するために対繊維モル濃度で算出した。広い濃度範囲を表示するために対数表示を採用した。

### 3.2.3 蛍光増白度の測定

視感白度、L\*a\*b\*表色値、蛍光特性の測定方法は第2節と同様である。試料布の重ね枚数は、視感白度の判定では2枚、L\*a\*b\*と蛍光強度の測定では4枚とした。下地は、L\*a\*b\*の測定では、測色計付属の黒いフェルトを貼った試料押さえを、蛍光強度の測定では、白色厚紙(濾紙)を使用した。これらの条件は、蛍光強度が下地や重ねに影響されない一定値を与え、L\*a\*b\*表色系でb\*の絶対値がほぼ最大になる条件である。

## 3. 3 結果および考察

### 3.3.1 視感白度

増白布の視感白度と染着量をFig. 2.13に示す。未増白布は視感白度が4で、

やや黄色みがある。増白布の視感白度は染着量の増加とともに高くなり、FBA1では染着量約  $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  で最高白度12、FBA2では約  $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  で最高白度11に達した。これをこえると増白布にはわずかな灰色みが加わり、徐々に視感白度が減少する。さらに、FBA1では  $7 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA2では  $10 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上で、増白布は淡黄緑色を呈した。増白剤の固体の色が現れる、いわゆる過増白 (over dyeing) 現象である。FBA1はFBA2より黄緑みが強く、低い染着量で過増白が生じた。

### 3.3.2 測色値

増白度の尺度として $b^*$ を取り上げ、染着量との関係をFig. 2.14に示す。 $b^*$ はマイナスが青、プラスが黄をあらわすので、増白度増加に対応するマイナスを上方にプロットした。

未増白布は $b^*$ が3.24でやや黄色みがある。増白処理すると $b^*$ がマイナスになって青みに変わり、染着量の増加とともに $b^*$ の絶対値が増大する。FBA1、FBA2の $b^*$ は染着量  $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  まではほぼ等しい。 $b^*$ の絶対値は、FBA1では約  $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  で-13.8、FBA2では約  $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  で-12.6と、それぞれ最大になった。これらの染着量は、視感白度が最高値を示した染着量と一致する。染着量がさらに増加すると $b^*$ の絶対値は逆に低下し、特に過増白の著しいFBA1では大きく低下した。

増白布の $a^*b^*$ 色度図<sup>3)</sup>をFig. 2.15に示す。未増白布のA点を起点として、増白布の座標は、染着量の増加とともに紫方向に移動し、最高視感白度のB点 (FBA1: B1、FBA2: B2) を過ぎると黄緑方向に移動した。B点を過ぎ、 $a^*$ がプラスの点はやや灰色みを帯びた増白布に、さらに $a^*$ がマイナスになった点は淡緑色に過増白された布に一致した。染着量の増加にともなう増白布の $a^*b^*$ 座標の変化は、3.3.1で判定された視感白度とよく一致した。

### 3.3.3 蛍光特性

#### 3.3.3.1 蛍光強度

増白布の蛍光強度と染着量をFig. 2.16に示す。FBA1、FBA2の蛍光強度は染着量約  $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  まではほぼ同等で、染着量の増加とともに増大した。直線

---

<sup>3)</sup>  $a^*$ は、プラスが赤、マイナスが緑をあらわす。

部分の傾きはFBA1がやや大きい。水溶液の場合、FBA2はFBA1の約4倍の蛍光強度を示すが、綿布上ではその蛍光強度に大きな差のないことがわかる。蛍光強度はFBA1では  $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA2では  $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  で最大になったが、この染着量は視感白度および  $b^*$  の絶対値が最大を示した染着量とは一致せず、高染着量側にずれている。さらに染着量が増すと蛍光強度は低下したが、その程度は  $b^*$  の変化に比べて小さい。特にFBA2では、過増白の認められる増白布でも蛍光強度の低下はきわめて小さかった。

### 3.3.3.2 蛍光スペクトル

スチルベン系蛍光増白剤の増白効果を視感白度、測色値  $b^*$ 、蛍光強度で評価した結果、FBA1、FBA2いずれも、視感白度と  $b^*$  は同じ染着量で最大となり、対応した挙動を示した。しかし、蛍光強度は高染着量で視感白度や  $b^*$  とのずれが認められたため、蛍光スペクトルの染着量依存性について解析した。

FBA1、FBA2の蛍光スペクトルをFig. 2.17に示す。420、440、465 nm付近に三つのピークを持ち、染着量の増加にともない形状が変化した。低染着量では420 nmのピークが最も高い。染着量の増加にしたがって440 nmのピークが大きく増大し、FBA1では  $0.3 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA2では  $0.6 \sim 0.9 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上で440 nmのピークが最も高くなった。さらに染着量が増すと、420 nmのピークが大きく低下し、ピークから肩へ変化し、さらに肩が消滅した。

一般に、蛍光物質の濃度が低い場合には蛍光強度は濃度に比例する (p. 62参照)。高濃度になると、濃度消光により蛍光の量子収率が低下して比例関係がくずれ、さらには、蛍光の再吸収などにより蛍光強度が減少することが知られている [38]。そこで、蛍光に対する濃度消光と再吸収の影響について検討した。

#### 1) 消光の影響

蛍光スペクトルの420、440、465 nmのピークを  $x$ 、 $y$ 、 $z$  帯とし、それぞれの蛍光強度について、蛍光物質の消光に関してたてられた Merrittの式 2.3.1 [39] を適用した。

$$I_i = K \frac{C}{\gamma + C} e^{-\kappa C} \quad (2.3.1)$$

ここで、 $I_i$  は蛍光強度、 $C$  は染着量、 $K$  は蛍光の量子収率の大小を表す定数、

kは高染着域の蛍光の減少率をあらわす定数、 $\gamma$ は濃度消光を起こす濃度に対応する定数である。

結果をTable 2.4に示す。 $\gamma$ はFBA1では  $1.5 \sim 3.1 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA2では  $0.3 \sim 2.4 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり、FBA1の $\gamma$ は、置換基の異なる他のトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤について広波長域の蛍光を調べた矢部らの報告[35]とほぼ一致した。FBA1、FBA2いずれも低染着量から濃度消光が起きており、濃度消光は高染着量における蛍光強度と視感白度とのずれには関係しないことがわかる。また、高染着量における蛍光の減少率を示すkは、Kおよび $\gamma$ に比較してピーク間の差が大きく、FBA1、FBA2いずれもx帯のkがy帯およびz帯のkを上回った。

## 2) 再吸収の影響

蛍光スペクトルの短波長側、すなわち励起スペクトルと重なるx帯では蛍光が再吸収され、蛍光スペクトルが変化していると考えられる。またy帯でも、高染着量では極大吸収波長が長波長側にシフトしていることから再吸収の影響があると推定される。

420、440、465 nmの蛍光強度を $I_x$ 、 $I_y$ 、 $I_z$ とし、x帯とy帯が再吸収を受けているとすると、2.3.2式が成立する。

$$\frac{I_x}{I_z} = \left( \frac{I_x}{I_{z0}} \right) e^{-\alpha C}, \quad \frac{I_y}{I_z} = \left( \frac{I_y}{I_{z0}} \right) e^{-\beta C} \quad (2.3.2)$$

2.3.2式から次式が導かれ、 $\ln(I_x/I_z)$ あるいは $\ln(I_y/I_z)$ と染着量Cには直線関係が成立する。

$$\ln \frac{I_x}{I_z} = -\alpha C + \ln \left( \frac{I_x}{I_{z0}} \right), \quad \ln \frac{I_y}{I_z} = -\beta C + \ln \left( \frac{I_y}{I_{z0}} \right) \quad (2.3.3)$$

ここで $\alpha$ 、 $\beta$ はそれぞれx帯、y帯の再吸収の大きさを表す定数である。x帯、y帯に再吸収がない場合には、 $I_x/I_z$ 、 $I_y/I_z$ は染着量によらず一定になる。

$\ln(I_x/I_z)$ および $\ln(I_y/I_z)$ とCとの関係をFig. 2.18に示す。FBA1とFBA2はいずれも、 $I_x/I_z$ 、 $I_y/I_z$ が染着量の増加にともなって減少し、x帯とy帯は再吸収を受けていることがわかる。接線の傾きから $\beta < \alpha$ であり、再吸収の影響はy帯よりx帯が大きい。FBA1のy帯は $\alpha = -0.017$ の直線となり、再吸収の影響は小さく染着量に依存しない。ところが、FBA1のx帯、FBA2のx帯および

び y 帯は低染着量で曲線になり、再吸収の影響が染着量により変化している。そして、FBA1の  $2 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、FBA2の  $3 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上では直線になり、これらの染着量以上では、三つのピークに対する再吸収の影響は一定になることがわかる。この屈曲点の染着量は、 $b^*$ の絶対値および視感白度に最高値が得られた染着量に等しい。最高白度を与える染着量を境にして再吸収の寄与が変化したことから、この染着量をこえると増白剤の染着状態が変わり、再吸収機構が変化したと推察される。

x 帯と y 帯では再吸収の受け方に差があることが確認された。そこで、 $I_x/I_2$ と $I_y/I_2$ との関係を調べ、Fig. 2. 19に示す。FBA1、FBA2いずれも染着量の増加にしたがって矢印方向に直線的に変化した。FBA1では $1.94 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、FBA2では $2.91 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ の増白布を屈折点として、高染着量では直線の傾きが減少した。屈折点の増白布は視感白度、 $b^*$ の絶対値が最高値を示したものと同一である。すなわち、FBA1では  $2 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上、FBA2では  $3 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上の染着量で蛍光増白剤の染着状態に何らかの変化が生じ、再吸収の影響が変化して蛍光スペクトルの形状が変わったと説明できる。主波長  $440 \text{ nm}$ の蛍光強度変化ではなく、蛍光スペクトルの濃度依存性を調べることにより、最高増白度の出現する濃度を推定できることが明らかになった。

### 3. 4 まとめ

2種の代表的なスチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白効果を、白度スケールによる視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色系のクロマチックネス指数 $a^*b^*$ 、蛍光スペクトルの濃度依存性から検討した。得られた結果を以下にまとめる。

1) 視感白度、 $b^*$ の絶対値、蛍光強度は染着量の増加にともなって増大し、高染着量では過増白現象が起きて低下する。視感白度と $b^*$ の絶対値は対応した挙動を示すが、蛍光強度は高染着量で、視感白度および $b^*$ の絶対値とずれをみせる。

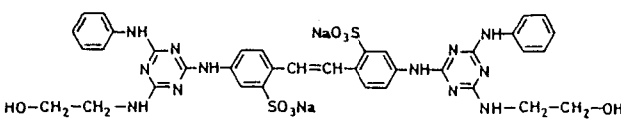
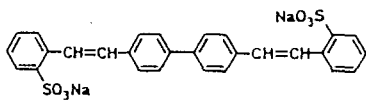
2) 蛍光に対する濃度消光は低染着量から始まり、高染着量における蛍光強度と知覚的な白さとのずれの主因ではない。再吸収は、視感白度および $b^*$ の絶対値が最大を示す染着量をこえると一定になり、繊維中の蛍光増白剤の染着状態を反映するものと推定される。

3) 本実験で使用した分光蛍光光度計の場合、蛍光スペクトルの形状変化から最高増白度を推定できるという興味深い結果が得られた。

4) FBA1とFBA2はほぼ同等の増白効果を有するが、過増白現象はFBA1がより顕著である。

蛍光増白剤の増白効果は、実用的には視感白度、定量的には蛍光強度を使って議論することが多い。しかし、過増白を含む広い濃度範囲では、視感白度および測色値と蛍光強度の濃度依存性が完全には一致しないことが確認された。また、測色値は知覚的な白さを数値化し、定量的に把握するために有効であり、視感白度と同時に提示されることが望ましい。蛍光増白特性は、知覚的な白さと蛍光特性の両面から総合的に把握することが必要であり、増白剤の種類について比較する場合にも、これらの全てについて検討すべきであるとの結論を得た。

Table 2.3 Properties of fluorescent brighteners used in this study.

	Chemical structure	$\epsilon$ <sup>1)</sup>	$\lambda_{ex}$ <sup>2)</sup>	$\lambda_{em}$ <sup>3)</sup>	m.w. <sup>4)</sup>
FBA1 (C.I. FB 85)		$5.00 \times 10^4$	350	440	873
FBA2 (C.I. FB 351)		$6.86 \times 10^4$	350	432	562

<sup>1)</sup> Molar absorption coefficient, <sup>2)</sup> fluorescence excitation wavelength (nm),

<sup>3)</sup> fluorescence emission wavelength (nm), <sup>4)</sup> molecular weight.

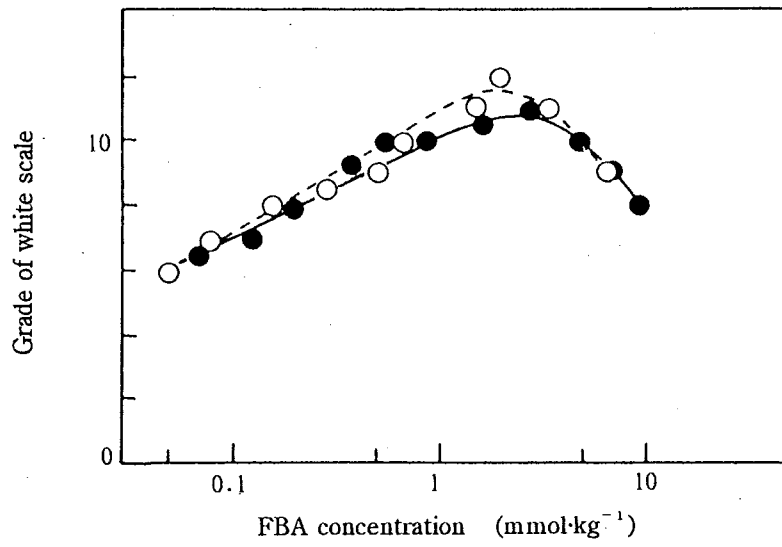


Fig. 2.13 Concentration dependence of visual whiteness of cotton fabric whitened with FBA1(○) or FBA2(●), evaluated by Cibanoid white scale.

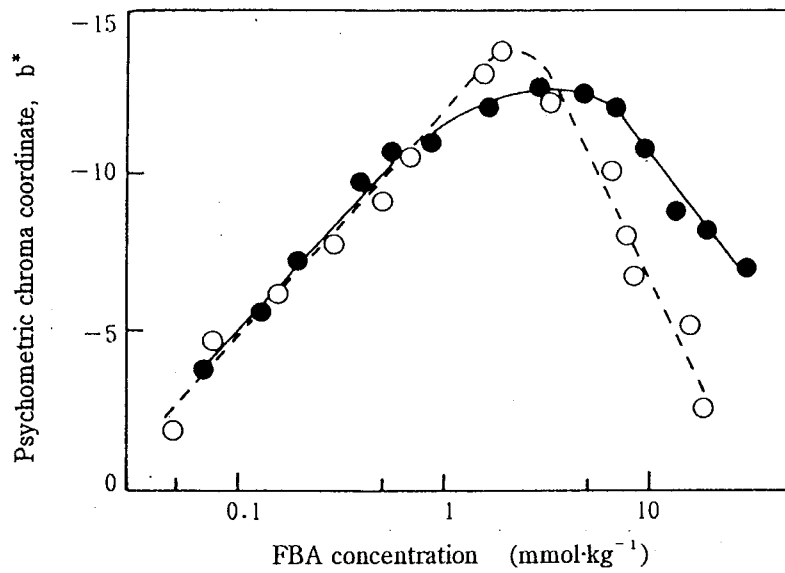


Fig. 2.14 Concentration dependence of psychometric chroma coordinate  $b^*$  of cotton fabric whitened with FBA1(○) or FBA2(●).



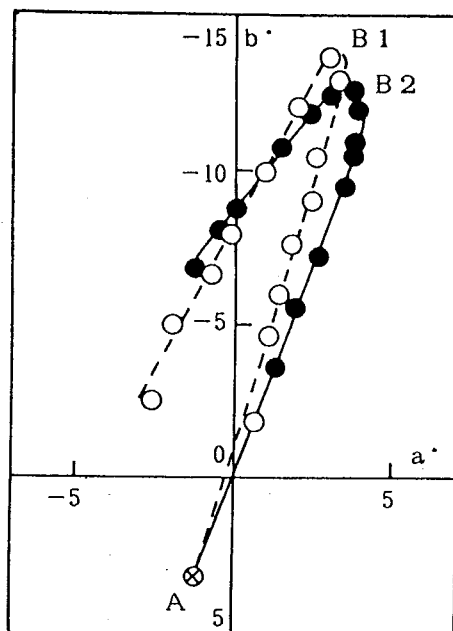


Fig. 2. 15 Psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of cotton fabrics whitened with FBA1( $\circ$ ) or FBA2( $\bullet$ ) with various concentrations. A( $\otimes$ ), unwhitened fabric; B1 and B2 indicate the maximum of visual whiteness observed for FBA1 and FBA2 respectively.

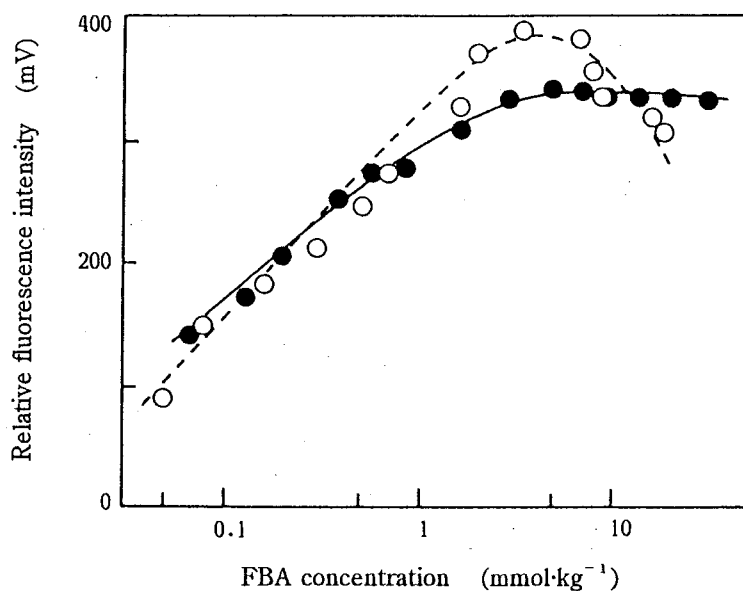


Fig. 2. 16 Concentration dependence of relative fluorescence intensity at dominant wavelength (440 nm) of FBA1( $\circ$ ) or FBA2( $\bullet$ ) on cotton fabric.

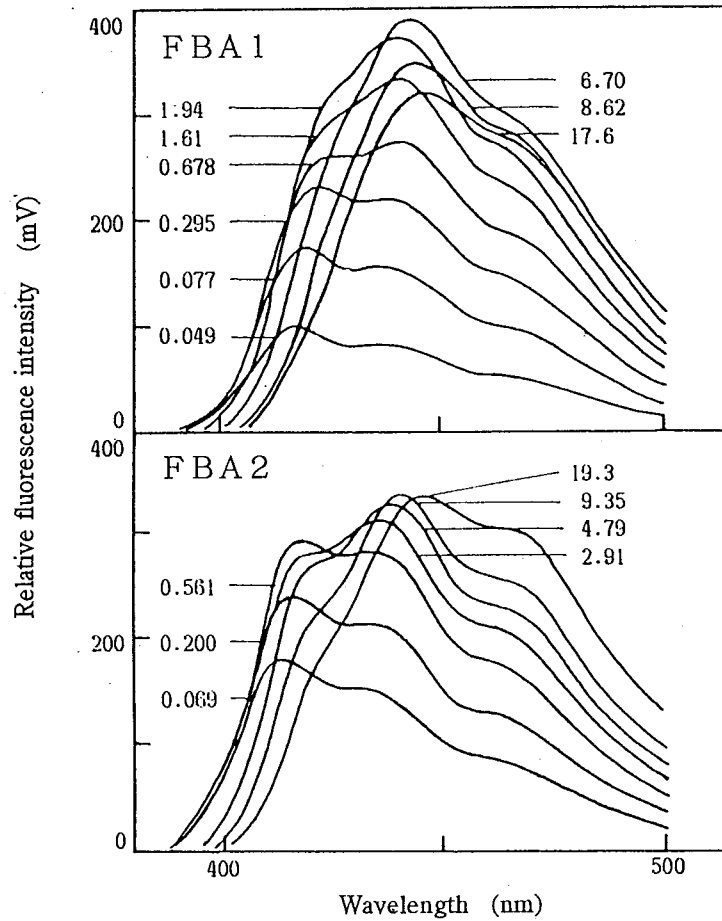


Fig. 2. 17 Concentration dependence of fluorescence emission spectrum of FBA1(○) or FBA2(●) on cotton fabric. Numbers represent the quantity of FBA absorbed in fiber ( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Table 2. 4 Constant values in Merritt's equation of fluorescence spectra of FBA1 and FBA2 on cotton fabric.

	FBA1			FBA2		
	x 带	y 带	z 带	x 带	y 带	z 带
$K$	350	420	300	280	340	240
$k$	$26 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$12 \times 10^{-3}$	$0.44 \times 10^{-3}$	$-3.7 \times 10^{-3}$
$r$	$1.5 \times 10^{-1}$	$2.6 \times 10^{-1}$	$3.1 \times 10^{-1}$	$0.29 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^{-1}$	$2.4 \times 10^{-1}$

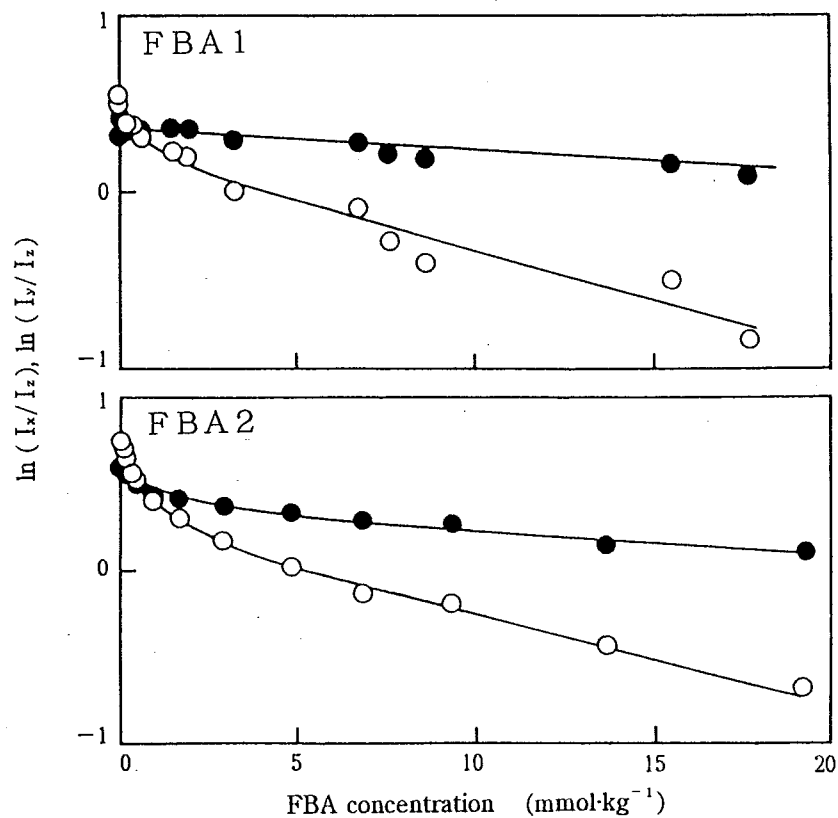


Fig. 2. 18  $\ln(I_x/I_z)$  and  $\ln(I_y/I_z)$  in fluorescence emission spectrum of FBA1 or FBA2 on cotton fabric with various FBA concentrations.  $\circ$ ,  $\ln(I_x/I_z)$ ;  $\bullet$ ,  $\ln(I_y/I_z)$ . Relative fluorescence intensity:  $I_x$ , at 420 nm;  $I_y$ , at 440 nm;  $I_z$ , at 465 nm.

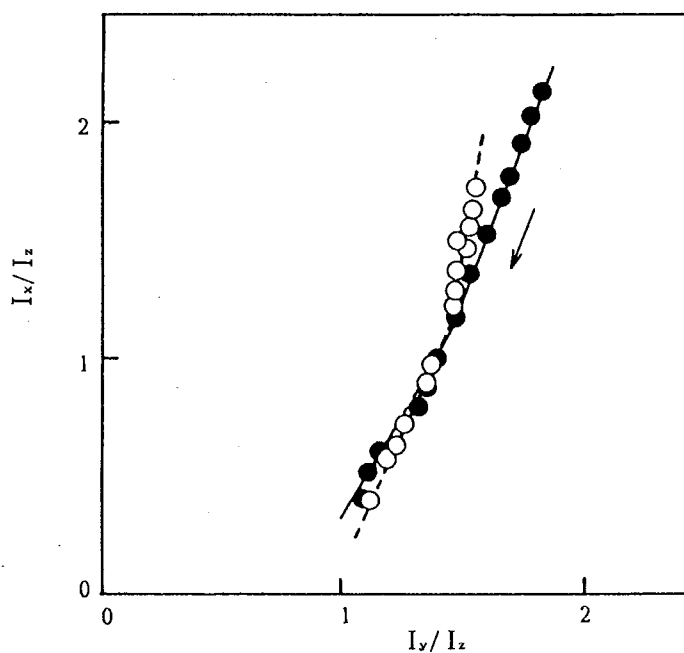


Fig. 2. 19 Plots of  $I_x/I_z$  vs.  $I_y/I_z$  in fluorescence emission spectra of FBA1( $\circ$ ) or FBA2( $\bullet$ ) with various concentrations on cotton fabric. Relative fluorescence intensity:  $I_x$ , at 420 nm;  $I_y$ , at 440 nm;  $I_z$ , at 465 nm. Arrow indicates the increase of FBA concentration.

## 第4節 市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け

### 4.1 はじめに

布の増白方法には、精練・漂白、蛍光増白処理、微量の青色染料による青み付けがある。高い増白度を得るためには、精練・漂白した布に対して、蛍光増白と青み付けを併用することが効果的であるとされている。市販の蛍光増白布について、蛍光増白の程度や青み付けの有無を非破壊的な方法で識別することは、消費者として蛍光増白剤の利用の実態を知る上にも有用である。本節では、第2節で確立した測定・評価法を市販蛍光増白布に適用して視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、白色度、蛍光強度を測定し、市販布の増白特性、すなわち蛍光増白度と青み付けの実態を明らかにした [40]。第3節に示すスチルベン系蛍光増白剤の増白効果と比較するために、同属の蛍光増白剤が使用されている綿布を選定した。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試料

Cibanoid white scaleを基準とし、蛍光増白剤を含まないNo.5のスケールより視感白度の高い市販蛍光増白綿布25種を収集した。平成2年に購入した14種 (S2、S5、S6、S8、S9、S12、S14、S15、S18、S20~S24) と、昭和60年に購入した11種の計25種である。布の諸元をTable 2.5に示す。

蛍光スペクトルの比較には、前節で調製した蛍光増白布を使用した。綿ニットを精練後、トリアジニルスチルベン系のFBA1を用いて増白剤濃度 0.01、0.1、1、7 % o.w.f.、浴比1 : 50、温度40℃で1時間染色したものである。

#### 4.2.2 増白度の測定

視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光特性は第2節と同様に測定した。測色値と蛍光強度は、測定値が一定になるまで布を4~16枚重ね、重ね枚数に影響されない値を求めた。市販蛍光増白綿布の励起・蛍光スペクトルの極大波長は、励起が380 nm、発光が440 nmである。

白色度については、JIS Z 8715白色度表示方法 [25] により白色度指数 $W$ と色み指数  $T_w$ を求めた。XYZ表色系の色度座標  $x$ 、 $y$  と三刺激値の  $Y$  から次

式により算出する。

$$W = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y) \quad (2.4.1)$$

$$T_w = 1000(x_n - x) - 650(y_n - y) \quad (2.4.2)$$

ここで、 $Y$  : 試料のXYZ表色系における三刺激値のYの値

$x$ 、 $y$  : 試料のXYZ表色系における色度座標

$x_n$ 、 $y_n$  : 完全拡散反射面のXYZ表色系における色度座標

であり、 $x_n$  : 0.3127、 $y_n$  : 0.3290が与えられている。

#### 4.2.3 青み付けの判定

##### 4.2.3.1 視感判定

JIS L 0887 [29] の解説にしたがって試料布を2～3重に巻いて布端から観察し、内部が多重反射によって青く見えるか否かにより、青み付けの有無を判定した。

##### 4.2.3.2 測色

蛍光を除いた測色値を求めるために、ハロゲンランプを光源とする分光光度計（島津、UV2200）に積分球（ISR240）を付置して単色光照射による分光反射率曲線を測定し、C光 2°視野の三刺激値XYZから  $L^*a^*b^*$  を求めた。照明・受光条件は JIS Z 8722の条件 d（0°照明－拡散受光）である。

本装置で測定した分光反射率曲線は、蛍光の励起スペクトルが重なる 380～440 nmの波長域で蛍光成分が加算されている。しかし、蛍光成分が比較的大きい380～400 nmでは測色の重係数が小さく、また、400～440 nmでは蛍光成分がきわめて小さいため、 $L^*a^*b^*$  への影響は無視できることを確認している。

#### 4. 3 結果および考察

##### 4.3.1 青み付け

視感判定の結果をTable 2.6の第2欄（Blueing, Vis.）に示す。多重反射による青色が確認された布（◎○）が9種、観察されない布（×）が9種、判定の難しい布（△）が7種であった。

単色光照射による分光反射率曲線の測定例をFig. 2.20に示す。S1、S2、S7、S14は 600 nm付近に青色染料に由来した吸収があり、その反射率の差から青み付けの程度が異なることがわかる。S25はこの吸収がなく、蛍光増白処理のみ

の布と特徴が一致したことから青み付けはないと考えてよい。600 nm付近の吸収の有無をTable 2.6の第3欄 (Blueing, Ref.) に示す。吸収のある布 (◎◎) は S1~S14の14種、吸収のない布 (×) はS15~S25の11種であった。視感判定が難しい7種を除いて、分光反射率曲線の600 nm付近の吸収の有無は多重反射による青色の有無と一致した。

この分光反射率曲線から 2.2.2式により求めたクロマティックネス指数 $a^*b^*$ を Fig. 2.21に示す。これらは試料布の蛍光をのぞいた色度特性を表す。600 nm付近に吸収のあるS1~S14の14種は  $b^*$ がマイナス、吸収のないS15~S25の11種は  $b^*$ がプラスであり、S1~S14は青みを、S15~S25は黄色みを帯びていることが確認された。また、視感判定で青み付けの判定が難しい S7、S8、S11、S13、S14、S19、S23 は単色光照射による $b^*$ の絶対値が小さい。これらの布は青み付けの程度が極めて少ない、あるいは、蛍光増白処理まえの原布に黄色みが少ないと考えられる。

以上の結果から、市販増白綿布25種のうち、分光反射率曲線の600 nm付近に吸収が確認された S1~S14の14種は青み付けされていると結論した。この吸収のないS15~S25の11種は、ほとんどに多重反射の青色が認められなかったことから、青み付けされていないと判断した。青み付けの有無は、単色光照射による分光反射率曲線とそれから算出された表色値により容易に調べられることを確認した。

#### 4.3.2 蛍光増白度

##### 4.3.2.1 視感白度

視感白度の判定結果をTable 2.6の第4欄に示す。視感白度が8-9と低い布は2種にとどまり、10または11の布が6種、12の布が6種、12をこえる布が11種であった。12をこえる布の視感白度は、白度スケール1段階の白度差から13程度と推定される。判定に用いた白度スケールは12段階からなるが、最高の12以上の布が17種と全体の7割を占め、市販増白綿布の多くはきわめて高い白さを有することが明らかになった。

スチルベン系蛍光増白剤のFBA1あるいはFBA2で綿布を処理すると最高で12の視感白度が得られたが、市販増白綿布の多くは12に近い、あるいは、12以上の視感白度を付与されていることがわかる。また、青み付けされている布はすべ

て12以上、その8割は12をこえており、青み付けのある布は視感白度が高いことがわかった。

#### 4.3.2.2 キセノン光源による $L^*a^*b^*$ 表色値

市販増白布のクロマティックネス指数 $a^*b^*$ をFig. 2.22に示す。視感白度の判定に用いた白度スケールの値もあわせて示した。市販増白布の $b^*$ は-8.3から-24.1の広範囲にあり、その絶対値は、視感白度の低い布は小さく、視感白度の高いものほど大きい。青み付けのない布は $b^*$ の絶対値がほぼ15より小さく、青み付けのある布は15より大きい。一枚の布で明らかに淡い青と認められるほど青み付けのつよいS1は、 $b^*$ の絶対値が最も大きい。

スチルベン系蛍光増白剤のFBA1あるいはFBA2で処理した綿布は $b^*$ の絶対値が最高14であった(p.34参照)。一方、青み付けされた布は第2節で述べたように、重ねにともない $b^*$ の絶対値が増大した。蛍光増白処理のみの布は $b^*$ の絶対値が15より小さく、青み付けを併用するとその程度に応じて $b^*$ の絶対値が大きくなることが確認されている。今回調べた市販増白布の中には、蛍光増白処理のみでも $b^*$ の絶対値が15.3を示し、FBA1またはFBA2で処理された布の値14より大きいものがあった。これは、市販布に使用されている蛍光増白剤がFBA1と同属ではあるが、置換基の異なるもの、たとえばC. I. FB 90 など [41] であり、置換基によって蛍光強度が若干異なるため [42、43] と推定される。

明度指数 $L^*$ は94.3~99.3の高い値であったが、青み付けの著しいS1は91.3と特に低く、青み付けされた布は青色染料の吸収により明度指数が低いと推察される。青み付けのないS15~S25の平均明度指数96.5に対して、青み付けのあるS1~S14の平均明度指数は94.5と低く、 $L^*$ に青み付けの影響が現れることがわかった。蛍光増白布は全体として明度指数が高く、試料毎の差が大きくないので、明度指数と視感白度の関係について詳細な検討は行わないこととした。

白色度指数Wと色み指数TwをTable 2.6の第5欄と第6欄に示す。視感白度の高いものほど白色度指数が大きい傾向が認められ、視感白度の判定が妥当であることが検証された。また、青み付けのある布とない布が混在した試料群について視感白度を評価する際には、Cibanoid white scaleが有用であることが確認された。

#### 4.3.2.3 蛍光特性

スチルベン系蛍光増白剤FBA1による増白布は Fig. 2.23 の蛍光スペクトルを示し、染着量の増加にしたがって a → b → c (最高増白布) → d (過増白布) と変化する。市販増白布の蛍光スペクトルは Table 2.6の第7欄のように分類され、最高増白布の c とやや増白度の低い b が23種と大半を占めた。青み付けされたS1~S14 は3分の2が c のスペクトルを示し、最高増白度あるいはそれに近く蛍光増白処理されていることがわかる。青み付けのない S15~S25 には a-b や b のスペクトルが見られ、青み付けのある布に比べ蛍光増白度が低い傾向が認められる。

前節で述べた蛍光スペクトルの濃度依存性をピーク強度比から調べる方法を、これらの市販増白布にも適用した。420nm (x 帯)、440 nm (y 帯)、465 nm (z 帯) の蛍光強度比  $I_x/I_z$  を  $I_y/I_z$  に対してプロットし、Fig. 2.24に示す。図中、実線はFBA1、破線はFBA2について前節で得られた結果を示し、染着量の増加とともに  $I_x/I_z$  と  $I_y/I_z$  が減少し、最高増白度に対応する屈折点 (FBA1: ■、FBA2: □) を境にして直線の傾きが小さくなる (p.37参照)。

市販増白布は、蛍光スペクトルの形状では13種が最高増白度の c に分類されたが、x、y、z 帯の蛍光強度比は25種すべてが最高増白度に対応する屈折点に到達していない。また、青み付けのある布 (●) は、ない布 (○) に比べて実線や破線からのずれが大きい傾向がある。

青色染料の吸収はFig. 2.20に示すように、短波長域 (440~500nm付近) が蛍光スペクトルの長波長側と重なっている。したがって、440 nm以上の蛍光は青色染料に再吸収されている可能性がある。440 nm以上の y 帯、z 帯の蛍光が青色染料によって再吸収されると  $I_x/I_z$  と  $I_y/I_z$  は増加し、座標点は右上方に移動する。すなわち、青み付けされた布が青み付けのない布よりも  $I_x/I_z$ 、 $I_y/I_z$  の高い範囲に分布するというFig. 2.24の傾向は、青色染料による蛍光の再吸収に由来すると推察される。蛍光増白度の高い布は青み付けされている場合が多いため、蛍光増白の程度が高いにもかかわらず、再吸収の影響を受けて最高増白度の点に到達しないと考えられる。

一方、青み付けのない布のうちS18、S20~S22の4種は実線や破線に近い。これらは青色染料による蛍光の再吸収がないと確認された。S15~S17、S19、



S23～S25の7種が直線からずれた理由はあきらかでない。以上より、市販増白布は過増白にならぬように効率的に蛍光増白処理されていることがわかった。また、蛍光強度が高い布ほど屈折点に近く位置すると予測したが、必ずしもその傾向は認められなかった。

蛍光の主波長 440 nmの蛍光強度をTable 2.6の第8欄に示す。視感白度の低い布は蛍光強度が200 mV台と低く、視感白度の高い布は蛍光強度が300 mV以上と高い。また、青み付けされた布の平均蛍光強度は345 mV、青み付けのない布の平均蛍光強度は303 mVであった。S1は蛍光強度が287 mVと低いが、Fig. 2.20に示したように青み付けが強いため、高い視感白度になったことが判明した。

#### 4. 4 まとめ

視感白度がCibanoid white scaleのNo.5より高いことを基準に収集した25種の市販蛍光増白綿布について視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、白色度指数、蛍光特性を測定し、市販布の増白度の実態と青み付けの有無を明らかにした。得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 青み付けは、分光反射率曲線の600 nm付近の吸収の有無により判定できる。蛍光増白に青み付けが併用された布は14種、55%であった。
- 2) 青み付けされた布はすべて、視感白度が12以上ときわめて高く、 $b^*$ の絶対値が15より大きかった。
- 3) 蛍光増白のみと判定された布は、視感白度が12の布は3種にとどまり、8-9の低い布が2種あり、 $b^*$ の絶対値は15より小さかった。
- 4) 蛍光スペクトルの形状は、半数の布が最高増白度近くに増白処理されていることを示した。平均蛍光強度は青み付け布が、青み付けのない布より15%高い傾向が認められた。

Table 2.5 Properties of cotton fabrics industrially whitened with fluorescent brightener.

Sample No.	Yarn density ( $\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Thickness (mm)	Weight ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Weave
S 1	55×27	0.15	121.2	plain
S 2	37×22	0.19	134.6	plain
S 3	56×28	0.17	119.1	plain
S 4	51×26	0.19	122.4	plain
S 5	45×39	0.16	83.0	plain
S 6	46×29	0.24	124.0	plain
S 7	59×33	0.13	110.6	plain
S 8	25×24	0.30	139.4	plain
S 9	40×34	0.17	50.7	plain
S 10	13×14	0.49	169.1	plain stitch
S 11	24×24	0.25	154.0	plain
S 12	39×32	0.19	107.3	plain
S 13	46×23	0.35	214.8	twill
S 14	24×22	0.31	139.0	plain
S 15	8×7	1.05	303.4	plain stitch
S 16	18×16	0.34	148.6	plain stitch
S 17	29×23	0.23	102.0	plain
S 18	36×29	0.22	79.8	plain
S 19	27×22	0.13	109.6	plain
S 20	46×15	0.40	191.2	twill
S 21	61×31	0.21	105.4	plain
S 22	53×27	0.25	121.7	plain
S 23	18×23	1.26	229.5	plain
S 24	17×14	0.53	288.1	twill
S 25	28×22	0.20	97.0	plain

Table 2. 6 Whiteness, blueing judged visually (Vis.) or by reflectance curve (Ref.), and fluorescence emission spectrum (Em) and intensity (I<sub>f</sub>) of cotton fabrics industrially whitened with fluorescent brightener with and without blueing.

Sample No.	Blueing Vis.	Ref.	Visual whiteness	W <sup>1)</sup>	T <sub>w</sub> <sup>1)</sup>	Pattern of Em spectrum <sup>2)</sup>	I <sub>f</sub> at 440 nm (mV)
S 1	◎	◎	> 12	190	7.1	c	287
S 2	○	○	> 12	181	2.2	c	323
S 3	○	○	> 12	171	4.1	b-c	346
S 4	○	○	> 12	174	2.4	c	359
S 5	○	○	> 12	173	1.8	c	346
S 6	○	○	> 12	172	2.1	c	360
S 7	△	○	> 12	167	3.5	c	370
S 8	△	○	> 12	175	2.7	c	409
S 9	○	○	> 12	165	2.1	c	345
S 10	○	○	> 12	171	2.9	c	354
S 11	△	○	> 12	163	4.2	b-c	370
S 12	○	○	12	162	2.5	b-c	346
S 13	△	○	12	157	4.3	b-c	300
S 14	△	○	12	159	2.1	b-c	320
S 15	×	×	12	164	2.1	c	356
S 16	×	×	12	158	1.3	c	368
S 17	×	×	12	158	2.7	c	339
S 18	×	×	11	151	0.8	b-c	324
S 19	△	×	11	149	2.6	b-c	292
S 20	×	×	11	142	0.9	a-b	291
S 21	×	×	10	141	3.8	b-c	266
S 22	×	×	10	137	2.7	b-c	268
S 23	△	×	10	141	1.6	a-b	252
S 24	×	×	8-9	129	-0.4	c	322
S 25	×	×	8-9	129	0.7	b	258

<sup>1)</sup> W and T<sub>w</sub> are Whiteness index and Tint index in JIS Z 8715.

<sup>2)</sup> See Fig. 2.23 for abbreviations.

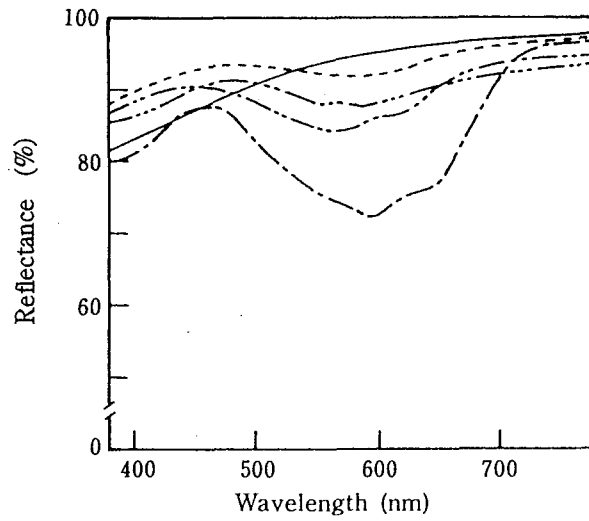


Fig. 2. 20 Typical reflectance spectra of cotton fabrics whitened with fluorescent brightener with (S1, S2, S7, S14) and without (S25) blueing that were measured using spectrophotometer with monochromatic illumination. ····, S1; -·-·, S2; - - - - , S7; - - - - , S14; — , S25.

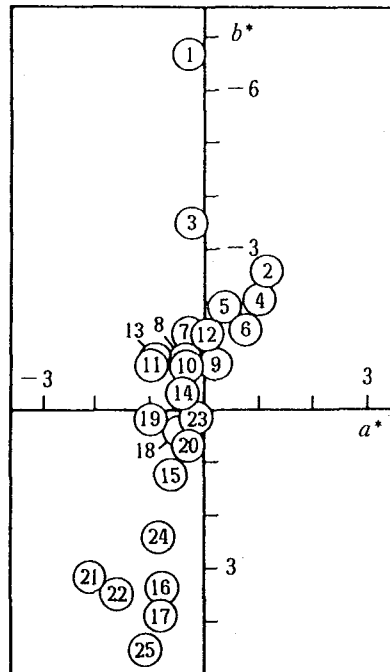


Fig. 2. 21 Intrinsic points of psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of cotton fabrics whitened with fluorescent brightener that were measured using spectrophotometer with monochromatic illumination. JIS Z 8722 C 0-D Sa5W5, Shimadzu UV2200-ISR240. Numbers represent the sample No. in Table 2.5.

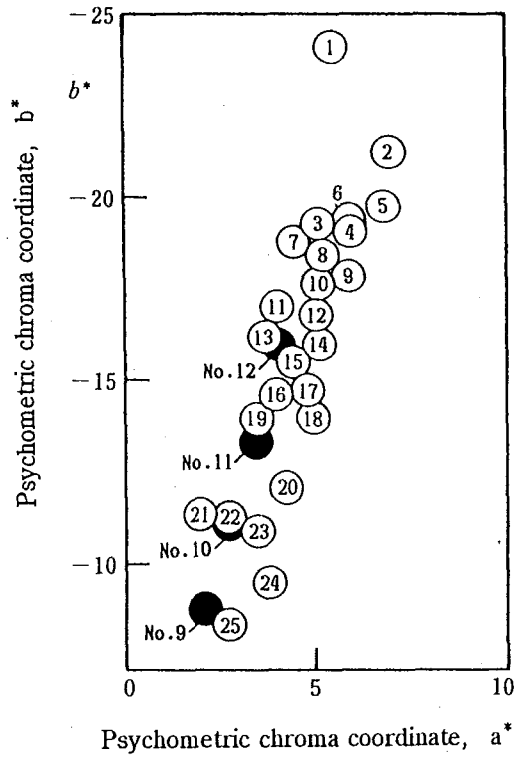


Fig. 2. 22 Intrinsic points of psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of cotton fabrics whitened with fluorescent brightener (○) and Cibanoïd white scales (●) that were measured using photoelectric colorimeter. JIS Z 8717 light-source colour direct correcting method  $D_{65} 45-0 B5S5W5$ , Suga SC-2-XCH. Numbers represent the sample No. in Table 2.5, and No.9- No.12 indicate the grade of Cibanoïd white scale.

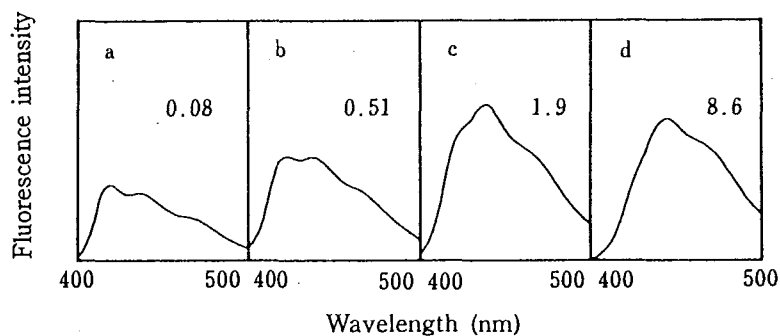


Fig. 2.23 Patterns of fluorescence emission spectrum of FBA1 on cotton fabric. Emission spectrum changed a→b→c→d with higher FBA concentration. Numbers represent the quantity of FBA1 absorbed in fiber ( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

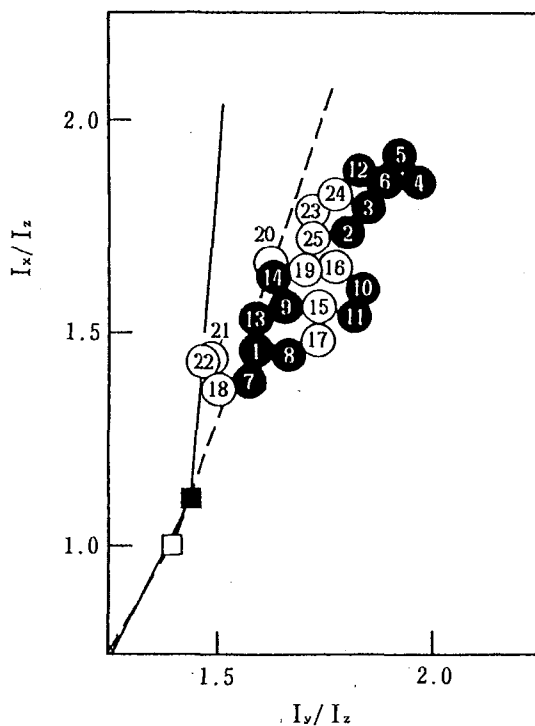


Fig. 2.24 Plots of  $I_x/I_z$  vs.  $I_y/I_z$  in fluorescence emission spectra of cotton fabrics whitened with fluorescent brightener with (●) and without (○) blueing. Relative fluorescence intensity:  $I_x$ , at 420 nm;  $I_y$ , at 440 nm;  $I_z$ , at 465 nm. Numbers represent the sample No. in Table 2.5. Lines indicate  $I_x/I_z$  vs.  $I_y/I_z$  plots of FBA1 (—) or FBA2 (---) with various concentrations on cotton fabric.

## 第5節 市販蛍光増白布の耐光堅ろう性

### 5.1 はじめに

市販の白物衣料は白さの向上を目的として蛍光増白処理されているものが多く、我々は現在、蛍光増白された白さを普通の白として受けとめている。白物衣料は着用・洗濯・乾燥・保存中の様々な要因により白さが低下する〔7、44-47〕。セルロース繊維の白物衣料には耐光堅ろう性の低い蛍光増白剤が使用されているため、蛍光増白剤の光退色による白度低下がとくに大きいといわれている〔7〕。

本節では、綿を中心にしたセルロース繊維の市販蛍光増白布について、光照射による白度変化を調べ、ポリエステル蛍光増白布などとの比較から、その特徴を確認した〔47〕。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試料布

綿を中心に、Table 2.7 に示す市販蛍光増白布21種を収集した。セルロース系14種（綿12種、レーヨン1種、キュプラ1種）、綿とポリエステルの混紡2種、ポリエステル4種、アセテート1種である。Cibanoid white scaleを基準に、蛍光増白剤を含まないNo.5のスケールより視感白度の高い布を選定した。

これらの市販増白布に使用されている蛍光増白剤は、JIS L 1064〔48〕に規定された方法により、セルロース系の14種はスチルベン系、ポリエステルおよびポリエステル混紡の6種はナフタルイミド系あるいはオキサゾール系、アセテートはクマリン系であることを確認した。毛・絹、ナイロン、アクリルなどは、使用されている蛍光増白剤が綿やポリエステルとは異なること、蛍光剤配合の弱アルカリ性洗剤を用いて洗濯しないなどの理由から、収集していない。

#### 5.2.2 光照射

カーボンアーク灯を光源とするフェードテスト（島津CF-20N）を用い、JIS L 0887〔49〕に準じて増白布に光照射した。光照射時の環境条件はブラックパネル温度 $63 \pm 3$ ℃、相対湿度50%である。白度低下の大きい初期の挙動を調べるために光照射は30時間までとした。露光布は2時間冷暗所に置いたのち、白

度を測定した。

### 5.2.3 白度の測定

未露光布および所定時間露光した布の視感白度と蛍光強度を測定した。使用機器、測定条件は第2節と同じである。

## 5. 3 結果および考察

光照射による蛍光強度と視感白度の変化をFig. 2.25に示す。変化の様子は四つのグループに大別され、代表例を示した。スチルベン系蛍光増白剤が使用されているS1~S14は蛍光強度、視感白度の低下が大きい。露光30時間後、蛍光強度はゼロになっていないが、視感白度は蛍光増白処理を行っていない布の白度4に近づいた。布の厚さが特に薄いS13、S14は表裏の差が小さく、一方、最も厚いS10は表裏の差が大きく、露光10時間後には視感白度で3段階の差が認められた。

S21をはじめとしてポリエステルおよびポリエステル混紡の6種は、光照射により蛍光強度がわずかに低下したが、視感白度には変化がなかった。耐光堅ろう度の高いナフタルイミド系あるいはオキサゾール系の蛍光増白剤が使用されているためである[5]。

アセテートは蛍光強度の低下がきわめて大きく、露光30時間後にはほぼゼロになった。視感白度は露光2時間後すでに未増白布の白度4に低下し、その後さらに黄変して、露光30時間では著しい黄変が認められた。使用されているクマリン系蛍光増白剤が、光反応により黄色の二量体を生成したためと考えられる[50]。クマリン系蛍光増白剤は置換基の種類によって耐光堅ろう度にかかなりの差があり[51]、この試料布は耐光堅ろう度の低いものが使われている少ない例であろう。

スチルベン系蛍光増白剤が使用されているセルロース繊維のS1~S14において、露光初期に観察される表裏の差は、布が厚いほど大きい傾向がある。露光10時間後の表裏の蛍光強度差と布の厚さの関係をFig. 2.26に示す。相関係数は0.821とやや低いが、 $y = 251x + 1$ の直線回帰式が得られ、露光初期の表裏の蛍光強度差は布の厚さに比例することが確認された。実用的には、洗濯物を戸外に干す場合、裏返すことが白度低下の防止に有効であるといえよう。



#### 5. 4 まとめ

綿を中心に収集した市販蛍光増白布21種について、光照射による白度変化を視感白度と蛍光強度により追跡し、以下の結果を得た。

- 1) ナフタルイミド系あるいはオキサゾール系蛍光増白剤が使用されているポリエステル布は、光照射により白度が低下せず、耐光堅ろう度が極めて高いことが確認された。
- 2) スチルベン系蛍光増白剤が使用されている綿などのセルロース繊維布は、光照射による白度低下が大きく、露光30時間後には未増白布の白度に近づいた。
- 3) クマリン系蛍光増白剤が使われているアセテート布は増白剤の特性により、短時間の露光で著しく黄変した。

耐光堅ろう性の高いポリエステル蛍光増白布に比較して、スチルベン系蛍光増白剤が使われているセルロース繊維の蛍光増白布は、耐光堅ろう性がかなり低いことが確認された。

Table 2. 7 Properties of fabrics industrially whitened with fluorescent brightener

Sample No.	Fiber	Yarn density ( $\text{cm}^{-1}$ )	Thickness (mm)	Weight ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Weave
S 1	Cotton	29×22	0. 200	97. 02	plain
S 2	Cotton	30×23	0. 232	102. 00	plain
S 3	Cotton	27×22	0. 126	109. 58	plain
S 4	Cotton	59×33	0. 127	110. 57	plain
S 5	Cotton	56×28	0. 168	119. 09	plain
S 6	Cotton	55×27	0. 148	121. 17	plain
S 7	Cotton	51×26	0. 193	122. 37	plain
S 8	Cotton	37×22	0. 192	134. 62	plain
S 9	Cotton	24×24	0. 250	154. 04	plain
S 10	Cotton	46×23	0. 346	214. 80	twill
S 11	Cotton	18×16	0. 336	148. 56	plain stitch
S 12	Cotton	13×14	0. 491	169. 10	plain stitch
S 13	Rayon	54×41	0. 035	59. 3	plain
S 14	Cupra	54×38	0. 030	66. 7	plain
S 15	Acetate	66×35	0. 143	131. 5	satin
S 16	C/PE <sup>1)</sup>	45×24	0. 161	127. 9	plain
S 17	C/PE <sup>1)</sup>	56×26	0. 153	117. 5	plain
S 18	Polyester	52×38	0. 025	44. 2	plain
S 19	Polyester	76×49	0. 088	56. 2	twill
S 20	Polyester	88×36	0. 162	95. 4	satin
S 21	Polyester	62×35	0. 206	107. 3	satin

<sup>1)</sup> Cotton/polyester=35/65 (wt/wt)

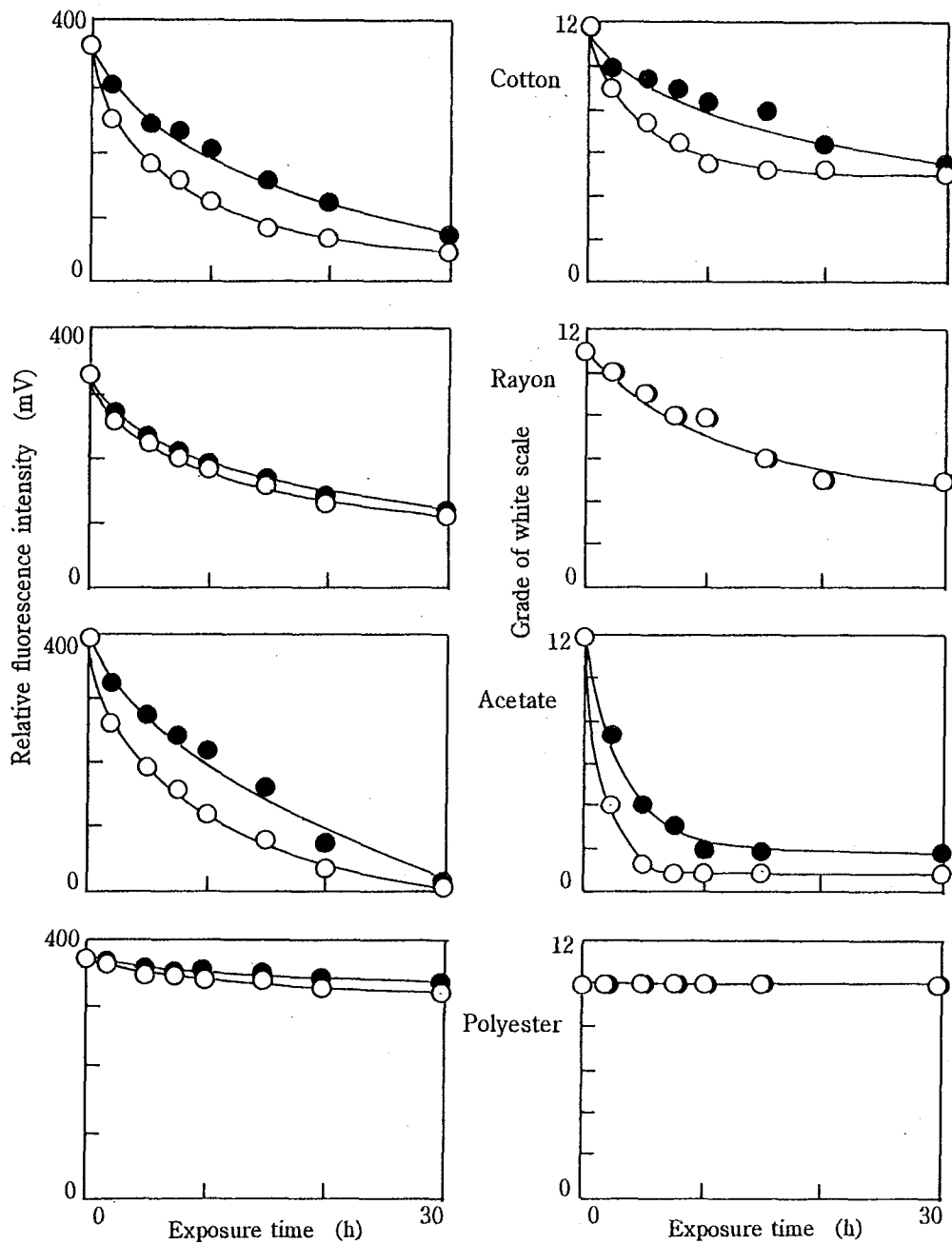


Fig. 2. 25 Decay of visual whiteness and relative fluorescence intensity of fabrics industrially whitened with fluorescent brightener caused by exposure to carbon arc light.

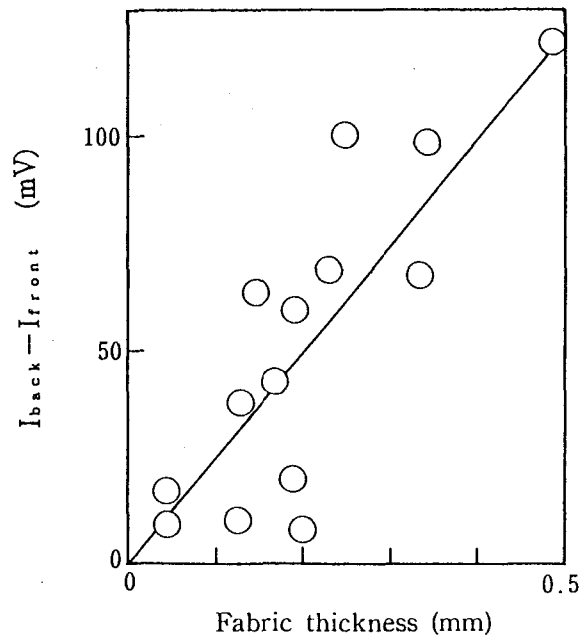


Fig. 2 26  $I_{back} - I_{front}$  after 10 hours exposure of cotton fabrics industrially whitened with fluorescent brightener. Relative intensity:  $I_{back}$ , back side;  $I_{front}$ , front side of fabric.

## 第6節 結 論

本章では、はじめに蛍光増白度の測定法を検討し、視感判定および光学計測による増白度の測定・評価方法を決定した。その成果をふまえて、代表的な2種のスチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を調べ、蛍光強度、測色値、視感白度相互の関係を明らかにした。市販蛍光増白綿布について増白の実態（蛍光増白度、青み付け）を調査するとともに、その耐光堅ろう性の特徴を光照射による白度変化から把握した。得られた結果は以下のとおりである。

### 1. 増白度の評価に対する布の重ね合わせと下地の影響

- 1) 布を重ねることによって、下地の反射率や明度特性に影響されない蛍光強度、測色値を測定できることを確認した。
- 2) 蛍光強度および明度指数は、布の重ねにともない指数関数的に変化するが、クロマティックネス指数は増白方法や増白度によって、変化の挙動が一樣ではないことが明らかになった。
- 3) 蛍光強度、 $L^*a^*b^*$ 表色値を示す場合には、下地や布の重ね合わせの条件を明示すべきであるとの結論が得られた。

蛍光強度や測色値に対する下地の影響や重ね合わせの効果は、紙、プラスチックなどの均一固体表面の測定には関係なく、構造に粗密のある布に特有の問題である。これまで、おそらく経験的には知られながら、測定者毎に処理され、あるいは、見逃されてきたことであろう。今回、蛍光強度、測色値に対する下地と重ねの影響を詳細に調べることによって、測定上の問題点を明確にし、これらを測定する際に考慮すべき点を明示することができた。ここで確立した方法を適用することによって、蛍光増白剤の種類による増白特性の比較、光照射による増白布の白度変化現象の定量的な把握が可能になった。

### 2. スチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性

スチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を、知覚的な白さと蛍光特性の面から総合的に検討した。蛍光を含めた白さは、白度スケールによる視感判定と $L^*a^*b^*$ 表色系の測色により評価し、蛍光特性は蛍光スペクトルを測定した。視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、および蛍光強度と染着量の関係、これら相互の

関係を調べ、蛍光スペクトルに対する濃度消光と再吸収の影響を解析した。トリアジニルスチルベン系のFBA1とジスチリルビフェニル系のFBA2の増白特性も比較した。得られた結果を以下にまとめる。

1) 視感白度、 $b^*$ の絶対値、蛍光強度は染着量の増加にともなって増大し、高染着量では過増白現象により低下した。視感白度と $b^*$ の絶対値は対応した挙動を示すが、蛍光強度は高染着量で、視感白度および $b^*$ の絶対値とずれを生じることが明らかになった。

2) 蛍光に対する濃度消光は低染着量から始まり、高染着量における蛍光強度と知覚的な白さとのずれの主因ではないことが確認された。

3) 再吸収は短波長側のピークに大きく作用することが確認され、視感白度および $b^*$ の絶対値が最大になる染着量を境にして、再吸収の機構が変化することが推測された。

4) FBA1とFBA2の綿布に対する増白効果はほぼ同等であった。最高白度はFBA1が1段階高く、過増白現象もFBA1がより顕著であり、FBA1の増白効果がやや高いといえる。水溶液の蛍光強度はFBA2がFBA1のおよそ4倍と高いことから、綿布上においても同様の違いを予測したが、綿布に現れる増白効果に両者の差はなかった。FBA2の蛍光能が綿繊維中ではFBA1と同レベルに下がることは、FBA2の光励起状態からの無輻射失活が、綿繊維中では水溶液中より大きいと推測され、繊維基質と水溶液との環境の違いを反映するものと考えられる。

5) 本実験で使用した分光蛍光光度計の場合、蛍光ピークの相対強度比から最高増白度を推定できるという興味ある結果が得られた。

最高白度が現れる染着量以上では知覚的な白さと蛍光強度の濃度依存性が完全には一致しないことが見出され、蛍光増白特性の把握には、知覚的な白さと蛍光特性の両面が必要であることがわかった。

### 3. 市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け

25種の市販蛍光増白綿布について視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光強度を測定し、増白度の実態と青み付けの有無を明らかにした。得られた結果を以下にまとめる。

1) 青み付けの有無を、分光反射率曲線の600 nm付近の吸収により判定した結

果、蛍光増白に青み付けが併用された布はおよそ50%であった。

2) 青み付けの併用された布は極めて高い白度を有するが、蛍光増白のみの布はやや白度が低いことを見出した。

3) 蛍光スペクトルの形状から、増白布の半数が最高増白度近くに処理されていることが示され、青み付けの併用されたものは無いものより蛍光増白処理がやや高いことが推定された。

今回収集した市販蛍光増白綿布は、青み付けの併用によって白度を上げたものの55%、蛍光処理のみで実用的な白度を付与したものの25%、十分な蛍光増白効果が得られていないもの20%に分類された。高白度を得るためには、蛍光増白と青み付けの併用が有効とされているが、蛍光増白布のすべてが青み付けされているのではない現状が明らかになった。

#### 4. 市販蛍光増白綿布の光照射による白度変化

綿を中心に収集した市販蛍光増白布21種について、光照射による白度変化を視感白度と蛍光強度により追跡し、スチルベン系蛍光増白剤によるセルロース繊維増白布の耐光堅ろう性の特徴を明らかにした。得られた結果を以下にまとめる。

1) ナフタルイミド系あるいはオキサゾール系蛍光増白剤が使用されているポリエステル布は、光照射による白度低下が認められず、耐光堅ろう度が極めて高いことを確認した。

2) スチルベン系蛍光増白剤が使用されている綿などのセルロース繊維布は、光照射により白度が大きく低下し、光照射30時間後には未増白布の白度に近づいた。

耐光堅ろう度の高いポリエステル蛍光増白布に比較して、スチルベン系蛍光増白剤が使われているセルロース繊維の蛍光増白布は、耐光堅ろう性がかなり低いことが確認された。

以上のように本章では、はじめに蛍光増白度の測定・評価法を確立し、その成果をもとに、2種のスチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を明らかにし、さらに、市販増白綿布の増白の実態（蛍光増白度、青み付け）とその耐光堅ろう性の特徴を把握することができた。

## 第3章 溶液系における蛍光増白剤の光退色

### 第1節 緒 論

染料の光退色に關与する光化学反応は、異性化、二量化・閉環、酸化・還元など様々であり、どのような反応が起きるかは、第一に染料の化学構造で決まる。一つの染料に対してもその光反応はきわめて多様であり、しかも複数の反応が逐次的あるいは並列的に起こりうる。さらに、染料が受ける光反応は基質の種類や光照射の条件によって選択的に起こり、光退色速度や生成物の種類が変化する。したがって、同一染料でも、光退色による染色物の色調変化はその程度や様子が変わる場合がある。このような光化学反応の選択に關与する主な因子として、(1)染料の励起状態における寿命、(2)纖維基質の微細構造に依存する染料の分散・集合状態、(3)纖維基質の染着座席の種類と光反応への寄与(纖維と励起状態の染料との化学反応)、(4)環境条件(水分、酸素、酸化窒素ガスなどの存在と温度)、(5)汗などの共存物質の存在、などを挙げる事ができる。

多くの要因が複雑に關与する、纖維に染着した状態の染料の光退色を系統的に把握するためには、その光化学過程に着目して光化学反応を調べることから始め、量子収率で反応性を比較し、染料濃度や環境などの影響を明らかにするという手順を経なければならない。

本章では、綿に染着したスチルベン系蛍光増白剤の光退色機構を解明する第一段階として、光化学的な基礎資料を得るために、纖維基質の影響のない溶液系をえらび、その光退色挙動を明らかにした。2種のスチルベン系蛍光増白剤について、分光分析およびクロマトグラフィーにより水溶液中の光退色反応を調べ、吸光度と蛍光強度から増白剤濃度を求める手法を提示した。その結果から初期光退色の量子収率を求め、その増白剤濃度依存性について速度論により考察した。

第2節にトリアジニルスチルベン系のFBA1、第3節にジスチリルビフェニル系のFBA2の結果を述べ、二つの蛍光増白剤の光退色性を比較した。FBA1では、



増白剤濃度、温度、pHにより水への溶解性が変わることを見出したので、溶解性と紫外吸収スペクトルの関係を明らかにし、さらに、増白剤の凝集状態がその光退色に影響することを確認した。

## 第2節 トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤の水溶液中の光退色

### 2.1 はじめに

スチルベン系蛍光増白剤は、その優れた蛍光特性と繊維に対する良好な染着性のゆえに、セルロースあるいはポリアミド繊維の蛍光増白処理用および洗剤配合用として汎用されている。

スチルベン系蛍光増白剤の基本骨格である 4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウムが発表されて以来、トリアジニルアミノ誘導体をはじめ、アシルアミノ型、ウレイド型、ナフトトリアゾール型など各種の誘導体が開発された。わが国においても、国産化の進展にあわせて、合成法、蛍光特性、染着性などが精力的に研究された [52-55]。しかしながら、第1章第5節で確認したように、ポリエステルやアクリル用に開発されたナフタルイミド系、オキサゾール系などの分散染料型蛍光増白剤に比較して、耐光堅ろう性がきわめて低いことが、開発当初から指摘されていた。

スチルベン系蛍光増白剤で増白したセルロース繊維製品が光により白度低下を起こす原因については、蛍光増白剤がトランス体からシス体に光異性化するためであると理解されているが [56-66]、シス体が確認されない [67]、光異性化ではなく光酸化によるアルデヒドの生成によるという報告もみられる [68-70]。Milliganらは、トリアジニル誘導体とその基本骨格である 4,4'-ビススチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウムの水溶液中の光反応は、初期はトランス-シス光異性化が主であり、続いて光酸化によりアルデヒドとカルボン酸、光還元によりジヒドロ誘導体が徐々に生成すると報告している [71, 72]。4,4'-ビスアセトアミドスチルベン などについても、光異性化に続いて光酸化が起り、アルデヒドやカルボン酸が生成し [73, 74]、開裂分解する [60] と報告されている。また、スチルベンの光反応については、光異性化 [75] のほかに、フェナントレンへの酸化閉環 [76, 77]、シクロブタン誘導体への二量化 [78, 79]、ジフェニルエタンへの光還元 [80] が知られている。

本節では、トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤FBA1の水溶液中における光退色挙動を明らかにする。太陽光に近い分光特性を有するキセノンアーク灯を光源とし、増白剤水溶液に光を照射して、その紫外吸収スペクトルおよび蛍光

スペクトルの変化を調べ、薄層クロマトグラフィーにより光退色生成物を分離・同定した。光照射にともなう吸光度と蛍光強度の変化から光退色速度を求め、光吸収速度との関係から量子収率を算出し、増白剤濃度の影響について速度論による考察を試みた。

FBA1は水への溶解性が高いとされているが[81]、実際には増白剤濃度、温度、pHにより溶解性が変わることが見出された。溶解性の変化にともなって紫外吸収スペクトルにも大きな変化が現れたので、光退色実験に先立ち、水への溶解性と吸収スペクトルとの関係を明らかにし、その上で、溶解状態と凝集状態の光退色挙動の違いについても検討した[82]。

## 2. 2 実 験

### 2.2.1 試料および溶液調製

FBA1は工業用市販品を前章と同様に精製し、実験に供した。FBA1の市販品は水に対する溶解度が高いが<sup>4)</sup>、精製により溶解度が著しく低下した。そこで、濃度  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の増白剤原液を蒸留水で約30分沸騰加熱して調製し、直ちに所定のpHの McIlvaine緩衝液[37]を加えて増白剤水溶液を調製した。蒸留水と緩衝液との容積比は 1:4 とし、緩衝能は増白剤の共存や希釈により変化しないことを確認した。緩衝液の調製には試薬特級の無水りん酸二ナトリウムとクエン酸を使用し、りん酸二ナトリウム  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  水溶液とクエン酸  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  水溶液の混合比を変えて、pH 5~8 に調整した。溶液調製などの操作はすべて暗室内において赤色灯の照明下でおこなった。

### 2.2.2 光照射

光源には、太陽光に近い分光特性を有するキセノンアーク灯(ウシオ電気、UXL-500W)を使用した。増白剤水溶液をガラス製円筒露光管に入れ、温度30℃で光照射した<sup>5)</sup>。露光管は光源から 30 cmの距離にあり、露光管表面における光強度は、350 nmで約  $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  [84]、300~400 nmで約  $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  である。

---

<sup>4)</sup> 日本化薬の染料便覧で、溶解度は20℃ : 25、50℃ : 50、80℃ : >100g・dm<sup>-3</sup>。

<sup>5)</sup> 二重円筒露光管の外周に一定温度の水を循環させ、試料液の温度を調節する。露光管内の試料液には300 nm以上の光が照射される [83]。

## 2.2.3 光退色反応の追跡と生成物の分離

### 2.2.3.1 分光分析

紫外吸収スペクトルは、恒温セルホルダーを付置した自記分光光度計（島津 MPS-5000）を使用して測定した。光路長は増白剤濃度により100、10、1 mmのいずれかとした。

蛍光特性はスペクトル補正自記分光蛍光光度計（島津 RF-502）を使用して測定した。測定中、励起光によって増白剤が光反応を起こさない条件として、励起光のスリット幅 0.2 nm を選定した。励起・蛍光スペクトルと蛍光強度は、増白剤濃度  $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  相当で測定した。FBA1は濃度  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下では、蛍光強度が濃度に比例することが確認されている<sup>6)</sup>。

### 2.2.3.2 薄層クロマトグラフィー

光照射した増白剤水溶液、増白剤初濃度に換算して  $1 \times 10^{-5} \mu \text{ mol}^{7)}$  を、105 °Cで2時間活性化したシリカゲルプレート（Merck Kieselgel 60）に点着し、クロロホルム／メチルアルコール／エチルアルコール／20%アンモニア水／

---

<sup>6)</sup> 蛍光強度 ( $I_f$ ) は、入射励起光の強度 ( $I_0$ )、蛍光発光の量子収率 ( $\phi_f$ )、増白剤のモル吸光係数 ( $\epsilon$ )、濃度 ( $C$ )、厚さ ( $\ell$ ) により次式で表される [85]。

$$I_f = \phi_f I_0 (1 - 10^{-\epsilon C \ell})$$

この式を展開すると、次のようになる。

$$I_f = \phi_f I_0 (2.303 \epsilon C \ell) \left[ 1 - (2.303 \epsilon C \ell) / 2 + (2.303 \epsilon C \ell)^2 / 6 - \dots \right]$$

ここで、 $\epsilon C \ell$  が 0.02 以下の微小なときには次式で近似することができ、 $I_f$  は  $C$  に比例する。

$$I_f = \phi_f I_0 (2.303 \epsilon c \ell)$$

蛍光増白剤の  $\epsilon$  を考慮すると、 $I_f$  と  $C$  に直線関係が成立するのは、FBA1は  $3.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下、後述のFBA2は  $2.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下となる。実測の結果、FBA1は  $1.05 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下、FBA2は  $1.78 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下で直線性が成立した。

<sup>7)</sup> 増白剤初濃度  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液を所定時間露光し、50°Cで加熱減圧し、100倍に濃縮したものを点着試料とした。

$2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  塩化アンモニウム水溶液 (8/8/2/1/1) を溶媒として上昇法で展開した。クロロホルム等の試薬は特級試薬を使用した。必要に応じて蛍光指示薬を加えたシリカゲルプレート (Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) も使用した。得られたクロマトグラムに長波長紫外線 (極大波長 365 nm) あるいは短波長紫外線 (極大波長 254 nm) を照射してスポットを観察した。

初期光退色生成物については、1時間光照射した初濃度  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液 1 ml を厚さ 1 mm のシリカゲルプレート 2 枚で分離し、退色生成物部分のシリカゲルから蒸留水で抽出し、メンブランフィルター (孔径  $0.3 \mu\text{m}$ ) で濾過したのち、吸収スペクトルを測定した。

## 2. 3 結果および考察

### 2. 3. 1 FBA1の溶解特性

#### 2. 3. 1. 1 吸収スペクトルの濃度・温度・pH依存性

FBA1は、一連のトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤の中では水に対する溶解性が大きいとされている。しかし、精製した増白剤の水溶液は遮光下の保存により Fig. 3.1 の吸収スペクトル変化を示した。すなわち、蒸留水 (pH 5.3) に溶解した直後にはスペクトル A (極大吸収波長<sup>8)</sup> 350 nm) を示すが、経時的に 350 nm の吸収が低下し、長波長側に新たな吸収が現れ、スペクトル B ( $\lambda_{\text{max}}$  395 nm) になった。このスペクトル変化は増白剤濃度が高いほど、また、温度と pH が低いほど顕著に現れた。増白剤の溶解状態に関係するものと考え、増白剤濃度、温度、pH の影響を詳細に検討した。

増白剤濃度  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、温度を 20、30、40°C の 3 水準、pH を 5 ~ 8 の 10 水準に変え、吸収スペクトルを測定した。水溶液のスペクトルは Fig. 3.2 に示す 4 種類に大別される。①は従来から知られている  $\lambda_{\text{max}}$  350 nm のスペクトル A である。④は  $\lambda_{\text{max}}$  395 nm のスペクトル B で、①で吸収のない 420 nm にも強い吸収をもつ。②と③は A と B の混合系で組成比が異なるものと考えられる。FBA1 は水溶液中、スペクトル A、B を示す二成分系を形成すると

---

<sup>8)</sup> 以後、極大吸収波長を  $\lambda_{\text{max}}$  と略す。

考え、スペクトルBの割合を求めて<sup>9)</sup> Table 3.1にまとめた。高濃度、低温度、低pHほどスペクトルBの割合が多い。

AとBの混合系、あるいはスペクトルBに変化した溶液を逆に希釈、昇温、あるいはpHを高くするとスペクトルAに戻る。 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ から $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に希釈した場合の経時変化を Fig. 3.3に示す。吸光度のスケールを合わせるために、希釈後のスペクトルは光路長を10倍にして測定した。AとBの混合系からほぼ完全なAになる。したがって、A、B間にみられる以上のスペクトル変化は暗反応により可逆的に起こることが確認された。

濃度、温度、pHに対応して現われる以上のスペクトル変化が、スペクトルA、Bで表される二成分によるものであるかを次に検討する。AとBの二成分による混合系ならば、その420 nmと350 nmの吸光度 $A_{420}$ と $A_{350}$ には次式が成立する<sup>10)</sup>。

$$A_{420} = - \frac{A_{420, B}}{A_{350, A} - A_{350, B}} (A_{350} - A_{350, A}) \quad (3.2.1)$$

ここで、 $A_{\lambda, A}$ 、 $A_{\lambda, B}$ は波長 $\lambda$ における成分A、Bそれぞれの単位濃度あたりの吸光度である。

<sup>9)</sup> たとえば、増白剤濃度  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のとき、350 nmにおいて、A成分100%の吸光度は0.500であり、B成分100%の吸光度は実測値の平均から0.300が得られる。よって、A成分とB成分の割合が $a : b$ （ただし、 $a + b = 1$ ）の混合液の350 nmの吸光度 $A_{mix}$ は次式であらわされる。

$$A_{mix} = 0.500a + 0.300b$$

これに $a = 1 - b$ を代入すると、次のように変形され、混合液の吸光度 $A_{mix}$ からB成分の割合を求めることができる。

$$b = (0.500 - A_{mix}) / 0.2$$

<sup>10)</sup> 混合系における成分A、Bの濃度を $C_A$ 、 $C_B$ とすると、次の関係がある。

$$A_{420} = C_A A_{420, A} + C_B A_{420, B}$$

$$A_{350} = C_A A_{350, A} + C_B A_{350, B}$$

成分Aは420 nmに吸収をもたないので、 $A_{420, A} = 0$  となり、両式から式3.2.1が導かれる。

Fig. 3.3の $A_{420}$ と $A_{350}$ をFig. 3.4に示す。 $A_{420}$ と $A_{350}$ には良好な直線関係が成立し、次の回帰式がえられた。

$$A_{420} = -1.25 A_{350} + 0.615 \quad (\gamma = -0.996, n = 6) \quad (3.2.2)$$

直線の勾配と切片から算出したA成分単独の吸光度は $A_{350, \lambda} = 0.492$ となり、実測値0.500にほぼ一致した。したがって、増白剤濃度、温度、pHに依存するスペクトル変化は、スペクトルA、Bで表される二成分から成り、組成比の変化したものであると考えてよい。

### 2.3.1.2 溶解状態と吸収スペクトル

直接染料型の染料は水溶液中で会合する性質を持ち、濃度を高くしたり、低温にしたりすると、大きな凝集状態（コロイド、微粒子）をとる場合がある[4a]。FBA1の水溶液についてもAからBへのスペクトル変化にともなって濁りやフロキュレーションが観察され、スペクトルBは凝集状態の増白剤に由来する可能性が考えられる。そこで、AとBの混合系の溶液について、溶解状態と凝集状態それぞれに対応するスペクトルの仕分けを試みた。結果をFig. 3.5の①に示す。

増白剤濃度  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、pH 5.5の溶液は実線で示した混合系のスペクトルを示す。この溶液をG4ガラスフィルター（孔径 $10 \sim 16 \mu\text{m}$ ）で濾過すると、透明な濾液に対して一点破線のスペクトルが得られた。混合系のスペクトル（実線）から濾液のスペクトル（一点破線）を差し引いたものを二点破線で示した。

濾液のスペクトルとスペクトルA（増白剤  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、pH 8.0）をFig. 3.5の②に比較する。濾液のスペクトルは $\lambda_{\text{max}}$ の350 nmでスペクトルAに重なるように換算して表示した。濾液のスペクトルは、破線で示したスペクトルAによく一致しており、濾液中、増白剤はスペクトルAを示す溶解状態にあることが確認された。

二点破線で示したスペクトルは、濾過により除去された凝集状態の増白剤にかかわるスペクトルである。これとスペクトルB（増白剤  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、pH 5.0）とを $\lambda_{\text{max}}$ の395 nmで重ね、Fig. 3.5の③に比較する。両者は必ずしも完全には一致せず、凝集状態のスペクトルは単一ではないことが確認さ

れた。厳密には凝集度の異なるものが混在していると推定される<sup>11)</sup>。

凝集状態のFBA1の構造については、分子内のプロトン移動による共役系の変化、あるいはpH依存性から考えてプロトン付加による増白剤スルホン酸の生成が考えられる。アミノスチルベンのアミノ基のプロトンがトリアジン環の窒素に移行し、アミン型からイミン型に変化した場合、増白剤骨格の共役系が長くなるため、スペクトルのレッドシフトを説明することができる。しかし、プロトン付加は増白剤濃度に依存しないはずであり、増白剤濃度が高いほどレッドシフトが起こりやすいという実験結果と矛盾する。

また、低いpHではスルホン酸ナトリウムがスルホン酸になり、会合あるいは凝集することが知られているので、濾液のアルカリ滴定を行ったが、緩衝液のブランク滴定値と重なり、確認できなかった。いずれにしてもスペクトルBは凝集状態の増白剤による光散乱を含めたスペクトルであり、これ以上の議論はひかえることとした。

### 2.3.2 光退色反応

#### 2.3.2.1 吸収スペクトル変化

初濃度  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のFBA1水溶液の光照射による吸収スペクトル変化をFig. 3.6に示す。増白剤が完全に溶解する条件として pH 7、30°Cを選定し、McIlvaine 緩衝液でpHを調整した。露光初期には300 nmに等吸収点が認められ、 $\lambda_{\text{max}}$  350 nmの長波長の吸収が急速に減少し、 $\lambda_{\text{max}}$  268 nmの短波長の吸収が増大し、約60分で平衡に到達した。これを初期退色とする。その後、露光にともない徐々にスペクトル全体が低下した。これを後期退色とする。初期・後期退色いずれも暗反応はない。増白剤濃度  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲で、露光によるスペクトル変化はFig. 3.6と同様であった。この濃度範囲で、FBA1

---

<sup>11)</sup> 統計学の主成分分析法を、pHによるスペクトル変化に適用すると、増白剤  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、20°C、pH 5.0~8.0のスペクトルは次のように分析され、凝集状態のスペクトルは複数のスペクトルに分けられた。

pH 8~7	1成分
pH 8~5.5	2成分
pH 8~5.0	3成分



の水溶液中の光退色反応は同一であると考えられる。増白剤水溶液を石英セルに入れてキセノン光を直接照射した場合、退色は促進されるが、スペクトル変化は300 nm以下の光を遮断した場合と同様であった。

等吸収点は特別な場合を除いて三成分以上では観察されない。初期退色において生成物は1種、すなわち反応中の溶液は2成分であるかについて、スペクトル的に検証する。増白剤 ( $\lambda_{max}$  350 nm) と退色生成物 ( $\lambda_{max}$  268 nm) との二成分系であれば、露光液について次式が導かれ、350 nmの吸光度  $A_{350}$  と268 nmの吸光度  $A_{268}$  には直線関係が成立する。

$$A_{350} = \left( \frac{\epsilon_{350,2} - \epsilon_{350,1}}{\epsilon_{268,2} - \epsilon_{268,1}} \right) A_{268} + \left\{ A_{0,350,1} - \left( \frac{\epsilon_{350,2} - \epsilon_{350,1}}{\epsilon_{268,2} - \epsilon_{268,1}} \right) A_{0,268,1} \right\} \quad (3.2.3)$$

$\epsilon_{350,1}$ 、 $\epsilon_{268,1}$ は増白剤の350 nm、268 nmのモル吸光係数

$\epsilon_{350,2}$ 、 $\epsilon_{268,2}$ は生成物の350 nm、268 nmのモル吸光係数

$A_{0,350,1}$ 、 $A_{0,268,1}$ は未露光液の350 nm、268 nmの吸光度

Fig. 3.6 の初期退色において、 $A_{350}$ と $A_{268}$ には Fig. 3.7に示す直線関係が認められ、高い相関で次の回帰式が得られた。

$$A_{350} = -1.79A_{268} + 1.11 \quad (\gamma = -0.998, n = 10) \quad (3.2.4)$$

切片の値1.11は、実測値  $A_{0,350,1} = 0.500$ 、 $A_{0,268,1} = 0.340$ と 3.2.4式の傾き-1.79から算出した値1.11に一致した。初期退色は増白剤 ( $\lambda_{max}$  350 nm) と退色生成物 ( $\lambda_{max}$  268 nm) との二成分系と考えてよい。

露光によるFBAIのスペクトル変化から退色生成物のスペクトルを算出する。増白剤と退色生成物が水溶液中、スペクトル的に相互作用をもたないとすれば、波長 $\lambda$ における、増白剤初濃度と等量の退色生成物の吸光度は次式から算出され、露光によるスペクトル変化から退色生成物の吸収スペクトルが求められる。

$$P_{\lambda} = (A_{t,\lambda} - A_{0,\lambda} \times r) / (1 - r) \quad (3.2.5)$$

$P_{\lambda}$ は退色生成物の吸光度、 $A_{t,\lambda}$ はt時間露光後の吸光度、 $A_{0,\lambda}$ は未露光液の吸光度、 $r$ はt時間露光後の増白剤残存率 ( $0 < r < 1$ ) である。 $r$ は後述のように、露光液の $\lambda_{max}$  350 nmの吸光度と蛍光強度から求められる (p. 69参照)。

得られたスペクトルをFig. 3.8 に示す。初期退色では268 nmの強い吸収と、

330 nmの弱い吸収をもち、露光時間による変化はなかった。Fig. 3.9 のクロマトグラムから抽出した初期退色生成物Cのスペクトルもこれに一致した。このスペクトルは、増白剤の骨格であるスチルベンのシス体のスペクトル [76] に酷似している。後期退色では、露光にともなってスペクトル全体が低下した。後期退色ではスチルベンの炭素-炭素二重結合の開裂をとまなう分解反応が起きていることが推測される。

### 2.3.2.2 光退色生成物

FBA1の露光水溶液を薄層クロマトグラフィーに供した。長波長紫外線で観察したクロマトグラムをFig. 3.9に示す。初期退色 ( $S_2$ ,  $S_{00}$ ) では露光にしたがって、強い青白色の増白剤のスポットT ( $R_f$ ; 0.26) が減少するとともに、はじめは無蛍光性で徐々に青白色の蛍光を発する、退色生成物のスポットC ( $R_f$ ; 0.19) が増大した。生成物Cをクロマトグラムから抽出し、その水溶液を露光すると $P_0$ から $P_2$ になった。初期退色は増白剤Tと生成物Cとの可逆的な反応である。トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤、その母体である4,4'-ビススチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム、さらにはスチルベンの光反応から類推して、生成物Cはシス異性体と推定される。また、山下はFBA1の水溶液中の初期光退色生成物について、NMR からシス体を確認している [62]。よって、FBA1水溶液で観察された初期光退色反応はトランス-シス間の可逆的光異性化であると結論した。

後期退色 ( $S_{0000}$ ) になると、きわめて弱い黄色あるいは白色の蛍光を発する複数のスポットDが現れる。長時間露光すると、スポットT、Cはいずれも小さく蛍光が弱くなり、スポットDは大きく蛍光が強くなった。後期退色は複数の化合物を生成する反応であることがわかる。スチルベンは光により、トランス-シス異性化のほかに、フェナントレンへの閉環、テトラフェニルシクロブタンへの二量化、ジオキセタンを経由した酸化開裂を起こす [76-80]。FBA1と同属のC. I. FB 90 (置換基はベンズオキシ基、メトキシ基) の水溶液中の光退色では、異性化以外に、光酸化開裂によるアルデヒドとカルボン酸の生成、光還元によるジヒドロ化合物 (1,2-ジフェニルエタン誘導体) の生成が確認されている [71、72]。また、置換基の異なる数種のトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤の水溶液中の後期光退色では、 $NH_3$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $CO_3^{2-}$  およ

び数種の有機酸残基が検出されており、完全な崩壊が推定されている [60]。これら先行研究の報告と、吸収スペクトルおよび薄層クロマトグラフィーの実験結果から、FBA1水溶液の後期退色は光分解であると推定した。

### 2.3.3 光退色速度

#### 2.3.3.1 蛍光増白剤残存率と光退色曲線

光退色生成物が増白剤の  $\lambda_{max}$  350 nm に吸収をもたなければ、350 nm の吸光度から露光液中の増白剤濃度を求めることができる。しかし、FBA1 の場合、退色生成物が 350 nm に吸収を有するため、吸光度のみから増白剤濃度を求めることはできない。FBA1 の初期退色は、蛍光性のトランス体と無蛍光性のシス体との反応であるから、露光前後の吸光度と蛍光強度を測定し、次のように増白剤濃度を求める。

未露光液、露光液の蛍光強度  $I_{f,0}$ 、 $I_f$  はそれぞれ次式であらわされる。

$$I_{f,0} = \phi_f I_0 (1 - 10^{-A_0})、I_f = \phi_f I_0 \frac{A_T}{A} (1 - 10^{-A}) \quad (3.2.6)$$

$\phi_f$  は蛍光発光の量子収率、 $I_0$  は蛍光強度測定時の入射光強度、 $A_0$  と  $A$  は未露光液と露光液の 350 nm の吸光度<sup>1,2)</sup>、 $A_T$  は露光液中の増白剤 (トランス体) による吸光度である。3.2.6 式から 3.2.7 式が導かれ、露光液中のトランス体の残存率  $A_T/A_0$  は、未露光液と露光液の吸光度および蛍光強度から求められる。

$$\frac{A_T}{A_0} = \frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A}} \cdot \frac{A}{A_0} \cdot \frac{I_f}{I_{f,0}} \quad (3.2.7)$$

露光前後の吸光度比  $A/A_0$  については、トランス体とシス体のモル吸光係数を  $\epsilon_T$ 、 $\epsilon_c$  とすれば、次式が成立し、

$$\frac{A}{A_0} = \left(1 - \frac{\epsilon_c}{\epsilon_T}\right) \cdot \frac{A_T}{A_0} + \frac{\epsilon_c}{\epsilon_T} \quad (3.2.8)$$

3.2.7 式から求めた  $A_T/A_0$  と  $A/A_0$  には傾き  $(1 - \epsilon_c/\epsilon_T)$ 、切片  $\epsilon_c/\epsilon_T$  の直線関係が成立するはずである。

<sup>1,2)</sup> 蛍光強度は、未露光液および露光液を、増白剤初濃度  $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  相当に希釈して測定するため、吸光度  $A_0$ 、 $A$  は Lambert-Beer 則によりこの濃度に換算した値を求め、3.2.6 式および 3.2.7 式の計算に使用する。

増白剤初濃度  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の水溶液について、露光にともなう  $A/A_0$  と  $A_T/A_0$  を Fig. 3.10 に示す。  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲では濃度によらず同じ挙動が認められた。未露光液に対応する点 (1, 1) から、露光とともに  $A_T/A_0$  が減少する方向へ移動し、点 (0.10, 0.24) 付近まで直線関係が認められ、次の回帰式が得られた。

$$\frac{A}{A_0} = 0.871 \frac{A_T}{A_0} + 0.154 \quad (\gamma = 0.977, n = 15) \quad (3.2.9)$$

切片の値 0.154 は、実測のトランス体とシス体の吸光度比に一致した。スチルベンのトランス体とシス体のモル吸光係数の比 0.177 にも近い。  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲では濃度によらず、FBA1 の初期退色はトランス体とシス体の二成分から成る反応であることが確認された。

露光液中の増白剤残存率  $A_T/A_0$  を求め、経時変化を Fig. 3.11 に示した。  $A_T/A_0$  は露光初期に大きく減少して定常状態になり、その後きわめてゆるやかに減少する。  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲では、増白剤濃度が高いほど初期の退色率が小さく、定常状態に到達するまでの時間が長い。したがって、増白剤残存率  $A_T/A_0$  を露光時間 (t) の逆数  $1/t$  に対してプロットすると、Fig. 3.12 に示すように、露光時間の長いところ、すなわち、  $1/t \rightarrow 0$  で直線になり、切片の値は定常状態におけるトランス体の残存率となる。回帰直線から求めたトランス体の割合を Table 3.2 に示す。定常状態におけるトランス体の割合は 8 ~ 13% であり、スチルベンの光異性化定常状態におけるトランス体の割合 7 ~ 8% [77] に近い値であった。また、定常状態におけるトランス体の割合は増白剤濃度が高いほど少ない傾向にある。

### 2.3.3.2 速度論による考察

一般に染色物の耐光堅牢度は染料濃度の影響を受ける。これは染料の光反応が溶液あるいは高分子基質中における染料の集合状態に依存するためと理解されている。FBA1 についても増白剤濃度を変化させ、変化の大きい初期退色速度に対する影響を調べた。

FBA1 の初期退色反応はトランス体とシス体の可逆的光異性化であるから、トランス体からシス体への光反応の量子収率  $\Phi_T$ 、シス体からトランス体への逆反応の量子収率  $\Phi_C$  の濃度依存性について解析する。

トランス体、シス体の励起速度を  $V_T$ 、 $V_C$  とすると、FBA1の光反応は次のように表される。 $T^*$  および  $C^*$  は励起状態を表す。



トランス体の減少速度は  $-d[T]/dt = \Phi_T V_T - \Phi_C V_C$  であり、定常状態 ( $t \rightarrow \infty$ ) においては、 $-d[T]/dt = 0$  であるから、次式が成立する。

$$\frac{\Phi_C}{\Phi_T} = \left( \frac{V_T}{V_C} \right)_{t \rightarrow \infty} \quad (3.2.10)$$

全体の励起速度を  $V$ 、 $\lambda_{max}$  の吸光度を  $A$  とすると、 $V = V_T + V_C$ 、 $A = \epsilon_T [T] + \epsilon_C [C]$  であるから、 $V_T$ 、 $V_C$  はそれぞれ次のように表される。

$$V_T = \int \frac{\epsilon_T [T]}{A} V d\lambda, \quad V_C = \int \frac{\epsilon_C [C]}{A} V d\lambda \quad (3.2.11)$$

トランス体とシス体の第一吸収帯をそれぞれ二等辺三角形で近似し、相似形とみなせば、3.2.11式から次式が導かれ、

$$\frac{V_T}{V_C} \approx \frac{\epsilon_{T, max}}{\epsilon_{C, max}} \cdot \frac{[T]}{[C]} \quad (3.2.12)$$

3.2.10式と3.2.12式から次式が得られる。

$$\frac{\Phi_C}{\Phi_T} = \frac{\epsilon_{T, max}}{\epsilon_{C, max}} \cdot \left( \frac{[T]}{[C]} \right)_{t \rightarrow \infty} \quad (3.2.13)$$

すなわち、トランス体とシス体のモル吸光係数  $\epsilon_{T, max} : 5.00 \times 10^4$  (350 nm)、 $\epsilon_{C, max} : 1.30 \times 10^4$  (330 nm) と定常状態におけるトランス体とシス体の組成比から  $\Phi_C / \Phi_T$  が求められる。

結果をTable 3.2 に示す。 $\Phi_C / \Phi_T$  は1より小さく、トランス体からシス体への反応の量子収率は逆反応の2~3倍である。また、 $\Phi_C / \Phi_T$  は増白剤濃度が高いほど小さい。

つぎに、Fig. 3.10の退色曲線の初期変化率から、トランス体からシス体への反応の量子収率  $\Phi_T$  を求める。退色曲線の初期変化率と増白剤の初濃度から、トランス体の初期減少速度、すなわちトランス体からシス体への初期退色速度  $-(d[T]/dt)_{t=0}$  が求められる。

退色初期にトランス体が励起される速度  $V_0$  は、光源が直線的な連続の分光

分布をもち、増白剤の吸収スペクトルが二等辺三角形に近似できる場合、実験で用いた直径0.78 mmの円筒管について次式で近似される [86]。

$$A_0 \leq 2.2 \quad V_0 = 0.77 \sigma \{1 - \exp(-1.66 A_0)\} \quad (3.2.14)$$

$$2.8 \leq A_0 \leq 5.5 \quad V_0 = 0.0154 \sigma (A_0 + 48.2)$$

ここで、 $A_0$ は未露光液の光路長10 mmにおける $\lambda_{max}$ の吸光度、 $\sigma$ は光源の光強度や増白剤の吸収スペクトルの幅などを含む定数である。トランス体からシス体への量子収率 $\Phi_T$ は次式で与えられ、

$$\Phi_T = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot \frac{1}{V_0} \quad (3.2.15)$$

$\Phi_T$ に比例する相対的な量子収率 $\Phi_{rel, T} = \sigma \Phi_T$ が、トランス体の初期退色速度 $-(d[T]/dt)_{t=0}$ と初期吸光度 $A_0$ から、次のように求められる。

$$A_0 \leq 2.2 \quad \Phi_{rel, T} = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot \frac{1}{0.77 \{1 - \exp(-1.66 A_0)\}} \quad (3.2.16)$$

$$2.8 \leq A_0 \leq 5.5 \quad \Phi_{rel, T} = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot \frac{1}{0.0154 (A_0 + 48.2)}$$

得られた $\Phi_{rel, T}$ をTable 3.2に、 $\Phi_{rel, T}$ と増白剤初濃度 $C_0$ との関係をFig. 3.13に示す。 $\Phi_{rel, T}$ と $C_0$ に直線回帰を適用すると相関係数が必ずしも高くなく、傾きが小さいことから、 $\Phi_{rel, T}$ には濃度依存性がないと判断した。FBA1の初期退色反応、すなわち、トランス体減少の相対量子収率 $\Phi_{rel, T}$ は、増白剤濃度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲では濃度依存性がないといえる。スチルベンの光異性化は溶液中、低濃度では一分子過程が律速であると確認されている [75]。FBA1の水溶液中における初期退色反応も、一分子過程による光異性化であると理解できる。

$\Phi_{rel, T}$ の平均値と $\Phi_c / \Phi_T$ とから求めた $\Phi_{rel, c} (= \sigma \Phi_c)$ をTable 3.2に示す。初期退色におけるシス体からトランス体への相対量子収率 $\Phi_{rel, c}$ は、濃度増加にともなって減少する傾向がある。

### 2.3.3.3 凝集状態における光退色

溶解状態と凝集状態の増白剤が混在した溶液の露光による吸収スペクトル変化をFig. 3.14に示す。退色初期には350 nmの吸収のみが低下し、その後420 nmの吸収が低下した。溶解状態の増白剤が退色したのちに、凝集状態の増白剤が

退色することがわかる。溶液中あるいは高分子基質中で染料が集合すると、光退色しにくくなると理解されており、これを実証するものとして非常に興味ある結果が得られた。しかし、前述のように、FBA1の凝集状態は凝集度の異なる多成分の混合系であり、露光によるスペクトル変化においても、等吸収点からのずれが観察され、定量的な追跡が難しいため、速度論による解析は行わないこととした。

## 2. 4 まとめ

トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤FBA1の水溶液中の溶解性と光退色挙動を、紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトル、薄層クロマトグラフィーにより調べた。光照射にともなう吸光度と蛍光強度の変化から増白剤濃度を求める手法を提示し、初期光退色が二成分系の反応であることを確認するとともに、光退色速度と光吸収速度から量子収率を算出して、量子収率に対する増白剤濃度の影響を速度論により考察した。得られた結果を以下にまとめる。

1) FBA1は水溶液中、溶解状態において、初期には蛍光性のトランス体から無蛍光性のシス体へ速い速度で光異性化した。トランス体が8~13%の定常状態になり、その後遅い速度で光分解した。定常状態におけるトランス体の割合は増白剤濃度が高いほど少ないことが確認された。

2) FBA1の初期光退色の量子収率は、増白剤濃度  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲で濃度依存性がないと判断され、トランス-シス光異性化は一分子過程によるという従来知見と一致した。

3) FBA1の水への溶解性は増白剤濃度、温度、pHに影響され、高濃度、低温度、低pHでは増白剤が凝集し、可視部に新たな吸収 ( $\lambda_{\text{max}} 395 \text{ nm}$ ) が現れることを見出した。

4) 凝集状態のFBA1は溶解状態より光退色が遅いという実験的事実を得た。

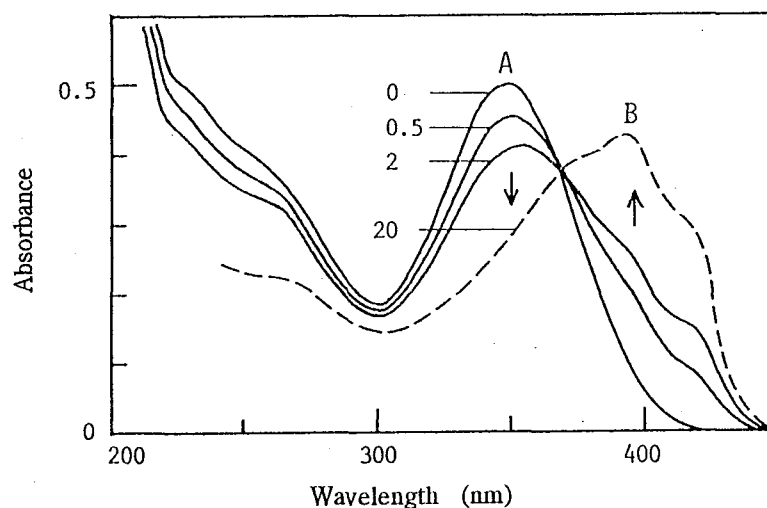


Fig. 3. 1 Change in absorption spectrum of FBA1 in distilled water (20°C, pH 5.3) with storage time. A, spectrum observed just after the preparation; B, spectrum observed after the storage for 20 hours. Numbers represent the storage time (h).  $[FBA]=1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

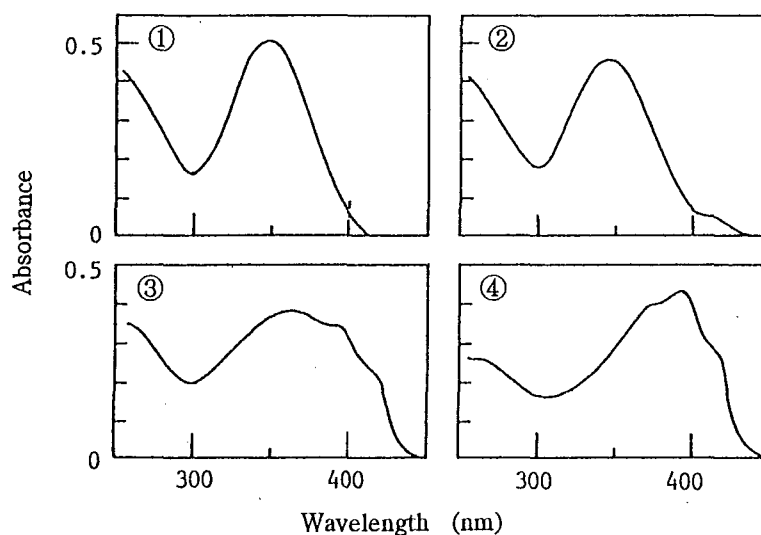


Fig. 3. 2 Typical absorption spectra of FBA1 in aqueous solution with different concentrations at different temperature and pH.

- ① :  $[FBA]=1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 40°C, pH 8. 0
- ② :  $[FBA]=1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 20°C, pH 5. 5
- ③ :  $[FBA]=1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 40°C, pH 5. 0
- ④ :  $[FBA]=1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 30°C, pH 5. 0



Table 3.1 Effects of FBA1 concentration, temperature, and pH of the aqueous solution on the relative content (%) of spectrum B.

FBA concentration (mol·dm <sup>-3</sup> )	pH	Temperature(°C)		
		20	30	40
1×10 <sup>-4</sup>	5	100	100	100
	6	80	5	0
	>7	0	0	0
1×10 <sup>-5</sup>	5	100	100	60
	6	5	0	0
	>7	0	0	0
1×10 <sup>-6</sup>	5	60	50	40
	>6	0	0	0

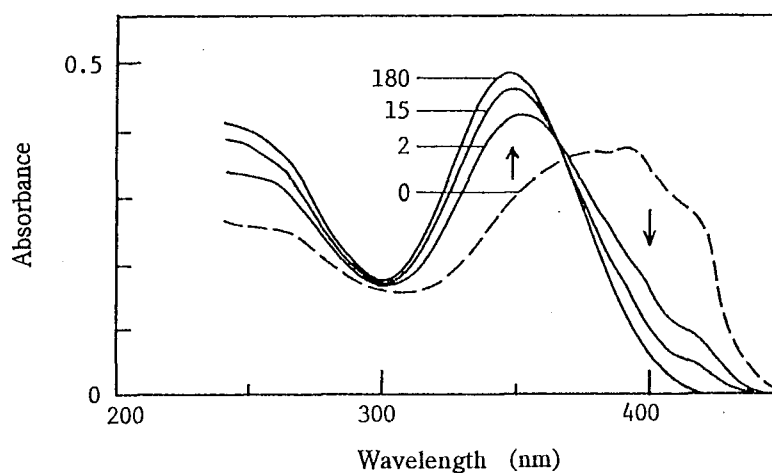


Fig. 3.3 Change in absorption spectrum of FBA1 in aqueous solution by dilution at 20°C, pH 6.0. Numbers represent the storage time (h). The path length of optical cell was adjusted to 10 times after dilution so as to have a similar absorbance to the original solution.

--- : 1×10<sup>-4</sup> mol·dm<sup>-3</sup> (cell length : 1 mm)  
 — : 1×10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup> (cell length : 10 mm)

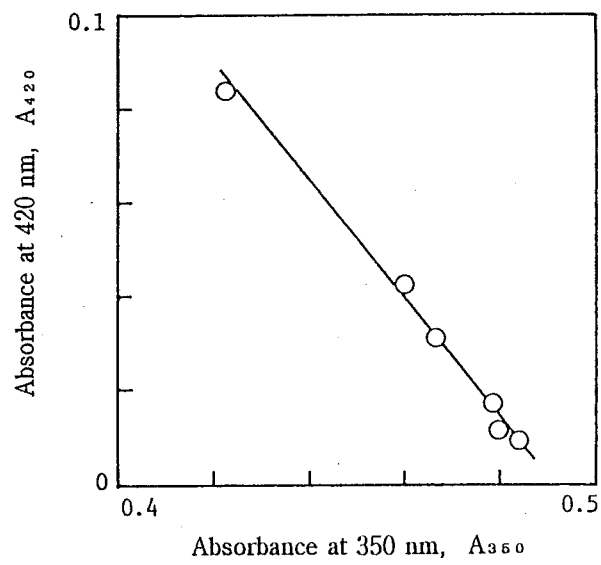


Fig. 3. 4 Plots of  $A_{420}$  vs.  $A_{350}$  in absorption spectra of FBA1 shown in Fig. 3.3.  $A_{420}$ , Absorbance at 420 nm;  $A_{350}$ , Absorbance at 350 nm.

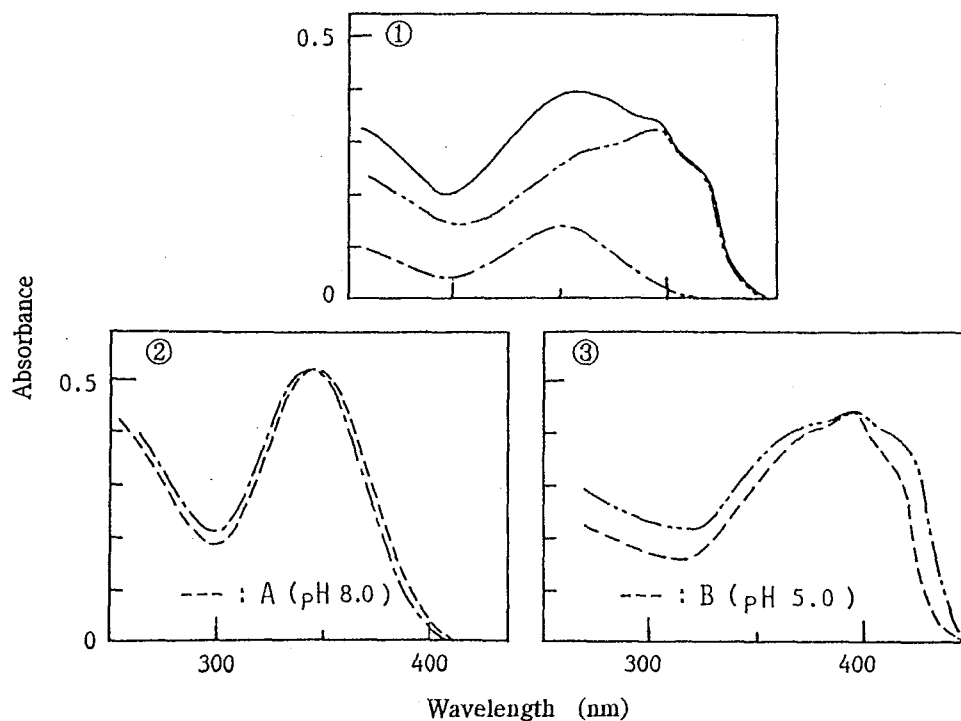


Fig. 3. 5 Change in absorption spectrum of FBA1 in aqueous solution by filtration.

- ① — : Spectrum of solution,  $[FBA]=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , pH 5. 5.  
 - - - : Spectrum of filtrate.  
 - · - · : Calculated spectrum obtained by subtracting the absorption due to filtrate (- - -) from the spectrum of solution (—).
- ② - - : Spectrum A,  $[FBA]=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , pH 8. 0.  
 - · - · : Spectrum of filtrate shown in Fig. ①, that was adjusted to have the same absorbance at 350 nm as spectrum A.
- ③ - - : Spectrum B,  $[FBA]=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , pH 5. 0.  
 - · - · : Calculated spectrum shown in Fig. ①, that was adjusted to have the same absorbance at 395 nm as spectrum B.

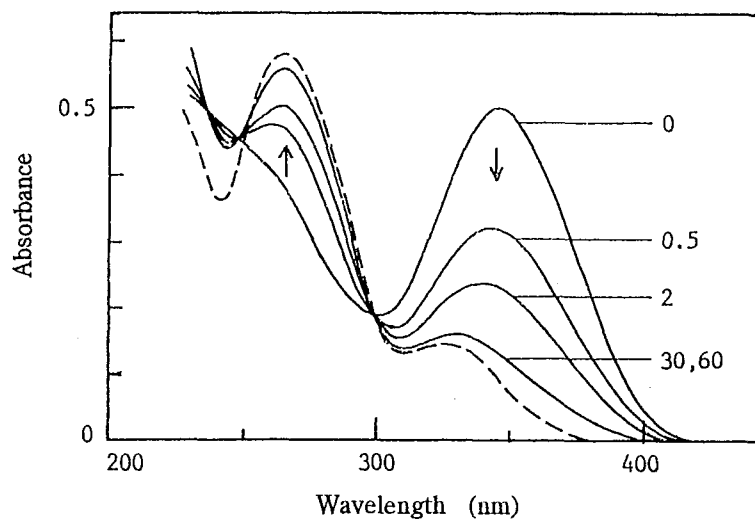


Fig. 3. 6 Change in absorption spectrum of FBA1 in aqueous solution on exposure to xenon arc light ( $>300$  nm) for various time.  $[FBA]=1 \times 10^{-6}$  mol $\cdot$ dm $^{-3}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ , pH 7. 0. Numbers represent exposure time (min).  
 --- : Absorption spectrum of photoproduct of FBA1 extracted from spot C of thin-layer chromatogram shown in Fig. 3.9.

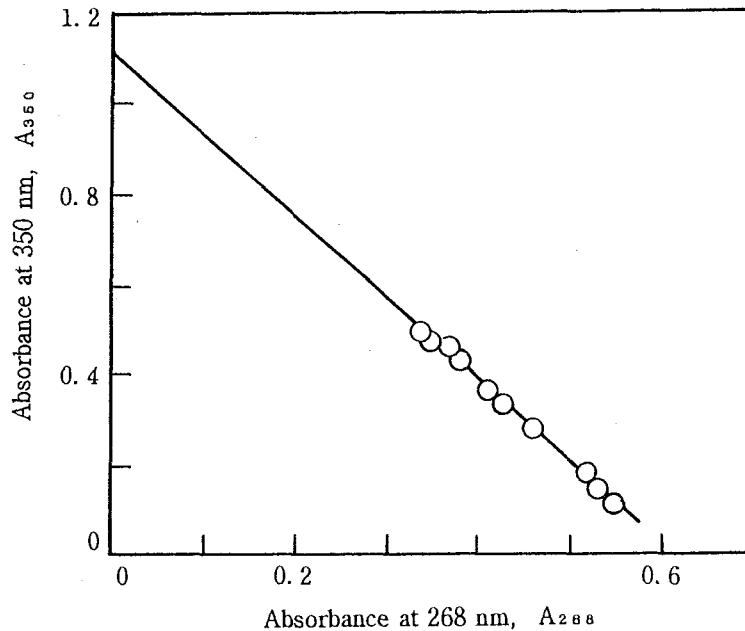


Fig. 3. 7 Plots of  $A_{350}$  vs.  $A_{268}$  in absorption spectra of FBA1 on photofading shown in Fig. 3.6.  $A_{350}$ , Absorbance at 350 nm;  $A_{268}$ , Absorbance at 268 nm.

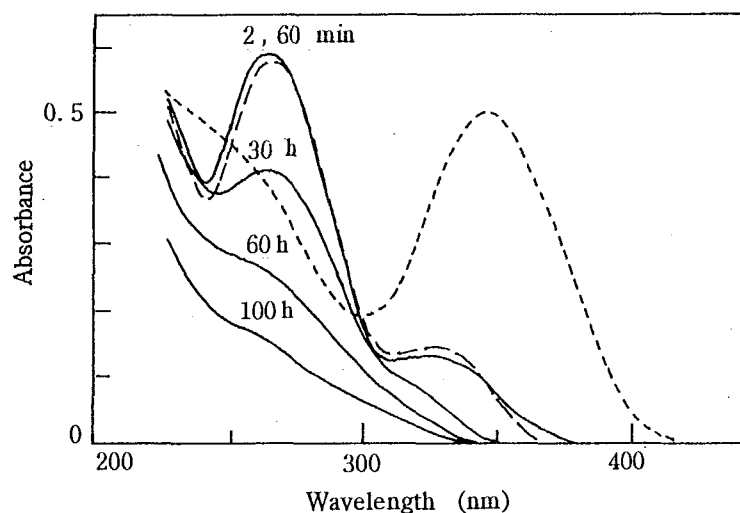


Fig. 3. 8 Absorption spectrum of photoproduct of FBA1 calculated from the spectral change on exposure to light for various time. Concentration of photoproduct,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Numbers represent exposure time.

..... : FBA1 observed,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

--- : Photoproduct extracted from spot C in Fig. 3.9.

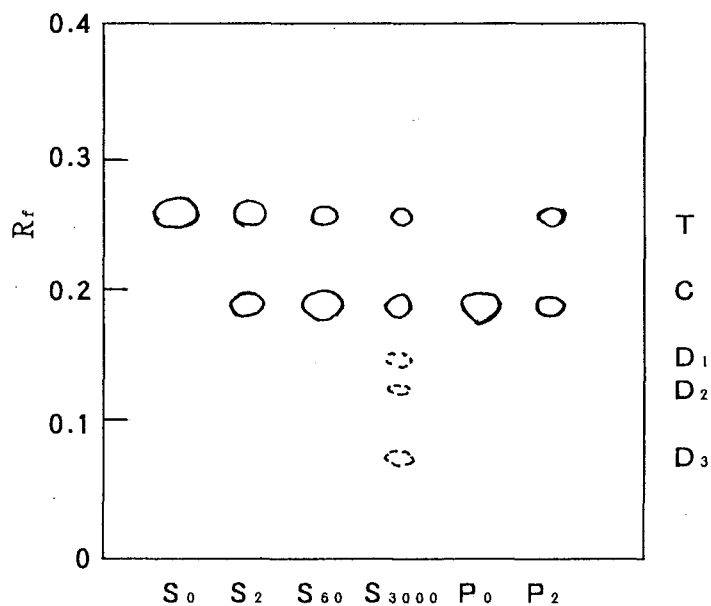


Fig. 3. 9 Thin-layer chromatogram of FBA1 exposed for various time:  $S_0$ , 0;  $S_2$ , 2;  $S_{60}$ , 60;  $S_{3000}$ , 3000 min.  $P_0$ , photoproduct extracted from spot C;  $P_2$ , photoproduct extracted from spot C and exposed to light for 2 min. Plate, Kieselgel 60; eluent,  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/20\% \text{NH}_3/2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$  (8/8/2/2/1).

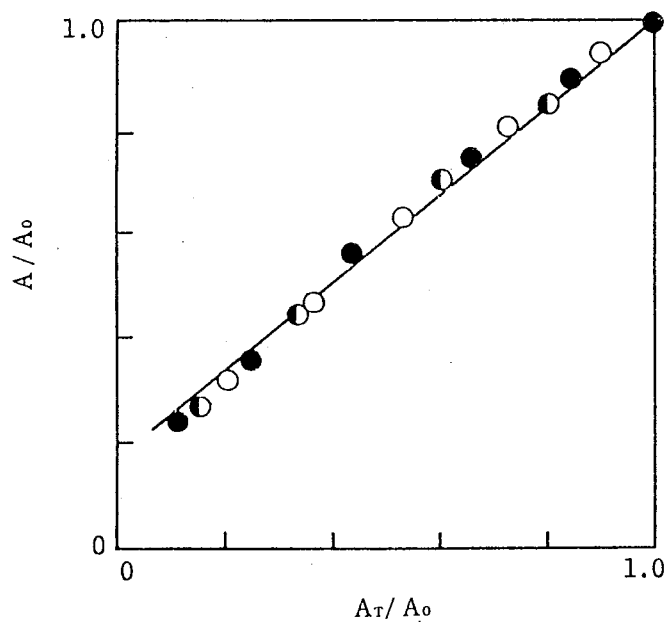


Fig. 3. 10 Plots of  $A/A_0$  vs.  $A_T/A_0$  in photofading of FBA1 in aqueous solution with various concentrations:  $\circ$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ;  $\bullet$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ;  $\bullet$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

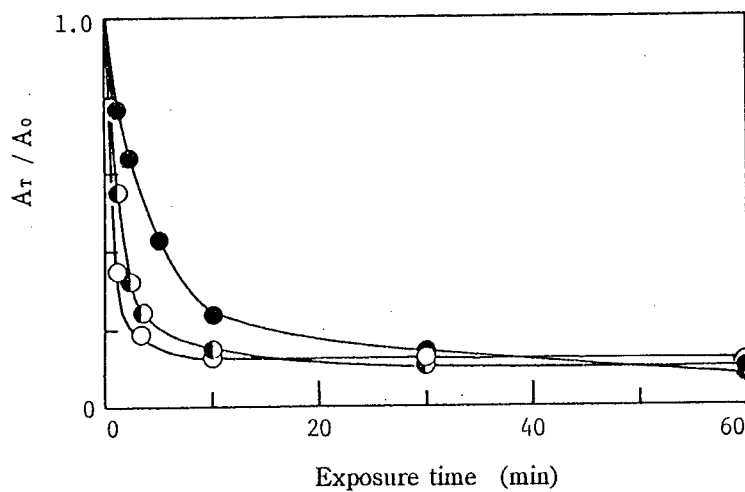


Fig. 3. 11 Photofading curves of FBA1 in aqueous solution with various concentrations:  $\circ$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ;  $\bullet$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ;  $\bullet$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

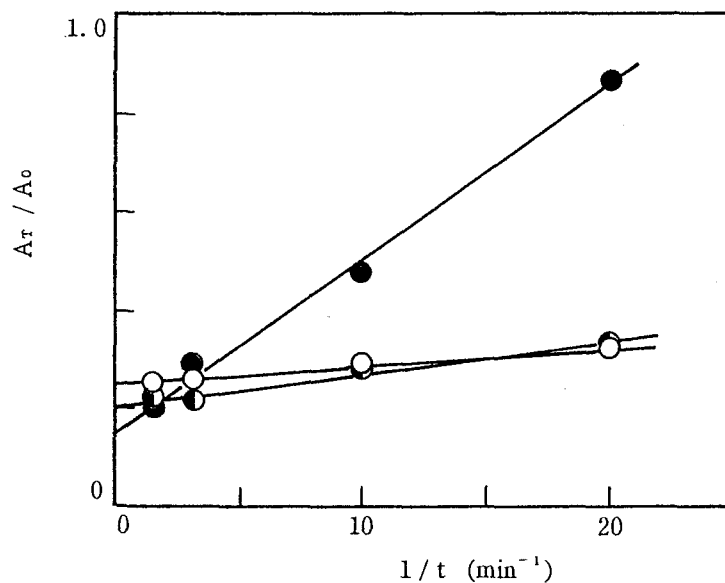


Fig. 3. 12 Plots of  $A_T/A_0$  vs.  $1/t$  for photofading of FBA1 in aqueous solution with various concentrations:  $\circ$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ;  $\bullet$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ;  $\bullet$ ,  $1 \times 10^{-4}$  mol·dm $^{-3}$ .

Table 3. 2 The ratio of trans-isomer of FBA1 in equilibrium and concentration dependence of relative quantum yield of trans $\rightarrow$ cis ( $\Phi_{rel. T}$ ) and of cis $\rightarrow$ trans ( $\Phi_{rel. c}$ ) of reversible photoisomerization.

[FBA] (mol·dm $^{-3}$ )	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
trans-Isomer (%)	13	10	7.9
$\Phi_c/\Phi_T$	0.55	0.44	0.33
$\Phi_{rel. T}$ ( $10^{-5}$ mol·min $^{-1}$ )	4.7	3.0	5.7
$\Phi_{rel. c}$ ( $10^{-5}$ mol·min $^{-1}$ )	2.4	2.0	1.5

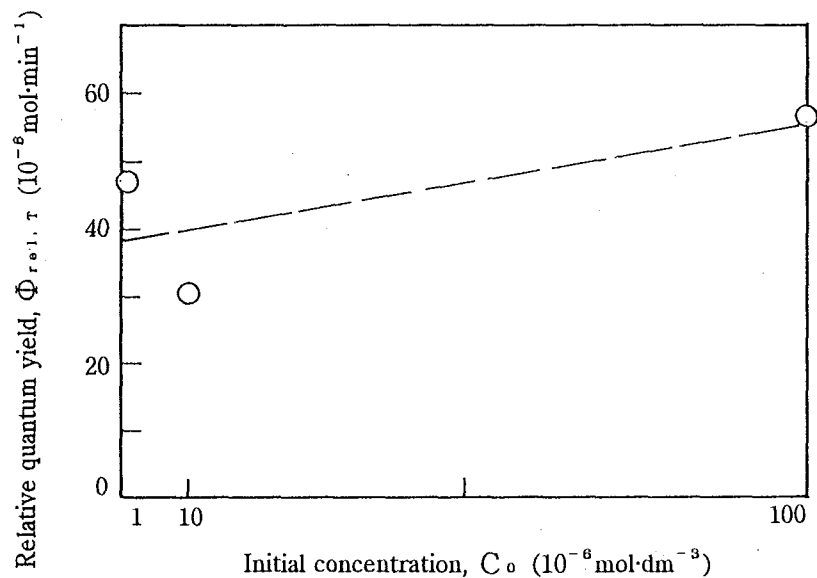


Fig. 3. 13 Relative quantum yield ( $\Phi_{rel.\tau}$ ) of photofading vs. initial concentration ( $C_0$ ) of FBA1 in aqueous solution.

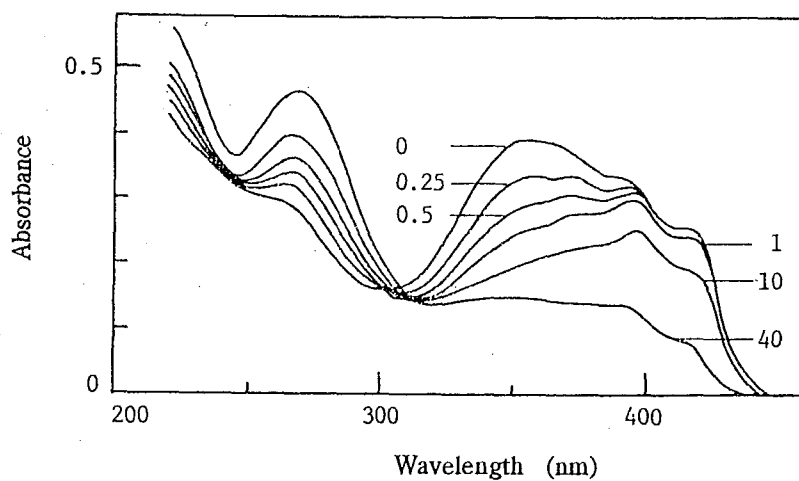


Fig. 3. 14 Change in absorption spectrum of FBA1 in aqueous solution containing the flocculent on exposure to xenon arc light ( $>300 \text{ nm}$ ) for various time.  $[\text{FBA}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 5.5$  in distilled water. Numbers represent exposure time (min).



## 第3節 ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤の水溶液中の光退色

### 3.1 はじめに

洗剤配合用として多用されているジスチリルビフェニル系蛍光増白剤は、トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤の大きな欠点である耐塩素性、耐光堅ろう性を改善するものとして開発され〔87〕、1970年代後半から市販洗剤への使用量が漸増した。このタイプの蛍光増白剤もセルロース繊維に対して良好な染着性を有し、蛍光特性が優れている。先に述べたように、セルロース繊維製品には耐光堅ろう度の低いトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤が使用されているため、長期間の使用により初期の蛍光増白効果が失われる。これを補う目的で市販の弱アルカリ性合成洗剤の大部分に、ジスチリルビフェニル系あるいはトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤が配合されている。したがって、日常の繰り返し使用を経たセルロース繊維製品の耐光堅ろう性は、洗剤配合の蛍光増白剤の光退色特性に支配されていると考えられる。

ジスチリルビフェニル系を代表する蛍光増白剤FBA2の水溶液中の光化学反応については、初期はトランス体からシス体への光異性化、そののち、ビフェニルおよびベンゼンスルホン酸それぞれのアルデヒド誘導体を経て、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸と $o$ -スルホ安息香酸に分解するとの報告がある〔88〕。本節では、この蛍光増白剤の水溶液中の光退色挙動を第2節と同様の手法により明らかにし、主として初期光退色に対する増白剤濃度の影響を検討した〔89〕。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試料および溶液調製

FBA2は工業用市販品を精製し、実験に供した。濃度  $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の増白剤原液を蒸留水で約30分加熱溶解し、適宜希釈した。増白剤水溶液に添加する塩化ナトリウムは特級試薬を使用し、エチルアルコールは常法により精製した。

#### 3.2.2 光照射

光源は前節に示した500 W キセノンアークランプである。増白剤溶液を吸収スペクトル測定用の栓付き石英セル（光路長10 mm）に入れ、キセノンアーク灯光を直接に、あるいはガラス板（厚さ1 mm）を用いて300 nm以下の光を遮断

して室温で露光した。

### 3.2.3 光退色反応の追跡と生成物の分離

紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定方法はFBA1の場合と同様である。薄層クロマトグラフィーによる光退色生成物の分離も前節と同様に行った。

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 光退色反応

#### 3.3.1.1 吸収スペクトル変化

初濃度  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のFBA2水溶液の露光による吸収スペクトル変化と  $\lambda_{\text{max}}$  350 nmの吸光度変化をFig. 3.15に示す。露光10分までは325 nmに等吸収点を持ち、 $\lambda_{\text{max}}$  350 nmの吸収が減少し、245~325 nmの吸収が増大した。これを初期退色とする。その後は露光とともに、320 nm付近にみられる未露光液との交点が短波長側にずれ、露光1~6時間では新たに315 nmに等吸収点が観察された。さらに露光すると12時間以上でスペクトル全体が低下した。露光10分以降を後期退色とする。初期退色、後期退色いずれも暗反応はない。増白剤濃度  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲で、露光によるスペクトル変化はFig. 3.15と同様であった。この濃度範囲でFBA2の水溶液中の光退色反応は同一と考えられる。キセノン光を直接照射した場合、退色は促進されるが、スペクトル変化は300 nm以下の光を遮断した場合と同様であった。

第2節と同様に、Fig. 3.15のスペクトル変化から光退色生成物の吸収スペクトルを算出し、Fig. 3.16に示した。破線で示した初期退色生成物のスペクトルは $\lambda_{\text{max}}$  338 nm、モル吸光係数 $4.9 \times 10^4$ であり、露光10分まで経時変化はない。このスペクトルはFig. 3.17の薄層クロマトグラムから抽出した初期退色生成物Cのスペクトル(実線C)にほぼ一致した。後期退色では一点破線で示したスペクトルから二点破線で示したスペクトルへと、 $\lambda_{\text{max}}$  が短波長に移動しながら吸収が低下し、250 nm付近の吸収が増大した。後期退色のスペクトルは初期生成物Cを含む複数の退色生成物の和であるから、この変化は300 nm以下に吸収をもつ生成物が露光とともに増加することを意味する。

#### 3.3.1.2 光退色生成物

Fig. 3.15に示したFBA2の露光水溶液を薄層クロマトグラフィーに供した。長

波長紫外線で観察したクロマトグラムをFig. 3.17に示す。初期退色  $S_{10}$  では、強い青白色の蛍光を発する増白剤のスポット T ( $R_f$ ; 0.31) に近接して、はじめは無蛍光性で、徐々に青白色の蛍光を発する退色生成物 C のスポット ( $R_f$ ; 0.28) を確認した。生成物 C をクロマトグラムから抽出し、その水溶液を10分露光すると  $P_{10}$  となった。初期退色生成物は、光反応により元の増白剤に戻る。初期退色は増白剤 T と生成物 C との可逆的な光反応である。初期退色生成物 C は、クロマトグラム上の挙動からシス体と推定されるが、その吸収スペクトルの特徴は、スチルベンあるいはFBA1のシス体とは異なることがわかる。

FBA2はスチルベンが二つ繋がった形であり、二つの炭素-炭素二重結合に関してトランス-トランス、トランス-シス、シス-シスの3種の異性体がありうる。増白剤については、第一吸収帯 350 nmのモル吸光係数  $6.86 \times 10^4$  が trans-スチルベンのモル吸光係数  $2.8 \times 10^4$  [78] の約2倍あること、および、その蛍光強度が、trans-スチルベン一つから成るFBA1の2倍以上あることから、トランス-トランス構造と考えられる。初期退色生成物は蛍光がなく、増白剤との  $\lambda_{max}$  の差が小さいことから、シス体が考えられる。トランス-シス、あるいはシス-シスが考えられるが、生成物が完全に無蛍光性であることからシス-シス構造を考えるべきであろう。Guglielmettiは同一のクロマトグラムで、トランス-シス、シス-シスの両方を分離したとしているが [88]、本実験では、初期退色生成物は1種類のみであった。したがって、FBA2の水溶液中の初期光退色は、トランス-トランスとシス-シスとの可逆的光異性化であると結論した。

後期退色 ( $S_{30}$ 、 $S_{300}$ ) になると、きわめて弱いオレンジ色あるいは青色の蛍光をだす多数のスポット D、E が現れる。長時間露光するとスポット T、C は小さくなり、スポット D、E は大きくなった。後期退色は複数の化合物を生成する反応であることがわかる。スポット  $E_2$ 、 $E_4$  は、蛍光指示薬を加えたクロマトグラム上で短波長紫外線 (254 nm) を照射すると、黒い吸収スポットとして観察され、これらは250 nm付近に吸収をもつ化合物であることがわかる。300 nm以下の吸収はビフェニルあるいはベンゼン環に由来するものと考えられ、炭素-炭素二重結合が切断されたことを示す。FBA2の後期退色生成物として、酸化開裂による、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸と *o*-スルホ安息香酸、微量

ながらジフェニル-4,4'-ジアルデヒドとo-スルホベンズアルデヒドが確認されている [88]。250~300 nmの吸収はジフェニル-4,4'-ジカルボン酸に帰属される。水溶液のpHは露光12時間で初期の5.7から4.2に低下し、カルボン酸の生成に対応した変化が確認された。

後期退色への酸素の関与について、脱気水溶液およびエチルアルコール溶液の光退色挙動をしらべた。350 nmの吸光度の経時変化をFig. 3.18に示す。脱気下では後期退色が抑制された。わずかに退色しているのは微量の残留酸素によるものであろう。溶存酸素が水より多いエチルアルコール溶液<sup>13)</sup>では後期退色が促進された。これらの結果から、後期退色は光酸化反応であると結論した。

### 3.3.2 光退色速度

#### 3.3.2.1 蛍光増白剤残存率と光退色曲線

FBA2の水溶液中の光退色において、退色生成物は増白剤の $\lambda_{max}$  350 nmに吸収を有するため、吸光度のみから増白剤残存率を求めることはできない。FBA2の初期退色は、蛍光性のトランス体と無蛍光性のシス体との二成分系であることが確認されたので、FBA1と同様に、吸光度と蛍光強度から露光液中の増白剤残存率を求めた。

露光液と未露光液の吸光度比 $A/A_0$ と、露光液中のトランス体残存率 $A_T/A_0$ には3.3.1式が成立し、 $A_T/A_0$ は3.3.2式で与えられる。

$$\frac{A}{A_0} = \left(1 - \frac{\epsilon_c}{\epsilon_T}\right) \cdot \frac{A_T}{A_0} + \frac{\epsilon_c}{\epsilon_T} \quad (3.3.1)$$

$$\frac{A_T}{A_0} = \frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A}} \cdot \frac{A}{A_0} \cdot \frac{I_{f,0}}{I_{f,0}} \quad (3.3.2)$$

$A_T$  は露光液中の増白剤トランス体による吸光度、 $I_{f,0}$ 、 $I_f$ は未露光液および露光液の蛍光強度、 $\epsilon_T$ 、 $\epsilon_c$ はトランス体およびシス体のモル吸光係数である。

初濃度  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のFBA2水溶液について、露光にともなう $A/A_0$ と $A_T/A_0$ の関係をFig. 3.19に示す。全ての濃度で同じ挙動が認められた。未露光液に対応する点(1, 1)から、露光とともに $A_T/A_0$ が減少し、

<sup>13)</sup> 25°Cにおける酸素の溶解度はエチルアルコール $40.2 \times 10^{-3}$ 、水 $3.93 \times 10^{-3}$  wt%である [90]。

点 (0.75, 0.89) 付近までは直線関係が認められるが、さらに露光を続けると直線からはずれる。直線部分については次の回帰式が得られた。

$$\frac{A}{A_0} = 0.452 \frac{A_T}{A_0} + 0.548 \quad (r=0.988) \quad (3.3.3)$$

切片の値0.548は、Fig. 3.16 に示したトランス体とシス体の実測の吸光度比にほぼ等しい。直線に対応する初期退色は増白剤濃度に関係なく、トランス体とシス体との二成分系であることが確認された。また、屈曲点における  $A_T/A_0$  はおよそ0.75であり、光異性化の定常状態はトランス体が75%とトランス側に偏っていることがわかる。 $A_T/A_0$  が0.75以下の挙動にも濃度による差は認められず、後期退色も増白剤濃度によって変化しないと推測した。

露光液中の増白剤残存率  $A_T/A_0$  を求め、経時変化をFig. 3.20に示した。実線は初期退色、破線は後期退色に対応する。増白剤初濃度  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲では、増白剤濃度が高いほど初期の退色率が小さく、後期退色への移行に長時間を要した。増白剤濃度が高いほど、長く二成分系が保たれることがわかる。

つぎに、染色助剤である塩化ナトリウムを増白剤水溶液に添加し、光退色挙動への影響を調べた。塩添加系の退色曲線をFig. 3.21に示す。初期退色への影響は認められず、塩化ナトリウム濃度が増白剤濃度の100倍以上で後期退色を促進した。露光によるスペクトル変化、薄層クロマトグラフィーの所見から、塩化ナトリウムは光退色反応を変えることはなく、単に後期退色を促進させることを確認した。未露光液において、塩添加による  $\lambda_{\text{max}}$  のシフトや吸収強度の減少は観察されず、増白剤の会合は起きていないと考えられる。塩化ナトリウム濃度  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲で、塩化ナトリウムはFBA2を会合させていないと判断でき、初期退色が抑制されなかったことと対応する。

### 3.3.2.2 速度論による考察

FBA2のトランス体からシス体への初期光退色反応の量子収率  $\Phi_T$  は、退色曲線の初期変化率と増白剤の初濃度から得られる初期退色速度  $-(d[T]/dt)_{t=0}$  と、トランス体の初期励起速度  $V_0$  から、次式で与えられる。

$$\Phi_T = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot \frac{1}{V_0} \quad (3.3.4)$$

励起速度  $V_0$  は、露光試料が角型セルに入った液体やフィルムのような矩形である場合、次式で近似される [86]。

$$V_0 = \sigma \left( 1 - \frac{1 - 10^{-A_0}}{2.303 A_0} \right) \quad (3.3.5)$$

$A_0$  は未露光試料の吸光度、液体の場合は光路 10 mm における値である。3.3.5 式において  $\sigma$  は定数であるから、 $\Phi_{r.e.l. \tau} = \sigma \Phi_{\tau}$  とすれば、FBA2 の初期退色は相対量子収率  $\Phi_{r.e.l. \tau}$  で比較できる。

$$\Phi_{r.e.l. \tau} = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot \left( 1 - \frac{1 - 10^{-A_0}}{2.303 A_0} \right)^{-1} \quad (3.3.6)$$

相対量子収率  $\Phi_{r.e.l. \tau}$  と増白剤初濃度  $C_0$  の関係を Fig. 3.22 に示す。非線形最小二乗法により次式を得た。図中の実線はこの式による計算値である。

$$\Phi_{r.e.l. \tau} = \frac{8.71 \times 10^{-3} (C_0 + 2.97 \times 10^{-4})}{1 + 453 C_0} \quad (3.3.7)$$

分母は  $C_0$  が  $10^{-4}$  以下ならば 1 に近似することができるが、 $10^{-3}$  では第二項の濃度効果により反応が消光を受けることがわかる。分子の濃度項は、 $C_0$  が  $10^{-6}$  以下ならば無視しうるが、 $10^{-3}$  では第二項の 3 倍となり、濃度増加とともに相対量子収率が增大する。FBA2 の初期退色反応が増白剤の分子内回転による異性化、すなわち一分子反応のみならば、相対量子収率は増白剤濃度に依存しない。よって、FBA2 の水溶液中の初期退色には、高濃度で二分子反応が関与していると推定される。

Montaudo は、スチルベンの光反応は異性化と二量化とが併列して進行し、高濃度では二量体の生成量が増すとしており [78]、このことは Stegemeyer によっても確認されている [79]。スチルベンの例から類推して、FBA2 の光反応においても二量体が生成する可能性があり、二量体が確認されれば、二分子反応は二量化であるといえる。しかし、FBA2 の水溶液中の光反応では、他の報告も含めて二量体は確認されていない。また、Fig. 3.19 において、初期退色はトランス体とシス体との二成分系であることを確認している。したがって、励起分子がほかの増白剤分子と衝突したのちに異性化する、二分子過程による異性化の可能性が推定される。

### 3.3.3 蛍光強度の濃度依存性

FBA2の初期退色について、増白剤濃度 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上では、濃度消光による退色の抑制が確認され、また、二分子過程の関与が示唆された。FBA2の初期退色は光異性化であるから、普通は一分子過程を考えるべきで、二分子過程の関与は考えにくい。かりに、初期退色が一分子過程のみによるものであれば、蛍光の濃度依存性を調べた場合、光退色と同濃度で蛍光に対しても濃度消光が見られるはずである。すなわち、蛍光に対して濃度消光が現れる濃度と、光退色に対して濃度消光が現れる濃度とが一致すれば、ともに一分子過程である蛍光発光と光異性化が、濃度効果による二分子失活で同じように抑制されたと解釈できる。そして、このとき、光退色反応は一分子反応であると推定できる。

3.3.7式で示唆された光退色への二分子過程の関与を、間接的に検証する一つの手段として、蛍光に濃度消光が現れる濃度を調べることにした。FBA2水溶液の蛍光強度を、通常の測定法である側面測光方式と高濃度試料に適する照射面測光方式により測定し、その結果をFig. 3.23に示した。広範囲の変化をとらえるために対数で表示した。側面測光方式では $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、照射面測光方式では $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ までは、蛍光が増白剤濃度に比例して増大した。これらの濃度をこえると蛍光は濃度に比例せず、濃度消光が起きていることがわかる。しかし、測定方式により、濃度消光の起きる濃度が異なるように見える。

側面測光方式の場合、濃度の高い試料では、側面測光方式に特有な装置の光学的要因により、得られる励起・蛍光スペクトルが変形し、蛍光強度が本来の値より低くなる [38]<sup>14)</sup>。Fig. 3.23 の測定値についても、高濃度側で装置の光学的影響が加わっていると考えられる。そこで、光学的要因を考慮した解析をおこなった。

---

<sup>14)</sup> 側面測光方式ではセル中央の蛍光を検知する。ところが、試料濃度が高い場合、入射光が増白剤に吸収されてセル中央まで届かない、蛍光が再吸収されて弱くなるなどによって、励起スペクトルが吸収スペクトルと著しく異なったり、蛍光スペクトルが長波長にシフトしたりして、本来の蛍光強度が得られなくなる。

側面測光方式において、入射面から $l$ の距離にある液層 $\Delta l$ から発する蛍光強度 $I_f$ は、再吸収がない場合、次式で表される。

$$I_f = \phi_f \cdot I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_T C_0 \Delta l} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon_T C_0 \Delta l}) \quad (3.3.8)$$

$\phi_f$ は発光の量子収率、 $I_0$ は入射光強度、 $\varepsilon_T$ はモル吸光係数、 $C_0$ は増白剤濃度である。 $C_0$ が小さい場合、3.3.8式の右辺の括弧内は次式で近似できる。

$$1 - 10^{-\varepsilon_T C_0 \Delta l} \approx 2.303 \varepsilon_T C_0 \Delta l \quad (3.3.9)$$

3.3.8式と3.3.9式から次式が導かれ、 $\ln(I_f/C_0)$ と $C_0$ には直線関係が成立する。

$$\ln\left(\frac{I_f}{C_0}\right) = -(2.303 \varepsilon_T \Delta l) C_0 + \ln(2.303 \phi_f I_0 \varepsilon_T \Delta l) \quad (3.3.10)$$

$\ln(I_f/C_0)$ と $C_0$ の関係をFig. 3.24に示す。 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下では直線になり、傾きから求めた $l = 0.44 \text{ cm}$ は、測定に用いた角型セル（光路長 10 mm）の中央にあたり、妥当な値が得られた。側面測光方式についても、照射面測光方式と同様に、蛍光の濃度消光は $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ よりも高濃度で起きることが確認された。

蛍光については増白剤濃度が $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ をこえると濃度消光が現れることが明らかになった。先に述べたように、光退色に濃度消光が現れる濃度は $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であり、蛍光が濃度消光を受ける濃度とは一致しない。したがって、FBA2の初期光退色反応には、一分子過程のみではなく二分子過程も考えねばならない。3.3.7式に示した反応速度による考察からも二分子過程を含む光退色が示唆されており、蛍光の濃度依存性からもこのことが裏付けられた。

### 3. 4 まとめ

ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤FBA2の水溶液中の光退色挙動を、紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトル、薄層クロマトグラフィーにより調べた。光照射にともなう吸光度と蛍光強度の変化から増白剤濃度を求め、初期退色が二成分系の反応であることを確認し、光退色速度と光吸収速度から量子収率を算出して、量子収率に対する増白剤濃度の影響を速度論により考察した。得られた結果を以下にまとめる。



1) FBA2は水溶液中、初期には蛍光性のトランス体から無蛍光性のシス体へ速い速度で光異性化してトランス体が75%の定常状態になり、その後遅い速度で光酸化分解した。定常状態におけるトランス体の割合は、本実験の範囲では、増白剤濃度によらず一定であった。

2) FBA2の初期光退色の量子収率は、濃度  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲で増白剤濃度に依存した。初期光退色すなわち光異性化は、増白剤濃度が低い場合には一分子過程により進行するが、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以上では二分子過程の関与が示唆され、また、濃度消光により退色が抑制されることが明らかになった。

3) 増白剤濃度が高くなると初期光退色に二分子過程が関与することは、蛍光強度の濃度依存性からも裏付けられた。

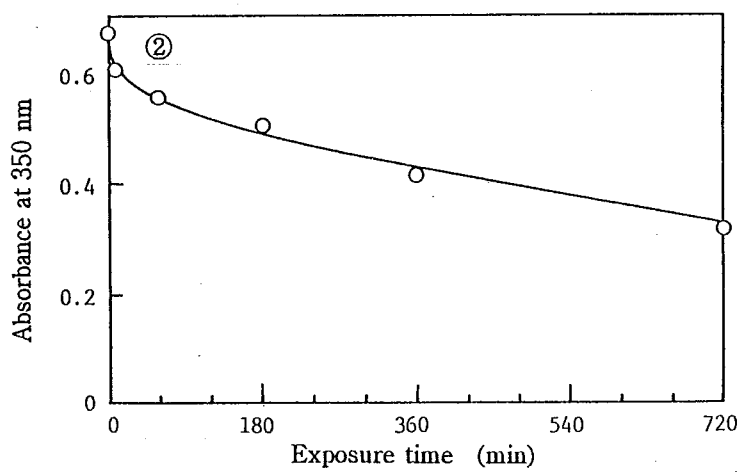
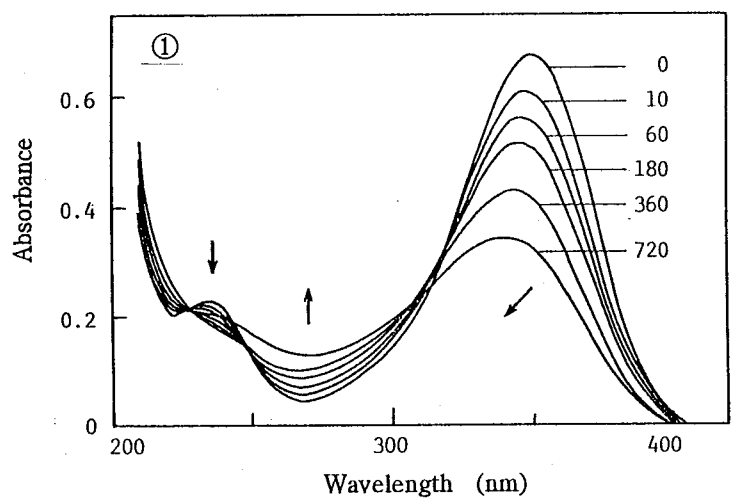


Fig. 3. 15 Change in absorption spectrum and of absorbance of FBA2 in aqueous solution on exposure to xenon arc light (>300 nm) for various time.  $[FBA]=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

① : Spectral change. Numbers represent exposure time (min).

② : Change in absorbance at 350 nm.

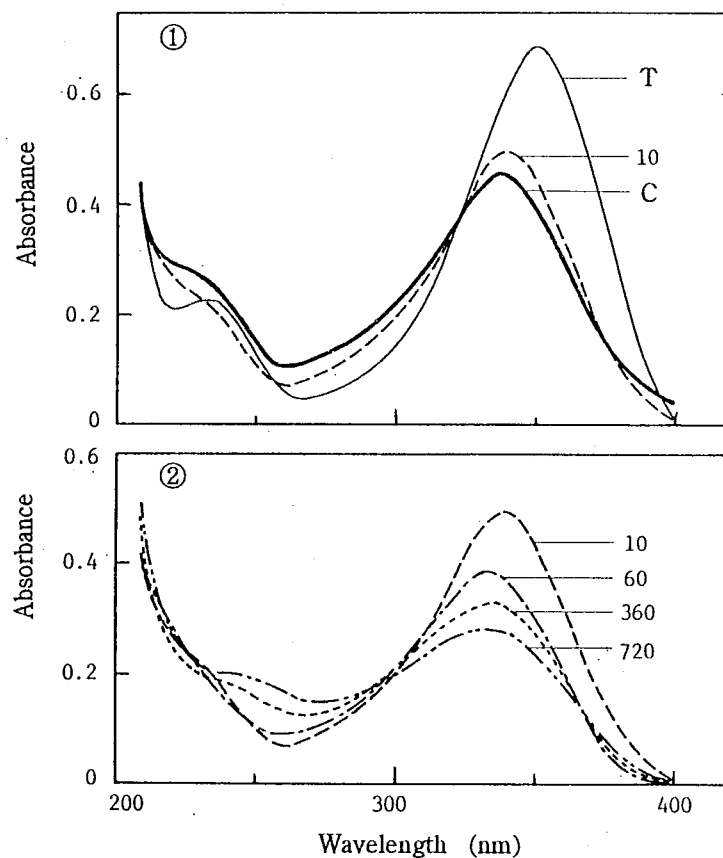


Fig. 3. 16 Absorption spectrum of photoproduct of FBA2 calculated from the spectral change for various exposure time in Fig. 3.15. Concentration of photoproduct,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Numbers represent exposure time (min).

T : FBA2 observed,  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

C : photoproduct extracted form spot C in Fig. 3.17.

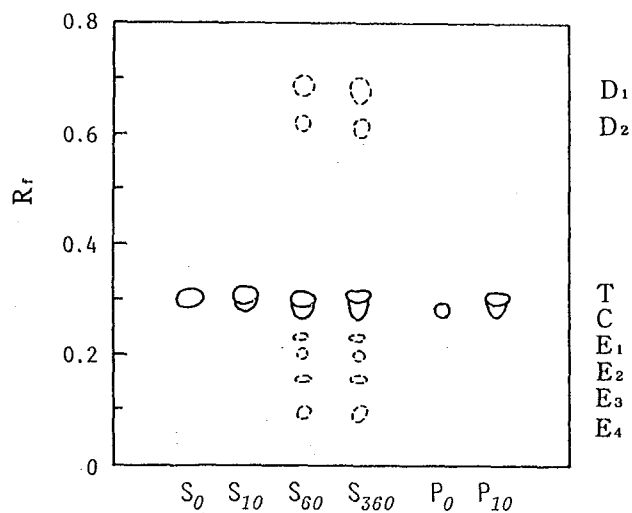


Fig. 3. 17 Thin-layer chromatogram of FBA2 exposed for various time: S<sub>0</sub>, 0; S<sub>10</sub>, 10; S<sub>60</sub>, 60; S<sub>360</sub>, 360 min. P<sub>0</sub>, photoproduct extracted from spot C; P<sub>10</sub>, photoproduct extracted from spot C and exposed to light for 10 min.

Plate, Kieselgel 60; eluent, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/20%NH<sub>3</sub>/2 mol·dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>Cl (8/8/2/2/1).

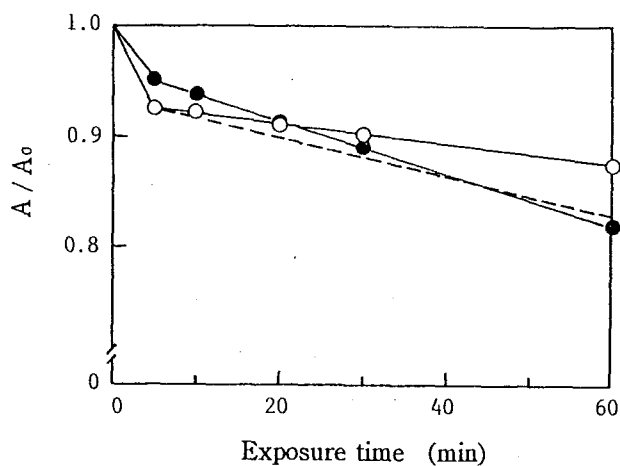


Fig. 3. 18 Photofading curves of FBA2 in different solvents exposed to xenon arc light (>300 nm). [FBA]=1 × 10<sup>-5</sup> mol·dm<sup>-3</sup>.

- : aerated water
- : degassed water
- : ethyl alcohol.

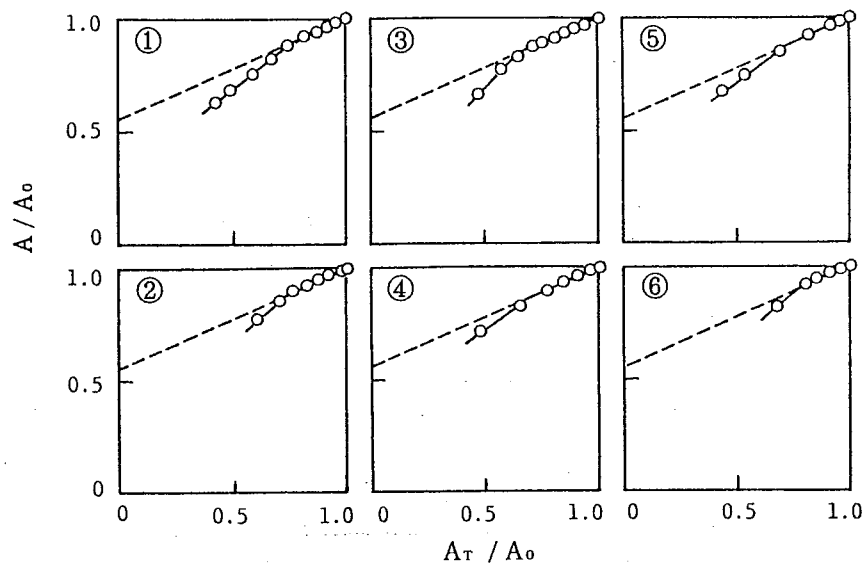


Fig. 3. 19 Plots of  $A/A_0$  vs.  $A_t/A_0$  in photofading of FBA2 in aqueous solution with various concentrations.

[FBA] = ①,  $1 \times 10^{-5}$ ; ②,  $5 \times 10^{-5}$ ; ③,  $1 \times 10^{-4}$ ;  
 ④,  $5 \times 10^{-4}$ ; ⑤,  $1 \times 10^{-3}$ ; ⑥,  $5 \times 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$ .

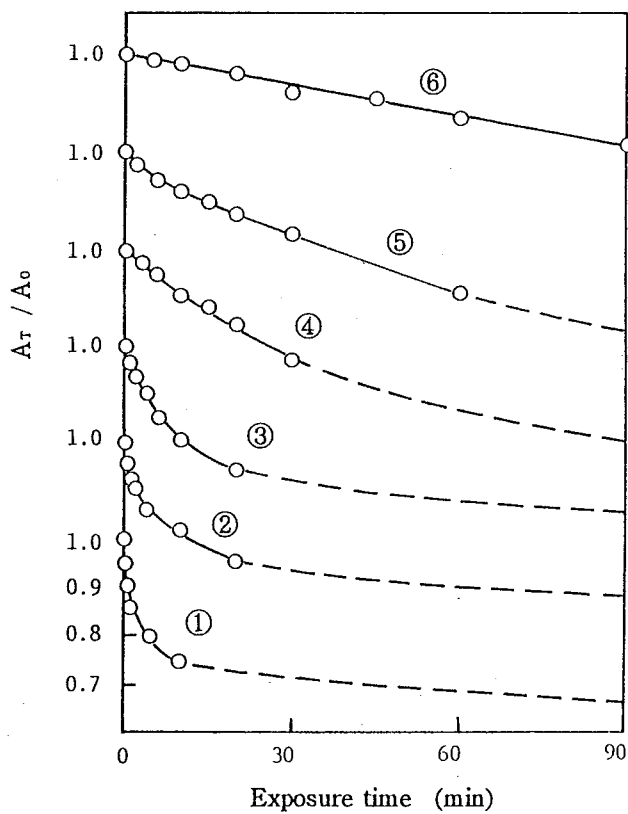


Fig. 3. 20 Photofading curves of FBA2 in aqueous solution with various concentrations.

[FBA] = ①,  $1 \times 10^{-5}$ ; ②,  $5 \times 10^{-5}$ ; ③,  $1 \times 10^{-4}$ ;  
 ④,  $5 \times 10^{-4}$ ; ⑤,  $1 \times 10^{-3}$ ; ⑥,  $5 \times 10^{-3}$  mol·dm $^{-3}$ .

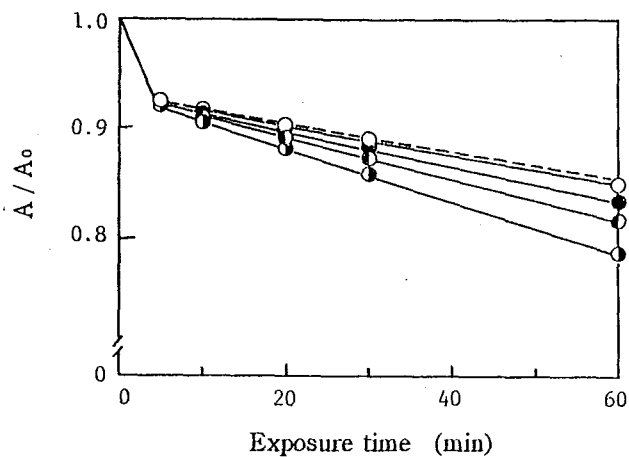


Fig. 3. 21 Effect of sodium chloride on the photofading curve of FBA2 in aqueous solution.

[NaCl] = ----, 0 ; -○-,  $1 \times 10^{-5}$ ; -●-,  $1 \times 10^{-3}$ ;  
 -◐-,  $1 \times 10^{-2}$ ; -◑-,  $1 \times 10^{-1}$  mol·dm<sup>-3</sup>.

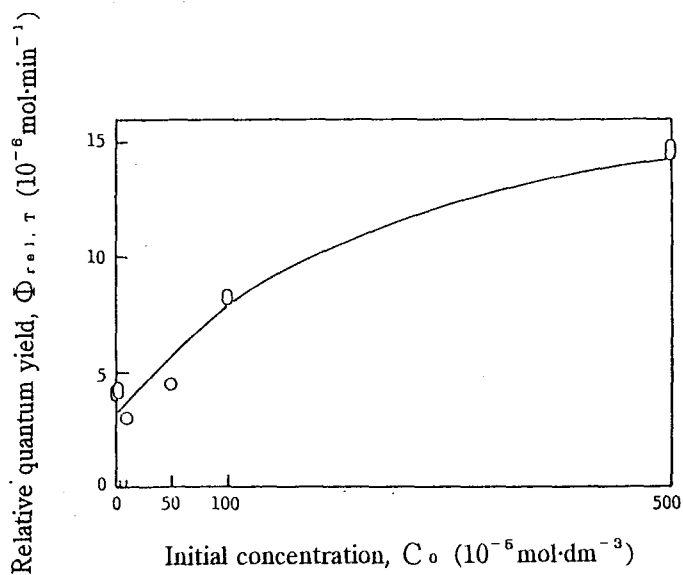


Fig. 3. 22 Relative quantum yield ( $\Phi_{rel. \tau}$ ) of photofading vs. initial concentration ( $C_0$ ) of FBA2 in aqueous solution.

— : calculated by Equation 3.3.7.

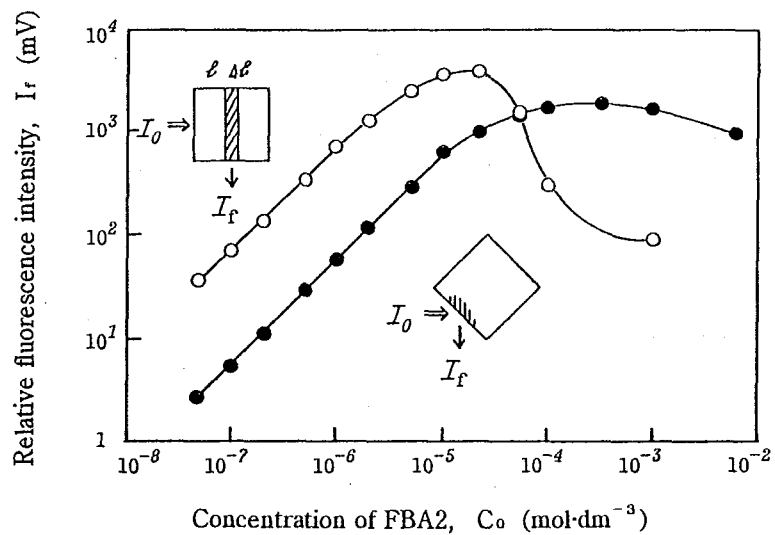


Fig. 3. 23 Concentration dependence of relative fluorescence intensity of FBA2 in aqueous solution measured by side measurement method (○) and reflectance measurement method (●).

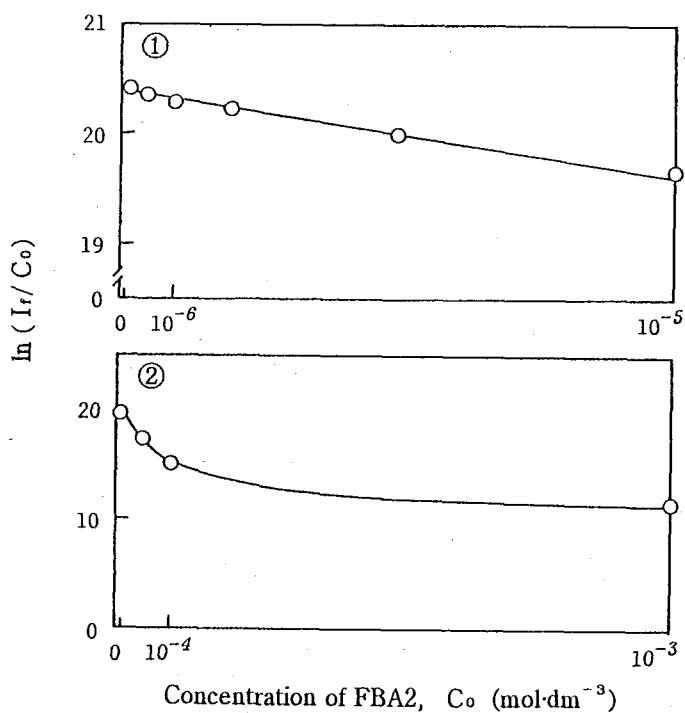


Fig. 3. 24 Plot of  $\ln(I_r/C_0)$  vs.  $C_0$  of FBA2 in aqueous solution.  
 ① :  $[FBA] = 2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .  
 ② :  $[FBA] = 1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

## 第4節 結 論

スチルベン系蛍光増白剤を代表する2種の増白剤、トリアジニルスチルベン系のFBA1、ジスチリルビフェニル系のFBA2について、水溶液中の光退色挙動を吸収・蛍光スペクトル、薄層クロマトグラフィーにより検討した。光照射にともなう吸光度と蛍光強度の変化から、初期退色の2成分系を確認するとともに、増白剤の濃度変化を求める方法を新たに提示した。ここから得られた退色速度と計算により求めた励起速度とから、初期退色の量子収率を算出し、量子収率に対する増白剤濃度の影響について考察した。FBA1については水への溶解性と吸収スペクトルとの関係を詳細に調べ、増白剤の溶解・凝集状態が光退色に影響することを示す新たな実験的事実を得た。得られた結果を次のとおりである。

### 1. トリアジニルスチルベン系増白剤FBA1の光退色

1) FBA1は水溶液中、溶解状態において、初期には蛍光性のトランス体から無蛍光性のシス体へきわめて速い速度で光異性化し、トランス体が8~13%の定常状態になり、その後遅い速度で光分解した。定常状態におけるトランス体の割合は増白剤濃度が高いほど少ない傾向が認められた。

2) FBA1の初期退色の量子収率は、溶解状態では $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で増白剤濃度に依存しないが、凝集状態では退色が遅いことが確認された。

3) FBA1の水への溶解性は増白剤濃度、温度、pHに影響され、高濃度、低温度、低pHでは増白剤が凝集し、可視部に新たな吸収 ( $\lambda_{\text{max}} 395 \text{ nm}$ ) が現れることを見出した。

### 2. ジスチリルビフェニル系増白剤FBA2の光退色

1) FBA2は水溶液中、初期には蛍光性のトランス体から無蛍光性のシス体へ速い速度で光異性化し、トランス体が75%の定常状態になり、その後遅い速度で光酸化分解した。定常状態におけるトランス体の割合は増白剤濃度によらず、75%と一定であった。

2) FBA2の初期退色の量子収率は、 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で増白剤濃度に依存した。 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上の高濃度では、初期退色への二分子過程の関与が示唆され、このことは蛍光強度の濃度依存性からも裏付けられた。



また、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上では濃度消光により退色が抑制されることが明らかになった。

FBA1、FBA2の水溶液中の光化学反応は、初期は速い可逆的光異性化、後期は遅い光分解と同様であり、蛍光消失の主因は初期の光異性化であることを確認した。スチルベンという基本骨格が共通するためと推定される。光異性化定常状態におけるトランス体の割合は、FBA1は8～13%と低く、増白剤濃度の増加とともに減少するのに対して、FBA2は75%と高く、濃度によらず一定であること、光異性化速度はFBA1がFBA2の数倍速いことが明らかになった。

初期退色の量子収率の濃度依存性にも増白剤による違いが認められた。FBA1の量子収率は濃度に依存しないが、FBA2の量子収率は濃度増加とともに増大し、高濃度では濃度消光により抑制された。FBA2の場合、高濃度において、初期退色に二分子過程の関与することが示唆され、このことは、蛍光強度の濃度依存性からも裏付けられた。二量体は生成していないので、現時点では二分子過程を経由する異性化を考えざるをえないが、その機構についてはなお検討を要する。

## 第4章 高分子膜系における蛍光増白剤の光退色

### 第1節 緒 論

前章では、2種のスチルベン系蛍光増白剤の水溶液中における光退色挙動を明らかにし、増白剤による違いを比較した。

本章では、これら2種の蛍光増白剤について、繊維に染着した状態に近く、しかも、光退色反応の追跡に吸収スペクトルの活用できる系として膜を選び、染色膜の光退色挙動を、主として紫外吸収スペクトル変化により検討する。

実用的には繊維に染着した蛍光増白剤の光化学反応が対象となるが、繊維中の増白剤の変化を非破壊的に追跡しようとするれば、反射スペクトルを用いなければならない。反射スペクトルの場合、増白布の反射率と増白剤濃度との関係をあらわす式が必要になる。反射率と濃度との関係については、Selling [91]、Pieno [92]、Kubelka および Munk [93] などの実験式が与えられている。現在は Kubelka-Munk式によるK/Sが最も広く使用されているが、高濃度では K/S と濃度との比例関係が成立しない。直線関係を失わせる原因である鏡面反射の影響を補正する式も提案されているが、実験的に補正するのではなく試行錯誤的に直線性を改善する手法で、誤差が入りやすく精度の高い議論は難しいなどの欠点や制約がある [94]。

これに対して、吸収スペクトルの測定できる透明な膜であれば、吸光度変化から染料の消失量や光退色生成物の生成量を知ることができる。基質高分子との相互作用があり、しかも、分光分析による直接測定の可能な膜系を採用することは、染料の光退色挙動を調べる有用な手法であり、これまで多くの成果が得られている。たとえば、矢部らはオキサゾール系蛍光増白剤のアセテートやポリエステル染色膜について、増白剤濃度と光退色速度との関係を調べ、高分子基質の微細構造に由来する増白剤の分散・集合状態が、その光二量化速度に影響することを報告している [95]。中村らはクリスタルバイオレットのナイロン、アクリル、セロハン中の光退色挙動を詳細に調べ、カチオン染料の耐光堅ろう度が基質の種類に依存する理由を明らかにした [96-98]。戸田らはこ

れを引き継ぎ、クリスタルバイオレットの光退色に対する湿度や温度の影響を検討している [99、100]。さらに、高分子基質中の染料の分散・集合状態を光学的方法で調べる場合にも、染色膜が採用されてきた [101]。本章では、スチルベン系蛍光増白剤による綿増白布に対応するものとして、セロハン染色膜を選定した。

セロハンは再生セルロース膜である。綿や木材パルプのような天然セルロース中のセルロース分子は平行に配列して、セルロースⅠとよばれる微結晶を形成している。これを溶解したのち再生するとき、あるいはアルカリセルロースなどの付加化合物から再生すると、結晶構造が変化してセルロースⅡになる。このほかに、セルロースの銅アンモニア化合物を分解するとき得られるセルロースⅢ、セルロースの高温における再生によって得られるセルロースⅣなどの変態が知られている。レーヨンやセロハンなどがセルロースⅡであり、吸湿・吸水性に富むため水和セルロースと呼ばれる。セルロースⅡは吸湿・吸水性のほかに染料の染着性もよく、これらの性質は、非晶域が多く、結晶粒子の配列がやや乱れているためとされている。化学構造は同一であるが、物理構造が天然セルロースとは異なることが大きな特徴である [102]。

セロハンは普通、柔軟剤としてグリセリンを10~20%含む [103]。本章では、常法によりグリセリンを除去・精製し、増白剤で染色して光退色実験に供した。高分子という要素が加わることにより、光退色反応および速度が、水溶液中とどのように変わるかを調べ、実用的な観点から、光退色に対する増白剤濃度、染色時の電解質添加の影響を明らかにし、速度論による考察を行った。

染料／高分子系では、染料と基質高分子との組み合わせによって一義的に光化学反応が決まるとは限らない。環境要因、たとえば、酸素や湿度の存在が、光退色反応や速度を左右することが少なくない。本実験では、環境要因から湿度の作用に着目し、スチルベン系蛍光増白剤のセロハン中の光退色に対する水分の影響について検討した。

第2節ではFBA1について、第3節ではFBA2について述べる。

## 第2節 トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤のセロハン中の光退色

### 2. 1 はじめに

トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤、母体である 4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム、あるいは 4,4'-アシルアミノスチルベンなどの光退色に関する従来の研究は、多くが溶液を対象にしており、主として、繊維や紙への適用工程における溶液の光安定性を把握するという工業的な必要からなされた。しかし、これら蛍光増白剤の高分子基質中の光退色に関しては、研究方法の困難さと光退色過程の複雑さの故に報告が少ない。山下らは、FBA1を含む数種のスチルベン系蛍光増白剤のセロハン中における光退色反応をカーボンアーク灯を用いて調べ、ベンゾイルアミノ型およびフェニルウレイド型について、露光10分までは異性化が支配的であるが、その後はトランス体とシス体がともに減少することを確認し、トリアジニルスチルベン型も同様であろうと推定している [65]。また、FBA1による綿増白布について、露光5分でシス体を確認し、その他の数個の微量な化合物は、トランス体より短波長に吸収をもつことから、スチルベンの炭素-炭素二重結合が開裂したものであろうと推定している [66]。Milliganらは、放射性同位元素を含む同種の増白剤の羊毛繊維中の光退色反応を調べ、相当量のシス体を定量し、さらに、分解生成物として対応するジヒドロ誘導體、アルデヒド、および酸の生成を報告している [71]。

第3章において、トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤の一つであるFBA1は水溶液中で、初期には極めて速い速度で光異性化してシス体が約90%を占める定常状態に到達し、続いて光分解することを確認した。また、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で、増白剤濃度は初期退色の量子収率に影響しないが、増白剤濃度や温度などの条件によっては増白剤が凝集し、凝集状態の増白剤は溶解状態よりも光退色が遅いことを見出した。本節では、水溶液中の光退色に関する以上の知見をふまえて、FBA1のセロハン中の光退色挙動を検討する。光退色に対する増白剤濃度、染液への助剤添加、および環境湿度の影響を調べ、速度論による考察を行った [104]。

染色物の耐光堅ろう度は多くの場合、湿度の影響を受ける。しかしながら、キセノンアーク灯などの人工光源や日光に対する耐光堅ろう度試験方法を定めた JIS規格には現在、光照射時の湿度規定はない。実際には、人工光源の各種試験機には湿度調節機能が用意されており、普通、相対湿度50~65%の条件で耐光試験が行われる。一般に湿度が高いほど光退色は大きいといわれているが [11b]、必ずしもその作用は単純ではない。染料の受ける光化学反応の種類によって水分の作用は異なり、また、水が染料の光反応に直接関与しなくても、吸湿により高分子基質の物理的な構造が変わり、間接的に染料の光退色に影響することが多い。オキサゾール系蛍光増白剤/アセテートの光退色では水分が増白剤の光二量化を促進すること [105]、アントラキノン系染料/綿の光退色では水分が染料の光酸化を促進すること [106]、ビニルスルホン系反応染料/綿の光退色では水分が高分子基質中の酸素の量や拡散係数を増大させて染料の酸化退色を促進させること [107]、また、クリスタルバイオレットのナイロン中の光退色を水分が促進すること [99、100] などが報告されている。

セルロースは親水性高分子であり、その上、再生セルロースであるセロハンには非晶域が多いため、極めて吸湿性が高い。吸湿したセロハンはガラス転移点が低下して粘弾性が増し、セルロース分子鎖の剛直性が大きく減少する [108]。したがって、セロハンに染着したスチルベン系蛍光増白剤は、乾燥状態ではセルロース分子鎖に取り囲まれて光異性化しにくい、吸湿状態ではセルロース分子鎖の熱運動の増加にともなって、トランス-シスの回転が起こりやすくなり、光退色が増大すると予測される。前述の山下やMilliganの実験では一定湿度に調整してはいるが、湿度の影響は検討していない。本実験では湿度の影響に着目し、光照射時の湿度を定量的に調整することにより、FBA1のセロハン中の光退色挙動に対する環境湿度の影響を重点的に調べた。

## 2. 2 実 験

### 2.2.1 試料および試料調製

FBA1は第2章で精製したものを使用した。セロハン(東京セロハン、膜厚 $35 \times 10^{-6}$  m)はジエチルエーテル、エチルアルコール、蒸留水で順次精練し、増白剤濃度 0~35 % o. w. f.、浴比 1 : 250、60℃で20時間染色し、吸光度 0~2

の平衡染色膜を調製した。染色助剤として炭酸ナトリウム(試薬特級)を増白剤の2倍モル添加した。染色セロハンおよび対照用のセロハンは五酸化リン、炭酸カリウム飽和水溶液、塩化カリウム飽和水溶液それぞれの入った3つのデシケータ中に20℃で1週間保存し、乾燥状態、相対湿度44% [109a]、85% [109b] で栓付き石英セルに封入した。セル内の水分量は20℃で 0、7.7、14.9  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [109c] の3段階である。

### 2.2.2 光照射および光退色反応の追跡

光源は前章で使用した500 Wのキセノンアーク灯である。石英セルに封入したセロハンを室温で光照射した。紫外吸収スペクトル変化を分光光度計を使って測定し、光退色反応を追跡した。染色セロハンの吸光度は0~2の範囲で染着量に比例しており、吸光度変化から増白剤の消失量や退色生成物の生成量を求められる。染色セロハンの蛍光強度は吸光度が0.5を越えると吸光度に比例せず、また、吸光度1以上の染色膜は光照射後に蛍光強度が低下しないので、蛍光強度による追跡は行わないこととした。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 光退色反応

セロハン中のFBA1の光照射による吸収スペクトル変化をFig. 4.1に示す。露光初期には第一吸収帯(310~400 nm)の吸収が減少して短波長(270~300 nm)の吸収が増大し、305 nm付近に等吸収点がある。水分量0  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  で66時間、7.7  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  で24時間、14.9  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  で13時間以上露光すると、等吸収点からのずれが生じ、短波長の吸収も低下しはじめる。このスペクトル変化は、FBA1水溶液でみられた変化に類似しており、水溶液中と同様の反応が起きていると推定される。

Fig. 4.1のスペクトル変化から光退色生成物のスペクトルを算出<sup>15)</sup>すると、露光初期には、270 nmの強いピークと330 nmの弱いピークをもつスペクトルが得られ、それは水溶液中で確認されたシス体のスペクトルに一致した。露光したセロハンをピリジン・水共沸液で抽出し、薄層クロマトグラフィーからシス

---

<sup>15)</sup> 次ページを参照。

体の生成を確認した。長時間露光について算出したスペクトルは、シス体の特徴である330 nmのピークが消失して、270 nmに強いピークひとつをもち、露光とともにスペクトル全体が次第に低下した。このスペクトルは水溶液中の後期退色で見られたものに一致した。FBA1は水溶液中、初期にはトランスーシスの可逆的光異性化を起こし、後期はエチレン結合の切断を含む反応で光分解した。したがって、FBA1のセロハン中の光化学反応は水溶液中と同様に、初期は光異性化であることを確認し、後期は光分解であると結論した。

トランス体の $\lambda_{max}$  350 nmの吸光度とシス体が強い吸収をもつ270 nmの吸光度とには水溶液中、初期退色において直線関係が成立した。Fig. 4.1に示したスペクトル変化についてもこの関係を調べ、Fig. 4.2に示した。直線関係の見られる間を初期退色とみなせば、直線からのずれの始まりは初期退色から後期退色への移行点と考えられる。水溶液について得られた、露光前後の吸光度比と増白剤残存率の関係をあらわす 3.2.9式をセロハン中のスペクトル変化に適用すると、移行点における増白剤残存率は水分量  $0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  で60%、 $7.7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  で57%、 $14.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  で65%となる。FBA1の光異性化定常状態の増白剤残存率は、水溶液中でおよそ10%であるのに対して、セロハン中ではおよそ60%とトランス側に偏っており、水溶液中よりも早く後期退色に移行することがわかる。スチルベンの場合、光定常状態におけるトランス体の割合は液相では10%であるが、シリカゲル上では60%になる〔110〕。FBA1のセロハン中における光異性化定常状態の組成は、基本骨格であるスチルベンのシリカゲル上のそれにほぼ一致することが明らかになった。セロハン中では基質高分子の存在、すなわち、セルロース分子鎖の立体的な障害などによって増白剤の異性化が起こりにくく

---

<sup>15)</sup> 370 nm以上の長波長域では、染色セロハンの光照射前後の吸光度比は波長によってほとんど変化しない。これは、光退色生成物が370 nm以上に吸収を持たないためと考えられ、この吸光度比 (r) は光照射後の増白剤の残存率に等しい。370 nm以下の波長域において、増白剤と光退色生成物との吸収スペクトルに加成性があるとして、溶液の場合と同様、p. 67の 3.2.5式により、増白剤初濃度と等量の光退色生成物の吸光度を算出する。

なり、結果として、光分解の割合が大きくなるものと推定される。

### 2.3.2 光退色曲線

FBA1のセロハン中の吸収スペクトルはFig. 4.1 に示すように、未露光時、セル中の水分量により若干異なる。水分量の増加とともに、 $\lambda_{max}$  が355 nmから360nm、さらに372 nmへと長波長に移動し、その吸光度がやや増加した。このスペクトル変化が水の溶媒効果によるものか、セロハン中における染料の分散・集合状態の変化を意味するものか明らかではないが、ここでは水分量毎に、それぞれの $\lambda_{max}$  における吸光度を測定した。FBA1の初期退色生成物であるシス体はトランス体の $\lambda_{max}$  350nm に吸収を有する。しかし、初期退色はトランス体とシス体の2成分系であるから、350nm の吸光度はトランス体濃度に比例する。よって、 $\lambda_{max}$  における吸光度により光退色を追跡した。

Fig. 4.3 は、水溶液から染色したセロハン中におけるFBA1の退色曲線である。Aは光照射後の吸光度、 $A_0$  は初期吸光度である。セル内の水分量が多いほど退色率が大きく、3水分条件いずれの場合も、増白剤濃度は退色曲線に影響していない。FBA1の水溶液中の退色曲線は増白剤濃度の影響を受け、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の範囲で、増白剤濃度が高いほど退色率は小さかった。FBA1のセロハン中の退色曲線が増白剤濃度の影響を受けないことは水溶液中と異なる結果である。

Fig. 4.4 は、炭酸ナトリウム添加液から染色したセロハン中におけるFBA1の退色曲線である。FBA1は水溶液中で凝集する性質がある。そこで染色助剤には、通常使われる塩化ナトリウムの代わりに、溶解および染色促進効果のある炭酸ナトリウムを使用した。炭酸ナトリウム添加により染着量が約1.5倍に増加したが、その吸収スペクトルには、水溶液中の凝集体で観察された420 nm付近のピークは現れず、塩無添加系から染色したセロハンのスペクトルと同じであった。したがって、炭酸ナトリウム添加液から染色したセロハン中では、増白剤は凝集していないと考えてよい。塩添加系では塩無添加系と同様、セル内の水分量が多いほどFBA1のセロハン中の退色率は大きく、3水分条件いずれも増白剤濃度は退色曲線に影響しなかった。また、塩を添加して染色すると、FBA1のセロハン中の退色率は小さくなる傾向が認められた。



### 2.3.3 速度論による考察

光退色速度に対する増白剤濃度、染液への塩添加、および水分量の影響を比較するために、初期退色について速度論による考察を試みた。

FBA1の初期光退色の量子収率 $\Phi_{\tau}$ は、トランス体の初期減少速度 $-(d[T]/dt)_{t=0}$ とトランス体の初期励起速度 $V_0$ とから次式により定義される。

$$\Phi_{\tau} = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot \frac{1}{V_0} \quad (4.2.1)$$

ここで、 $[T]$ はトランス体濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )、 $t$ は光照射の単位時間 (h) である。励起速度  $V_0$ は膜の場合、石英セル中で光照射したFBA2の水溶液の場合と同様に、 $\lambda_{\text{max}}$ における初期吸光度 $A_0$ の関数として次式で近似される [86]。

$$V_0 = \sigma \left( 1 - \frac{1 - 10^{-A_0}}{2.303 A_0} \right) \quad (4.2.2)$$

ここで $\sigma$ は、光源の単位時間あたりの光強度と増白剤の吸収スペクトルの幅を含む定数である。

初期退色では、シス体濃度をゼロとみなせるので、 $\lambda_{\text{max}}$ における吸光度の初期減少速度は式4.2.3で書くことができる。

$$- \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t=0} = - \left( \frac{d[T]}{dt} \right)_{t=0} \cdot a_{\tau} \quad (4.2.3)$$

ここで、 $a_{\tau}$ はトランス体の単位濃度あたりの吸光度である。

式4.2.2、式4.2.3を式4.2.1に代入すると、吸光度単位の相対量子収率 $\Phi_{\text{rel}, \tau}$ は次式で与えられる。

$$\Phi_{\text{rel}, \tau} = a_{\tau} \sigma \cdot \Phi_{\tau} = - \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t=0} \cdot \left( 1 - \frac{1 - 10^{-A_0}}{2.303 A_0} \right)^{-1} \quad (4.2.4)$$

$a_{\tau} \sigma$ は本実験では定数と考えてよいから、初期退色の量子収率は、吸光度の初期減少速度と初期吸光度から算出される相対量子収率 $\Phi_{\text{rel}, \tau}$ で比較することができる。

Fig. 4.3、Fig. 4.4に示す退色曲線の初期退色率とそれぞれの初期吸光度から、吸光度単位1時間あたりの初期減少速度を求め、式4.2.4を用いて $\Phi_{\text{rel}, \tau}$ を算出した。モル吸光係数はセロハン中で一定、セロハンの膜厚は水分 $14.9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ で乾燥状態の約6%増えているが、ほぼ一定とみなし、相対量子収率 $\Phi_{\text{rel}, \tau}$

で乾燥状態の約6%増えているが、ほぼ一定とみなし、相対量子収率  $\Phi_{rel, \tau}$  と初期吸光度  $A_0$  との関係を図4.5、図4.6に示した。 $\Phi_{rel, \tau}$  と  $A_0$  には直線関係があり、最小二乗法により回帰式4.2.5を求めた。

$$\Phi_{rel, \tau} = m A_0 + n \quad (4.2.5)$$

FBA1のセロハン中の初期退色が一分子反応のみならば、相対量子収率は増白剤初濃度に依存せず、図4.5、図4.6は勾配ゼロの直線になるはずである。相対量子収率に濃度依存性があることから、FBA1のセロハン中の初期退色には二分子反応の関与が示唆される[86]。しかしながら、FBA1をはじめとして、トリアジニルスチルベン系増白剤の光反応で二量体は確認されていない。よって、本来の一分子過程による異性化に加えて、二分子過程による異性化を考えざるをえない。励起状態の増白剤が基底状態の増白剤と何らかの相互作用を持ったのちに光異性化することなどを考えねばならないが、その機構についてはさらに検討を要する。

飛田らによれば、式4.2.5の傾きと切片から得られるパラメーター  $m/n$  は、二分子過程と一分子過程との速度定数の比に比例する値で、その大きさから二分子過程の寄与を比較することができる[86]。 $m/n$  が大きいほど二分子過程の寄与が大きいことを意味する。Table 4.1 に  $m$ 、 $n$ 、 $m/n$  を示す。比較のために、水溶液中の結果について、乾燥セロハンと同光路長 ( $35 \times 10^{-6}$  m) の吸光度単位に換算した値も示した<sup>16)</sup>。

セロハン中で  $\Phi_{rel, \tau}$  は水溶液中の100分の1程度と小さい。トランス-シス異性化は増白剤分子のエチレン結合の回転によって起こる反応であるから、セ

<sup>16)</sup> FBA1の水溶液中の初期退色について、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の濃度範囲で、吸光度単位1時間あたりの相対量子収率  $\Phi_{rel, \tau}$  と初期吸光度  $A_0$  に直線回帰を適用すると次式が得られた。

$$\Phi_{rel, \tau} = 8.4 A_0 + 0.40 \quad (\gamma = 0.630)$$

相関係数が必ずしも高くないことから、第3章第2節(p.82)では  $\Phi_{rel, \tau}$  は濃度に依存しないと判断した。ここでは、回帰式の  $m$ 、 $n$  からパラメーター  $m/n$  を求め、水溶液中とセロハン中の初期光退色速度の比較を試みた。

ロハン中では、増白剤分子の回転が起こりにくくなることがわかる。スチルベンの光異性化速度は、シリカゲルに吸着した状態では液相にくらべて約3倍遅くなることが報告されており [110]、FBA1のセロハン中の異性化についても同様の傾向が確認された。セロハン中では、セルロース分子鎖の立体的な障害によって、増白剤分子の回転が著しく起こりにくくなると考えられる。また、セロハン中の  $m/n$  は水溶液中の 3~15分の1であり、セロハン中において二分子過程の寄与は水溶液中より小さいことが推定される。これは、たとえば、励起状態と基底状態の増白剤が相互作用をもつ頻度、すなわち衝突の確率が水溶液中よりセロハン中で小さいことを意味する。水溶液中とセロハン中における増白剤分子の易動性の違いを考えれば妥当な結果であろう。

セロハン中で水分の影響を比較する。水分が多いほど  $\Phi_{r.i.t}$  は大きい。水分が多いほどFBA1はセロハン中で異性化しやすいことがわかる。本実験で用いたセロハンには吸湿により大きさや膜厚が若干増した。セロハンが吸湿して膨潤すると、基質高分子鎖の立体的な障害が緩和され、異性化がおこりやすくなると考えられる。

水分増加にともなって、セルロース分子鎖による立体的な障害が緩和され、増白剤分子の易動性が増すと考えれば、高湿条件では増白剤分子間の衝突確率が増し、二分子過程の寄与が増大すると予測した。ところが、 $m/n$  は塩無添加系、塩添加系いずれも水分が多いほど小さく、水分増加とともに二分子過程の寄与が減少することが推定された。したがって、FBA1のセロハン中の初期退色において水分は、二分子過程よりも一分子過程をより増大させると考えるべきである。

つぎに塩添加の影響を比較する。炭酸ナトリウムの添加はFBA1の水溶液中の退色速度に変化を与えなかった。しかし、染液への炭酸ナトリウムの添加によってセロハン中の  $\Phi_{r.i.t}$  は大きく減少し、塩添加液から染色したセロハン中では異性化が著しく抑制された。また、 $m/n$  は水分 7.7、14.9  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  では塩添加による変化が小さいが、水分 0  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  では塩添加により明らかに減少し、全体として、塩添加系では二分子過程の寄与が減少すると推定される。

トリアジニルスチルベン系増白剤はセロハンまたは綿布上で、染液への塩添

加により会合すると考察した報告がある [42、111]。塩添加によりFBA1の会合が進んでいけば、実験結果とは逆に二分子過程の寄与は増大するはずである。本実験においてFBA1のセロハン中の濃度は、同一吸光度の場合、水溶液のおよそ 300倍の高濃度である。しかし、前述のように、染液に塩を添加しても染色セロハンのスペクトルに形状変化は現れず、セロハン中でFBA1の凝集の可能性あるいは会合度の進行を示す形跡はみられない。したがって、塩の影響については、増白剤の集合以外の機構が関与していると考えべきである。染液への炭酸ナトリウム添加がセロハン中のFBA1の染着状態をむしろ分散させたと考えれば、増白剤分子間の衝突確率は減少することになり、塩添加液から染色したセロハン中では、二分子過程の寄与が減少したと理解できる。トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤のセロハン中の分散・集合状態がその光退色反応に影響することを示唆する興味ある結果が得られた。

#### 2. 4 まとめ

トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤FBA1のセロハン中の光退色挙動を紫外吸収スペクトル変化により追跡し、光退色速度に対する増白剤濃度の影響、染液への塩添加の効果、環境湿度の影響を速度論により考察した。得られた結果を以下にまとめる。

1) FBA1のセロハン中の光退色反応は、その吸収スペクトル変化の水溶液との類似性、および退色生成物の同定から、初期はトランス-シス光異性化であることを確認し、後期は光分解と結論した。FBA1のセロハン中の光退色反応は本質的には水溶液中と同様であることを確認した。

2) セロハン中の初期退色速度は水溶液中よりも2桁遅く、トランス体が60%の定常状態から後期退色に移行することを見出した。基質高分子の存在、すなわち、セルロース分子鎖の立体的な障害によって光異性化が抑制され、比較的早く光分解に進行したと考えられる。

3) 初期退色の量子収率が増白剤濃度に依存することから、FBA1のセロハン中の光退色に二分子反応の関与することが示唆され、初期反応として、一分子過程と二分子過程とが併列する光異性化を推定した。

- 4) セロハンに収着した水はFBA1の初期退色を促進することが明らかになり、吸湿によって基質高分子鎖の立体的な障害が緩和されて、増白剤分子の異性化が起こりやすくなると推定した。また、水分増加とともに二分子過程の寄与は減少すると推察され、水の効果は一分子過程に対してより大きいと考えられる。
- 5) 染液への塩添加は初期退色を抑制することを確認し、また、二分子過程の寄与を減少させると推定した。塩はFBA1の染着状態をより分散させて、二分子過程の寄与を減少させたと考えられる。この結果は、FBA1のセロハン中の染着状態がその光退色速度に関係することを示すものと思われる。

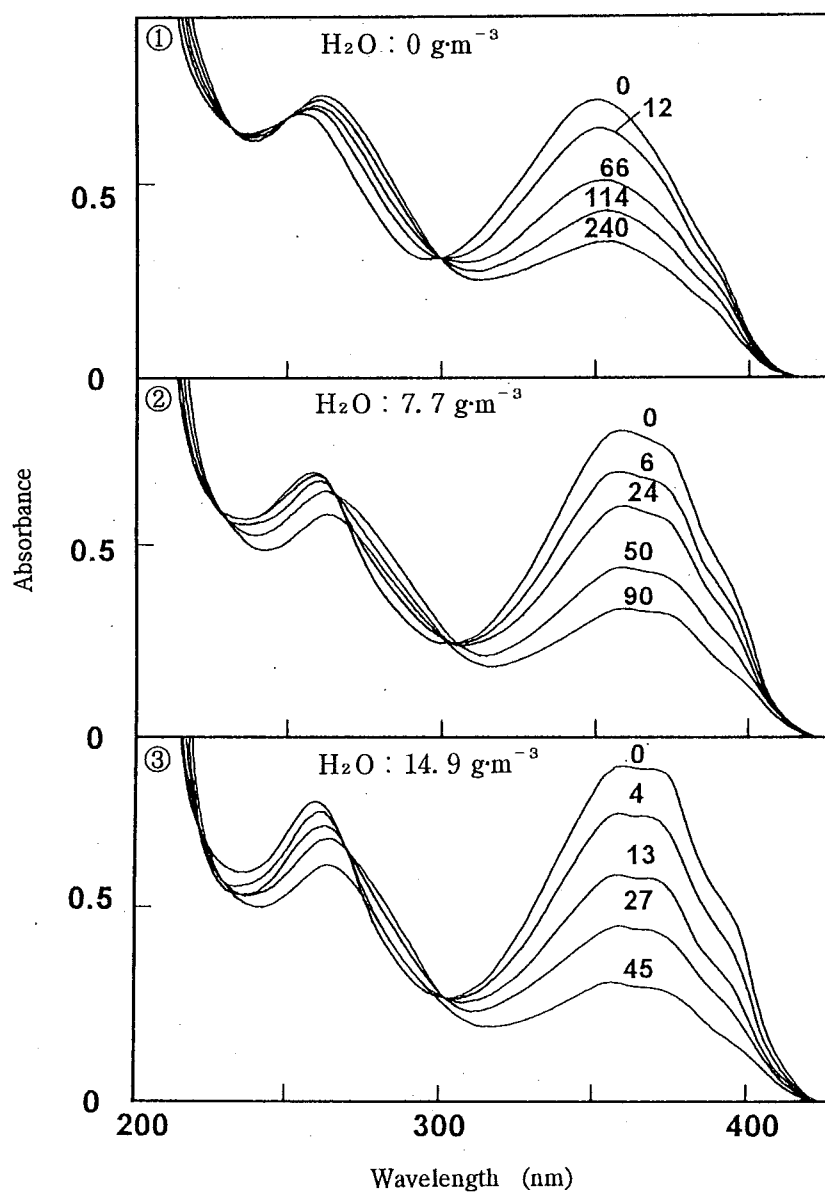


Fig. 4. 1 Change in absorption spectrum of FBA1 in cellophane on exposure to xenon arc light at different moisture contents ,  $H_2O$  : ①, 0; ②, 7. 7; ③, 14. 9  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Numbers represent exposure time (h).

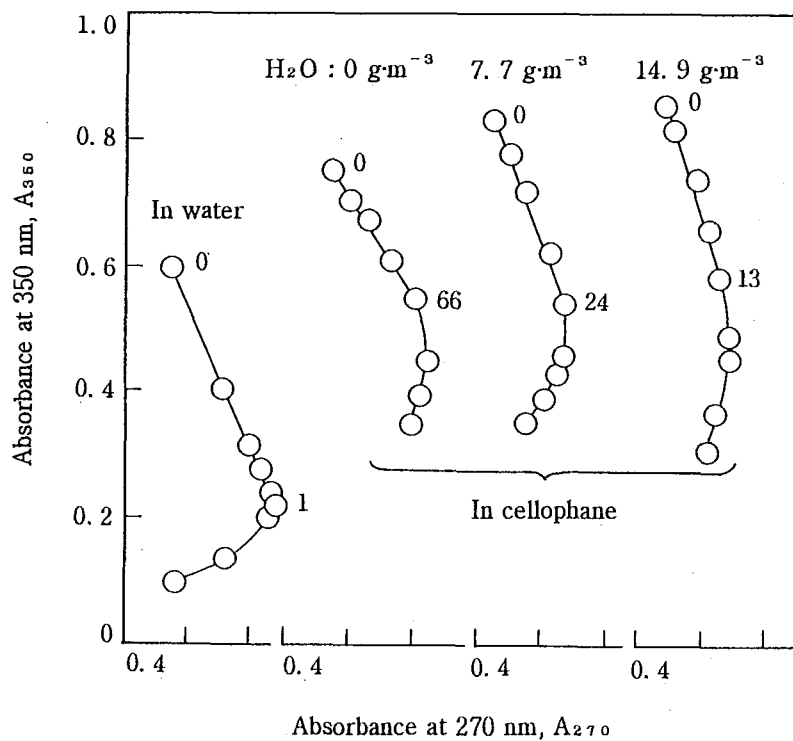


Fig. 4. 2 Plots of  $A_{350}$  vs.  $A_{270}$  in absorption spectra of FBA1 on photofading in cellophane at different moisture contents ( $H_2O$ : 0, 7.7, 14.9  $g \cdot m^{-3}$ ) shown in Fig. 4.1 and in water shown in Fig. 3.6.  $A_{350}$ , Absorbance at 350 nm;  $A_{270}$ , Absorbance at 270 nm. Numbers represent exposure time (h).

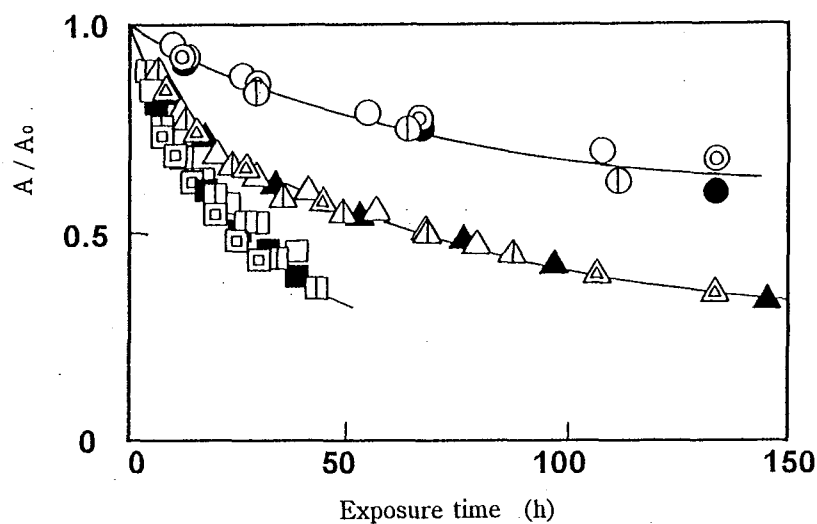


Fig. 4. 3 Photofading curves of FBA1 in cellophane at different moisture contents: 0( $\circ$  $\oplus$  $\odot$  $\bullet$ ), 7.7( $\triangle$  $\triangle$  $\triangle$  $\blacktriangle$ ), 14.9( $\square$  $\square$  $\square$  $\blacksquare$ )  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cellophanes were dyed in various FBA concentrations:  $\circ$  $\triangle$  $\square$ , 15;  $\oplus$  $\triangle$  $\square$ , 20;  $\odot$  $\triangle$  $\square$ , 30;  $\bullet$  $\blacktriangle$  $\blacksquare$ , 35 % o.w.f. in the absence of sodium carbonate.

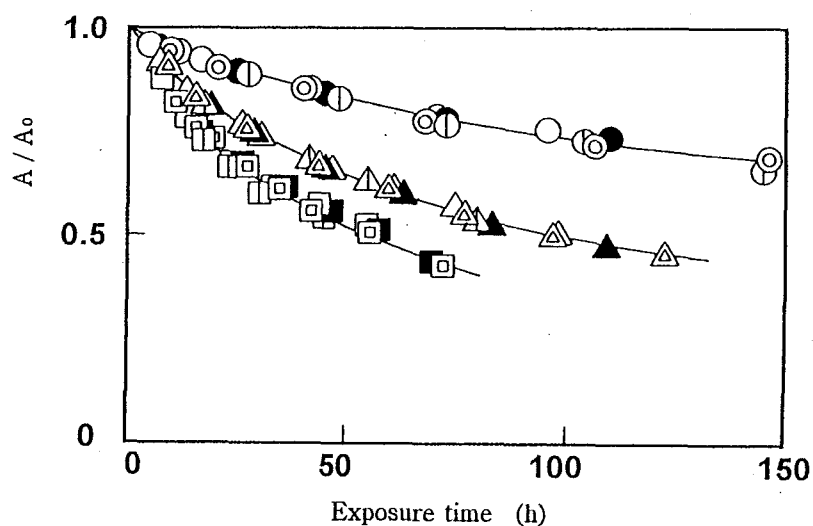


Fig. 4. 4 Photofading curves of FBA1 in cellophane at different moisture contents: 0( $\circ$  $\oplus$  $\odot$  $\bullet$ ), 7.7( $\triangle$  $\triangle$  $\triangle$  $\blacktriangle$ ), 14.9( $\square$  $\square$  $\square$  $\blacksquare$ )  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cellophanes were dyed in various FBA concentrations:  $\circ$  $\triangle$  $\square$ , 10;  $\oplus$  $\triangle$  $\square$ , 15;  $\odot$  $\triangle$  $\square$ , 20;  $\bullet$  $\blacktriangle$  $\blacksquare$ , 25 % o.w.f. in the presence of sodium carbonate.



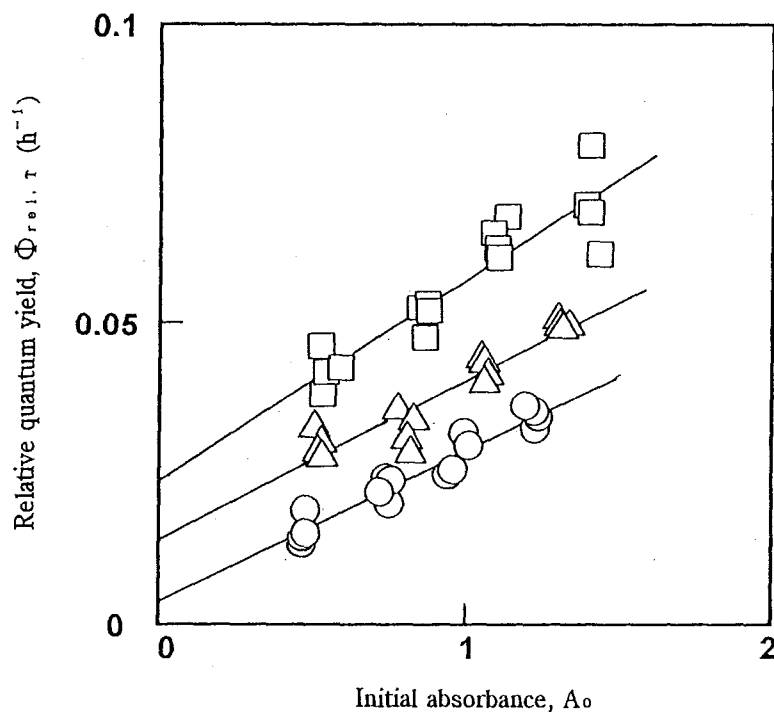


Fig. 4. 5 Relative quantum yield ( $\Phi_{rel. \tau}$ ) of photofading vs. initial absorbance ( $A_0$ ) of FBA1 in cellophane dyed in the absence of sodium carbonate. Moisture contents: 0(○), 7. 7(△), 14. 9(□)  $g \cdot m^{-3}$ .

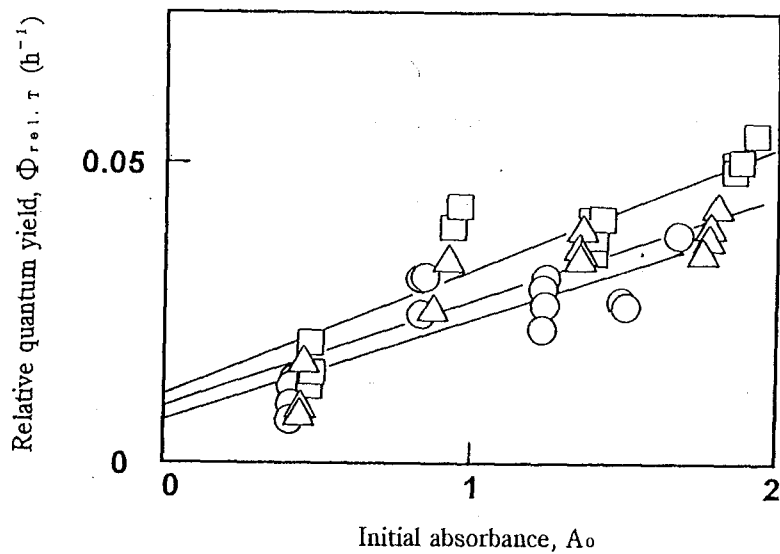


Fig. 4. 6 Relative quantum yield ( $\Phi_{rel. \tau}$ ) of photofading vs. initial absorbance ( $A_0$ ) of FBA1 in cellophane dyed in the presence of sodium carbonate. Moisture contents: 0(○), 7. 7(△), 14. 9(□)  $g \cdot m^{-3}$ .

Table 4.1 Values of  $m, n$  and correlation coefficient  $\gamma$  in Equation 4.2.5 of FBA1 for the data shown in Figs. 4.5 and 4.6.

Substrate	Cellophane			Cellophane--Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			Water <sup>1)</sup>
Moisture (g·m <sup>-3</sup> )	0	7.7	14.9	0	7.7	14.9	—
$m \times 10^2$	2.5	2.6	3.4	1.7	1.8	2.0	844
$n \times 10^2$	0.4	1.5	2.4	0.7	1.0	1.2	40
$m/n$	6.3	1.8	1.4	2.3	1.8	1.7	21
$\gamma$	0.96	0.94	0.92	0.81	0.89	0.89	0.63

<sup>1)</sup> Values of  $m$  and  $n$  were converted into those of the same optical path length as cellophane.

### 第3節 ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤のセロハン中における光退色

#### 3.1 はじめに

前節において、トリアジニルスチルベン系のFBA1のセロハン中における光退色反応は本質的には水溶液中と変わらないこと、光異性化定常状態の組成や光分解への移行には水溶液中と違いがあること、初期退色は増白剤濃度および環境湿度により促進され、染液への炭酸ナトリウム添加により抑制されることが明らかになった。初期退色については一分子過程と二分子過程の併列する光異性化が示唆され、その二分子過程の寄与は、水分増加により減少し、染液への塩添加により減少することが推定された。水分の効果は一分子過程に対してより大きいと考えられ、また、染液への塩添加の効果は、FBA1のセロハン中の染着状態に対して、分散促進と考えるべきであることがわかった。

高分子基質中の染料の分散・集合状態が光退色挙動に影響することは他の系についても知られている。たとえば、オキサゾール系蛍光増白剤／ポリエステル系 [95]、クリスタルバイオレット／ポリエステル系 [112] などについての報告がある。また、戸田らは基質高分子の微細構造および分子運動と染料の分散状態との関連に着目し、ガラス転移点や動的粘弾性の測定から、吸着水や染料が基質の分子運動を起しやすくして、染料の分散状態に影響することを報告している [113、114]。

本節では、ジスチリルビフェニル系のFBA2のセロハン中の光退色挙動をFBA1と同様の手法により検討し、さらに増白剤による光退色性の違いを比較する。FBA2は水溶液中、初期には光異性化してトランス体が約75%を占める定常状態に到達し、続いて光酸化により分解した。初期退色の量子収率は増白剤濃度に依存し、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上の高濃度では一分子過程と二分子過程の併列する異性化を考えるべきであることが示された。

この知見をふまえて、FBA2のセロハン中の光退色挙動に対する増白剤濃度、染液への塩添加、および環境湿度の影響を調べ、速度論による考察を行った。FBA2の高分子基質中における光退色についてはこれまで報告がなく、はじめてセロハン中の光退色挙動を明らかにするものである [115]。

## 3. 2 実 験

### 3.2.1 試料および試料調製

FBA2は第2章で精製したものを使用した。セロハンは前節で精練したものを  
用い、増白剤濃度 0~20 % o. w. f.、浴比1 : 250、80°Cで20時間染色し、吸光  
度 0~2 の平衡染色膜を調製した。染色助剤として塩化ナトリウム（試薬特級）、  
濃度10 % o. w. f.を添加した。フィルム巻層法<sup>17)</sup> [116]による染色は、増白  
剤濃度20 % o. w. f.、浴比1 : 250、80°Cで3時間行った。染色セロハンおよび  
対照用セロハンは前節と同様に調湿し、水分量 0、7.7、14.9 g・m<sup>-2</sup> の石英セ  
ルに封入した。

### 3.2.2 光照射および光退色反応の追跡

光照射および光退色反応の追跡方法は前節と同様である。

## 3. 3 結果および考察

### 3.3.1 光退色反応

セロハン中のFBA2の光照射による吸収スペクトル変化をFig. 4.7 に示す。露  
光初期には長波長の吸収が減少して短波長の吸収が増大し、330 nm付近に等吸  
収点がある。露光4時間以降は等吸収点からのずれが生じ、12時間以上露光す  
るとスペクトル全体の低下が始まった。このスペクトル変化はFBA2水溶液のそ  
れと同様である。

Fig. 4.7 のスペクトル変化から光退色生成物のスペクトルを算出すると、露  
光初期には、水溶液中で確認されたシス体に類似した形が得られた。長時間露  
光では、 $\lambda_{max}$  が短波長に移動しながら吸収全体が低下し、これらも水溶液中  
で見られた結果に一致した。FBA2は水溶液中、初期にはトランス体からシス体  
への可逆的光異性化を起こし、後期は光酸化によりエチレン結合が開裂した。  
したがって、FBA2はセロハン中においても水溶液中と同様に、初期には光異性  
化、後期には光酸化分解していると結論できる。

---

<sup>17)</sup> フィルム巻層法では、蒸留水中でセロハンをガラス管に巻いて積層を作り、  
上記の条件で染色した。吸光度（染料濃度）と層数の平方根との間には直  
線関係が得られ、FBA2がFick型拡散をしていることが確認された。

FBA2のシス体は280 nm付近に強い吸収を持たないため露光にともなう吸収の増大が小さく、前節のFig. 4.2 に示した方法を適用して初期退色から後期退色への移行を確かめることはできない。また、実験で追跡した露光6時間までの退色曲線には、水溶液中で見られたような初期から後期へ移行する屈曲点は認められず、光異性化定常状態の組成を推定することはできなかった。

### 3.3.2 光退色曲線

FBA2のセロハン中の吸収スペクトルは、Fig. 4.8 に示すように未露光時、セル中の水分量により若干異なる。水分量の増加とともに、 $\lambda_{max}$  が長波長に移動し、 $\lambda_{max}$  の吸光度がやや増加する。この特徴はFBA1の場合と同様である。水分量毎にそれぞれの $\lambda_{max}$  における吸光度を測定した。

FBA2のセロハン中における退色曲線をFig. 4.9 に示す。Aは光照射後の吸光度、 $A_0$ は初期吸光度である。FBA1と同様、セル内の水分量が多いほど退色率が大きい。また、初期吸光度と退色率の大小関係は水分量により異なる。セル内の水分が  $0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  では初期吸光度が高いほど退色率は小さいが、 $7.7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  では初期吸光度に依存せず、 $14.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  では逆に初期吸光度が高いほど退色率は大きかった。 $14.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  では初期吸光度の影響が特に大きい。水溶液中において、FBA2の退色曲線は増白剤濃度の影響を受け、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の範囲で、増白剤濃度が高いほど退色率は小さかった。これに対して、セロハン中の退色曲線では、水分量によって増白剤濃度の影響が異なることがわかる。一方、FBA1の場合、セロハン中の退色曲線は増白剤濃度に影響されなかった。FBA2とFBA1は同じスチルベン骨格を有する蛍光増白剤であるが、退色曲線への増白剤濃度の影響が異なることがわかった。

染液への塩添加がセロハン中における増白剤の分散・集合状態を変化させる [42, 111] ことを予測して、塩化ナトリウム添加液からセロハンを染色した。塩化ナトリウムの添加は FBA2 の染着量をおよそ 1.5倍に増加させたが、これによって新しいピークが現れるなどの変化は認められず、吸光度 0~2 の範囲で Lambert-Beer 則が成立した。染液への塩添加がセロハン中の FBA2 の集合を促進させたことを示す知見は認められない。塩添加液から染色したセロハンの退色曲線を Fig. 4.10 に示す。退色曲線に対する水分量、初期吸光度の影響は Fig. 4.9 に示す塩無添加系と同様であった。また、塩を添加して染色すると、セロ

ハン中のFBA2の退色率は小さくなる傾向が認められた。

### 3.3.3 速度論による考察

光退色速度に対する増白剤濃度、染液への塩添加、および水分量の影響を比較するために、初期退色について速度論による考察を試みた。

FBA2のセロハン中の初期光退色はトランス体からシス体への異性化である。そこで、FBA1の場合と同様に、FBA2のセロハン中の初期退色について、退色曲線から得られる初期退色速度と初期吸光度とから次式により、吸光度単位1時間あたりの相対量子収率 $\Phi_{rel. \tau}$ を算出した。

$$\Phi_{rel. \tau} = a_{\tau} \sigma \cdot \Phi_{\tau} = - \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t=0} \cdot \left( 1 - \frac{1 - 10^{-A_0}}{2.303 A_0} \right)^{-1} \quad (4.2.4)$$

相対量子収率 $\Phi_{rel. \tau}$ と初期吸光度 $A_0$ との関係をFig. 4.11、Fig. 4.12に示す。 $\Phi_{rel. \tau}$ と $A_0$ には直線関係があり、最小二乗法により回帰式4.2.5を求めた。

$$\Phi_{rel. \tau} = m A_0 + n \quad (4.2.5)$$

FBA2のセロハン中の初期退色が一分子反応のみならば、相対量子収率は増白剤初濃度に依存せず、Fig. 4.11、Fig. 4.12は勾配ゼロの直線になるはずである。しかし、相対量子収率が増白剤濃度に依存することから、FBA2のセロハン中の初期退色には二分子反応の関与が示唆される[86]。スチルベンの光反応から類推すると、FBA2の場合にも高濃度では二量体の生成する可能性がある。しかしながら、FBA2濃度がセロハン中と同程度に高い水溶液において、光による二量体の生成は確認されていない。光照射によるスペクトル変化から、FBA2のセロハン中の初期退色は異性化と判断したので、一分子過程による異性化に加えて二分子過程による異性化が推定される。

式4.2.5からパラメーター $m/n$ を求め、 $m$ 、 $n$ とともにTable 4.2に示す。比較のために、水溶液中の結果について、乾燥セロハンと同光路長の吸光度単位に換算した値も示した。

セロハン中で $\Phi_{rel. \tau}$ は水溶液中のおよそ10分の1と小さい。セロハン中では、増白剤分子の回転による異性化がセルロース分子鎖の立体的な障害により抑制されるものと考えられる。また、セロハン中の $m/n$ は水溶液中と同等ないし10分の1程度であり、二分子過程の寄与は水溶液中より小さいことが推定される。セロハン中では水溶液中より異性化が抑制され、しかも、二分子過程

の寄与が小さいことは、FBA1と同様の結果である。

セロハン中で水分の影響を比較する。水分が多いほど $\Phi_{rel. \tau}$ は大きい。水分が多いほどFBA2はセロハン中で異性化しやすいといえる。また、 $m/n$ は水分が多いほど大きい。吸湿によるセロハンの膨潤や各吸湿状態における吸光係数の補正を考慮しても、水分が増すと二分子過程の寄与が大きくなると推定される。吸湿による自由体積の増大、あるいは、吸湿によるセロハンのガラス転移点の室温付近までの低下 [117、118] などが、異性化に影響しているのではないかと考えられる。

つぎに塩化ナトリウム添加の影響を比較する。塩化ナトリウムは水溶液中、一分子過程の支配的な増白剤濃度において初期退色に影響しなかった。しかし、染液への塩化ナトリウム添加によってセロハン中の $\Phi_{rel. \tau}$ は小さくなり、塩添加液から染色したセロハン中では、FBA2の異性化が抑制されることがわかる。また、 $m/n$ は塩添加により小さくなっており、二分子過程の寄与が減少していることが推定される。

矢部らの報告にあるように、もしFBA2がセロハン中で、塩添加の影響により会合あるいは凝集していれば、増白剤分子間の衝突確率が増して、二分子過程の寄与は増大すると考えられる。しかし、先に述べたように、スペクトル的には、セロハン中でFBA2の会合の進行あるいは凝集の可能性を示す知見はなく、 $m/n$ の比較から塩添加による二分子過程の減少を推定したと矛盾しない。FBA2のセロハン中の光退色に対する塩化ナトリウムの効果については、前節で述べたFBA1と炭酸ナトリウムとの組み合わせの場合と同様に、増白剤の染着状態をむしろ分散させたと考えるべきであろう。

フィルム巻層法で得た、染着平衡に到達していない染色セロハンについて、相対量子収率 $\Phi_{rel. \tau}$ と初期吸光度 $A_0$ との関係をFig. 4. 13に示す。Fig. 4. 11に示した平衡染色膜より退色が早く、相対量子収率が大きかった。データにばらつきが大きいため $m$ 、 $n$ は求めていない。菅沼らはオキサゾール系蛍光増白剤のポリエステル中の光退色で類似した結果を見いだしており、基質膜中の増白剤の分散・集合状態との関連で考察している [95]。染着平衡に到達していない膜中では平衡染着膜中より退色が速いこと、塩添加染色で退色が遅くなることは、FBA2のセロハン中の光退色にその染着状態が関与することを示唆するも

のである。

### 3. 4 まとめ

ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤FBA2のセロハン中の光退色挙動を紫外吸収スペクトル変化により追跡し、光退色速度に対する増白剤濃度の影響、染液への塩添加の効果、環境湿度の影響を速度論により考察した。得られた結果を以下にまとめる。

1) FBA2のセロハン中の光退色反応は、その吸収スペクトル変化の水溶液中との類似性から、初期はトランス-シス光異性化、後期は光酸化分解と結論した。

2) セロハン中の初期退色速度は水溶液中より1桁遅いことを見出した。

3) 初期退色の量子収率が増白剤濃度に依存することから、FBA2のセロハン中の初期退色に二分子反応の関与することが示唆され、水溶液の場合と同様に、一分子過程と二分子過程とが併列する異性化を推定した。

4) セロハンに収着した水はFBA2の初期退色を促進することが明らかになり、水分増加とともに基質高分子鎖の立体的な障害が減少して、増白剤分子の異性化が起こりやすくなると推定した。また、水分の増加にともなって二分子過程の寄与は増大すると推察され、水の効果は二分子過程に対してより大きいと考えられる。これらは、水による高分子膜の物理構造変化が増白剤の光退色に関係することを示唆するものである。

5) 染浴への塩添加はFBA2の初期退色を抑制することを確認し、また、二分子過程の寄与を減少させると推定した。塩はFBA2の染着状態をより分散させ、その結果、二分子過程の寄与を減少させたと説明できる。さらに、染着平衡に到達していない膜中では平衡染着膜中より退色が遅いことがわかり、この事実も、FBA2の染着状態がその光退色速度に反映することを示すものである。



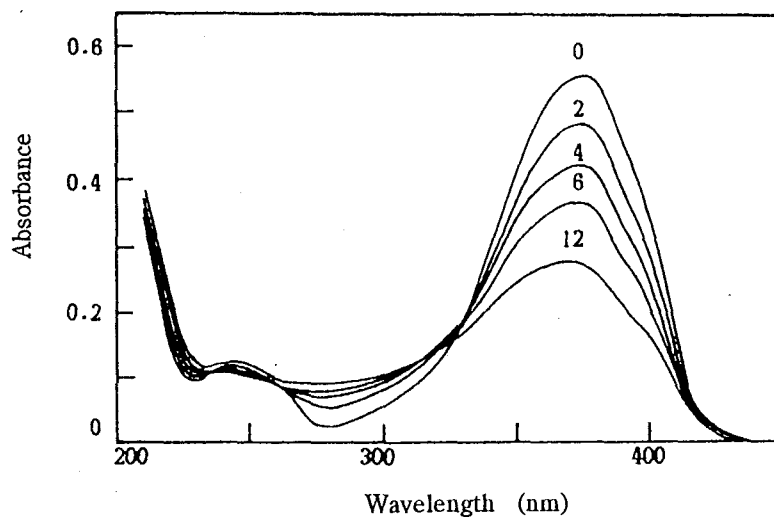


Fig. 4. 7 Change in absorption spectrum of FBA2 in cellophane on exposure to xenon arc light at moisture content of  $14.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Numbers represent exposure time (h).

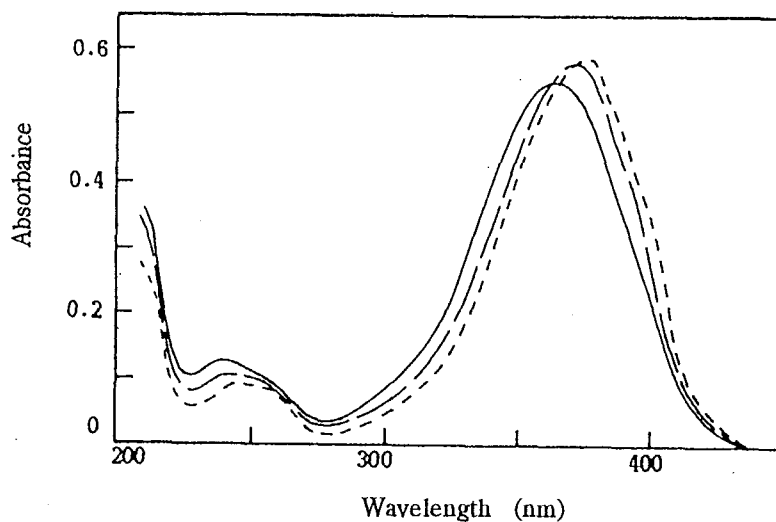


Fig. 4. 8 Absorption spectra of FBA2 in cellophane at different moisture contents: —, 0; ---, 7. 7; - · - ·,  $14.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

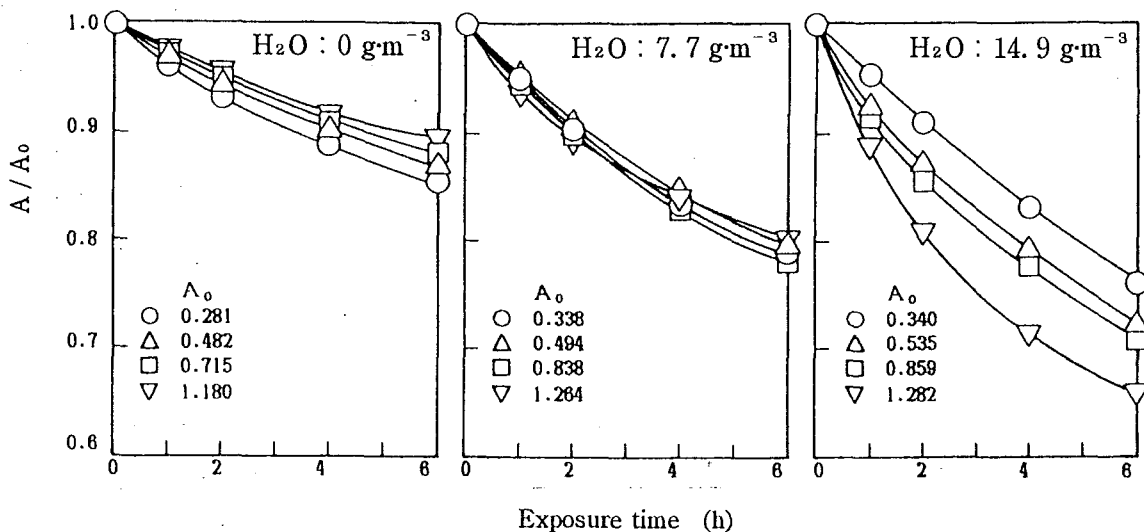


Fig. 4. 9 Photofading curves of FBA2 in cellophane with various FBA concentrations at different moisture contents. Cellophanes were dyed to equilibrium in the absence of sodium chloride.  $A_0$  indicates the initial absorbance at about 350 nm. Moisture contents,  $H_2O$ : 0, 7. 7, 14. 9  $g \cdot m^{-3}$ .

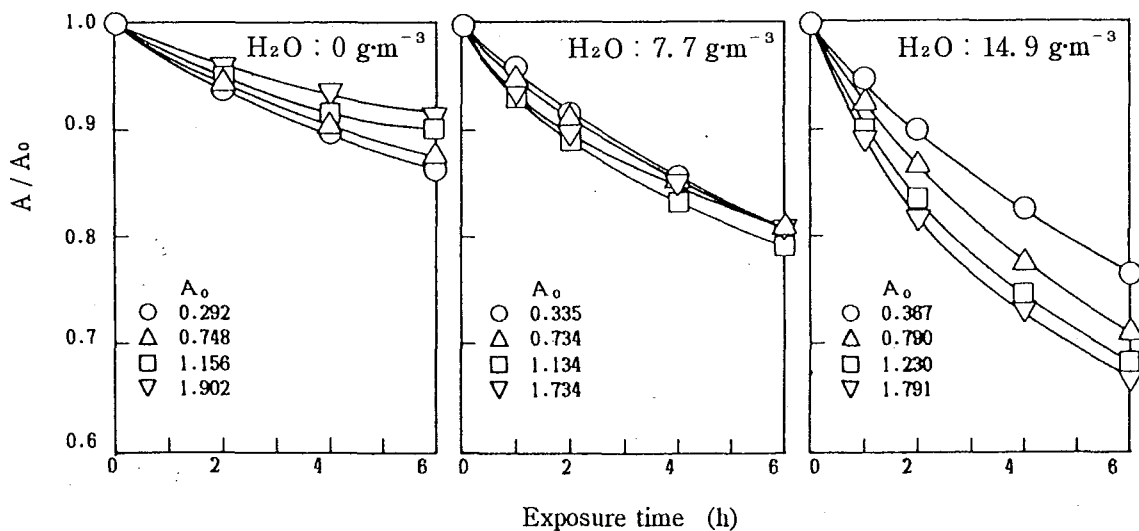


Fig. 4. 10 Photofading curves of FBA2 in cellophane with various FBA concentrations at different moisture contents. Cellophanes were dyed to equilibrium in the presence of sodium chloride.  $A_0$  indicates the initial absorbance at about 350 nm. Moisture contents,  $H_2O$ : 0, 7. 7, 14. 9  $g \cdot m^{-3}$ .

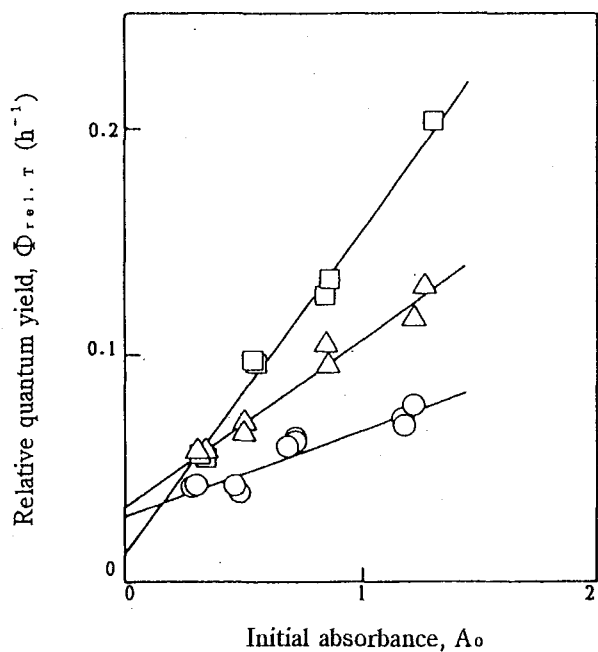


Fig. 4. 11 Relative quantum yield ( $\Phi_{rel. \tau}$ ) of photofading vs. initial absorbance ( $A_0$ ) of FBA2 in cellophane dyed to equilibrium in the absence of sodium chloride. Moisture contents: 0( $\circ$ ), 7. 7( $\Delta$ ), 14. 9( $\square$ )  $g \cdot m^{-3}$ .

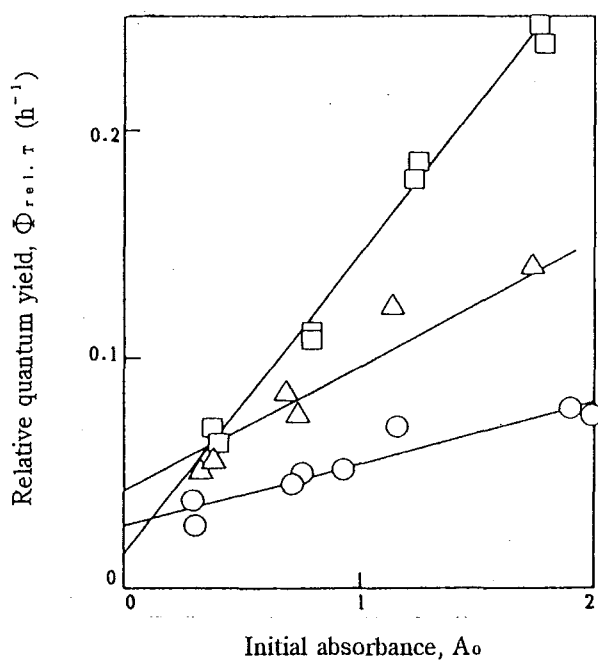


Fig. 4. 12 Relative quantum yield ( $\Phi_{rel. \tau}$ ) of photofading vs. initial absorbance ( $A_0$ ) of FBA2 in cellophane dyed to equilibrium in the presence of sodium chloride. Moisture contents: 0( $\circ$ ), 7. 7( $\Delta$ ), 14. 9( $\square$ )  $g \cdot m^{-3}$ .

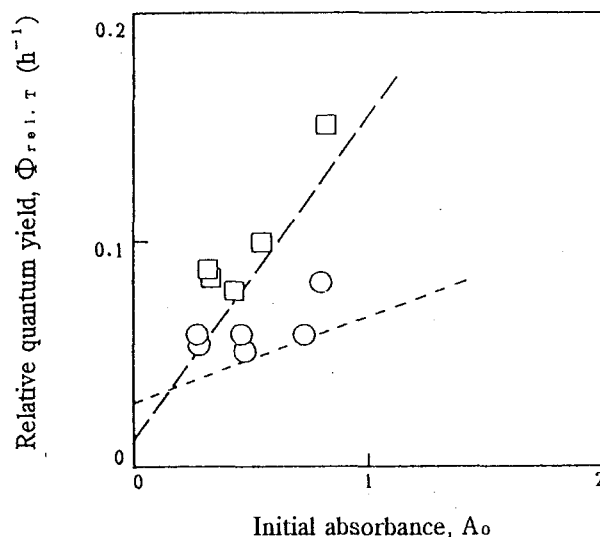


Fig. 4. 13 Relative quantum yield ( $\Phi_{r.o.l., \tau}$ ) of photofading vs. initial absorbance ( $A_0$ ) of FBA2 in cellophane dyed for 3 hours by film-layers method. Moisture contents: 0( $\circ$ ), 14. 9( $\square$ )  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Lines indicate those obtained for moisture content of 0( $\cdots$ ), 14. 9( $-$ )  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in Fig. 4.11.

Table 4. 2 Values of  $m, n$  and correlation coefficient  $\gamma$  in Equation 4.2.5 of FBA2 for the data shown in Figs. 4.11 and 4.12.

Substrate	Cellophane			Cellophane-NaCl			Water <sup>1)</sup>
Moisture ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0	7. 7	14. 9	0	7. 7	14. 9	—
$m \times 10^2$	3. 8	7. 4	14. 0	2. 7	5. 4	13. 0	52
$n \times 10^2$	2. 9	3. 3	1. 2	2. 8	4. 3	1. 5	3. 7
$m/n$	1. 3	2. 2	12. 5	1. 0	1. 3	8. 3	14
$\gamma$	0. 93	0. 98	0. 96	0. 94	0. 87	0. 99	0. 95

<sup>1)</sup> Values of  $m$  and  $n$  were converted into those of the same optical path length as cellophane.

#### 第4節 結 論

水溶液中の光退色実験から、光化学反応について基礎的知見の得られたトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤のFBA1、ジスチリルビフェニル系蛍光増白剤のFBA2について、セロハン中の光退色挙動を吸収スペクトルにより追跡した。

高分子基質中の染料光退色には多くの要因が関係するが、ここでは、実用的な問題につながる因子として、増白剤濃度および染液への塩添加の影響について検討した。また、光退色に及ぼす影響が大きいといわれている湿度に着目した。光照射時の湿度を正確に調整することによって、再現性のある実験結果を得ることが可能になり、光退色への水分の影響を定量的に調べることができた。初期退色の量子収率に対する増白剤濃度、染液への塩添加、水分の影響について速度論による考察を行い、幾つかの新しい知見を得ることができた。得られた結果は以下のとおりである。

1) FBA1、FBA2のセロハン中の光化学反応は、その吸収スペクトル変化の水溶液中との類似性、および光退色生成物の同定から、いずれも初期はトランス-シス光異性化であることを確認し、後期は光分解であると結論した。FBA2については、はじめてセロハン中の光退色反応を捉えることができた。高分子膜中の光化学反応は本質的には溶液中と同一であることを確認した。

2) FBA1、FBA2のセロハン中の初期退色速度は水溶液中よりも1～2桁遅いことを見出した。高分子膜中では、セルロース分子鎖の立体的な障害が増白剤分子の回転による異性化を抑制すると考えられる。また、初期退色速度は、水溶液中ではFBA1がFBA2より数倍速いが、セロハン中では同等であった。膜中の異性化速度には増白剤による差は現れず、高分子基質中であるという反応場の特性が、退色速度を決める重要な要因であることが明らかになった。

3) FBA1はセロハン中において、トランス体が60%を占める異性化定常状態から光分解に移行すると判断され、膜中では比較的早い時期から光分解が始まることがわかった。水溶液中の結果との比較から、膜と溶液との反応場の違いによって、定常状態の組成や、光退色に占める異性化と分解の比重が変わることを見出した。

4) 初期退色の量子収率の濃度依存性から、FBA1およびFBA2のセロハン中の初期退色には、一分子反応に加えて二分子反応の関与を考慮すべきであることが示唆された。異性化は本来、励起された増白剤分子の回転による一分子過程の光化学反応であるから、他の増白剤分子との衝突を経由する二分子過程は考えにくい。しかし、二量体の生成が認められないことから、一分子過程と二分子過程の併列する異性化が進行していると推定した。

5) 膜に収着した水は、FBA1およびFBA2の初期退色を促進することをはじめて見出した。吸湿によって基質高分子鎖の立体的な障害が緩和され、増白剤の異性化が起りやすくなると考えられる。高分子基質という反応場の物理構造が水によって変化し、それが光退色速度に影響することを示す興味深い実験的事実である。また、水の退色促進効果は、FBA1では一分子過程に、FBA2では二分子過程に対してより大きいとの推測が導き出され、セロハン中の光退色に対する水の作用はFBA1とFBA2では対照的であるといえる。何故このような違いが生じたかについては、現時点では明らかでない。

6) 染液への塩添加は、FBA1およびFBA2の初期退色を抑制することを確認し、二分子過程の寄与を減少させると推定した。染液に添加した塩は、FBA1およびFBA2のセロハン中の染着状態をより分散させると考えれば理解できる。反応場における増白剤の分散・集合状態が光退色速度に影響することを示す結果が得られた。

FBA1およびFBA2のセロハン中の光化学反応は光異性化に始まり光分解に進み、水溶液中と本質的には変わらないが、水溶液中と比較して、トランス体の多い定常状態から光分解に移行し、光退色に占める光分解の比重が水溶液中よりも大きいことを見出した。初期退色すなわち異性化の速度は、水溶液中よりも1~2桁遅く、増白剤による差がないことから、膜中では基質高分子の存在によって異性化が大きく抑制され、その結果、相対的に光分解の比重が増すと推定した。溶液と膜との反応場の違いによって、光退色に占める光化学反応の割合が変わることを明らかにした。

また、膜に収着した水は、FBA1およびFBA2の初期退色を促進することを見出した。水による高分子基質の物理構造の変化、言い換えれば、反応場の物理構

造の変化が、増白剤の異性化に影響することを示すものである。初期退色の量子収率の濃度依存性から、光退色反応への二分子過程の関与が示唆され、水分増加にともなう二分子過程の寄与の変化から、水の退色促進効果は、FBA1では一分子過程に、FBA2では二分子過程に対してより大きいと推測した。二量体の生成は認められないため、本来の一分子過程による光異性化に加えて、二分子過程を経る光異性化を考えざるをえないが、その詳細や機構についてはなお検討を要する。

さらに、染液への塩添加は、FBA1およびFBA2の初期退色を抑制することを見出し、塩添加によって二分子過程の寄与が減少すると推定した。染液に添加した塩が、増白剤のセロハン中の染着状態をより分散させたためと解釈した。

スチルベン系蛍光増白剤の膜中の光退色挙動を水溶液中のそれと比較し、また、光退色速度に対する水や塩の影響を調べることによって、増白剤の存在する反応場の違いがその光退色に種々の影響を及ぼすことを明らかにすることができた。

## 第5章 繊維基質系における蛍光増白剤の光退色

### 第1節 緒 論

市販の白物衣料は多くが、白さの向上を目的として蛍光増白剤で処理されている。蛍光増白剤は視感白度を高める重要な役割を果たしているが、一方では、衣料を繰り返し使用すると、新品衣料に付与されていた蛍光増白効果が低下し、その結果として、視感白度が低下する現象が見られる。

白物衣料の白度低下は、汚れの残留、残留油性污垢の変化、蛍光増白剤の脱落・光退色などいろいろな原因によって引き起こされる〔7、44-47、119〕。多くの市販白物衣料が蛍光増白処理されている現状においては、衣料または洗剤に使用されている蛍光増白剤に由来して白度低下が生じる場合が多く、その原因には次の三つが挙げられる。

- a. 洗濯による布上の蛍光増白剤の脱落
- b. 乾燥時の光照射による蛍光増白剤の光退色
- c. 布上に共存する汚れや有色物質による蛍光増白効果の阻害

a、bによる白度低下は、衣料に使用されている蛍光増白剤の種類や量による染色性、増白性、耐洗濯性、耐光性等に依存する〔120-122〕。ポリエステルのように、染色堅ろう度の高い増白剤が使用されている場合には、これらによる白度低下はほとんど問題にならない。しかし、セルロース繊維製品は、洗濯および光に対する堅ろう度の低い直接染料型の増白剤が使用されているため、a、bの現象が認められ、繰り返し使用にともない白度が低下する。

一方、一般衣料用の弱アルカリ性合成洗剤のほとんどにはセルロース繊維に染色するスチルベン系蛍光増白剤が配合され、これらは洗濯時に衣料に染色し、衣料からの増白剤の脱落と光退色による白度低下に対して補足能を持つ。室内干しをする限りは、これにより新品と同程度の白さを維持することができる。しかし、日光照射下で外干しをした場合には、増白剤の光退色によって蛍光増白効果が低下し、増白剤配合洗剤を用いても、光退色による白度低下を完全に回復させることは困難であり、白度低下は避けられない。また、汚れや有色物



質が存在すると、それらが増白剤の励起や蛍光の波長域で光を吸収するため、増白剤がその効果を発揮できないことも報告されている [7]。洗濯物を屋外に長時間干す習慣のあるわが国では、増白剤の光退色が増白布の白度低下に及ぼす影響が特に大きい。よって、増白剤配合洗剤を用いた場合、これら衣料の白さは、洗剤配合の蛍光増白剤の種類や特性によって支配される。

白度低下の主因である蛍光増白剤の光退色性は、実用的には、視感白度の変化で判定・評価する。視感白度によらない場合、白さの尺度として、 $L^*a^*b^*$ 表色系の $b^*$ 値、白色度、蛍光強度などが使われる。しかし、多くの場合、いずれか一つの尺度を用いており、光照射による蛍光増白布の視感白度、蛍光強度、 $L^*a^*b^*$ 表色値を系統的に調べた報告はない。

本章では、第2章において蛍光増白効果に関する知見を得た2種のスチルベン系蛍光増白剤について、綿増白布の光照射による白度変化を定量的に把握するとともに、増白剤の経時変化を調べ、両者の関係を明らかにする。また、前章において、光退色に大きな影響を及ぼすことが確認された環境湿度に着目し、光照射によって引き起こされる増白布の白度変化に対する湿度の影響を調べる。さらに、膜中の光退色では水溶液中に比較して光酸化の割合が増したことを受け、光照射による白度低下に対する酸素の影響についても検討する。

第2節では、蛍光増白剤の光退色による増白布の白度変化が、単なる白度低下にとどまるか、さらに黄変まで進行するかを調べ、第3節では、蛍光増白剤と光退色生成物の経時変化を定量して、官能量としての白さの変化と蛍光増白剤の量的変化との関係を明らかにした。第4節では、環境要因の解明に重点を置き、湿度および酸素の存在が、蛍光増白布の光照射による白度変化にどのような影響を及ぼすかを究明した。ここでは、新たな装置を導入して高精度の実験を実現させた。本章では実用的な観点から、光照射による蛍光増白布の白度変化に焦点をあて、その挙動を定量的に把握するとともに、蛍光増白剤および光退色生成物を定量し、白度変化の原因を光化学反応の視点から解明するものである。

## 第2節 スチルベン系蛍光増白剤による綿増白布の光による白度変化

### 2.1 はじめに

日常使用する白物の繊維製品には綿の割合が多いが、製造工程の増白処理や増白剤配合洗剤による家庭洗濯において、染色堅ろう度の低いスチルベン系蛍光増白剤が使用されているため、繰り返し使用により白度が低下する。洗濯物を屋外に干す習慣のあるわが国では、とくに光照射の影響が大きい。市販蛍光増白綿布は、カーボンアーク灯光を30時間照射すると、未増白布の白さ近くまで低下した。このような白度低下現象はふつう「黄変」と表現されるが、それが単に未増白布に戻る現象か、あるいは、さらに黄色みを増す現象であるか、これまで明確にされていない。

染色物の耐光堅ろう度は染着量が多いほど高いといわれており、JIS規格の蛍光増白耐光堅ろう度試験方法では、試料布の増白度が規定されている。しかしながら、第2章第4節で述べたように、市販蛍光増白綿布は、その多くが最高視感白度に増白処理されているものの、やや増白度の低いものも2割程度あった。試料布の増白度によって、光照射による白度変化現象にどのような違いが生じるかは、興味ある問題である。

本節では、トリアジニルスチルベン系のFBA1、ジスチリルビフェニル系のFBA2を用いて綿布を染色し、増白度の異なる試料布について、光照射による白度変化を経時的に追跡した。第2章との対応から視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光スペクトルを測定することとし、相互の関係から、蛍光増白綿布の光による白度変化現象を総合的に明らかにした。白度変化に対する増白度の影響を検討するとともに、FBA1とFBA2との比較も行った[123]。

FBA1、FBA2のセロハン中の初期退色速度は同等であった。綿繊維中では、セロハンとの共通性から、両増白剤の白度変化に有為な差はないと予測される。また、FBA1とFBA2の綿布に対する増白効果はほぼ同等であるが、最高増白布は視感白度で1段階FBA1が高く、過増白による着色もFBA1の方が顕著であった。過増白特性の相違が、光照射で引き起こされる白度変化に何らかの影響を与える可能性も考えられる。

## 2. 2 実 験

### 2.2.1 試料

FBA1、FBA2を用いて染色した第2章第3節の蛍光増白布から、増白度の異なるものそれぞれ3種を選定した。試料布の染着量と視感白度をTable 5.1に示す。M1とN1は増白度が中程度、M2とN2は最高増白布、M3とN3は過増白布である。染着量の多い増白布の挙動を明瞭につかむために、過増白布には、最高増白布のおよそ5倍の染着量の布を選定した。使用した綿布、染色条件は第2章第3節のとおりである。

### 2.2.2 光照射

カーボンアーク灯を光源とするフェードテスタ（島津、CF-20N）を用い、JIS規格の蛍光増白耐光試験法〔29〕およびカーボンアーク灯を用いる試験法〔49〕に準じて増白布を露光した。露光時の環境条件はブラックパネル温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%である。カーボンアーク灯の紫外領域の光量は、本装置の標準使用条件（アーク電圧135V、アーク電流16A、光源からの距離24cm）では自然光とほぼ同等である〔124〕。露光時間は家庭における使用実態に対応させ、洗濯後の乾燥は平均6時間〔7〕、肌着の廃棄までの洗濯回数は56～105回〔125〕を参考に500時間までとした。露光した布は2時間冷暗所に置いたのち、白度を測定した。

### 2.2.3 白度の測定

視感白度の判定、 $L^*a^*b^*$ 表色値および蛍光スペクトルの測定は第2章第2節のとおりである。ただし、視感白度は布2枚重ねで判定し、 $L^*a^*b^*$ 、蛍光強度は無蛍光の白色紙の上に試料布を4枚重ねて測定した。試料布の重ね枚数、下地の条件は、FBA1およびFBA2の綿布に対する増白効果を調べた第2章第3節と同様である。

## 2. 3 結果および考察

### 2.3.1 蛍光特性

光照射による増白布の蛍光スペクトル変化をFig. 5.1に示す。6種の布は、過増白布M3、N3の露光0時間のスペクトル（実線）を除いて、露光にともないスペクトルが低下した。また、スペクトルの形状が変化し、短時間露光では

440 nmが最も高いが、長時間露光では420 nmが最大になる。この変化は、染着量の増加にともなうスペクトル変化と逆の経過をたどっている。FBA1による増白布の蛍光スペクトルは、染着量の増加とともにFig. 5.2のように変化し、FBA2についてもほぼ同様の結果が確認されている。Fig. 5.1とFig. 5.2を比較すると露光によって、低増白布のM1、N1は Fig. 5.2の bから a に、最高増白布のM2、N2は c → b → a、過増白布のM3、N3は dあるいは e から c → b → a と、スペクトルが順次変化している。露光布に見られるこのスペクトル変化は、染着量の減少にみられるスペクトル変化と類似している。

光照射によるスペクトルの形状変化について、第2章第3節の解析法を適用する。露光布の420 nm(x帯)、440 nm(y帯)、465 nm(z帯)の蛍光強度比、 $I_x/I_z$ と $I_y/I_z$ の関係をFig. 5.3に示す。破線はFBA1あるいはFBA2による染着量の異なる増白布の軌跡であり、 $I_x/I_z$ と $I_y/I_z$ は染着量の増加とともに減少し、最高増白布を屈折点として、高染着量では直線の傾きが小さくなった。これに対して露光布では、FBA1、FBA2いずれも露光にしたがって $I_x/I_z$ と $I_y/I_z$ が増加する傾向を示し、これは染着量の減少にみられる挙動と類似している。スチルベン系蛍光増白剤は水溶液中、露光初期には蛍光性のトランス体から無蛍光性のシス体へ光異性化し、長時間露光では光分解した。セロハン中においても同様の光化学反応が起きていると判断された。基質セルロースの同一性から、綿繊維中においても同様の光化学反応が起きていると考えられる。露光により増白剤が光異性化して蛍光性のトランス体が減少し、繊維中のトランス体量に対応した蛍光スペクトルを示したものと推定される。図中、白抜きの記号は露光40、60、80、200、300、400時間の結果を示し、 $I_x/I_z$ が経時的に増加した。M3、N3については短時間露光の特徴を示すために露光10時間の結果も示した。

過増白布M3、N3は露光40時間くらいまでは直線的に変化し、それぞれ破線で示した増白布の軌跡にほぼ重なった。しかし、M3の長時間露光布とM2とM1はそれぞれ軌跡が若干異なり、N3の長時間露光布とN2とN1も互いに軌跡がやや異なる。FBA1、FBA2いずれも、染着量が高いほど破線から逸脱する傾向があり、M3とN3は特にずれが大きい。後述のように過増白布のM3、N3ではあきらかな黄変が認められたことから、蛍光スペクトルの短波長側で黄変に由来する影響、た

例えば露光で生成した黄色物質による蛍光の再吸収があると考えられる。FBA2はFBA1より黄変が少ないにもかかわらず破線からの逸脱が大きいのは、FBA2の方が蛍光スペクトルと黄色物質の吸収との重なりが大きいためであろう。再吸収の影響の小さい低増白布の蛍光スペクトルをFBA1とFBA2とで比較すると、x、y、z帯のピーク波長はFBA2の方が数 nm 短波長側にあり、スペクトル全体が短波長側にあるため、FBA2は再吸収の影響が大きいと説明できる。なお、両増白剤ともM1、N1より染着量の少ない増白布について実験し、それぞれM1、N1に類似した結果を得ている。図が煩雑になるため、これらのデータは省略した。

440 nm付近の主蛍光ピークの蛍光強度変化をFig. 5.4 に示す。FBA1、FBA2いずれも過増白布のM3、N3以外は、露光初期の蛍光強度低下が大きい。中増白布のM1、N1は100時間、最高増白布のM2、N2は200時間でほぼゼロになり、増白度が高いほど蛍光消失に長時間を要する。また、光が直接照射されない裏面は強度低下が遅く、露光初期で表裏の差が大きい。

過増白布M3、N3は濃度消光および蛍光の再吸収により最高増白布M2、N2より初期蛍光強度が低い。これを露光すると、中増白布や最高増白布とは異なる挙動を示した。すなわち、M3の照射面、N3の裏面は露光20時間で蛍光強度が増加し、M3では露光60時間まで照射面の蛍光強度が裏面より高いという逆転現象が認められた。過増白布では、布表面にある過剰の増白剤が光異性化や光酸化により減少し、シス体や分解生成物は蛍光の励起波長域 ( $300\text{nm} <$ ) に強い吸収をもたないため、蛍光の再吸収が減少して蛍光の発光効率が増し、蛍光強度が増加したと考えられる。過増白が少なく、再吸収の影響が小さいFBA2では、逆転現象は現れなかった。過増白布の蛍光強度は露光 500時間後もゼロになっておらず、繊維内部の増白剤はトランス体として残存していることがわかる。

FBA1、FBA2はいずれも露光初期には光異性化、後期には光分解により退色する。水溶液中における光異性化速度は、FBA1がFBA2の数倍速く、定常状態におけるトランス体の割合も、FBA2の75%に対してFBA1は10%と少ないことから、露光布の蛍光強度低下はFBA2よりFBA1が速いとの予測もあった。しかし、綿増白布の蛍光強度低下はFBA1とFBA2でその差は小さい。綿繊維中では、両増白剤の光異性化および光分解の速度は同等であると推定される。これは、セロハン中の退色速度に増白剤による差が認められなかったことに対応する。

### 2.3.2 視感白度

光照射による増白布の視感白度変化をFig. 5.5 に示す。中増白布および最高増白布は、視感白度が露光初期に大きく低下し、照射面の白度低下が大きい。露光を続けると表裏の差が減少し、露光 200時間で表裏とも未増白布の視感白度 4-5 に到達した。

過増白布のM3、N3は露光初期と長時間露光で、中増白布および最高増白布とは挙動が異なった。露光前の過増白布は増白剤の過剰染着により淡い黄緑色を呈しているが、露光20時間では淡い黄緑色が消失して視感白度が増加した。露光を続けると、未増白布の視感白度 4-5 を経てさらに黄変がすすみ、露光500時間でFBA1は 2、FBA2は 3-4 とかなりの黄変が認められた。

露光初期には、繊維表面にある過剰の増白剤が異性化してトランス体濃度が減少し、増白剤の色が消失して視感白度が増加したものであろう。過増白による呈色の少ないFBA2では、表裏ともに白度の増加現象がみられたが、呈色の著しいFBA1では裏面まで影響が及ばず、露光60時間まで、照射面の視感白度が裏面より高い現象が観察された。

一方、長時間露光した過増白布にみられる黄変現象は、初期の光異性化に続いて起こる光分解による生成物が原因と考えられる。FBA1、FBA2の光分解生成物には、スチルベンの炭素-炭素二重結合の開裂によるカルボニル化合物が含まれている [71、88]。長い共役系をもつカルボニル化合物は 380~420 nmの可視域に、 $n-\pi^*$ 遷移に由来する吸収を有し、黄色に着色している [126]。過増白布を長時間露光するとカルボニル化合物が生成し、生成量が多いためにその色が現れたものと推定される。中増白布および最高増白布は増白剤の染着量が過増白布の数分の1以下と少ないため、黄色物質の生成量が少なく、視感判定において黄変が認められなかったと考えられる。

黄変のはじまる露光200~300時間以降も、前述のように蛍光が残留していることから、布表面の増白剤から異性化や分解が漸次進行すると考えられる。

### 2.3.3 $a^*b^*$ 表色値

光照射による増白布のクロマティックネス指数変化をFig. 5.6 に示す。中増白布のM1、N1、最高増白布のM2、N2は、露光にしたがって $a^*$ がマイナス、 $b^*$ がプラスの方向に変化した。過増白布のM3、N3は、露光20時間では $b^*$ の絶対値およ

び $a^*$ が増加したが、その後は中増白布、最高増白布と同様の変化を示した。過増白布の露光0時間の座標点をのぞけば、M1~M3、N1~N3はそれぞれほぼ同様の軌跡を示した。露光にともなうこの座標点の変化は、未増白布を蛍光増白処理し、染着量を増加させた場合の座標変化と逆方向である。すなわち、染着量の減少にみられる変化と類似している。長時間露光布の座標点は、 $b^*$ がゼロに到達したのち、 $b^*$ 軸に平行なプラス方向に変化し、露光500時間後、中増白布(●)と最高増白布(▲)では、未増白布の座標点(-0.9, 3.2)に近づいた。過増白布は露光にともなう $b^*$ がさらに変化し、露光500時間でかなり黄変していることを、色度図上の座標からも確認した。

白さに対応するクロマティックネス指数 $b^*$ の経時変化をFig. 5.7に示す。中増白布と最高増白布は、露光初期に $b^*$ の絶対値が大きく低下し、露光100時間以降は徐々に低下して未増白布の数値に到達した。過増白布は露光初期に、FBA1では照射面のみ、FBA2では表裏ともに、 $b^*$ の絶対値が増加した。この変化は視感白度の変化と対応する。過増白布を500時間露光した場合、視感白度には表裏の違いが認められないのに対して、 $b^*$ にはFBA1で4、FBA2で2の表裏の差が生じた。4枚重ねで測定した $b^*$ では表裏の差が強調された可能性がある。また、黄変の著しい布では、視感判定と測色時の照射光の違い、とくに短波長の可視域から紫外域の光量の違いが影響していることも考えられる。

#### 2.3.4 白色度指数

白さの相対評価を目的に最近 JIS Z 8715 [25] で規定された白色度指数を求め、光照射にともなう変化をFig. 5.8に示す。同じ蛍光増白剤の露光布を比較するばあいには、色み指数は省略できる。白色度指数の変化はクロマティックネス指数 $b^*$ の挙動と同様であることを確認した。

#### 2.4 まとめ

トリアジニルスチルベン系のFBA1、ビススチリルビフェニル系のFBA2による増白度の異なる綿増白布について、光照射による白度変化現象を、白度スケールによる視感判定、 $L^*a^*b^*$ 表色値および白色度指数、蛍光スペクトルの測定により経時的に追跡し、増白剤の種類、増白度の影響を明らかにした。得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 中～高程度の実用レベルに増白された布は、露光初期に白度が大きく低下し、衣料の廃棄までに相当する長時間にわたって光照射すると、未増白布の白度に戻ることを確認した。
- 2) 過増白布は、露光初期に白度が増加するという特徴的な挙動を示すことが見出された。繊維表面の過剰な蛍光増白剤が光異性化し、トランス体濃度が減少することによって引き起こされる現象と考えられる。高染着量において見られる、染着量の減少にともなう白度増加に対応する変化と捉えることができる。
- 3) 過増白布では、長時間露光後、蛍光が残留しながら、未増白布よりさらに黄色みの増す顕著な黄変が観察された。増白剤が光分解し、黄色化合物が生成したためと推定される。
- 4) 光照射による白度低下速度にはFBA1とFBA2の差はないとみてよいことが確認された。

Table 5. 1 Properties of cotton fabrics whitened with FBA1 or FBA2.

Sample No.	M1	M2	M3	N1	N2	N3
FBA	FBA1			FBA2		
FBA concentration (mmol·kg <sup>-1</sup> fiber)	0.6	1.9	10.3	0.8	2.9	13.6
Visual whiteness	9	12	5-6 (pale green)	9-10	11	6-7 (pale green)



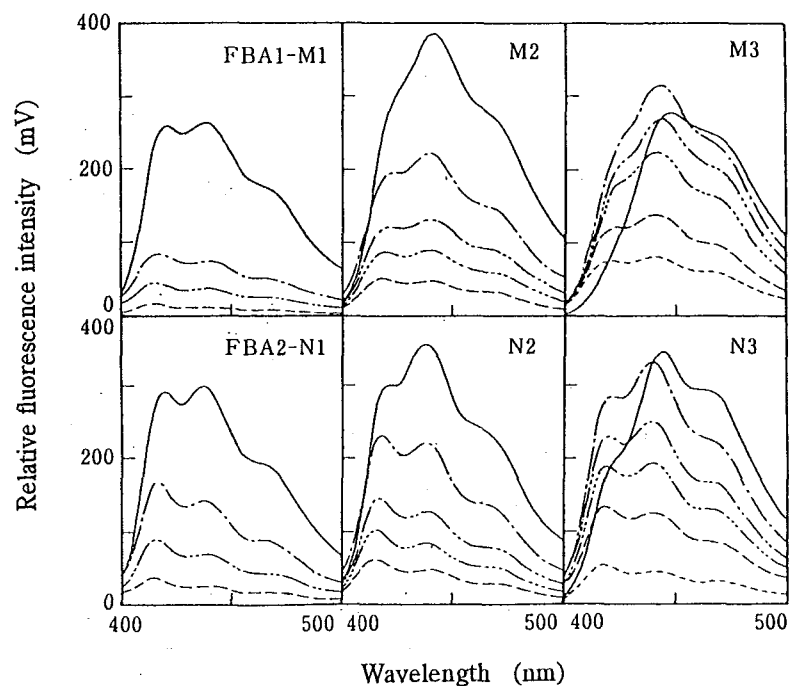


Fig. 5. 1 Changes in fluorescence emission spectra of cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light for various time: —, 0; - - -, 20; - · - · -, 40; - · - · - · -, 60; - - -, 100; · · · · ·, 400 hours. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

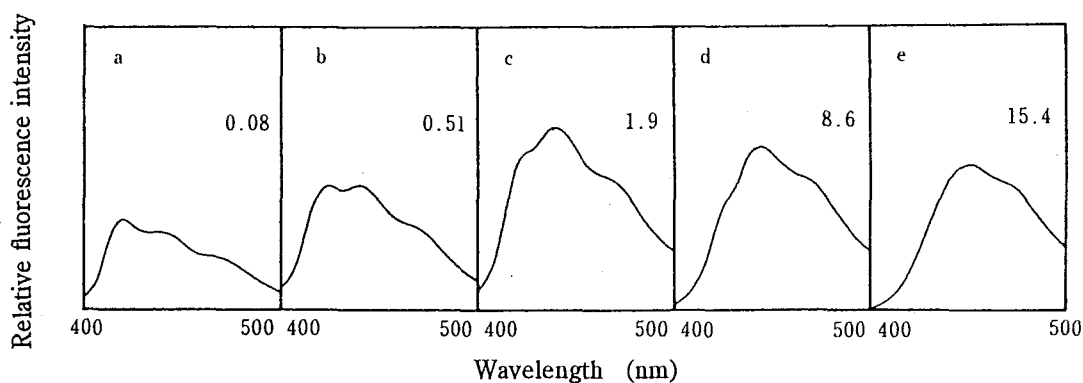


Fig. 5. 2 Patterns of fluorescence emission spectrum of FBA1 on cotton fabric. Emission spectrum changed a→b→c→d with higher FBA concentration. Numbers represent the quantity of FBA1 absorbed in fiber ( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  fiber).

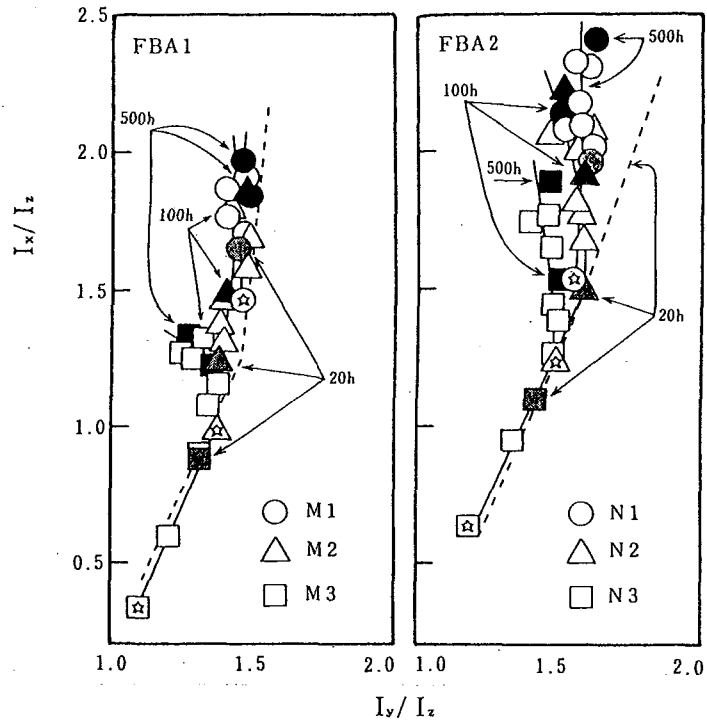


Fig. 5. 3 Changes in  $I_x/I_z$  vs.  $I_y/I_z$  relation for cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light for 0 ( $\odot$ ,  $\triangle$ ,  $\square$ ), 20( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ), 100( $\circ$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ), 500( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ) hours. Relative fluorescence intensity:  $I_x$ , at 420 nm;  $I_y$ , at 440 nm;  $I_z$ , at 465 nm. Lines (---) indicate  $I_x/I_z$  vs.  $I_y/I_z$  plots of FBA1 or FBA2 with various concentrations. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

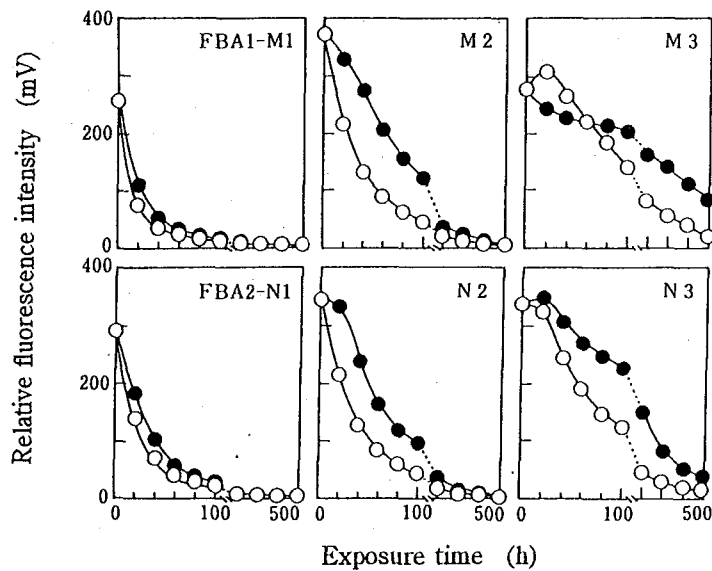


Fig. 5. 4 Decay of relative fluorescence intensity of cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light.  $\circ$ , front side;  $\bullet$ , back side of fabric exposed to light. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

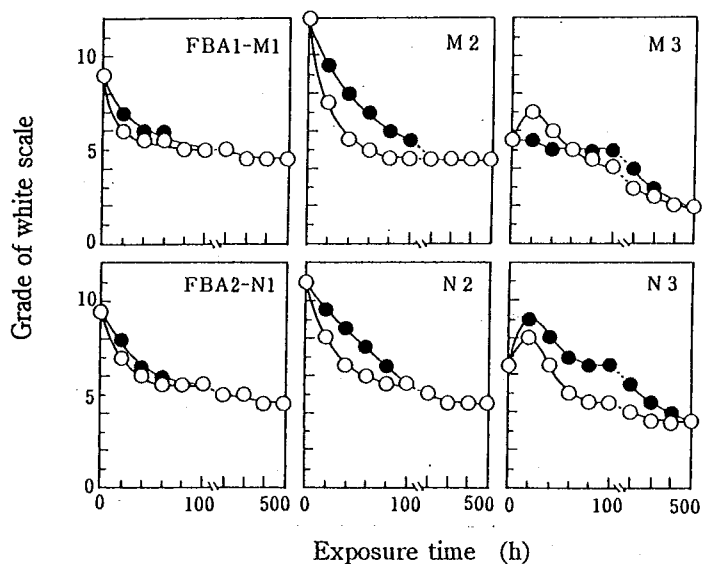


Fig. 5.5 Decay of visual whiteness of cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light. ○, front side; ●, back side of fabric exposed to light. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

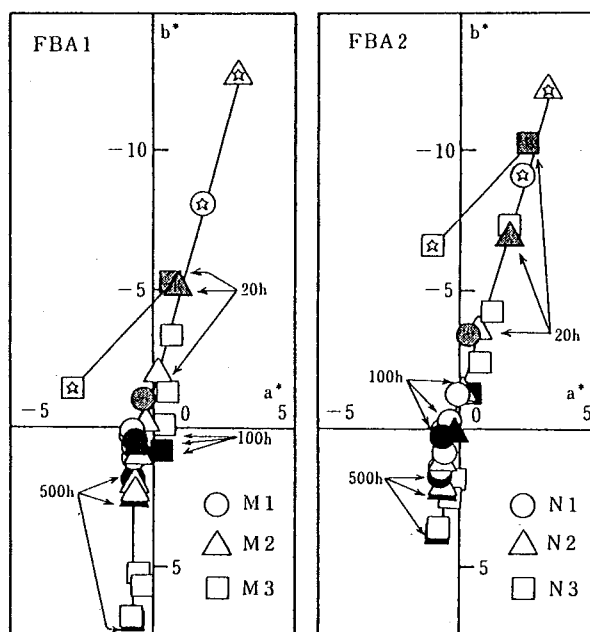


Fig. 5.6 Changes in psychometric chroma coordinates  $a^*b^*$  of cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light for 0(○△□), 20(●▲■), 100(⊙⊔⊓), 500(●▲■) hours. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

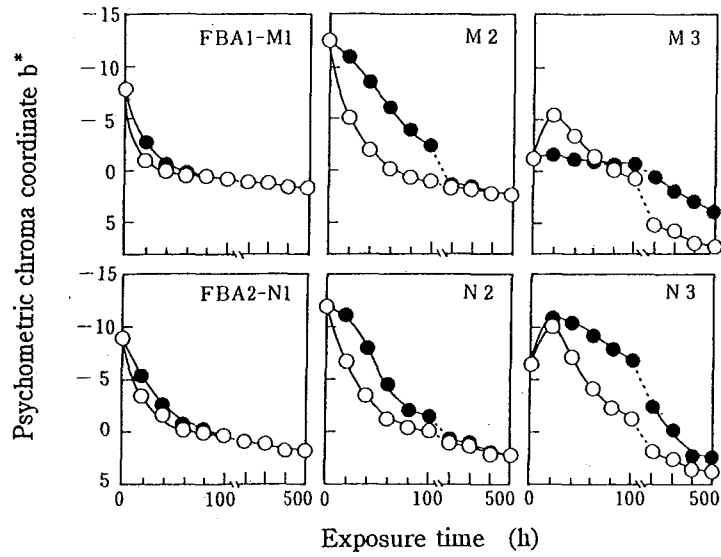


Fig. 5. 7 Decay of psychometric chroma coordinate  $b^*$  of cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light. ○, front side; ●, back side of fabric exposed to light. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

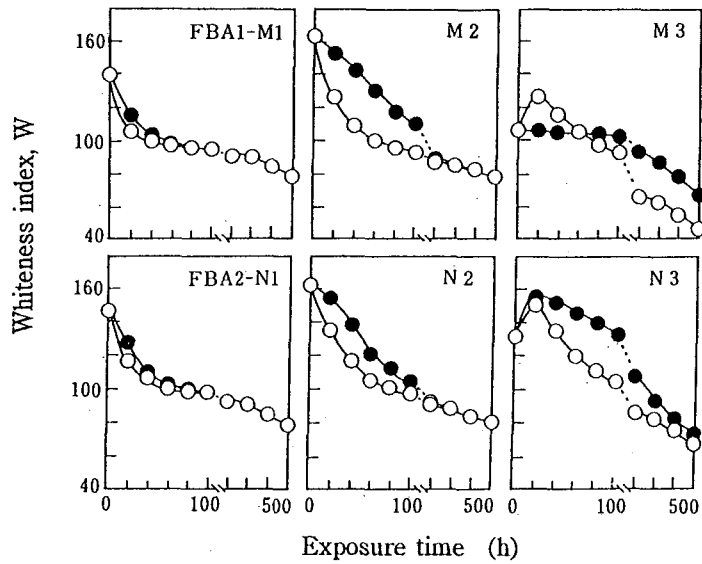


Fig. 5. 8 Decay of whiteness index  $W$  of cotton fabrics whitened to three levels with FBA1 or FBA2 on exposure to carbon arc light. ○, front side; ●, back side of fabric exposed to light. M1~M3 and N1~N3 identified as in Table 5.1.

## 第3節 スチルベン系蛍光増白剤の綿繊維中における光退色

### 3.1 はじめに

スチルベン系蛍光増白剤で増白処理した綿布は、光照射によって白度が著しく低下した。実用レベルの増白度では最終的に未増白布の白さに戻ったが、染色量の多い過増白布では、さらに黄色みの増す黄変まで進行することが明らかになった。露光初期には、蛍光性のトランス体から無蛍光性のシス体への光異性化により増白布の白度が低下し、長時間露光では光分解によるカルボニル化合物の生成により黄変が生じると推定した。

トリアジニルスチルベン系蛍光増白剤で処理したセルロース繊維の白度低下の原因については、トランス→シス光異性化 [57、59、65、66、71]、光異性化は疑問であるとの報告 [67]、光酸化によるアルデヒドの生成 [68] によるとの報告がある。また、溶液中の光反応では、初期の光異性化と、後期の光分解によるアルデヒド、酸、ジヒドロ誘導体等の生成が報告されている [60、71、72、74]。

一方、ジスチルリルビフェニル系蛍光増白剤FBA2については、水溶液中、初期は光異性化を起こし、後期は光酸化により対応するアルデヒドを経てカルボン酸誘導体を生成することが報告されているが [88]、綿繊維中の光退色挙動はこれまで調べられていない。

本節では、FBA1あるいはFBA2による綿増白布にカーボンアーク灯光を照射し、白度変化を追跡するとともに、露光布から抽出した増白剤および光退色生成物を、薄層クロマトグラフィーとクロマトスキャナを組み合わせで分離・定量した。光照射による白度低下の大きい露光初期について、増白剤の量的変化と白さとの関係を調べ、白度低下の機構を明らかにする。白さの尺度として視感白度、蛍光強度、 $L^*a^*b^*$ 表色値を測定した [127]。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試料布の調製、光照射、および白度の測定

トリアジニルスチルベン系のFBA1、ジスチルリルビフェニル系のFBA2を用い、第2章第3節に準じて綿布を増白処理し、それぞれ中程度の増白布を調製した。

視感白度はいずれも 9-10、染着量はFBA1が $0.38 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA2が $0.39 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ である。これらの増白布は、残浴比色で求めた染着量と後述の直接抽出法による定量値が一致した<sup>18)</sup>。

カーボンアーク灯を光源とするフェードテスタ（島津、CF-20N）を用い、前節と同条件で30時間まで増白布を露光した。

露光前後の増白布の視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光強度を第2章第2節と同様に測定した。試料布の重ね枚数や下地は、綿布に対する増白効果を調べた第2章第3節と同条件である。

### 3.2.2 蛍光増白剤および光退色生成物の確認と定量

露光布を $60^\circ\text{C}$ のピリジン・水共沸液 30 mlで1回30分、4回繰り返して抽出した。抽出方法は先行研究に準じた[128-133]。抽出液はG4 ガラスフィルターで濾過後、ロータリーエバポレータを用いて $50^\circ\text{C}$ で減圧濃縮し、全量を10 mlにした。この液 $2 \mu\text{l}$ をシリカゲルプレートに点着し、第3章で用いた溶媒を使って展開後、減圧乾燥してクロマトスキャナによる定量に供した。

シリカゲルプレート上に分離された増白剤トランス体および光退色生成物は、クロマトスキャナを付置した分光蛍光光度計（島津RF-502）を用い、反射蛍光による蛍光強度を測定して定量した。蛍光強度の測定条件は、励起波長がFBA1 :  $360 \text{ nm}$ 、FBA2 :  $370 \text{ nm}$ 、発光波長がともに $435 \text{ nm}$ 、励起光のスリット幅 $2 \text{ nm}$ 、発光検知のスリット幅 $5 \text{ nm}$ 、負荷電圧 $800 \text{ mV}$ である。ここでは、定量の対象を、蛍光強度の測定できるトランス体とシス体に限定し、光分解によるその他の生成物は定量していない。

トランス体およびシス体のスポットのピーク面積を求め、それぞれの標準試料を用いてあらかじめ作成した濃度-積分値検量線から、トランス体およびシス体の量を算出した。シス体は本来無蛍光性であるが、観察用の紫外線照射に

---

<sup>18)</sup> 染着量の多いさらに増白度の高い布では、直接抽出法で求めた染着量が残浴比色で求めた値より小さくなった。染着量が多い場合、本実験の抽出溶媒・条件では、増白剤が100%抽出できないことがわかった。抽出率100%が確認された範囲で最も増白度が高く、実用的な増白度を有するものを試料布に選定した。

よってトランス体に戻り、蛍光を発光する。シリカゲル上で定常状態に到達し、蛍光強度が一定になったところで測定し、シス体量に換算した。

### 3. 3 結果および考察

#### 3.3.1 蛍光増白剤および光退色生成物の経時変化

露光にともなうFBA1、FBA2のトランス体量の変化をFig. 5.9 に示す。いずれもトランス体は露光初期に急速に、そののち緩やかに減少した。一方、シス体は、FBA1では露光1時間まで微量が認められたが、それ以降は検出されず、FBA2では露光30分からほとんど検出されなかった。トランス体は大きく減少するにもかかわらず、シス体の生成は極めて少なく、かなり早い時期から光分解が始まっていることが推定される。

山下らはFBA1の増白布について、本実験より染着量の多い布をほぼ同条件で光照射し、シリカゲルプレート上の吸収測定から、露光10分でトランス体が70%に減少してシス体が20%生成し、その後はトランス体、シス体がともに徐々に減少すると報告している [66]。本実験では最短露光時間を30分に設定したため、シス体がすでに減少を始めており、検出量が少なくなったと考えられる。FBA1は、セロハン中において溶液中より異性化しにくいことを前章で確認したが、綿繊維中ではさらに異性化が抑制されることがわかった。したがって、光照射による綿繊維中のFBA1のトランス体の減少には、光異性化よりも光分解が大きく寄与していると結論できる。

FBA2については、綿繊維中では異性化しない、あるいは異性化してもシス体の生成量が少ないことが考えられるが、セロハン中の初期退色は異性化と判断されたことから、綿繊維中でFBA2が異性化しないと考えるのは適切ではない。FBA1の光異性化定常状態におけるシス体の割合は水溶液中で90%と高いものが、綿繊維中ではかろうじて検出できる程度にまで減少した。このことから類推すると、水溶液中で定常状態におけるシス体の割合が25%と少ないFBA2の場合には、綿繊維中では検出できないほどに生成量が少なかったものと思われる。FBA2の場合も、光照射によるトランス体減少の主因は光分解であるといえる。

FBA1、FBA2の綿繊維中の光退色反応は光異性化と光分解であり、水溶液中あるいはセロハン中と本質的には変わらない。しかし、綿繊維中では、セロハン

中にも増して光異性化が起こりにくく、光分解の割合が大きくなることを見出された。また、綿繊維中におけるFBA1とFBA2のトランス体の減少速度は同等であり、膜中と同様に、基質高分子の存在が光退色速度を支配する大きな要因であることが示された。

### 3.3.2 蛍光増白剤残存量と白度との関係

FBA1あるいはFBA2による綿増白布の光照射にともなう視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色系のクロマティックネス指数 $b^*$ 、蛍光強度の変化をFig. 5.10に示す。露光30時間後、視感白度は未増白布近くまで低下しており、 $b^*$ も対応した変化を示した。蛍光強度は露光30時間後、ゼロになっていない。露光布の白さを表すこれらの数値とトランス体量との関係をFig. 5.11に示す。視感白度、 $b^*$ 、蛍光強度は、Fig. 5.10に示したように表裏に差があるので、平均値を表示した。視感白度、 $b^*$ 、蛍光強度はトランス体量が減少するにしたがって低下するが、これらは必ずしもトランス体量に比例していない。増白布について染着量とこれらの尺度との関係を示した第2章第3節のFig. 2.17、18、20にならい、Fig. 5.11のトランス体量を対数表示に変え、Fig. 5.12に示した。視感白度、 $b^*$ 、および蛍光強度とトランス体量には直線関係が認められ、それぞれの直線は、増白特性をあらわした第2章第3節のグラフにほぼ重なった。蛍光増白布は、光照射によるトランス体量の減少に対応して、その白度が低下することを確認した。

FBA1とFBA2は、染着量の高くない範囲でその増白効果がほぼ同等であったように、露光布においても、トランス体残留量と白度の関係に大きな違いはない。

以上より、セルロースという同一の高分子基質でありながら、膜中では初期に光異性化が優先して起こり、繊維中では光分解が支配的になるという違いがはじめて明らかになった。このような違いの原因は、両者の物理構造の違い、あるいは、形態的な相違にあると考えられる。再生セルロースであるセロハンには、増白剤の染着する非晶域の割合が天然セルロースである綿繊維より多く、また、非晶域におけるセルロース分子鎖の配向度も綿繊維のそれより小さい。このような高分子基質の非晶域の物理構造の違いが、増白剤分子の光異性化のしやすさに影響し、結果として、光異性化と光分解の比重を変えていると推察される。

最近、高分子表面の状態が内部とはかなり異なることが明らかになってきて



おり、たとえば、ポリスチレン固体の表面は約 70 Å の深さまで室温でゴム状態にある [134] ことなどが報告されている。セルロース基質の場合にも、その物理構造が表面と内部との間で異なる可能性があり、その違いが増白剤の光退色反応に影響していることも考えられる。膜と繊維の表面積は、単純にその外部表面積を算出しても10倍以上差があり、表面積の違いから生ずる何らかの要因が光退色に関係している可能性が考えられる。高分子基質の物理構造あるいは形態が、染料の光退色に関係することは大変興味深く、今後も研究を深めたい課題である。

### 3. 4 まとめ

FBA1あるいはFBA2を用いて中程度に増白した綿布をカーボンアーク灯で照射し、露光布から抽出した蛍光増白剤のトランス体を、薄層クロマトグラフィーとクロマトスキャナを組み合わせで定量した。視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光強度とトランス体残留量との関係を調べ、以下の結果を得た。

- 1) FBA1あるいはFBA2による増白布は、蛍光性のトランス体の光照射による減少に対応して、その白度が低下することを確認した。
- 2) FBA1ではシス体の生成量が極めて少なく、FBA2ではシス体が検出されなかったことから、綿繊維中ではセロハン中にも増して光異性化が抑制され、相対的に光酸化の割合が大きくなることがわかり、増白布の光照射による白度低下の主因は蛍光増白剤の光分解であることが明らかになった
- 3) 布からの抽出、クロマトグラフィーによる分離、反射蛍光による定量という手法を使うことによって、綿増白布の光照射による白度変化と蛍光増白剤の光化学反応の関係について、実験的な裏付けを得ることができた。

セルロースという同一の高分子基質中の光反応でありながら、膜中では初期に光異性化が優先して起こり、繊維中では光分解が支配的になるという違いがはじめて確認された。膜と繊維という形態的相違、あるいは、増白剤が染着する非晶域の物理構造の違いなどが、蛍光増白剤の光化学反応機構に影響することを示す興味深い結果が得られた。最近、高分子表面の状態が内部とはかなり異なることが明らかになってきており、蛍光増白剤が染着しうる高分子表面積の違いが影響している可能性も考えられる。

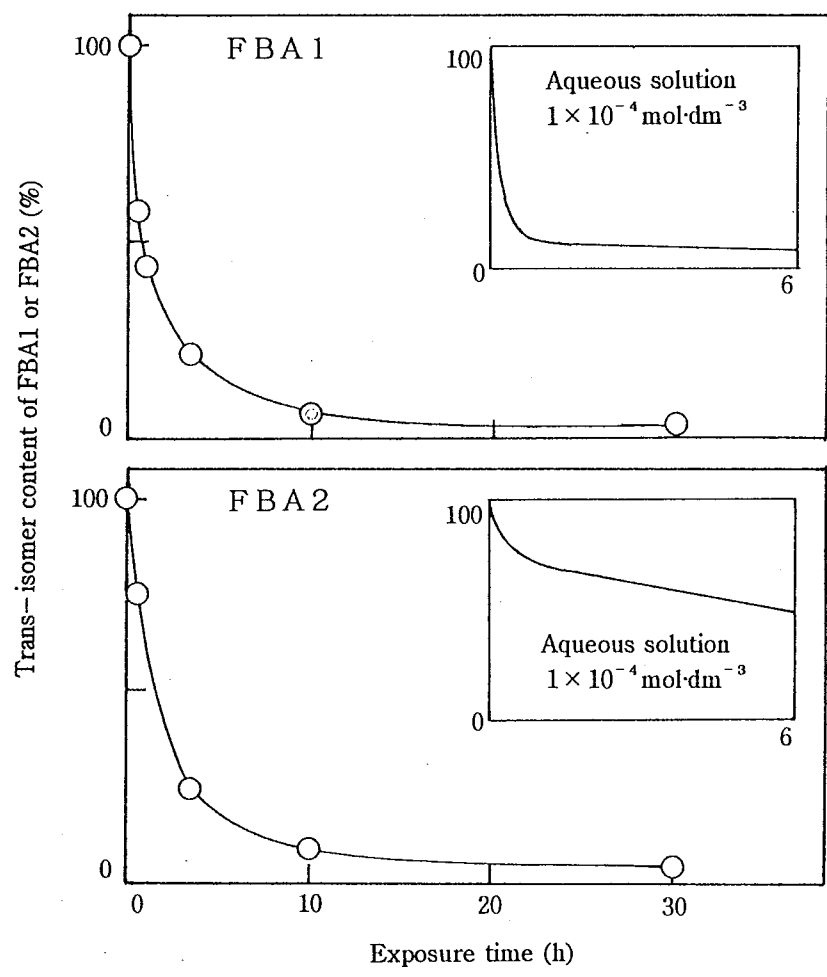


Fig. 5. 9 Change in trans-isomer content of FBA1 or FBA2 in cotton fabric by exposure to carbon arc light.

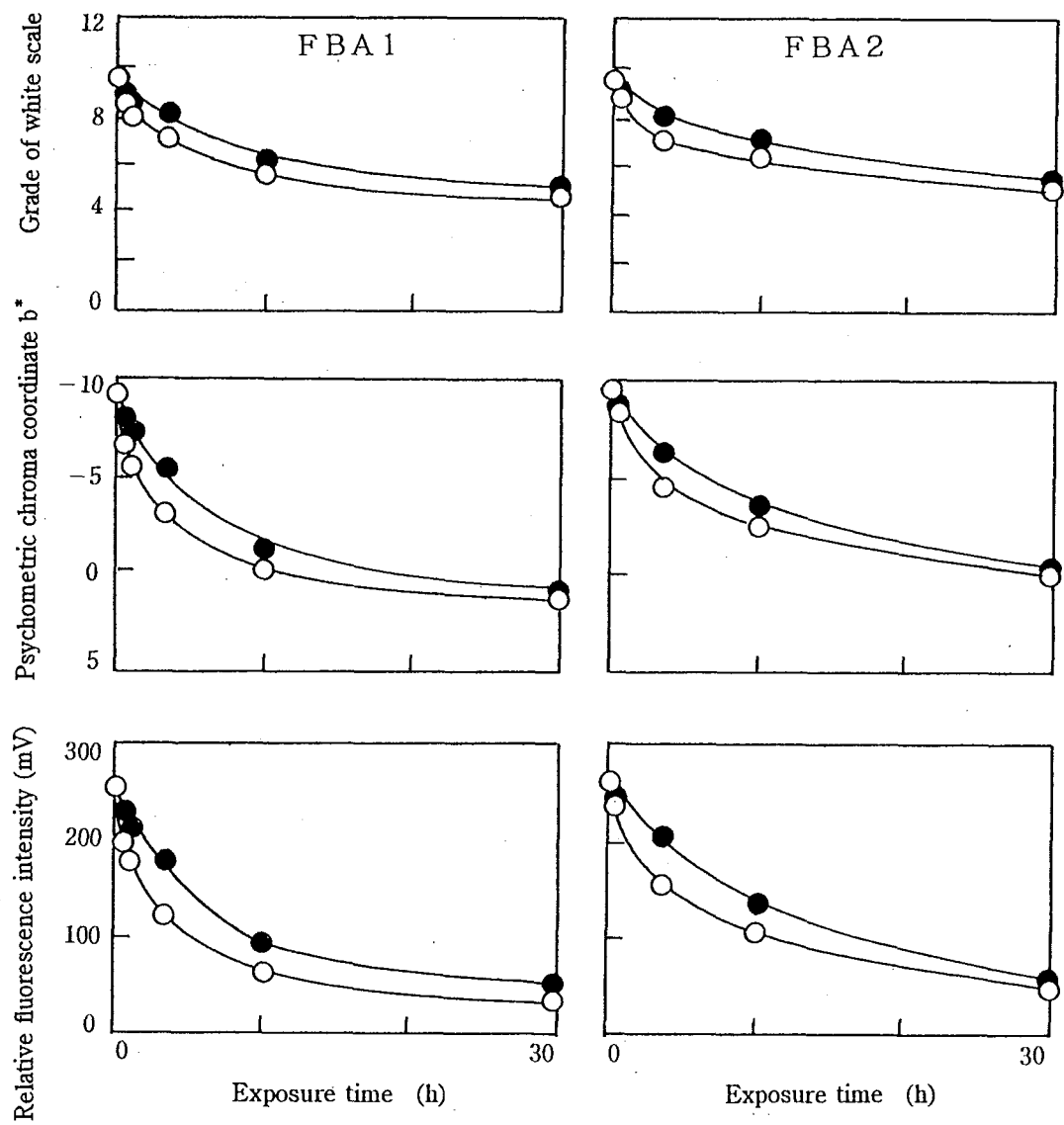


Fig. 5. 10 Decay of visual whiteness, psychometric chroma coordinate  $b^*$ , and relative fluorescence intensity of cotton fabrics whitened with FBA1 or FBA2 by exposure to carbon arc light. ○, front side; ●, back side of fabric exposed to light.

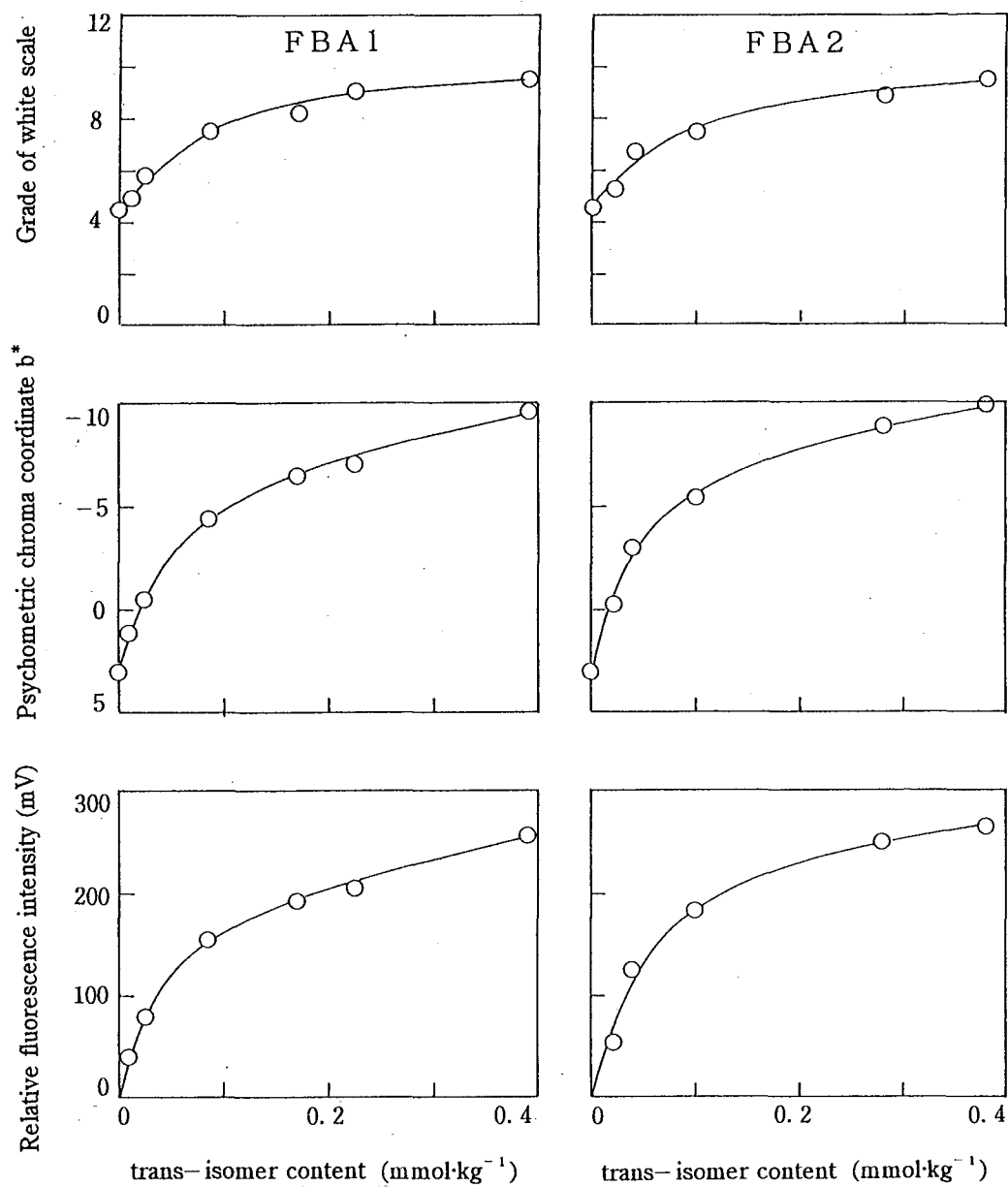


Fig. 5. 11 Relation between visual whiteness, psychometric chroma coordinate  $b^*$ , relative fluorescence intensity and trans-isomer content of FBA1 or FBA2 in cotton fabric exposed to carbon arc light.

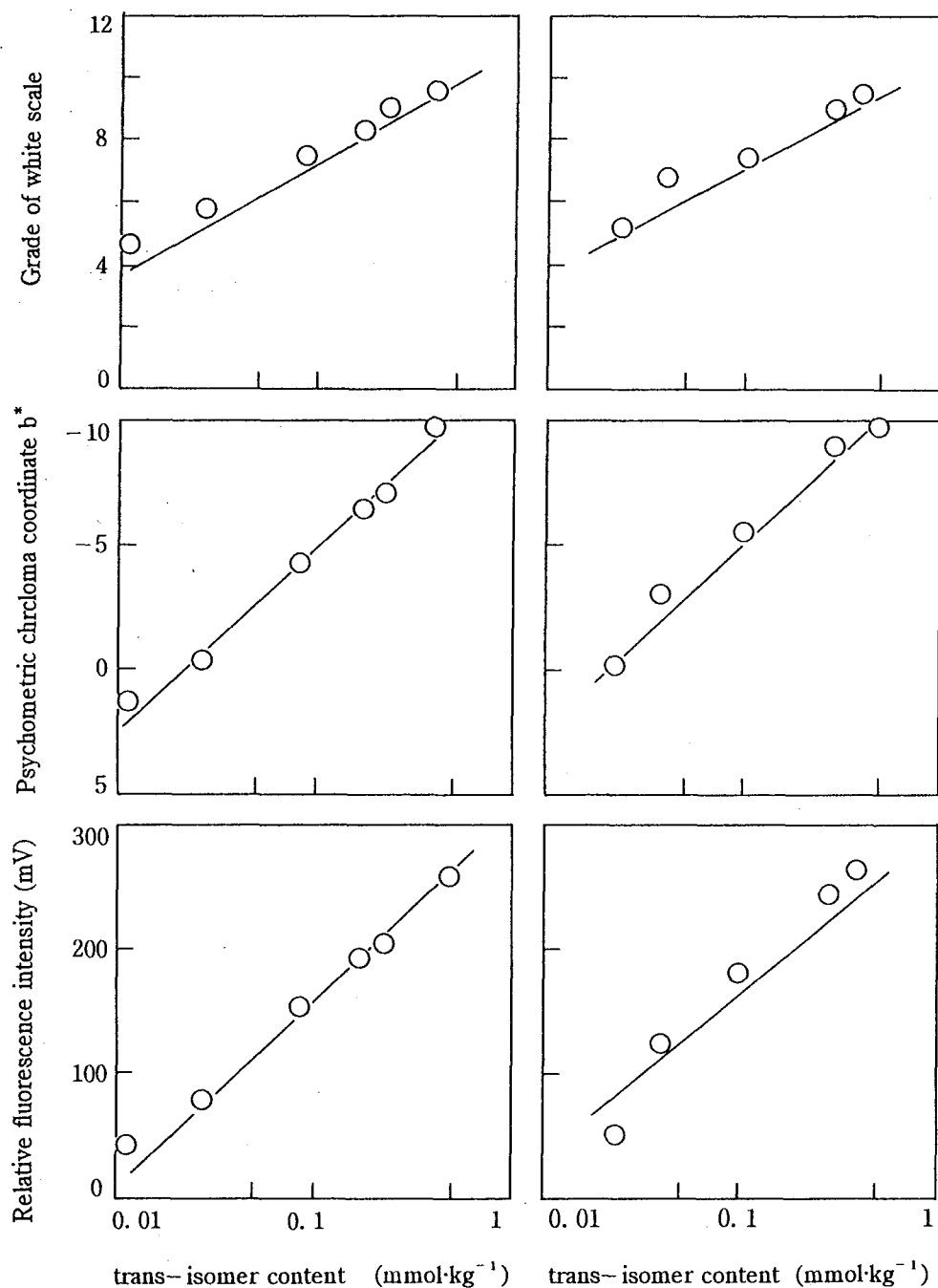


Fig. 5. 12 Relation between visual whiteness, psychometric chroma coordinate  $b^*$ , relative fluorescence intensity and trans-isomer content of FBA1 or FBA2 on cotton fabric exposed to carbon arc light. Trans-isomer content is plotted logarithmically in order to compare the result (—) shown in Figs. 2.13, 2.14, and 2.16.

## 第4節 蛍光増白布の光による白度変化に対する環境の影響

### 4.1 はじめに

染料の光退色反応は、染料の構造や分散・集合状態、繊維基質の種類や物理構造のほか、温度・湿度・酸素などの環境の影響を受ける。染色物の耐光堅ろう度試験法を定めた JIS規格には、光照射時の温度は規定されているが、湿度に関する規定はいまのところ設けられていない [29、49、135]。しかし、前節で使用したフェードテストをはじめとして、耐光試験に用いられる各種試験機には湿度調整機能が搭載されており、試験時の湿度を調整することは当然になっている。

スチルベン系蛍光増白剤は、これまで述べてきたように耐光堅ろう度が低く、光照射によってトランス体が異性化し、あるいは、分解し、その増白効果を失う。FBA1およびFBA2のセロハン中の光退色では、水分が初期退色すなわち異性化を促進し、綿繊維中の光退色では異性化よりも分解の比重の大きいことが明らかになった。

本節では、実用上問題となる環境の影響に着目し、セロハン中との対応から湿度を取り上げ、また、綿繊維中では光酸化が支配的になるという前節の成果を受けて、酸素の影響について検討する。湿度および酸素濃度を正確に調整した状態で増白布を露光するために、新たな露光管をつくり、調整装置を導入し、高精度の実験をおこなった [136]。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試料および試料調製

綿布（糸密度  $30 \times 25$  本・ $\text{cm}^{-1}$ 、重さ  $123 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ）はジエチルエーテルで4時間還流脱脂したのち、蒸留水で煮沸精練した。FBA1濃度 0.5 % o. w. f.、浴比 1 : 50、 $40^\circ\text{C}$ で1時間染色し、最高増白度の増白布（視感白度12）を作成した。比較として用いたレーヨン布（糸密度  $31 \times 22$  本・ $\text{cm}^{-1}$ 、重さ  $75 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ）も綿布と同じ方法で精練、増白した。

湿度および酸素量を調整した状態で増白布に光照射するために、Fig. 5.13に示したパイレックス製露光管を用いた。テフロン製の枠に固定した増白布を露

光管にセットし、五酸化リンのデシケータ中で1週間乾燥したのち、脱気と乾燥窒素の導入、または脱気と乾燥酸素の導入を5回繰り返して乾燥ガスを封入した。窒素はアルカリ性のピロガロール水溶液で酸素を除去したのちに、シリカゲルと五酸化リンで乾燥した。酸素もシリカゲルと五酸化リンで乾燥した。調湿する場合には、露光管の液溜に蒸留水を入れ、水の凍結と脱気を繰り返したのち窒素または酸素を導入した。これを、露光時の環境温度である30℃に1週間保管して、布の調湿状態を整え、露光実験に供した。露光管内の水分は  $30.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  (温度30℃、相対湿度100%) である。

#### 4.2.2 増白布の光照射

露光管に封入した増白布は、キセノンアーク灯を光源とするフェードテスト(島津 XF-15N、光源 1.5 KW)を用い、JIS規格に準じた方法で120時間まで露光した。露光時のブラックパネル温度は  $50\pm 3^\circ\text{C}$  である。キセノンアーク灯の紫外域の光量は、本装置の標準使用条件(アーク電圧 62V、アーク電流 20 A、光源からの距離 20 cm)では自然光のおよそ6分の1である[124]。露光した布は冷暗所に2時間保存した後、白度を測定した。

#### 4.2.3 白度の測定

露光前後の増白布の視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光スペクトルを第2章第2節と同様に測定した。試料布の重ね枚数と下地の条件は第2章第3節と同様である。

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 環境調整下の光照射による白度変化

光照射時の環境は、窒素あるいは酸素雰囲気、乾燥または高湿の4条件である。4条件で露光した増白布の蛍光強度、クロマティックネス指数 $b^*$ 、視感白度の経時変化をFig. 5.14に示す。蛍光強度は窒素雰囲気に比較して酸素雰囲気で大きく低下した。また、窒素、酸素いずれの場合も、高湿条件より乾燥条件において蛍光強度の低下が大きい。

$b^*$ と視感白度は蛍光強度と同様の挙動を示した。すなわち、光による白度低下は窒素雰囲気では小さいが、酸素雰囲気では極めて大きい。酸素雰囲気で120時間露光すると、 $b^*$ と視感白度はともに未増白布のそれに戻った。また、

窒素、酸素にかかわらず、高湿条件より乾燥条件において、 $b^*$ と視感白度の低下が大きい。水分は光による増白布の白度低下を抑制し、その効果は、酸素雰囲気での初期退色で大きく現れた。

第3章から第5章までの実験結果から、FBAIの水溶液、セロハン、および綿繊維中の光退色反応は光異性化に始まり、光分解に移行することが確認されている。したがって、窒素下で観察された10%程度の蛍光強度低下は、FBAIの光異性化によるものであり、光異性化定常状態におけるトランス体の割合は、綿繊維中では90%以上であろうと推定される。また、酸素雰囲気ではごく初期を除いて、光酸化が支配的であり、その結果、著しい白度低下が生じることを確認できた。

#### 4.3.2 酸素濃度の影響

露光管内の酸素と窒素の比率を変え、12時間露光した布の蛍光強度、 $b^*$ 、視感白度をFig. 5.15に示す。露光布の蛍光強度は酸素量が多いほど低い。視感白度、 $b^*$ も蛍光強度に対応した変化を示す。酸素量が多いほど白度低下が大きく、白度低下の主因は光酸化反応であることがさらに確認された。

#### 4.3.3 水分量の影響

光による増白布の白度低下が大きい酸素雰囲気を選び、環境中の水分量を変えて増白布を露光した。12時間露光後の蛍光強度、 $b^*$ 、視感白度をFig. 5.16に示す。露光布の蛍光強度は水分量が多いほど高い。 $b^*$ の絶対値、視感白度も水分量に比例して高く、蛍光強度に対応した結果である。酸素雰囲気での露光した場合、水分が多いほど白度低下の小さいことが改めて確認された。酸素雰囲気におかれた場合、FBAIの綿繊維中の光反応はごく初期をのぞいて光酸化が支配的であると推定され、増白剤の光酸化が水分によって抑制されたと理解できる。光酸化反応に対する水の抑制効果は、綿セルロースの紫外線による酸化劣化 [137] で確認されている。また、食品に単分子吸着した水は、酸素による食品の酸化を防ぐといわれている [138]。綿に染着したFBAIは、酸素雰囲気では主として光酸化反応を起こし、水分が光酸化を抑制して、光による増白布の白度低下を小さくすると説明できる。

通常の大気雰囲気においても、光による増白布の白度低下に対する水分の効果を調べた。乾燥、高湿、増白布に水を噴霧して湿潤させた状態の3条件で12



時間露光し、蛍光強度を測定した。露光布の蛍光強度をTable 5.2 に示す。水分が多いほど蛍光強度が高く、空気中においても、水分は白度低下を抑制した。FBA1による綿増白布を空気中で露光した場合には光酸化反応が支配的であることが前節で示されており、妥当な結果である。

先に述べたように窒素雰囲気においても、水分は光による増白布の白度低下を抑制した。これは、窒素雰囲気におけるFBA1の光退色反応、すなわち、光異性化が水分により抑制されたことを意味する。水分はFBA1のセロハン中の異性化を加速したことから、増白布においても水が光による白度低下を促進すると予測していた。しかしながら、予測に反して、綿繊維中では水分が増白剤の異性化を抑制するという新たな事実が見出された。

#### 4.3.4 高分子基質の影響

水分は、FBA1のセロハン中の異性化を加速し、綿繊維中では反対に異性化を減速することが明らかになった。セロハンと綿はともにセルロースを主成分とする高分子基質であるが、それぞれの基質中におけるFBA1の初期退色、すなわち、光異性化に対して水分は相反する効果を示した。その原因の一つとして、セロハンには再生セルロースであるのに対して、綿は天然セルロースであることが挙げられる。綿はセロハンに比べて、水の収着する非晶域の割合が少なく、非晶域のセルロース分子の配向が比較的大きい。増白剤が染着するのも非晶域であるから、吸湿による非晶域の物理構造の変化が天然セルロースと再生セルロースとで異なり、それが増白剤の光異性化のしやすさに影響している可能性がある。そこで、再生セルロース繊維であるレーヨン布を同条件で染色し、綿増白布と同じように露光して白度変化を調べた。

窒素あるいは酸素雰囲気、乾燥または高湿の4条件で12時間露光したレーヨン増白布の蛍光強度をTable 5.3 に示す。窒素雰囲気、酸素雰囲気いずれの場合も水分が存在すると露光布の蛍光強度が高い。レーヨン繊維中においても、水分は窒素雰囲気のFBA1の異性化を抑制した。よって、異性化に対する水分の効果がセロハン中では促進、綿繊維中では抑制と相反するのは、単に天然セルロースと再生セルロースという違いによるものではないことが明らかになった。

セロハンには非晶域に富み配向度も低い、レーヨンは繊維形成過程の延伸により非晶域が減少し配向もすすんでいる。綿はレーヨンと同様に非晶域が少な

く配向度が高く、また、フィブリルを形成して高次構造を有する。すなわち、セロハンと、レーヨンおよび綿は非晶域の物理構造がかなり異なると考えてよい。したがって、水が非晶域に収着した場合、セロハンでは可塑剤として作用し基質高分子の立体的な障害を減少させ、一方、綿やレーヨンではこれらセルロース分子の配向度が高いため、水素結合による架橋によって基質高分子の立体的な障害を増大させると考えれば、スチルベン系蛍光増白剤の光異性化に対する水の作用が膜と繊維の違いによって促進または抑制と変わることを説明できる。増白剤もまた非晶域に染着しているため、その光退色性は、高分子基質の非晶域の物理構造の違いに大きく影響されると考えられる。また、前節で述べたように、繊維と膜との形態的相違による表面積の違いが、これら増白剤の光異性化に対する水の効果に関係している可能性もある。

#### 4. 3 まとめ

環境条件を窒素あるいは酸素雰囲気、乾燥または高湿の4条件に設定し、FBA1の最高増白布について、光照射による白度変化に対する湿度と酸素の影響を検討した。得られた結果を以下にまとめる。

1) 窒素雰囲気では光による増白布の白度低下は極めて小さい。このわずかな白度低下は、FBA1の光異性化に起因するものと考えられる。光異性化定常状態におけるトランス体の割合は、綿繊維中では90%以上と推定され、綿繊維中ではFBA1の光異性化が著しく抑制されることが明らかになった。

2) 酸素雰囲気では白度低下が極めて大きく、低下の程度は酸素量にほぼ比例した。酸素雰囲気では光酸化反応が支配的であり、それによるトランス体の消失が白度低下の原因であることが確認された。

3) 窒素、酸素雰囲気を問わず、水分は光による白度低下を抑制した。水分は、窒素雰囲気ではFBA1の光異性化を抑制し、酸素雰囲気ではFBA1の光酸化を抑制するといえる。FBA1の光酸化が水により抑制されることはその化学反応の特性から妥当である。一方、窒素雰囲気において水がFBA1の綿繊維中の光異性化を抑制するという推定は、セロハン中で水がFBA1の光異性化を促進するという第4章の結果と相反するものである。

4) レーヨン増白布の場合も窒素、酸素にかかわらず、水分は光による白度低

下を抑制した。窒素雰囲気において、水はレーヨン繊維中のFBA1の光異性を抑制するといえる。したがって、光異性に対する水の影響が綿繊維中とセロハン中とで相反するのは、天然と再生という単純な違いによるものではないことが確認された。

スチルベン系蛍光増白剤の光異性に対する水の影響が綿およびレーヨン繊維中とセロハン中とで異なるのは、繊維と膜の非晶域の物理構造の違いに由来するのではないかと推定されるが、現時点では、吸湿による高分子基質の物性変化を調べていないため、これ以上の議論は控えた。本節では、水が高分子基質の物理構造に影響を及ぼし、繊維と膜との間の物理構造の違いが染料の光退色に関わることを示唆する実験的事実を捉えることができたことが大きな成果である。

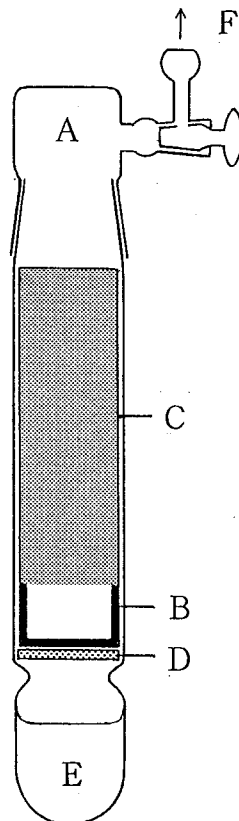


Fig. 5. 13 Diagram of pyrex cell for exposure: (A), Pyrex cell; (B), Teflon frame; (C), sample fabric; (D), glass filter; (E), water; (F), to  $N_2$  or  $O_2$  lines.

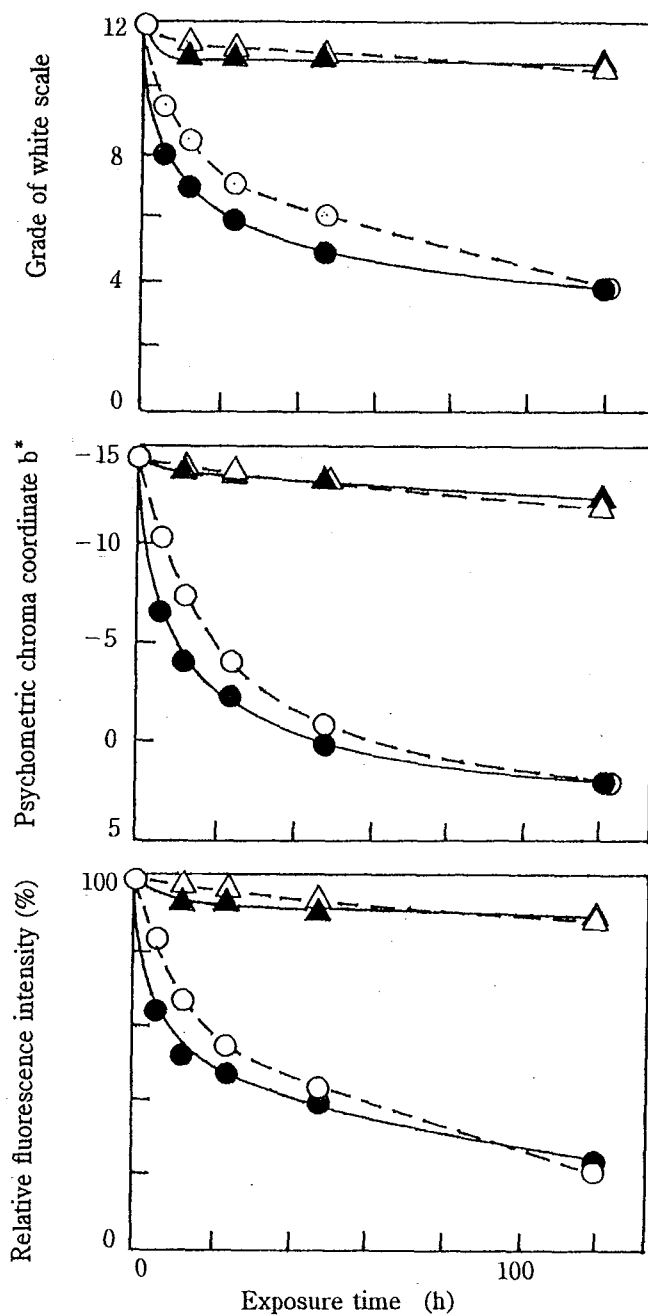


Fig. 5.14 Decay of visual whiteness, psychometric chroma coordinate  $b^*$ , and relative fluorescence intensity of cotton fabrics whitened with FBA1 on exposure to xenon arc light in nitrogen ( $\blacktriangle\triangle$ ) or oxygen ( $\bullet\circ$ ) atmosphere under dry or humid condition. Moisture content: 0 ( $\blacktriangle\bullet$ ), 30.3 ( $\triangle\circ$ )  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

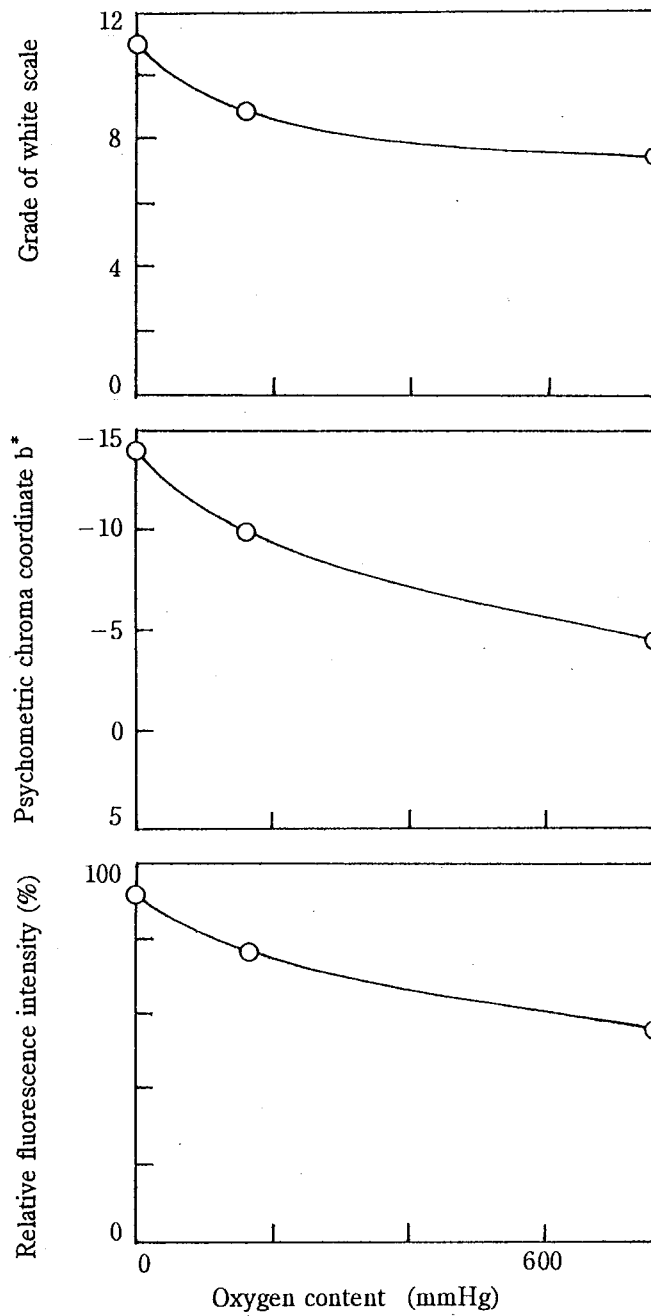


Fig. 5. 15 Effect of oxygen content on visual whiteness, psychometric chroma coordinate  $b^*$ , and relative fluorescence intensity of cotton fabrics whitened with FBA1 exposed for 12 hours to xenon arc light under dry condition .

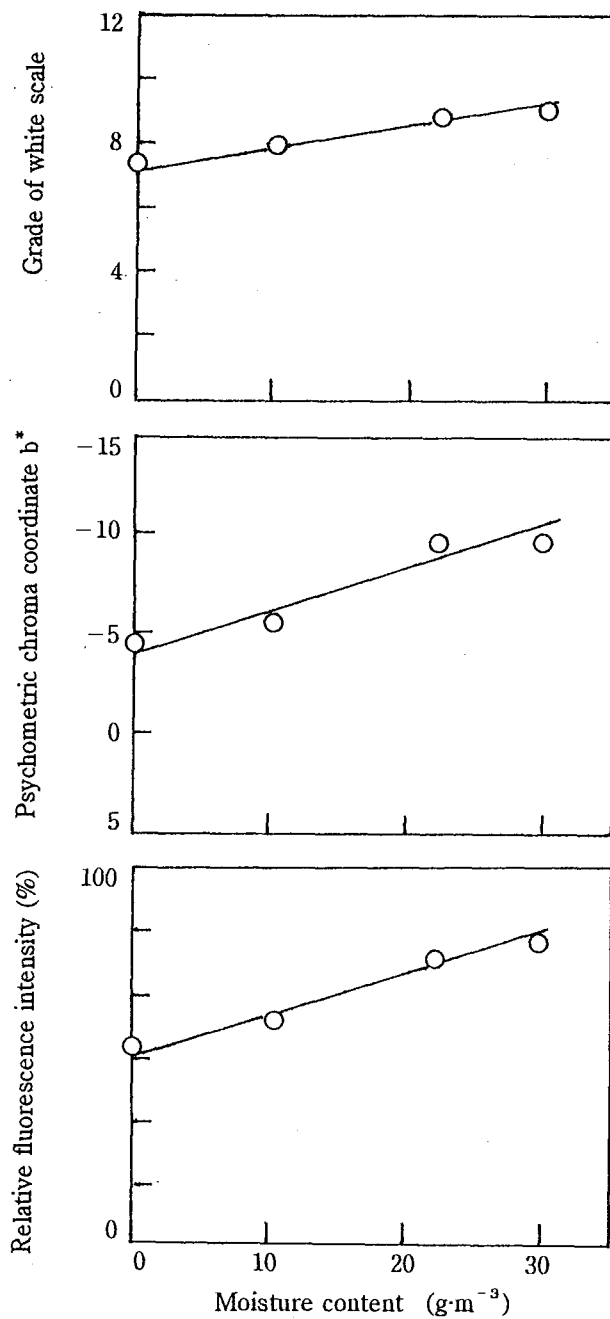


Fig. 5. 16 Effect of moisture content on visual whiteness, psychometric chroma coordinates  $b^*$  and relative fluorescence intensity of cotton fabrics whitened with FBAI exposed for 12 hours to xenon arc light in oxygen atmosphere .

Table 5.2 Effect of moisture content on relative fluorescence intensity of cotton fabrics whitened with FBA1 exposed for 12 hours in air atmosphere to xenon arc light.

	Exposed fabric			Whitened fabric
	Dry	Air Humid	Wet	Air
Atmosphere Moisture				—
Relative fluorescence intensity	71.0	74.9	80.1	100

Table 5.3 Relative fluorescence intensity of rayon fabrics whitened with FBA1 exposed for 12 hours to xenon arc light under dry or humid condition in nitrogen or oxygen atmosphere.

	Exposed fabric				Whitened fabric
	Nitrogen		Oxygen		—
Atmosphere Moisture ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0	30.3	0	30.3	—
Relative fluorescence intensity	87.5	96.0	79.0	92.5	100

## 第5節 結 論

トリアジニルスチルベン系のFBA1、ジスチリルビフェニル系のFBA2の増白度の異なる増白布について、光照射による白度変化現象を視感白度、 $L^*a^*b^*$ 表色値、蛍光強度の測定から総合的に把握し、増白剤の種類、増白度の影響を明らかにした。つぎに、溶媒による増白剤の抽出がほぼ100%であることを確認した。FBA1あるいはFBA2による中程度の増白布を対象として、光による増白剤トランス体の変化を、分光蛍光光度計とクロマトスキャナを組み合わせで定量し、布の白度変化との関係を調べた。さらに、実用上問題とされる環境の影響に焦点を絞り、湿度および酸素量を調整して光照射するための露光管を新たにつくり、湿度および酸素量を高精度に調整する装置を導入して、光による白度変化に対する環境湿度と酸素の影響を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

### 1. スチルベン系蛍光増白剤による綿増白布の光照射による白度変化

1) 実用レベルに増白された布は露光初期に白度が大きく低下し、最終的には未増白布の白度に戻ることが明らかになった。過増白布は露光初期に白度が増加し、その後低下して、長時間露光すると蛍光を残しながらも顕著な黄変を生じた。

2) 光による増白布の白度低下、および、過増白布で観察された露光直後の白度増加は、光退色によるトランス体の減少によるものと推定された。過増白布を長時間露光して生じる黄変は、光分解による黄色化合物の生成を示唆している。染着量の多い過増白布では、生成物量が多いため、黄変が顕著に現れたものと推定される。

3) 光による蛍光増白布の白度低下速度にFBA1とFBA2の差はないことが確認された。過増白布の黄変は、FBA1がより明瞭であった。

### 2. スチルベン系蛍光増白剤の綿繊維中の光退色

1) FBA1あるいはFBA2による増白布の光による白度低下は、蛍光性の増白剤トランス体の減少に対応することを確認した。トランス体の減少速度には増白剤による差は認められず、基質高分子の存在が光退色速度を支配する大きな要因



であることが確認された。

2) 綿繊維中ではシス体の生成が極めて少ないことから、綿繊維中ではセロハン中よりもさらに異性化が抑制されることが確認され、増白布の光による白度低下の主因は増白剤の光分解であるとの結論を得た。

3) FBA1およびFBA2の綿繊維中の光反応は異性化と分解であり、本質的には膜中と変わらないが、初期退色で主となる反応は繊維中では光分解、膜中では光異性化と、異なることが明らかになった。繊維と膜との形態や物理構造の違いが光退色に影響することが示唆された。

### 3. 蛍光増白布の光による白度変化に対する湿度と酸素の影響

1) FBA1による綿あるいはレーヨンの増白布は、窒素雰囲気では光による白度低下が本実験の範囲で10%以下と小さいが、酸素濃度が増すと白度低下が著しく増大した。FBA1は綿繊維中、窒素雰囲気では光異性化して、トランス体が90%の定常状態に到達すると推定される。一方、酸素が存在すると光酸化分解が支配的になることが確認され、通常の空気雰囲気における増白布の白度低下の主因は、増白剤の光分解であることが明らかになった。

2) 窒素、酸素、空気雰囲気を問わず、水は白度低下を抑制することを見出した。酸素および空気雰囲気では、水はFBA1の光酸化を抑制すると説明できる。窒素雰囲気では、水がFBA1の光異性化を抑制することを意味するが、セロハン中で確認された水の光異性化促進効果と相反する結果である。

3) 水による白度低下の抑制はレーヨン増白布においても観察され、光異性化に対する水の効果がセロハンと、綿およびレーヨンで相反するのは、天然と再生との違いによるものではないことが確認された。

4) 綿やレーヨンは非晶域が少ないためにセロハンよりも吸湿量が少なく、また、配向度が高いために吸湿による物理構造の変化がセロハンとは異なることが推測される。セロハンでは吸湿により非晶域の物理構造がゆるみ、綿やレーヨンでは反対に吸湿により非晶域の物理構造が硬くなると考えれば、増白剤の光異性化に対する水の効果が基質により促進または抑制と変わることを説明できる。水が高分子基質の物理構造に影響を及ぼし、物理構造の違いが増白剤の光退色に関わることを示唆する興味深い結果が得られた。

FBA1およびFBA2のセルロース繊維中の光化学反応は光異性化と光分解であり膜中と本質的には変わらないが、膜中よりもさらに光異性化が抑制されて光酸化が支配的になることを見出し、繊維と膜との違いにより光退色の主反応が変わることを明らかにした。繊維と膜との形態的な相違に基づく表面積や物理構造の違い、あるいは、両者の非晶域の物理構造の違いが、増白剤の光退色反応に関係することを示す新しい実験的事実が捉えられた。光照射による増白布の白度低下の主因は光分解による増白剤トランス体の減少であること、トランス体の減少速度に増白剤による差はないことを見出し、基質高分子の存在が増白剤の光酸化分解速度を決める大きな要因であることを確認した。

水はセルロース繊維中で増白剤の光異性化と光酸化をともに抑制することを見出したが、水が光異性化を抑制することは、膜中で確認された光異性化促進効果と相反するものである。水の収着によって引き起こされるセルロース基質の非晶域の物理的な構造変化に、繊維と膜のあいだで違いがあるためと推測した。あるいは、先に述べた繊維と膜との形態的相違に基づく何らかの物理構造の違いが関係する可能性も考えられる。

現時点では、膜や繊維の物理特性の測定は行っていないのでこれ以上の議論はできないが、DSCなどの熱測定や粘弾性測定などから得られる物理構造に関する情報や、高分子表面に関する情報が加われば、繊維と膜との光退色の違い、それに関わる水の作用の違いを解明できるものと期待される。

## 第6章 総括

### 第1節 本論文の成果

繊維製品の機能性を初期の状態に保持することはテキスタイル・ケアの大きな目標であり、染色物の色の保持は、繊維材料の損傷防止と並んで、この領域の重要な課題の一つである。白い繊維製品ではその白さを高めるために蛍光増白処理が施されているが、セルロース系の繊維製品には堅ろう度の低い蛍光増白剤が使用されているため、使用にともなう白度低下は避けられない現象である。しかしながら、白物製品の多くが蛍光増白されている現状を反映して白さに対する要求は高く、白度低下の原因解明と改善が望まれている。

本研究では、光照射により著しい白度低下現象をみせるスチルベン骨格を有する蛍光増白剤の光退色性を解明するために、その水溶液、セルロース膜、および綿繊維中の光退色挙動を調べ、このタイプの蛍光増白剤の光化学反応が、増白剤のおかれた反応場の物理的あるいは化学的環境の違いによって、どのような影響を受けるかに視点をおいて検討を加えた。光による蛍光増白剤の変化を経時的に追跡し、機能量としての白度変化を定量して両者の関係を明らかにするとともに、光退色に対する蛍光増白剤濃度の影響、染液への塩添加の効果を速度論により考察し、さらに、光退色に対する環境湿度と酸素の影響を明らかにした。本研究で得られた主たる成果、および、今後の課題として残された問題点は以下に述べるとおりである。

#### 1. スチルベン系蛍光増白剤の増白特性について

1) 蛍光増白剤の増白効果の評価に先立ち、まず蛍光増白布の測色および蛍光強度測定上の問題点を検討した。具体的には、測色値および蛍光強度に対する布の重ねと下地の影響を詳細に調べ、蛍光強度および白さを光学的に計測する際に考慮すべき点を明らかにした。

蛍光増白に青み付けが併用されているかどうかという増白の方法や、通常の実用的な範囲で増白されたものか、過増白されているかという蛍光増白度の違いによって、測色値あるいは蛍光強度と試料布の重ね枚数との関係が異なり、

それぞれ特徴ある挙動を示すことを見出した。

2) これで確立した方法を適用することにより、蛍光増白剤の種類による増白特性の比較と、光による増白布の白度変化の定量的な把握が可能になった。ここで得られた知見は有彩色布の測色においても共通する内容であり、布に類似した空隙を有する物体について、反射を利用した測色や蛍光強度などを測定・表示するにあたっては、今後、その重ね条件の統一あるいは明示が必要であることを提案することができた。

3) スチルベン系蛍光増白剤の綿布に対する増白特性を、知覚的な白さと蛍光特性の両面から検討した結果、過増白を含む広い濃度範囲では、視感白度および測色値で表される知覚的な白さの濃度依存性と、蛍光強度のそれとは完全には一致しないことが見出された。すなわち、高染着量では、過増白により視感白度と測色値は極端に低下するが、蛍光強度の減少は予想外に小さく、両者の濃度依存性は対応しない。

蛍光特性に関しては、従来行われてきた極大発光波長における蛍光強度のみに着目するのではなく、蛍光スペクトル全体に対する再吸収の影響を調べることによって、最高増白度の発現する染着量を推定でき、また、視感白度あるいは測色値と蛍光特性との関係を捉えられることを見出した。染着量の増加にともなって、綿繊維中の増白剤の染着状態に変化が生じ、それが増白布の蛍光特性に影響することを示めす興味ある結果が得られた。

蛍光増白剤の増白効果は、実用的には視感白度、定量的には蛍光強度を使って議論することが多いが、知覚的な白さ（視感判定、測色値）と蛍光特性の両面から総合的に把握することが必要であるとの結論が得られた。

4) トリアジニルスチルベン系のFBA1とジスチリルビフェニル系のFBA2を比較すると、水溶液中の蛍光能はFBA2がFBA1の数倍とはるかに高いが、綿繊維に対する染着性および綿繊維上の蛍光能は同等であることが確認され、その結果、綿布に対する増白効果には大きな差のないことが明らかになった。得られる最高白度布は視感白度で1段階FBA1が高く、過増白現象もFBA1がより顕著であることから、綿布に対する増白効果は水溶液とは反対に、むしろFBA1がやや高いといえる。

FBA2の蛍光能が綿繊維中ではFBA1と同レベルに下がることは、FBA2の光励起

状態からの無輻射失活が、綿繊維中では水溶液中より大きいと推定され、繊維基質と水溶液との環境の違いを反映するものと考えられる。

5) 市販蛍光増白綿布の増白度と青み付けの実態を、先に確立した手法により調べ、蛍光増白処理は効率的に行われていること、高い視感白度を与えるためには蛍光増白と青み付けの併用が有効とされているが、市販増白布のすべてが青み付けされているわけではないという現状を確認した。

市販蛍光増白綿布の光照射による白度変化を主としてポリエステル蛍光増白布の場合と比較し、スチルベン系蛍光増白剤によるセルロース繊維の増白布は耐光堅ろう性が低いことを確認した。

## 2. スチルベン系蛍光増白剤の水溶液中の光退色

1) FBA1とFBA2の水溶液中の光化学反応はいずれも、初期はトランスーシスの速い可逆的光異性化、後期は遅い光分解であり、蛍光消失の主因は初期の光異性化であることを確認した。

2) 光異性化定常状態はFBA1はシス体側に、FBA2はトランス体側に偏っており、定常状態におけるトランスーシスの組成は増白剤により大きく異なることを確認した。また、光異性化速度はFBA1がFBA2の数倍速いことを見出した。

3) 初期光退色の量子収率は、本研究で行った濃度範囲において、FBA1では増白剤濃度に依存せず、一方、FBA2では、濃度増加による量子収率の増大と、高濃度における抑制が認められ、高濃度の光退色には二分子反応の関与が示唆された。FBA2の光退色における二分子反応の関与は、蛍光強度の濃度依存性からも裏付けられた。二量体は確認されていないので、二分子過程による異性化を考えねばならないと結論した。

4) FBA1について、凝集状態の増白剤は溶解状態に比較して、光退色が遅いことを確認した。

## 3. スチルベン系蛍光増白剤の高分子膜中の光退色

1) FBA1とFBA2のセロハン中の光退色反応は、その紫外吸収スペクトル変化の水溶液との類似性、および、光退色生成物の同定から、トランスーシス光異性化に始まることを確認し、光分解へ進行することを推定した。

2) FBA1はセロハン中において、トランス体が60%を占める光異性化定常状態

から光分解に移行すると判断され、膜中では比較的早い時期から光分解が始まることを見出した。水溶液中の結果との比較から、膜と溶液との反応場の違いによって、定常状態の組成や、光退色に占める異性化と分解の比重が変わることが明らかになった。

3) セロハン中の初期退色速度は水溶液中より1~2桁遅いことが確認された。セロハン中では基質高分子鎖の立体的な障害によって、増白剤分子の回転による光異性化が起こりにくいと推察される。光退色反応は水溶液中と本質的な違いはないが、膜中においてはセルロース高分子鎖の束縛により光異性化が大きく抑制されるものと考えられる。

4) FBA1とFBA2の初期退色速度は同レベルであった。セロハン中の光退色速度には増白剤による差は現れず、基質高分子の存在が光反応速度を決定する重要な要因であることが示唆された。

5) 初期退色の量子収率の濃度依存性から、FBA1およびFBA2のセロハン中の初期退色には、一分子過程に加えて二分子過程の関与を考慮すべきであることが示唆された。異性化は本来、励起された増白剤分子の回転による一分子過程の光化学反応であるから、他の増白剤分子との衝突を経由する二分子過程は考えにくい。しかし、二量体の生成が認められないことから、一分子過程と二分子過程の併列する異性化が進行していると推定した。二分子過程の詳細と機構については今後検討を要する課題である。

6) 膜に収着した水は、FBA1およびFBA2の初期退色を促進することをはじめて確認した。吸湿によって基質高分子鎖の立体的な障害が緩和され、光異性化が起こり易くなると考えられる。水による高分子膜の物理構造変化という反応場の変化が光退色速度に影響することを示唆する興味ある知見が得られた。また、水の退色促進効果は、FBA1では一分子過程に、FBA2では二分子過程に対してより大きいとの推測が導き出され、光退色機構に対する水的作用は、FBA1では二分子過程の寄与の減少、FBA2では寄与の増大と対照的であるといえる。

7) 染液への塩添加はFBA1およびFBA2の初期退色を抑制した。染液に添加した塩は、増白剤のセロハン中の染着状態を、会合あるいは凝集させるのではなく、より分散させると考えれば、その退色抑制効果を説明できる。反応場における増白剤の分散・集合状態が光退色速度に影響することを示すものと思われる。

#### 4. スチルベン系蛍光増白剤の繊維中の光退色

1) FBA1あるいはFBA2を用いて実用レベルに増白された綿布は光により未増白布の白さに戻ることが確認され、過増白布では長時間の光照射により顕著な黄変が観察された。光による白度低下はトランス体の減少に対応することが明らかになり、過増白布に現れた黄変は、光分解による黄色化合物の生成によるものと推定された。

2) 綿繊維上における増白剤の減少速度はFBA1とFBA2とが同等であることから、膜中と同様に、基質高分子の存在が光退色速度を支配する大きな要因であることが示された。

3) FBA1による綿あるいはレーヨンの増白布は、窒素雰囲気では光による白度低下が極めて小さく、酸素濃度が増加すると白度低下が著しく増大することを見出し、窒素雰囲気では光異性化、酸素雰囲気では光酸化が支配的であると推定した。通常の大気雰囲気では、光による白度低下が酸素雰囲気と同程度に大きく、また、シス体の生成量が極めて少ないことから、綿繊維中では光異性化が大幅に抑制され、相対的に光分解の割合が増すことが明らかになった。セルロースという同一の高分子基質中の光反応でありながら、膜中では初期に光異性化が優先して起こり、繊維中では光分解が支配的になるという違いがはじめて明らかになった。増白剤の染着する非晶域の物理構造の違い、あるいは、膜と繊維という形態的相違に基づく何らかの要因が、光化学反応機構に関係することを示唆するものと思われる。最近、高分子表面の状態が内部とはかなり異なることが明らかになってきており、増白剤が染着する高分子表面積の違いが影響している可能性もまた考えられる。

4) FBA1による増白布の白度低下は、窒素・酸素・空気いずれの雰囲気においても、水により抑制された。酸素の存在下では、水は増白剤の光酸化を抑制すると説明できる。窒素雰囲気では、水が増白剤の光異性化を抑制することを意味するが、これは膜中で確認された水の光異性化促進効果とは相反する結果である。水は非晶域に吸着してその物理構造を変化させることが知られており、膜と繊維とで光退色に対する水の影響が逆に現れるのは、吸湿による非晶域の物理構造の変化の違いがあるためではないかと考えられる。

## 第2節 今後の課題と展開

光照射によりその増白布に著しい白度低下がみられる、スチルベン骨格を有する蛍光増白剤について、繊維基質に対する増白特性、溶液および高分子基質中の光退色機構を解明することにより、このタイプの増白剤の光化学反応が、増白剤を取り囲む反応場の物理的あるいは化学的環境の違いによって、どのような影響を受けるかを検討した。

増白特性に関しては、(1) 蛍光増白布の増白効果の測定法を確立したこと、(2) 増白特性を知覚的な白さと蛍光特性の両面から把握したこと、(3) 蛍光特性に対する再吸収の影響を説明したこと、(4) 溶液と繊維との違いが増白剤の蛍光能に関係することを推定したこと、(5) 市販布の増白の実態を確認したこと、が主要な成果である。

光退色性に関しては、(1) 溶液・膜・繊維中の光化学反応は光異性化および光分解と本質的に同一であるが、(2) 溶液、膜、繊維という増白剤が存在する反応場の違いにより、主となる光反応過程が変わることを示したこと、(3) 高分子基質に収着した水が光退色に影響するが、(4) 膜と繊維では水の効果が異なることをはじめて明らかにしたこと、(5) 溶液中の光退色では増白剤の違いが現れるが、高分子基質中では差がないことを確認したこと、(6) 増白布の光による白度低下の原因を明らかにしたこと、が主要な成果である。

本研究をはじめると同時に、スチルベン骨格を有する蛍光増白剤について、溶液・膜・繊維中の光退色を系統的に調べ、物質と機能の両面からその光退色性を解明することを計画した。その結果、これら蛍光増白剤の光化学反応を確認し、光照射にともなう蛍光増白剤と機能としての白度変化の関係を明らかにするとともに、光退色に対する蛍光増白剤濃度や染液への塩添加の効果、さらには、環境湿度と酸素の影響を実証することができた。すなわち、解析が容易な溶液や膜にとどまっていたこれまでの光退色研究を、実用的な問題解決が必要な布のレベルにまで広げることによって、蛍光増白布の光による白度低下および黄変現象を定量的にとらえ、かつ、その原因を明らかにするという総合的な研究を行うことができた。



試料としたスチルベン骨格を有する蛍光増白剤の光分解反応については、いくつかの生成物が確認あるいは提案されている。本研究においては、光分解生成物の同定を行っていないが、これらの構造が明確になれば、高分子基質中、とくに繊維中の光退色機構について、さらに厳密な考察を加えることが可能になる。また、初期退色に二分子反応の関与が示唆されたが、その確認と詳細の解明には、より高度な光化学実験の手法を導入することが必要である。

膜および繊維中の光退色では、基質に収着した水が高分子の物理構造を変化させ、光化学反応に影響することが推定された。収着水が高分子の分子運動や染料の分散状態に影響を及ぼし、それが光退色速度に影響することは、ポリエステル系などで報告されている。本研究では、高分子基質の物理特性に関する実験を行っていないが、動的粘弾性や熱測定などにより物理構造に関する情報が得られれば、光退色と高分子の物理構造との関係、それに対する水の影響を明らかにする、新たな展開が期待できる。

スチルベン骨格を有する蛍光増白剤の光退色反応では、溶液・膜・繊維系という反応場の違いにより、主となる反応が変わることを解明したことは本研究の大きな成果である。とくに、膜と繊維との間で、光退色の主反応が変わることは、反応場の形態的、物理的、あるいは立体的な影響が光化学反応に影響することを示唆する極めて興味深い結果である。

最近、高分子表面の原子や分子に関する解析手段が急速に進歩し、表面の状態が内部とはかなり異なることが明らかになっている。固体表面上の化学反応は反応場の物理的な環境要因により多様な影響を受けること、化学反応速度は表面の原子配列に依存することなどが知られている。光化学反応に対しても固体表面が立体的な作用をもつ例が報告されており、また、高分子表面と水との静的および動的相互作用について関心がもたれている。本研究の知見からも、蛍光増白剤の染着するセルロース表面の状態が光化学反応に関係することが予想される。光退色に対する水の効果は膜と繊維とで異なる理由も、これに関連して明らかになる可能性がある。光退色反応を高分子場における化学反応の一例と考えれば、本研究で得られた知見は、基礎的な化学反応の場としての高分子表面の重要性を示唆するものとして、意義あるものといえる。

蛍光物質は、その発光過程に現れる分子間相互作用を利用して、生体高分子や界面活性剤ミセルなどの分子集合体に関する情報を与える有用なプローブである。さらに、種々の場における蛍光物質の光化学反応を調べることにより、蛍光物質のおかれた環境についてより多くの情報を得られることが予想される。蛍光物質の化学反応は、分子集合体や反応場のキャラクタリゼーションに応用できるものと期待される。

## 引用文献

1. 西久夫、色素の化学—インジゴからフタロシアニンまで、共立出版(1980)
2. Kraus, P., Melliand Textilber., 10, 469(1929)
3. 通商産業省鉄鋼化学統計調査室、化学工業統計年報(1995)
4. 有機合成化学協会編、染料便覧、丸善(1970)、a : p. 38、b : p. 817
5. 三宅武男、野崎博史、加工技術、12、516(1977)
6. 蛍光増白剤委員会、蛍光増白剤、化成品工業協会、(1981)、p. 3
7. 重弘弘子、鶴岡英樹、繊維製品消費科学、21、122(1980)
8. 赤松昂、栗山良造、フレグランスジャーナル、3(12)、38(1975)
9. 辻清美、節田節子、内藤昭治、神奈川県衛生研究所研究報告、11、65  
(1981)
10. 飛田満彦、繊維学会誌、41、25(1985)
11. 日本学術振興会染色加工第120委員会編、新染色加工講座4、染色物の堅  
ろう性の理論、共立出版(1971)、a : p. 229、b : p. 259
12. 佐久間裕子、飛田満彦、矢部章彦、工業化学雑誌、73、756(1970)
13. 日本規格協会、JIS Z 8723-1988 表面色の視感比較方法
14. 日本規格協会、a : JIS Z 8722-1982 物体色の測定方法  
b : JIS Z 8717-1989 蛍光物体色の測定方法
15. 日本規格協会、a : JIS Z 8720-1983 測色用の標準の光及び標準光源  
b : JIS Z 8902-1984 キセノン標準白色光源  
c : JIS Z 8716-1991 表面色の比較に用いる常用光源蛍  
光ランプD 65—形式及び性能—
16. 日本規格協会、a : JIS Z 8701-1982 XYZ表色系及びX<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>Z<sub>10</sub>表  
色系による色の表示方法  
b : JIS Z 8729-1980 L\*a\*b\*表色系及びL\*u\*v\*表  
色系による物体色の表示方法  
c : JIS Z 8730-1980 色差表示方法
17. 日本色彩学会編、新編色彩科学ハンドブック、東大出版会(1980)、  
a : p. 289、b : p. 677

18. 馬場護郎、光学、10、11 (1981)
19. たとえば、日本規格協会、JIS P 8723-1970 紙及びパルプのハンター白色度試験方法
20. Ganz, E., J. Color 4 Appearance, 1, 33(1972)
21. Publication CIE No.15.2 Colorimetry, 36(1986)
22. 内田洋子、福田保、日本色彩学会誌、11、113(1987)
23. 内田洋子、福田保、日本色彩学会誌、12、122(1988)
24. 内田洋子、日本色彩学会誌、14、106(1990)
25. 日本規格協会、JIS Z 8715-1991 白色度－表示方法
26. Anders, G., J. Soc. Dyers Colour., 84, 125(1968)
27. 日本規格協会、JIS L 0807-1971 蛍光増白度スケール
28. 日本規格協会、JIS L 0806-1971 蛍光増白堅ろう度スケール
29. 日本規格協会、JIS L 0887-1975 蛍光増白度耐光堅ろう度試験方法
30. 樋口才二、繊維製品消費科学、32、23(1991)
31. 富士香菜子、酒井哲也、酒井豊子、日本家政学会誌、46、649(1995)
32. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、43、935(1992)
33. 日本規格協会、JIS L 0801-1978 染色堅ろう度試験方法通則
34. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、東京学芸大学紀要、第6部門、47、(1995) (印刷中)
35. たとえば、矢部章彦、林 雅子、工業化学雑誌、63、987(1960)
36. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、41、1079(1990)
37. 日本化学会編、化学便覧、丸善(1975)、p.1491
38. 田村善蔵、太幡利一、保田和雄、けい光分析、講談社(1973)、p.72
39. Merritt, E., J. Opt. Soc. Am., 12, 613(1926)
40. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、44、1051(1993)
41. 小川育子、繊維製品消費科学、33、670(1992)
42. 矢部章彦、林雅子、日本家政学会誌、11、247(1960)
43. 山下芳男、吉田勝平、有機合成化学、35、285(1976)
44. 重弘文子、鶴岡茂樹、掛川貞夫、繊維製品消費科学、16、197(1975)
45. 重弘文子、鶴岡茂樹、繊維製品消費科学、21、61(1980)

46. 重弘文子、鶴岡茂樹、繊維製品消費科学、21、117(1980)
47. 生野晴美、日本繊維製品消費科学会昭和60年度年次大会発表要旨、71  
(1985)
48. 日本規格協会、JIS L 1064-1985、繊維製品の蛍光増白剤部属判定方法
49. 日本規格協会、JIS L 0842-1971、カーボンアーク燈光に対する染色堅ろ  
う度試験方法
50. たとえば、Morrison, H., Curtis, H., and McDowell, T., J. Amer.  
Chem. Soc., 88, 5415(1966)
51. 橋田洋二、松井弘次、染料と薬品、25、128(1980)
52. たとえば、矢部章彦、お茶の水女子大学自然科学報告、2、142(1951)
53. 林雅子、矢部章彦、工業化学雑誌、63、991(1960)
54. 野口為彦、有機合成化学、20、62(1962)
55. 山下芳男、有機合成化学、28、526(1970)
56. 増尾富士雄、木村善男、工業化学雑誌、62、113(1959)
57. Theidel, H., Melliand Textilber., 45, 514(1964)
58. Drefahl, G., and Kollner, G., J. Prakt. Chem., 31, 269(1966)
59. Theidel H., and Schmitz G., J. Chromatogr., 27, 413(1967)
60. 松尾昌季、坂口忠夫、日本化学会誌、1972、1994
61. 山下芳男、有機合成化学、28、1025(1970)
62. 山下芳男、有機合成化学、29、519(1971)
63. 山下芳男、有機合成化学、30、449(1972)
64. 山下芳男、有機合成化学、30、818(1972)
65. 山下芳男、吉田勝平、有機合成化学、36、322(1978)
66. 山下芳男、吉田勝平、高知大学学術研究報告、28、33(1979)
67. Lanter, J., J. Soc. Dyers Colour., 27, 413(1966)
68. Seiber, R.P., and Needles, H., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 209  
(1972)
69. Seiber, R.P., and Needles, H., Text. Res. J., 42, 261(1972)
70. Seiber, R.P., and Needles, H., Text. Res. J., 44, 183(1974)
71. Milligan, B., and Holt, L.A., Aust. J. Chem., 27, 195(1974)

72. Holt, L. A., and Milligan, B., *Text. Res. J.*, 44, 181(1974)
73. Collins, D. J., and Hobbs, J. J., *Aust. J. Chem.*, 20, 1905(1967)
74. 山下芳男、有機合成化学、36、406(1978)
75. Saltiel J., and Megarity, E. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 2742 (1972)
76. Mallory, F. B., Wood, C. S., and Gordon, J. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3094(1964),
77. Wood, C. S., and Mallory, F. B., *J. Org. Chem.*, 29, 3373(1964)
78. Montaudo G., *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 124(1964)
79. Stegemeyer, H., *Chimia(Aarau)*, 19, 536(1965)
80. Kawanishi, M., and Matsunaga, K., *Chem. Commun.*, 55, 313(1972)
81. 日本化薬編、染料便覧、日本化薬(1982)、p. 808
82. 生野晴美、駒城素子、三森美恵子、矢部章彦、日本化学会誌、1987、101
83. 岡林倫子、高橋裕子、林雅子、飛田満彦、矢部章彦、工業化学雑誌、72、262(1969)
84. 生野晴美、小林泰子、矢部章彦、東京学芸大学紀要、第6部門、38、81 (1985)
85. 西川泰治、平木敬三、蛍光・りん光分析法、共立出版(1984)、p. 49
86. 飛田満彦、岡林倫子、矢部章彦、工業化学雑誌、72、265(1969)
87. 松尾昌季、井爪晴美、日本化学会誌、1973、343
88. Anliker, R., and Muller, G., "Fluorescent Whitening Agent", Georg Thieme Publishers, Stuttgart, (1975), p. 180
89. 生野晴美、本多素子、駒城素子、中島利誠、日本化学会誌、1985、1603
90. 日本化学会編、化学便覧、丸善(1975)、p. 770
91. Selling, H. J., *J. Soc. Dyers Coluor.*, 63, 419(1947)
92. Stearns, E. I., *Am. Dyestuff Repr.*, 39, 358(1950)
93. Longhline, E. R., *Tech. Bull. (du Pon't)*, 2, No. 1, (1946)
94. 寺主一成、色剤色彩工学、色染社(1983)、p. 127
95. 菅沼恵子、矢部章彦、飛田満彦、繊維学会誌、35、T-388(1979)
96. 中村立子、飛田満彦、繊維学会誌、38、T-183(1982)

97. 中村立子、飛田満彦、繊維学会誌、39, T-125(1983)
98. 中村立子、飛田満彦、繊維学会誌、39, T-360(1983)
99. 戸田玉子、飛田満彦、繊維学会誌、43, 416(1987)
100. 戸田玉子、飛田満彦、繊維学会誌、46, 155(1990)
101. たとえば、Ohtsu, T., Nishida, K., Nagumo, K., and Tsuda, K.,  
Colloid and Polym. Sci., 252, 377(1974)
102. 日本化学会編、化学大辞典5、丸善(1975)、p. 402
103. 日本化学会編、化学大辞典5、丸善(1975)、p. 433
104. Ikuno, H., Okuni, M., Komaki, M., and Nakajima, T., Text. Res. J.,  
66, (1996) (in press)
105. 小林泰子、飛田満彦、矢部章彦、第16回染色化学討論会講演要旨集、30  
(1974)
106. Saito, M., Minemura, C., and Kashiwagi, M., Text. Res. J., 56, 450  
(1988)
107. 岡田安代、加藤敏子、森田全三、繊維製品消費科学、32、171(1991)
108. 繊維学会編、繊維便覧、丸善(1968)、p. 96
109. 高分子学会高分子と吸湿委員会編、材料と水分ハンドブック、共立出版  
(1968)、a : p. 247、b : p. 248、c : p. 142
110. Weis, L. D., Evans, T. R., and Leermakers, P. A., J. Am. Chem. Soc.,  
90, 6109(1968)
111. 林雅子、工業化学雑誌、63、118(1960)
112. 飛田満彦、戸田玉子、田島正弘、第32回染色化学討論会講演要旨集、5  
(1990)
113. 戸田玉子、吉田博久、飛田満彦、繊維学会誌、48、84(1992)
114. 戸田玉子、吉田博久、飛田満彦、繊維学会誌、49、237(1993)
115. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、繊維学会誌、50、87(1994)
116. 関戸実、松井健一、繊維学会誌、20、778 (1965)
117. K. Tsuge and Y. Wada, J. Phys. Soc. Japan, 17, 156(1962)
118. M. Kimura, H. Hatakeyama, M. Usuda, and J. Nakano, J. Appl. Polym.  
Sci., 16, 1749(1972)

119. 重弘文子、鶴岡英樹、繊維製品消費科学、23、306(1982)
120. 加藤雪枝、梶山藤子、日本家政学会誌、18、102(1967)
121. 矢部章彦、林雅子、日本家政学会誌、23、1(1972)
122. 梶山藤子、家政学会誌、27、11(1976)
123. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、日本家政学会誌、41、1079(1990)
124. 生野晴美、東京学芸大学紀要、第6部門、44、115(1992)
125. 酒井豊子、山田裕子、繊維製品消費科学、18、474(1977)
126. Fleming, I. and Williams, D.H., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry、高橋武美訳、広川書店、(1972)、p. 31
127. 生野晴美、日本繊維消費科学会昭和60年度年次大会研究発表要旨、88 (1987)
128. 阿野孝、大野好和、北森一美、繊維製品消費科学、18、335(1977)
129. 阿野孝、大野好和、北森一美、繊維製品消費科学、18、468(1977)
130. 駒城素子、林雅子、矢部章彦、繊維製品消費科学、16、3(1975)
131. 井合和枝、林雅子、矢部章彦、日本家政学会誌、28、6(1977)
132. 上野裕子、林雅子、矢部章彦、日本家政学会誌、29、7(1978)
133. 上野裕子、林雅子、矢部章彦、日本家政学会誌、30、5(1979)
134. Meyers, G.F., DeKoven, B.M., and Seitz, J.T., Langmuir, 8, 2330 (1992)
135. 日本規格協会、JIS L 0843-1988、キセノンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験方法
136. 生野晴美、駒城素子、中島利誠、第33回染色化学討論会講演要旨集、13 (1991)
137. 菊池裕子、斎藤昌子、柏木希介、日本家政学会誌、38、33(1987)
138. 高分子学会編、高分子と水ハンドブック、共立出版(1968)、p. 553



## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始ご懇切なご指導を賜りましたお茶の水女子大学大学院博士課程人間文化研究科、中島利誠教授、小川昭二郎教授、細矢治夫教授、ならびにお茶の水女子大学名誉教授 中西正城先生に心より感謝申し上げます。

また、お茶の水女子大学学部課程以来、長年にわたり研究上の御指導を賜りましたお茶の水女子大学名誉教授 故矢部章彦先生、お茶の水女子大学生活科学部 駒城素子教授に深く感謝申し上げます。

さらに、有益なご指導とご助言を賜りました、東京都立大学名誉教授 飛田満彦先生、東京学芸大学名誉教授、郡山女子大学教授 岩崎芳枝先生に厚く御礼申し上げます。

実験を行うにあたり、ご助力を頂きました本多素子氏、三森美恵子氏、大国智子氏に深謝致します。

研究をすすめるにあたっては、東京学芸大学生活科学学科の先生方を始め、多くの方々のご協力や温かい励ましを頂きました。心から謝意を表します。