(昭和34年9月15日受理)

染料の吸収スペクトルに関する研究

第9報 染料水溶液の光退色時の吸収曲線の変化

群馬大学工業短期大学部 石井美治・島田雅夫

STUDIES ON ABSORPTION SPECTRA OF DYES. (IX) ON THE CHANGES OF ABSORPTION CURVES DUE TO EXPOSURE OF AQUEOUS SOLUTIONS OF DYES TO LIGHT

By Yoshiji Ishii and Masao Shimada

(Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu City, Japan)

The aqueous solutions of some dyes, such as Benzo Azurine G (BAG), Cu-complex dye derived from BAG (Cu-complex) and Congo Red (CR), were exposed to the light of mercury quartz lamp or to a carbon arc lamp. In order to make use of the ultra-violet rays and the visible rays of mercury quartz lamp, two filters, UV-DIC and V-Y3C, were respectively used. The absorption spectra of the dyes were measured at convenient time with a spectrophotometer, and the exposure of the dye solutions to the rays were continued again.

The results of this experiments are as follows:

A Cu-complex dye which has a high resistance to light fading in a cellophane films (cf. our previous report) shows no appreciable difference in the decrease of optical density in a aqueous solution, compared with BAG. By the selected light, such as $\lambda=3000\sim4000\text{ \AA}$ rays, the aqueous solutions of the above-named two dyes are faded in the same degree, and by the other light BAG is more easily faded than by the Cu-complex. CR is faded more rapidly than other two dyes under the exposure to carbon arc lamp.

(Received September 15, 1959)

I. 緒 言

セロハンに染色された銅錯塩染料および非含銅直接染料について、光照射時の吸収スペクトルの変化を検討し、すでに本学会誌に報告した¹⁾。

本報告は、上の実験に使用した染料のうち2種をえらび、耐光性の低い例として Congo Red を加えた3種の直接染料水溶液の、光照射時の吸収曲線の変化を研究した。その結果、染料の光分解の遅速は照射光の種類によって差異があり、また染料水溶液の場合は、銅錯塩染料も比較的退色速度が改善されないことを知ったのでここに報告する。

II. 実験方法

2・1 染料

使用染料は Benzo Azurine G (C.I. Direct Blue 8) (以下 BAG), BAG より誘導した銅錯塩染料 (以下 Cu-Complex) および Congo Red (C.I. Direct Red 28) (以下 CR) を選んだ。精製法、構造式、Cu-Complex の銅

の分析値等はすべて前報¹⁾に掲げた。染料水溶液の調製には2回蒸留した水を使用し、pH 7.0 $\pm$ 0.3とした。

2・2 光照射試験

光源(L)は、島津製作所製アクメ耐光試験器用水銀燈および東洋理化製スタンダードフェドメーターのカーボンアーク灯を使用した。実験装置の大略を第1図に示す。図中Fはフィルターで東芝製 UV-D1C, 同 V-Y3C を用いた。水銀燈の輝線は実測の結果 2540 $\text{\AA}$, 2650 $\text{\AA}$, 3130 $\text{\AA}$, 3650 $\text{\AA}$, 4040 $\text{\AA}$, 4350 $\text{\AA}$, 5460 $\text{\AA}$ にみられた。

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus.

上記フィルターにより選択されて試料に照射される輝線は、UV-D1C では 3130Å, 3650Å の波長を主とする光であり、V-Y3C では 4350 Å, 5460 Å を主とする光である。またフィルターを用いない場合は水銀燈の全域光による照射であつて、以下それぞれ紫外光照射、可視光

照射、全域光照射と称する。カーボンアーク灯を光源とした場合は熱線が出ているので、2枚の防熱フィルター(P)を置き、その間隙に冷却水を通して試料(S)の温度上昇を防いだ。なおこの場合はUVまたはVフィルターは挿入しない。Sは染料水溶液を入れた石英容器で、

Fig. 2 Fading changes of absorption spectra of dyes exposed to mercury quartz lamp rays.

Fig. 3 Fading changes of absorption spectra of dyes exposed to the ultra-violet rays.

光度計の石英セルを利用した。LとSの中心までの距離(D)は、水銀灯のフィルターなしの場合 30 cm, フィルターを挿入した場合 15 cm, カーボンアーク灯の場合 16 cm とした。実験中の溶液の温度は、水銀灯の場合 $36 \pm 4^\circ\text{C}$, アーク灯の場合 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ であった。

2・3 吸収スペクトル

日立分光光度計 EPB-U 型を使用, 蒸留水を基準として $230\text{ m}\mu \sim 700\text{ m}\mu$ の波長範囲にわたり, 照射中適宜試料を取出してその吸収曲線を測った。最初の染料水溶液の濃度は BAG : $1.28 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$, Cu-Complex : 1.32

Fig. 4 Fading changes of absorption spectra of dyes exposed to the visible rays.

Fig. 5 Fading changes of absorption spectra of dyes exposed to the carbon arc rays.

$\times 10^{-6} \text{ mol/l}$, CR: $1.17 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であった。

III. 実験結果

光照射による染料水溶液の吸収曲線変化を、主に第1吸収帯について観察すると次のようになる。(第2~5図)

3・1 水銀灯全域光照射による場合:(第2図)

BAG の第1吸収帯の λ_{max} は、光照射時間(図中の数字で示す)と共に短波長側に移行し、光学密度が半減するまでに約 $15 \text{ m}\mu$ 移行した。Cu-Complex においても同様の結果がみられた。CR は $7 \sim 8 \text{ m}\mu$ 移行した。

3・2 同紫外光照射の場合:(第3図)

3染料共、第1吸収帯の λ_{max} の移行はない。また BAG と Cu-Comple を比較すると、 D_{max} の低下は、両者とも時間と共に、殆んど同じ速さで低下している。

3・3 同紫外光照射の場合:(第4図)

全例とも λ_{max} の移動はみられなかった。また Cu-Complex は、BAG より D_{max} の低下がややおそい。

3・4 カーボンアーク灯照射による場合:(第5図)

BAG と Cu-Complex は 3・1 と同様な変化がみられ、CR は特に D_{max} の低下が著しい。

全例とも、第2吸収帯(近紫外部)は特異な変化を示したものは殆んどないが但し CR の $\lambda = 300 \text{ m}\mu$ 付近の光学密度の低下が非常に少く、新に D_{max} が $\lambda = 295 \text{ m}\mu$ にできる。

IV. 結果の考察

4・1 退色速度と光源の種類について

使用した溶液中における染料の状態は、実験の結果この付近の濃度では単分子状態にあり、ランベル・ベールの法則に従うことを知った。3染料水溶液について照射前の λ_{max} における光学密度に対する光照射後の光学密度の百分率を、照射時間に対してプロットしたものが第6図である。これを染料の分解率と考える。

全域光照射の場合には、光学密度が同割合(%)低下するに要する時間は Cu-Complex が BAG の2~3倍であり(第6-1図)含銅染料はかなり耐光性を増している。しかし、紫外光あるいは可視光のみを選択して照射した場合には、上記2染料は同速度の下降線をたどっている(第6-2, 6-3図)。すなわち照射光の種類により Cu-Complex の方が、はるかに大きい耐光性を示す場合と、BAG とほぼ同一速度で退色する場合とある。

CR では、上記2染料に比較して照射する波長が短い程退色速度が遅くなっている。CR の吸収スペクトルは $300 \sim 400 \text{ m}\mu$ にわたって他の2染料より高い吸光度を持つており、カーボンアーク灯のエネルギーは $3700 \sim 4000 \text{ \AA}$ に大部分集中しているために、この光がCRの退色に特に効果的であり第6-4図のような結果となつたと考えられる。なお光照射による λ_{max} の移行は、全域光照射

Fig. 6 The rate of decrease of optical density in aqueous solutions of dyes.

において最も顕著であり、この現象に大きい影響を与える光は、フィルターの透過波長から $3000 \text{ \AA}$ 以下の波長のものと推定される。

4.2 染料構造および基質について

フェードメーターによる染色セロハンの場合りと本実験のカーボンアーク灯で照射した場合を比較すると、Cu-Complex は BAG よりもはるかに（時間にして約 10 ～ 30 倍）光学密度の減少が少なかったが¹⁾、水溶液では両者間に大差がみられない（差のある場合でも 2 ～ 3 倍）。もちろん今回の実験と、セロハンを基質とした実験とでは、温度はセロハンの方が 25°C 高く、また濃度については 1:100 と実験条件の相違を考慮しなければならないが、セロハン中で明瞭であつた Cu-Complex の優秀な日光堅ろう性は本実験の場合（水和状態の染料分子）には顕著でない。同じ含銅染料でも、染着した状態にある染料分子と、染着していない染料分子との間に、このような耐光性の差がみられるのは非常に興味がある。これは染着後の染料の状態は、含銅染料においては集合していること²⁾、および Baxter ら²⁾ の示す集合

している染料の退色の遅延に原因を求めてもよいと思われる。

V. 結 び

(1) 染料水溶液の光分解は照射光の種類によつて変わるが、その変化率は染料の種類によつて一定ではない。

(2) セロハン中では、Cu-Complex は BAG よりはるかによい耐光性を有しているが水溶液では必ずしもそうではない。この現象は染料分子が染着したことにより、繊維中で集合などの物理的状态変化を起こしているためであろう。

本研究結果について御討論いただいた東工大安藤研究室に心から感謝する。なお本研究は本学会昭和 34 年春期研究発表会で発表した。

文 献

- 1) 石井美治；本誌，15，56（昭 34）
- 2) G. Baxter, C. H. Giles & W. T. Lewington；*J. Soc. Dyers & Col.*, 73, 386 (1957)