染色特集

染色物の光退色について

石井 美 治

1. 緒 言

染色された衣料は、その使用に際して耐光性、耐洗たく性、耐摩擦性等を具備しなければならない。用途によっては、耐汗性、耐ドライ・クリーニング性、耐海水性なども要求される。これらの耐久性、すなわち染色堅ろう度は商品価値を左右する重要な因子である。ここでは、これらのうち耐光性に焦点を絞り、最近の内外の研究成果を追いつながら、その解明を試みることにした。すでに、C. H. Giles ら¹⁾は、この分野の各国の研究成果約 230 報の文献を整理し、すぐれた総説にまとめて、*Tex. Res. J.* 誌上に発表した。その内容は、I) 光照射法および堅ろう度試験法、II) 染料の光化学、III) 繊維中の染料の光退色機構、IV) 光堅ろう度におよぼす物理的および化学的諸因子、とからなっている。

この総説から 1962 年以前の耐光性に関する殆どすべての情報を知ることができる。本報では、おもに上記 II)~III) の項目に限定して、染色物の退色現象について議論を進めていくことにした。

2. 染料の光化学

一般に、光化学反応は複雑であるが、基本的には a) 光エネルギー吸収による分子の励起、b) 発光、放熱などのエネルギー放出によるもとの基底状態への失活、c) 励起状態における各種の反応の 3 過程に分けて考えることができる。下式のように示される。

染料分子 D は光により励起分子 D^* となり、 D^* は失活

してもとの基底状態の D 分子に戻るが、一部の D^* は励起状態の化学反応により分解して P_1 を生成する。また、この分解生成物 P_1 は基底状態の反応で P_2 に変化する場合もある。かくて、染料分子 D は、光分解生成物 P_1, P_2 などに变化し、結果として変色、退色がおきる。

この光分解過程での重要な因子は、この反応系に入射された光量子の反応効率である量子収率である。染料の光分解反応についての量子収率の測定例はそれほど多くなく、またカチオン染料、バット染料などにかたよっている。Giles ら²⁾は、5 種の分散染料について、アルコールアセトン溶液、ナイロン膜およびポリエステル膜中の光分解反応の量子収率を測定している。その結果を表 1 に示した。

5 例とも、染料分子は溶液中より膜中で量子収率が著しく小さく、光分解し難いことを示している。また、照射光波長の影響、照射時間の影響ともに、ナイロン膜よりポリエステル膜の方が著しいことがうかがえる。

これらの原因として、溶液中のとくにアセトンの水素が励起染料分子または染料分子ラジカルと反応し易いこと、酸素などの反応分子が膜中では拡散し難いこと、"cage effect" のため、 D^* 分子の自由度が制限され、二次的な分解反応に発展し難いためなどと推定している。

D^* 分子が発生してから、 P_1, P_2 分子の生成にいたる分解過程に関連する研究は多数にのぼっている。この分野では、ESR (電子スピン共鳴) 測定装置、フラッシュ分光光度計、レーザー光スペクトル測定装置などの新しい構造解析装置が有力な機器として利用されている。

ESR スペクトルは、非結合電子の挙動を明らかにするから、とくにフリーラジカルの生成を調べるのに有効で、チアジン染料、オキサジン染料の分解過程におけるセミキノン・ラジカルの挙動の研究に利用された。また、シアニン染料、DNA-アクリジン染料の光化学の研究にも利用されている³⁾。

光分解の中間過程にある化学種の励起寿命は極めて短い。したがって、中間物の確認には、それらの寿命より短い時間に検出を完了する必要がある。 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-9}$ 秒単位の光度計を使った分光技術が応用される。

On the photofading of dyed fabrics

YOSHII ISHII

Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu-shi, Gunma Pref., Japan

群馬大学工学部高分子化学科 教授

表1 分散染料の退色反応における量子収率(3色フィルター使用)²⁾

染料C. I. No.	基 質	日光堅ろう度 (B. S. 等級)	光照射時間 (h)	量子収率 ($\times 10^5$)		
				青	黄	緑
11080	A	4	8	12.05		
	N66		8	2.95		
	N66		100	1.05	0.97	
	N66		500	0.55	0.44	
11855	A	6-7	8	13.6		
	N66		8	0.23		
	N66		100	0.21		
61100	A	4-5	8	265.0		
	PET		100		0.96	0.19
	PET		200		0.74	0.13
62015	A	5-6	8	127.0		
	PET		8	6.16		
	PET		100	5.32	1.70	0.54
	PET		500	3.58	1.24	0.29
61500	A	3-4	8	339.0		
	PET		100		12.47	4.16
	PET		500		6.80	2.32

A…アルコールアセトン(1:1)溶液

N66…ナイロン

PET…ポリエステル

バット染料のうち、ある種の場合は、綿繊維中で光増感的に作用し、繊維基質の光分解を促進する場合があります、この現象は“photo-tendering”とよばれている。Bridgeら⁴⁾は、ホトテンダリング活性な染料Yellow 5Gの方が、不活性な染料Yellow GNより、ラジカル生成濃度が大きいと発表している。図1は、この2種の染料のフラッシュ分光法によるスペクトルである。しかし、この結果にはSchorerら⁵⁾の反論もある。なお、ホトテンダリング現象の反応機構については、Baughら⁶⁾の研究がある。

このように、中間過程の反応種の確認は容易ではないが、Geeら⁷⁾はルビーレーザー(波長347 nm)で励起した3種のバット染料の中間反応種のスペクトルを得た。

図1 バット染料エタノール溶液のラジカル生成および減衰⁴⁾

料の励起三重項状態に対応するスペクトルであるとしている。

図2 バット染料の光分解中間体の吸収スペクトル⁷⁾
(脱酸素ベンゼン溶液)

染料および繊維基質の光分解における、三重項染料分子、励起三重項酸素、パーオキサイドアニオンなどの役割りを考察した興味あるレビューがEgertonら⁸⁾によって発表されている。

3. 退色反応

1946年のKienleら⁹⁾の研究から、ベンゼンアゾナフトール型酸性染料の羊毛繊維上の退色反応は、ベンゼン核上の各種置換基のハメットσ定数の値に相関すること

570 nm, 520 nmおよび475 nmにそれぞれのブロードな吸収バンドが存在する。570 nmの吸収バンドは、この染料をポリマー中に封入した時のフラッシュホトリシスで得られていること、系に酸素を導入するか、三重項消光剤アントラセンを導入すると、これらのバンドの減衰が促進され、かつ三重項アントラセンの425 nmのバンドが出現すること、アンスラハイドロキノ、アンスラセミキノ、アニオンラジカル、ジアニオン等のスペクトルとは別個の吸収スペクトルであることなどの理由で、これらはバット染

が判った。すなわち、ハメットの σ 定数の大きい置換基を有する染料ほど、退色速度が大きく光還元反応が推定される。Athertonら¹⁰⁾は、非蛋白質繊維上でこの実験を追試し、全く逆の結果を得た。しかし、非蛋白質系の基質でも、例えばメチルエチルセルロースでも、L-ヒスチジンを添加すると、Kienleの結果と一致した。

これら一見相反する結果から、染料の光退色反応の種類は、蛋白質系基質上では還元反応であり、非蛋白質系基質上では酸化反応であるという結論が認められた。

Gilesら¹¹⁾は、この問題を合成繊維基質上で取り上げ、光還元反応の例として、ゼラチン膜中のアゾ染料のほか、脱気ポリプロピレン膜中のアゾ染料を示し、光酸化反応の例として、空気雰囲気中のPP膜上のアゾ染料およびオーロン膜中のカチオン染料を示している。光還元反応における水素供与体としては、Gilesら¹²⁾は基質からの供与であると考え、van Beekら¹³⁾は、光励起された簡単な脂肪族および芳香族化合物が水素供与体となるとしている。著者の研究室でも、アミノアントラキノン系分散染料が、空気雰囲気中でも基質または溶媒からの水素引き抜きによって光還元分解をおこす例を確認している¹⁴⁾。図3にそれを示した。

図3 1,4-ビスオクチルアミノアントラキノンの光分解¹⁴⁾

染料のエタノール溶液の可視部吸収スペクトルには、波長600~650mμに二つのピークをもつ吸収バンド(図中A)が存在する。キセノン弧光により光照射すると、この吸収バンドは消失、すなわち退色しはじめる。約10~12 hrの光照射で短波長側に新しい吸収バンドが出現する。この新吸収バンドは(図中B)、染料溶液をハイドロサルファイトで還元した場合に出現する吸収バンドと一致する。また、薄層クロマトグラフ法などの同定実験から染料還元体、アンスラハイドロキノンまたはアン

スラノールと推定された。

Egertonら¹⁵⁾は、バット染料で染めたナイロンおよびセロハン膜を窒素雰囲気中で光照射した。紫外短波長側の照射では光還元によりリューコ染料を得たが、近紫外および可視光による照射では還元体は得られなかった。

光酸化分解においては、励起一重項酸素および O_2^- の役割りが重視されている。染色物の光退色は、多くの場合光酸化分解である。ここにあげた例は、むしろ特例的なものと考えてよいだろう。

4. 分解生成物

光分解過程の中間物を確認することは、反応機構を解明する上で重要なことである。しかし、染料が光分解し、最終的にどのような化合物に変化したかを知ること、すなわち P_1 , P_2 が何であるかを確認することも、光堅ろう度を考察する上でより直接的で有効な手段である。

上述の図3で示した実験を、*n*-ヘキサン中で行うと、光還元体に対応するB吸収バンドは出現しない。図4に示したように、わずかに短波長側にシフトした位置に新バンドが移行し、さらに光照射すると可視領域の吸収帯は消失し、染料溶液は淡黄色となる。

図4 1,4-ビスオクチルアミノアントラキノンの光分解¹⁴⁾

この図中Cバンドは、IRスペクトル、純品との混融試験などの結果から、アントラキノン核1,4位にあるオクチル基が2コとも離脱した1,4-ビスアミノアントラキノンに対応することを確認した。染料は光分解に際し、エタノール溶液では溶媒からの水素供与により光還元をおこし、*n*-ヘキサン溶液では溶媒からの水素供与がないため、脱アルキル化反応をおこしたものである。Evans¹⁶⁾は、ローダミンB塩酸塩水溶液の光照射を行って、いくつかの化合物を得た。そのうち二つの化合物を単離し、

クロロローダミンBおよびジクロロローダミンBであることを確認した。なお、染料と過酸化水素との反応、および光増感したアセトン溶液中からも同一化合物を得ている。

やや古い報告であるが、Couper¹⁷⁾は、1,4-ビスメチルアミノアントラキノンでアセテート布を染色し、照射したのち、生成物をベンゼン抽出し、炭酸マグネシウムカラムによるクロマト分離を行った。この分散染料から生成した光分解物はなんと21コのバンドとなって分離された。単離した主な化合物を、吸収スペクトル法、クロマトグラフ法により同定し、それぞれの構造式を決定した。これらの生成物から分解過程を推定すると、1) 1コまたは2コの脱メチル化、2) NH_2 基のOH基への置換、3) メチルアミノ基の離脱、4) 1位および4位のイミノ化、などが主である。Gilesら¹⁸⁾は、同じ分散染料で、アセテート・ナイロンおよびポリエステル中の光分解を実験し、N-脱アルキル化反応はポリエステルで異状に急速におこるとし、1,4-ジイミノ化合物を得たとして、Couperの実験に同意した。しかし、この1,4-ジイミノ化合物については、Wegerleら¹⁹⁾が異論をとる。1,4-ビスフォルムアミドまたは1-フォルムアミド化合物の間違いであろうとしている。Gilesらは、IRスペクトル、NMRスペクトルの結果から、1,4-ジイミノ化合物に間違いないとしているが、染料精製過程に若干の不安があるので再実験を行うと発表している。

染料の光分解生成は単純な化合物が少数コ単離されるということはまれで、極めて多数の複雑な構造の化合物の混合が通常である。

5. 基質の影響

同じ染料でも、その染料分子をとりまく繊維基質が変わると、堅ろう度は変る。木綿に染色して、日光堅ろう度が6級、7級という最高級の等級を示すバット染料が、ナイロン上では1級、2級という堅ろう度を示す事実がよく知られている。基質に含まれる各種の添加物もなんらかの形で光退色に関連する。繊維艶消剤、染料固着剤、樹脂加工剤、柔軟仕上剤、防水加工剤などはとくに留意しなければならない。これらの添加剤と堅ろう度の関係については、Gilesら¹⁾の総説に詳細にのべられている。

基質のもつ構造的差異のほか、その吸湿性も大いに堅ろう度と関係する。この関係についても、上記総説でくわしくのべられている。

化学反応が起り難いか、また容易に起るかということ推定する一つの尺度として、その反応の活性化エネルギーの値がある。この値の大小が、その反応の難易度の尺度となる。Shahら²⁰⁾は、ゼラチン膜中の酸性染料、

セロハン中の反応染料およびナイロン膜中の分散染料という三つの群について光分解反応の活性化エネルギーを測定した。ゼラチン膜では、3.1~5.6 kcal/mol、セロハン膜では7.4~10.3 kcal/mol、ナイロン膜では11.7~15.5 kcal/molであった。Gilesら²¹⁾の測定値の1例を表2に示した。

表2 染料光退色の活性化エネルギーと基質の関係²¹⁾ (分散染料および酸性染料)

基質フィルム	吸湿率, %**	活性化エネルギー kcal/mol
ポリエステル	0.30	2.1~5.4
ナイロン	1.9	12.4~18.2
トリアセテート	4.5	8.9~9.4
アセテート	5.5	6.3~8.6
羊毛*	16.0	1.9~3.0

* 酸性染料 ** 20℃

反応の活性化エネルギーは小さいほど反応が容易に進行するといえるが、表2から明らかなように、吸湿率の大きい基質ほど活性化エネルギーは小さく堅ろう度もそれに対応して低い。しかし、ポリエステルはこの系列からはみ出している。これらの分散染料のうちC. I. No. 61505についてみると、PET中の活性化エネルギーは、含湿率2.1%, 5%, 100%に対応して、4.4, 5.2, 5.7 kcal/molと変化しており湿度の影響がみられる。

基質の含有水分による変化は、ナイロンで大きく、ポリエステルで小さいことから、染料-基質間の相互作用も、ポリエステルが最も小さいと推定される。アセテート・ナイロンでかなり大きい値が測定されていることから、これら基質中では、染料-基質間水素結合および染料-染料間の結合(集合)が考えられる。

また、Caldwell²²⁾は、ポリメチン系カチオン染料は、ポリアクリロニトリル繊維に適用すると耐光性の優秀な鮮明色を与えるが、羊毛、絹に染色すると耐光性が極めて悪い原因の究明を行っている。すなわち、エチレン鎖数(n) 1, 2および3の染料をそれぞれ10~17コ合成し、n数と日光堅ろう度等級の相関を求めた。

表3に示したように、かなりよい相関がみられ、また、同一n数の試料間での等級差は極めてわずかであり、0.5~1.0級しかないという。

また、同一染料、同一基質であっても特別な雰囲気中

表3 カチオン染料のエチレン鎖数(n)と耐光性²²⁾

鎖数 (n)	日光堅ろう度 (級)	
	羊毛	アクリル
1	3-4 (±0.5)	6-7
2	3-4 (±1)	5
3	1-2 (±0.5)	3

では、その光分解機構が相違する場合がある。著者の研究室での測定では、1,4-ジアミノアントラキノンのエタノール溶液を、空气中および窒素雰囲気中で同時に光照射し、全く異なる吸収スペクトルを得ている²⁸⁾。右が窒素中、左が空气中の光分解で、0~14の数字は照射光のエネルギー換算値(ワット/cm²)であり、3桁数字は極大吸収波長である。

図5 1,4-ジアミノアントラキノンの光分解
(エタノール溶液)²⁸⁾

6. 光異性化

光化学反応のうち、光異性化反応は染色物、とくにけい光増白染料によって染められた繊維の場合に多く見られる現象である。

岡林ら²⁴⁾は、ベンゾオキサゾール系の2種の分散型けい光増白染料のエタノールおよびベンゼン溶液の初期光退色を研究した。硝子製露光管でキセノン弧光を照射すると、等吸収点を約300 nmに示しながら長波長側の吸光度が減少し、短波長側の吸光度が増大した。露光試料から、高い R_f 値をもつ無蛍光物質を確認し、これをシス体と推定した。このシス体は、石英管中で露光すると、同一の等吸収点をもつトランス体に復元した。

これらの染料について、飛田ら²⁵⁾は、励起染料分子(トランス体)が1次および2次反応機構で異性化する場合と、逆反応すなわち励起シス型染料は1次反応でトランス型染料に復元する場合とに分けて速度式を求めた。

山下ら²⁶⁾も、ジアミノスチルベン型水溶性けい光増白染料のセロハン上での光退色を検討し、初期退色反応がトランス型→シス型への光異性化であるとしている。一般に、けい光増白染料の光退色現象は有色染料の場合と比較して分解速度に異状が認められる場合が多い。矢部ら²⁷⁾は、この染料の光退色特性曲線の異状性について考察している。

モノアゾ型染料では、アゾーヒドラゾン型異性体が存在

するが、Mallet²⁸⁾らは、2-ヒドロキシアゾ型分散染料7種を合成し、光退色を研究した。ここでは、光分解中間過程にアゾ型・ヒドラゾン型互変異性化反応が関係すると推定し、退色速度とヒドラゾン・アゾ型比との相関を求めた。

図6 フェニルアゾナフトール型染料の分解速度
とヒドラゾン・アゾ比²⁸⁾

図6からわかるように、染料の光分解の相対速度は、ヒドラゾン・アゾ型比と極めてよい正の相関を示している。

7. 共存物質および基質の改変

上述のように、繊維中の各種添加物の染料光退色におよぼす影響は無視できないが、Gilesら¹⁾の総説では悪い影響を与えるものが数多く紹介されている。染料光退色を抑制するような共存物質の例はあまり見当たらないが、Evansは、カチオン染料および酸性染料をDMSO溶媒から羊毛に染色して日光堅ろう度の向上する例を報告している。けい光性のローダミンB, 6Gは堅ろう度が向上し、アストラゾン・ピンクFG、マキシロン・フラビン10 GFF(けい光性)は変わらず、無けい光性の他のトリアリルメタンおよびポリメチン染料は僅かに劣化する。DMSOが染料分子を羊毛基質中のより安定な座席に染着させるためと考えている。また、別の報告では²⁹⁾、羊毛をスルホン化、カルボキシル化してローダミン染料の耐光性の変化を検討した。上記二つの改変羊毛では堅ろう度の向上はなかったが、硫酸化羊毛では顕著な堅ろう度の改善が認められた。Barnesら³⁰⁾は、羊毛中に各種アミノ酸を共存させて、Acid Red 88の堅ろう度を

測定したが、グリシンのみが僅か速度定数、量子収率ともに低下するほかは、かえて退色が促進された。

鈴木ら³¹⁾は、ポリマーに紫外線吸収基を含むモノマーを共重合させ、染色後その退色速度を検討している。

これは基質の改変ではないが、各種ポリマーフィルムのガス透過性と染料の退色を検討した興味ある研究が、Giles ら³²⁾によってなされている。分散染料で、アセテート、ポリエステルを、また、直接染料でセロハンを染色し、その染色フィルムを真中にして、未染色フィルム2枚でサンドウィッチとし、まわりをアルダイト接着剤で固着して外気に触れない試料を作成した。これらの試料に光照射し、退色速度を比較した。外周の未染色フィルムの種類によって、光退色速度が変わるが、その順序は下ようになった。

(光退色速度小) ← テフロン < アクリル < ポリエステル < トリアセテート・ナイロン (光退色速度大)

また、これらのフィルムのガス透過性の順序は次のようになる。

(透過性小) ← テフロン < アクリル < ポリエステル < ナイロン < アセテート (透過性大)

この2系列の順序は全く類似しており、染料の光分解反応に、 O_2 、 H_2O などの気体分子が関与していることを推定させる。

8. ま と め

染料の耐光性の研究について、その意義のとらえ方には二つの立場がある。その1は、高分子材料中に存在する染料分子という有機化合物の光分解現象を解明する純光化学的立場であり、その2は、衣料という商品の品質向上のための基本反応として染、顔料の光退色機構を明確にしようとする立場である。本報告では、どちらかと言えば後者の立場から、最近の研究進展の概要を横観し、染料分子の光分解機構、繊維材料中の染料の退色機構を考察してみた。

引用文献のなかには、光化学研究成果の強調により、衣料の耐久性との関連という極めて実用的な分野とのつながりが薄いものもある。しかし、上記二つの立場は最終的には1点に集中する性格のものであるからあえて取上げて解説した。

文 献

- 1) C. H. Giles & R. B. McKay, *Tex. Res. J.*, **33**, 527 (1963)
- 2) C. H. Giles, B. J. Hojiwala & C. D. Shah, *J. Soc. Dyers & Col.*, **88**, 403 (1972)
- 3) Kubota & Miura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2989 (1967)

- 4) Bridge & McLean, *J. Soc. Dyers & Col.*, **75**, 147 (1959)
- 5) Schorer & Dörr, *Z. Elektrochem. Bunsenges. Physik. Chem.*, **68**, 478 (1964)
- 6) P. J. Baugh, G. O. Philips & N. W. Worthington, *J. Soc. Dyers & Col.*, **86**, 19 (1970)
- 7) G. A. Gee, G. O. Philips & J. T. Richards, *ibid.*, **89**, 285 (1973)
- 8) G. S. Egerton & A. G. Morgan, *ibid.*, **87**, 268 (1971)
- 9) R. H. Kienle, E. I. Stearns & Van der Meulen, *J. Phys. Chem.*, **50**, 363 (1946)
- 10) E. Atherton & I. Seltzer, *J. Soc. Dyers & Col.*, **65**, 629 (1949)
- 11) C. H. Giles, C. D. Shah, W. E. Warrs & R. S. Sinclair, *ibid.*, **88**, 433 (1972)
- 12) C. H. Giles & J. de Bernat, *Tex. Res. J.*, **46**, 673 (1976)
- 13) H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes & K. Schaafsma, *J. Soc. Dyers & Col.*, **87**, 342 (1971)
- 14) 田中祥恵, 大木恭正, 石井美治, 繊維誌, **24**, 132, 343 (1968)
- 15) G. S. Egerton & N. E. N. Assaad, *J. Soc. Dyers & Col.*, **86**, 203 (1970)
- 16) N. A. Evans, *ibid.*, **86**, 174 (1970)
- 17) M. Couper, *Tex. Res. J.*, **21**, 720 (1951)
- 18) C. H. Giles & R. S. Sinclair, *J. Soc. Dyers & Col.*, **88**, 109 (1972)
- 19) D. Wegerle, *ibid.*, **89**, 54 (1973)
- 20) C. D. Shah & R. Srinivasan, *Tex. Res. J.*, **46**, 380 (1976)
- 21) Giles, Hojiwala, Shah & Sinclair, *J. Soc. Dyers & Col.*, **90**, 45 (1974)
- 22) J. B. Caldwell, N. A. Evans, D. J. Gale, I. W. Stapleton & J. F. K. Wilshire, *ibid.*, **89**, 94 (1973)
- 23) 石井美治, 阿久津 弘, 未発表
- 24) 岡林倫子, 高橋裕子, 林 雅子, 飛田満彦, 矢部章彦, 工化誌, **72**, 262 (1969)
- 25) 飛田満彦, 岡林倫子, 矢部章彦, 工化誌, **72**, 265 (1969)
- 26) 山下芳男, 吉田勝平, 有合化協誌, **36**, 322 (1978)
- 27) 矢部章彦, Giles, 林 雅子, 工化誌, **72**, 258 (1969)
- 28) Mallet et al., *J. S.D.C.*, **90**, 4 (1974)
- 29) N. A. Evans & P. J. Waters, *Proc. 5th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Vol III, 567 (1976)
- 30) J. Barnes, A. Fritz & C. H. Nicholls, *Proc. 5th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Vol III, 557 (1976)
- 31) 鈴木洋正, 田中祥恵, 石井美治, 繊維誌, **35**, T-296 (1979)
- 32) C. H. Giles, C. D. Shah, D. P. Johari & R. S. Sinclair, *J. Soc. Dyers & Col.*, **88**, 59 (1972)

(昭和54年10月14日受理)