一般報文

(昭和60年12月27日受理)

トリアセート中の分散染料光退色 に及ぼす基質内濃度分布の影響

東北女子大学家政学部 本間 善夫
山形大学工学部 丁子敬子・唐沢 幹雄

EFFECT OF DYE CONCENTRATION DISTRIBUTION ON PHOTOFADING OF DISPERSE DYE IN CELLULOSE TRIACETATE*

By Yoshio Honma^{*1}, Noriko Choji^{*2} and Mikio Karasawa^{*2}

^{*1} (Faculty of Home Economics, Tohoku Women's College,
Toyohara, Hirosaki-shi, Aomori-ken, 036 Japan)

^{*2} (Faculty of Engineering, Yamagata University,
Jonan-4, Yonezawa-shi, Yamagata-ken, 992 Japan)

Cellulose triacetate films were dyed with C.I. Disperse Red 17 at 80°C and their photofading behavior was investigated. The dyed samples with various dye concentration distributions along their thicknesses were exposed to a high pressure mercury lamp. It was supposed that photofading rate is mainly influenced by the dye concentration distribution.

To explain this correlation, the laminated-film exposure method was adopted. When the dye distribution is uniform, the time required to a certain fading percentage increases exponentially with film thickness. By extrapolation of the relation to zero thickness, the fading is assumed to occur in zero-order reaction at the surface of the sample. Then, the empirical formula for fading rate was derived. The formula suggests that the concentration-fading rate relation could be straight or curved depending on the parameters included.

(Received December 27, 1985)

1. 結 言

染料の繊維中の光退色現象については、光化学反応、基質や雰囲気の影響、染着状態、共存物質の影響等、様々な観点から検討が加えられており、いくつかの総説^{1~4)}もまとめられている。それらの研究の中で光退色の速度論に関しては、溶液中に比して複雑な繊維高分子中での反応を反映して種々の工夫がなされている。

* この報文を「高分子中の染料光退色に及ぼす染料濃度分布の影響(第1報), Effect of Concentration Distribution on Photofading of Dyes in Polymers (Part 1)」とする。

^{*1} 現在の所属; 県立新潟女子短期大学, 〒950 新潟市海老ヶ瀬 471

Present Address; Niigata Women's Junior College, Ebigase, Niigata-shi, 950 Japan

Giles らは多くの染料・繊維系の光退色曲線を、主に染料の物理的染着状態を根拠にいくつかの型に分類している⁴⁾ほか、過去の研究者が示した近似のおよび理論的速度式を紹介している¹⁾。また Shah らは種々の系の光退色^{5,6)}を1次反応として扱い、照射温度を変えて反応速度定数を求めることにより退色の活性化エネルギーを算出している。

他の単純な n 次反応での処理が可能な例としては、生野ら⁷⁾の零次反応、鈴木ら⁸⁾の1次反応、筆者⁹⁾の C.I. Fluorescent Brightening Agent 135 + トリアセート系の退色後期における見かけ上の2次反応などが見られるが、一般には解析は容易ではない。

理論的に速度式を導き実験との良好な相関を見出している例としては、平島ら¹⁰⁾の濃度パラメータ F 値と照射時間 t の関係、飛田、矢部ら¹¹⁾の光退色の初速度より求

めた速度パラメータ α による考察などがあげられるが、染料、基質、光源、雰囲気等により著しく変化する退色現象を統一的に解釈する速度式は得られていない。

実験で得られた退色曲線を記述する近似式も数多く誘導されており、その中で、染料初期濃度と所定の割合(たとえば10%)退色するのに要する時間との関係を両対数で表示するGiles¹²⁾の光退色特性曲線(CF曲線)は、適用に注意を要する系があるものの、その簡便さと蓄積データの豊富さもあって現在でも利用価値は高い。

一方、繊維中での染料分子の分散、集合状態は光退色における重要な因子であり、CF曲線もその把握を目的としたものであるほか、最近では飛田、矢部の非常に詳細な実験¹³⁾と速度論モデル¹⁴⁾による研究がある。その中で、染料の基質内濃度分布(濃度勾配)が退色速度に及ぼす影響については計算上無視できるとして、分散状態に比重をおいた考察を行なっている。またGilesらは“layer effect”によって、濃度分布の影響を間接的に考慮しながらCF曲線での処理で十分であるとしている¹⁵⁾。

しかしながら筆者らはいくつかの染料+高分子膜系で、濃度分布への影響を見出した¹⁶⁾。ここでは分散染料+トリアセート系について、種々の濃度分布を持つ膜試料の退色速度を比較した。次いで、濃度分布と退色速度の関係を定式化していく第一歩として、特に濃度分布が一樣な平衡染着試料を数層重ねて照射する方法によって得られた結果を中心に検討を加えた。

2. 実験

2.1 試料

セルローストリアセート(CTA)膜は小西写真工業製の可塑剤等を含まない厚さ25 μ mのものをそのまま用いた。

染料は広い濃度範囲で行なえるように比較的水溶解度が大きく¹⁶⁾、疎水性繊維中での拡散実験等にもよく用いられる¹⁷⁾C.I. Disperse Red 17(R17)を水-エタノール混合溶媒から再結晶精製して使用した。構造を以下に示す。

2.2 CTA膜の染色

80℃に調整した3 lの純水中に、濃度 $1.36 \times 10^{-6} \sim 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ に相当する染料を投入して24時間溶解したものを染浴として、約300 mgのCTA膜を浸漬(浴比1:10000)して80℃で8日間染色して種々の濃度の平衡染着試料を得た。また、染料濃度分布の影響

を見るため、一部、平衡に達する前に取出した試料(これを未平衡試料とよぶ)、およびフィルム巻層法¹⁸⁾で染色した試料も得た。染色後、エタノールついで純水で洗浄してから乾燥した。

染色量は試料をジクロロメタン-エタノール(3:2)混合溶媒¹⁹⁾に溶解し、日立200-10型分光光度計を用いて比色定量により求めた。

2.3 染色試料の光照射

光照射は300 W高圧水銀灯を光源としたメリーゴーラウンド方式の退色試験機(八神理科器YS-108)を用い、空気存在下で行なった。このとき、照射面の反対側に遮光板を取付けることにより、照射が常に染色膜の一方からのみなされるようにした。したがって染色方法の違いにより図1のような照射方法が可能になる。染色試料の照射による可視・紫外線スペクトル変化は、未染色膜を試料と同時に照射したものを対照として測定し、退色速度は退色前の極大吸収波長490 nmにおける吸光度変化量を退色量とみなして求めた。

図1でA法は平衡染着試料、B法は未平衡試料の照射状態を示している。フィルム巻層法で染色した試料のうちの1層については高濃度側から(C法)と、低濃度側から(C'法)の2通りの照射ができる。D法は濃度分布が均一な試料の退色速度を、初期濃度と試料厚を因子としてより厳密に解析するために採用した方法で、同一平衡染着試料を n 層重ねて照射し、所定時間ごとに各層(照射側から数えた層数を j とする)の吸光度を測定して、照射側第1層から j 層までの吸光度の和から、膜厚25, 50, 75 μ m, …の試料の退色速度を求めることができる。この方法を以後積層照射法とよぶ。

また光照射による基質の変化を見るため、未染色CTA膜について可視・紫外線スペクトル変化を測定した。

Fig. 1 Film holder and various exposure methods.

3. 結果および考察

3.1 光照射による基質の変化

本研究では可視光から紫外線まで含む高圧水銀灯の光を直接照射しているため、基質自体への影響も大きく、特にCTAでは照射5時間程度で脆化により膜の形態保持が困難となる。図2に未染色CTA膜を4層重ねて照射したときの250, 360, 400 nmにおける各層の吸光度の経時変化を示した。いずれも未染色・未照射CTA膜を対照として測定したものである。

2時間までの照射で第1層に脆化がみられたこと、および図2の360, 450 nmにおける吸光度増大は第1層でしか見られないことから基質の分解はある臨界の厚さまで進行すると、それ以上内部では分解が抑制されるような“自己フィルター化現象”が存在すると考えられる。

図2の照射にともなう吸光度増大の傾向は波長により異なるが、赤外線吸収スペクトルの変化からはある特定の反応を示すようなパターンを見出せなかった。

3.2 染色膜の照射によるスペクトル変化

図3に平衡染色試料の光照射(A法)によるスペクトル変化の例を示す。対照には同時照射した未染色CTA膜を用いた。照射10分程度までは等吸収点が見られ、その後全波長領域での吸光度低下が起こる。極大吸収波長 $\lambda_{\max}$ は照射とともに短波長側へわずかに移行するが、褪色速度は照射前の $\lambda_{\max}$ における吸光度変化量から求めることとした。

Fig. 2 Change in absorbance of laminated CTA films with irradiation time.

なお、同一染色試料を n 層重ねて照射(D法)した場合、2層目以降では図4の等吸収点とほぼ同じ位置に等吸収点が存在した。

3.3 濃度分布が異なる場合の褪色速度

図4に初期吸光度 A_0 が等しく濃度分布が種々に異なる試料の褪色曲線を示した。これは図1のA, B, C, C'各法の比較に相当する。Aは時間 t 照射後の吸光度である。図中の C_s はフィルム表面濃度(照射側)である。

図4より、照射面から離れた位置にある染料の量が多くなるほど褪色が遅くなることがわかる。飛田^{13,14)}は高分子膜中の染料光褪色現象を、主に分散状態の反映として解析を行なっているが、多くの仮定(褪色反応が1分子的多分子的か、染色条件が集合状態や染色座席に

Fig. 3 Change in absorption spectra of R17 on CTA with irradiation time. Initial dye concentration, $C_0 = 2.05$ mg/g CTA.

Fig. 4 Fading-rate curves for R17-CTA system with different concentration distributions.

Fig. 5 CF curves for R17-CTA system dyed on various dyeing conditions.

Surface conc., C_s (mg/g)	Dyeing time
●; (variable)	8 days (equilibrated)
□; 0.560	(variable: unequibrated)
◐; 1.46	"
■; 2.42	"

どのような影響を及ぼすか、などに対して)を必要としている。ここでは試料によって染料のミクロな分散状態の異なることも考えられるが、以下では濃度分布の影響に焦点を絞って考察を進める。

図5は、平衡染色試料(●)と三水準の染浴濃度で得た未平衡試料(□, ◐, ■)それぞれの20%退色に要する時間 $t_{0.2}$ と、試料の初期吸光度 A_0 との関係を両対数でプロットしたCF曲線であり、すなわち図1のA法、B法による結果である。平衡試料では上に凹の増加曲線(図5の実線)となり、未平衡試料では各水準ともほぼ勾配0の直線(破線)で、その位置は染浴濃度、換言すれば表面濃度 C_s が高くなるほど上になる。また未平衡試料の各直線は平衡に近づくにつれて勾配がやや上向きになり、平衡試料の曲線と合致するようになる。

図4、図5の結果より、退色速度を決定する因子つまり律速的因子は、照射面から最も遠い位置にある染料の量であり、その量が多いほど退色に時間を要することがわかる。

以上より光退色に及ぼす濃度分布の影響を詳細に調べるために、まず、均一な濃度分布をもつ平衡染色試料の退色速度を、初期染色濃度と膜厚を因子として解析する積層照射法による実験結果を以下に述べる。

3.4 積層照射法

積層数を4として積層照射法(2.3節参照)で得た退色曲線を図6に示す。これは照射前の初期染色濃度 C_0 (平衡染色試料なので $C_0 = C_s$)が一定で膜厚 l が異なる場合の曲線である。各曲線間では l に比例して初期吸光度 A_0 が増大していることになる。積層数を4にしたのは、5層以上にしても以下の解析の近似度がそれほど変わら

Fig. 6 Reduced fading-rate curves for laminated samples (R17-laminated CTA system). $C_0 = 1.67$ mg/g CTA.

Fig. 7 Log t_f vs. l plots for R17-laminated CTA system. $C_0 = 1.67$ mg/g CTA.

ないためである。

図6より膜厚が変化した場合の所定の分率 f (たとえば0.10, 0.15, 0.20, ...)だけ退色するのに要する時間 t_f を読み取って対数を取り、膜厚 l に対してプロットするとほぼ直線関係が得られる。これを図7に示す。各直線を $l=0$ まで外挿すると、試料厚が0のときの f だけ退色するのに要する時間 $t_f(0)$ が得られ、各 $t_f(0)$ より $l=0$ における仮想的な退色速度曲線を描くことができる。種々の濃度試料について、 $t_f(0)$ を横軸に、濃度

Fig. 8 Surface fading-rate curves for R17-laminated CTA system with various C_0 's.

$C = C_0(1-f)$ をたて軸にプロットしたのが図8である。いずれも実験範囲内で直線的に減少する傾向が得られ、膜厚0においては見かけ上零次反応で退色すると想定できる。

図8では濃度の変化として表示したため C_0 が高いほど速度が大きい傾向が見られるが、 C/C_0 をたて軸にすれば C_0 が大きいほど勾配が小さくなる。

したがって、 $l=0$ における退色速度を表示する実験式は零次反応の速度定数を k とすると、

$$1 - \frac{C}{C_0} \equiv f = k t_f(0) \quad (1)$$

と記述できる。次に、この k と初期濃度 C_0 の両対数プロットより直線関係が得られたので次式が成立する。

$$\log k = -\alpha \log C_0 - \beta \quad (2)$$

ここで α , β は正の定数で、 k と C_0 の単位をそれぞれ min^{-1} , $\text{mg}/(\text{g CTA})$ にとると、 $\alpha=0.1616$, $\beta=0.686$ となった。(1), (2)式より k を消去すると次式が得られる。

$$\log t_f(0) = \log f + \alpha \log C_0 + \beta \quad (3)$$

次に図7からわかるのは、ある分率 f だけ退色するに要する時間は膜厚 l に対して指数関数的に増大し、その傾向は f が大きいほど著しいことである。そこで図7で得られる勾配を m とし、 C_0 と f の積 $C_0 f$ に対してプロットしたのが図9である。各 C_0 の試料についておよそ直線関係が得られ、その傾きは C_0 によらずほぼ一定

Fig. 9 m vs. $C_0 f$ plots for R17-laminated CTA system.

で、たて軸の切片のみが C_0 の増大とともに低下している。

以上の結果より、厚さ l の試料が f だけ退色するのに必要な時間 $t_f(l)$ は、

$$\log t_f(l) = \log t_f(0) + m l \quad (4)$$

となる。ここで図9の各直線の切片を p , 勾配を r とすると、

$$m = r C_0 f + p \quad (5)$$

という関係が得られる。さらに p 対 C_0 プロットにおいて直線関係 $p = -\delta C_0 + \varepsilon$ が成立したので、(4), (5)式を整理して、

$$\log t_f(l) = \log t_f(0) + (r C_0 f - \delta C_0 + \varepsilon) l \quad (6)$$

なる実験式が得られる。 r , δ , ε は正の定数で、 l の単位を μm にとると、 $r=2.09 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$, $\delta=1.84 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$, $\varepsilon=9.68 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ となった。(3)式を(6)式に代入すれば $t_f(0)$ を消去できる。

$$\log t_f(l) = \alpha \log C_0 + l(r f - \delta) C_0 + l \varepsilon + \beta + \log f \quad (7)$$

(7)式を用いることにより、任意の C_0 , l の平衡染色試料の退色曲線を近似的に描けるばかりでなく、任意の膜厚試料のCF曲線の計算曲線を描くことができる。そのようにして求めた退色曲線の例とCF曲線をそれぞれ図10と図11に実験点とともに示した。実験式の定数が計5個と多く、近似度もそれほど高くないが、計算により退色曲線とCF曲線が描け、両曲線の形状の特徴をある程度表現できる。

図11よりR17+CTA系のCF曲線は濃度増大とともに勾配が大きくなる曲線で示され、試料の厚さにも大きく左右されることがわかる。

なおCF曲線が上に凹の増加曲線になる報告例として、Gilesらの各種メロシアン染料+コロジオン系³⁰⁾

Fig. 10 Experimental data and calculated fading-rate curves by Eq. (7) for R17-laminated CTA system. $C_0 = 3.92$ mg/g CTA.

Fig. 11 Experimental data and calculated CF curves for R17-laminated CTA system.

などがあり、そこでは直線からはずれる理由を次のように述べている。系の退色速度が大きい場合について、疎水性基質中では退色に寄与する水分の拡散が遅いため、染料濃度の増大とともに水分の補給が不足傾向となって退色が抑制されるというものである。

ここで導いた実験式によれば、CF曲線は $l=0$ では

(3)式により勾配 α の直線となり、他方 $l>0$ では(7)式により、 $\log C_0$ 項と C_0 項のどちらが大きく寄与するかによって、直線にも曲線にもなる得る。本実験の結果では C_0 項の寄与が大きいため、CF曲線は上に凹型となった。また、 l をパラメータとして見るならば、 l が大きいほど C_0 項の寄与が大となり、直線からはずれが顕著になることを示唆している。

(3)式および(7)式が一般化できるか否か、またこれらの式中の各定数の物理的意味などについて、他の系も含めさらに検討が必要であろう。

4. 結 論

CTA中のC.I. Disperse Red 17の光退色速度を主に染料濃度分布の影響から吟味した結果、次のことが明らかになった。

(1) 膜厚が一定ならば染着量が等しくとも、濃度分布が退色速度に大きな影響を及ぼし、照射面から離れた位置にある染料の量が律動的な因子であると推察される。

(2) 平衡染着試料の積層照射法による解析より、膜厚0においては退色が零次反応と推定され、また膜厚の増加とともに、所定割合退色に要する時間は指数関数にしたがって増大する。

(3) 積層照射法から得た近似的な実験式で退色曲線およびCF曲線双方の特徴を表現できる。

付 記：CTAを提供された小西六写真工業株式会社に謝意を表す。本研究の一部は、昭和59年度繊維学会年次大会(東京)において発表した。

文 献

- 1) C. H. Giles, R. B. McKay, *Tex. Res. J.*, **33**, 527 (1963)
- 2) 平島恒亮, 真鍋 修, 染色工業, **19**, 296(1971)
- 3) 石井美治, 繊維誌, **36**, P-58(1980)
- 4) たとえば, C. H. Giles, D. P. Johari, C. D. Shah, *Tex. Res. J.*, **38**, 1048 (1968)
- 5) C. D. Shah, R. Srinivasan, *Tex. Res. J.*, **46**, 380 (1976)
- 6) C. H. Giles, B. J. Hojiwala, C. D. Shah, *J. Soc. Dyers & Col.*, **90**, 45 (1974)
- 7) 生野晴美, 駒城素子, 加藤美千子, 中島利誠, 第27回染色化学討論会要旨集, p.82(1985)
- 8) 鈴木洋正, 田中祥恵, 石井美治, 第21回染色化学討論会要旨集, p.103(1979)
- 9) 本間善夫, 日本家政学会東北・北海道支部第27回総会研究発表要旨集, p.24(1982)
- 10) 平島恒亮, 亀尾 貴, 大西利雄, 真鍋 修, 松山八郎, 工化, **70**, 1541(1967)
- 11) たとえば, 佐久間裕子, 飛田満彦, 矢部章彦, 工化, **73**, 756(1970)

- 12) C. H. Giles, *J. Soc. Dyers & Col.*, **73**, 127 (1957)
 - 13) 菅沼恵子, 矢部章彦, 飛田満彦, 織学誌, **35**, T-388 (1979)
 - 14) 飛田満彦, 矢部章彦, 織学誌, **36**, T-132 (1980)
 - 15) 他の系については続報で詳述するが例としては, 本間善夫, 唐沢幹雄, 繊維学会, 昭和 60 年度年次大会研究発表会講演要旨集, p. 24 (1985)
 - 16) 黒木宣彦著, 「染色理論化学」, 槇書店, p. 370 (1969)
 - 17) たとえば, 橋本 勇, 織学誌, **34**, T-225 (1978)
 - 18) 関戸 実, 松井健一, 織学誌, **20**, 778 (1964)
 - 19) 渋谷崇男, 織学誌, **25**, 107 (1969)
 - 20) C. H. Giles, G. Baxter, W. A. Black, N. Macaulay, S. M. K. Rahman, *Tex. Res. J.*, **30**, 934 (1960)
-