(平成5年5月27日受理)

布の紫外線透過機構に関する研究

富山女子短期大学生活科学科 桑原 宣彰・尾畑 納子

Mechanism of Transmission of Ultraviolet Rays through Fabrics

Nobuaki Kuwabara and Noriko Obata

Department of Science of Living, Toyama Women's College 444 Mizukuchi, Gankaiji, Toyama, 930-01 Japan

Abstract: To examine the transmission of ultraviolet (UV) ray through various fabrics and to clarify its mechanism, the UV transmission and reflection spectra were measured for various kinds of fabrics and the results were compared with those for the films composed of the same polymers. The UV transmittance for films followed the Lambert-Beer law while that for fabrics followed the Kubelka theory, suggesting that the UV transmission through fabrics was influenced not only by absorption but also by scattering. Using the Kubelka theory, the absorption and scattering coefficients of fabrics could be determined separately. It was found that the UV transmission of fabrics largely depended on the absorption of component fibers, although the contribution of scattering were not negligible. A modified Kubelka theory was proposed which was useful in facile determination of the scattering and absorption coefficients.

(Received May 27, 1993)

1. 緒 言

日光による日焼けが、皮膚の光老化、さらには皮膚癌の発生に深い関わりがあるという指摘がなされ、折からの地球環境問題が相俟って、身体につける化粧品や繊維製品の紫外線カット性能[1]が注目されている。

布の紫外線カット性能の評価は、最終的にはアメリカで化粧品に対して行われている SPF 法 (Sun Protection Factor) 等[2]のように、身体で測定するより直接的な方法が必要であろうが、一方、より簡便でより定量的な評価法も必要と思われる。その一つとして分光光度計による方法[3]が考えられる。しかしながら布は、フィルムのようなものと違って繊維の部分と空気の部分とからなる繊維の集合体であり、その紫外線透過は繊維自身による透過・吸収の他に、拡散反射も加わって複雑である。それゆえ、今までに定量的な検討が加えられていない。本研究では、布を構成する繊維素材の透過能の比較を行うとともに、繊維自身による透過・吸収と拡散反射とを分離して検討することを試みた。

2. 実 験

2.1 試料

実験に供した試布の詳細を、表1に示す。表中の試料 No. 1 ~ No. 9 は、中尾フィルター工業(株)製の染色用試布であり、No.10は、クラレ(株)製の紫外線カット繊維のエスモを使用した布である。

またこの他に、比較のために、セロハン (20 μm 厚)、二軸延伸ポリエステル (O-PET:14 μm 厚)、二軸延伸ナイロン (O-NY:18 μm 厚)、以上3種のフィルムも使用した。それらはいずれも常法によって前処理して用いた。

2.2 紫外線透過率の測定

透過率および反射率の測定には、日本分光工業(株)製の分光光度計 UVIDEC-610C に、同社製の積分球装置 TIS-341型を取り付けたものを使用した。積分球装置の概略図を図1に示した。MgO をコーティングした内径 60 mm の積分球は、試料により拡散反射または拡散透過された光を、ほとんど全部積分球内に取り込んで底部にある検知器で測定できるようになっている。また同装置はダブルビームで、試料側、参照側とも積分球内への光の入射口とその対角線上に反射板ホルダがある。そし

Table 1 Characteristics of Fabrics

No.	Material	Weave	Count		Thickness ^{a)} (mm)	Fiber content ratio ^{b)}
			Warp	Weft		
1	Rayon	Plain	120D	120D	0.195	0.297
2	Polyester	Plain	50D	50D	0.100	0.520
3	Nylon	Plain	50D	50D	0.121	0.450
4	Silk	Plain	21D	21D//2	0.090	0.217
5	Acetate	Plain	120D	120D	0.110	0.427
6	Wool	Plain	1/52	1/52	0.249	0.332
7	Cotton	Plain	40S	40S	0.267	0.282
8	Acryl	Plain	1/64	1/64	0.252	0.333
9	C/P ^{c)}	Plain	40S	40S	0.250	0.306
10	Polyester ^{d)}	Plain	40S	40S	0.250	0.369

^{a)} Measured under 28.5 gf/cm².

^{b)} Fiber volume per unit volume of fabrics.

^{c)} Blending fabrics (Cotton/Polyester=65/35)

^{d)} Fabrics, ESMO[®] (Kuraray Co., Ltd) which shields ultraviolet ray in sun light.

Fig. 1 Schematic diagram of integrating sphere on spectrophotometer for ultraviolet light.

て透過率は、その両方の反射板ホルダに標準白板を取り付け、試料側の入射口に試料を置いて測定する。また反射率は、試料側の反射ホルダに標準白板にかえて試料を置いて測定を行う。以上のような構造をもったものである。

使用可能波長は220～800 nm であるが、今回は230～400 nm の範囲で行った。そして波長範囲を400～320 nm (UV-A)、320～290 nm (UV-B)、290～230 nm (UV-C) の3つに分け、その範囲における平均の透過率および反射率を積分強度から求めた。今回はその中で

Fig. 2 UV transmission spectra for rayon fabric sheets. 1, 2, 3, 4 and 5 denote the number of piled-up sheets.

特に、太陽光中で大部分を占める UV-A を中心に使用して検討した。

3. 結果及び考察

3.1 多層法による布の紫外線透過の評価

高い精度の透過係数を得るためには、厚みの異なる試料について透過光を測定することが望ましい。そこで、試料布を何枚か重ね、それによって試料厚みを変化させるという方法を用いて検討した。その一例として、レーヨン布を1枚～5枚重ねて測定した時の紫外線吸収スペクトルの変化を図2に示した。当然のことであるが、枚数が多く厚みが増すに従って透過率は減少する。

このようにして測定したスペクトルから、UV-A、UV-B、UV-C、各領域における透過率を透過光の積分強度によって求める。その場合、布の重ね方によって値が異なること、すなわち再現性の有無が懸念されるので、先ずそれを確認した。試布としてレーヨン、ポリエステル、およびナイロンの3種を用い、サンプル2枚を、1つの方法としてお互いタテ糸とタテ糸、ヨコ糸とヨコ糸が同じ方向になるように重ねたもの、次に片方を45度回転させたもの、さらにお互いのタテとヨコが重なるように、即ち初めの方法の位置から90度回転させたものの3つの場合について、測定し比較した。その際の透過率の平均値と標準偏差とを表2に示した。表からわかるように、それらの間に有意な差は認められず、試料の重ね方

Table 2 Average Value($\bar{x}$) and Standard Deviation(σ) of UV Transmittance (%) at Various Angles between Weave Directions of Two-layered Fabrics

Sample	UV	0°		90°		45°	
		$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Rayon	A	25.3	1.41	25.3	0.65	25.6	0.77
	B	17.6	0.83	17.4	0.32	17.5	0.78
	C	6.44	0.63	6.43	0.17	6.50	0.22
Polyester	A	15.5	0.54	15.2	0.30	15.3	0.38
	B	0.67	0.014	0.63	0.056	0.58	0.043
	C	0.47	0.080	0.45	0.009	0.48	0.042
Nylon	A	22.2	0.46	22.6	0.24	22.4	0.21
	B	9.14	0.11	9.04	0.22	9.16	0.22
	C	3.68	0.058	3.73	0.069	3.71	0.13

Table 3 Apparent absorption Coefficient(α) for Various Fibers and Films

Fabrics	α (cm ⁻¹) ^{a)}	Films	α (cm ⁻¹)
Rayon	32.0	Cellophane	47.2
Nylon	48.8	Nylon	60.8
Polyester	56.4	Polyester	114.0

a) At 300 μ m

対数値と厚みの関係は直線でないが、狭い範囲では直線で近似でき、Lambert-Beerの式1が成り立つと仮定できる。

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha l} \quad (1)$$

ここで示される I_0 は入射光の光束であり、 I_1 は透過光の光束、 l は試料厚、また α は空気と繊維の混合体である布の平均吸光係数である。それは空気と繊維の吸光係数をそれぞれ α_0 、 α_f とすると狭い範囲で、 $\alpha = \alpha_0 + \alpha_f f$ となる。

そこで、この関係を使って試布レーヨン、ポリエステル、およびナイロンのみかけの吸光係数 α を求め表3に示す。この場合の値は図3の厚さ300 μ mにおける勾配より算出した。

今、図3から比較的繊維含有率が近いもので、布を構成する繊維の紫外線透過能を比較してみると、アクリルとセルロース系の繊維である綿、レーヨンは透過率が高く紫外線の遮断効果が小さいということが出来る。ここでは詳細な結果は省略したが、図2に示したレーヨンのスペクトルからもわかるとおり、UV-A、UV-B、UV-Cでは、波長の長いUV-Aの透過が大きく、UV-B、UV-Cでは小さいという一般に予想される傾向を示した。特に主鎖にベンゼン環をもつために透過が小さいといわれるポリエステルでは、殆ど0に近い値となる。また、ポリエステルの紫外線遮断性能を付与したものでは、通常のポリエステル布よりも繊維含有率が低いにもかかわらずその透過は更に小さく改質の効果が現れている。綿とポリエステルの35/65の比率で混紡したサンプルでは、綿とポリエステルの間の値をとるが、その値は、それを構成する繊維、すなわち綿とポリエステルそれぞれの透過率とそれらの混合容積比を用いて、単純に比例計算して得られる値よりも、かなり小さい値となった。すなわち混合容積比に対して加成性は成り立たず、吸収の大きい方の繊維であるポリエステルの影響を強く受ける。

3.2 フィルムによる検討

布に比べて比較的均一で、空気含有率が無視できると思われるフィルム状のサンプル、セロハン、ポリエス

Fig. 3 Transmittance in the UV-A region as a function of thickness for various fabrics.

の違いによる測定値の誤差は無視し得ることが確かめられた。

各種サンプルについてのUV-A透過率の対数値と厚さとの関係を取り図3に示した。それらは直線にならず、Lambert-Beerの法則が成り立たない。この点は後に述べるが、繊維自身による透過・吸収以外に拡散による効果が加わるためと考えられる。

また、布は繊維100%で構成されておらず、中に空気の部分が含まれる。そのために同じ繊維から成る布でも、その繊維部分の比率、即ち繊維含有率 f が異なると透過率は変化すると考えられる。図3に示すとおり透過率の

Fig. 4 Transmittance in the UV-A region as a function of thickness for various films.

Fig. 5 Schematic representation of UV transmission for fabrics (Kubelka mode according to Hayakawa[4]).

テル、ナイロンを用いて同様の実験を行った。すなわち、布の場合と同様にフィルムのサンプルを何枚か重ねることによって厚みを変え、透過率を測定した。比較的吸収の小さいUV-Aの結果を、図4に示した。布と違って透過率の対数値が、厚みの増加に逆比例して直線となった。そこで、この関係を用いて透過係数 α を求めた。その結果は表3に示すとおりである。前述のとおり、布の紫外線透過に対しては、繊維自身による吸収と空隙部の影響とがあるが、フィルムと布それぞれの構成物質の種類と比べると、いずれもセルロース>ナイロン>ポリエステル順に大きく、このことは繊維自身による吸収の影響が大きいことを示唆している。

3.3 Kubelkaの理論による解析

布の透過は繊維自身の吸収によって大きな影響を受けるがそれのみでは決まらず、拡散反射の影響についても考える必要がある。すなわち、吸収の影響と拡散反射の

影響とを定量化して考える必要がある。吸収と拡散反射の両方を考慮して透過機構を解析した例として、Kubelkaの理論[4]がある。それは主に粉体を対象としたものであるが、布に対しても染色[5]や洗浄[6]の分野で応用されており、そこで、このKubelkaの理論を適用して以下の検討を行った。

Kubelkaの理論の概要は早川[4]によると以下のようである。図5にモデルを示した。図では厚さ d の布において、その厚さ方向に x をとる。そして微小層 dx を考え、 x から正方向の光束を i とし、層 dx の中でのその変化を di とする。また散乱によって生じる負方向の光束を j とし、層 dx の中でのその変化を dj とする。光の吸収及び散乱が厚さ dx に比例するすると、それぞれから次の式2, 3が成り立つ。

$$-di = (\alpha + S)idx - Sjdx \quad (2)$$

$$-dj = (\alpha + S)j(-dx) - Si(-dx) \quad (3)$$

ここで、 α は吸収係数、 S は散乱係数である。

これらより、 i, j に関して導かれる微分方程式は次の式4, 5になる。

$$\frac{d^2 i}{dx^2} = S^2 b^2 i \quad (4)$$

$$j = \frac{1}{S} \frac{di}{dx} + (1+q)i \quad (5)$$

ここで、 q 及び b は次で示される値である。

$$q = \frac{\alpha}{S} \quad b^2 = (1+q)^2 - 1$$

式4の一般解は次の式6で示され

$$i = C_1 e^{Sbx} + C_2 e^{-Sbx} \quad (6)$$

(C_1, C_2 は積分定数)

$x=0$ のとき、 $i=i(0)$ とすると、(6)は次の式7になる。

$$i = C_1 e^{Sbx} + \{i(0) - C_1\} e^{-Sbx} \quad (7)$$

また、(5)に(7)を代入して、式8が得られる。

$$j = C_1 b e^{Sbx} - \{i(0) - C_1\} b e^{-Sbx} + (1+q)[C_1 e^{Sbx} + \{i(0) - C_1\} e^{-Sbx}] \quad (8)$$

図5に示すように $i(0)$ の光束が入って、 $i(d)$ が透過し、 $j(0)$ が反射すると、透過率 $T(d)$ と反射率 $R(d)$ は、それぞれ $T(d)=i(d)/i(0)$ 、 $R(d)=j(0)/i(0)$ であり、それらは式7, 8に試料の厚さを d 、 $j(d)=0$ の境界条件を入れて求めると、次の9, 10の形になる。

$$T(d) = b / \{b \cosh(\gamma d) + (1+q-b) \sinh(\gamma d)\} \quad (9)$$

$$R(d) = \{(1+q) - b \cosh(\gamma d)\} / \{b \sinh(\gamma d) + T(d)\} \quad (10)$$

Fig. 6 Reflectance in the UV-A region as a function of thickness for various fabrics.

Fig. 7 Curve fitting for rayon fabrics with various values of S : $\square$, Experimental data; lines, Calculated with Eq. 9.

ここで、 $\gamma = Sb$ である。

今、厚さが著しく大きい時、即ち $d \rightarrow \infty$ の時、透過率 T_∞ と、反射率 R_∞ はそれぞれ $T_\infty = 0$ 、 $R_\infty = (1 + q) - b$ となり、後者の関係から次の式11すなわち Kubelka 関数を得られる。

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} \quad (11)$$

したがって、厚さを著しく大きくした時の反射率 R_∞

Fig. 8 Transmittance in the UV-A region as a function of thickness for various fabrics: Curves were calculated with Eq. 9.

を求めると式11から、散乱係数 S と吸光係数 α の比が得られ、それにより式9の係数 S 、 α を、そのいずれか1つにすることができる。そしてその式を用いてカーブフィッティング法により、実験値との差が最も小さくなる時の係数 S (または α) を求めることにより、散乱係数 S と更に吸光係数 α が得られる。

この方法を用いて、ここでは UV-A の領域値を解析した。まず、 R_∞ を求めるため、布を何枚も重ねて厚さを変え、反射率を測定した。その結果を図6に示す。どの試料も厚みを増していくと反射率は高くなるが、さらに増してもそれ以上は大きくならない一定の値に近づく。その値を R_∞ とし、式11から $\alpha/S = q$ を求めた。そしてその値を式9に入れて、係数を S のみにした後、実験値と式9から得られる曲線との差が最も小さくなる時の値を求め、散乱係数 S とした。図7に、その一例であるレーヨンにおける結果を示した。 $S = 78 \text{ cm}^{-1}$ の時、理論曲線と実験値との差が最も小さくなる。これが求める散乱係数 S の値である。図には種々の違った S の値を入れて得られる曲線を併せて示したが、 S が 78 cm^{-1} から離れるに従って、実験値からのズレが大きくなる。また、図8にはレーヨンの他に綿、ナイロン、ポリエステルについての結果を同様に示した。いずれも実験値と曲線とがよく一致しており、この取扱いの妥当性を証明している。

以上のようにして求めた R_∞ 、 α/S 、 α 及び S の結果を表4にまとめて示した。吸光係数は、試料の中で最

Table 4 Maximum of Reflectance(R_{∞}), Ratio of Absorption Coefficient(α) to Scattering Coefficient(s), s and α for Various Fabrics

Sample	R_{∞} (%)			α/s			s (cm^{-1})	α (cm^{-1})
	UV-A	UV-B	UV-C	UV-A	UV-B	UV-C	UV-A	UV-A
1 Rayon	73.5	57.0	32.9	0.048	0.162	0.684	78	3.7
2 Polyester	40.5	9.7	8.4	0.437	4.20	5.02	96	40.6
3 Nylon	45.0	20.0	12.5	0.336	1.26	3.06	70	23.5
4 Silk	52.0	31.5	8.3	0.243	0.745	5.07	90	21.9
5 Acetate	53.0	32.0	19.0	0.208	0.723	1.73	114	23.7
6 Wool	30.5	7.3	3.7	0.792	5.93	12.5	39	30.9
7 Cotton	70.0	57.0	34.0	0.064	0.162	0.641	89	5.7
8 Acyl	54.0	32.0	15.7	0.196	0.723	2.26	47	9.2
9 C/P	48.3	14.4	12.5	0.277	3.09	3.06	76	21.1
10 Polyester	34.0	5.3	5.2	0.830	8.46	8.64	98	81.3

も高いものと低いものとでは20倍以上の差があり、このことは前述のように布の透過度の大小に対して、繊維自身による透過・吸収の影響が大きいことを示している。一方、散乱係数は、試料間の差が3倍程度と吸光係数に比べて小さく、布の紫外線透過に対して全体的には影響があるが、試料間の差に対しては影響が少ないことを示している。以上の点から、布の紫外線の遮断性は、散乱の効果よりも、むしろ繊維自身による吸収の効果の影響が高いことが確認された。ここで注意しなければならない点は、図中の吸光係数は、繊維自身の値ではなく布としての値である点である。それらは繊維含有率が増せばそれに比例して大きくなると考えられる。そこで、今吸光係数が繊維含有率に単純比例すると仮定して、比例計算によって繊維含有率100%におけるUV-Aの吸光係数を求めると、レーヨン 15.8 cm^{-1} 、ナイロン 52.2 cm^{-1} 、ポリエステル 78.1 cm^{-1} となった。一方フィルムでは図4から、セロハン 47.2 cm^{-1} 、ナイロン 60.8 cm^{-1} 、ポリエステル 114 cm^{-1} が得られた。それらの値は必ずしも完全には一致していないが、両者の形状の違い、また履歴が異なることによる結晶構造等の違いを考えると、それらは近い値であると言ってよく、この結果からもKubelkaの理論を適用した本方法の妥当性が証明される。

3.4 変形 Kubelka 理論での解析

前項では、Kubelkaの理論に従って解析を行い吸光係数と散乱係数を得たが、その方法は煩雑で、特に係数 S および α を求めるのが難しい。そこで、より簡略化した方法を考案した。以下でその方法の妥当性を確かめた。

今、布のように比較的厚みの小さいものでは、表面での反射率 $R(d)$ は j にほぼ比例し i に反比例すると考えると、次の式12となる。

Fig. 9 Comparison of α values obtained by original and modified Kubelka theories.

$$j = iR(d) \quad (12)$$

この式12と式2より、 $T(d) = i(d)/i(0)$ を求めて次の式13が得られる。

$$\ln T(d) = -\{q + 1 - R(d)\} Sd \quad (13)$$

従って、式13に一定厚 d における透過率 $T(d)$ と反射率 $R(d)$ 、また式11から得られる q を入れることにより、 S 及び α が求まる。

そこで、一定厚み $d = 300 \mu\text{m}$ における値を用いて、以下の計算を行った。即ち、図3、図6から、厚み $d = 300 \mu\text{m}$ における透過率 $T(300)$ と反射率 $R(300)$ を求め、

それらと表4に示す $\alpha/S(=q)$ の値とを用いて、散乱係数 S 、更に吸光係数 α を求めた。得られた α 値と、先にKubelkaの方法で求めた値との関係を図9に示した。両者はよく一致しており、簡略化したこの方法が信頼できるものであることが確かめられた。

4. 結 語

布の紫外線透過は、それが繊維と空隙とからなる不均一な構造であるため、繊維自身による透過・吸収以外に拡散反射が加わって複雑な挙動を示す。したがって、その機構の解明の第一は、繊維自身による吸収と拡散反射との関係を明らかにすること、すなわち吸光係数と散乱係数を求めることである。

そこで本研究では、何枚かの試料を重ねることによって厚みを変化させて透過率および反射率を測定し、その値を基に、主に粉体に適応されるKubelkaの理論を用いて吸光係数及び散乱係数を求めた。さらに、Kubelkaの方法を変形し、より簡略化した方法を考案し、それによって吸光係数と散乱係数を求めたところ、両者の値はよく一致し、その方法の妥当性が確認された。それらの

結果によると、紫外線透過性の布間の差には、散乱係数よりも吸光係数の影響が強いことがわかった。

今回得られた知見は、吸光、散乱それぞれに与える種々の因子の解明に有用であり、今後布に特有な散乱の影響について詳しく検討を行う予定である。

付記 本研究の一部は、日本繊維製品消費科学会研究発表会(1992年6月13日、名古屋)で発表した。

文 献

1. 山崎義一, 繊維消誌, **33**, 129 (1992).
2. 本好捷宏, フレグランスジャーナル, 55 (1991-9).
3. 上田充夫, 吉村由利香, 金谷 薫, 染色工業, **40**, 59 (1992).
4. 早川宗八郎, 「粉体—理論と応用—」(久保輝一郎編), 丸善, p.389 (1979); P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 448 (1948).
5. 松井健一, 「色彩科学ハンドブック」(色彩科学協会編), 南江堂, p.448 (1962).
6. 矢部彦章, 林 雅子, 「被服整理学概論」, 光生館, p.37 (1967).