(昭和36年6月6日受理)

ケイ光染料に関する研究(第3報)

ビストリアジルアミノスチルベン系ケイ光染料水溶液の
日光に対する安定性

野口 為彦*・前川 清二**

Studies on Fluorescent Dyes. III

Stability of Aqueous Solution of Bistriazylaminostilbene-type
Fluorescent Dyes in Daylight

Tamehiko NOGUCHI Seiji MAEKAWA

It is already known that the aqueous solution of stilbene-type fluorescent dye is unstable against the sunlight and there is a report¹⁾ on a few stilbene derivatives that this was due to cis-trans geometrical isomerization by the ultraviolet light. In this experiment, one of the representative product from bistriazynylaminostilbene-type fluorescent dyes having value for practical use has been investigated in order to prevent the phenomenon of deterioration by light. The result indicated that some knowledge was obtained for the relation between the effect of time of exposure to sunlight and the photochemical change of aqueous solution of fluorescent dye as well as the effect of concentration of aqueous solution of fluorescent dye.

I. 緒 言

一般に、スチルベン系ケイ光染料はその水溶液を暗所に保存すれば安定であるが、室内の散光下に放置すると、その紫外部吸収スペクトルが変化し、同時に染色性も低下する。この現象は紫外線によるシス-トランス幾何異性に基づくものとしてすでに報告¹⁾されている。

現在では、この性質は一般需要家にもしだいに認識され、実用上の大きな障害を生じない程度に回避されるに至っているものと思われる。しかしながら、ケイ光染料水溶液に対する日光の影響がその増白効果を決定的に変動させる可能性を含んでいるため、その影響の大きさを具体的に把握しておくことは、是非共必要なことであ

る。

本研究では、実用されているビストリアジルアミノスチルベン系ケイ光染料の代表的化合物の一つとして4,4'-ビス(2-アニリノ-4-モノエタノールアミノ-1,3,5-トリアジン-6-イルアミノ)-スチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウムをとりあげ、その製品水溶液の日光による変化を主として紫外部吸収スペクトルの測定により、日光露光時間の影響、ならびに溶液濃度の影響に分けて検討した。以下の文中、上記化合物 35% を含む試料を $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4) \cdot (-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ と略記する。

II. 実験の方法

1. 日光露光時間の影響 太陽光線を光化学変化の光源とすることは、光の強度に経時的変化があるので、必ずしも適当とは思われないが、実際にケイ光染料が使用される状態を考慮し、本実験では主として日光を光源とした。また比較の意味で 365 m μ に主波長を有するブ

* 日本化薬株式会社染料研究部 (東京都北区志茂3丁目26)

** 日本化薬株式会社王子染料工場 (東京都北区志茂3丁目45)

ラックライト (日本シャノン製) による実験も併せて行なった。なお、予備実験により、日光の直射は、ケイ光染料の光化学変化を余り迅速に進行させすぎため、照射条件としては不適であることが判ったので、晴天下の室内散光を光源として使用することとした。

実験の方法は、まず暗室内において 100 cc のガラスビーカー 数個の中に $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)\cdot(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ の 0.04% 溶液 (蒸留水使用) 50 cc ずつを取り、これを晴天下の散光 (いわゆる北窓光線) にいっせいに曝光した。露光を開始してから、5, 10, 20, 30, 40, 60, 100 min を経過ごとに、ビーカーを 1 個ずつ暗室内にとり入れ、その一部を緩衝液 (pH=9.3) で希釈し、分光光度計 (日立製作所製, EPU-2 型) により、紫外部吸収スペクトルを測定した。また、他の一部を次の条件でモメン布の染色に供し、増白効果の比較を行なった。

染色条件: 濃度=0.2% (対繊維), 温度=20°C, 時間=30 min, 浴比=1:30, 使用水=蒸留水

一方、ブラックライトを光源とする場合についても上記と同様の方法により実験を行なった。

2. 溶液濃度の影響 光源としては 1 の場合と同様、晴天下の散光を用いた。暗室内において、100 cc のガラスビーカー 中に 0.00064%, 0.0032%, 0.016%, 0.08%, 0.4%, 2% の試料水溶液 50 cc ずつを調製し、これらを晴天下の散光 (いわゆる北窓光線) にいっせいに 10 min 露光し、露光を終わってから 1 の方法に準じて紫外部吸収スペクトルを測定した。

III. 実験の結果とその考察

1. 日光露光時間の影響 日光を光源とした場合の

図 1 $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)\cdot(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ 水溶液の光変化 () 内の数字は晴天下北窓散光に露光した時間 (分) を示す

図 2 $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)\cdot(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ 水溶液の光変化 () 内の数字はブラックライト照射時間 (分) を示す

実験結果は 図 1 に、またブラックライトを照射した場合の実験結果は 図 2 のとおりである。この実験結果から次のことが考察される。

a. $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)\cdot(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ の 0.04% 水溶液は散光の作用によって比較的速かに光変化を起し、露光時間の経過とともに、345 mμ の極大吸収の山は低下しながら短波長側に移動し、これと同時に、265 mμ の波長位置に新たな吸収極大が形成される。

b. ケイ光染料水溶液の光化学変化の過程を解析することは困難な問題であるが 図 1 ならびに 図 2 の結果に Blaisdell²⁾ の提唱している最小比法 (Minimum Ratio Method) を適用し、 $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)\cdot(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ 水溶液の光化学変化過程の解析を試みた。その結果は 表 1, 表 2 ならびに 図 3 に示すとおりである。

表 1 散光照射下における変化率

露光時間(min)	0	5	10	20	30	40	60	100
変化率 (%)	0	5	21	31	59	75	90	92

表 2 ブラックライト照射下における変化率

露光時間(min)	0	8	20	40	60	100
変化率 (%)	0	36	59	85	87	89

なお Blaisdell の最小比法というのは、各測定時間ごとにその全吸収スペクトルを測定し、各波長における光学密度とその波長での露光時間 0 のときの光学密度との比 (r) をとると、一般に一つあるいはそれ以上の波

図3 $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)-(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ 水溶液の安定性
(露光時間の影響)

長で、 r が最小となる。この最小比 $r_{\min}$ をそのとき系内に残っている最初の染料の相対量の尺度とする方法である。

以上の結果によれば、ブラックライト照射下の方が散光照射の場合より変化の速度は大であるが、長時間露光の場合には、両者とも、変化率 90% 程度のところで一定になるということがわかる。これはケイ光染料水溶液のトランス型からシス型への異性化が一応平衡状態に達することのほかに、変化率がこの程度に達すると Blaisdell の最小比法の適用がむづかしくなることも一因となっていると考えられる。

c. 直射日光は論外としても、散光の中でさえも、ガラス容器中に 40 min 程度放置するだけで、75% のケイ光染料が何らかの形で光化学変化を起すことは、注目に値することであり、さらにこの変化によって生じた生成物は繊維素繊維に対し染着性が悪く、ケイ光発光性も劣るため、このような光変化を受けた染液は通常の増白効果を到底示さない。このことは染色結果から明かに見ることができた。なお、ケイ光染料水溶液のこの種の光化学変化は、その溶液が光に曝されている間だけ起るのであって、光をさえぎればそれ以上変化が進行することはない。

d. 以上の議論はすべて常温における試験結果に基づくものであり、ケイ光染料溶液の温度が高い場合の光化学変化については実験

を行っていないので全く不明であるが、次の予想がされる。①高温ではケイ光染料分子は不安定となっているので光化学変化を起し易くなっているが、②日光のエネルギーは熱エネルギーよりけた違いに大きいから、結局溶液温度の高低よりも、日光照射量の大小の方がケイ光染料の光化学変化には支配的な因子となるに違いない。

2. 溶液濃度の影響 1では試験水溶液に光を照射した時、ひき起こされる光化学変化が時間的にどのような推移を示すかということについて述べた。ここでは、ケイ光染料水溶液の濃度が、この種の光化学変化におよぼす影響について考察する。

a. 各濃度段階における吸収スペクトル(露光前および露光後)の測定結果より、Blaisdell の最小比法を用いて $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)-(-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\right]$ の変化率を求めたのが表3ならびに図4である。

表3 光化学変化におよぼす溶液濃度の影響

染料濃度 (%)	0.00064	0.0032	0.016	0.08	0.4	2
変化率 (%)	85	85	68	1	2	0

図4の実線は、横軸に溶液濃度の対数を、縦軸に光化学変化率を目盛って実験結果を示したものである。この

表4 光化学変化率と変化量(濃度倍率×変化率)

濃度 (%)	0.00064				0.0032				0.016				
濃度倍率	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	40	60	80
変化率 (%)	85	85	85	85	85	83	79	74	68	61	48	25	13
変化量 (相対値)	85	170	255	340	425	830	1190	1480	1700	1830	1920	1500	1040

図4 水溶液の日光に対する安定性
(光化学変化率と変化量におよぼす溶液濃度の影響)

図より内挿法によりさらに数多くの濃度点に対する光化学変化率を求め、これらに濃度倍率を乗じて光化学変化量(相対値)を算出した結果は表4および図4の点線に示すとおりである。

b. 実験の結果によれば、晴天の散光に、10 min 露光しただけでも試料水溶液は光化学変化を起すが、変化率は溶液濃度の影響をいちじるしく受ける。すなわち、ここに行なわれた露光条件においては、溶液濃度が 0.08 % 以上であれば光化学変化はほとんど起らないが、それ以下になれば急激に変化が起り始め、溶液濃度が 0.0032 % においては変化率は 85 % に達する。濃度がそれ以上淡くなってもこの変化率はほとんど不変である。

c. 試料ケイ光染料が実用される場合、普通のパディング浴においては 0.05~0.2 % 程度の溶液となっているから、光化学変化の可能性は少ないが、浸染の場合には 0.0032% 程度のことが多いので光変化の起こる確率はほとんど最大の状態にある。したがって、浸染を行なうための染浴を、可染物を繰入れることなく日光に曝すことは危険なことと言わねばならない。

d. $\left[(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4)_n \cdot (-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})_m\right]$ の光化学変化において、きわめて特徴的なことが図4の点線に示した溶液濃度—光化学変化量曲線に見られる。すなわち溶液濃度の対数と、光化学変化量(溶液濃度倍率×変化率)とをプロットしてみると、溶液濃度が 0.00064% から 0.

026% に達するまでは変化量は単調に増大する。一方、溶液濃度が 0.026% 以上になると変化量はかえって減少してくる。その原因は不明であるが、試料ケイ光染料水溶液の状態(主として染料の凝集状態)がこの濃度付近において変化するために、光化学変化反応の機作が変ることによるものと考えられる。なお、光化学変化量において特異的な傾向を示すこの濃度は、光源の性質や強度、曝光の時間、溶液の温度などによって変化することが考えられるが、一般的に言って、ケイ光染料水溶液の光変化を防止するためには、第1には水溶液をなるべく日光に曝さないようにすること、第2には水溶液の濃度を大にしておくことが必要である。なおまた、本実験では実用されているピストリアジルアミノスチルベン系ケイ光染料の代表的製品の一つについて、実際使用上、その変化防止のためやすを得る目的を以て、光変化過程の解析を試みたが、以上の事柄は市販スチルベン系ケイ光染料全般について、大体適用できるものと考えられる。

(付記) 本研究は、当社常務取締役久保田桐造博士の深いご理解と、当社取締役染料研究部長小野信次郎博士の一貫したご指導の下に行なわれたものある。ここに厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 増尾, 木村, 工化 **62** 113 (1959)
- 2) B. E. Blaisdell, *J. Soc. Dyers Colourists* **65**: 618 (1949)

日本学術会議中央選挙管理会からのお知らせ

本年11月25日に日本学術会議第6期会員選挙が行なわれます。選挙において選挙し、選挙されるためには日本学術会議事務局に備えた有権者名簿に登録されなければなりませんので該当者は下記により登録手続をして下さい。

一、登録用カードの提出

1. 前回(昭和34年)の選挙の有権者については、前回提出のカードにより、これに関し**特別の通知のない**方はすべて有権者名簿に登録されますから、改めてカードを提出する必要はありません。ただし、前回における所属以外の部または専門で今回の登録を求めようとする方は所属部または専門変更届を添えて登録して下さい。
2. 前回の選挙の有権者以外の方および前回の選挙の有権者で特に通知のあった方が、新たに今回の登録を求める場合は**来る4月30日**までに登録用カードを提出して下さい。

二、登録用カード用紙の請求

1. 登録用カード用紙の請求は、大学、研究機関に対しては「登録用カード用紙請求者名簿」の提出を依頼し一括して取り扱い致します。
2. 個人でカード用紙を請求の方は「登録用カード用紙請求書」を直接中央選挙管理会あて提出して下さい。ただし昨年12月の資格審査で不認定となった方が改めて登録する場合は必ず、不認定通知に同封した「登録用カード用紙請求書」を用い個人として用紙を請求して下さい。

三、有権者等の異動届

有権者は氏名、住所、本籍、勤務機関および職名、勤務地のいずれかに異動があった時はそのつとすみやかに「有権者異動届」を提出して下さい。

これを怠ると有権者の権利を行使できません。

以上のほか詳細は下記へご照会下さい。

東京都台東区上野公園

日本学術会議中央選挙管理会

電話 (821) 3751~7 番