

スチルベン系蛍光増白染料の増白効果と 蛍光スペクトルの濃度依存性

生野 晴美, 駒城 素子*, 中島 利誠*

(東京学芸大学教育学部, * お茶の水女子大学家政学部)

平成2年4月4日受理

Whitening Effect of Stilbene Type Fluorescent Brightening Agent and the Change of Fluorescence Spectrum with Concentration

Harumi IKUNO, Motoko KOMAKI* and Toshinari NAKAJIMA*

Faculty of Education, Tokyo Gakugei University, Koganei, Tokyo 184

**Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112*

Chromatic value b^* in CIE colorimetric system of cotton fabric dyed with two typical stilbene type Fluorescent Brightening Agents (FBA) showed similar behavior to visual whiteness evaluated by white scale, so b^* and visual whiteness reached maximum at the same FBA concentration on fabric. The fluorescence intensity at dominant wavelength (440 nm), however, did not agree with visual whiteness in the range of high concentrations. The effect of self-quenching or reabsorption on the change of fluorescence spectrum with FBA concentration showed as follows:

(1) While the effect of self-quenching is small, reabsorption significantly influences on the fluorescence spectrum in the short wavelength region.

(2) The contribution of reabsorption considerably changes at the region of FBA concentration where b^* or visual whiteness reaches maximum.

The concentration of FBA on fabric which leads to the maximum of visual whiteness, can be estimated from the relative changes of fluorescence intensities at two wavelength maxima (420, 440 nm) where reabsorption affected.

(Received April 4, 1990)

Keywords: fluorescent brightening agent 蛍光増白染料, visual whiteness 視感白度, b^* value b^* 値, reabsorption 再吸収, fluorescence spectrum 蛍光スペクトル.

1. 緒 言

増白効果の定量には、蛍光強度を測定する方法と、蛍光を含めた白さを測定する方法がある。スチルベン系蛍光増白染料の増白効果については、置換基の異なる一連のトリアジールスチルベン系蛍光増白染料の染着量と蛍光強度との関係が報告されているが¹⁾、増白本来の目的である蛍光を含めた白さと染着量との詳細な関係は報告されていない。

本研究では、スチルベン系蛍光増白染料の綿布に対する増白効果について、蛍光を含めた白さと蛍光強度とを測定し、両者の関係を検討した。蛍光を含めた白さは、

白度スケールによる視感判定と測色計による CIE 系の色度測定を行って定量し、蛍光強度に関しては蛍光スペクトルの染料濃度依存性を解析し、興味ある知見を得たので報告する。試料には、代表的なスチルベン系蛍光増白染料、ビススチリルビフェニル系とトリアジールスチルベン系の2種を用いた。

2. 実験方法

(1) 試 料

1) 蛍光増白染料

2種の染料は Robinson-Mills 法²⁾により精製した。

Table 1. Properties of fluorescent brightening agents

	Chemical structure	ϵ^*	λ_{ex}^{**}	λ_{em}^{***}
FBA 1 (C.I. FB85)		5.00×10^4	350	440
FBA 2 (C.I. FB351)		6.86×10^4	350	432

* Molar absorption coefficient, ** excitation wavelength (nm), *** emission wavelength (nm).

精製、溶液調製など染料を取り扱う操作はすべて暗室内、赤色安全灯のもとで行った。化学構造、水溶液の吸収および蛍光特性を Table 1 に示す。

2) 綿 布

綿メリヤスを 2 g (約 10 cm × 10 cm) に切断し、浴比 1 : 100 の熱水中で 1 時間煮沸し、蒸留水で 2 回すすぎ、風乾したのち、ジエチルエーテルで 4 時間ソックスレー抽出して脱脂精練し、染色実験に供した。精練・染色後の試布の諸元は、密度 14.0 W × 19.3 C/cm、厚さ 0.50 mm、重さ 196.3 g/m² である。

(2) 綿布の染色と染色量の定量

染色条件は、染料濃度 0.005~20 % o. w. f., 浴比 1 : 50, 温度 40℃, 時間 60 分である。精練布 2 g と染液 100 ml を振とうビンにいれ、恒温振とう機 (大洋科学工業, M-1 N 型) にセットして染色した。染色布は浴比 1 : 50 の蒸留水で 3 回すすぎ、暗所で自然乾燥させた。

染色量は残浴定量により求めた。ただし、FBA 1 は高濃度、低 pH では、液温が下がると析出して吸収スペクトルが変化するので³⁾、染料溶液と McIlvaine 緩衝液とを容積比 1 : 4 に混合して pH 7 に調整し、適宜希釈して定量した。従来、染色量は実用的な立場から対繊維重量パーセント (o. w. f.) で表示されているが¹⁾⁴⁾、染料特性を比較するために対繊維モル濃度で算出し、濃度範囲が広いので対数で表示した。

(3) 増白効果の定量

1) 視感白度

増白布を二つ折りにし、JIS L 0887 に準拠した条件で晴天日の北窓光のもとで、Cibanoid white scale⁵⁾ を用いて白度を判定した。得られた視感白度は WS 値と略称する。

2) 測 色 値

増白布を四つ折りにして、150 W キセノンアーク灯を光源とする測色色差計 (スガ試験機, カラーテスター SC-2-XCH 型) で、三刺激値 (X, Y, Z) を測定した。表裏 8 カ所を測定し、平均値から CIE 表色系の L^* , a^* , b^* 値を求めた。本装置は、光学系が 45° 照明-0° 受光の 45° 拡散方式で JIS Z 8722 の条件 a に準拠しており、刺激値直読方式の光電色彩計である。

3) 蛍光強度

増白布を四つ折りにして、固体試料測定装置を付置した分光蛍光光度計 (日本電子, FP-550 型) で蛍光強度を測定した。励起光の入射角度は 60°, 放射光の検知角度は 30° である。試料ごとに励起スペクトルと蛍光スペクトルを測定して励起光と蛍光の極大波長を決定し、表裏 8 カ所の平均値として蛍光強度を求めた。

3. 結 果

(1) 増白布の視感白度

増白布の WS 値と染色量の関係を Fig. 1 に示す。原布はやや黄色味を帯び WS 値 4 である。両染料とも染色量の増加にともなって WS 値が高くなり白度が増す。FBA 1 は染色量約 2 mmol·kg⁻¹ で最高白度 12, FBA 2 は約 3 mmol·kg⁻¹ で最高白度 11 に達し、これを超えるわずかに灰色味加わり、徐々に白度が減少する。さらに、FBA 1 で 7 mmol·kg⁻¹, FBA 2 で 10 mmol·kg⁻¹ 以上では染料固有の色が現れて淡緑色を呈する、いわゆる過増白 (over dyeing) 現象が観察された。FBA 1 はより黄緑味が強く、低い染色量で過増白が起こることがわかった。

(2) 増白布の測色値

増白布の白度の尺度として、測色値 b^* 値と染色量と

ステルベン系蛍光増白染料の増白効果と蛍光スペクトルの濃度依存性

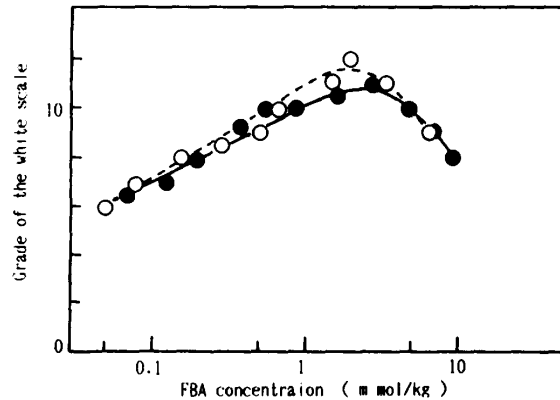


Fig. 1. Visual whiteness of cotton fabric dyed with FBA, evaluated by Cibanoïd white scale

○, FBA 1; ●, FBA 2.

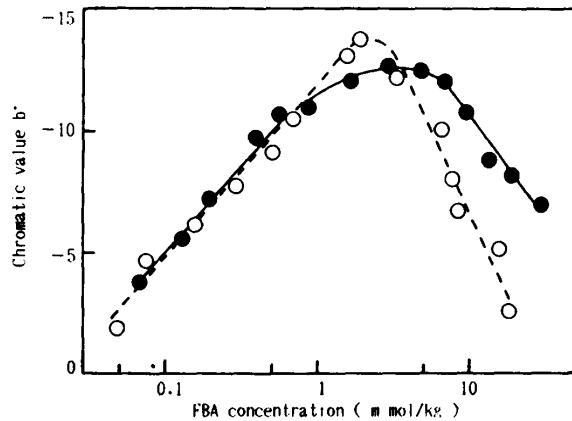


Fig. 2. Chromatic value b^* in CIE colorimetric system of cotton fabric dyed with FBA

○, FBA 1; ●, FBA 2.

の関係を調べ Fig. 2 に示す。 b^* 値はマイナスが青味、プラスが黄味を表すので、白度増加に対応するマイナスの値を上にもプロットした。

原布は b^* 値 3.24 でやや黄色味を帯びている。増白すると、 b^* 値がマイナスになって青味を帯び、染着量の増加とともにマイナスの値が増加する。両染料の b^* 値は、染着量 $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ まではほぼ等しく、FBA 1 は約 $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ で -13.8 、FBA 2 は約 $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ で -12.6 と、それぞれ最大になった。この染着量は、視感白度 (WS 値) が最高を示した染着量と一致している。染着量がこれを超えると、両染料とも b^* 値が逆に低下し、とくに過増加が著しい FBA 1 では低下率が大きかった。

また、CIE 系の色度図は Fig. 3 である。原布の A 点を起点として、両染料とも染着量の増加とともに紫味を増し、最高白度の B 点 (FBA 1: B 1, FBA 2: B 2) を過

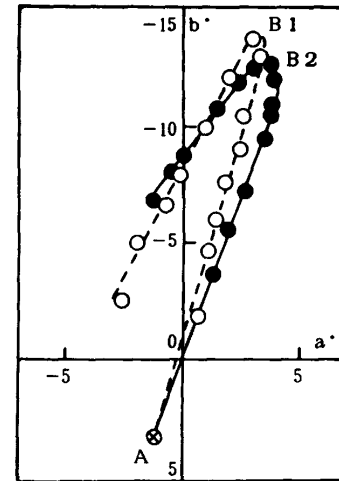


Fig. 3. Chromatic values a^* , b^* in CIE colorimetric system of cotton fabric dyed with FBA

○, FBA 1; ●, FBA 2.

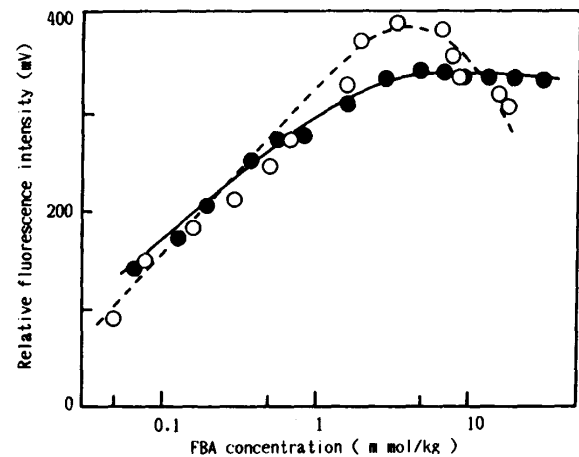


Fig. 4. Relative fluorescence intensity at dominant wavelength (440 nm) of cotton fabric dyed with FBA

○, FBA 1; ●, FBA 2.

ぎると黄緑方向に移行した。B 点を過ぎて、 a^* 値がプラスの点はやや灰色味を帯びた増白布に、さらに a^* 値がマイナスになった点は淡緑色に過増白した増白布に一致したことから、(1) で得られた視感白度は妥当であることが確認された。

(3) 増白布の蛍光強度

440 nm 付近の主蛍光ピークの蛍光強度と染着量の関係を Fig. 4 に示す。染着量約 $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ までは両染料の蛍光強度はほぼ同等で、染着量の増加とともに上昇するが、増加の傾きは FBA 1 がやや大きい。FBA 1 は $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA 2 は $5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ で蛍光強度が最大を示したが、この染着量は視感白度および b^* 値が最大

を示した染着量とは一致せず、高染着量側にずれている。さらに、染着量が増すと蛍光強度が低下するが、FBA 1, 2 いずれも蛍光強度の低下傾向は b^* 値の変化に比較してゆるやかで、とくに FBA 2 では、過増白の認められる増白布でも蛍光強度の低下はきわめて小さかった。

4. 考 察

(1) 蛍光スペクトルの濃度依存性

スチルベン系蛍光増白染料の増白効果を視感白度 (WS 値)、測色値 (b^*)、蛍光強度で測定した結果、両染料とも b^* 値と視感白度は同じ染着量で最大となり対応した挙動を示した。しかし、蛍光強度は高染着量域で視感白度とのずれが認められたため、蛍光スペクトルの染着量依存性について解析した。

FBA 1, 2 の蛍光スペクトルは、Fig. 5 に示すように、420, 440, 465 nm 付近に三つのピークをもち、染着量の増加にしたがって形状が変化した。低染着量域では 420 nm のピークが最も高いが、染着量の増加とともに中央のピークが相対的に大きく上昇し、FBA 1 では 0.3~0.5 mmol·kg⁻¹、FBA 2 では 0.6~0.9 mmol·kg⁻¹ 以上で 440 nm のピークが最も高くなる。さらに染着量が増すと、440 nm のピークが極大値を経て低下するとともに、420 nm のピークが相対的に低下して、ピークから肩へ、さらに肩の消滅へと変化した。

一般に、蛍光物質の濃度が低い場合には濃度と蛍光強度は比例するが、高濃度になると、消光により蛍光の量子収率が低下して蛍光強度-濃度曲線はわん曲し、さらには、蛍光の再吸収などにより蛍光強度が減少することが知られているので、濃度消光と再吸収の影響について検討した。

(2) 蛍光スペクトルに対する消光の影響

420, 440, 465 nm のピークを x, y, z 帯とし、それぞれの蛍光強度について、蛍光物質の消光に関してたてられた Merritt の式 (1)⁶⁾

$$I_f = KC/(\gamma + C)e^{-kC} \quad (1)$$

I_f : 蛍光強度, C : 染着量, K : 蛍光の量子収率の

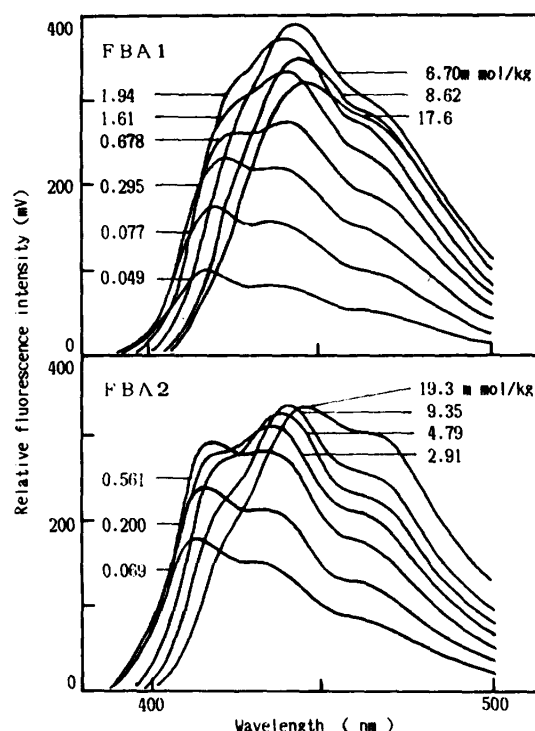


Fig. 5. Fluorescence spectra in various FBA concentration on cotton fabric

○, FBA 1; ●, FBA 2.

大小を表す定数, k : 高染着量域の蛍光の減少率を表す定数, γ : 濃度消光を起こす濃度に対応する定数

を適用したところ、Table 2 の値が得られた。 γ は FBA 1: $1.5 \sim 3.1 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、FBA 2: $0.3 \sim 2.4 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり、FBA 1 の値は、置換基の異なるトリアジルスチルベン系 FBA の広波長域の蛍光について調べた、矢部らの報告¹⁾ とほぼ一致した。FBA 1, 2 いずれも低染着量から濃度消光が起きており、高染着量域における蛍光強度と視感白度とのずれには大きく影響していないことがわかった。また、高染着量域での蛍光の減少率を示す k は K, γ に比べピーク間の差が大きく、FBA 1, 2 いずれも短波長側の x 帯の値が y, z 帯を上まわっていた。

Table 2. Constant values of Merritt's equation of fluorescence spectra

	FBA1			FBA2		
	x 帯	y 帯	z 帯	x 帯	y 帯	z 帯
K	350	420	300	280	340	240
k	26×10^{-3}	9.0×10^{-3}	3.2×10^{-3}	12×10^{-3}	0.44×10^{-3}	-3.7×10^{-3}
γ	1.5×10^{-1}	2.6×10^{-1}	3.1×10^{-1}	0.29×10^{-1}	1.6×10^{-1}	2.4×10^{-1}

(3) 蛍光スペクトルに対する再吸収の影響

蛍光スペクトルの短波長側、すなわち励起スペクトルと重なるx帯では蛍光の再吸収により蛍光スペクトルが変化していると考えられ、またy帯でも高染着量では極大蛍光波長が長波長側にシフトしていることから再吸収の影響があると考えられる。そこで420, 440, 465 nmの蛍光強度を I_x, I_y, I_z とし、x帯とy帯が再吸収を受けているとすると、(2-1) および (2-2) 式が成立して、 $\ln(I_x/I_z)$ あるいは $\ln(I_y/I_z)$ と染着量 C には次の直線関係が成立することになる。

$$\frac{I_x}{I_z} = \left(\frac{I_x}{I_z} \right)_0 e^{-\alpha C} \quad (2-1)$$

$$\ln \frac{I_x}{I_z} = -\alpha C + \ln \left(\frac{I_x}{I_z} \right)_0$$

$$\frac{I_y}{I_z} = \left(\frac{I_y}{I_z} \right)_0 e^{-\beta C} \quad (2-2)$$

$$\ln \frac{I_y}{I_z} = -\beta C + \ln \left(\frac{I_y}{I_z} \right)_0$$

ここで、 α, β はそれぞれ x 帯、y 帯の再吸収の大きさを表す定数である。x, y 帯に再吸収がない場合 $I_x/I_z, I_y/I_z$ は染着量によらず一定になるが、Fig. 6 に示すように両染料とも染着量増加にともない減少する傾向が認められた。x, y 帯いずれも再吸収の影響を受けており、接線の傾きから $\beta < \alpha$ といえる。したがって、再吸収の

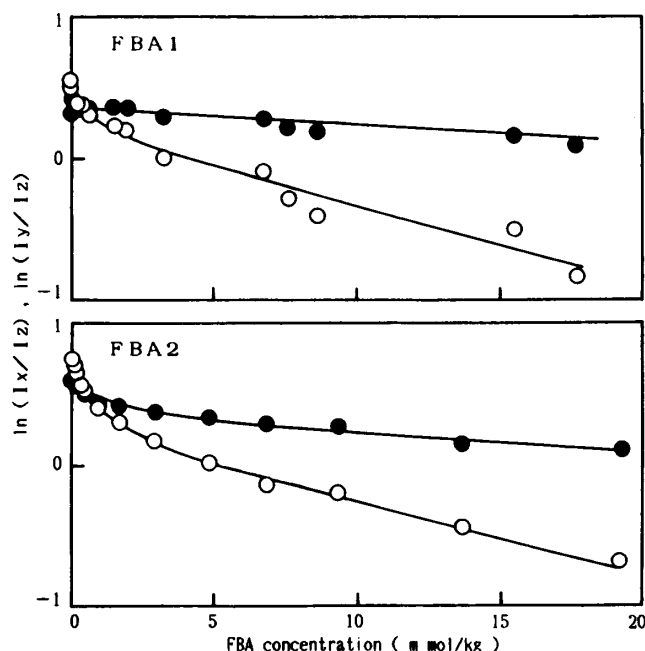


Fig. 6. $\ln(I_x/I_z), \ln(I_y/I_z)$ of cotton fabric dyed in various FBA concentrations

○, $\ln(I_x/I_z)$; ●, $\ln(I_y/I_z)$. Relative fluorescence intensity: I_x , at 420 nm; I_y , at 440 nm; I_z , at 465 nm.

程度は短波長側の x 帯が大きいことがわかる。FBA 1 の y 帯は $\alpha = -0.017$ の直線となり再吸収の影響が小さいが、x 帯および FBA 2 の x, y 帯はいずれも直線関係からはずれ、低染着量では再吸収の寄与が大きく、FBA 1: $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, FBA 2: $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上で寄与率が一定となった。この屈曲点の濃度は、 b^* 値、WS 値が最高値を示した染着量に、ほぼ一致する。屈曲点を境に、再吸収の寄与率を変化させる、すなわち再吸収機構に影響する染料の染着状態が変化したことが推定される。

$I_x/I_z, I_y/I_z$ の減少性が異なるので、その相対的な関係を調べるため、各増白布の I_x/I_z と I_y/I_z をプロットしたところ、Fig. 7 に示すように FBA 1, 2 いずれも、染着量増加にしたがって左下に直線的に移行した。FBA 1 では $1.94 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, FBA 2 では $2.91 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の増白布を屈曲点として高染着量域では直線の傾きが減少し、屈曲点の増白布は b^* 値、WS 値が最高値を示したものと同一であった。すなわち、二波長での蛍光強度の減少率の関係に屈曲点が生ずる濃度が最高白度に対応している。FBA 1 では約 $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, FBA 2 では約 $3 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上の染着量では染着状態が変わり、再吸収の機構が変化して蛍光スペクトルの形状変化に影響したものと考えられる。主波長の蛍光強度変化ではなく、蛍光スペクトルの染着量依存性を調べることにより、増白布の最高白度が出現する濃度を推定できることがわかった。

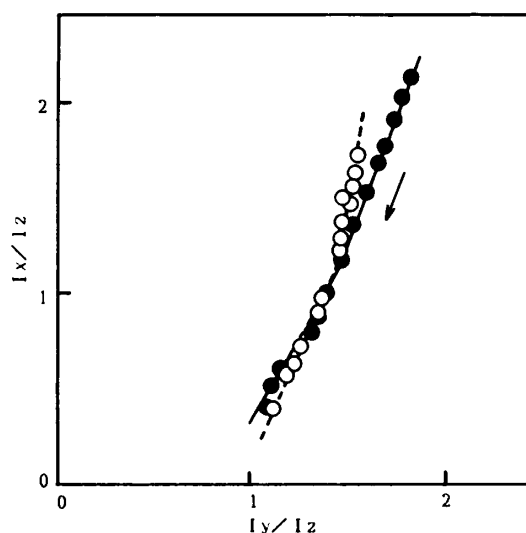


Fig. 7. Plots of I_x/I_z vs. I_y/I_z of cotton fabric dyed in various FBA concentrations

○, FBA 1; ●, FBA 2. Relative fluorescence intensity: I_x , at 420 nm; I_y , at 440 nm; I_z , at 465 nm. ← shows the increase of FBA concentration.

5. ま と め

2種の代表的なスチルベン系蛍光増白染料の増白効果について、白度スケールによる視感白度と CIE 系の測色値 b^* 、蛍光スペクトルとの関係から検討した。

b^* 値と視感白度は同染着量で最大となり対応した挙動を示したが、主波長 (440 nm) の蛍光強度は高染着量域で視感白度とのずれが認められた。蛍光スペクトルの染着量依存性に対する消光と再吸収の関与について解析した結果、①消光の影響は小さいが、短波長側で再吸収が大きく作用しており、②再吸収の寄与率は b^* 値および視感白度が最大となる染着量で変化することが確認された。再吸収を受けている 420 nm と 440 nm の2ピークにおける蛍光強度の相対変化から、最高白度が出現する濃度を推定できることが判明した。

本研究を進めるにあたり有益なご助言を賜りました東

京学芸大学名誉教授岩崎芳枝先生に厚く感謝の意を表します。染料を提供していただきました日本チバガイギ(株)および日本化薬(株)に感謝いたします。

本研究は、昭和 60 年度文部省科学研究費補助金(奨励研究 A)によるものである。

引 用 文 献

- 1) 矢部章彦, 林 雅子: 工化誌, **63**, 987 (1960)
- 2) Vickerstaff, T.: *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver and Boyd, London (1954) (高島直一, 生源寺治雄, 根本嘉郎訳: 染色の物理化学, 丸善, 東京, 17~18 (1966))
- 3) 生野晴美, 駒城素子, 三森美恵子, 矢部章彦: 日化, **1987**, 101 (1987)
- 4) 三宅武男, 野崎博史: 加工技術, **12**, 601 (1977)
- 5) Anders, G.: *J. Soc. Dyers Colour.*, **84**, 125 (1968)
- 6) Merritt, E.: *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 613 (1926)