

市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け

生野 晴美, 駒城 素子*, 中島 利誠*

(東京学芸大学教育学部, *お茶の水女子大学生活科学部)

平成4年9月9日受理

Whiteness and Blueing of Cotton Fabrics Industrially Whitened with Fluorescent Brightening Agent

Harumi IKUNO, Motoko KOMAKI* and Toshinari NAKAJIMA*

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

* School of Human Life and Environmental Science, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112

Keywords: fluorescent whitened fabric 蛍光増白布, whiteness 白さ, $L^*a^*b^*$ $L^*a^*b^*$ 表色値, blueing 青み付け.

1. 緒 言

セルロース繊維の蛍光増白には直接染料型のスチルベン系蛍光増白剤が使用されている。代表的なトリアニル系スチルベン系およびジスチリルビフェニル系蛍光増白剤の2種については、綿布に対する蛍光増白剤の染着量と増白効果の関係を視感白度、蛍光スペクトル、CIE $L^*a^*b^*$ 表色値から明らかにした¹⁾。また、蛍光増白布の蛍光強度とCIE $L^*a^*b^*$ 表色値に対する布の重ねの影響を調べたところ、蛍光強度と明度指数 (L^*) は布を重ねるほど増加して布に固有の値に到達したが、クロマティクネス指数 (a^*b^*) は布の青み付けの有無によって、重ねにともなう変化の挙動が異なった²⁾。

布の増白方法には蛍光増白剤による処理と微量の青色染料による青み付けがあり、高い増白度を得るためには蛍光増白に青み付けを併用することが効果的であるとされている。市販の蛍光増白布について、増白の程度や青み付けの有無を必要に応じて非破壊的な方法で識別できることは、消費者として蛍光増白剤の利用の実態を知る上にも有用である。本研究では前報¹⁾²⁾の成果をもとに、25種の市販蛍光増白綿布について視感白度、蛍光強度、CIE $L^*a^*b^*$ 表色値を測定し、市販布の増白度と青み付けの有無の実態を明らかにした。

2. 実 験

(1) 蛍光増白布

試料は市販の蛍光増白綿布である。後述の Cibanoïd White Scale を基準にして、蛍光増白剤を含まない No. 5 のスケールより視感白度の高い布を収集した。平成2年に購入した14種 (S2, S5, S6, S8, S9, S12, S14, S15, S18, S20~S24) と、昭和60年に購入した11種の計25種である (Table 1)。

蛍光スペクトルの比較に用いた Fig. 4 の蛍光増白布は前報¹⁾ で報告したものである。綿メリヤスを精練後、スチルベン系蛍光増白剤 C. I. FB 85 を用い、浴比 1 : 50、温度 40°C で1時間染色した。染料濃度は 0.01, 0.1, 1, 7% o. w. f. の4水準である。

(2) 増白度の評価

1) 視感白度

視感白度は Cibanoïd White Scale³⁾ を用い、前報¹⁾ と同様に12段階で判定した。このスケールは蛍光増白処理された試料を対象にしており、青み付けを併用した試料への適用は規定されていない。しかし、青み付けのあるものと無いものを統一的に判定するためのスケールは現在開発されていない。本研究では市販増白布の視感白度をさきに報告した蛍光増白処理のみによる結果と比較するために、前報と同一のスケールを使用した。スケー

Table 1. Properties of cotton fabrics industrially whitened with fluorescent brightening agent

Sample No.	Yarn density ($\cdot\text{cm}^{-1}$)	Thickness (mm)	Weight ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	Weave
S 1	55×27	0.15	121.2	plain
S 2	37×22	0.19	134.6	plain
S 3	56×28	0.17	119.1	plain
S 4	51×26	0.19	122.4	plain
S 5	45×39	0.16	83.0	plain
S 6	46×29	0.24	124.0	plain
S 7	59×33	0.13	110.6	plain
S 8	25×24	0.30	139.4	plain
S 9	40×34	0.17	50.7	plain
S 10	13×14	0.49	169.1	plain stitch
S 11	24×24	0.25	154.0	plain
S 12	39×32	0.19	107.3	plain
S 13	46×23	0.35	214.8	twill
S 14	24×22	0.31	139.0	plain
S 15	8×7	1.05	303.4	plain stitch
S 16	18×16	0.34	148.6	plain stitch
S 17	29×23	0.23	102.0	plain
S 18	36×29	0.22	79.8	plain
S 19	27×22	0.13	109.6	plain
S 20	46×15	0.40	191.2	twill
S 21	61×31	0.21	105.4	plain
S 22	53×27	0.25	121.7	plain
S 23	18×23	1.26	229.5	plain
S 24	17×14	0.53	288.1	twill
S 25	28×22	0.20	97.0	plain

ルは1987年に購入して暗所に保管しており、白さは購入時とはほぼ同様であることを確認している。併せて、国際照明学会が推奨し、JIS Z 8715-1991⁴⁾に規定された白色度表示方法とも比較した。

2) 測色

CIE $L^*a^*b^*$ 表色系の明度指数 (L^*) とクロマティクネス指数 (a^*b^*) を前報¹⁾と同様に測定した。装置はキセノン標準白色光源をそなえた刺激値直読方式の測色計 (スガ試験機, SC-2-XCH) である。測定方法及び条件は、蛍光物体色について規定した JIS Z 8717-1989 の光源色直接補正方法、45° 照明—0° 受光、 D_{65} 光 2° 視野である。測色および蛍光強度測定では、測定値が一定の値に収束するまで4~16枚を重ね、布の重ね枚数に影響されない値を求めた。

3) 蛍光強度

試料ごとの励起及び蛍光スペクトルを分光蛍光光度計

(日本分光, FP-550)¹⁾で測定し、極大波長を決定して蛍光強度を測定した。蛍光スペクトル及び蛍光強度について装置の波長特性は補正していない。

(3) 青み付けの判定

1) 測色

蛍光を除いた表色値を求めるために、ハロゲンランプを光源とする分光光度計 (島津製作所, UV2200) に積分球 (ISR240) を付置して単色光照射による分光反射率曲線を測定し、C光 2° 視野の $L^*a^*b^*$ 表色値を測定した。照明・受光条件は JIS Z 8722-1982 の条件 d (0° 照明—拡散受光) である。

本装置で測定した分光反射率曲線は、蛍光の励起スペクトルが重なる 380~440 nm の波長域で蛍光成分が加算されている。しかし、蛍光成分が比較的大きい 380~400 nm では測色の重係数が小さく、400~440 nm では蛍光成分がきわめて小さいため、蛍光成分の $L^*a^*b^*$

市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け

Table 2. Whiteness of cotton fabrics industrially whitened with fluorescent brightening agent with and without blueing

Sample No.	Blueing ¹⁾ Vis.	Ref.	Grade of whiteness ²⁾	W ³⁾	T_W ³⁾	Pattern of Em spectrum ⁴⁾	I_f ⁵⁾ at 440 nm (mV)
S 1	◎	◎	12<	190	7.1	c	287
S 2	○	○	12<	181	2.2	c	323
S 3	○	○	12<	171	4.1	b-c	346
S 4	○	○	12<	174	2.4	c	359
S 5	○	○	12<	173	1.8	c	346
S 6	○	○	12<	172	2.1	c	360
S 7	△	○	12<	167	3.5	c	370
S 8	△	○	12<	175	2.7	c	409
S 9	○	○	12<	165	2.1	c	345
S 10	○	○	12<	171	2.9	c	354
S 11	△	○	12<	163	4.2	b-c	370
S 12	○	○	12	162	2.5	b-c	346
S 13	△	○	12	157	4.3	b-c	300
S 14	△	○	12	159	2.1	b-c	320
S 15	×	×	12	164	2.1	c	356
S 16	×	×	12	158	1.3	c	368
S 17	×	×	12	158	2.7	c	339
S 18	×	×	11	151	0.8	b-c	324
S 19	△	×	11	149	2.6	b-c	292
S 20	×	×	11	142	0.9	a-b	291
S 21	×	×	10	141	3.8	b-c	266
S 22	×	×	10	137	2.7	b-c	268
S 23	△	×	10	141	1.6	a-b	252
S 24	×	×	8-9	129	-0.4	c	322
S 25	×	×	8-9	129	0.7	b	258

¹⁾ Blueing was judged by visual (Vis.) and reflectance curve (Ref.), ²⁾ The visual whiteness was evaluated by Cibanoide White Scale, ³⁾ W and T_W are Whiteness index and Tint index in JIS Z 8715, ⁴⁾ a, b, c are symbols in Fig. 4, ⁵⁾ I_f means fluorescent intensity (mV).

値への影響はほとんどないことを確認している。

2) 視感判定

JIS L 0887-1975 の解説にしたがって増白布を2~3重に巻いて一端から観察し、内部が多重反射によって青く見えるか否かにより、青み付けの有無を判定した。

3. 結果および考察

(1) 増白布の青み付け

視感判定の結果を Table 2 の1欄に示す。多重反射による青色が確認された布(○)が9種、観察されない布(×)が9種、判定の難しい布(△)が7種であった。

単色光照射による分光反射率曲線の測定例を Fig. 1 に示す。S1, S2, S7, S14 は 600 nm 付近に青色染料に由来した吸収があり、600 nm 付近の反射率の差から青

み付けの程度が異なることがわかる。S25 は 600 nm 付近の吸収がなく、蛍光増白処理のみの布²⁾ と特徴が一致したことから青み付けされていないと考えてよい。600 nm 付近の吸収の有無を Table 2 の2欄に示す。吸収のある布(○)はS1~S14の14種、吸収のない布(×)はS15~S25の11種であった。視感判定が難しい7種を除いて、分光反射率曲線の600 nm 付近の吸収の有無は多重反射による青色の有無と一致した。

この分光反射率曲線から求めたクロマティクネス指数を Fig. 2 に示す。 b^* は前報¹⁾²⁾にあわせて白さに対応するマイナス方向を上方にプロットした。600 nm 付近に吸収のあるS1~S14の14種は b^* がマイナス、吸収のないS15~S25の11種は b^* がプラスであり、S1~S14の布は青みを、S15~S25の布は黄色みを帯びているこ

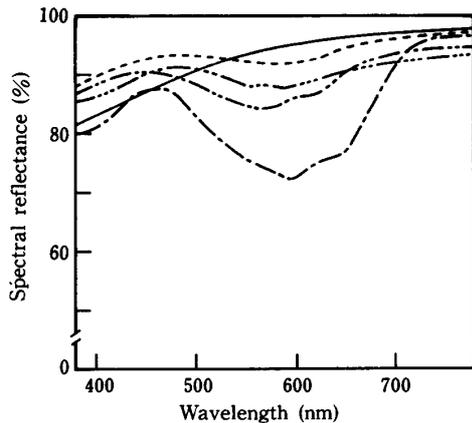


Fig. 1. Typical reflectance spectra of fluorescent whitened cotton fabrics with (S1, S2, S7, S14) and without (S25) bluing that were measured using spectrophotometer with monochromatic illumination.

S1(— · — ·), S2(· · · ·), S7(— · — ·), S14(— — —), S25(—).

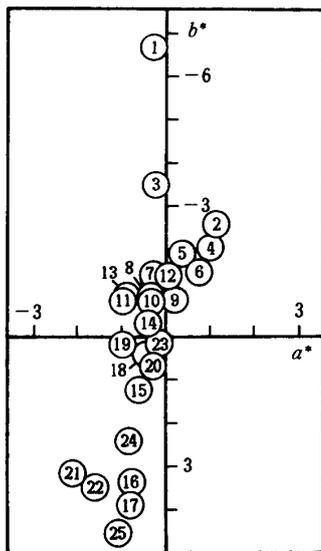


Fig. 2. Intrinsic points of psychometric chroma coordinates a^*b^* of fluorescent whitened cotton fabrics that were measured using spectrophotometer with monochromatic illumination. JIS Z 8722 C 0-D Sa5W5, Simadzu UV2200-ISR 240.

Numbers are sample No. in Table 1.

とが確認された。また、視感判定で青み付けの判定が難しい S 7, S 8, S 11, S 13, S 14, S 19, S 23 は単色光照射による b^* の絶対値が小さい。これらの布は青み付けの程度が少ない、あるいは、蛍光増白処理前の原布に黄色みが少ないと考えられる。

以上の結果から、市販増白綿布 25 種のうち分光反射率曲線に 600 nm 付近の吸収が確認された S 1~S 14 の

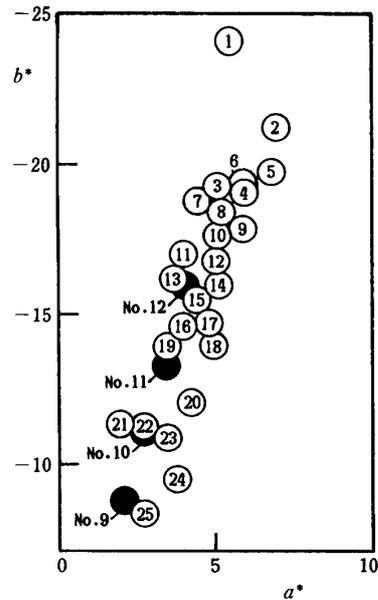


Fig. 3. Intrinsic points of psychometric chroma coordinates a^*b^* of fluorescent whitened cotton fabrics (O) and Cibanoïd White Scale (●) that were measured using photoelectric colorimeter. JIS Z 8717 light-source colour direct correcting method $D_{65} 45-0 B5S5W5$, Suga SC-2-XCH.

Numbers are sample No. in Table 1, and No. 9-No. 12 are grade of Cibanoïd White Scale.

14 種は青み付けされていると結論した。600 nm 付近に吸収のない S 15~S 25 の 11 種は、ほとんどに多重反射の青色が認められなかったことから、青み付けされていないと判断した。青み付けの有無は単色光照射による分光反射率曲線及び表色値の測定により調べられることがわかった。

(2) 増白度の評価

1) 視感白度

視感白度の判定結果を Table 2 の 3 欄に示す。視感白度が 8-9 と低い布は 2 種にとどまり、10 または 11 の布が 6 種、12 の布が 6 種、12 をこえる布が 11 種あった。12 をこえる布の視感白度は、ホワイトスケール 1 段階の白度差から 13 程度と推定される。判定に用いたホワイトスケールは 12 段階からなるが、最高の 12 以上の布が 17 種と全体の 7 割を占めており、市販増白布の多くはきわめて高い白さを有する。

スチルベン系蛍光増白剤の C. I. FB 85 あるいは FB 351 で綿布を処理すると最高 12 の視感白度が得られるが¹⁾、市販増白布の多くは 12 に近い、あるいは、12 以上の視感白度を付与されていることがわかる。また、青み付けされている布はすべて 12 以上、その 8 割は 12 を

市販蛍光増白綿布の増白度と青み付け

こえており、青み付けのある布は視感白度が高いといえる。

2) キセノン光源による $L^*a^*b^*$ 表色値

市販増白布と視感白度の判定に用いたホワイトスケールのクロマティックネス指数を Fig. 3 に示す。市販増白布の b^* は -8.3 から -24.1 の広範囲にあり、視感白度の低い布は b^* の絶対値が小さく、視感白度の増加とともに絶対値が大きくなる。青み付けされていない布の絶対値はほぼ 15 より小さく、青み付けされた布の絶対値は 15 より大きい。一枚の布で明らかに淡い青と認められるほど青み付けの強い S1 は、 b^* の絶対値が最も大きい。

スチルベン系蛍光増白剤の C. I. FB 85 あるいは FB 351 で処理された綿布は b^* の絶対値が最高 14 であった¹⁾。一方、青み付けされた布は重ねに伴い b^* の絶対値が増加した²⁾。したがって、25 種のうち蛍光増白処理のみの布は b^* の絶対値が 15 より小さく、青み付けを併用するとその程度に応じて b^* の絶対値が大きくなることが明らかになった。今回調べた試料のうち蛍光増白処理のみの布は b^* の絶対値が最大で 15.3 を示し、前報¹⁾の 14 より大きかった。これは、使用されている蛍光増白剤が C. I. FB 85 と同部属ではあるが、置換基の異なるもの、たとえば C. I. FB 90 など⁵⁾⁶⁾であり、置換基によって蛍光強度が異なるため⁷⁾⁸⁾と推定される。

また、明度指数 L^* は 94.3~99.3 の高い値であったが、青み付けの著しい S1 は 91.3 と特に低く、青み付けされた布は青色染料の吸収により明度指数が低いと予測される。青み付けのない S15~S25 の平均明度指数 96.5 に対して、青み付けのある S1~S14 の平均明度指数は 94.5 と低く、 L^* に青み付けの影響が現れることがわかった。なお、明度指数と視感白度との関係については詳細な検討を行っていない。

$L^*a^*b^*$ から求めた白色度指数 $W^4)$ と色み指数 $T_w^4)$ を Table 2 の 4, 5 欄に示す。視感白度の高いものほど白色度指数は大きい傾向があり、Cibanoid White Scale を用いた方法と国際照明学会が推奨した白色度表示方法は一致している。

3) 蛍光強度

スチルベン系蛍光増白剤 C. I. FB 85 による増白布は Fig. 4 の蛍光スペクトルを示し、染着量の増加にしたがって a→b→c (最高増白布)→d (過増白布) と変化する¹⁾。市販増白布の蛍光スペクトルは Table 2 の 6 欄のように分類され、最高増白布の c とやや増白度の低い b が 23 種と大半を占めた。青み付けされた S1~S14 は 3

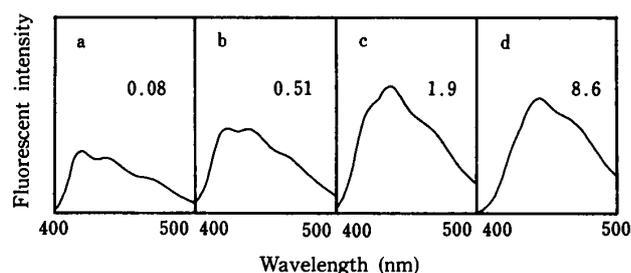


Fig. 4. Patterns of fluorescent emission spectrum of cotton fabric whitened with stilbene type fluorescent brightening agent (C.I.FB 85).

Emission spectrum changed a→b→c→d with higher FBA concentration. Numbers are FBA absorbed ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ fiber).

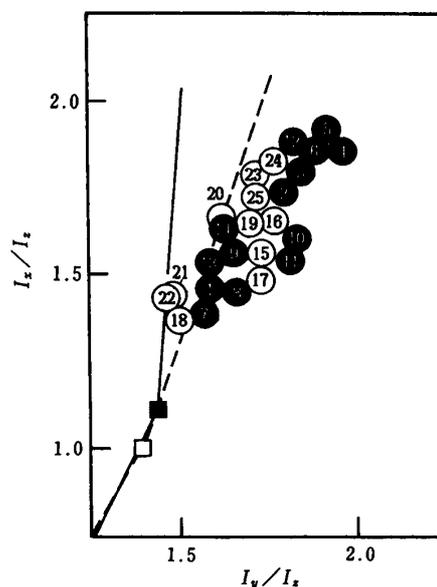


Fig. 5. I_x/I_z vs. I_y/I_z of fluorescent whitened cotton fabrics with (●) and without (○) blueing.

Relative fluorescent intensity: I_x , at 420 nm; I_y , at 440 nm; I_z , at 465 nm of fluorescent emission spectrum. Numbers are sample No. in Table 1. Lines are I_x/I_z vs. I_y/I_z plots of cotton fabrics whitened with C.I.FB 85 (—), C.I.FB 351 (-----) in various FBA concentration¹⁾.

分の 2 が c のスペクトルを示し、最高増白度あるいはそれに近く蛍光増白処理されていることがわかる。青み付けのない S15~S25 には a-b や b のスペクトルがみられ、青み付けのある布に比べ蛍光増白度が低い傾向が認められる。

蛍光スペクトルと増白度との関係を調べた前報¹⁾ にならい 420 nm (x 帯), 440 nm (y 帯), 465 nm (z 帯) の蛍光強度比, I_x/I_z vs. I_y/I_z をプロットした (Fig. 5)。スチルベン系蛍光増白剤の C. I. FB 85 は実線, FB 351

は破線で示すように、染色量増加に伴い I_x/I_z と I_y/I_z が減少する方向に座標点が移動し、最高増白度に対応する屈曲点 (FB 85 : ■, FB 351 : □) を境に直線の傾きが小さくなる¹⁾。

市販増白布は蛍光スペクトルの形状では 13 種が最高増白度の c に分類されたが、x, y, z 帯の蛍光強度比では 25 種すべてが最高増白度に対応する屈曲点に到達していない。また、青み付けのある布 (●) は、ない布 (○) に比べて実線や破線からのずれが大きい傾向がある。

青色染料の吸収は Fig. 1 に示したように、短波長域 (440~500 nm 付近) が蛍光スペクトルの長波長側と重なっている。よって 440 nm 以上の蛍光は青色染料に再吸収されている可能性がある。440 nm 以上の y 帯, z 帯の蛍光が再吸収されると I_x/I_z と I_y/I_z は増加し、座標点は右上方に移動する。すなわち、青み付けされた布が青み付けのない布よりも I_x/I_z , I_y/I_z の高い範囲に分布する Fig. 5 の傾向は、青色染料による蛍光の再吸収に由来すると推定される。蛍光増白度の高い布は青み付けされている場合が多いため、蛍光増白の程度は高くても、再吸収の影響を受けて最高増白度の点に到達しないと考えられる。

一方、青み付けのない布のうち S 18, S 20~S 22 の 4 種は実線や破線に近い。これらは青色染料による蛍光の再吸収がないと確認された。S 15~S 17, S 19, S 23~S 25 の 7 種が直線からずれた理由は本研究では明らかでない。以上より、市販増白布は過増白にならぬように効率的に蛍光増白処理されていることがわかった。また、蛍光強度が高い布ほど屈曲点に近く位置すると予想したが、必ずしもその傾向は認められなかった。

蛍光の主波長 440 nm の蛍光強度を Table 2 の 7 欄に示す。視感白度の低い布は蛍光強度が 200 mV 台と低く、視感白度の高い布は蛍光強度が 300 mV 以上と高い。また、青み付けされた布の平均蛍光強度は 345 mV、青み付けのない布の平均蛍光強度は 303 mV であった。S1

は蛍光強度が 287 mV と低いが、Fig. 1 に示したように青み付けが強いため、高い視感白度になったことが判明した。

4. まとめ

視感白度が Cibanoide White Scale の No. 5 より高いことを基準に収集した 25 種の市販蛍光増白綿布について視感白度、蛍光強度、CIE $L^*a^*b^*$ 表色値を測定し、市販布の増白度と青み付けの有無を明らかにした。

青み付けは、単色光照射による分光反射率曲線が 600 nm 付近に吸収をもつことにより調べることができる。蛍光増白のみの布は 11 種、青み付けが加えられた布は 14 種と判定した。

青み付けされた布はすべて 12 以上のきわめて高い視感白度を持ち、キセノン光源による b^* は絶対値が 15 より大きかった。蛍光増白のみと判定された布は、視感白度 12 の布が 3 種にとどまり、8-9 と低い布が 2 種あり、 b^* の絶対値は 15 より小さかった。蛍光スペクトルの形状は半数の布が最高増白度近くに処理されていることを示したが、平均蛍光強度は青み付け布 345 mV に対して、青み付けのない布では 303 mV と低い傾向が認められた。

引用文献

- 1) 生野晴美, 駒城素子, 中島利誠: 家政誌, 41, 1079~1084 (1990)
- 2) 生野晴美, 駒城素子, 中島利誠: 家政誌, 43, 935~941 (1992)
- 3) Anders, G.: *J. Soc. Dyers Colour.*, 84, 125-132 (1968)
- 4) 日本規格協会: JIS Z 8715-1991 (白色度—表示方法)
- 5) 檜垣弓子: お茶の水女子大学卒業論文, 103 (1977)
- 6) 小川育子: 織消誌, 33, 670~676 (1992)
- 7) 矢部章彦, 林 雅子: 家政誌, 11, 247~252 (1960)
- 8) 山下芳男, 吉田勝平: 有機合成化学, 35, 285~289 (1976)