

木綿—反応染料系の汗日光堅ろう度に関する研究

：分光照射法によるアプローチ

大阪府立大学 高岸 徹
(共同研究者) 同 八木 繁 幸

Studies on Fading of Reactive Dyes on Cellulose by Perspiration and Light : Approach by Spectroirradiation

by

Toru Takagishi, Shigeyuki Yagi
*Department of Applied Materials Science,
Osaka Prefecture University*

ABSTRACT

The photodegradation behavior of three bifunctional reactive dyes of yellow, red, and blue colors on cotton fiber in the presence of perspiration has been investigated. The original fiber before dyeing and the dyed fiber, respectively treated with acid and alkaline perspiration, were irradiated with monochromatic light of 20 different wavelengths from 201 to 701 nm, using as light source a Xenon lamp divided into 20 wavelength parts. The photodegradation behavior at each wavelength was examined to elucidate the mechanism of the photofading of the dye on the fiber. Original cotton fiber and the dyed fiber were affected markedly by spectroirradiation at a specific wavelength, viz. 259 nm: yellowing of the fiber alone and photofading of the reactive dyes on the fiber occurred maximally at this wavelength. The photodegradation is independent of the color and structure of the dyes. These findings suggest that the photodegradation of the dyes on the fiber is accelerated by the absorbed energy characteristic of the fiber and/or degradation products of the fiber generated at the characteristic wavelength. In the presence of acid or alkaline perspiration the photodegradation of the dye on the fiber also took place maximally at ca. 259 nm. However the original fiber and the dyed fiber were influenced markedly by the added perspiration. The curve of the photodegradation was

intensified and broadened significantly by perspiration. Histidine alone in perspiration did not play an important role in the photofading by light and perspiration. The components other than histidine affected the fading cooperatively.

要 旨

スポーツ衣料において重要な、木綿に染着した反応染料の汗日光堅ろう度を、分光照射法によって調べ、その退色機構を検討した。すなわち、回折格子照射分光器を用いて染色布に分光照射し、繊維自身および繊維基質中の染料の光分解挙動を酸性およびアルカリ性人工汗液存在下で調べた。光源としてキセノンアークランプを用い、この光を回折格子によって20の波長領域に分光し、未染色布および染色布に照射した。その結果、光退色には非常に強い照射波長依存性があり、木綿—反応染料系では色相および骨格構造の異なる反応染料を用いても、259nmで特異的に一番強く退色し、未染色布も染色布とまったく同一の波長領域で特異的に最も強く黄変することを見出した。すなわち、繊維基質が分解される波長領域で染料の分解も促進されることが分かった。酸性およびアルカリ性汗成分共存下においては、未染色布および染色布ともに退色は顕著に進み、最大の退色波長は259nmであるが、259nmを中心としてその波長領域は広がり、より広い波長領域の光によって退色が起こることが明らかになった。また人工汗液中の成分の光分解におよぼす影響について検討した結果、ヒスチジンのみが汗日光堅ろう度に影響をおよぼすのではなく、汗液中の他の共存成分との相乗効果が大きいことが分かった。

緒 言

耐光性には種々の因子が影響をおよぼす。たとえば、染料の基本構造と置換基、紫外線吸収剤と染料の組合せ、染色時の分散剤・助剤の種類、汗

などの共存物質などである。また、耐光性を調べる過程においては、照射光源の種類、その光源の分光分布と照射エネルギー、照射時の温度などが重要な役割をはたす。

染色物の耐光性は実用上最も重要な性能の一つである。染色物の光退色については古くから多くの研究があるが、染料の光分解におよぼす多くの因子のうちいずれかに注目し、現象論的に展開したものが多く、統一した見解には至っていない¹⁻²¹⁾。光分解におよぼす因子のうち、最も重要と考えられる光源については、全波長を含むカーボンランプやキセノンランプ、あるいは単一波長を含む水銀ランプを使用しており、照射波長による影響についての報告は見当たらない。

スポーツ衣料の素材としては木綿繊維が常用され、とくに夏期には高温と強い太陽光にさらされると同時に汗が発生し、汗と日光の複合作用による苛酷な条件下で使用される。変退色による消費者クレームが発生するため、スポーツウェアの品質は、一般衣料品よりも厳しい基準が要求される。

本研究は、スポーツ衣料において重要な、木綿に染着した反応染料の汗日光堅ろう度を、分光照射法によって調べ、その退色機構を解明するとともに、高耐光性を得るための方法を開発することを目的とする。

分光照射法とは、連続波長の光を回折格子照射分光器を用いて分光し、各波長の光を染色布に照射する方法であり、波長による光退色の挙動を追うことができる。この新しい分光照射法によるアプローチによって、汗成分共存下における木綿の黄変挙動と染着した染料の分解挙動を調べた。

このような研究は、汗日光に堅ろうな染色物の

開発とりわけスポーツ衣料の分野に寄与するのみならず、現在、大きな問題になりつつある紫外線による皮膚障害を防止するためのスポーツ衣料の開発に対しても、大きな指針を与えるものと期待される。

1. 実験方法

図1に示す回折格子照射分光器 (CRM-FA, 日本分光) を用いて染色布に分光照射し、染料の光分解挙動を調べた。光源としてはキセノンアークランプを用いた。この光源は図2に示すように201~701nmの波長の光を含み、この光がミラーM1およびM2で反射され、回折格子によって20の波長領域に細かく分割され(201, 230, 259, 288, 316, 344, 372, 399, 426, 453, 479, 505, 531, 556, 581, 606, 630, 654, 678および701nm)、サンプルホルダーに取り付けた繊維試料に分光照射される。染色布の光照射部と未照射部の色差(ΔE)を測色して光分解挙動を調べた。未染色布自身の光分解についても、光照射部の黄変の程度を未照射部との色差で表した。照射時間は48時間とした。

木綿布としては未シルケット加工ニット織物を用いた。

染料は木綿用染料として重要な反応染料の3原色を用いた。すなわち、C. I. Reactive Red 195, C. I. Reactive Blue 221, C. I. Reactive Yellow 145であ

る。これらはいずれも2官能型反応染料であり、吸収スペクトルを図3に示す。

人工汗液は、ATTS法に基づいて調製した。すなわち、酸性汗液(全液量1ℓ中、L-ヒスチジン塩酸塩0.5g, 塩化ナトリウム5g, リン酸二ナトリウム5g, 85%乳酸5g, DL-アスパラギン酸0.5g, D-パントテン酸ナトリウム5g, グルコース5g, 酢酸でpH3.5に調整)およびアルカリ性汗液(含有成分は酸性の場合と同じ。水酸化ナトリウムでpH8.0に調整)を用いた。また人工汗液のなかで重要な成分といわれているヒスチジンの影響を調べるために、ヒスチジンのみを含む水溶液と、人工汗液からヒスチジンのみを除いた他の成分を含む水溶液も調製して検討した。

常法によって反応染色した木綿布に人工汗液を吸尽させて、その試料を分光照射することによって退色挙動の波長依存性を調べた。

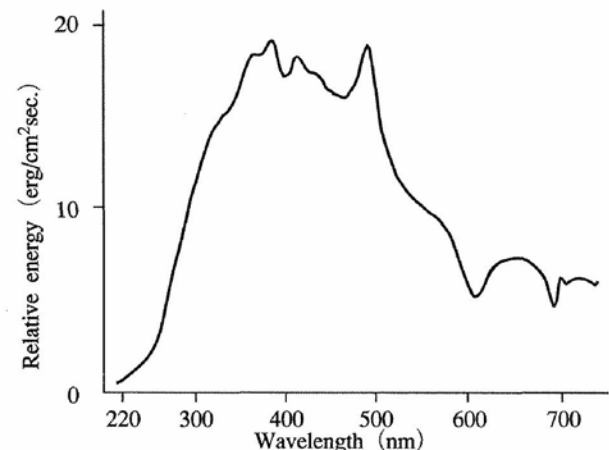


図2 用いたキセノンアークランプのエネルギーレベル

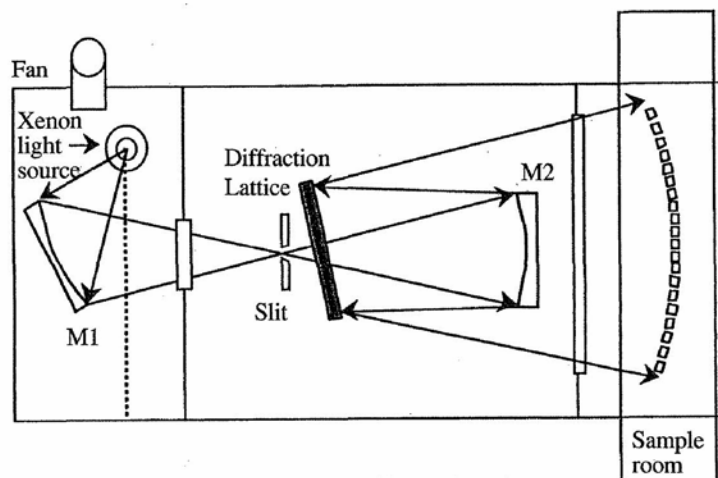


図1 用いた回折格子照射分光器

2. 結果および考察

2. 1 分光照射による各種繊維の黄変

従来から繊維の黄変はエネルギーの強い短波長の光によって起こるといわれているが、全波長照射あるいは一部波長領域をカットした実験結果である。そこでまず、木綿繊維の黄変の程度を分光照射法によって検討した。その結果を図4に示す。すなわち、この図において、縦軸 ΔE は光照射部と未照射部の黄変の色差を示す。この図から明らかのように、木綿では259nmにおいて最大の黄変を示し、この波長よりも短波長側および長波長側においても黄変の程度は小さくなる。これは従来

から指摘されていたことと大きく異なる。用いたキセノンアークランプのエネルギーレベルは図2に示すような曲線を示す。したがって、一定時間照射した場合、各波長で受けるエネルギーレベルが異なり、それが黄変の波長依存性として現われる可能性がある。そこで、各波長で受けるエネルギー強度を一定になるように、20に分割した各波長領域の照射時間を変化させて黄変の程度を調べた。その結果、それぞれに分割した波長領域における照射エネルギーを一定にしても、黄変の波長依存性は図4の結果とまったく同じことが分かった。したがって、波長依存性はエネルギー分布の差によるものではないことは明らかである。そ

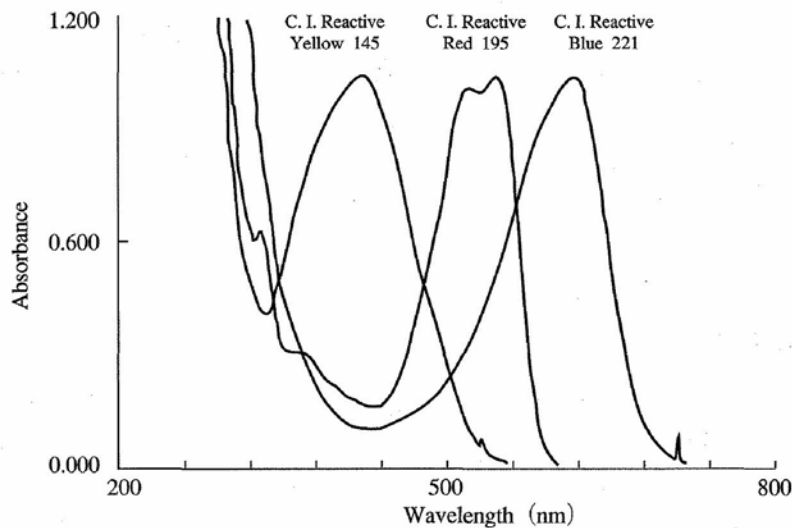


図3 3種の2官能型反応染料の吸収スペクトル (pH 7.0)

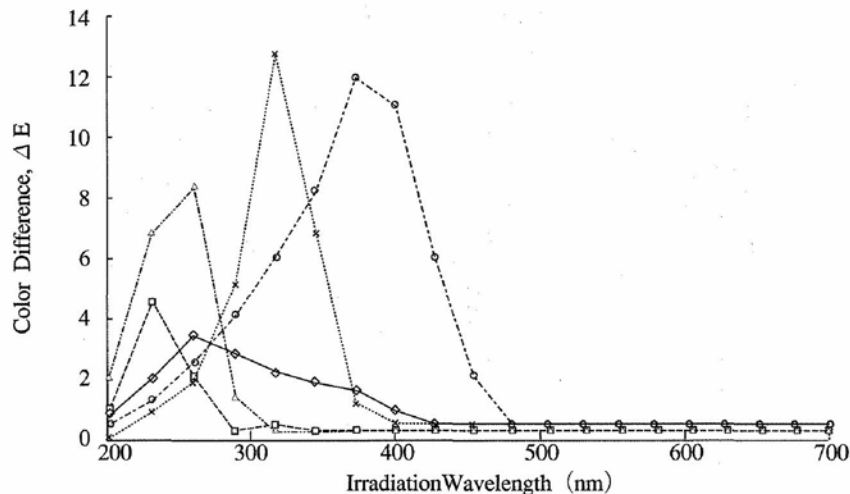


図4 分光照射による未染色布(白布)の黄変: (◇) 木綿 (×) ポリエステル, (○) ナイロン, (□) ジアセテート, (△) トリアセテート

ここで本研究においては、以後の実験においては各分光波長領域の照射時間を一定（48時間）にして実験を行った。木綿繊維で観察された波長依存性が木綿繊維特有のものであるかどうかを調べるために、他の繊維についても検討した。ポリエステル、ナイロン、ジアセテート、トリアセテートについて得られた結果を図4に同時に示した²²⁻²⁵⁾。この図から明らかなように、ポリエステル、ナイロン、ジアセテート、トリアセテートではそれぞれ316, 372, 230, 259nmで黄変し、いずれの繊維基質においても黄変には明らかに波長依存性があり、また繊維の種類によって明らかに異なる波長領域で最大の黄変が起こることが分かった。このような挙動は従来から言われていることとは大きく異なり、分光照射法によって初めて明らかにされた結果である。

つぎに、未染色布に人工汗液を吸尽させた後、照射時間一定の条件で分光照射した。その結果、人工汗液存在下において、黄変の程度は著しく加速されるが、259nmにおいて最大の黄変が見られることには変わりはない。

2. 2 分光照射による木綿—反応染料染色布の退色

C. I. Reactive Red 195, C. I. Reactive Blue 221, C. I. Reactive Yellow 145の3原色で反応染色した木綿布の分光照射を試みた。その結果を図5および図6に示す。図5においては、サンプルホルダーにセットした染色布の退色の程度を濃淡で示し

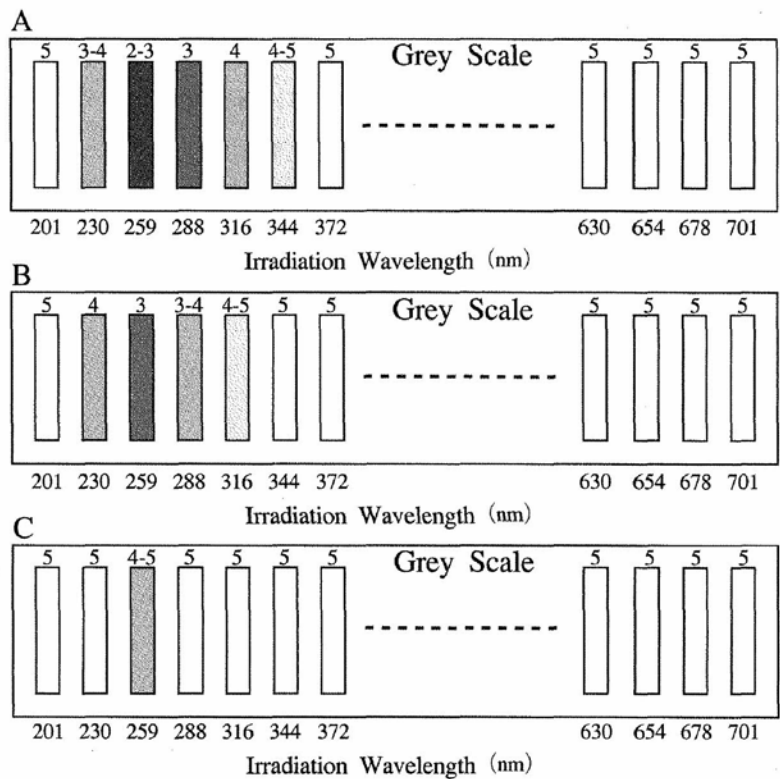


図5 3種の2官能型反応染料で染色した木綿布の分光照射による退色：A；C. I. Reactive Red 195, B；C. I. Reactive Blue 221, C；C. I. Reactive Yellow 145, 濃色ほど退色が大きいことを示す

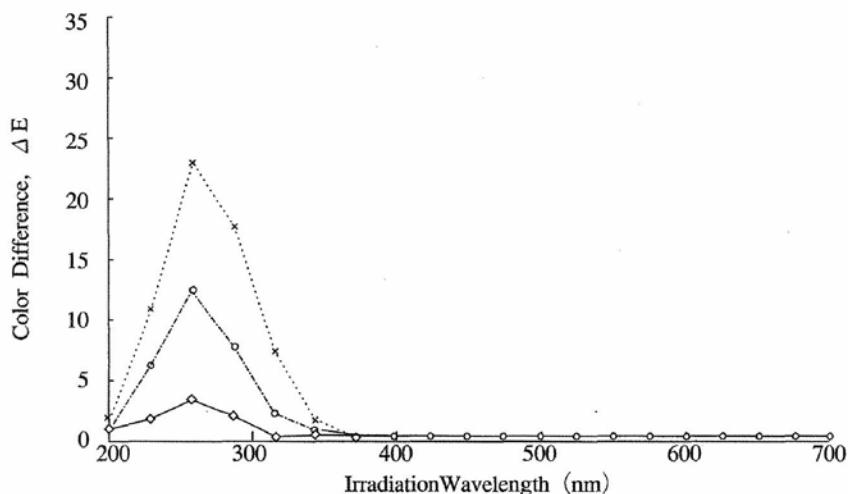


図6 3種の2官能型反応染料で染色した木綿布の分光照射による退色：(×) C. I. Reactive Red 195, (○) C. I. Reactive Blue 221, (◇) C. I. Reactive Yellow 145

た。濃い部分は退色の度合いが進んでいることを表す。図5の上部にはブルースケールによる堅ろう度表示を並記した。また定量的に退色の程度をブランクとの色差 ΔE として表し、図6に示した。図5および図6に見られるように、Red 195, Blue 221, Yellow 145のいずれの染料においても、最大の退色は259nm付近で起こることが分かる。これらの染料は図3に示すような吸収スペクトルをもっているが、吸収スペクトルの波長領域にかかわらず、木綿布に染着した場合には、3原色の染料はまったく同じ波長で最大の退色を示す。すなわち、色相および骨格構造の異なる反応染料を

用いても、木綿繊維に染着した場合には、259nmで特異的に一番強く退色し、染料が染着している繊維基質に依存していることが分かる。

未染色布の黄変も染色物とまったく同一の波長領域で特異的に最も強く起こる。

以上の結果より、繊維によって特異的に吸収された固有の波長の光によって染料自身も分解するか、または繊維の分解生成物からの攻撃によって染料自身が分解するものと推定した。

2. 3 汗共存下における反応染色物の光退色挙動

アルカリおよび酸性の人工汗液を吸尽させた反

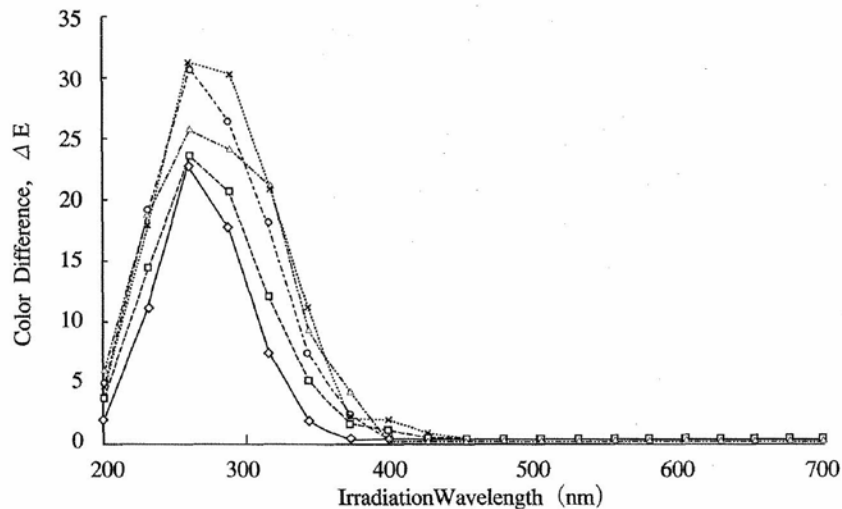


図7 C. I. Reactive Red 195で染色した木綿布の人工汗液共存下における分光照射による退色：
 (◇) 人工汗液なし, (×) アルカリ性人工汗液, (○) 酸性人工汗液,
 (□) ヒスチジン水溶液, (△) ヒスチジン以外の人工汗液成分を含む水溶液

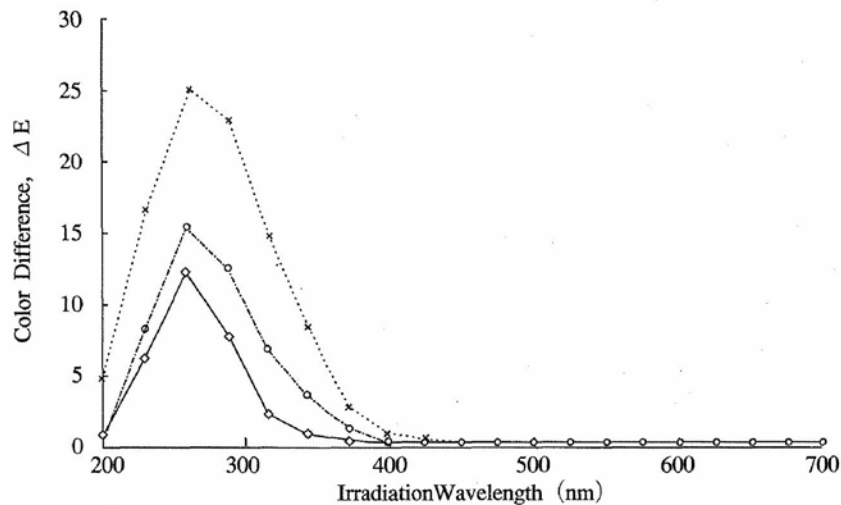


図8 C. I. Reactive Blue 221で染色した木綿布の人工汗液共存下における分光照射による退色：
 (◇) 人工汗液なし, (×) アルカリ性人工汗液, (○) 酸性人工汗液

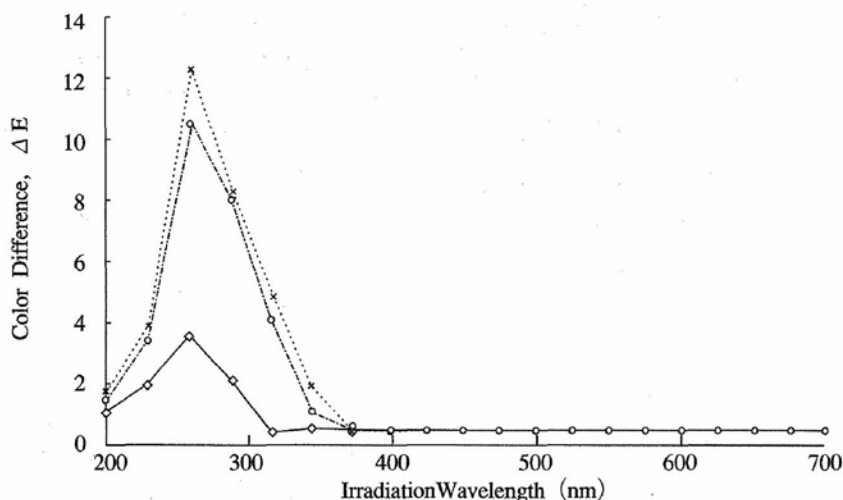


図9 C. I. Reactive Yellow 145で染色した木綿布の人工汗液共存下における分光照射による退色：
 (◇) 人工汗液なし, (×) アルカリ性人工汗液, (○) 酸性人工汗液

応染色物を分光照射した。得られた結果を図7 (Red 195), 図8 (Blue 221), 図9 (Yellow 145) に示す。これらの図から明らかのように、いずれの染料においても、最大の退色波長は259nmであり、汗液が共存しても最大波長がシフトすることはない。汗が存在しても最大波長の位置がシフトしないということは、退色には基本的に木綿繊維の黄変(分解)が関与していることは確かであり、汗成分の共存によってその黄変の程度が大きくなり、その結果染色布上の染料の退色も促進される。したがって、色差 ΔE は汗が共存しない場合に比べて著しく増大する。一般には赤色染料の汗日光堅ろう度が悪いといわれているが、本実験で用いた3種の反応染料の結果では、汗成分が共存するとYellow 145では約3.5倍、Blue 221では2倍、Red 195では1.4倍も退色が進行し、Yellow 145では非常に顕著である。

また、上述したように、退色が起こる最大波長はシフトすることはないが、汗成分によって波長幅が広がる現象が観察される。たとえば、図9のYellow 145では、汗成分が存在しない場合、300nm以上の光によってまったく退色しないが、汗成分が共存すると300~372nmの光によっても退色を受けようになる。すなわち、汗成分によ

って、より長波長側(可視光側)の光の影響を受けることが分かる。同様の挙動は図7のRed 195, 図8のBlue 221でも明らかに見られる。

図7のRed 195において、人工汗液成分の影響について詳細に検討した。汗液のpHの影響をみると、酸性およびアルカリ性で退色の程度はほとんど変化せず、いずれのpHにおいても退色は促進される。しかしながら、300nm以上の光による退色はアルカリ性汗液の方が大きい。またBlue 221(図8)およびYellow 145(図9)ではアルカリ性汗液の方が退色が増大する。ヒスチジンのみを含む水溶液で処理した場合と、ヒスチジン以外のすべての成分を含む水溶液で処理した場合を比較すると、ヒスチジンのみの場合にはブランクとほぼ同程度の退色しか起こらず、ヒスチジンの影響はほとんど現われない。しかしながら、ヒスチジンの共存によって、300nm以上の光による退色は幾分促進される。一方、ヒスチジン以外のすべての成分を含む場合には、ブランクと酸性およびアルカリ性人工汗液の退色の中間にきており、ヒスチジンのみでは退色促進効果は小さいが、それ以外の成分の相乗効果によって、汗日光の退色が進行することが分かる。また、ヒスチジンのみと同じように、300nm以上の光によっても退色が

起こりやすくなる。

また本実験の結果から、従来提案されている JIS 法は汗日光堅ろう度の評価法として実情に合致しないことが指摘されているが、JIS 法は無機塩以外の主成分としてヒスチジンのみを汗液成分として含むためではないかと考えられる。

3. 結 語

汗日光堅ろう度のような複雑な系について早急に結論を出すことはできないが、本実験で得られた結果から判断すると、退色には本質的に木綿繊維の分解が関与していることが確かであり、この分解を抑制することが非常に重要であることが分かる。そのアプローチとして、木綿の場合には、259nm を中心とした光エネルギーを遮蔽または吸収するような紫外線吸収剤が有効になるものと考えられ、本研究の結果はその開発の指針を与える。

文 献

- 1) Cumming, J. W., Giles, C. H. & McEachran, A. E. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 72, 373 (1956)
- 2) Giles, C. H. & McKay, R. B. ; *Textile Res. J.*, 33, 527 (1963)
- 3) Giles, C. H., Devendra, P. J. & Shah, C. D. ; *Textile Res. J.*, 38, 1048 (1968)
- 4) Giles, C. H., Yabe, A. & Shah, C. D. ; *Textile Res. J.*, 38, 467 (1968)
- 5) Muller, C. ; *Am. Dyestuff Rep.*, 59, 37 (1970)
- 6) Giles, C. H., Shah, C. D. & Watls, W. E. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 88, 433 (1972)
- 7) Giles, C. H., Hojiwala, B. J. & Shah, C. D. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 90, 45 (1974)
- 8) Griffiths, J. & Hawkins, C. ; *J. Appl. Chem. Biochem.*, 27, 588 (1977)
- 9) Griffiths, J. & Hawkins, C. ; *J. Chem. Soc. Parkin Trans*, 2, 747 (1977)
- 10) Giles, C. H. & Walsh, D. J. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 93, 348 (1977)
- 11) Srinivasan, V. S., Podolski, D., Westrick, N. J. & Neckers, D. C. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6513 (1978)
- 12) Kuramoto, N. & Kitao, T. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1, 379 (1979)
- 13) Allen, N. S. & Harwood, B. ; *Polym. Degradation and Stability*, 4, 319 (1982)
- 14) Kuramoto, N. & Kitao, T. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 98, 334 (1982)
- 15) Kuramoto, N. & Kitao, T. ; *Dyes and Pigments*, 3, 49 (1985)
- 16) Oda, H. & Kitao, T. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 102, 305 (1986)
- 17) Oda, H. & Kitao, T. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 103, 205 (1987)
- 18) Freeman, H. S. & Hsu, W. H. ; *Textile Res. J.*, 57, 223 (1987)
- 19) Wang, I. J. & Wang, P. Y. ; *Textile Res. J.*, 60, 297 (1990)
- 20) Neevel, J. G., van Beek, H. C. A., den Ouden, H. H. I. & van Graaf, B. ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 106, 176 (1990)
- 21) Yamada, J., Syosenji, H., Utida, M. & Igarashi, H. ; *Nihonkagakukaishi*, 3, 563 (1974)
- 22) Katsuda, N., Yabushita, S., Otake, K., Omura, T. & Takagishi, T. ; *Dyes and Pigments*, 31, 291 (1996)
- 23) Katsuda, N., Omura, T. & Takagishi, T. ; *Dyes and Pigments*, 34, 147 (1997)
- 24) Katsuda, N., Otake, K., Omura, T. & Takagishi, T. ; *Dyes and Pigments*, 36, 193 (1998)
- 25) Katsuda, N., Omura, T. & Takagishi, T. ; *Dyes and Pigments*, 36, 231 (1998)