(昭和31年5月18日受理)

染料固着剤の染色物耐光堅牢度におよぼす影響について

群馬大学工業短期大学部 石 井 美 治

EFFECTS OF FIXING AGENTS ON THE FADING OF THE DYED VISCOSE FILMS

By Yoshiji Ishii

(Faculty of Technology, Gunma University, Kiryu, Japan)

The viscose films are dyed by some selected dyes, such as Chrysamine G, Direct Brown M, Benzo Cuprol Blue FBL, Benzo Copper Blue 2B and others. The film is treated with the aqueous solutions of the fixing agents, dicyandiamide-formaldehyde resin and Sapamine KW, or cation active levelling agent, Repellate.

The absorption spectra of the films are measured and the deformation of the spectra by these treatments and by exposure to ultraviolet ray is discussed.

The results of these experiments are shown as follows:

(a) By the treatments of the agents the maximum wave length of spectra of dyes are shifted to shorter wave length side, and the fading of the dyed films is accelerated by these agents.

(b) By the modified treatment to which is added copper salt in the bath of the fixing agents, the fading of the films is greatly decreased, but has no relationship to the deformation of the spectra.

(c) The weak new absorption is developed on the dyed films with copper blue dyes at red side of the maximum wavelength of absorption curves. This new absorption is extinguished by fixing treatments, or exposure to ultraviolet ray. The reason of this phenomenon appears that the hydrogen bonding between the dyes and cellulose chain is cut, and the dyes are deposited in the film by fixing treatment or exposure to ultraviolet ray.

(Received 18. 5. 1956)

1. 緒 言

直接染料染色物の水洗堅牢度を改善する後処理の一つに、固着剤（フィックス）による処理がある。本処理は効果が優れ、工程が簡単で広く実施されているが、処理品の耐光堅牢度を低下させる場合があり、該処理の欠点となっている。対策としては、一般直接染料の耐光堅牢度増進処理として周知の銅処理の併用が実施され、また固着剤中に銅塩を含ませた製品が若干市販されている。しかし銅処理はすべての染料に有効ではなく、サリチル酸をカップリングした染料とか、アゾ基のオルソ位に水酸基を有する染料等に選択的に有効であるといわれ、また固着剤の構造による耐光性低下の程度も異なることが考えられるが、このような現象に対する定量的な報告は未だ見出されない。著者は染着された染料が、固着剤または他の表面活性剤処理により耐光度を低下する現象および硫酸銅処理併用の場合の変化を、染色セロファン膜を試料として研究した。

2. 実験材料

2.1 染料

上記の通り銅処理により耐光性を著しく改善される染料を主体とし構造上類似のものとして、Oxamine Brown B を追加した下記6種のアゾ染料を使用した。染料は、Robinson & Mills の方法により精製した。第1表に染料名、構造式を示した。

2.2 被染材料

染色物の褪色を直接測定できる便利さから、実験は糸または布を使用することを止めて、ビスコース膜すなわちセロファンを被染材料に選んだ。セロファンは東京セロファン KK 製 No. 300 を蒸留水で24hrs 洗滌し可溶性成分を流去したものである。染色は常法により、助剤は食塩を適宜加えて使用染料がセロファンに吸尽されるようにした。吸尽されないものは、残浴比色により染色量を計算した。なお染色時間は6~8 hrs 沸騰し、12~24hrs 放冷した。

第1表 使用染料の構造式

番号	染料名	構造式
1	Chrysamine G	
2	Direct Brown M	
3	Oxamine Brown B	
4	Japanol Copper Blue 2B	
5	Benzo Cuprol Blue FBL	
6	Japanol Brilliant Blue RWL	

第2表 染色膜の染着濃度

番号	染料名	染着濃度 mol/l
1	Chrysamine G	2.80×10^{-3}
2	Direct Brown M	3.06×10^{-3}
3	Oxamine Brown B	2.97×10^{-3}
4	Japanol Copper Blue 2B	1.93×10^{-3}
5	Benzo Cuprol Blue FBL	1.69×10^{-3}
6	Japanol Brilliant Blue RWL	2.32×10^{-3}

各染色試料の染着濃度は第2表に示した。

2.3 固着剤・表面活性剤

現在国内で生産されている固着剤はほとんどすべて、ジシアジアミド、ホルマリン縮合物であるので、某社製のフィックス、コンクをこの樹脂型の固着剤として選んだ。また長鎖状分子の末端にカチオニックな基を有する表面活性剤型の固着剤の例として、Sapamine

KWを別に選択した。なお染料固着剤ではないが、ピリジニウム塩型の均染剤である Repellate を加え以上3種の処理剤により後処理を実施した。いずれも市販品または見本品をそのまま使用した。銅処理用としては、結晶硫酸銅を使用した。

3. 実験方法

染色されたセロファンはそれぞれ 1×4 cm の単冊型に切り日立分光光度計 EPB-U のセルホルダーに挿入し、未染の膜を標準品とし、吸収曲線を測定した。

染色膜および標準膜はともに上記3種の処理剤 0.3 % 液に 70°C で10分間浸漬した。しかる後再び吸収曲線を測定しておき、両者ともアクメ紫外線照射機にて、2hrs 照射し、吸収曲線を測定し、再び照射を繰返して、6hrs 照射した。

銅併用の試料もまた染色膜、標準膜の3組を各染料毎に取り、処理剤 0.3 %、硫酸銅 0.03 % 液にて上記

同様に処理後、紫外線 2hrs 毎に照射、褪色測定を繰返した。

照射された未染標準セロファンは肉眼的には変化がないが、吸収曲線に短波長側で染色セロファンと異なった吸光を示す心配があるので、測定波長は $360\text{m}\mu$ 以上とした。

4. 実験結果および考察

4.1 各種処理による吸収曲線の変化

第1～4図はそれぞれ図中に示された染料によって染色したセロファン膜の吸収曲線であり、縦軸は光学

Fig. 1 Absorption spectra of Chrysamine G in films

Fig. 2 Absorption spectra of Direct Brown M in films

Fig. 3 Absorption spectra of Oxamine Brown B in viscose films

密度、横軸は波長 ($\text{m}\mu$) である。各図とも、曲線 0 は染色、乾燥後のそれで、1, 2 および 3 を付した曲線は、それぞれフィックス・コンク, Sapamine KW および Repellate で処理後乾燥した膜、1', 2' および 3' を付した曲線は、それぞれ上記処理で銅イオンを併用した膜の吸収曲線である。

各図に共通した曲線の変化は各処理による吸光係数の低下であるが、処理浴に脱落する染料は肉眼的に認められず、処理による染料の脱着を原因とすることはできない。各種処理薬品が繊維素分子に収着した色素イオンに何らかの変化を与えたものと考えられるが、

Fig. 4 Absorption spectra of Copper Blue Dyes in viscose films

このことを議論することは困難であるので触れない。

周知の通り染料分子の吸収曲線は、その分子の基準状態と励起状態のエネルギー差により決まるもので、繊維素分子中に収着した色素イオンの状態が変化すれば、上記エネルギー差に変化をきたし、極大吸収位置は異なってくる。例えば該色素イオンに銅イオンが配位して錯化合物を形成すれば、当然その吸収曲線は変化する。このような考えから各種処理による極大吸収位置の移動について考察を進める。

第1図曲線2(以下番号で処理品の吸収曲線を示す)においては、極大位置の移動($\lambda_{\max}$ の変化)がないが、1および3においては、短波長側への移動が約5~15m μ 見られる。なお銅併用処理の場合、極大位置の移動は僅少で、長波長側の吸収増加が共通した著しい変化である。後述の通り、銅処理用染料の銅イオンによる吸収曲線変化は長波長側の吸収減少が主な変化として認められるので、銅併用処理における銅イオンの作用機構は、処理剤、色素イオンおよび銅イオンの3者を考慮に入れるべきである。

第2図処理剤による極大位置の変化は僅少である。本染料は可視部に2つの極大部を有し、その極大部と染料分子内 π 電子系との相関が確立されないので推論の域を超えないが、第1吸収($\lambda=515\text{m}\mu$)が第2吸収($\lambda=400\text{m}\mu$)より処理によって相対的に低下している。また銅併用処理の1'および2'にては、第1吸収極大は短波長側、第2極大は長波長側に移動の傾向がある。3'にては吸収極大位置の移動よりむしろ第2吸収の吸収増加が著しい。また本染料の紫外線照射による褪色が主として第1極大吸収の変化として現われるので、第2極大吸収が、Chrysamine Gにおける極大吸

収に対応するものと推定する。

第3図においては、いずれの処理にても無処理の際と極大位置はほとんど変わらず、これら後処理特に銅併用の際のスリシル酸基の重要性を想像させる。

第4図、I、IIおよびIII曲線群はそれぞれ Blue 2B、Blue RWL および Cuprol Blue FBL の吸収曲線を示す。これらの染料は銅処理により日光堅牢度を著しく増進することで知られている染料である。各染料とも0曲線は極大吸収部の長波長側に肩が隆起し、大体共通した曲線である。処理により長波長側に極大位の移動した曲線は、I群1曲線、II群2'曲線、不変位の曲線は、I群中2および2'(図示せず)である。他はすべて短波長側への移動であった。これは第1~3図と類似の傾向であるが、3者とも1曲線は共通して長波長側の隆起を消失して、前3図の染料に見られない吸収変化を示した。本隆起部の変化は別に報告するが、Brode¹⁾等はアゾ染料水溶液について、全く類似の吸収曲線を得て、肩の隆起は色素イオンの水和によるものと考えた。またこれら3染料は硫酸銅のみの水溶液で処理して見ると、全部この隆起部を消失する²⁾。しかるに、I、IIおよびIII群とも Sapamine KW 銅処理2'曲線はこの隆起部を消失していない。このことは上述の通り銅イオンが処理剤に併用されると、銅イオンの色素イオンに与える効果が変化する場合のあることを示す。

4.2 処理品の紫外線による褪色

Gill³⁾は固着処理にて繊維中の色素イオンは、集合・沈澱等の状態変化を生ずることを二色性から確かめたが、本実験も吸収曲線にかなりの変化があり褪色の際の紫外線による染料の分解も簡単にランペルーベール

第3表 紫外線照射による最大光学密度低下率

染料名 \ 処理剤	無処理	フィックス コンク	Sapamine KW	Repellate	フィックス コンク 銅併用	Sapamine KW 銅併用	Repellate 銅併用
Chrysamine G	0.72	0.83	(0.80)	(0.70)	0.95	(0.93)	(0.89)
Direct Brown M *	0.68	0.67	0.73	0.65	0.83	0.90	0.70
Oxamine Brown B	0.67	0.56	0.60	0.63	0.67	0.78	0.80
Jap. Copper Blue 2B	0.57	(0.49)	0.58	0.48	0.64	0.95	0.90
B. C. Blue FBL	0.73	(0.54)	0.69	0.58	0.95	1.0	1.0
Jap. Brill. Blue RWL	0.61	0.61	0.57	0.54	0.72	0.87	0.72

* 第1吸収をとった

の法則により算出することが不能となった。やむをえず光学密度低下率を染料の分解に比例する数として取扱った。

第3表は無照射品を1.0とし紫外線6hrs照射の極大光学密度低下率である。

各処理により褪色は促進されるが、若干の染料で無処理より褪色しない例がある。第5図もその例であるが、紫外線の作用が極大部より短波長側に吸収の増加をきたすため極大光学密度の低下が緩慢となっている。

Fig. 5 Fading change of absorption curves in dyed films

なお紫外線照射により曲線に著しい変化(極大部の移動)の認められた例は第3表に括弧して区別した。第5図に Sapamine KW 銅併用の例を示した。曲線の数字は照射時間である。

第3表から、樹脂型固着剤、表面活性剤固着剤およびビリジニウム塩型均染剤の褪色作用は概して促進されるが、若干の例で、逆の例が見えた。なお処理剤の型による促進傾向には、Gill²⁾の指摘するような傾向が見出されなかった。ただし個々の染料について言えば、吸収曲線に大きな変化のあった例は褪色度が大きい。銅併用処理では、全例に褪色阻止作用があり、特に銅処理用染料では顕著である。Chrysamine G、Brown M および Brown B で比較すると、この順位で阻止作用が減少しており、紫外線による色素イオンの

酸化分解に対する銅イオンの対抗作用も、染料構造と密接な関係がある。第6図に示すごとく、Brown M では第1吸収が褪色の主な変化をきたしている。銅併用品の第2吸収は紫外線照射により吸収増加を示し、Chrysamine G の短波長側の変化と比べて興味がある。

Fig. 6 Fading change of absorption curves in dyed films

銅後処理用青色3染料において、前述の通り処理による隆起部の変化があったが、大体そのままの形で紫外線により吸収を減少している。曲線変化は第7図に示した。ただし肩の部分に変化しなかった Sapamine KW 処理品はまず紫外線によりこの隆起部が消失し、

Fig. 7 Fading change of absorption curves of dyes in films

吸収減少をきたす。また極大位置の移動したものは短波長側への移動であった。Brode¹⁾ の考えを受入れると繊維中の色素イオンが繊維素鎖と水素結合を生じた時、隆起部が長波長側にできると推定されるので、本処理または紫外線照射は、色素イオンの繊維への定方位収着をくずし、光分解を起し褪色すると考えられる。

5. 結 び

樹脂型および表面活性型固着剤および均染剤処理により、染着染料の吸収曲線は極大部が短波長側に移る傾向がある。褪色促進作用の大なる例はまた吸収曲線の変化も著しい。ただし、樹脂型固着剤は常に表面活性型のそれより褪色促進作用が小である²⁾ とはいえない。

処理剤に銅イオンを併用すると、銅イオンのみの吸収曲線とは異なる場合があり、処理剤、銅イオンおよび色素イオンの3者の相互作用が考えられるが、吸収曲線変化と相関性なく全例とも褪色阻止作用が現われ、

その程度は染料構造に支配される。

銅処理用青色染料では、染着により新しい吸収が現われるが、これは各処理または紫外線照射により消失する。この現象は色素イオンの染着状態変化であり繊維中の色素の沈澱と推定した。

本研究は昭和30年度文部省科学研究助成補助金の交付を受けた。心から当局に感謝する。なお実験に当り御協力を得た群馬大学工学部学生鈴木登喜男氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) W. R. Brode, I. L. Seldin, P. E. Spoerri & G. M. Wyman; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2762 (1955).
- 2) 石井美治, 神山和己: 昭和30年本学会秋期研究発表会, 本誌投稿予定
- 3) R. Gill; *J. Soc. Dyers & Col.*, **71**, 385 (1955)

技術報文原稿募集について

技術報文は工場現場における技術上の新しい工夫、考案、改良等を内容とするもので会員相互の知識交流に役立つことを目的とするものであります。従って会員各位におかれてはこの主旨に沿って気軽に御投稿下さるようお願いします。

応 募 要 項

- (1) 投稿規定は本学会の報文投稿規定に準拠する。但し英文抄録を添付する必要はない。又図面中の説明は邦語でよい。
- (2) 頁数は組上り3頁以内を原則とする。(本学会所定の下稿用紙で表、図面等を含み13枚以内)
- (3) 内容、体裁等については本学会編集委員会において多少の加筆、訂正をする場合がある。