(昭和 33 年 6 月 23 日 受理)

纖維素の直接染色に関する研究

第 6 報 直接染料の凝折

山形大学工学部 西 田 健 三

DIRECT DYEING OF CELLULOSE (PART VI) THE COAGULATIN OF DIRECT DYES

By Kenzō Nishida

(Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Japan)

The coagulation value of direct dyes was determined. The coagulation value decreases in the following order. Nippon Sky Blue (C. I. No. 520) > Aizen Direct Blue BBH (C. I. No. 406) > Diamine Blue 3 B (C. I. No. 477) > Dianil Azurine G (C. I. No. 502) > Congo Red (C. I. No. 370) > Benzopurpurine 4 BKX (C. I. No. 448), Azo Blue (C. I. No. 463) > Azoorseillin. The standard affinity of these dyes for cotton first increases with decreasing the coagulation value and then decreases. The abnormally low coagulation value of Azoorseillin and Azo Blue is to be attributed to the chelate structure in these molecules.

(Received June 23, 1958)

I. 緒 言

木綿に対して染色性をもつ直接染料の水溶液に、たとえば食塩のような電解質を加えると染料分子は溶液から分離して沈降してくる。これを一般に凝折という。染料の凝折について行われた研究には Robinson¹⁾ による Benzopurpurine 4 B 及び *m*-Benzopurpurine の凝折価の比較、酸性染料について Speakman 及び Clegg による凝折価の測定による均染性とコロイド性の関係についての詳細な研究²⁾、或は Rose³⁾ により、また Lenher 及び Smith⁴⁾ により拡散速度の測定から染料の集合状態が塩類に対して鋭敏である程、染料は直接性であるという結果が報告されている。

本報においては著者らが木綿に対する染色量を種々の染料濃度及び食塩濃度の染浴ですでに測定した⁵⁾ 8 種の直接染料の凝折価及び凝折状態の測定を行い、染料の化学構造、木綿に対する染色性、すでに測定が行われたこれらの染料の溶液中における色素イオンの集合のし易さ⁶⁾、といったものと染料の凝折価との関連性につき研究し、前報⁷⁾ に続いて染色の際に染料分子中に含まれる置換基の影響は染料分子の水溶液中での安定度、色素イオンの集合のし易さ、溶解度を関連せしめて説明すればうまく説明できるという考えを確めんとするものである。

II. 実験方法

用いた染料とその純度は前報⁵⁾ で示した。凝折価及び凝折状態の測定は次の如くした。

染料溶液の調製 ; 精製した染料をアプデルハルデン

乾燥器 (110°C) で恒量乾燥し、後蒸留水に溶解して一定濃度の溶液をつくる。染料濃度は 0.5×10^{-3} mol/l である。

食塩溶液の調製 ; 食塩は 150°C の電気乾燥器中で恒量乾燥し、溶液をつくる。濃度はすべて 1 l 中に含まれる溶質の mol 数で示す。使用する硝子容器はすべて硬質硝子製のものを使用し、使用前に水蒸気で洗浄を行なった。

凝折価及び凝折状態を知るためには、食塩を添加後の溶液の透過度を光電管比色計で測定することにより行なった。すなわち清浄にしたおのおのの試験管に既知濃度の染料溶液 2 cc を取り、更にそれぞれ濃度の異なる食塩溶液を加えて全部で 12 cc とする。よく攪拌してから 5 時間 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水槽中に放置する。後取り出して凝折し始める食塩濃度を肉眼で観察することにより求める。ついで 5 分間手動式の遠心分離器で沈殿を分離し、溶液の透明な部分の透過度 % を島津 A. K. A. 式光電管比色計を用いて測定し、必要な場合には予め求められた染料濃度と透過度の関係から透明な部分の染料濃度を決定する。これから縦軸に沈殿物を除いた透明部分の透過度 % をとり、横軸に食塩濃度をとることにより凝折価及び凝折状態を知る。

III. 実験結果

染料濃度 0.5×10^{-3} mol/l において実験方法で示したように、染料溶液を食塩で凝折させ遠心分離した後、比色用フィルターを用いて染料溶液の透過度を測定する。Aizen Direct Blue BBH につきその結果を第 1 図に示

Fig. 1 Coagulation of Aizen Direct Blue BBH

Fig. 2 Coagulation values of the direct dyes. The amount of dye on fibre was determined at 90°C. from baths containing 0.05×10^{-3} mol dye, 0.4 mol NaCl per kg. dyeing liquor. Fig. 3 Coagulation values of the direct dyes. The amount of dye on fibre was determined at 90°C. from baths containing 0.1×10^{-3} mol dye, 0.4 mol NaCl per kg. dyeing liquor

す。縦軸に透過度 %, 横軸に食塩濃度 mol/l を取る。染料溶液に食塩を加えると透過度はわずかであるが低下する。次いで透過度の急激な上昇のため曲線に折目を生じ一層の食塩濃度の増加で拋物線型の曲線を画く。食塩の低濃度の部分での透過度のわずかの低下は食塩濃度の増加にともない色素イオンが水溶液中で集合するためである。ついでこの曲線の折目はこの染料が食塩のこの濃度の部分で凝折を起し、そのため遠心分離後の染料溶液の濃度が急激に減少し、光線の透過度を増している。従つてこの部分で凝折が始まると考えられるので、この部分の食塩濃度 0.64mol/l を凝折値とした。肉眼で観察した値は 0.88 mol/l である。さらに食塩濃度を増加した場合は一層染料の凝折が起り、その結果遠心分離後の染料溶液の濃度はますます希薄になり、光線の透過度を増加させる。

第1表にはそれぞれの染料について、染料濃度 0.5×10^{-3} mol/l で第1図のように透過度 % と食塩濃度の間の関係求め、曲線の折目から決定した凝折値とさらに肉眼により求めた結果を併記する。

Table 1

No.	Dye 0.5×10^{-3} mol/l	Coagulation value	
		From the diagram	From the observation
1	Congo Red	0.14	0.22
2	Benzopurpurine 4BKX	0.13	0.22
3	Azoorseillin	0.034	0.042
4	Azo Blue	0.13	0.16
5	Dianil Azurine G	0.15	0.41
6	Aizen Direct Blue BBH	0.64	0.88
7	Diamine Blue 3B	0.48	0.66
8	Nippon Sky Blue	3.20	3.52

第2図及び第3図には縦軸に一定染色条件での染着量をそれぞれとり、横軸にはその染料の凝折値(透過度より求めた値)をとる。第4図には同様に縦軸には一定条件での染着量をとる、横軸にはその染料について染料濃度 0.1×10^{-3} mol/kg を含む染浴で 90°C 染色した場合に、食塩によつて凝折され染着量の減少し始める部分の食塩濃度をとる。第5図には縦軸に Vickerstaff の方法で求めた各種染料の標準親和力⁵⁾をとる、横軸には各種染料の凝折値をとる。

Fig. 4 The amount of dye used on fibre was same as for Fig. 3 and the coagulation value was determined from absorption isotherms.

Fig. 5 Standard affinity and coagulation values. The Standard affinity was determined at following NaCl conc. ;

- NaCl 0.05~1.0 mol/kg solution
- NaCl 0.05~1.0 mol/kg solution (except in the solution where the dye was coagulated).

IV. 考 察

(1) 化学構造と凝折価

スルホン基4つもつ染料は非常に凝折し難く、特に Nippon Sky Blue の凝折価は大きくて親水性膠質の性質を示す。スルホン基2つもつ染料は4つのものにくらべて疎水性膠質に近く、はるかに凝折し易い。親水性膠質の安定の原因は、1) 電荷と、2) 水和の2つが考えられる⁸⁾。そこでスルホン基の数の増加は電荷を増し、染料分子間の接近をさまたげることとなる。さらにスルホン基による水和性の増加によつてスルホン基2つの染料よりも4つの染料が安定になつている。Congo Red 及び Benzopurpurine 4 BKX と Azoorseillin, Azo Blue

を比較すると、Congo Red および Benzopurpurine 4 BKX の方が、いずれも凝折し難く安定度を増している。これらの染料の電荷はすべて同じ2荷であり、助色団のみを異にしている。 $-\text{OH}$ 基は $-\text{NH}_2$ 基よりも親水性の基であるので、Congo Red 及び Benzopurpurine 4 BKX の方が凝折され易い筈であるのに予期に反した結果になつている。この原因は前報^{5,7)}において示したような染料分子内での Chelation を考えなければ説明できない。すなわち、アゾ基とその基に対してオルトの位置にある助色団の間の Chelation を考えると、 $-\text{OH}$ 基をもつ NW 酸の方が強固な Chelation を起こしている結果、疎水性となつているためである。そのため、Congo Red 及び Benzopurpurine 4 BKX の方が水和性が大きくて安定となつている。

ジアゾ成分をベンジジン、トリジンと変えた場合、すなわちベンジジンのアゾ基に対してオルトの位置に $-\text{CH}_3$ 基を導入した場合は Azo Blue を除いていずれも凝折され易くなつている。 $-\text{CH}_3$ 基の導入は電解質の存在において染料分子間の相互作用を増加し、その結果塩析され易くしている。Azo Blue は Azoorseillin にくらべて安定度を増加している。前報⁵⁾でもふれたように Azo Blue の場合は $-\text{CH}_3$ 基の導入で染料分子間の相互作用の増加よりも水和を増しているためと考えられる。親水性の基が疎水性の基ということは相対的なもので、今 Azoorseillin が $-\text{CH}_3$ 基の染料分子に付与する疎水性にくらべて強い疎水性をもつならば、むしろ $-\text{CH}_3$ 基の導入で親水性をおびることもありうる事となる。

ベンジジンとジアニジンを比べると、即ちベンジジンのアゾ基に対してオルトの位置に $-\text{OCH}_3$ 基を導入するといずれも安定になり、凝折を受け難くなつている。 $-\text{OCH}_3$ 基の導入は染料分子の相互作用を増加するとともに水和性も増加する。そこで染料分子は水和性を増加し、安定となり凝折を受け難くなるものであろう。

(2) 染着量と凝折価

第2, 3図において明らかなように、塩類に対して敏感な染料ほど染着量が多いという関係がほぼ成立っている。しかし Azoorseillin, Azo Blue の2つはこの関係からづれている。(1)において示したように、染料分子内での Chelation を考えると、これらの染料が疎水性をもつことによつて溶液中で塩類に対して非常に不安定になつている。そこで前報⁷⁾で示した同じ理由から染着量を減少している。ここでも染料分子内での Chelation を考えた方がうまく説明できる。他の染料でも分子内で

Cheration を起しているにもかかわらず, Azoorseillin, Azo Blue のような異常が認められないのは, 分子内の Chelation が弱いためか, 他の親水性の基を含んでおり安定になっているためである。凝折価は 0.13 mol/l よりも増加しても減少しても染色量は減少を示す。

第2, 3図と第4図を比較すれば, 凝折価と, 染色に際して染浴に助剤として加えた電解質の増加によつて起こる染色量の減少との関連が明らかになる。両者の間には, ほぼ並行関係が認められる。厳密に一致しないのは第4図の染色に際しての染色量の減少し始める値は凝折とさらに染料の染着力が関係しているため⁹⁾である。Dianil Azurine G も第4図においては曲線上にない。原因は Azoorseillin などと同じである。

(3) 標準親和力と凝折価

第5図に示されたように染色量と凝折価の間明瞭ではないが, 塩類に敏感である染料程標準親和力は大い。Azoorseillin, Azo Blue はこの関係からずれている。

(4) 集合度と凝折価

集合のし易さは大約次の順位にある⁶⁾。Benzopurpurine 4 BKX > Congo Red > Nippon Sky Blue > Diamine Blue 3B, Azoorseillin, Dianil Azurine G > Aizen Direct Blue BBH 大約凝折価と並行関係にある。厳密に一致しないのは集合のし易さが電解質の存在しない状態で測定されたのと, 集合体が生成されてもこれが溶液中で安定であれば凝折されぬこともあるためである。

(5) 溶解度と凝折価

前報⁷⁾での結果と比較すれば, Congo Red を除いて全部並行関係にある。塩類に対して感受性の乏しい染料ほど水にはよく溶解する。凝折価は電解質溶液中での溶解度に相当している。

V. 総 括

- 1) 実験を行なつた下記8種の染料の凝折価は
Nippon Sky Blue > Aizen Direct Blue BBH >
Diamine Blue 3B > Dianil Azurine G > Congo
Red > Benzopurpurine 4 BKX, Azo Blue >
Azoorseillin

の順に減少している。本報での結果は前報⁵⁾での結果を裏付けている。スルホン基2つもつ染料は4つもつも

のにくらべてかなり凝折され難い。Azoorseillin, Azo Blue の異常性を説明するには前報^{5,7)}と同様, 染料分子内での Chelation を考えなければならない。 $-\text{CH}_3$ 基の染料分子中への導入は凝折され易くし, $-\text{OCH}_3$ 基の導入は凝折され難くする。

2) 塩類に対して敏感な染料ほど染色し易いという関係がほぼなり立つている。

3) 上記染料中, Benzopurpurine 4 BKX が木綿に対する染色性が最も良く (凝折を受けぬある程度の食塩濃度範囲において, 種々の濃度の染料を含む染色溶液中での染色量が平均して最も大きい), Benzopurpurine 4B-KX の凝折価は 0.13 mol/l である。この程度の凝折価をもつ染料がもつとも木綿染着に適當することが予想される。これより凝折価を増加しても減少しても染着力は減少する。

4) 標準親和力と凝折価との間の関係は染色量と凝折価の関係ほど明瞭でない。しかし大約塩類に対して敏感な染料は標準親和力も大きい。

5) 集合のし易さと凝折価及び溶解度の間にはほぼ並行関係がある。

御指導頂いている東京工大安藤教授, 種々の助言を頂いた繊維試験所上平恒氏, 実験に協力していただいた伊藤重夫, 矢戸孝雄氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) C. Robinson and H. A. T. Mills; *Proc. Roy. Soc.*, **A 131**, 576 (1931)
- 2) J. B. Speakman & H. Clegg; *J. Soc. Dyers & Col.*, **50**, 348 (1934)
- 3) R. E. Rose; *Ind. Engng. Chem.*, **25**, 1265 (1933)
- 4) S. E. Lenher & J. E. Smith; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 497, 504 (1935)
- 5) 西田, 杉山, 上平; 本誌, **14**, 641 (昭33)
- 6) 安藤; 日化, **64**, 1431 (昭18)
- 7) 西田; 本誌, **14**, 865 (昭33)
- 8) H. R. Kruyt; "Colloid Science" **2**, 198 (1949)
- 9) 安藤; 染色の理論, 157 (昭25)

[訂正] 第3報 Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7 及び第4報 Fig. 1a, 1b, 1c, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 第5報 Fig. 2, 3 の縦軸の単位を次の通り訂正しお詫びいたします。

誤 正
 $\text{mol} \times 10^{-2}$ $\text{mol/kg} \times 10^2$