(昭和33年7月11日受理)

染料の吸収スペクトルに関する研究

第5報 銅錯塩直接染料の光退色変化

群馬大学 石井 美 治
工業短期大学部STUDIES ON THE ABSORPTION SPECTRA OF THE DYES
(V) ON THE FADING CHANGE OF THE COPPER COMPLEX DYES

By Yoshiji Ishii

(Faculty of Engineering, Gunma Univ., Kiryu, Japan)

Viscose films are dyed by such direct dyes as Benzo Azurine G, Chlorazol Sky Blue FF, and Dianil Blue G, and also by copper complex dyes derived from above dyes.

Before and after exposing the dyed films to light of a fade-o-meter, absorption spectra are measured in the visible region. The spectra change produced by exposure to light for different intervals of time continued until 127 hrs. indicates that the optical density of the normal dyes decreases with time of exposure and becomes to about a half of before exposing at 127 hrs. exposure, while the decrease of the density of the complex dyes is only about 10~20%. When the dyed films are treated with a 1% CuSO₄ aqueous solution, the light fastness is improved for the normal dyes but is not changed appreciably for the complex dyes.

(Received July 11, 1958)

1. 緒 言

著者はジスアゾ系直接染料の若干の青色染料につき、硫酸銅後処理に依る耐日光性の改善、また含銅錯塩型の染料の光照射による退色変化について、セロハンを使用し、吸収スペクトル変化を測定する方法によつて研究した。

光照射による染色物の吸収曲線変化は、染料の構造によつて支配されることはもちろんであるが、染料の染着後の物理的状態等も影響する¹⁾。本研究においては、退色中の吸収スペクトル変化を測定し、退色時の色素イオンの状態も併せて考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 染料

使用染料は乾熱変化測定²⁾に使用したものと同一の下記6種の染料である。うち3種は銅錯塩染料である。合成法、精製法、銅分析結果等は前報²⁾にて述べた。

Benzo Azurine G, (C.I. Direct Blue 8); Chlorazol Bky Blue FF (C.I. Direct Blue 1); Dianil Blue G (—); Benzo Azurine G の含銅錯塩; Sky Blue FF の含銅錯塩; Sirius Supra Blue GL (C.I. Direct Blue

84).

2.2 被染材料

セロハンを被染材料とした。東京セロハン KK 製 No. 300 を蒸留水で 24hrs 洗浄し、真空デシケーター中で乾燥した。

2.3 染色法

第1表 染色セロハンの染着濃度

染 料 名	染着濃度 mol/L*
Benzo Azurine G	3.97×10^{-3}
同 上 CuSO ₄ 処理品	4.05×10^{-3}
Chlorazol Sky Blue FF	2.92×10^{-3}
同 上 CuSO ₄ 処理品	3.38×10^{-3}
Dianil Blue G	2.54×10^{-3}
同 上 CuSO ₄ 処理品	2.54×10^{-3}
Benzo Azurine G の含銅錯塩染料	3.75×10^{-3}
同 上 CuSO ₄ 処理品	4.10×10^{-3}
Sky Blue FF の含銅錯塩染料	4.28×10^{-3}
同 上 CuSO ₄ 処理品	3.26×10^{-3}
Sirius Supra Blue GL (Blue G の銅錯塩)	2.27×10^{-3}
同 上 CuSO ₄ 処理品	3.28×10^{-3}

* セロハンの比重 1.54 を使用して、セロハンの重量より換算した。

染色法は常法により、助剤は食塩（分析用）のみを使用し、使用染料がセロハンに吸尽されるようにした。染色時間は 8hrs 沸騰し 12hrs 放冷した。なお吸尽されない場合は残浴比色により、染色量を計算した。使用フィルムの染色量は第 1 表に示した。

CuSO₄ 処理品とは、染色後フィルムを 1% 硫酸銅水溶液中に室温 60min 浸せきし、水洗後、真空デシケーター中で乾燥したものである。

2.4 退色試験

光照射は東洋理化学スタンダード・フエードメータにより実施した。所要時間照射後、吸収スペクトルを測定し、また照射を繰返す方法をとった。運転中、ブラック・パネル温度計は 70~75°C であった。

2.5 吸収スペクトルの測定

吸収スペクトルは、日立分光光度計 EPB-U 型により 400~750 m μ の波長範囲で測定した。未染のセロハンと同じ条件下に光照射し、これを基準として、吸収スペクトルを測定した。

3. 実験結果

3.1 非含銅染料の場合

セロハン中の Benzo Azurine G（以下 B.A.G と略す）は、 $\lambda_{\max}$ 590m μ の極大吸収のほかに、640~50m μ の波長付近に弱い吸収のあることを示した。これに光を

あてると、第 1 図（左）に示した如く変化した。

主吸収の極大波長は、照射時間と共に徐々に短波長側に移行し、127hr では 582m μ となつた。

第 1 図（中）に Chlorazol Sky Blue FF（以下 Blue FF）の場合が示してある。光照射による $\lambda_{\max}$ 660m μ の極大吸収の低下は、約 620~25m μ 付近の吸収の肩の部分より、著しかつた。約 30 時間以降、この肩の部分は、明瞭な極大吸収となり、2 個の極大を有する曲線となつた。光照射による極大波長の移行は、比較的大で、127hr で約 15m μ 、短波長側へ移つた。但し、肩の部分は照射中に $\lambda_{\max}=625m\mu$ の極大となつたが、その後、ほとんど、極大波長は動かかなかつた。

Dianil Blue G（以下 Blue G）の場合を、第 1 図（右）に示した。Blue FF の場合と類似の変化を示した。しかし、 $\lambda_{\max}$ 648m μ の極大吸収の低下はより著しく、光照射と共に急速にその吸収が消失し、 λ 615m μ 付近の肩の部分が新らしく極大吸収となつた。

3.2 染色フィルムを硫酸銅処理した場合

第 1 図に示した 3 染料による染色フィルムを前述の硫酸銅処理を実施後、吸収スペクトルを測定した。なおこの染色フィルムは、新らしく染色し、前項 3.1 に使用したものより大体濃色のものとした。その理由は、硫酸銅処理により染色フィルムの吸光係数が低下するからである。この硫酸銅処理を実施した染色フィルムを、光照射

Fig.1 Fading change of absorption spectra of direct blue dyes in viscose films.

Fig. 2 Fading change of absorption curves of dyed films after treated with CuSO_4 solution.

すると第2図に示す如き吸収曲線の変化が観察された。第2図(左)に B. A. G. の場合が示してあるが、銅処理前の第1図に示した場合より、光照射に対して、吸収曲線の低下がわずかである。然し、 λ 630 $\text{m}\mu$ 付近の吸収は、光照射の初期に消失し、以後、第1図(左)に示した曲線と類似の傾向で光照射により、吸収曲線は低下した。Blue FF(第2図(中))の場合は、光照射前の吸収スペクトルが、第1図(中)に示した場合のそれと若干異なっているが、極大波長の短波長側への移行、長波長側の吸収極大が、短波長側の極大より、急速に光照射により低下する点、など類似の変化であつた。ただし、第2図(右)に示した Blue G に於ては、硫酸銅処理後の光照射による挙動は、処理前とは全く類似点がない。特に吸収曲線の低下はほとんどなく、極大波長は最初長波長側に移行し、約15時間照射までに、615 $\text{m}\mu$ まで移行し、127hr ではおよそ光照射前の極大波長 605 $\text{m}\mu$ に一致した。

3.3 銅錯塩染料の場合

セロハン中の銅錯塩染料の吸収曲線及び光照射によるその変化を第3図に示した。光照射による吸収曲線の変化は、非含銅染料の場合(第1図)と比較して、全般に緩慢であり、また極大波長が光照射により、ほとんど移行しなかつた。なお第3図の3染料の内、中央の Blue FF より合成した銅錯塩染料(以下含銅 Blue FF)の長

波長側の極大吸収($\lambda=670 \text{m}\mu$)が光照射に対し、急速な吸収低下をしないこと、また同図(右)の Sirius Supra Blue GL(以下 Blue GL)が第1図の Blue G と比較して、顕著な変化を示さず、硫酸銅処理品(第2図(右))と非常に相異した光照射変化を示したことはいずれも興味ある点である。

3.4 銅錯塩染料染色フィルムを硫酸銅処理した場合

銅錯塩染料の染色セロハンを前述の方法で硫酸銅処理し、その吸収曲線及び光照射によるその変化を測定した。第4図に示す。

銅錯塩染料染色物に重ねて銅イオン処理しても、顕著な変化はないと考えられるが、第4図(左)の B. A. G. の銅錯塩染料の場合(含銅 BG)はほとんど、硫酸銅処理の影響が認められない。しかしほかの2染料の場合、銅処理前の光照射による吸収曲線変化とは、若干その変化が相異した。すなわち吸収曲線の光照射による吸収低下のやや促進された(中央)場合と、やや緩慢になった(右)場合とが得られたが、極大波長の変化(λ_{max} の移行)はほとんど、硫酸銅処理前の場合(第3図)と同一であつて、該処理の影響はほとんど認められない。

4. 結果の考察

4.1 光学密度低下曲線

本研究に使用した6種の染料による染色セロハンにつ

Fig. 3 Fading change of absorption spectra of direct copper complex dyes in viscose films.

Fig. 4 Deformation of absorption curves of complex dye after treated with CuSO_4 solution.

いて、吸収曲線の極大波長（図中の曲線に $\text{m}\mu$ 単位の数字で付した）における、ある時間光照射後と光照射前との光学密度の比（%）を、照射時間（hr）に対してプロットすると光学密度の低下の様子がわかる。その一部の曲線を第5図に示した。

普通染料と銅錯塩染料の場合の示す曲線は、明瞭な相違がある。前者の場合、いずれも光照射の初期にやや急

速な光学密度の低下があり、時間と共にややその速度は減少するが、依然として後者と比較すれば迅速な光学密度の低下が続き、光退色の著るしいことを示した。しかし銅錯塩染料の場合は、光照射の初期含銅 BG の場合は直ちに光学密度の低下が始まるが、他の2者は光学密度が増大し、数時間経過後初めて光照射前のものより低下してくる。この現象はすでに Baxter ら¹⁾がある種の染

料について見出しているものと類似している。その後光照射時間と共に僅かずつ光学密度は低下する。127hr では、非含銅染料の場合、光照射前の約40~50%まで、光学密度が低下したが、銅錯塩染料では、はるかにその低下が少なく、約10~20%の低下率であつた。両者間には、低下率のみならず、上述の如き光学密度の照射時間と共に低下する経過にも明瞭な差異がある。普通染料を銅錯塩染料に変えた場合、耐光性の向上することは、周知の通りであるが、以上の結果から銅錯塩染料の光退色現象は、普通染料の場合と可成り異なつた経過をたどることを知つた。

Baxter らは、被染材料中の染料分子が、分子分散状態、集合体及び両者の共存する状態にある際の、染色フィルムの大光学密度と照射時間の曲線を多数示した。本実験の非含銅染料3種について、その曲線を比較する

Fig. 5 The rate of decrease of optical density in dyed films by fading.

と、Baxter らが、分子分散状態と集合体の染料分子の共存する場合としている例に類似の曲線であつた。直接染料のセルロース繊維中の染色状態は、それらの二色性の挙動から、少くともあまり濃くない場合には単分子的に吸着されており、濃くなるにつれて多分子的になると考えられている⁸⁾。また他の文献でも、染色染料分子はセルロース中では、なんなかの形で繊維と結合している状態と繊維ミセル間隙に介在しているに過ぎない状態との2種類があると考えられている⁴⁾。Baxter らの考えは結局上の考えと類似している。したがつて、セロハン中における直接染料についてえられた本実験結果が、単分子状態のみで存在しているのではないことを示していることは興味を引く点である。酢塩染料の耐光性向上は、文献⁹⁾によれば遷移金属と錯塩を作ることにより染料分子の励起寿命が低下するにあるとされている。耐光性に

およぼす因子は数多いので、耐光性と染色染料分子の集合との関係は軽々には論じられない。しかし、銅錯塩染料の場合は、上述の通り光照射の初期に光学密度は増大する例があり、この現象は、集合状態の染料分子の分散化に起因するとされている⁷⁾。本現象は明らかに、光退色を遅延させるもので、本染料群の場合も、染料分子は単分子的吸着のみでなく、その結果上述のような光学密度の増大という現象があらわれるものであろう。

4.2 硫酸銅水溶液処理の効果

染色セロハンを硫酸銅溶液処理すると、前述の通り、光照射による吸収曲線の変化は、処理前のものとかかなり異なってくる。非含銅染料では、いずれも光学密度の低下が阻止されるようになり、銅錯塩染料では、光学密度低下に対する銅イオンの影響は明らかでない。硫酸銅処理品について、第5図と同様に、光学密度~光照射時間曲線を作ると第6図の如くなる。また染料分子の置換基と、硫酸銅処理に依る光退色阻止効果との関係を、光学密度低下の度合を基準として判定すると、第2表の如くなる。

すでに前項3で述べた如く、非含銅染料の硫酸銅処理品と、銅錯塩染料との場合の光照射に依る吸収曲線変化は、若干異なつた変化であつた。しかし第6図にその一部を示したが、光学密度低下曲線は、Dianil Blue G の場合を除き、5染料共非常に類似の曲線となり、かつその曲線の形は銅錯塩染料の場合に塩類似した曲線となつた。これらの曲線から、

第2表 硫酸銅処理の影響

染 色 名	スルホン以 外の置換基			退色阻 止効果
	-OCH ₃	-OH	-NH ₂	
Benzo Azurine G	2	2	0	有
Chlorazol Sky Blue FF	2	2	2	稍有
Dianil Blue G	2	4	0	極めて有
含銅 B.G.	0	0	0	無
含銅 Blue FF	0	0	2	無
Sirius Supra Blue GL	0	2	0	殆んど無

硫酸銅処理した染色フィルムの光退色は、光照射の前期（約 25hr まで）の光学密度低下が、各染料による主たる差異として認められた。光照射の後期（約 25hr 以降）の退色は、銅錯塩染料に近似して、可成り光学密度低下が緩慢であつた。

Fig. 6 The rate of decrease of optical density in dyed films after CuSO_4 treatment by fading.

染料分子内の置換基の種類と、硫酸銅処理による退色阻止効果は第2表に示した如く、銅錯塩染料は置換基の種類に関せず、いずれも効果なく、また非含銅染料では、ナフタレン核の 8, 8' 位の置換基の影響も可成り大きい。なお3染料はスルホン基の数、置換位置がいずれも異なっており、その影響も入つていとも考えられる。文献⁶⁾によると直接染料の銅処理効果は、アゾ基に相隣する置換基、特に OH 基に対する銅イオンの封鎖作用とされている。従つて、銅錯塩染料では、当然硫酸銅処理効果はないと考えられるし、非含銅染料の場合は、OH 基に対する銅イオン効果が、他の置換基により影響されるためであろうと推定される。

5. 総 括

ジスアゾ系直接染料3種、及びそれらより誘導された銅錯塩染料による染色セロハンを光照射し、

(a) 光学密度の低下は、普通染料と銅錯塩染料との場合では明瞭な差異があり、127hr の光照射で、前者は光照射前の 40~50% に減少したが、後者はわずか 10~20% しか減少しなかつた。(b) 光照射時間に対する染色セロハンの光学密度低下曲線は、染色染料が分子分散（単分子吸着）状態のみで存在しているのではないことを推定させる。(c) 硫酸銅処理後、染色セロハン（普通染料染色品）を光照射すると、退色が阻止されるが、1例を除き、硫酸銅処理品の前記光学密度低下曲線は、銅錯塩染料の場合と類似していた。(d) 銅錯塩染料の場合は、硫酸銅処理による耐光性の改善は期待出来ない。このことは、同処理効果は、アゾ基に対し相隣する OH 基を銅イオンで封鎖する作用であると考え、納得できる。

本研究の一部は、昭和32年11月化学関係学協会連合研究発表会で発表した。御指導を賜つた東工大安藤教授並に谷崎義術氏、実験に協力された本学浅井英雄氏、高木ひろ子嬢に深謝する。

文 献

- 1) G. Baxter, C. H. Giles & W. J. Lewington; *J. Soc. Dyers & Col.*, 73, 386(1957)
- 2) 著者; 本誌, 14, 718 (昭 33)
- 3) T. H. Morton; *J. Soc. Dyers & Col.*, 62, 272 (1946)
- 4) 安藤暹; 染料膠質学, p. 329, 裳華房発行 (1940)
- 5) 吉田善一, 風間清司; 染色工業, 5, 188 (昭 32)
- 6) 関戸実; 有化, 14, 230 (昭 31)