(昭和 34 年 4 月 9 日受理)

纖維素の直接染色に関する研究 (第 8 報)

染着性と共役二重結合 (II)

山形大学工学部 西 田 健 三

DIRECT DYEING OF CELLULOSE (PART VIII)

THE RELATION BETWEEN THE DYEING PROPERTIES AND THE CONJUGATED SYSTEM OF DOUBLE BOND

By Kenzo Nishida

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

The absorption isotherms of triazole derivative from Congo Red (I)*, Sirius Supra Brown 3 RL (C.I. No. 35760) (II), Diazo Indigo Blue 2 RL (C.I. No. 34010) (III), and Sirius Supra Brown RL (C.I. No. 34035) (IV) determined under the same condition described in part IV. (I) and (II) do not contain conjugated chains which promote the coplanarity of the aromatic nuclei by resonance and probably favour the hydrogen bond formation by the groups at the ends of the conjugated chains. (III) and (IV) contain conjugated chains terminating at one end with these groups. The mean standard affinities of (I), (II), (III) and (IV) were 5.6, 6.2, 5.1 and about 4.5 kcal. respectively. The view given by Vickerstaff (Vickerstaff; "Physical Chemistry of Dyeing" 2nd. edition. 183 (1954) breaks down for these dyes.

(Received April 9, 1959)

I. 緒 言

直接染料の化学構造に含まれる共役二重結合鎖およびその鎖の両端に存在する助色団が直接性をもつ上には必要なが Vickerstaff¹⁾によつて指摘されている。著者も前報²⁾において共役二重結合鎖の長いもの程染着し易く標準親和力も大きいと結論した。しかし切断された比較的短かい共役二重結合鎖しかなく、またその両端に助色団もない染料が市販されている。そこでこれらの共役二重結合鎖並びに助色団が染着性をもつために是非必要なのであるか否かを再検討してみることは染着機構を知る上において興味あることである。本報では Table I に示す 4 種の染料を選択して精製木綿に対する染着量の測定を行ない、Vickerstaff の方法で標準親和力を求め上記について検討した。

II. 実験方法

実験方法は前報³⁾と同じである。Na₂SO₄ 法で求めた

染料の純度は (I) 103%, (II) 99.8%, (III) 96.8%, (IV) 101% である。(I) の染料は通常⁴⁾の方法により Congo Red から triazole 誘導体を合成した。Congo Red 1/10 mol, 水 1 l に 25% アンモニア 120 g, 結晶硫酸銅 60 g + 水 240 cc を加え, 95°C で約 1 時間反応させる。後硫酸で酸性にし一夜放置後濾過し, 塩水に少量の硫酸を加えて洗い, Na₂CO₃ で中和後, 精製を繰り返した。島津 GB 光電分光光度計で求めた吸収スペクトルを第 1 図に示す。室温で 1 cm のセルを用い, 濃度は mol/kg 溶液でとる (以下同じ)。Congo Red にくらべ⁵⁾, この染料の可視部吸収帯がほとんど損失している。Standing⁶⁾らの実験結果によると, Benzopurpurine 4B の可視部の吸収帯は分子の長軸方向の共役二重結合鎖によると考えられるので, この結果は triazole 環の生成による共役二重結合鎖の切断を示すものと推察される。

III. 実験結果

1. 染色時間と平衡染着量

結果は第 2~5 図に示す。(I) の染料は 0.05×10^{-3} mol/kg 染料, 0.05 mol/kg 食塩および 0.1×10^{-3} mol/kg 染料, 0.5 mol/kg 食塩を含む染浴で染着量が時間と共に減少しており, 通常の染料と状態が非常に異なっている。(I) は前報⁷⁾と同様にして測定した溶解度, 3×10^{-3} mol/kg で非常に水に溶解し難く, かつ電解質に対し不安定であり, また溶液中での染料の凝折状態が時間によつて変化するためと考えられる。(II) および (III) はいまままでの通常のベンジジン系染料⁸⁾と同

Fig. 1 Absorption spectrum of triazole derivative from Congo Red

Fig. 2 Diffusion of the triazole derivative from Congo Red

— — — 0.05×10^{-3} moldye, 2 mol NaCl/kg dyeing liquor
 — — — 0.05×10^{-3} " , 0.05 mol " "
 — — — 0.1×10^{-3} " , 0.5 mol " "
 1.0×10^{-3} " , " " "

Fig. 3 Diffusion of Sirius Supra Brown 3RL ex. conc.

(The dye and salt concentrations in the dye-bath are the same as Fig. 2)

様食塩濃度の非常に高い部分を除いて 4 時間で完全に平衡になっている。(IV) は 0.05×10^{-3} mol/kg 染料, 0.05 mol/kg 食塩を含む染浴以外は 8 時間でも染着平衡にならない。そこで (I), (IV) の標準親和力は予期される値よりも小さく出ることとなる。

2. 平衡染着量の測定

結果は第 6~9 図に示す。Table II, III は Vickerstaff

Fig. 4 Diffusion of Diazo Indigo Blue 2 RL
(The dye and salt concentrations in the dyebath are the same as Fig. 2)

Fig. 5 Diffusion of Srius Supra Brown RL
(The dye and salt concentrations in the dyebath are the same as Fig. 2)

の方法により求めた標準親和力を示す。(II), (III) および (IV) の木綿に対する染着量は前報³⁾で述べた通常のベンジジン系染料と変わりなく、標準親和力も大約 5~6 kcal の範囲にある。(I) は実験を行なつたすべての条件ですでに凝析を受けているため染着量および標準親和力が低く出ている筈であるが、それにもかかわらず上記の範囲にある。(IV) も先に示した理由で 4.6 kcal よりも大きい筈である。

IV. 考 察

Fig. 6 Absorption isotherms of the triazole derivative of Congo Red
 ——— 0.05 $\times 10^{-3}$ mol dye/kg dyeing liquor
 0.1 $\times 10^{-3}$ " "
 - - - 1.0 $\times 10^{-3}$ " "

Fig. 7 Absorption isotherms of Sirius Supra Brown 3RL (The dye and salt concentrations in the dyebath are the same as Fig. 6)

(I) は一度凝析されて染着量の減少したものが再び食塩濃度の増加で染着量を増加している。これは疎水性膠質でみられるように一度凝析したものが、食塩濃度の増加で再び安定化することに原因があるのだろう⁸⁾。前報⁹⁾と同様にして行なつた染料溶液の食塩濃度と凝析した染料の上澄液の光の透過度の関係を第 10 図に示す。染着量と透過度の間には大約の並行関係が認められる。(I) の横方向の共役二重結合鎖は triazole 環の部分において切れている。また前報³⁾で述べた通常のベンジジン系染料のもつ共役二重結合鎖両端における $-NH_2$ 基とか $-OH$ 基をもたない。この染料では共役二重結合鎖は切断され

Fig. 8 Absorption isotherms of Diazo Indigo Blue 2RL

(The dye and salt concentrations in the dyebath are the same as Fig. 6)

Fig. 9 Absorption isotherms of Sirius Supra Brown RL

(The dye and salt concentrations in the dyebath are the same as Fig. 6)

Table II

Dye	Triazole derivative [註]			Sirius Supra Brown 3RL			Diazo Indigo Blue 2RL			Sirius Supra Brown RL		
	Dye conc. Mol/kg	0.05 × 10 ⁻³	0.1 × 10 ⁻³	0.05 × 10 ⁻³	0.1 × 10 ⁻³	0.05 × 10 ⁻³	0.05 × 10 ⁻³	0.1 × 10 ⁻³	0.05 × 10 ⁻³	0.05 × 10 ⁻³	0.1 × 10 ⁻³	0.05 × 10 ⁻³
NaCl conc. Mol/kg												
0.05		5600	5300	4700	6700	6400	5900	5300	4900	4800	4700	4000
0.1		4800	4300	3700	7000	6400	5500	5400	5100	4600	5000	3900
0.2		4200	3700	2800	6900	6500	5600	5400	5100	4300	5400	3700
0.4		3800	3400	2400	6200	6000	4700	5600	5200	4300	5400	3500
0.6		3600	3300	2400	5900	5500	4400	5700	5400	4400	5300	3200
0.8		3800	3100	2300	5400	5100	3700	5900	5500	4400	5200	3000
1.0		4000	3100	2600	5200	4900	3500	5900	5500	4100	5100	2800
Mean		4300	3700	3000	6200	5800	4800	5600	5200	4400	5200	3400
1.5		3900	3900	2700	4900	4500	3000	5300	5100	3600	4800	2500
2.0		3700	3700	2300	4600	4300	2900	5000	4600	3300	4400	2100
2.5		2900	3400	—	4500	4100	2700	4700	4400	2800	4000	1800
3.0		2500	3100	—	4200	3900	2400	4300	4000	2300	3600	1400
Mean		3300	3500	2500	4600	4200	2800	4800	4500	3000	4200	2000

[註] この染料は用いた食塩濃度ですべて凝折されている。

・印以下は凝折されている。

Table III

Dye	(I)	(II)	(III)	(IV)
The mean value of the standard affinity from baths containing 0.05~1.0 mol NaCl per kg. dyeing liquor	5600*	5600	5100	4500
The same as the above but except at the points of coagulation of the dye	—	6200	5100	4600

* 全部凝折されるので、比較的凝折されていないと考えられる。染浴の NaCl 濃度 0.05 mol/kg をとる。

Fig. 10 Coagulation of the triazole derivative from Congo Red. dye 0.08×10^{-3} mol/l

ているにかかわらず食塩濃度の低い部分でかなりの染色量および標準親和力を示す。両端の $-\text{NH}_2$ 基とか $-\text{OH}$ 基は triazole の窒素がかわつてゐるが、しかし triazole 環にかかわることによつて色相が非常に淡色化されることからこの環は発色団である。

(II) は $-\text{NHCONH}-$ の部分で共役二重結合鎖は切断されており、また鎖の両端にはなんらの助色団がない。他に助色団をもち、かつ $-\text{NHCONH}-$ をもつものがかなり染色することは報告されている¹⁰⁾。(II) も染色性よく標準親和力も高い。これらの (I) と (II) の結果は共役二重結合鎖が助色団の間に連続することがかならずしも必須の条件でないことを示している。この結果のみから考えると共役二重結合鎖の長いことは染色性に余り大

きい役割をしていないとも考えられる。

(III) と (VI) とは共役二重結合鎖が連続しているが、しかし一端のみしか助色団をもたない。(IV) はわずかに1ヶの助色団をもつに過ぎない。(III), (IV) も前報³⁾の通常のベンジジン系染料の標準親和力と大差なく共役二重結合鎖の両端の助色団がかならずしも必須の条件でないことを示している。

V. 結 論

前報²⁾においては共役二重結合の長いもの程染色しやすく、標準親和力も大きいと結論した。しかし本報の結果はこれらの共役二重結合鎖ならびにその両端の助色団は、染色性をもつ上においてかならずしも必須の条件でないことを示している。

終始御指導頂いている東京工大安藤教授、助言を頂いた繊維工業試験所上平恒氏、日本化薬山田凡平氏を始め多くの方々、染料を頂戴しました独逸染料KK、熱心に協力していただいた本学杉山一郎氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" 2nd. ed., 183 (1954)
- 2) 西田; 本誌, 15, 499 (昭34)
- 3) 西田, 杉山, 上平; 本誌, 14, 641 (昭33)
- 4) P.B. 74026, U. S. 2,788,345 (1957), 特許公報 9331 (昭32), 9240 (昭32)
- 5) 谷崎, 安藤; 日化, 78, 10 (昭32)
- 6) H. A. Standing & M. Stein, *J. Text. Inst.* 44, T 224 (1953)
- 7) 西田; 本誌, 14, 865 (昭33)
- 8) R. Kruyt; *Colloid Science*, 1, 83 (1952)
- 9) 西田; 本誌, 15, 52 (昭34)
- 10) 例えば 1) 178.