(昭和34年1月16日受理)

セロハン, P.V.A あるいは P.V.F 皮膜に吸収された Congo Red の吸収スペクトル

京都大学工学部 藤 野 清 久・藤 本 典 秀
繊維化学教室

SPECTRUM OF CONGO RED SORBED IN CELLOPHANE, P. V. A., P. V. F. FILM

By Kiyohisa Fujino and Fumihide Fujimoto

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan)

First the state of direct dye sorbed in cellulosic fibre as well as vinylon was considered from the result of the sorption isotherm. Then the absorption spectrum in the visible region was measured in order to know the state of the sorbed dye molecules in polymer film (cellophane, P. V. A., or P. V. F.—polyvinyl formal) on the basis of the fundamental spectral studies of several dyes.

In the case of congo red (C-R) sorbed in cellophane, the absorption maximum shifted to the longer wave-length ($520\text{m}\mu$) than that of C-R aq. solution. But it shifted to the shorter wave-length ($510\text{m}\mu$) as the amount of sorbed dye was increased, just as the case of the aggregation of dye molecules or ions was caused by increasing the dye concentration in C-R aq. solution or by adding the salt to that solution.

In the case of P. V. A. and P. V. F. film, the absorption maxima bands appeared at about $535\text{m}\mu$ and about $510\text{m}\mu$. At lower dye concentration the extinction coefficient at longer wave-length maximum was larger than that at shorter wave-length. At higher dye concentration this situation reversed. When dyed film was stretched, the extinction coefficient at longer wave-length maximum decreased, whereas that at the shorter wave-length increased.

The above phenomena exhibited the same characteristics as the spectral behavior of rodamine G aq. solution did with the concentration change. The following conclusions are drawn from the above results:

1. The red-shift of absorption maximum of C-R in polymer film resulted from association of the C-R molecule with the polymer molecule. (A change of the wave-length at absorption maximum depends on a refractive index of substitute—solvation effect.)
2. The blue-shift of absorption maximum, or the increasing of the extinction coefficient at lower wave-length maximum resulted from the coagulation of the C-R molecules in the film.

(Received January 16, 1959)

緒 言

直接染料が繊維素繊維に吸着されると、染料は単分子層で配向吸着していると報告されている¹⁻³⁾。しかし最近われわれの行つた研究^{4, 11)}、および浦畑⁹⁾の研究から、繊維内部で染料が単分子層で吸着しているとのみ考えるのは無理である。さらに光退色の研究⁹⁾などでも繊維内部での直接染料の会合が暗示されている。

一方直接染料の水溶液については古くから研究が行われ、いずれも水溶液中では会合状態であると考えられて

いる。またピリジン水溶液中では染料は会合が解かれ、単分子として存在していると報告されている^{5, 7, 8, 9)}。種々の染料溶液についての研究結果に基づいて、繊維素、P. V. A., P. V. F. 皮膜に吸着された染料が、可視光に対してどのような吸収特性を示すかを検討し、直接染料がこれらの繊維内部でどのような状態で吸着されているかを知ろうとした。

試 料

(a) 繊維素皮膜……市販セロハン(柔軟剤含有せず)、およびゲルセロハン(乾燥工程を経ない湿潤状

態)。両者共乾燥時の厚さ約 20μ 。

(b) P. V. A. 皮膜……P. V. A. 水溶液よりガラス板上で風乾(約 25°C)製膜, 200°C , 10min 熱処理, 厚さ約 17μ 。

(c) P. V. F. 皮膜……(b) を HCHO 60g/l , Na_2SO_4 200g/l , Na_2SO_4 300g/l , 温度 70°C , 5hr ホルマル化を行う。厚さ約 17μ 。

(d) 染料……congo red (以下 C-R) を Robinson, Mills 法で精製。

(e) 染色条件……(a) 試料は 120°C —2.5hr, 90°C —1hr., (b) は 67°C —2hr, 60°C —10hr, 45°C —25hr, (c) は 100°C —3hr, 90°C —10hr。

測定法

(a) 収着量……染色皮膜を 25% ビリジン水溶液で脱着, 脱着溶液について光電比色計で測定。

(b) 吸収スペクトル……染色皮膜について, 島津光電分光光度計 QR-50 型で $400\sim 700\text{m}\mu$ の領域で測定。

(c) 吸光係数……染色皮膜を光電比色計で主波長 $510\text{m}\mu$ のフィルターを用いて測定。

実験結果

(i) 等温収着曲線

既述⁴⁾してあるから簡単に述べる。

(a) セロハン……第1図に2種のセロハンによる C-R の収着等温曲線を示す。ゲルセロハンは含水量が非常に多い。第1表に含水量を示す。

含水量では約4倍ゲルセロハンの方が大きい, 収着

Fig. 1 Sorption isotherms of Congo Red in commercial cellophane and Gel-cellophane (90°C)

第1表 含水量 (90°C)

	市販セロハン	ゲルセロハン
含水量 ($W_S - W_D / W_D$)	0.800	3.26

W_S ; 含水皮膜重量, W_D ; 乾燥皮膜重量

量では約2倍である。

(b) P. V. A. 皮膜……等温収着曲線を第2, 3図に示す。繊維素の場合のように見掛け上発熱反応的でないのは, 各温度により膨潤度がかかなり相違するためであり, 収着量を乾燥皮膜の重量に対し収着染料の量を目盛つてあるためである。

Fig. 2 Sorption isotherms of Congo Red in P. V. A. film.

Fig. 3 Sorption isotherms of Congo Red in P. V. A. and P. V. F. Films.

(c) P. V. F. 皮膜……第3図に示す。

いずれの等温収着曲線からも C-R が皮膜内部で1分子層として収着している Langmiur 型でないことがわかる。

(ii) 吸収スペクトル

(a) セロハン……市販セロハンとゲルセロハンについて第4図 a, b に示す。可視部吸収スペクトルの形態は収着量の増加につれ低波長部にずれ、低収着量では極大吸収波長が $520m\mu$ であるが、収着量の増加につれて低波長側に移動し、測定し得た最大収着量の皮膜では $510m\mu$ になった。収着量の非常に高いものは段階的に測定したが正確な値は期待できなかった(第1図の試料番号と第4図の番号とが対応する)。C-R 水溶液の吸収スペクトルの研究⁷⁾から明らかにされているように、セロハン内での会合は比較的弱く、分子間距離も相当大きいと考えられる。

極大吸収波長における吸光係数は収着量と共に僅か低

Fig. 4-a Absorption spectra of Congo Red in cellophane

Fig. 4-b Absorption spectra of Congo Red in Gel-cellophane

下している(後述)。

ゲルセロハンと市販セロハンとは同一収着量ではスペクトルに差が認められないようである。

(b) P. V. A., P. V. F. 皮膜……第5 a 図に P. V. A. に、第6図 a に P. V. F. に収着された C-R のスペクトルを示す。いずれもセロハンの場合、水、ピリジン水溶液中の C-R のスペクトルに比べて非常に異なる点は、極

Fig. 5-a Absorption spectra of Congo Red in P. V. A film

Fig. 5-b Absorption spectra of Congo Red in stretched P. V. A film after dyeing

Fig. 6-a Absorption spectra of Congo Red in P. V. F. film

Fig. 6-b Absorption spectra of Congo Red in stretched P. V. F. film after dyeing

大吸収波長が2つ現われることである。すなわち P. V. A. の場合は $534\text{m}\mu$ と $509\text{m}\mu$, P. V. F. の場合は $538\text{m}\mu$ と $509\text{m}\mu$ とである。

収着量と極大波長位置の関係はセロハンとか水溶液の場合のように徐々に低波長側に移動するのではなく、長波長側の極大吸収波長の吸光度が収着量の増加につれて低下し、逆に低波長側の吸光度が長波長側に比べて相対的に増加する（但し全体の吸収スペクトルの吸光度は染着量と共に低下する）。

P. V. F. の場合は上述の事情を明確にするため $520\text{m}\mu$ の吸光度を一定にしてスペクトルを図示した。

上述の現象は塩基性染料がある種の有機溶剤中で見られるごとく、染料濃度が増加すると低波長側に会合にもとずく新しい吸収が出現し、濃度の増加につれてその強度が増し、逆に長波長側の吸収強度は漸次低下する、という現象⁸⁾に類似していると思われる。このように P. V. A. あるいは P. V. F. 内の C-R の存在状態はセロハン内部の場合と会合の状態がかなり異なることが予想される。

(c) 延伸皮膜……C-R を収着した P. V. A., および P. V. F. 皮膜を約 1.5~2 倍に延伸した皮膜についてのスペクトルをそれぞれ第 5 b, 6 b 図に示す。延伸処理を行うとスペクトルの形態がちょうど濃度を増加した場合のように、短波長側の吸光度が長波長側の吸光度に比べて相対的に増加する。吸光度は延伸前のものに比べてかなり低下している。だから未延伸皮膜では測定できなかった高収着量のものでも延伸すれば測定可能となつたものもある。

セロハンはほとんど延伸できなかったもので、もとのスペクトルと変わらなかった。

(iii) 吸光係数と収着量

セロハン, P. V. A., P. V. F. 皮膜の場合を第 7, 8, 9

Fig. 7 Relation between the amount of dye in film and the extinction coefficient ($510\text{m}\mu$ filter)

Fig. 8 Relation between the amount of dye in film and the extinction coefficient ($510\text{m}\mu$ filter)

Fig. 9 Relation between the amount of dye in film and the extinction coefficient ($510\text{m}\mu$ filter)

図にそれぞれ示す。いずれの場合もある収着量部分まではかなりの直線性がある。第ii項吸収スペクトルの最大吸収波長における光の透過率から求めた吸光係数と収着量とはあまりよい直線性は得られないが、主波長510m μ のフィルター（長波長端566, 短波長端454m μ ）を用いる方が高収着量まで測定できしかもより直線性であった。

セロハンの場合は収着温度にかかわらず同一直線であり、ゲルセロハンとの差は認められなかった。P. V. A. 皮膜の場合は収着温度によりかなり差が認められるが、今後検討すべきである。

セロハンではほとんど延伸できなかつたが、P. V. A. と P. V. F. 皮膜では収着後延伸すると吸光係数がかなり低下する。セロハンでは石井氏によりセロハンに収着された直接染料が乾熱処理により変化することが詳細に研究¹⁰⁾されており、乾熱処理はちようど P. V. A. および P. V. F. 皮膜の延伸処理と同じ傾向を示していることがわかる。結局延伸処理あるいは乾熱処理は皮膜内の染料の会合を促進するものと思われる。C-R を熱処理していない P. V. A. 皮膜に収着させ、後熱処理を行うと染料の熱処理効果が認められる¹¹⁾。

考 察

染料溶液のスペクトルについての基礎的研究によると、定性的に次のことが結論されている¹²⁾。

1) 溶媒和効果……吸収の極大波長は溶媒の屈折率の増加と共に長波長に移る (Kundt, Sheppard¹³⁾)。

2) 色素イオンの会合……一般に会合体の吸収帯は単分子のものに比べて常に短波長側にある。

染料分子が高分子固体に収着される現象を溶媒和と称することは無理かも知れないが、溶媒分子が溶質分子と何らかの結合を持つごとく、高分子と染料分子とが何らかの結合¹⁴⁾を持つと考え、溶媒和と類似の現象と見做し得る。第2表に主に本実験に用いた物質の屈折率を引用してみる¹⁵⁾。

上表中ピリジン 20% 水溶液は、屈折率に加成性が成立した場合の値である。同時に C-R が上表の物質に溶解あるいは収着した場合の吸収スペクトルの極大波長を示した。木綿およびビニロンはそれぞれの染色布の反射率曲線から得られた値¹⁶⁾である。また P. V. A., P. V. F., ビニロンは長波長側の極大吸収波長である。

第2表からスペクトルの長波長側への移動は定性的に

第2表 屈折率と極大波長

	水	ピリジン	ピリジン 20%水溶液	木 綿	セロハン	P. V. A.	P. V. F.	ビニロン
屈 折 率 n_D^{30}	1.33	1.51	1.43	1.55~1.56	1.53~1.54	—	—	1.53
極 大 吸 収 波 長 (m μ)	501	—	521	524	520	534	538	538

溶媒和効果と考えられる。すなわち高分子と C-R とが直接何らかの結合¹⁴⁾によつて生じたスペクトルと考えられる。一方セロハンでの収着量の増加に伴う短波長側への移動は、C-R 水溶液において濃度 C-R の増加、あるいは塩の添加による会合と類似であると思われる。P. V. A., P. V. F. の場合の短波長側の吸収は Rodamine 6G などの水溶液で観察される現象^{8, 12, 17)}と類似で、染料の単分子と一定の会合度を持つ会合分子とが平衡関係にあるものと思われる。

結 論

セロハン, P. V. A., P. V. F. 皮膜に収着された C-R の可視吸収スペクトルを測定し、皮膜内での染料の存在状態を推論した。皮膜に C-R が収着された場合、その水溶液の極大吸収スペクトル位置より長波長に移動するのは高分子との結合に基づくものであり、収着量の増大と共に低波長に移動、あるいは低波長側の吸光度が増加するのは染料の会合に基づくものと考えた。この事実は等温収着曲線の解釈とも合致する。

文 献

- 1) Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" p. 201 (1954).
- 2) Morton, T. H.; *J. Soc. Dyers Colourists*, 62, 272 (1946).
- 3) 岡島, 小林; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 268 (1952).
- 4) 藤野, 藤本; 織学誌, 15, 138 (1959)
- 5) 浦畑, 池田; 工化, 60, 1152 (1957).
- 6) Baxter, G., Giles, C. H., McKee, M. N., Macaulay, N.; *J. Soc. Dyers Colourists*, 71, 218 (1955).
- 7) 谷崎, 安藤; 日化, 78, 343 (1957).
- 8) Mataga, N.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 375 (1957).
- 9) Martin, J. T., Standing, H. A.; *J. Text. Inst.*, 40, T671, T689 (1949).
- 10) 石川; 織学誌, 10, 302, 632 (1954), 13, 238 (1957), 14, 718 (1958), 繊維学会講演要旨 p. 58 (1958-5).
- 11) 藤野, 藤本; 織学誌, 15, 418 (1959)
- 12) 小泉, 又賀; "染料と染色の問題点" p. 19 (1956) 有機合成化学協会刊.
- 13) Sheppard; *Rev. Modern Phys.*, 14, 303 (1942)
- 14) 岡田, 桜田; 高化, 15, 671 (1958).
- 15) Luniak, B.; "The Identification of Textile Fibres" p. 66 (1951).
- 16) 藤野, 藤本; 未発表.
- 17) Levshin, V. L.; *Acta Physicochim. USSR*, 1, 685 (1935), 4, 221 (1936).