(昭和 33 年 11 月 14 日 受理)

反応性染料によるビスコースレーヨンのスキン染色

東洋レーヨン株式会社 加 藤 嵩 一
中 央 研 究 所REACTIVE DYE STAINING FOR DIFFERENTIATION OF SKIN
AND CORE OF VISCOSE RAYON FIBERS

By Koichi Kato

(Central Research Laboratories, Toyo Rayon Co, Ltd., Ōtsu, Japan)

A new technique for staining the skin of viscose rayon cross sections is described, where Procion Black HGS, a sort of dyes marketed by ICI as chemically reactive dyestuff for cellulose fibers, is used combined with urea and soda ash. The technique is found to furnish a staining entirely selective for the skin area without requiring any particular differentiation procedure.

This staining may be of great significance practically as well as theoretically, since it depends upon a chemical reaction between the dye and cellulose, i.e. upon a mechanism quite different from that of other usual dye techniques.

The same staining procedure has been applied to other fibers, not only cellulosic, but also protein as well as synthetic. Interestingly enough, it has been found that wool fibers show a bilateral staining, while Vinyon exhibits a skin-core type differentiation. (Received November 14, 1958)

1. 緒 言

最近セルロース繊維に対して化学反応的に結合して堅ろうな染色を与える一群の染料が市場に現われ注目を浴びている。英国 ICI 社の Procion 染料, スイス Ciba 社の Cibacron 染料, ドイツ Hoechst 社の Remazol 染料等がこれに属する。その染色機構についてはすでに多数の報告 (例えば 1~4) があるが, 要するにアルカリの存在においてセルロースの水酸基と次のように反応するものと考えられている。

著者はこの種反応性染料をセルロース繊維切片標本の染色に応用することを試み, その結果として Procion Black HGS を用いてビスコースレーヨンのスキン・コア構造の染めわけにすぐれた成果を得ることができた。

従来この目的に用いられている標本染色法に関しては, 前報 (5) において代表的なものを紹介し比較考察を加えた。本報に記述する Procion Black 法はこの染めわけの機構において直接染料 (6~10) または塩基性染料 (11~13) を用いる方法と全然異なることは明らかであるが, セルロースの還元性に基づく一種の化学的染色法である銀染色法 (14, 15) と異なるものである。

本法は以下に述べる通り全く選択的なスキン染色であ

つて, 従来のどの染色法よりも操作が簡単かつ迅速であるから, ルーチン試験法として適当している。しかし同時にセルロース繊維構造の顕微鏡的研究分野において新しい意味を持つた知見を与えるものとしてその応用の成果が期待される。

2. 切片標本染色方法

切片標本としては厚さ 5 ミクロン内外のものをを用いる。標準パラフィン法または寒天パラフィン法によつて作製し, 完全に脱包埋すること。

染料液は次のように調製する。すなわち少量の蒸留水に Procion Black HGS 10g および尿素 7g を加熱しつつ溶解する。この溶液が冷却したのちソーダ灰 2g を加え, 蒸留水で 100g にする。この染料溶液は室温で長く保存できる。

染色操作は次の通りである。すなわち切片標本上に上記染料溶液を充分量のせ, 小火焰または熱板上置いて静かに加温する。3~5 分間でよい。その際染料液が蒸発乾固することのないよう注意する。水洗して過剰の染料を洗いおとす。適当な方法で封入する。

上記染色操作の結果第 1 図強力ビスコースレーヨンの例に見られる通り, スキン層が選択的に濃く染色され, コアは染まらない状態の標本が得られる。従つてここで

Fig.1 Typical skin staining in a tire cord rayon, obtained by the Procion Black technique described in this paper. (800×)

は何らの分色操作を必要としない。染色結果が染色時間の多少の変動によつても全然左右されない点はルーチン法としての長所であろう。

3. 染色法についての説明

Procion 染料のいわゆる Cold Type のものおよび H Brand のもの数種についてその適性を比較調査した結果、上記 Procion Black HGS が最適であることを認めた。他のものは一般に顕微鏡標本用としては切片への染色が淡すぎることに、およびコア層にもある程度染色が起

Fig.2 Reduction in staining due to the lowered dye concentration (1/8). (800×)

り、そのためスキン・コアのコントラストが低くなることが共通の欠点であつた。

なお、Cibacron Black BG は大体 Procion Black HGS に近い成績を与えるが、Remazol Black B はコアが染まるので不適當であつた。Procion Black HGS は反応性の低い H Brand であるため、かえつてそのアルカリ性溶液の安定性がよく保存に耐える利点がある。

染料の固定反応を起させるために必要なアルカリとして同一濃度 (2%) で比較すると重曹、ソーダ灰、燐酸三ソーダはこの順に pH が高くなり、それに応じて染着も強くなる。重曹では少し染色が淡すぎる感があり、他方燐酸三ソーダでは染色過度となりやすい。溶液の安定

Fig.3 Faint staining upon no heating. (800×)

Fig.4 Excessive staining due to having the mounted dye solution dried up. (800×)

性をも考慮してソーダ灰が適当と考えられた。

染料濃度を上記組成 (10%) より減少して行くとそれに応じてスキンの染着が低下する。第2図は標準組成の1/8 濃度の場合である。第1図と比較されたい。

染料溶液を盛った切片標本はこれを小火焰または熱板上で加熱することが必要である。Procion Black HGS はさもないと十分な固定反応を起さない。第3図は常温のまま3分間保った標本の染着状態を示すものである。

加温は3~5分間でよく、それ以上置いても特に変化が見られない。その場合染料液が蒸発乾固するに至るとコアにも染色が起り全面濃染してみぐるしいものとなる。第4図はその状態を示す。厳に注意せねばならない。

4. 考 察

前報(5)でかなり詳細に論じたように、ビスコースレーヨン切片におけるスキン染色のために通常の染料を使用する従来の方法(9~13)は例外なく分色の結果として得られる分別染色である。すなわちあらかじめ切片全体を十分染めたのち、適当な溶媒を用いてコア層から選択的な脱色をおこなわせるのである。従つて最終の結果に対してこの分色工程が決定的な役割を占めており、直接染料法(9, 10)では比較的操作容易であるが塩基性染料法(11~13)ではこの段階に相当の熟練と注意が要求される実情にある。

それに対して Procion Black 法は全く特異的にスキン染色を与え、コアは染色の終始不染のままである。従つてそこには何らの分色の過程を必要としない。硝酸銀試薬を用いる銀染色法(14, 15)は化学反応に基く特異的なスキン染色であるから、分色という工程は含まれないけれどもその代わり未反応試薬をチオ硫酸ソーダで洗う工程が必要である。同時に銀染色の場合スキン層の染色を適当な程度に保つには染色時間および温度の調整に少なからぬ手を加えねばならない。従つて本報記載の染色は操作が迅速簡便でありしかも得られる結果が安定している点において今までのどの方法よりもすぐれた方法といふことができる。

Procion 染料の染色機構についてはすでに多数の報告がなされており(1~4)、セルロースとの間の化学反応的結合によるものであることは疑いないことと考えられる。従つて切片標本に適用された Procion Black 染色法の所見もセルロース繊維切片と染料との間の化学反応に基くものであり、その点上記銀染色法と同様に化学的標本染色法の一つといふことができる。

しかしその反応機構において銀染色法はセルロースの還元性末端基に依存するものである(15)のに対して

Procion 染料はセルロースの水酸基に依存している。同じスキン・コアの染めわけ効果を与えるにしても両者はその意味するところが異なるわけである。

通常の染料による染色が可逆的な性質のものであり、切片標本の染色も例えばグリセリン封入の形では容易に脱色するのに反して、本法による切片標本の染色が極めて堅ろうであることも特色の一つといふことができよう。

第5~8図は再生セルロース繊維に本法を応用した例

Fig. 5 A textile viscose rayon compared with a tire cord rayon. (800×)

The core of the former is also showing a slight staining.

Fig. 6 An all-skin type rayon compared with a tire cord rayon. (800×)

Fig. 7 A cuprammonium rayon compared with a tire cord rayon. (800)

Fig. 8 A sample of Fortisan compared with a tire cord rayon. (800×)

であつて、典型的なスキン：コア効果を示す強力レーヨン試料が対照として同時包埋されている。

再生セルロース繊維の顕微鏡的研究法として切片染色性の観察は少なからぬ意義を有するものである(5)が従来の染料を用いる方法および銀染色法のほかに、明らかに異つた染色機構に基づく方法がここに与えられたわけであるから、今後の応用によつてこの方面に新しい知見が得られ、ビスコースレーヨンのスキン・コアの問題や一般にセルロース繊維の構造に関して一層の解明が得られることが期待される。しかしながら第5~8図に見る通り Procion Black 染色の結果が染色の機構を異に

する染料法ならびに銀染色法の結果とほとんど完全に一致することはむしろ意外の感がある。

なお、第7図ベンベルグと第8図のフォーチザンはこの場合共通して低い染色性を示しているが両者の性質は実は前者がコアに近く、後者がスキンに近いのである(5)。このような Procion Black 不染部分に対しては適当な染料による対比染色を施して染色の難易による差を検出し得るよう考案するのが望ましい。

5. 他種繊維への応用

Fig. 9 A sample of Vinylon with skin-core differentiation, the core being selectively stained. (800×)

Fig. 10 Silk fibroin filaments, showing a uniform staining. (800×)

Fig. 11 Wool fibers, showing a bilateral staining. (800×)

上記染色法をそのまま他種繊維の切片標本に応用した場合次のような結果が判明した。

染まらないもの：ナイロン，テトロン，オーロン，アセテート

染まるもの：ビニロン（第9図），絹（第10図），羊毛（第11図）

興味あることは、ビニロンにおいて内外層の染めわけが起つていることおよび羊毛において bilateral な形の染めわけの観察されることである。これらの繊維についても Procion 染料はそれぞれの反応性水酸基と化学的結合を通して染色を起しているものと予想され、従つてこれら繊維の内部構造に関する新しい知見を付加するものであろう。特に羊毛についてはその捲縮性との関連において古くから塩基性染料および酸性染料による切片標本の Bilateral な染色が報告されている（16～18）。反応性 Procion 染料による第11図の染めわけがこれらイオン性染料による染めわけとどのように対応しているかまた羊毛の物理的あるいは化学的性質についてどんなことを意味するか、今後の研究にまたねばならない。

6. ま と め

セルロース繊維に対する反応性染料の一種である

Procion Black HGS を用いてビスコースレーヨン切片における特異的なスキン染色を与える新しい方法について記述した。

この方法は何ら特別の分色操作を要せず、きわめて簡便迅速である。ここに得られる染色は従来の通常の染料を用いる方法と全く異なつた機構に基づくものであるからその応用は一般に再生セルロース繊維の顕微鏡的研究に対しても重要な結果をもたらすものと期待される。

なお同じ染色法がビニロン，絹，羊毛の切片標本にも適用され、興味ある所見を与えることが観察された。

あ と が き

本研究の発表を許可された東洋レーヨン株式会社研究部中央研究所長星野孝平博士に感謝する。実験に協力された吉村堅次氏，染料の供給，使用法についての適切な示唆を与えられた小島弥一氏に謝意を表する。

文 献

- 1) T. Vickerstaff; *J. Soc. Dyers. Co.*, 73, 237 (1957).
- 2) T. Vickerstaff; *Am. Dyestuff. Repr.*, 47, 33 (1958).
- 3) J. Wegmann; *Melliand. Textilber.*, 39, 1006 (1958).
- 4) 檜山八郎，真鍋修；染色工業，6，169 (1958).
- 5) 加藤嵩一；絨学誌，14，678 (1958).
- 6) J. M. Preston; *J. Soc. Chem. Ind.*, 50, T199 (1931).
- 7) K. Ohara; *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 25, 152 (1934).
- 8) W. Schramek & J. Helm; *Kolloid-Z.*, 85, 291 (1938).
- 9) J. M. Preston & G. D. Joshi; *Kolloid-Z.*, 122, 6 (1951).
- 10) K. Kato; *Text. Res. J.*, 27, 803 (1957).
- 11) F. F. Morehead & W. A. Sisson; *Text. Res. J.*, 15, 443 (1945).
- 12) P. H. Hermans; *Text. Res. J.*, 18, 9 (1948).
- 13) W. R. Berry; *Text. Res. J.*, 24, 397 (1954).
- 14) A. N. J. Heyn; *Fiber Microscopy*, p. 201, New York (1954).
- 15) K. Katon; *Text. Res. J.* (in press)
- 16) K. Ohara; *Melliand Textilber.*, 19, 407 (1938).
- 17) M. Horio and T. Kondo; *Text. Res. J.*, 23, 373 (1953).
- 18) E. H. Mercer; *ibid.*, 23, 388 (1953).