(昭和34年12月11日受理)

染料の吸収スペクトルに関する研究

第10報 モノアゾ色素の吸収曲線変化について

群馬大学工業短期大学部 石 井 美 治

STUDIES ON THE ABSORPTION SPECTRA OF DYES (X)
CHANGES OF THE ABSORPTION SPECTRA OF SOME AZOIC DYES
BY THE WET OR DRY HEATING

By Yoshiji Ishii

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

The dye components, Fast Orange GC, Red B, Red RL, Bordeaux GP and Scarlet G, and the other components, Naphthol AS and β -Naphthol, were purified. By combinations between these components colors were developed in the cellophane and PVA sheets. The changes of visible absorption spectra of the dyes in the films obtained after steaming, soaping and boiling in water, respectively, were compared with those of before the treatments. The Naphthol AS dyes revealed following spectral changes through the above treatments:

(a) the maxima of the absorption bands of Orange GC, Bordeaux GP and Scarlet G showed no change, (b) those of Red RL shifted to the long wave length side, (c) those of Red B to the short side. In all cases, the optical densities increased by the treatments. The shape of the absorption curves after the treatments were restored to their original ones, when the dyes are dry heated at about the melting points of the dyes, i. e. 250~300°C.

These spectral changes by the wet or dry heating may be due to aggregation or dispersion of the color lakes in the films.

(Received December 11, 1959)

1. 緒 言

ナフトール染料の繊維内における集合についてはすでに多くの報告^{1,2)}がある。それによると染色物を蒸熱すると色素は集合し、高熱アロンにより分散化する^{2,6)}といわれる。その際色相変化を示すことも知られているが、その吸収スペクトルの変化については未だ報告がない。本実験は若干のモノアゾ色素をセロハンまたはPVAフィルム中に形成せしめ、その着色フィルムについて蒸熱、ソーピング、熱水処理および乾熱処理を実施した。これらの処理により上記着色フィルムの吸収曲線は変化する。この吸収曲線変化と基質中の色素の状態変化を比較検討した。

2. 実験材料および装置

2・1 染料および染色：ダイアゾ成分5種、カップリング成分2種を選んだ。商品名、Color Index 番号、構造式を第1表に掲げた。

これらの染料は、市販品をアルコールまたは石油エー

テルより再結晶法により精製後使用した。精製品の融点は文献³⁾の融点と共に第1表に示した。

染色は菱山⁴⁾氏の処方準じ、ビーカー中で実施した。染色濃度は測定せず、光度計の光学密度が約0.3付近になるような染色フィルムを作成して試料とした。染色後フィルムは、0.5% NaOH ついで0.5% HCl 水溶液で約10回宛洗浄して、その洗浄液中に未反応成分が検出されないことを確かめた後充分水洗、濾紙にはさんで真空デシケーター中で乾燥した。

2・2 フィルム：被染材料はセロハンおよびPVAフィルムを使用した。セロハンは東京セロハンKK製No. 300で、蒸留水で48hr洗浄した。PVAフィルムは日本合成KK製ゴーセノールNH-20より製造した。フィルムは180~200°Cの流パラ溶液中で10min熱処理し、ベンゾール洗浄を約5日間連続後、0.1% ペレガール0水溶液で充分洗浄、水洗、乾燥した。

2・3 吸収曲線：吸収曲線は日立分光々電光度計EP B-Uにより、波長360~700m μ にわたり測定した。基準フィルムには同種の未染フィルムを同一処理したのち

第 1 表 使 用 染 料

市 販 名	Color Index 番 号	構 造 式	融点 (カッコ内は文献の mp, °C)
Fast Orange GC Base * (GC)	C.I. Azoic Diazo Comp. 2		— —
Fast Red B Base * (B)	" 5		137~138 (139~140)
Fast Red RL Base * (RL)	" 34		129.5~130 (129~130)
Fast Bordeaux GP Base * (GP)	" 1		122~123 (123)
Fast Scarlet G Base * (G)	" 12		103~105 (104~105)
Naphthol AS * (AS)	C.I. Azoic Coupling Comp. 2		240~242 (243~244)
β -Naphthol * (BN)	" 1		120~121 (123)

* 以下このように略記する。

用いた。

3. 実験方法並びに結果

3・1 蒸熱による吸収曲線の変化

上述の染色フィルムを蒸熱箱に吊し、2hr または 4hr 常圧下でスチーミングした。但し PVA フィルムはこの処理により膜が膨潤し、完全には乾燥後も復元しないので参考までにその吸収曲線を測定するに止めた。なお蒸熱時間は PVA は 1hr である。処理フィルムは乾燥後吸収曲線を測定した。処理前後の吸収曲線の例を第 1, 2 図に示した。

GC→AS の場合 (第 1 図 I) は、2hr のスチーミングによつても極大波長 ($\lambda_{\max}=468\text{ m}\mu$) は変わらず、光学密度は増加した。B→AS のセロハン染色の場合 (II) は、560 m μ 付近の吸収の肩が $\lambda_{\max}=568\text{ m}\mu$ の極大となり、 $\lambda_{\max}=525\text{ m}\mu$ の極大は 500 m μ 付近に移行する。なおこの II 曲線は蒸熱 4hr の例であるが、2hr の場合は

490 m μ 付近に新しい肩が出てくるので、この II 曲線の 500 m μ 極大吸収は、上の第 2 吸収と蒸熱後の新吸収 (490 m μ) の重複したものであろう。II' 曲線は同一色素の PVA 染色の場合であるが、蒸熱後の吸収曲線はセロハンの場合 (II) ときわめて類似の曲線となつた。RL→AS では吸収の肩 (550 m μ) および $\lambda_{\max} 520\text{ m}\mu$ は、いずれも長波長側に移行し、各々 $\lambda_{\max} 578\text{ m}\mu$ および 540 m μ の二つの極大吸収となつた。なお (III) 曲線は 2hr 蒸熱後の曲線である。第 2 図に BN をカップリング成分とした場合の例を示した。全例とも 2hr 蒸熱の場合である。蒸熱による吸収曲線の変化は、AS を成分とした染料の場合よりいずれも僅かであつた。GC, G (V) などは $\lambda_{\max}$ が変わらず、B, RL (IV, V) では 5~15 m μ 極大波長が赤側に移行した。なお光学密度はわずかながら低下の傾向がある。

3・2 ソービングおよび熱水処理

Haller, Ruperti⁽⁵⁾ および Schwen⁽²⁾ らが既に報告し

Fig. 1. Absorption spectra of some azoic dyes in films before and after steaming

Fig. 2. Absorption spectra of some azoic dyes in films before and after steaming

ているが、ナフトール染色物は熱石けん液処理（ソーピング）により色素は集合するとされている。本実験では染色セロハンに0.5% ベレガール0水溶液で2hr処理し、吸収曲線を測定した。また蒸留水中で染色フィルムを4hr沸騰し、乾燥後吸収線を測定した。蒸熱、ソーピングまたは熱水処理等はあきらかに繊維（セロハン）の膨潤を起し、色素分子の集合化又は結晶化を助けると考えられる。従つて染色フィルムに対するソーピングまたは熱水処理の効果についての知見をうるために、これらの処理後の吸収曲線と蒸熱後のそれ（3・1）とを比較検討する。

第3図は RL→AS および G→AS による染色セロハンにソーピングした場合である。ソーピングにより RL→AS では吸収の肩および520mμの極大吸収は、いずれも赤側に大きく移行した。しかもソーピング後の λ_{max} は完全に蒸熱後の λ_{max} と一致した。なお光学密度が若干低下しているのは、ソーピングの際の脱落色素のためと推定される。G→AS では蒸熱しても λ_{max} の変化が殆んどないが、ソーピングによる吸収曲線も λ_{max} の移行はみられない。光学密度はソーピング後あきらかに増大しており、この場合もソーピング効果と蒸熱効果とが

Fig. 3 Changes of absorption spectra of some dyes in films by soaping.

Fig. 4 Changes of absorption spectra of some dyes in films by boiling in water

同一のものであると考えられる。第4図に RL→AS および GP→AS による染色セロハンを熱水処理した場合の吸収曲線変化を示した。この2例でも明らかに、熱水処理後の吸収曲線は蒸熱後の吸収曲線に全く類似している。GP→AS の未処理の吸収曲線では 570m μ 付近に肩があるが、熱水処理後は 575 m μ の新吸収極大に変わる。この $\lambda_{\max}=575 \text{ m}\mu$ は蒸熱後も出現するし、また処理前の(第4図右の実線) $\lambda_{\max} 535 \text{ m}\mu$ の吸収極大は熱水処理、蒸熱処理いずれでも 538 m μ に移行する。

3・3 乾 熱 処 理

蒸熱フィルムを約 200~300°C にわたる温度範囲で 10~30 sec 電気炉で加熱し、冷却後吸収曲線を測定した。実験中フィルム中の色素は昇華色が淡くなるので、光学密度の変化は正確には知ることができない。しかし $\lambda_{\max}$ の変化を検討すると、蒸熱によって変化した吸収曲線は本処理により復元する傾向が明らかに示された。なお、Schwen²⁾ および Scholl⁶⁾ らはナフトール AS 色素の分散は、その色素の融点以上の高温下でおきる現象として

Fig. 5. Changes of absorption spectra of some dyes in cellophane by dry heating

いる。本実験結果からは、吸収スペクトル変化は温度が高い程著しく $\lambda_{\max}$ が移行し、その色素の融点と直接関係がないようである。

第5図に RL→AS および GP→AS の染色セロハンの場合を示した。RL→AS 色素は MP 264~265.8°C (未補正) であり、 $\lambda_{\max}$ の移行、また吸収曲線の長波長側の吸収の低下などの変化も、とりわけ 265°C 付近から特異な変化をするということはない。しかし GP→AS (mp. 258~258.5°C) では蒸熱によつて新極大吸収となつた $\lambda_{\max}=575\text{ m}\mu$ の山が、260°C 以上の加熱によつて肩となつて消失し、処理前のフィルムの吸収曲線と似てくる。なお乾熱後は近紫外部に吸収の増大が見られるが、フィルム自体の変化によるものか、色素の高温下における分解に原因するか、今後検討を要する点である。

4. 結果の考察

本研究の (3.1)~(3.2) の処理は、文献^{1,5}に述べられているようにナフトール染料の湿潤高温処理で、当然色素の集合化が考えられる。本実験試料も処理後のものは顕微鏡下に色素粒子の存在が認められ、フィルムの透明度を減ずる。また蛍光が認められるようになるなどの肉眼的変化をともなっている。従つて処理後の染色フィルム中では色素は少なくとも染色したままのものより集合していることは確かである。また蒸熱、ソーピングまたは熱水処理によりいずれの場合も処理後の吸収曲線が一致している事実は、上記処理が繊維中で色素の集合をおこすという同一効果を与えているものと考えられるのであ

る。本実験の処理条件は、実際染色の際の後処理よりかなり過酷な条件であるので、実際染色の場合もこのような変化がおきているとは断定できないが、上記処理の効果はいずれも繊維内の色素の集合化であると考えてよいであろう。繊維内で色素が集合 (または結晶) 化した場合、その吸収曲線は当然変化する。塩基性染料において見られるような重合体または集合体に対応する新吸収⁷⁾は現われなかつたが、色素の湿熱処理で吸収曲線は変化した。AS をカップリング成分とした色素では、 $\lambda_{\max}$ の変化は多くは不変であるが、長波長側に移行する例と、短波長側に新吸収が現われ、結果として短波長側に移行する例とがあつた。

共通した変化は $D_{\max}$ の増大であるが、文献⁸⁾によると色素分子をより平面構造をとるように置換基を変化させると、 $D_{\max}$ は増大するといわれている。AS 系染料では、集合化は色素分子の平面構造性を増大する方向に行なわれるのかも知れない。

BN をカップリング成分とした色素の場合、湿熱処理による吸収曲線変化は AS 系色素の場合より著しくない。これらのフィルムは、染色、乾燥後、顕微鏡下で色素粒子が観察されるので、本処理によつても、吸収曲線変化は著しいと考えられる。なお、BN 系色素については検討を続ける積りである。

上述の処理によつて得られた吸収曲線が色素の集合に原因するならば、高温処理 (乾熱) により繊維中の色素は分散する²⁾ から、その吸収曲線も元の吸収曲線に戻らなければならない。(3.3) の処理がこのような点を吟味

第2表 セロハン中のAS-系色素の蒸熱による
光学密度の増大率

染料	吸収スペクトルの可視部極大		$\frac{D'_{\max}}{D_{\max}} \times 100$
	蒸熱前 $D_{\max}, \lambda_{\max}$	蒸熱後* $D'_{\max}, \lambda'_{\max}$	
GC→AS	.362 (470m μ)	.405 (465m μ)	112%
B→AS	I .275 (約565m μ)	.275 (568m μ)	100%
	II .330 (525m μ)	.395 (515m μ)	120%
RL→AS	I .230 (約550m μ)	.355 (588m μ)	155%
	II .265 (520m μ)	.290 (540m μ)	110%
GP→AS	I .298 (約570m μ)	.410 (575m μ)	138%
	II .350 (535m μ)	.435 (538m μ)	124%
G→AS	I .560 (約545m μ)	.900 (548m μ)	161%
	II .610 (512m μ)	.900 (512m μ)	148%

* 蒸熱時間は 2 hr. I, 第1吸収帯, II, 第2吸収帯を示す。

するものであるが、実験中色素の昇華が認められ、 $D_{\max}$ の変化はわからなかつた。しかし上述の通りその $\lambda_{\max}$ を乾熱処理で、染色したままのフィルムの $\lambda_{\max}$ に一致させることができた。この色素の分散化を計る実験では、未だフィルム自身の変化に対する配慮がしてないという危険はあるが、とにかく、湿熱処理で変化した吸収曲線を乾熱処理で復元できるということを知つた。このことは、繊維内のアゾイック色素の集合状態と、その吸収曲線に対応させることが可能であるという一つの裏付けである。

5. 結 び

若干のアゾイック染料で、セロハンおよび PVA フィルムを染色し、その吸収曲線と湿熱処理後または湿熱処理後に乾熱した場合の吸収曲線変化を比較検討した。

(1) 湿熱処理(蒸熱, ソーピング, 熱水処理)により基質内の色素は集合を起こすが、それに対応する吸収曲線を得た。

(2) 上記の集合状態に対応する吸収曲線は、基質内の色素の分散化を計る、処理すなわち乾熱によつてものと染色したままの状態の吸収曲線に復元する。

本研究について、御指導頂いた東工大安藤教授並びに谷崎義衛氏、実験に協力した本学部高木ひろ子嬢に深謝する。なお本研究は、昭和34年11月本学会秋期研究発表会で報告した。

文 献

- (1) E. Kayser; *Melliand Textilb.*, 7, 437 (1926)
A. Ruperti; 同上, 8, 942 (1927)
- (2) G. Schwen; 同上, 9, 673 (1928)
- (3) F. K. Beilstein; *Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie*, 12~13 巻.
- (4) 菱山衡平; 近世染色学, p. 421 技報堂(昭27)
- (5) R. Haller & A. Ruperti; *Melliand Textilb.*, 6, 669 (1925)
- (6) K. Scholl; 同上, 9, 1002 (1928)
- (7) E. Rabinwitch & L. F. Epstein; *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 69 (1941)
- (8) A. I. Kiprianov & I. K. Vshenko; *Zhur. Obshchei Klim*, 20, 134, 514 (1950)