「レビュー」特集

染 色 化 学

本 村 洋 美・森 田 全 三

前回の5年前の同じテーマのレビューは¹⁾、キーワードと掲載誌をある程度限定している。この分野のこれ以降のレビューは、トピック別に 'Review of Progress in Coloration and Related Topics' に継続的に出ている。特に、Review of Progress 誌は、14巻(1984)が100周年記念号で、50年間の分野別レビュー特集を組んでいる。また、「染色工業」が毎年アニュアルレビューを掲載していて、染料や実際染色の関係はこれが詳しい。今回も掲載誌を限定すると共に、著者らが興味を持った話題に限定して、このレビューを執筆した。従って、このレビューは、1984年以降の文献を中心とし、上述のレビューとの重複を避けた小項目主義のレビュー集である。

1. 染料の色と化学構造

80年代のこの分野の出発点は、Fabian と Hartmann の著書²⁾である。非経験的 MO 法ではまだこの問題は取り扱えないので、半経験的 MO 法が中心である。Griffiths³⁾は、最近までの理論の歴史的発展を、最近の発展も含めてレビューしている。ヒドロキシインドール類⁴⁾、ベンゾピロール類⁵⁾、ベンゾイミダゾール類⁶⁾、インドゾール類⁶⁾、置換ピリジン類⁷⁾、キノリン類⁸⁾、ベンゾフラン類⁹⁾、クマリン類の蛍光¹⁰⁾、ジシアノビニル置換ベンゼン類¹¹⁾、など従来未検討であった化合物の吸収スペクトルと構造の関係を Fabian が検討している。複素環式化合物を含むアゾ染料については、N-フェニルピロリジン及びピペリジン系^{12,13)}、イオウを含む複素環系が¹⁴⁾、また置換基効果については、アセトアセタニリド類について検討された^{15,16)}。吸収帯の幅の理論計算もある¹⁷⁾。

2. 染料の耐光性

80年に Allen と McKellar¹⁸⁾ 及び Allen¹⁹⁾ の編著書が、次いで Griffiths²⁰⁾ の Developments が出版されて、80年代前半までは、この分野は活況を呈していた。これらの中で、Griffiths^{19a,20a)} が2度にわたって、耐光性に関する最近までのレビューを書いているし、今までの研究のまとめは、Giles ら^{18a)} が耐光性に及ぼす物理的因子について、Evans^{18b)} が構造因子について、Leaver^{18c)} が染料の光酸化と光還元について、Allen ら^{18d)} が光増感退色について各々行っている。また、Allen²¹⁾ は染料の光退色のメカニズムに関するレビューを行っているの、耐光性についてのまとめは不要であろう。更に、Baumgarte と Wegerle²²⁾ の総説は、彼等の未発表結果も含んでいて興味深い。

3. ヒドロキシアゾ染料のアゾ-ヒドラゾン互変異性

80年代では、Ball と Nicholls の総説²³⁾ が出発点であり、従来のまとめとなっている。ラマン、NMR 及び質量分析により1-フェニルアゾ-2-ナフチルアミン及び2-ナフトールのアゾ-ヒドラゾン互変異性が検討された²⁴⁾。限定された構造(置換基)を持つものについては、共鳴ラマン法が有利である。Lycka らは、NMR 法による存在比の決定を種々の化合物について研究し、一連の報告を行ってきている。²⁵⁻²⁸⁾ NMR の ¹⁵N と H の結合定数を用いると、互変異性の平衡定数が決定できる。存在比の溶媒効果は従来から研究されてきたが、更に温度効果も大きい(高温ほどアゾ型が有利)ことを報告している。H-NMR, ¹³C-NMR, 2次元スペクトル法

本村 洋美女史

森田 全三氏

Advances in Dyeing Chemistry

筆者紹介 HIROMI MOTOMURA, ZENZO MORITA School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology.

東京農工大学工学部

本村洋美女史は教務職、工学博士、物理化学を専門としている。

森田全三氏は教授、工学博士、高分子物理化学が専門である。

本稿では、染色化学について染料の拡散を中心に、1984年以降のレビューをしていただいた。

なども、種々の化合物について一連の研究の中で検討している。このNMR法でタートラジン類の互変異性平衡のpH依存性が調べられた²⁹⁾。

4. 染料の拡散

有用性は疑問だが、従来の拡散係数の計算式を用いて、コンピューターによって拡散係数を計算させる試みが行われた。繊維を円柱モデルとし有限染浴からの染料の繊維への吸着量を与える式はBassel関数を含むが、パーソナルコンピュータによるWilsonの式の計算方法、それを用いた拡散係数の計算方法のBASICプログラムが紹介され³⁰⁾、また、Wilson式およびHillの式の多項式による近似計算法も紹介されている³¹⁾。この染色モデル系についての染料の染着量を与える数種の式の計算結果が比較され、実験条件によって近似の良い計算式を選択する必要があることが明らかにされている³²⁾。Fick型拡散について、多層膜法によって得られた濃度分布から拡散係数を迅速に求め、その値の妥当性も同時に調べられる方法も報告された³³⁾。拡散係数の測定法としては、薄膜拡散源を用いた多層膜法が試みられ、従来の方法では測定しにくいものへ応用している³⁴⁾。

4.1 反応染料の拡散

反応染料の基質に反応し固着した染料濃度と未反応の染料濃度分布を測定し、拡散係数と反応速度定数を決定する方法が報告された^{35,36)}。セルロース反応染料の反応は擬一次反応で取り扱えること、モノクロロトリアジン系染料のセルロース中における反応と拡散³⁷⁾、赤系の反応染料のセルロースとの反応染色における反応基の差異が報告された³⁸⁾。2次反応を伴う拡散系は、ナイロンと反応分散染料の拡散と反応挙動がpHを変えて解析された³⁹⁾。

4.2 分散染料の拡散

勢田らは、分散染料の拡散の活性化体積の圧力、溶媒の影響を調べ、拡散の活性化体積を染料の固有体積とポリマーの自由体積で説明した⁴⁰⁻⁴³⁾。また、数種の分散染料について正味体積を模型から計算し、結晶状態の体積の測定から染料の有効体積の評価を検討している⁴⁴⁾。分散染料の置換基を変えた染料のアセテート繊維中の拡散において、置換基による拡散・吸着の熱力学的パラメータの差から染料と基質の相互作用が解析されている⁴⁵⁾。アクリルやポリエステルの分散染料のキャリアー染色を自由体積理論によって、染料とキャリアーの二成分系の拡散挙動を明らかにした^{46,47)}。ナイロン中の分散染料の拡散を細孔モデルと自由体積モデルを合わせて説明したものもある⁴⁸⁾。ポリエステル繊維中で

の分散染料の拡散係数と吸着の熱力学的パラメータをアルコール系で調べ、染色のメカニズムが考察されている⁴⁹⁾。

4.3 直接染料の拡散

セルロース中の直接染料の拡散と吸着については、吸着した染料による多孔度の減少を考慮し、従来の細孔モデルが改良された⁵⁰⁾。ビスコース繊維による直接染料の吸着挙動の塩による差や塩の混合による相違が報告されている⁵¹⁾。繊維のDonnan電位の測定法が考案された⁵²⁾。繊維表面の電気二重層が染色速度にどのように影響するかも考察された⁵³⁾。染色のDonnan理論による取扱いはセルロース系⁵⁴⁾、ナイロン及びアクリル系⁵⁵⁾、及び混合染色系⁵⁶⁾についてがある。塩透過とセルロース膜電位の関係が、セルロース染色の高濃度で使用する塩とセルロースの膜電位に関連して研究されている⁵⁷⁾。直接染料のセルロース中の拡散は、主に表面拡散であるという説も提案された⁵⁸⁾。

4.4 酸性染料の拡散

ナイロン中の酸性染料の拡散挙動は、塩化ナトリウムの存在下でもLangmuir-Nernst二重吸着モデルで説明できた⁵⁹⁾。他方、多重吸着理論^{60,61)}を展開し、無機塩の種類によりNernstの多重度が異なるという報告もある⁶²⁾。拡散係数の濃度依存性について、二重吸着理論に表面拡散を加味した解析がある⁶³⁾。また、ナイロンフィルムについて、酸性染料の透過と拡散の実験から染料の浸透領域が段階的に進むことを解析している⁶⁴⁾。Helical-rodを変えたポリペプチド膜を配向させて配向方向とそれに垂直方向の染料の拡散係数を測定し、高分子中の拡散挙動を明らかにした⁶⁵⁾。二重吸着-拡散モデルにおける拡散係数と平衡定数を求める方法として、無次元化した図式法によりコンピューターを用いて決定する方法を示している⁶⁶⁾。

5. カオチン染料による染色

アクリル繊維へのカオチン染料の吸着平衡をDonnan理論で展開した⁶⁷⁾。その拡散挙動は空隙、自由体積メカニズムで説明できる^{68,69)}。

6. 羊毛の染色

羊毛についてはケラチンの構造と染色性⁷⁰⁾、延伸などの処理と染色性⁷¹⁻⁷⁴⁾など一連の染色速度と吸着量に関する報告がある。羊毛の分散型反応染料による染色挙動をアミノ酸の含有量とその解離定数を仮定し、染着量とpHの関係をシミュレートした報告がある⁷⁵⁾。

7. その他

上述の分類には入らないが、注目される研究として、染色における染浴と繊維の界面における拡散境界層の厚さの推定方法を示し、この厚さが見かけの染色速度に影響しているという報告⁷⁶⁾、ナイロン繊維を加熱および伸張下で染料の拡散速度を測定し、その影響を調べた報告⁷⁷⁾、染め斑について、局所的な浴比変化のシミュレーションからの研究⁷⁸⁾、繊維集合体の染色について、高分子多孔膜をモデルとした研究⁷⁹⁾及び、カチオン性高分子ラテックスの電位は酸性染料濃度の増加によって変化し、染料の高分子への染色量が増加すること⁸⁰⁾などがある。

文 献

- 1) 飯島俊郎, 織学誌, **40**, P-180 (1984).
- 2) J. Fabian, H. Hartman, "Light Absorption of Organic Colorants", (Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry 12), Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- 3) J. Griffiths, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **14**, 21 (1984).
- 4) W. Fabian, *Z. Naturforsch.*, **38a**, 566 (1983).
- 5) W. Fabian, *Z. Naturforsch.*, **38a**, 680 (1983).
- 6) W. Fabian, *Z. Naturforsch.*, **38a**, 1365 (1983).
- 7) W. Fabian, *Monatsch. Chem.*, **115**, 1421 (1984).
- 8) W. Fabian, *Z. Naturforsch.*, **40a**, 719 (1985).
- 9) W. Fabian, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 1425 (1986).
- 10) W. Fabian, *Dyes Pigm.*, **6**, 341 (1985).
- 11) W. Fabian, *Dyes Pigm.*, **9**, 275 (1988).
- 12) G. Hallas, R. Marsden, J. D. Hepworth, and D. Mason, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 149 (1984).
- 13) G. Hallas and R. Marsden, *Dyes Pigm.*, **6**, 463 (1985).
- 14) Y. Kogo, *Dyes Pigm.*, **6**, 31 (1985).
- 15) R. M. Christie, P. N. Standring, and J. Griffiths, *Dyes Pigm.*, **9**, 37 (1988).
- 16) R. M. Christie and P. N. Standring, *Dyes Pigm.*, **11**, 109 (1989).
- 17) C. Lubai, C. Xing, H. Yufen, and J. Griffiths, *Dyes Pigm.*, **10**, 123 (1989).
- 18) N. S. Allen and J. F. McKellar (ed.), "Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers", Applied Science Publishers Ltd., London, 1980.
a) C. H. Giles and S. D. Forrester, p. 51; b) N. A. Evans, p. 93; c) I. H. Leaver, p. 161; d) N. S. Allen and J. F. McKellar, p. 279.
- 19) N. S. Allen (ed.), "Developments in Polymer Photochemistry-1", Applied Science Publishers Ltd., London, 1980. a) J. Griffiths, p. 145.
- 20) J. Griffiths (ed.), "Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes", Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1984. a) J. Griffiths, p. 1.
- 21) N. S. Allen, *Rev. Prog. Color. Rel. Top.*, **17**, 61 (1987).
- 22) U. Baumgarte and D. Wegerle, *Melliand Textilber.*, **67**, 567, 640 (1986).
- 23) P. Ball and C. H. Nicholls, *Dyes Pigm.*, **3**, 5 (1982).
- 24) J. Kelemen, S. Moss, H. Sauter, and T. Winkler, *Dyes Pigm.*, **3**, 27 (1982).
- 25) A. Lycka and V. Machacek, *Dyes Pigm.*, **7**, 171 (1986).
- 26) A. Lycka and J. Jirman, *Dyes Pigm.*, **8**, 315 (1987).
- 27) J. Jirman and A. Lycka, *Dyes Pigm.*, **9**, 453 (1988).
- 28) A. Lycka, J. Jirman, and P. E. Hansen, *Dyes Pigm.*, **10**, 259 (1989).
- 29) S. J. Bell, E. P. Mazzola, and B. Coxon, *Dyes Pigm.*, **11**, 93 (1989).
- 30) T. Shibusawa, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, T-196 (1985).
- 31) T. Shibusawa, *J. Soc. Dyers Colour.*, **101**, 231 (1985); **104**, 28 (1988).
- 32) J. N. Etters and A. Urbanic, *Text. Res. J.*, **53**, 598 (1983).
- 33) 本村洋美, 森田全三, 織学誌, **41**, T-390 (1985).
- 34) 浦川 宏, 弘光清人, 勢田二郎, 伊藤泰輔, 織学誌, **44**, 243 (1988).
- 35) 本村洋美, 森田全三, 織学誌, **43**, 198 (1987).
- 36) 本村洋美, 森田全三, 織学誌, **43**, 204 (1987).
- 37) Z. Morita and H. Motomura, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, T-92 (1985).
- 38) Z. Morita and H. Motomura, *Sen'i Gakkaishi*, **44**, 303 (1988).
- 39) Z. Morita, T. Saito, and H. Motomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3929 (1986).
- 40) 勢田二郎, 北口 保, 伊藤泰輔, 織学誌, **39**, T-51 (1983); **40**, T-86 (1984).
- 41) 勢田二郎, 荻野 毅, 伊藤泰輔, 織学誌, **40**, T-263 (1984).
- 42) 勢田二郎, 竹野美奈, 島田太郎, 伊藤泰輔, 織学誌, **40**, T-221 (1984).
- 43) 勢田二郎, 竹野美奈, 島田太郎, 伊藤泰輔, 織学誌, **41**, T-125 (1985).

- 44) 勢田 二郎, 伊藤 泰輔, 繊維学誌, **42**, T-169 (1986).
- 45) G. Alberghina, N. L. Longo, and M. Torre, *Dyes Pigm.*, **4**, 49 (1983).
- 46) M. G. Kulkarni and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 925 (1983).
- 47) M. G. Kulkarni and R. A. Mashelkar, *J. Soc. Dyers Colour.*, **99**, 131 (1983).
- 48) T. Hori, I. Fujita, and T. Shimizu, *J. Soc. Dyers Colour.*, **102**, 181 (1986).
- 49) 岩垂芳男, 上田典子, 岡部瑞穂, 繊維学誌, **44**, 256 (1988).
- 50) Z. Morita, T. Tanaka, and H. Motomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3697 (1985); **31**, 777 (1986).
- 51) S. R. Sivaraja Iyer and G. Ramaseshan, *J. Soc. Dyers Colour.*, **103**, 170 (1987).
- 52) S. R. Sivaraja Iyer and R. G. Dhavale, *J. Soc. Dyers Colour.*, **100**, 231 (1984).
- 53) B. Pacciarelli, S. Phenninger, and F. Hügli, *Textil-veledung*, **21**, 51 (1986).
- 54) H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.*, **102**, 301 (1986).
- 55) H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.*, **102**, 341 (1986).
- 56) H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.*, **102**, 393 (1986).
- 57) 木村裕次, 飯島俊郎, 繊維学誌, **44**, 1 (1988).
- 58) H. Yoshida and T. Kataoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4185 (1986).
- 59) Y. Kawana, J. Komiyama, J. H. Petropoulos, and T. Iijima, *J. Polym. Sci. Polym. Physics Edit.*, **23**, 1813 (1985).
- 60) E. Sada, H. Kumazawa, and T. Ando, *J. Soc. Dyers Colour.*, **99**, 92 (1983).
- 61) E. Sada, H. Kumazawa, and T. Ando, *J. Soc. Dyers Colour.*, **101**, 64 (1985).
- 62) H. Kumazawa and E. Sada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edit.*, **22**, 61 (1984).
- 63) E. Sada, H. Kumazawa, and S. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 305 (1987).
- 64) E. Sada, H. Kumazawa, and T. Ando, *J. Soc. Dyers Colour.*, **100**, 97 (1984).
- 65) A. Takizawa, T. Kinoshita, and Y. Tsujita, *Text. Res. J.*, **56**, 347 (1986).
- 66) P. McGregor, K. Tamura, and T. Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2777 (1987).
- 67) G. Alberghina, M. E. Amato, and S. Fisichella, *J. Soc. Dyers Colour.*, **104**, 279 (1988).
- 68) R. M. Rohner and H. Zollinger, *Text. Res. J.*, **56**, 1 (1986).
- 69) T. Iijima, *Textilveledung*, **22**, 191 (1987).
- 70) J. Koga, K. Joko, and N. Kuroki, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, T-685 (1986).
- 71) K. Joko and J. Koga, *Sen'i Gakkaishi*, **44**, 569 (1988).
- 72) K. Joko and J. Koga, *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 294 (1987).
- 73) 古賀城一, 上甲恭平, 繊維学誌, **44**, 152 (1988).
- 74) 上甲恭平, 古賀城一, 繊維学誌, **44**, 46 (1988).
- 75) Z. Morita and H. Motomura, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. 7th*, **5**, 69 (1985).
- 76) T. Shibusawa, T. Endo, and Y. Kameta, P. Rys, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, T671 (1986).
- 77) 松田和夫, 繊維学誌, **42**, T455 (1986).
- 78) K. Kawada and K. Mizoguchi, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, T-96 (1985).
- 79) 佐々木博昭, 大工原建, 木藤半平, 丁子敬子, 唐沢幹雄, 繊維学誌, **43**, 218 (1987).
- 80) 須澤利郎, 佐々木雅彦, 繊維学誌, **44**, 250 (1988).

(平成元年9月29日受理)