以上の結果から、使用したアゾ染料は亜硫酸ナトリウムにより次の3様の還元過程を示す。

- i) $R-N=N-R' \rightleftharpoons R-NH-NH-R'$
- ii) $R-N=N-R' \longrightarrow R-NH_2 + R'NH_2$
- iii) $R-N=N-R' \rightleftharpoons R-NH-NH-R' \longrightarrow R-NH_2 + R'NH_2$

これらの還元は発熱的に進行し、またその速度はアゾ基上の電

子密度により影響される。

(昭和39年11月繊維学会秋季研究発表会および昭和40年4月日本化学会第18年会発表)

終りに本研究を御検討いただいた名古屋大学、小方芳郎教授に感謝申し上げます。

セ ル ロ ー ス 繊 維 の 溶 剤 染 色^{*1}

(昭和40年11月19日受理)

林 雅 子^{*2}・川 端 京 子^{*2}・松 本 芳 枝^{*3}・矢 部 章 彦^{*2}

Direct Sky Blue FFのほか、新たに Benzo Purpurine 4 B, Sirius Pink BB, Sirius Red 4 B など十数種の代表的な直接染料をとりあげ、セルロース染色における有機溶剤併用の染色効果について、前報にひきつづいて検討した。溶剤には主として *n*-ブタノール、エタノールなどを用いた。その結果いずれの染料でもエタノール併用の場合は、水：エタノールが 50：50 付近に染色量の極小値が見出されるのに対して、*n*-ブタノール併用染色では、水溶性の高い染料における顕著な染色促進効果、水溶性の低い染料の染色抑制効果が認められた。これらの結果について、水-ブタノール2相間の染料の分配、染浴（水/*n*-ブタノール）とそれぞれの染料構造の無機性/有機性の比との関係などから、溶剤の染色性におよぼす影響を考察した。

また、水/エタノール、水/*n*-ブタノール染浴からの染色セロファンの吸収スペクトルの変化や、染色モメン布および染色セロハンの日光および洗タタ堅ロウ度などをしらべて溶剤併用による染色状態の変化を検索した。

1 緒 言

著者らは直接染料とセルロース繊維との染色系に、有機溶剤を併用する染色法の効果につき、前報¹⁾に引き続き検討した。

これまでの結果から、染料構造中のスルホン酸基の増加につれて溶剤とくに *n*-ブタノールの併用による染色効果が著しく促進されることがわかった。たとえば Direct Sky Blue FF ($-SO_3Na=4$) の場合は顕著な染色促進の効果をあらわすが、Benzopurpurine 4 B ($S=2$) では、逆に溶剤の併用により染色速度、染色量の低下が顕著で、溶剤の効果はまさに相反することが明らかとなったが、その機構を究明するまでには至らなかった。

そこで新たに、代表的な十数種の直接染料を試料に加えて、溶剤併用による染色挙動をしらべると共に、染浴（水+有機溶剤）および染料の無機性/有機性の比との関係、水-溶剤2相間の染料の分配などから、溶剤の作用機構を推定し、また、染色布および染色セロファンの吸収スペクトル、日光堅ロウ度、洗タタ堅ロウ度等に及ぼす影響をしらべて、溶剤併用による染色状態の変化を研究した。

2 実 験

2.1 染 料

主として次の染料を精製して用いた。

*1 本報を「染料の染色状態に関する研究（第5報）」とする。

*2 Masako HAYASHI, Kyoko KAWABATA, Akihiko YABE
お茶の水女子大学：東京都文京区大塚町。

*3 Yoshie MATSUMOTO 東京学芸大学：東京都小金井市貫井北町。

1) 林, 松本, 矢部, 工化, 67, 221 (1964)。

染料名称 (C.I. No.)	SDC 分類	$-SO_3Na$ の数	分子量
① Sirius Pink BB (Direct Red 75)	A	4	1190
② Sirius Red 4 B (Direct Red 81)	A	2	675
③ Benzopurpurine 4 B (Direct Red 2)	C	2	724
④ Sirius Violet BB (Direct Violet 51)	A	2	719
⑤ Direct Black BH (Direct Blue 2)	C	3	792
⑥ Direct Sky Blue FF (Direct Blue 1)	B	4	992
⑦ Direct Sky Blue 5 B (Direct Blue 15)	B	4	992
⑧ Nippon Fast Yellow A. conc (Direct Yellow 11)	B	8	1752

このほか溶剤-水相への染料の分配については、次の染料を併せて実験に供した。

- Direct Fast Orange WS (Direct Orange 29), $-SO_3Na=2$
- Kayarus Supra Red 6 BL (Direct Red 79), $-SO_3Na=4$
- Kayarus Supra Orange 2 GL

(Direct Orange 39), $-SO_3Na=3$

- Kayarus Supra Yellow RL

(Direct Yellow 50), $-SO_3Na=4$

さらに *n*-ブタノール併用染色の効果の予備的試験には次の染料も併せて使用した。

染料名称	C.I. No.	$-SO_3Na$ の数	SDC 分類
Japanol Brown RA	Direct Brown 6 A	2	
Kayaku Direct Violet EK	Direct Violet 12	2	C
Nippon Fast Orange S	Direct Orange 26	2	C
Direct Blue 2 B	Direct Blue 6	4	B
Sirius Supra Blue BRR	Direct Blue 71	4	B
Sirius Supra Blue G	Direct Blue 78	4	B
Kayaku Supra Brown GL	Direct Brown 106	4	B
Sirius Grey G	Direct Black 74	5	B

2.2 使用繊維物質

① セロファン膜 厚さ 0.03 mm, エーテル・アルコールおよび水で柔軟剤等を抽出洗浄。

② サラン金巾 2003 番

2.3 溶 剤

エタノールおよび *n*-ブタノール（常法による分留精製品）

2.4 染色条件

サラシ金巾 0.5 g (11 cm×5 cm), セロファン膜 0.1 g (4 cm×6 cm) を次の条件で染色し, サラシ金巾は洗タク堅ロウ度試験に, セロファン膜は吸収スペクトル測定および日光堅ロウ度試験に供した。

助剤 NaCl 対繊維 10%, 温度 60°C, 時間 30 分, 浴比 1:100

染料濃度は, 染色量がそれぞれの溶剤条件で5段階の近似した試料を得るため, 予備実験の結果から各染料および溶剤について 0.1~18% (対繊維) の範囲にとった。

溶剤濃度は前報の Sky Blue FF の結果から最も効果の大きい水 20%: 溶剤 80% (vol/vol) を主として用いた。

2.5 堅ロウ度

日光堅ロウ度 日光堅ロウ度はセロファン膜染色物をキセノン光源フェードテスターにより, 2~130 時間露光して, 各染料, 各溶剤ごとの CF 曲線 (光退色特性曲線) を求めた。

洗タク堅ロウ度 洗タク堅ロウ度は, モメン染布を 0.3% セッケン液, 40°C で ATLAS Launder-o-meter により 20 分, 40 分, 60 分の洗浄を行ない, 洗布を水: ピリジン (75:25) 溶液で抽出して残存染料を定量し, 洗タク前の染色量との差から洗タクによる脱着率を求めた。

3 結果および考察

3.1 溶剤濃度の染色に及ぼす影響

Sirius Pink BB および Sirius Red 4B による染色で, 染浴に添加するエタノール, *n*-ブタノールの量を, それぞれ 0 から 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% (vol %) と変化させて染色した際の染色量の変化をみると, 図 1~6 のような結果が得られる。

エタノール添加の場合 (図 1~3)

Pink BB, Sky Blue FF では, エタノール添加量の増加により, 徐々に染色量は低下し, 40~50% 添加を極小値として, そ

れ以上では急激に増大する。

これに対し, Red 4B, Benzopurpurine 4B では, エタノール添加により急激に染色量は低下する。50% 添加を極小値として, それ以上では徐々に染色量が増加するが, 未添加の場合には遠く及ばない。

エタノール添加量と染色量の関係 (図 1~3) で, 水: エタノールの 50:50 付近に染色量の極小値があり, その前後でそれぞれ親水性の異なる染料の染色量が, 互に相反する増減の傾向を示すことが注目される。すなわち, 水溶性基の少ない Red 4B, Benzopurpurine 4B が, 水染浴へのエタノール添加によって急激に染色量を減少し, 50:50 付近から再び徐々に上昇をみせはじめるのに対して, 水溶性基の多い Pink BB, Sky Blue FF などの場合は, エタノール添加量が 40% 以下での染色量低下はわずかで, 40% 以上では急激な増加をみせる。

エタノールの場合は *n*-ブタノールと異なりあらゆる濃度範囲

図 2 Benzopurpurine 4B, Sky Blue FF, エタノール濃度別染浴からの染色量

染料; 1% owf, NaCl; 10% owf, 浴比; 1:100
温度; 60°C, 時間; 30 min
○: セロファン膜 ×: モメン布

図 1 Sirius Pink BB, エタノール濃度別染浴からの染色量

染料; 1% owf, NaCl; 10% owf, 浴比; 1:100
温度; 60°C, 時間; 30 min
○: セロファン膜 ×: モメン布

図 3 Sirius Red 4B, エタノール濃度別染浴からの染色量

染料; 1% owf, NaCl; 10% owf, 浴比; 1:100
温度; 60°C, 時間; 30 min
○: セロファン膜 ×: モメン布

で完全に水に溶解するので、水-エタノールの相互作用も大きく、エタノールそのものの作用を水と区別して考えることは困難である。したがって、ここで得られた実験事実を明確に説明することはできないが、後藤らの毛管分析法による実験結果^{*4}とも合せて、きわめて興味ある現象である。

n-ブタノール添加の場合 (図 4~6)

Pink BB では、10~30% 添加の場合やや染着量は低下し、10% 添加では極小値となるが、とくに 50~80% 添加で急激に染着量は増大する。Sky Blue FF でも同様の傾向が見られる。

これに対して Red 4B の場合は、10% 添加まで急勾配で染着量は低下するが、10~80% ではほとんど変化がない。この傾向は Benzopurpurine 4B と全く同じである。

また、このような溶剤の効果を染色速度の面から調べると、Red 4B, Benzopurpurine 4B について種々の溶剤濃度の染浴で染色した場合の染色速度は図 7, 8 に示したとおりで、溶剤未添加の場合に比べて、添加により染色速度は著しく抑制されている状態がわかる。

以上 4 種の染料のほか、2・1 に掲げた各染料による実験結果に

照して、溶剤によるこれらの染料別の顕著な差異は、溶剤に対する染料の溶解性に基づくところが大いと考えられるので、とくに染料の *n*-ブタノール相：水相への分配を他の数種の染料と併せて検討した。すなわち、*n*-ブタノール 40 ml, 染料水溶液 10 ml (染料 0.01~0.04% 溶液) を混合し、20°C で強くふりまぜ 5 時間放置し、2 相の分配が平衡に達した後、*n*-ブタノール相の光学密度を測定して、*n*-ブタノール溶液での検量線から *n*-ブタノール相中の染料濃度を求め、使用染料との差から、水相中の染料濃度を算出し両相への分配比を求めた。

これらの結果は表 1 に示したとおりである。

図 5 Benzopurpurine 4B, Sky Blue FF, *n*-ブタノール濃度別染浴からの染着量

染料: 1% owf, NaCl: 10% owf, 浴比: 1:100
温度: 60°C, 時間: 30 min
○: セロファン膜 ×: セメン布

図 6 Sirius Red 4B, *n*-ブタノール濃度別染浴からの染着量

染料: 1% owf, NaCl: 10% owf, 浴比: 1:100
温度: 60°C, 時間: 30 min
○: セロファン膜 ×: セメン布

図 4 Sirius Pink BB, *n*-ブタノール濃度別染浴からの染着量

染料: 1% owf, NaCl: 10% owf, 浴比: 1:100
温度: 60°C, 時間: 30 min
○: セロファン膜 ×: セメン布

*4 学振第 120 委員会における研究報告 (38 年 6 月)。口紙による浸透法試験から、アルコールと染料の展開比 R_f を求めたもので、メチル、エチル、プロピルアルコール添加の場合、いずれも R_f がアルコールの特定濃度において極大を示し、アルコールの炭素数の増すにつれて極大値は低濃度側にずれる。この極大点は染着量の極小点に対応するというものである。

図 7 Sirius Red 4B, 染色量-染色時間

染料；1% owf, NaCl；10% owf, 浴比；1：100
 温度；60℃, 時間；30 min, 測定波長；525 mμ
 n-ブタノール濃度；(1) 0%, (2) 5%, (3) 10%,
 (4) 50%, (5) 80% (v/v)

図 8 Benzopurpurine 4B の染色量-染色時間

染料；1% owf, NaCl；10% owf, 浴比；1：100
 温度；60℃, 時間；30 min, 測定波長；520 mμ
 n-ブタノール濃度；(1) 0% (水染色), (2) 5%,
 (3) 10%, (4) 50%, (5) 80% (v/v)

表 1 染料の n-ブタノール相：水相への分配 (20℃)

染料名	-SO ₃ Na の数	最初の水相中の染料量 (mg)	n-ブタノール相				水相	分配比
			$\lambda_{\max}$ (m μ)	$-\log T$	濃度 $\times 10^{-2}$ (%)	染料量 (mg)	染料量 (mg)	水相:n-ブ タノール相
Benzopurpurine 4B	2	1.0	500	0.592 (5倍希釈)	0.084	0.99	0.01	1:9.90
Sirius Violet BB	2	1.0	535	0.691 (4倍希釈)	0.088	0.83	0.17	1:4.88
Sirius Red 4B	2	1.0	520	0.600 (4倍希釈)	0.32	0.76	0.24	1:3.16
Kayarus Supra orange 2GL	3	4.0	420	0.922 (2倍希釈)	0.60	2.85	1.15	1:2.48
Direct Fast Orange WS	3	4.0	490	0.650	0.25	1.19	2.81	1:0.42
Kayarus Supra Red 6BL	4	4.0	520	0.578	0.21	1.00	3.00	1:0.33
Sky Blue FF	4	1.0	615	0.610	0.08	0.17	0.83	1:0.20
Sky Blue 5B	4	1.0	605	0.239	0.032	0.08	0.92	1:0.09
Kayarus Supra Yellow RL	4	4	400	0.130	0.047	0.22	3.78	1:0.06
Sirius Pink BB	4	4.0	555	0.008	0.005	0.02	3.98	1:0.005
Nippon Fast Yellow A conc	8	2.0	410	0.068	0.027	0.06	1.94	1:0.031

図 9 n-ブタノール-水の相互溶解度曲線

この実験で採用した染浴組成は、n-ブタノールを 0→80% まで連続的に変化させているので、図 9 のような n-ブタノールと水の混合系における相互溶解度に対応させて考えると、この系で共存する n-ブタノールの濃度によって、

- ① n-ブタノールが水に溶解した均一系 (図 9 の①)
- ② n-ブタノール/水/溶液 + 水/n-ブタノール溶液の不均一系 (図 9 の②)
- ③ 水が n-ブタノールに溶解した均一系 (図 9 の③)

の状態が存在することになる。

それぞれの系における染料の存在状態は、各染料の n-ブタノール、水の両相への溶解性の大小によって異なると考えられる。水溶性の高い Pink BB, Sky Blue FF と、n-ブタノール溶解性の著しく高い Red 4B, Benzopurpurine 4B について n-ブタノール濃度-染色量曲線 (図 4~6) をみると、図 9-①の領域に対応する範囲での Red 4B にみられる急激な染色量低下は、n-ブタノール添加量の増加に伴う染料の n-ブタノール相への溶解量の増加による水相の染料濃度の減少から、親水性のセルロース繊維と、染料水溶液との界面濃度が減少するためと考えられる。②→③の領域では、n-ブタノールの増加と共に均一系、不均一系にかかわらず、さらに n-ブタノール相への染料の溶解は増加するが、限られた染料濃度においては、すでに①の領域で大半の染料が n-ブタノール相へ溶解するため、②→③の段階で水相からの染色量

の著しい減少はおこりえない。

このように、n-ブタノールに溶解性の大きいこれらの染料の場合、親水性のセルロース繊維に対する溶剤染色の効果は、著しい負の効果をあらわすことは、セルロース繊維-直接染料の系では、溶剤共存下でも染色は水相と繊維相との界面でおこることを示すと共に、逆に疎水性合成繊維における溶剤染色の可能性を示唆するものである。すなわち、溶剤に親和性の高い疎水性合成繊維では、溶剤が繊維に吸着されて繊維表面に溶解層をつくり、溶剤に溶解性の大きい染料の繊

対繊維使用染料濃度 (% owf)

図 10 Sirius Pink BB, 浴比の染色率に及ぼす影響

○: *n*-ブタノール 80% 染色 (浴比 1:100)
 ●: 水 染色 (浴比 1:20)
 △: 水 染色 (浴比 1:100)

維相への移行を容易にする。このような作用機構によって染色が促進されると考えられる。したがってこの場合、染料の界面濃度を高めるには、むしろある程度少量の溶剤を添加するほうがより効果的であるといえる。

これに対して Pink BB では、図 9 ①の *n*-ブタノール低濃度領域で染色量がやや低下しているが、この原因については明らかでない。この染料が水溶性が高く、*n*-ブタノール相への溶解性がきわめて低いことから考えて、*n*-ブタノール相への染料の移行による水相の染料濃度の減少はきわめて少ないと考えられる。また、水相の浴比の減少、したがって染浴濃度の増加も大きくないことから、*n*-ブタノール共存の効果はむしろ水相の染料の凝集、その他の存在状態にある程度の変化を与えると共に、これが染色量にも影響を与えるものとも考えられる。②→③の濃度範囲では、*n*-ブタノールの増加と共に、水相の実質的な染料濃度は急激に増大し、*n*-ブタノール 80:水 20 (vol %) においては、水 100% 染浴の 10 倍強の染色を示す。しかしこの染色量の増加が単に水相浴比の減少による繊維界面の染料濃度の増加だけが原因でないことは、図 10 から明らかで、おそらく染浴における染料の凝集状態の変化もこの効果に大きく寄与していると思われる。

3.2 溶剤効果と染料の有機性・無機性

これまでの実験結果から、Sky Blue FF や Sirius Pink BB などのように、分子内にスルホン酸基が多く、親水性の高い染料の場合は、染色に及ぼす溶剤併用（とくに *n*-ブタノール）の効果が大きいに対して、スルホン酸基の少ない Benzopurpurine 4 B, Sirius Red 4 B などの場合は溶剤染色は著しく逆効果となっておりあらわれることが明らかとなった。しかしスルホン酸基の数は同じでも、Kayarus Supra Red 6 BL ($S=4$) のように、効果があまり顕著でないものや、Sirius Supra Brown G ($S=4$) のようにほとんど効果のないものもある。これらは分子全体に対する水溶性基（スルホン酸基、カルボン酸基など）のバランスが異なるからであると思われる。直接染料によるセルロース繊維の溶

表 2 直接染料の無機性/有機性と溶剤効果

染料名	$\frac{-SO_3Na}{-COONa}$ の数	無機性/有機性	溶剤効果
Benzopurpurine 4 B	2	2.79	×
Sirius Violet BB	2	2.94	×
Sirius Red 4 B	2	3.42	×
Nippon Fast Orange S	2	3.31	×
Japanol Brown RA	2	3.01	×
Kayaku Direct Violet EK	2	3.28	=
Kayarus Supra Orange 2 GL	3	3.67	○
Direct Fast Orange WS	2 (1)	4.13	○
Direct Black BH	3	4.45	◎
Kayarus Supra Red 6 BL	4	5.01	()
Direct Sky Blue FF	4	5.35	◎
Direct Sky Blue 5 B	4	5.35	◎
Kayarus Supra Yellow RL	4	4.94	()
Sirius Supra Blue BRR	4	4.50	◎
Direct Blue 2 B	4	5.63	◎
Sirius Supra Blue G	4	4.17	◎
Sirius Pink BB	4	5.77	◎
Kayarus Supra Brown GL	4	—	=
Sirius Grey G	5	5.44	◎

◎: 非常に効果あり ○: かなり効果あり
 =: 水染色と同じ ×: 負の効果

図 11 直接染料の無機性/有機性

(1) *n*-ブタノール 80% (v/v) の無機性/有機性=2.85

(2) *n*-ブタノール 100% の無機性/有機性=1.25

◎: $S=8$, (): $S=6$, □: $S=5$, ●: $S=4$, △: $S=3$,

×: $S=2$, *: $S=1$

$S: \left\{ \begin{array}{l} -SO_3Na \\ -COONa \end{array} \right.$

剤効果の有無や大きさを予測するためには、このような染料分子の有機性、無機性のバランスを知ることが必要になってくる。そこで藤田の有機化合物概念図^{*5}を基礎として、各染料分子および *n*-ブタノール 80:水 20 (vol %) の有機性、無機性ならびにそれぞれの無機性/有機性の比率を計算して、溶剤効果の予測に役立てようとした。これまでに実験した約 10 種の直接染料の無機性/有機性の比と実験によって確かめた *n*-ブタノール併用効果を

*5 藤田 稔: 化学実験学第 2 部, 基本操作篇 II, p. 225 (昭和 16 年, 河出書房)。

付表 直接染料の無機性/有機性と溶剤効果の予測一覧

染料名	C.I.No.	-SO ₃ Na (-COONa) の数	無機性/ 有機性	溶剤 効果	染料名	C.I.No.	-SO ₃ Na (-COONa) の数	無機性/ 有機性	溶剤 効果		
Chrysamine G	Direct Yellow	1	(2)	3.11	×	Benzo Blue BS	Direct Blue	21	3	4.09	○
Direct Brilliant Yellow G	"	4	2	3.50	○	Direct Brilliant Blue RW	"	22	2	3.23	×
Chrysophenine G	"	12	2	2.77	×	Benzo New Blue 5BS	"	25	4	5.38	◎
Chrysamine K	"	20	2	2.78	×	Benzo Blue FBL	"	55	3	3.82	○
Direct Fast Yellow GG	"	26	2	(3.39)	×	Sirius Supra Blue F3R	"	67	3	4.12	○
Benzo Fast Copper Yellow GRL	"	33	2(2)	4.37	○	Sirius Supra Blue B	"	68	4	4.22	○
Sirius Supra Yellow RK	"	41	1(1)	(3.30)	×	Sirius Blue FG	"	70	4	4.22	○
Direct Fast Yellow G	"	49	(2)	2.87	×	Direct Fast Blue FR	"		3	3.86	○
Direct Fast Yellow R	"	50	4	4.95	◎	Direct Fast Blue G	"	78	4	4.22	○
Benzo Fast Copper Yellow GGL	"	69	2(2)	5.21	◎	Sirius Supra Blue GL	"	81	4	4.04	○
Benzo Orange RS	Direct Orange	4	2	3.29	×	Sirius Blue 6G	"	83	4	4.05	○
Direct Orange GG	"	6	1(1)	3.14	×	Direct Fast Blue 2GL	"	84	4	5.78	◎
Direct Orange R	"	8	1(1)	3.03	×	Benzo Viscose Blue RL	"	95	4	5.72	◎
Direct Coupling Orange	"	10	2	3.39	×	Sirius Supra Blue FBGL	"	98	3	3.94	○
Direct Fast Orange S	"	26	2	3.31	×	Direct Diazo Blue BR	"	120	3	3.86	○
Sirius Supra Orange 3R	"	37	2	3.21	×	Benzo Fast Copper Blue GL	"	148	2(1)	3.73	○
Sirius Supra Orange GGL	"	39	1	3.67	○	Benzo Fast Copper Blue F3GL	"	149	2(2)	4.30	○
Sirius Supra Orange RRL	"	41	1	3.00	×	Coprantine Blue GLL	"	159	2(2)	3.78	○
Direct Fast Orange G	"	49	4	4.74	○	Benzo Fast Copper Blue FBL	"	158	2(2)	3.51	×
Direct Fast Red F	Direct Red	1	1(1)	3.21	×	Coprantine Blue RLL	"	162	4	3.70	○
Benzo Purpurine 4B	"	2	2	2.79	×	Coprantine Blue 3RLL	"	163	3	3.31	×
Direct Fast Scarlet GS	"	4	3	4.02	○	Benzo Fast Copper Navy Blue 3RL	"	164	2(2)	4.47	○
Benzo Purpurine 10B	"	7	2	2.85	×	Coprantine Pure Blue 4GLL	"	165	2	3.32	×
Direct Corinth G	"	10	2	2.91	×	Coprantine Pure Blue 2GLL	"	166	2	3.59	×
Direct Bordeaux GS	"	13	2	3.10	×	Benzo Fast Copper Navy Blue BL	"	167	2(2)	3.57	×
Direct Fast Scarlet 4BS	"	23	2	3.38	×	Direct Copper Blue BB	"	168	2	2.61	×
Direct Fast Scarlet 4BA	"	24	3	3.19	×	Resofix Navy Blue SL	"	171	2(2)	3.71	○
Benzo Red 8BS	"	26	3	3.95	○	Benzo Viscose Blue 3GFL	"		4(2)	7.21	◎
Congo Red	"	28	2	2.95	×	Direct Dark Green B	Direct Green	1	2	2.95	×
Direct Rhoduline Red B	"	31	2(1)	3.17	×	Benzo Brilliant Green L3G	"	3	3(1)	4.35	○
Direct Scarlet B	"	37	2	3.01	×	Direct Green B	"	6	2	2.77	×
Direct Scarlet 3B	"	39	2	2.69	×	Benzo Brilliant Green GLS	"	13	4	4.38	○
Benzo Rubine H.W.	"	42	3	4.30	○	Direct Fast Green BB	"	33	4	4.60	○
Direct Rubino! B	"	44	2	3.06	×	Benzamine Fast Green GFL	"	51	4	4.18	○
Direct Purpurine 8B	"	46	4	5.06	◎	Direct Brown D3G	Direct Brown	1	1(1)	2.91	×
Direct Fast Orange F3RS	"	62	3	4.16	○	Direct Brown 3G	"	1A	2	2.82	×
Cuprofix Red C5BL	"	63	1(1)	4.01	○	Direct Brown M	"	2	1(1)	3.21	×
Sirius Bordeaux 5B	"	77	2	3.84	○	Direct Fast Brown GR	"	6	1(1)	3.00	×
Chlorantine Fast Red 6BLL	"	79	4	5.01	◎	Benzo Catechine G	"	25	2(1)	3.53	×
Direct Fast Red F3B	"	80	6	5.62	◎	Direct Chrome Brown B	"	27	3	3.37	×
Sirius Supra Brown 3RL	"	84	4	3.95	○	Benzo Brown N	"	37	1	2.18	×
Sirius Pink G	"	101	4	5.77	◎	Direct Brown BC	"	39	2	2.42	×
Sirius Red BB	"	108	2	3.10	×	Direct Fast Brown CB	"	59	1(1)	2.68	×
Coprantine Bordeaux BGL	"	178	3	2.64	×	Benzo Chrome Brown 5G	"	60	1(1)	3.21	×
Direct Bordeaux NS	"		2	3.13	×	Benzo Chrome Brown R	"	62	1(1)	3.65	○
Direct Violet N	Direct Violet	1	2	3.28	×	Sirius Brown RV	"	99	2	2.69	×
Benzo Brilliant Violet LRRL	"	7	2	2.91	×	Direct Fast Brown RT	"	101	3	3.45	×
Direct Brilliant Violet B	"	9	2	3.13	×	Sirius Supra Brown G	"	106	4	3.31	×
Direct Violet O	"	12	2	3.28	×	Coprantine Brown 5RLL	"	175	(1)	2.35	×
Benzo Rhoduline Red 3B	"	14	2	2.82	×	Direct Deep Black RW	Direct Black	4	2	2.73	×
Direct Corinth B	"	21	2	2.84	×	Direct Black HW	"	14	3	3.57	○
Direct Violet LN	"	22	3	4.23	○	Direct Fast Black D	"	17	1	2.58	×
Direct Brilliant Blue 5R	"	35	3	3.97	○	Direct Rayon Black	"	19	2	3.26	×
Heliotrope BB	"	36	3	4.70	◎	Cotonerol A ex	"	22	3	3.58	○
Sirius Supra Violet BL	"	48	2	3.99	○	Cotonerol AB ex	"	32	3	3.49	×
Direct Fast Violet BB	"	51	2	2.94	×	Direct Black Ex	"	38	2	3.00	×
Sirius Supra Red Violet B	"	62	4	5.49	◎	Direct Fast Gray VG	"	71	2(2)	3.80	○
Benzo Fast Copper Violet BBL	"	79	2(2)	4.18	○	Sirius Supra Gray R	"	75	5	4.47	◎
Benzo Fast Copper Violet F3BL	"		2(2)	3.64	○	Sirius Grey GB	"	76	4	3.82	○
Benzo Fast Copper Violet 3BL	"		2(2)	3.87	○	Sirius Grey GG	"	77	4	4.08	○
Direct Sky Blue 6B	Direct Blue	1	4	5.35	◎	Benzo Black VS	"	78	2	2.97	×
Direct Blue BB	"	6	4	5.63	◎	Cuprophényl Grey 2BL	"		4	4.18	○
Direct Azurine G	"	8	2	3.12	×	Cotonerol V ex	"		3	3.92	○
Benzo New Blue GS	"	10	4	5.44	◎						

◎：非常に効果あり

○：かなり効果あり

×：負の効果

表2に、おもな直接染料の無機性/有機性の比と溶剤効果の予測を付表および図11に示す。

3.3 溶剤染色の堅ロウ度に及ぼす影響

日光堅ロウ度 ここでは主として Sirius Red 4 B および Sirius Pink BB の各溶剤染色物について前報と同様に CF 曲線（光退色特性曲線）を求めた結果について、溶剤の影響を検討してみた。すなわち、水 100%，エタノール 80：水 20 (vol %)，*n*-ブタノール 80：水 20 (vol %) の各染浴からそれぞれの染色量をはば等しくする5濃度段階のセロファン膜染色物を調製して試料とした。各染料、各溶剤ごとの使用染料濃度と染色量との関係は、図12、図13のとおりで、染色濃度範囲はそれぞれ 0.65～5.85 mg/g である。

これらの試料のキセノン光源による露光での 10% 退色時間と染色濃度との関係から、各溶剤条件ごとに CF 曲線を求めると、図14、図15の曲線が得られる。

CF 曲線にあらわれたこれらの結果から、日光堅ロウ性は堅ロウ度の高いものから順に次のようになる。

Sirius Red 4 B では、

水染色 > エタノール 80% 染色 > *n*-ブタノール 80% 染色

Sirius Pink BB では、

n-ブタノール 80% 染色 > エタノール 80% 染色 > 水染色

すなわち、限られた染色濃度範囲でも、染色速度、染色量を低下させる効果を与える Sirius Red 4 B は、その染色に及ぼす溶剤効果として考察されたように染料の溶剤への高い溶解性に基づく分散効果から、日光堅ロウ度を低下させる効果があらわれる。これに対して著しい染色促進効果をあらわす Sirius Pink BB の場合は、主として会合効果に基づくと考えられる日光堅ロウ度の増大があらわれており、この2染料の場合は溶剤併用の効果は堅ロウ度にも直ちに反映していると見ることができる。

洗タク堅ロウ度 主として Sirius Red 4 B, Sirius Pink BB について日光堅ロウ度試験に供したと同一染色法によるモメン染布を試料として、0.3% セッケン液を用いて 40°C, 20 分, 40 分, 60 分の洗浄を行なった結果について、各溶剤条件ごとの染料の脱落率をプロットすると、図16、17になる。

これらの結果からみると、洗タク堅ロウ度は2染料ともかなり低い。溶剤ごとの堅ロウ度についてみれば、Sirius Red 4 B では、堅ロウ度の高い順に、

図12 Sirius Red 4 B, 染色量-使用染料濃度
●：エタノール染色，×：*n*-ブタノール染色，○：水染色

図13 Sirius Pink BB, 染色量-使用染料濃度
○：水染色，●：エタノール染色，×：*n*-ブタノール染色

図14 Sirius Red 4 B, 溶剤染色セロファン膜の日光堅ロウ度 CF 曲線
○：水染色，●：エタノール染色，×：*n*-ブタノール染色

図15 Sirius Pink BB, 溶剤染色セロファン膜の日光堅ロウ度 CF 曲線
×：*n*-ブタノール染色，●：エタノール染色，○：水染色

エタノール 80% 染色物 > n-ブタノール 80% 染色物 > 水染色物
Sirius Pink BB では

n-ブタノール 80% 染色物 > 水染色物 > エタノール 80% 染色物
の順となる。

この結果から、これまでに述べたような 2 染料における 染色率, 染色速度, 日光堅牢度等に及ぼす溶剤効果から推定した染料の凝集状態との関連は見出すことができない。むしろ全く別の

図 16 Sirius Red 4B, 溶剤染色布の洗タク堅牢度
脱着率-洗浄時間

○：水 染色 1.47 mg/g (染色量)
×：n-ブタノール染色 1.40 mg/g (")
●：エタノール染色 1.48 mg/g (")

図 17 Sirius Pink BB, 溶剤染色布の洗タク堅牢度
脱着率-洗浄時間

●：エタノール染色 3.35 mg/g (染色量)
○：水 染色 3.18 mg/g (")
×：n-ブタノール染色 3.43 mg/g (")

立場から、染色条件による染料-繊維間の結合エネルギーの差異を検討しなければ妥当な説明を与えることは無理であろう。

3・4 溶剤の併用と染浴および染色物の吸収スペクトル

溶剤染色による溶液中および繊維上の染料の凝集状態の変化を検討するため、各染料の水、および水-溶剤混合溶液における吸収スペクトル、ならびにこれら溶液によるセロファン染色物の吸収スペクトルを測定した（ここで主として Pink BB, Red 4B の場合について検討する）。

溶液の吸収スペクトル 図 18~23 に Red 4B と Pink BB の各濃度の水、エタノール 80：水 20 (vol %), n-ブタノール 80：水 20 (vol %) 溶液の吸収スペクトルを示した。

これら 2 染料の水：n-ブタノール、または水-エタノール混合溶液では、それぞれの水溶液の吸収スペクトルに比べて次のような変化がみとめられる。

- ① 極大吸収波長が長波長側にずれる。
- ② 第一極大吸収の右肩にみられる吸収が顕著になる。
- ③ 同一染料濃度でも、光学密度にかなりの変化がおこる、などである。

①については Red 4B では $510\text{ m}\mu \rightarrow 515\text{ m}\mu$, Pink BB では $520\text{ m}\mu \rightarrow 555\text{ m}\mu$ へのずれがみとめられる。

②については、多くの染料では会合による吸収帯が短波長側にあらわれることが報告されており²⁾, Sky Blue FF においても短波長側の吸収帯が顕著になったが、この 2 染料では長波長側の吸収の山が発達してくる。この吸収が 2 染料とも会合体によるものか溶媒和化合物の生成によるものか、あるいは染料により生成の原因を異にするものか、などの帰属は明らかでない。

③については、2 染料の極大吸収における光学密度を溶剤ごとにプロットすると図 24, 25 のように変化している。

この変化が溶剤添加による染料の凝集の変化にも起因すること

図 18 Sirius Red 4B, 水溶液の吸収スペクトル

染料濃度：(1) 0.0002% (2) 0.0004% (3) 0.0006%
(4) 0.0010% (5) 0.0016% (6) 0.0020%

2) 例えば C. H. Giles, S. M. K. Rahman, D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1209.

図 19 Sirius Red 4B, エタノール 80%
溶液の吸収スペクトル
染料濃度: (1) 0.0005% (2) 0.0010%
(3) 0.0015% (4) 0.0020%

図 20 Sirius Red 4B, *n*-ブタノール溶液の
吸収スペクトル
n-ブタノール: 水 = 21:4
染料濃度: (1) 0.0002% (2) 0.0005%
(3) 0.0010% (4) 0.0015%
(5) 0.0020%

図 21 Sirius Pink BB, 水溶液の
吸収スペクトル
染料濃度: (1) 0.0005% (2) 0.0010%
(3) 0.0020% (4) 0.0030%
(5) 0.0040%

図 22 Sirius Pink BB, *n*-ブタノール溶液の
吸収スペクトル
n-ブタノール: 水 = 21:4
染料濃度: (1) 0.0005% (2) 0.0010% (3) 0.0020%

図 23 Sirius Pink BB, 溶剤のスペクトルに
及ぼす影響

-----: 水 溶液 ———: ピリジン 25% 溶液
- · - · -: *n*-ブタノール (21) 水 (4) 溶液

図 24 Sirius Red 4B 検量線

●: エタノール溶液, ×: *n*-ブタノール溶液, ○: 水溶液

は、図 26 の食塩添加による Sirius Red 4B の水溶液の吸収スペクトル変化からも妥当と思われる。

セロファン膜染色物の吸収スペクトル 図 27~32 に Red 4B, Pink BB の水溶液およびエタノール 80% 溶液, *n*-ブタノール 80% 溶液からの染色セロファン膜の吸収スペクトルを示した。

これらの吸収スペクトルを溶液の場合に比べると、

① 溶液にくらべて極大吸収波長が長波長側にずれる。

② 水溶液と水溶液染色物, 溶剤溶液と溶剤染色物とでは、吸収スペクトルとくに長波長側の新たな吸収帯のあらわれ方にかな

図 31 Sirius Pink BB, エタノール 80% 染浴からの染色セロファン膜の吸収スペクトル

染浴染料濃度: (1) 0.2% (2) 0.3% (3) 0.5%
(4) 0.7% (5) 1.0%

図 32 Sirius Pink BB, *n*-ブタノール 80% 染浴からの染色セロファン膜の吸収スペクトル

染浴染料濃度: (1) 0.2% (2) 0.3% (3) 0.4%
(4) 0.5% (5) 0.7%

りの差がみとめられる, などの差異がみられる。

しかし, これらの差から染料ごとの水染色, 溶剤染色セロファンの染色状態を論ずるには, 単分子分散の吸収スペクトルと, その会合度による変化がさらに詳細に確かめられなければならない。

4 総括および結論

ここで主として取りあげた Sirius Red 4 B, Sirius Pink BB の 2 染料, および前報にとりあげて実験した直接染料によるセルローズ繊維の溶剤染色 (主として *n*-ブタノールおよびエタノール使用) の結果を総括すると, 次のように結論づけられる。

(1) 溶剤として *n*-ブタノールを加える時, 比較的無機性の高い染料 (とくにスルホン酸基, カルボン酸基などの水溶性基の数の多いもの) では溶剤添加量の増加に伴ない染色速度, 染色量とも著しく増大するが, 逆に有機性の高い染料 (水溶性基の少ないもの) では著しく低下する。

(2) この原因は主として染料の溶剤への溶解性の大小 (溶剤: 水の混合系における染料の分配比) であり, 染色速度, 染色量を低下させる効果は, 主として染料の溶剤相への溶解による繊維-水界面濃度の減少, 染色促進効果は主として染料の凝集効果と考えられる。

(3) 溶剤としてエタノールを添加した場合, 染色速度, 染色量に及ぼす溶剤添加量の影響は, 無機性の高い染料ではエタノール高濃度側に顕著なプラス効果があり, 有機性の高い染料では低濃度側に著しいマイナス効果があらわれるが, いずれの染料でも, 添加量 40~50% で極小値をとることが注目される。

(4) 溶剤染色による染色物の堅牢度 (CF 曲線) から, 有機性の高い染料の場合は溶剤が分散効果として働き, 無機性の高い染料では溶剤が凝集効果をもたらすことが考えられるが, 洗タク堅牢度に関しては, 染料の分散状態の他に, さらに繊維-染料間の結合エネルギーへの影響を併せ考慮する必要がある, 凝集状態との間には密接な関連は見出されない。

(5) 溶剤併用染浴の吸収スペクトルは, 水染浴にくらべて, 極大吸収波長の長波長側へのずれ, 長波長側の吸収帯の増大, 極大波長における分光密度の変化などをもたらすが, 溶剤-染料間の結合によるものと, 染料-染料の会合による変化との寄与の大きさは明らかでない。またセロファン染色物の吸収スペクトルの変化からも, 溶剤による分散または凝集効果を詳細に論ずることは困難なようである。

本研究において染料試料の供与をいただいた日本化薬 (株) ならびに実験に御協力いただいた魚住律子さんに感謝する。