C. 染 色 理 論

Theory of Dyeing

矢 部 章 彦*

Akihiko Yabe

I. 緒 言

今日の記念すべき年を迎えた合成染料は、化学構造と色の問題から漸くにして化学構造と染色性の問題にまで関心を高めて来たと言えよう。合成技術の発達、合成繊維の出現、染色技術の向上並に自動化、需要者の染色加工に対する自覚、等が期せずして染色化学の基礎的な捉え方を促進する機運をつくりつつあり、染色理論の重要性は染色関係者のみにとどまらず、染料合成、繊維の合成・加工・整理等に携わる人々にとつても育しく再認識され、その発展が期待される時代となつた。

染色技術そのものは有史以前からの古い伝統をもっているが、染色現象の理論的組立てが築き上げられるに至つたのは比較的最近の事に属する。合成繊維の出現が、染色理論の発展に新たな鍵を与え、更にその重要性を再認識させつつあることは多言を要しないであろう。

Perkin を生みながら染料合成に関してはドイツに一步を譲つていた英国が、染色理論に関してはその中心となつて目覚ましい活躍を示していることは、その地味な物理化学の底力と、繊維工業における古い伝統とに裏うちされているとは云え、さすがと思わせるものがある。

境界領域に属する本分野の研究は未だ高度に分化した体系をととのえるに至つてはいないが、染着性の本質を追求すべき構造論と、静的な状態で染色現象を把握しようとする平衡論と、更に染色技術に最も関係深く、実用的意義も大きいと考えられる動力学的な立場の速度論、とに大別することが出来る。

研究の方法・手段も、在来の布を染めてみるという段階から一步進んで、膠質化学の一般的方法から熱力学へ更に統計力学へと新しい道を辿りつつあり、構造化学との結びつきもやがては発色理論が今日の姿にある如く、繊維化学の進展とともに徐々に明瞭な姿をあらわしてゆくものと期待される。

併し現状は飽迄黎明期であり創生期であつて、限定した条件でのデータを基とした多くの仮説・理論が花々しく登場し、論争をくりかえしつつとどまるところを知らない。今日の These は明日の Antithese に動揺し、新たな Synthese へとより動かされてゆく有様である。

染色理論の基礎的概観には Vickerstaff¹⁹⁾ の名著があり、解説的な講座としては、Turner⁵²⁾、Peters⁵³⁾、等による名講義がある。吉武氏の綜説⁵⁴⁾もこの間の情勢を懇切平易に解説しておられる。著者による平易な解説⁵⁵⁾も幾分参考になるかもしれない。

II. 羊毛染色の理論

羊毛ケラチンが HCl などの簡単な無機酸を吸着する現象を捉えて、酸性染料の色素酸結合の理論へと発展させる基礎的な試みが地道に発展をつづけている。

現在注目される二つの対立する理論には、Speakman¹⁾ 等により唱えられ Peters²⁾ 等の実験的例証によりその基礎を固め、更に Steinhart³⁾ 及 Harris⁴⁾ 等によつてより詳細な主張の根拠を得たと思われる所謂 Peters の説と、Gilbert 及 Rideal⁵⁾ によつて創始せられ、Lemin, Vickerstaff⁶⁾ によつて支持せられている所謂 Gilbert-Rideal の説とがある。

Peters の説は、染浴中のイオンの他に、羊毛ケラチンに結合した酸（染料色素酸を頭においた単純化した考察の場合、以下同様）と、更に、等電状態にあるケラチン両性イオン、ケラチンアニオン、ケラチンプロトン、を想定し、染浴の外部溶液と繊維との界面に染浴の内部溶液を考えて、これら各種イオンの等ポテンシャル平衡を Donnan の膜平衡論によつて結びつけたものである。

かかる系の平衡状態に於ける親和力は

$$\begin{aligned} & -(\Delta\mu^\circ_{\text{H}} + \Delta\mu^\circ_{\text{X}}) \\ & = RT \ln \frac{\theta_{\text{H}}}{1-\theta_{\text{H}}} \frac{\theta_{\text{X}}}{1-\theta_{\text{X}}} - RT \ln [\text{H}]^\circ \cdot [\text{X}]^\circ. \quad (1) \end{aligned}$$

であらわされる。ここに H, X, は羊毛に結合すべき塩基酸 HX に関する符号とし、 θ は飽和状態に於てそ

* お茶の水女子大学家政学部染色化学教室（文京区大塚町）

それぞれのイオンが飽和吸着された状態を1として、その分率をあらわし、 $[\]$ は当該イオンの濃度 (mole/l) をあらわす。Suffix σ は染浴相を示すものとする。 $\Delta\mu_H$, $\Delta\mu_X$ はそれぞれプロトン H^+ 及酸アニオン X^- の標準親和力をあらわし、その総和として平衡状態における親和力を表示したものである。

内部表面を想定する Speakman, Peters 等の考え方からすれば H^+ はケラチンの $-COO^-$ にしつかり結合するが、 Cl^- は必ずしも $-NH_3^+$ と鞏固な結合をしないで、内部溶液中に束縛されて、繊維相との間に Donnan の膜平衡関係が樹立されるとするのである。かかる場合、実験的に H^+ の飽和吸着量を定めることは出来るが、 Cl^- については確定値を得ることが出来ず、 Cl^- の活量 $\frac{\theta_{Cl}}{1-\theta_{Cl}}$ の推定に一つの問題が残されることになる。

強いて考察を押しすすめて実験的取扱との結びつきを考えるならば、内部表面に拘束されている Cl^- の濃度を $[Cl]_i$ 、内部溶液の体積を V (l/kg 繊維)、繊維相に於ける結合 H^+ の濃度を $[H]_\alpha$ mole/kg として近似的に

$$V[Cl]_i = V[H]_i + [H]_\alpha \quad (2)$$

の関係を得、更に $V[H]_i$ は $[H]_\alpha$ に比し無視出来るほど小であるとして $[Cl]_i \approx \frac{[H]_\alpha}{V}$ (3) の関係を求める。

(3) を (1) に代入すれば、もともと Cl^- はケラチンとは結合しないから $-\Delta\mu_{Cl} = 0$ と見做して、且つ $[S]_H$ は羊毛ケラチンの H^+ に対する飽和濃度をあらわすから $[H]_\alpha/[S]_H = \theta_H$, $[H]_\sigma = [Cl]_\sigma$, $-\log[H]_\sigma = pH$ なる関係式も条件に織込んで

$$\frac{-\Delta\mu_H}{2.3 RT} - \log \frac{[S]_H}{V} = \log \frac{\theta_H}{1-\theta_H} + 2 pH \quad (4)$$

なる、実験値を直ちに適用出来る式に変形することが出来る。

Gilbert-Rideal 説は、ケラチンの HCl 吸着に関して、Langmuir の吸着理論を拡張適用し、ケラチン構造中に、 Cl^- を全く独立に吸着すべき活性点を想定するものである。したがって、前説の如き曖昧な内部表面などは考慮せずに、正に帯電した繊維内活性点に一对一の対応を以て吸着されると考える。すなわち繊維相における Cl^- も H^+ と全く同様に、活量として $\theta_{Cl}/(1-\theta_{Cl}) = [Cl]_\alpha/[S]_{Cl} - [Cl]_\alpha$ なる値をとり得るものとする。かくて平衡状態における親和力は

$$\begin{aligned} & -(\Delta\mu_H + \Delta\mu_{Cl}) \\ & = 2RT \ln \frac{\theta_H}{1-\theta_H} - RT \ln [H]_\sigma \cdot [Cl]_\sigma \quad (5) \end{aligned}$$

但し、本説では活性点はケラチン中の $-COO^-$ 及 $-NH_3^+$ の如きグループを想定しており、その分布数は繊維中で略同数であると考えられるから $[S]_H \approx [S]_{Cl}$ したがって $\frac{\theta_{Cl}}{1-\theta_{Cl}} = \frac{\theta_H}{1-\theta_H} = \frac{[H]_\alpha}{[S]_H - [H]_\alpha}$ なることを理論式展開の条件として織り込んである。

さて、他の共存イオンのない HCl 溶液中における羊毛ケラチンの酸吸着について実験値の適合性をしらべるため所要の変形を行えば、 $[H]_\sigma = [Cl]_\sigma$ であるから、

$$-\frac{(\Delta\mu_H + \Delta\mu_{Cl})}{2 \times 2.3 RT} = \log \frac{\theta_H}{1-\theta_H} + pH \quad (6)$$

とすることが出来る。

この様に異つた二つの立場から導かれた理論式が実験値にどの様に適合するかを、Steinhardt 及 Harris の実験値をかりて検討したのが第1図である。ここでは横軸にはいづれも pH を、縦軸には

第1図 羊毛の酸吸着理論式と実験値

a) Peters の説では (4) 式から $\log \frac{\theta_H}{1-\theta_H}$ をとり、

b) Gilbert-Rideal 説では (6) 式から $\log \frac{\theta_H}{1-\theta_H}$ をとり、夫々の直線関係と、理論勾配よりの偏向をしらべた。(第1図)

この結果、両説ともかなりよい直線関係が得られることがわかり、更に Peters 説の方がややよい適合性を示している様であるが、方向係数は、Peters 説が理論 2.0 に対し 1.4, Gilbert-Rideal 説が理論 1.0 に対し 0.88 と夫々かなりの偏りを示した。いずれの場合にせよ、単純化された条件で入念に行つた実験値がこの様に偏りを示すことは、羊毛染色の基本構造に関し、いづれの考え方がより妥当であるかを立証するには程遠い段階にあると云わねばなるまい。

ごく最近 Peters 及 Lister^(*) は、かかる偏りの原因がケラチン蛋白の加水分解によるものであるとして、平衡時の pH や酸吸着量のみの測定にとどまらず、平衡溶液中の NH_3 濃度や、繊維の吸着した H^+ や Cl^- を夫々単独に測定を試みて Donnan 説の妥当性を立証しよう

と試みたが、まだ、実験値が不充分であることを嘆息する結果にとどまっている。

一方 Lemin 及 Vickerstaff¹⁾は、HCl の吸着から一步前進して、数種の一塩基酸性染料の色素酸 H・D について、染着及脱着の平衡時における諸データから、これらの $-J\mu^\circ$ を算出し、種々考察を試みた。Gilbert-Rideal の基本式から出発して、

$$\frac{-J\mu^\circ}{2.3 RT} = 2 \log \frac{\theta_D}{1-\theta_D} + \text{pH} - \log [D]_\sigma \quad (7)$$

が導かれる。染浴相の平衡時における水素イオン濃度 $[H]_\sigma$ と色素アニオン濃度 $[D]_\sigma$ とが理論推定値から可成りの偏りを示すことに気付いた彼は、 $\log [H]_\sigma \cdot [D]_\sigma \approx 2 \log [H]_\sigma = -2 \text{ pH}$ なる簡単な近似式によらず、(7) に示した理論式に基づいて計算を行うこととした。 θ_D の決定について彼はきわめて巧妙な方法を採用して、従来多くの HCl 吸着測定から得られた活性点の飽和当量値 $[S]_D = 0.8 \sim 0.9 \text{ mole/kg or m-mole/g}$ の値が果して $[S]_D$ についても妥当であるか否かを先ず検討したのであつた。

(7) 式の $\log$ を外して簡単に整理すると

$$\left(\frac{\theta_D}{1-\theta_D} \right)^2 = K [H]_\sigma [D]_\sigma \equiv \left(\frac{[D]_\phi}{[S]_D - [D]_\phi} \right)^2 \quad (8)$$

となり、之を変形して

$$\frac{1}{[D]_\phi} - \frac{1}{[S]_D} = -\frac{K^{1/2}}{[S]_D [H]_\sigma^{1/2} [D]_\sigma^{1/2}} \quad (9)$$

なる形が導かれる。

依つて、ここで $1/[D]_\phi (1/\text{m-mole/g})$ と、 $1/\sqrt{[H]_\sigma \cdot [D]_\sigma} (1/\text{m-mole/g})$ とを両軸として plot すれば、第2図の如く $1/[S]_D$ を求めることが出来る。横軸に $1/[H]_\sigma$ 或いは $1/[D]_\sigma$ をとつた場合の直線からの偏りに注意されたい。

第2図 θ_D 値の決定

この結果から、 $[S]_D = 0.9 \text{ m-mole/g}$ を得、 $\theta_D = \frac{[D]_\phi}{[S]_D}$ を個々の平衡値につき求めることが出来た。

第1表 羊毛による Naphthalene Orange G 色素酸の吸着 (60°C)

染浴濃度 (mole/l)	染浴 pH	染着量 (m-mole/g)	θ	$-J\mu^\circ$ (kcal/mole)
5.97×10^{-4}	5.36	0.122	0.136	10.6
8.35×10^{-4}	5.20	0.131	0.146	10.3
1.17×10^{-3}	4.88	0.183	0.203	10.1
1.29×10^{-3}	4.60	0.249	0.277	10.1
1.41×10^{-3}	4.44	0.348	0.387	10.5
1.82×10^{-3}	3.98	0.413	0.459	10.0
1.43×10^{-3}	3.82	0.437	0.486	10.1
1.84×10^{-3}	3.02	0.635	0.706	9.9

$-J\mu^\circ$ (平均親和力) -10.2 ± 0.24

Naphthalene Orange G (CI 151) についての 60°C, 1 週間の染色による平衡実測値例を第1表に示す。

こゝに得られた $-J\mu^\circ$ は、内容としては $-(J\mu^\circ_H + J\mu^\circ_D)$ であるので、HCl の吸着について、より精密に算定されている $-J\mu^\circ_H$ 値として $-6.4 \text{ kcal/mole (60°C)}$ を控除した値が正味の親和力を示すことになる。(第2表参照)

Vickerstaff 等は更に染浴中に NaCl 等による共存イオンのある場合につき脱着法を応用したり、2 種の染料の共存浴に於て色素アニオンの競合する場合等について、同じ立場から理論式を導き、夫々 $-J\mu^\circ$ を算出した。それらの総括した結果のみを第2表に掲げる。

第2表 酸性染料の色素アニオンの羊毛に対する標準親和力 (60°C) (kcal/mole)

	平均 親和力	方法別 親和力	方法
A. Naphthalene Orange G	-4.2	-3.8 吸着法 -4.6 脱着法	
B. Solway Ultra Blue B	-7.0	-7.1 脱着法 -6.9 共存法(A)	
C. Metanil Yellow YK	-5.2	-5.0 吸着法 -5.3 共存法(B)	
D. Solway Purple R	-6.6	-6.5 共存法(A) -6.7 共存法(C)	
E. Solway Blue R	-6.6	-6.2 吸着法 -6.6 共存法(A) -6.9 共存法(C)	
F. Coomassie Red G	-6.5	-6.5 吸着法	

ここに注意すべきことは、吸着法によつた場合に比し、脱着法による $-J\mu^\circ$ 値が大であることである。濃度を異にした一連の測定値についても、濃度の増大によつて、濃度と活量との平行関係がくずれる為、高濃度ほど $-J\mu^\circ$ 値が低くなる例が見られたが、 $-J\mu^\circ$ の計算に於て活量係数 f を考慮に入れるならば、吸着法に於ては

$-2RT \ln f_D$ として、脱着法では $-2RT \ln(f_D/f_{C1})$ としてそれぞれ補正されねばならない。そこで当然 $2RT \ln f_D \gg 2RT \ln(f_D/f_{C1})$ の関係から脱着法による親和力が高い値をとることが推測されるわけである。

ここに採用されている脱着法は、極めて短時間で平衡値に到達出来て、少量の試料で低温平衡の測定も行い得る便利な方法であり、分解のおそれのある、且比較的親和力の低い染料については特に推奨しておきたい⁸⁾。

なお両説をめぐる論争に 関聯して 瑞典の Olofsson⁹⁾ の提示した羊毛に対する HCl 及 H_2SO_4 の混合酸の吸着理論で、Olofsson が Gilbert-Rideal 説への帰結を表明し Donnan 説を否定したのに対し、Peters¹⁰⁾ はその測定データの精度の欠陥、酸の解離度に対する仮定への疑問、理論との結びつきの段階に於ける統計手法への批判、などを含んだ反論から更にそのデータを用いて別途に計算を行つて、あらゆる角度から些かも仮借しない態度で論駁を加えた。

染色理論の基礎的な問題に関する、又となき好資料であると共に、真理の前には一步もゆずれぬジョンブルの真面目が躍如としていて興味深い。報文の結びに述べられた次の一句でそのはげしさを想像されたい。

"Gone are the days when rough and ready qualitative agreement between experiment and theory was acceptable"

これらの親和力の測定にとどまらず、染着熱の測定などが附带的に行われ、染料の染着状態とエントロピー変化との関係や、活性化エネルギーと染着速度との相関が、従来実用的には有用であり乍ら、理論的取扱には最も困難の多い染色速度論的な考察への緒を開きつつある。

併し、これら熱力学的量の測定値間にはまだ開きが著しく、定性的な論議の種になり得る程度の現状である¹¹⁾。

III. セルロース染色の理論

(1) 染着平衡の取扱いとその統一 平衡状態における染浴中の染料濃度と染着した染料濃度との関係の実測値について、種々の立場から導かれた理論式への一致、或いはそれからの偏倚を手掛りとして染着機構を論ずる試みが多くの研究者により報告された。

此の場合両相に於ける染料の存在量を統一的な単位で表示し、理論式の適用性を明かにするためには、単位重量の繊維が占有する体積(染料と結合し得る有効体積)が、所謂 Volume term V として重要な意義をもつてくる。

Neal¹²⁾等は V を dimensionless と考えたが Crank¹³⁾

等は始めて V に比容積の dimension を与え、Standing 及 Warwicker¹⁴⁾, Peters 及 Vickerstaff¹⁵⁾ は今日広く慣用される l/kg の単位で V を表示した。この値は繊維の内部表面の持つ容積に關聯する量で、繊維の微細構造の相異によつて種々の値をとり得るわけであるが、その値を実験的に確定し得べき原則的方法はない。依つてこれを繊維の平衡吸湿量から推定して定める方法と、理論式を満足する実験値が得られる値として逆算して V を推定する Marshall 及 Peters¹⁶⁾ の方法がある。Standing¹⁷⁾ は、平衡状態をあらわす Crank¹³⁾, Standing 及 Warwicker¹⁴⁾, Peters 及 Vickerstaff¹⁵⁾, 等の夫々多少づつ異つた観点から樹てられた理論式を統一的に帰納して、実験値と直結して比較的簡単に染料の繊維に対する標準親和力 $-4\mu^\circ$ や、ここで問題になつている V 値などを求める pq 方程式なるものを呈示した。平衡論的取扱をなすに当つて最も実際に即しているものとして紹介しよう。これは

$$Aq^{1/2} + pq - B(p+1) = 0 \quad (10)$$

なる一般形であらわされる。ここに

p : Salt Dye Ratio (塩・染料比)

q : Substantivity Ratio (直接性比)

とする。 A, B は幾組かの実験値につき定められる恒数である。

例えば直接染料を Na_2D なる 2 塩基酸型とし共存塩を $NaCl$ とした最も簡単な場合

$$p = [Cl]_\sigma / 2[D]_\sigma, \quad q = [D]_\phi / [D]_\sigma$$

で表わされるから、 p, q は平衡測定値から簡単に求めることが出来る。 pq 方程式の妙味は直接染色の平衡論的な取扱に於て最も注目される V や $-4\mu^\circ$ 値を A, B の函数として簡単に算出出来るところにある。いろいろな理論式から導かれた pq 方程式について、いずれの場合も A, B と V 及 $-4\mu^\circ$ の間には次の如き簡単な関係

第3図 Chrysophenine G の染着平衡
(pq 方程式による図式解)

式が成立つことが証明される。

$$V = \sqrt{B/A} \quad (11)$$

$$- \Delta \mu^0 = RT \ln A \sqrt{B} \quad (12)$$

(10) 式を變形して

$$\frac{pq}{p+1} = -A \frac{q^{3/2}}{p+1} + B \quad (13)$$

が得られるから、 $pq/(p+1)$ を y 軸に、 $q^{3/2}/(p+1)$ を x 軸にとつて得られる実測値の直線関係から、 A , B は図式解によつて容易に求めることが出来る。

第3図は Standing¹⁸⁾等によつて、NaCl の異なる濃度下における Chrysophenine G の染着平衡につき求められた方程式を適用した図式解の一例である。

第3表 平衡関係値の計算 (第3図よりの計算による)		第3表は図より求め た直線の方法係数及 y 軸を切る点の実測から 定めた A, B 値及 (11) (12) 式による $V, -\Delta \mu^0$ の計算値を示す。	
NaCl 濃度	96.7 193		
A	74 85		
B	70 75		
$V, (l/kg)$	0.113 0.102		
$-\Delta \mu^0, (kcal/mole)$	4.65 4.75		

夫々多少づつ異つた立場から導かれている Crank¹³⁾, Standing 及 Warwicker¹⁴⁾, Peters 及 Vickerstaff¹⁵⁾, の平衡状態を定める理論式は、夫々の定義された量を p , q , に置換して變形することによつて (10) 式又はこれの特定近似式に導かれる。(11), (12) の導出も簡単であるが、詳細は Standing¹⁷⁾ の原報を参照されたい。

染着状態に関して、さらに微細構造に立入つた検討が進歩して、理論値とのより高度の一致が得られる迄にはまだ相当の年月が必要ではあるまいか。

(2) 直接染料分子の染着状態に関する構造論的論争

セルロース繊維に直接染料が染着する場合の結合力は、セロビオース単位のもつ $-OH$ 基と、直接染料分子中の官能基との間の水素結合によるものとする考えが可成り広く容認されるに至つた。別に主として実証的な立場から、直接染料として具備すべき要件が列挙され、化学構造の直線性、同一平面性、共軛系の生成、等がその主要なものとしてされるに至つて¹⁹⁾、水素結合説は一種の信仰乃至は流行の観を呈して一般に流布されるに至つた。

併し問題をもつと掘下げて探究しようとする人々の間には、全く異論がないわけではなく、既成観念の打破によつて更に一步真実へ近付かんとする動きが近年頃に活潑になりつつある。英国の *J. Soc. Dyers & Colourists* 誌が 1955 年頃から新たな企画として始めた染色理論の解説講座²⁰⁾は、理論の現況を平易に概観するには好個の読物ではあるが、はしなくも此の解説をめぐつて直接染料の染着機構と水素結合の問題が祖上にのぼり、論戦が展開された²¹⁾。

第4図 Congo Red の配列模型

又 1953 年 9 月英国 Leeds University で行われた Faraday Soc. 主催の討論会²²⁾に於ても華々しい論議が応酬されている。その一つとして、Zollinger²²⁾は水素結合説の支持者たちが、直接染料の構造中にある水素結合生成可能な官能基の間隔が、セルロース主鎖における $-OH$ 基の間隔 $10.3 \text{ \AA}$ に近いもの或いはその倍数に近い関係にあるものが、染着性が良好であるとする考え方に反論を提示した。

セルロース分子や染料分子の立体配置の考察は、種々の物理測定による間接推定や、これらをもとにした原子模型による具体的考察²³⁾に徴してもまだ不確定な要素が多い。例えば、ベンジジン系直接染料の Congo Red に於て水素結合基と考えられる $-NH_2$ 基の間隔についても、いろいろ問題が残されている。 $-N=N-$ 基を挟んだ分子の配列が *cis* 型, *trans* 型, のいずれであるかも一つの問題であり、エネルギー的に *trans* 型が *cis* 型よりわずかに安定であると推算される程度である。しかしいづれにせよ、 $-NH_2$ 基の水素の間隔は *cis* 型で $16.2 \text{ \AA}$, *trans* 型で $15.3 \text{ \AA}$ と算定され、セルロースの $-OH$ 基間隔よりはるかに大きい。 $-N=N-$ の N 原子を electron acceptor とする別の水素結合の可能性を Happe²⁴⁾ は認めているが、Congo Red の場合、第4図から明か様に、 $-NH_2$ の一つの H 原子が関与する分子内水素結合の生成が考えられ、同じ N 原子が繊維との結合に直接あずかるとは考えられない。仮にこの分子内水素結合を破つて新たな結合が起るとすれば、その際のエネルギー変化は可成り大きく、吸収スペクトルにも実際に観測されるより、もつと大きな極大吸収のずれがなければならぬからである。スチルベン型直接染料 Chrysophenine G の場合も、Willis²⁵⁾ 等の算定によれば、両端の $-OC_2H_5$ 基の水素が結合に関与するとしてその間隔は $24.8 \text{ \AA}$ であり、2組の $-N=N-$ 基の N の間隔はそれぞれ $12.2 \text{ \AA}$ 及 $13.6 \text{ \AA}$ となつてやはりセルロース $-OH$ の間隔とは

何等の一致も見られない。

Nursten²⁶⁾ も全く別個にジスアゾ及トリスアゾ型直接染料や、尿素型、スチルベン型、チアゾール系、等のものにまで及んでセルロース -OH 基の間隔 10.3 Å との相関を求めようと試みたが、結果は全く否定的であつた。

水素結合の生成熱が約 -5 kcal/mole と推定されているところから、染着熱の値と対比して水素結合の数を推算したり、整数比の染着熱値の意義を大きく取上げる研究者²⁷⁾もあるが、水性浴に於ける水和熱も考慮すれば、斯く簡単に結論するのはまだ危険であろう。

直接染色の代表例をここには述べたが、水素結合説に対する幾つかの反論は、いずれも染料が繊維に染着するに当つて、水素結合が大きな役割を果していることを否定しているものではない。併し、直接性や親和力の大小が直ちに水素結合の可能性と結びついていると速断することの輕率を戒め、より本質的な検討が続けられねばならぬことを示唆している点では、安易な妥協を排する正論として傾聴に値するものがある。

かくて構造論的研究は染色理論の発展のため欠くことの出来ない重要性を増す様になつた。

一定の分子配列度をもつ繊維膜に染着している染料分子の光二色性から、染料の染着状態についての知識を得ようとする試みがある。Preston²⁸⁾ 等により始めて試みられた此の方法による研究は、直接染料、ナフトール染料、等の染着状態における分子配列、建染染料やナフトール染料のソーピング²⁹⁾による結晶の成長、配列状態の変化、等について新たな知見を提供し、色調や堅牢性の理論との結びつきに新たな手掛りを与えようとしている。

直接染料系螢光増白剤が染着量が等しいのに染色条件によつて螢光強度を異にする現象なども、染着状態に於ける螢光染料分子の凝集状態や結晶配列の程度と深い関係があると見られ、著者の許でも二色性の検討を含めて詳細に研究中である³⁰⁾³¹⁾。

IV. 合成繊維の染色

アセテートの染色機構に関しては、吸着等温式の形から固溶体説³²⁾³³⁾³⁴⁾と、Langmuir 吸着説³⁵⁾とが両々相譲らずにその立場を堅持している。染浴中における固相の分散染料が、染着の瞬間には分子状に近い分散状態にあるとして、染色系における第三の相として固相染料の存在意義を大きくとりあげ、固溶体説は Langmuir 吸着の特別なケースに包括されるとした Stubbs³⁵⁾ の意見が注目を浴びた。

併し最近の Bird 及 Manchester³⁷⁾による種々の分散

染料の等温吸着に関する詳細な測定結果から、大勢はやや固溶体説に有利に傾いた様であり、真の飽和吸着値が実際には実現にくいと云う意味で Stubbs の提案が受取られている現状では両説の融合は未しと云えよう。

むしろ固相染料の崩壊に及ぼす界面活性剤の影響を論じている Bird 一派³⁸⁾³⁹⁾の研究が新たな方向を確定づけるものとしては注目される。

分散性染料のアセテートに対する結合エネルギーを、(染料の溶解熱)+(染着熱)-(染料の昇華熱) から算定した Majury⁴⁰⁾の試みがあり、二酢酸セルロースに対する *p*-ニトロアニリンで -18.3 kcal/mole、アゾベンゼンで -21.8 kcal/mole なる値を得ている。これらの値は水素結合のみに基づく結合エネルギーとしては著しく大きいので、染料分子の分極率に基づく誘起双極子と、繊維中のカルボニル双極子との間の作用によるところが多いとの推定もなされている。

ポリアミド繊維の染着に関しては、羊毛の染色機構を明かにする上にも重要な意義があり、多彩な研究が繰りひろげられている。

Boulton 及 Bamford⁴¹⁾ は DL-leucine, DL- β -phenylalanine, glycine 等種々のアミノ酸の重合物或いはそれらの共重合物である種々の重合度のポリペプチドを合成し、その染色性を検討した結果、染料との結合に与る活性点として、(i) ポリペプチド主鎖 -NHCO-, (ii) 末端アミノ基 -NH₂, (iii) 側鎖アミノ基 -NH₂, の3種があることを確認した。又比較的親水性の大きな、ポリペプチド鎖でも、側鎖に疎水性基がある場合は、繊維の膨潤が妨げられて、染着に於ける -NHCO- の寄与が少くなることを指摘している。

Giles 及 Neustädter⁴²⁾⁴³⁾ による単分子膜手法を用いたモデル繊維に対する染料分子吸着の実験は、始めて具体的成果が明かにされ今後の発展が期待される。

単分子膜を生成する界面活性物質として、繊維のモデル物質乃至は染料の変形物質等が用いられ、対応する成分は浴中の水溶性成分として組合せられ、結合前後の単分子膜面積の変化を膜天秤法によつて測定し、基礎的な幾つかの見解を寄せている。

ナイロン及蛋白繊維のモデルとして選ばれた、glycine (溶液), N-methyl stearamide (膜), octadecyl acetamide (膜), についての結果から、1. 末端アミノ基が染料及酸の吸着にイオン結合の型で大きく寄与していること、2. 末端基の非常に少ないナイロンに於て、低 pH 域に於て染着性が特によいのは、正に荷電するに至つた amide group に色素アニオンが吸引されたためらしいことなどが帰納された。2の結果は羊毛ではナイロ

ンほど明瞭に確認されなかつたものである。染色に水素結合が関与していることの直接証明を企図したが、満足すべき結果が得られないことは、次節の無極性結合を示唆する考え方とも関聯があり、同じ実験から直接染料のセルロースへの染色に於ける結合力として、水素結合よりもむしろ無極性の Van der Waals 吸引力が大きな役割を果しているとの結論も次節の伏線として書き添えておく。

Du pont の Schuler 及 Remington⁽¹⁴⁾ のテリレンに対する分散染料の吸着機構に関する考察では、 $[D]_d/[D]_s = K$ なる直線関係が得られ、

染色温度の上昇と共に直線の傾きが小となること、キャリアとして安息香酸を用いると膨潤を早め染色速度を高めることは出来るが、やはり直線方向の傾きが小となることを明かに

第5図 分散染料のテリレン染色における分配平衡 (温度効果)
(1-amino-4-hydroxy-anthraquinone)

ものと結論している。(第5図、第6図)

オーロンの染色について、Schröder 及 Remington⁽¹⁵⁾ は、所謂 cuprous ion method によつて、 Cu^+ 共存強酸性浴に於ける酸性染

第6図 テリレン染色におけるキャリアーの効果
(1-amino-4-hydroxy-anthraquinone)
($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 添加の影響)

料の染色特性をしらべた。精密詳細な実験の結果、繊維中の $-C\equiv N$ 基が、染色過程に於て $(RCN)Cu^+$ なる錯塩を形成し、これが染料色素アニオン吸着の活性点となることを明かにした。Würz⁽¹⁶⁾ の推定は之とやや異つた型をとつている。

第7図の結果から hydroxylamine による還元状態の Cu^+ のみがオーロンに吸着され、 Cu^{++} は殆ど吸着

されないことが認められるであろう。

繊維化学の立場から、繊維物質の化学構造と染色性を概説した

Würz⁽¹⁶⁾ は、

第7図 オーロンに対する Cu^+ の吸着 繊維構成分子間の結合力を水素結合を主体として考え、構造の規則性や緻密性が染色性に及ぼす影響を論じ、例えば 6,6 ナイロン、6 ナイロンの染色性が後者がはるかによいのは、分子間の水素結合の可能性が小さいためであるとした。6 ナイロンの融点の低いこともこの考え方で説明出来る。第8図はこの関係を Brill⁽¹⁷⁾ の検討結果を引用して描いた模型図である。オーロンの緻密な組織はその化学構造によつてアクリロニトリル分子間に鞏固な結合が存在するためである。(第9図)

Vickerstaff⁽¹⁸⁾ は特に疎水性合成繊維の染色性に関して一般的な見解を公けにし、難染性を克服するための原則を示唆した。

疎水性繊維は繊維構造中に反応性に富む基が少いか、

(66 Nylon) (6 Nylon)
第8図 66 ナイロン及 6 ナイロンの分子間結合

第9図 オーロンの板状構造

或いは天然繊維に比し物理的に緻密な構造をもっている。

ポリ塩化ビニルやポリエチレン系繊維は反応活性基が少く、染着活性点の数が絶対量として少ないことが指摘される。これらについては共重合体によつてこの欠点を除くこと、炭化水素鎖に直接親和力を示す新染料を見出すこと、が打開策として考えられる。

構造が緻密で染浴中で膨潤が起りにくいものとしては、ポリエステル繊維のテリレンやポリアクリロニトリル繊維のオーロンが挙げられる。この場合は繊維中での拡散速度が著しく小さいこと（分散性染料を用いてもアセテートの1/500程度）が特徴であるので、次の3つの対策が考えられる。

(i) 染料分子の大きさをなるべく小さくすること

拡散速度は繊維構成分子の結合がゆるめられた際の間隙の大きさに影響されるところが多いが、結晶領域と非結晶領域とが比較的緊密にまとまっているこれら疎水性繊維では、大きな間隙が生ずるとは考えられず相対的に染料分子の小さなものを用いることが有利である。

例えばテリレン中でアゾベンゼンはフェノールの1/70の拡散速度しかない。分散染料中比較的低分子量のアゾベンゼン系のものが他種染料に比べてテリレンによく染着するのはこのためである。

(ii) 高温染色を行うこと 染色温度を上昇させることによつて、平衡染着量が低温の場合に比して低下することは、他の諸繊維と同じであるが、疎水性繊維の場合、平衡到達に要する時間が著しく長いため、実用範囲の染色時間では、高温によつて染着速度を増し、繊維内拡散速度が大きくなるので、はるかに濃色に染めることが出来、均染性もよくなってくる。これは温度上昇による繊維分子の熱運動がはげしくなつて、その密な結合がゆるめられ、染料の拡散が容易となるためと考えられる。染着速度に対する温度効果は、染色の活性化エネルギー

の大きい程著しく、例えば $JE = -30 \text{ kcal/mole}$ の場合 100°C 1時間の染色で得られる染着量が、 80°C では12.5時間を要し、逆に 150°C では1/2時間でよいことになる。(第4表)

第4表 種々の温度における相対染着速度
(100°C , 60 min 染色を基準とした相対値)

活性化エネルギー kcal/mole	60°	80°	100°	125°	150°	200°
-15	1 10 hr	4 2.5 hr	10 60 min	40 15 min	100 6 min	800 45 sec
-20	1 1 day	6 4 hr	25 60 min	135 11 min	590 2.5 min	7250 12 sec
-25	1 2.5 day	8 7 hr	56 60 min	468 7 min	2950 1 min	66700 3 sec
-30	1 5 day	10 12.5 hr	126 60 min	1590 5 min	14500 30 sec	617000 1 sec

疎水性でしかも耐熱性のある繊維は、かかる見地から少くとも 100°C 以上の高温染色が望ましい。

(iii) キャリアーの使用 キャリアー (Carrier) と呼ばれている補助物質の併用により染着が促進されることは、実際染色にも可成り応用されているがその機構として推定されるのは、

a) 染料と complex を生成し染浴における染料溶解度を増し、染着にあずかる染料分子の濃度を増す。

b) 繊維の膨潤作用がある。フェノールの如き親水性基を持ち、しかも繊維に親和力をもつ比較的小分子のキャリアーは、染料より早く繊維内部に拡散し、繊維とはその疎水性部に於て Van der Waals 力によつて結合し、親水性部分は水を吸着して、繊維を膨潤させ構造をゆるめ、染料分子の透入を容易にする。

c) 繊維構造の柔軟化。実際キャリアーとして有効であるジフェニル、クロルベンゼン、等の作用は、これらが繊維分子に吸着されて分子間の潤滑剤としてはたらく、繊維中の macromolecule の結合を切断して染料の侵入を容易にすると考える。

d) 吸着されたキャリアーが新たな染着活性点をつくる。などである。

V. 染着に於ける無極性結合の意義

之までに述べて来た染料と繊維の結合機構に関して、イオン結合や水素結合のみでは割切れない異状現象が幾つか認められており、文中でその都度指摘して来たつもりである。セルロースに対する直接染料や建染染料の染着機構がそれであり、Majury⁽⁴⁾の推定した如きアセテートに対する分散染料の染着に於ても、その異常に大きな結合エネルギーが問題になる。水素結合基を有する染

料分子は極性の大きな水性分散媒中で高度に水和されており、これが繊維分子中の特定官能基と水素結合を形成するとしても、それに先立つてこの水和を打破らねばならぬばかりか、繊維の水和による水素結合をも更に排除せねばならぬとすれば、見掛けの上から算定された染着熱は決して単純に染料と繊維との結合のみに帰するわけにはいかないであろう。又酸性染料についても、Carbolan 染料(ICI)の如き芳香族環に直結する長鎖脂肪酸炭化水素鎖をもつ染料が、高い親和力を示す現象を見逃すことは出来ない。疎水性合成繊維の染着性については、未だ詳にされていないところが多いが、やはり在来の考え方のみでは解釈し切れぬ因子の存在を暗示している。

かゝる観点から、Derbyshire 及 Peters¹⁹⁾は non-polar Van der Waals 力が染着に当って大きな力となつてゐることを強調して、染着力に関する在来の一般概念を大幅に修正して、多くの具体例を引用してその重要性を力説した。彼によれば、non-polar bond の力の及びあう距離は他の結合力に比較して非常に小さいので、(原子間距離 r として $1/r^6$ に比例する) この結合力が物を云うためには染料分子が繊維に、より密接に近づく機会を与える必要がある。親水性基をもつ染料や繊維は、その基を取囲む水分子の存在で、一定限度以上相互に近接することが困難である。したがつて無極性結合は疎水性分子同志の間で最も起り易く、親水基をもつ染料に於てもその疎水性部分が染着に重要な役割を果していると考えられる。

近年低浴比で異常にはげしい攪拌下で染色を行えば、在来の染色法では得られない高い染着率が得られることを立証された小西氏²⁰⁾の成果や、同じ観点からの実験でビニロンの染色性が理論的にはさほど悪くはないと主張される吉武氏²¹⁾の見解は、統計力学的な分子衝突の確率から考察されているけれども、無極性結合の概念との結びつきを考えれば、一層興味深くその成行きが注目される。この概念は今更事新しく云うまでもなく、既に染着力の一部として漠然と考慮に入れられてはいたが、その寄与が予想以上に大きいのではないかとする見解はたしかに一つの新しい方向を開拓するものとして期待される。

あ と が き

本稿は問題をなるべく重点的にしぼつて、現状で多くの論争を生んでいる問題、染着力の本質に対する考え方の移り変り、に焦点を結んだため、他の重要な多くの問題(殊に動力学的諸問題)を割愛せざるを得なかつた。繁閑当を得なかつた責はかかつて著者にあるが、御叱正を得れば幸甚である。

文 献

- 1) Speakman et al : *Trans. Faraday. Soc.* **29**, 148 (1933); *ibid.* **30**, 359(1934); *ibid.* **31**, 1428(1935)
- 2) Peters, Speakman : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 63 (1949)
- 3) Steinhardt, Harris : *J. Research. Nat. Bur. Standards.* **24**, 335 (1940)
- 4) Gilbert, Rideal : *Proc. Roy. Soc.* **182 A**, 335 (1944); Gilbert : *ibid.* **183 A**, 167 (1944)
- 5) Lemin, Vickerstaff : *Symp. Fibrous Proteins, J. Soc. Dyers & Colourists*, (1946) p. 129; *Symp. on Dyeing, J. Soc. Dyers & Colourists*, (1947) p. 41
- 6) Peters, Lister : *Farad. Soc. Discussion*, No. 16, p. 24 (1954)
- 7) Lemin, Vickerstaff : *J. Soc. Dyers & Colourists* **63**, 405 (1947)
- 8) 矢部, 内田 : 有合化, **13**, 601 (1955)
- 9) Olofsson : *J. Soc. Dyers & Colourists* **68**, 506 (1952)
- 10) Peters : *J. Soc. Dyers & Colourists* **70**, 436 (1954)
- 11) General Discussion : *Farad. Soc. Discussion*, No. 16 (Phys. Chem. of Dyeing & Tanning) p. 110-113, p. 230-234 (1954)
- 12) Neal et al : *Trans. Farad. Soc.* **31**, 1718(1935)
- 13) Crank : *J. Soc. Dyers & Colourists* **63**, 293 (1947)
- 14) Standing, Warwicker : *J. Tex. Inst.* **40**, T-175 (1949)
- 15) Peters, Vickerstaff : *Proc. Roy. Soc.* **192 A**, 292 (1948)
- 16) Marshall, Peters : *J. Soc. Dyers & Colourists* **63**, 446 (1947)
- 17) Standing : *J. Tex. Inst.* **45**, T-21 (1954)
- 18) Bilsbury, Martin, Standing : *ibid.* **45**, T-1 (1954)
- 19) Vickerstaff : "Physical Chemistry of Dyeing" 2nd Ed. p-172 (1954)
- 20) Turner : *J. Soc. Dyers & Colourists* **71**, 29 (1955)
- 21) Turner, O'Breien, Holgate, Nursten : *J. Soc. Dyers & Colourists* **71**, 181 (1955) (有合化, **13**, 497 参照)
- 22) General Discussion : *Farad. Soc. Discussion*, No. 16 p. 122-124 (1954)
- 23) Robinson : *ibid.* p. 125 (1954)
- 24) Happe : *Melliand Textilber.* **35**, 871 (1954)
- 25) Willis et al : *Trans. Farad. Soc.* **41**, 506(1945)
- 26) Nursten : *Farad. Soc. Discussion*, No. 6 p.231-2 (1954)
- 27) Bird, Manchester : *ibid.* p. 85, p. 122 (1954)
- 28) Preston : *J. Soc. Dyers & Colourists* **47**, 312 (1931); *ibid.* **66**, 361 (1950)
- 29) Sumner, Vickerstaff : *J. Soc. Dyers & Colourists* **69**, 181 (1953)

- 30) 矢部, 林 : 工化 **58**, 345 (1955)
- 31) 矢部, 前沢 : (未発表)
- 32) Meyer, Schuster, Bülow : *Melliand Textilber.* **6**, 737 (1925)
- 33) Wahl, Arnould, Simon : *Teintex*, **17**, 288 (1952)
- 34) Daruwalla, Turner : *J. Soc. Dyers & Colourists* **69**, 240, 440. (1953)
- 35) Stubbs : *ibid.* **70**, 120 (1954)
- 36) Vickerstaff, Waters : *ibid.* **58**, 116 (1942)
- 37) Bird, Manchester : *ibid.* **71**, 604 (1955)
- 38) Bird : *J. Soc. Dyers & Colourists* **70**, 68 (1954)
- 39) Bird, Manchester, Harris : *ibid.* **71**, 139 (1955)
- 40) Majury : *J. Soc. Dyers & Colourists* **70**, 442 (1954)
- 41) Boulton, Bamford : *Farad. Soc. Discussion* No. 16, p. 222 (1954)
- 42) Giles, Neustädter et al : *ibid.* No. 16, p. 92 (1954)
- 43) Giles, Neustädter : *J. Chem. Soc.* **1952** 918, 3806
- 44) Schuler, Remington : *Farad. Soc. Discussion*, No. 16, p. 201 (1954)
- 45) Schröder, Remington : *ibid.* No. 16, p. 210 (1954)
- 46) Würz : *Melliand Textilber.* **36**, 356, 466 (1954)
- 47) Brill : *Z. Phys. Chem.* **53 B**, 61 (1943)
- 48) Vickerstaff : *Melliand Textilber.* **35**, 765 (1955)
- 49) Derbyshire, Peters : *J. Soc. Dyers & Colourists*, **71**, 530 (1955)
- 50) 小西行雄 : 未発表 (学振委員会)
- 51) 吉武春男 : 学振 120 委講演会 (1955)
- 52) Turner : *J. Soc. Dyers & Colourists* **71**, 29, 96 (1955)
- 53) Peters : *ibid.* **71**, 174 (1955)
- 54) 吉武春男 : 有合化 **12**, 199 (1954)
- 55) 矢部 : 高分子 **3**, 599 (1954)

D. 堅 牢 性 の 理 論

Theories on Fastness Property

飯 島 俊 郎*

Toshiro Iijima

I. ま え が き

染料を繊維等の染色に用いる場合、染色し易いことと堅牢であることがのぞましい。後者の堅牢性にはよく知られているように、いろいろな外的条件(例えば光、水洗、洗濯、摩擦、汗、酸、アルカリ、漂白、ガス等)に対するものが考えられ、それぞれについて実用上の規格が設けられ“堅牢度”として等級で評価されている²⁹⁾。これらのなかで最も重視されるのは、日光堅牢度でその規格の改善確立に各国で努力が傾けられてきた。ここでは堅牢性の問題を光に対するそれのみ限つて概説する。

基質(Substrate)上の染料の光化学は古くから採り上げられたが、この問題がむづかしいのは①染料自体が複雑な化学構造をもつた有機化合物であること、②光褪色が複雑な機構であること、③染料のみでなく基質も含めた系の問題であること等のためである。“堅牢度”の評価には、照射の光源^{13) 35) 36) 42)}; 照射時の温度、湿度^{31) 36)}; 染色物の染料濃度¹⁸⁾; 褪色の判定^{34) 13)}などの問題が

あるが、それらには触れない。又染色物の光に対する堅牢性としては、基質自体に対する染料の触媒的作用もあり、建染染料について知られている光増感作用がそれであるがここではそれも割愛して染料—基質系における染料の光に対する安定性(即ち堅牢性)に限定する。

染色物の光化学(繊維の光崩壊)については吉田氏の綜説⁴⁴⁾その他^{3) 11) 50)}がある。

II. 褪 色 の 機 構

染料はその化学構造がきわめて多様であつて、未だ褪色現象をはつきりと統一的な機構で説明できるに至らない。しかし光酸化、光還元、光増感及び光分解が関係していることは明らかである。Bowen¹⁰⁾及びLivingston³²⁾はそれぞれ褪色反応の一般機構を挙げているがすべてこのいずれかに属する。一般に光を吸収して励起した分子はその励起エネルギーを次のいずれかの過程を経て消費する。①蛍光或は燐光として輻射する。②他分子との衝突により熱エネルギーとして放散する。③自ら分解する。④他分子と反応する。⑤他分子にエネルギーを与え

* 東京工業大学(目黒区大岡山)