

説 苑

最近に於ける絹纖維染色化學の問題

小 松 忠 一 郎

I 緒 言

染料化學は1856に W. H. Perkin⁽¹⁾が Mauveine (Mauve) 發見に不撓不屈の精神をもつて掘り、遂に成功して以來、Fuchsin 續いて Aniline Blue が發見され、越えて1880年には Artificial Indigo が獨逸 Bayer によつて17年間の長き研究的實驗的努力と、莫大の費用とを要せる結果其の合成に成功した。爾來日を追ふて新しき高分子系の染料が出來した。斯くして染料合成は續出し、是等に対する染料分類學研究も同時に進められた。その染料成分よりの考察は他日にゆづり、その性質から見て Freundlich 及び Newman 兩氏の透析法及び限外顯微鏡試験の結果、染料溶液の大部分は (1)眞溶液、(2)半膠質溶液、(3)膠質溶液の3區に分割せられ、從つて粒子の大きさ、その分散度、及び荷電量等の問題多々あれども仲々忝として確定されず。

各種纖維の物理化學的研究は人造絹絲の深淵なる研究に引連れて勃興し、絹纖維構造の如きも蛋白質生成の單なる解釋より更に進んで結晶性成分及び無定形成分から構成されて居る云ふ面白い研究迄に及んだ。絹纖維が兩性荷電體で總體的に負電荷を多くもち、從つて鹽基性染料には特に親和性を有するこゝが已に知られた電氣化學的染色理論の立脚點である。然しその本來の成分から或る成分を移動、消失するかによりその綜合系電荷を量的にも亦質的にも異變せしむればその染着性を異にするこゝは金子、小松兩氏によりて研究發表されて居る。然し實際に絹纖維が自然界に於て消失、移動の影響を受け易い成分は何であるか、又それ等のもつ電荷が何れであつて、その電荷力如何程であるかは未だ究明されて居らず。

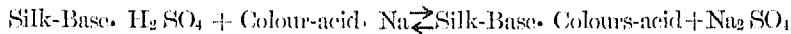
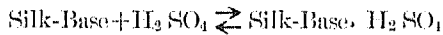
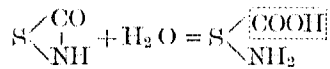
又光化學的に見て染料の色、染料溶液の色、及び着色纖維の色なるものは吾々の日常生活には密接な關係を有するにも拘らず、之に対する概念は從來甚だ漠然たるもので、殊にその定量的關係に至つては牧銳夫博士⁽²⁾の一部發表あるに過ぎず。又絹纖維を構成して居る處の Amino Acid は特に短波長紫外線を宜く吸収して次第に Micelle 間の結合を脆弱にするものである。斯かる性質を有する Amino Acid より成る纖維及び織物の色の吸収程度、その染着色層の溶液の場合に比して複雑程度及び褪色色相成分の光化學的方面には幾多考慮を要する點がある。

斯くして種々怪しき問題が醸成されて居るにも拘らず、從來絹纖維は他の纖維に比して一般染料に対する親和力大にして業界に於て餘り困難視されず、自然等閑視された形でその染色の如きも成行に任せる感がないではない。然し新染料の高分子系型になるこゝ同時に絹纖維の物理化學的構造及び性質の複雑化研究は到底染色化學の舊套を恣にするを恕さず。然し乍ら多岐多様の染色化學の問題を述べる餘白もない。殊に本誌讀者系統から唯々現在の絹纖維染色化學の概要を説いて蠶絲業關係學徒の參考に資するこゝ同時に著者今後の研究の動向を示さんす。

II 染色方法及び染色理論

1. 直接染料及び酸性染料染色化學

Direct Cotton Colours の大部分を占むるものは (—N=N—) 及び (—SO₃H) を有しその曹達鹽となつて居る。又 Acid Colours は大部分 (—SO₃H) を含み僅かなるものが酸性根として (—COOH) を有して居る。その染着には色素酸の曹達鹽 (D—SO₃Na) として働きて加へられた助剤の C₂H₄O₂ が絹織維の鹽基性根を誘發せしめ、而も C₂H₄O₂ と色素酸とが置換して茲に染着作用が行はれると M. Fort 氏は已に 1913—1916 に述べて居る。又 1986 には E. Flöd 氏が同様の發表をして居る。



然し動物性織維は綜合系には陽に帯電する故に、水溶液の陰性コロイドの性質を有する直接染料は此の C₂H₄O₂ の如き酸添加によつて染着が促進せられ、Na₂SO₄ の如きは染着を緩和するものも解されるも未だに鮮明でない。

反之 1924 E. R. Trotman は次の如き實驗を試みた。即ち羊毛の NH₂ を HNO₂ にて除き普通条件下に於て Acid Colours にて染色せるにその染着量は兩者等しき結果を得、之によつて前記 E. Folt 及び E. Flöd 兩氏の説を反駁して居る。

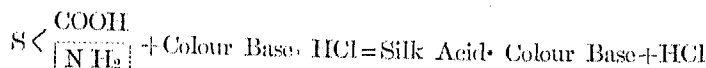
然し羊毛の Amino Acid を形成する Arginine は HNO₂ による作用緩慢である。J. B. Speakman 及び E. Scott 兩氏は此點に立脚して激烈な HNO₂ によりて羊毛の NH₂ を完全に除きて染料親和の比較試験を試みて著しき相異あるを發見して E. Folt 及び E. Flöd 兩氏の説に一段と根據を深くした。然し絹織維に於て此の HNO₂ の還元力は果して Arginine の NH₂ のみを浸害して他には何等害がないのであるか。HNO₂ 還元の際に生成された酸の加水分解作用の爲、作用を受け易い Amino Acid が NH₂ に代るべき水に可溶性結合部分を喪失せるためにはあらざるか。此處に多分の疑を挿入したいのである。

然し實際問題として Acid Colours, Direct Cotton Colours の染色には C₂H₄O₂, H₂SO₄ の如き酸の添加、NaCl, Na₂SO₄ の如き中性鹽の添加は缺くべからざる處理方法として居るも、その數量が染料染着と絹織維脆化に對して如何なる影響があるかも十分に検討すべきことと思ふ。J. B. Speakman は 1936 に各種織維の構造上に於ける相違及び PH の變化、溫度の上昇、中性鹽添加によつて齎される織維の微細構造上の變質が如何なる程度に羊毛織維と Acid Colours との結合速度に影響するかを研究されて居るも、絹織維の構造上には之が影響如何。

2. 鹽基性染料染色化學

Basic Colours は “Chromophor” として —N=N—, >C=O, >C=S, >C=NOH, —N=O, >C=NH, >C=C<, —N≪_N^O, —N=N— 等の 2 重結合を有する所謂不飽和原子團の鹽酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、羧酸鹽、若くは Z_nCl₂ との複鹽で造鹽性原子團即ち “Auxochrome” が導入され、之に —CH, —NH₂, —NHR, —NR₂ の如き造鹽性原子團即ち “Auxochrome” が導入されて居る。而もその NH₂ はその H 原子の 1—2 を CH₃, C₂H₅, C₆H₅ の如き有機根にて置換されて居るものもある。斯かる組成の染料と S < ^{COOH}/_{NH₂} との染着關係に就いては 1888 に E. Knecht が次の様に説いて居る。即ち絹織維の (—COOH) 及び (—NH₂) は (—CO—NH—) の形として包圍されて居るも、加熱其他操作によりて易く遊離状態になして次式の

如く考へられて居る。



即ち、彼は Magenta, Crysoidine, 及び Crystal Violet等の溶液を以つて絹織維を染めて、その染浴に元染料と同等量の HCl の残存するのを認めたのに由る。然し斯様にして液中の水素イオン濃度が増大して染着を緩徐ならしめ、益々染着し難くするのであるこの断定には餘りに研究の餘地がありはせぬか。蛋白質本來の性質が餘りに酸、アルカリに對して加水分解され易い故に、果して (-COOH)、(-NH₂) 等の破壊、遊離が豫期通り進行するのであるか、又 (-NH₂) 等の遊離は此の Basic Colours の染着作用には何等影響なきかに至つては顧られない。又溫度、時間、及び染料粒子の分散度の變化に就いては度外視されて居る。

Basic Colours の特長としては色相の鮮麗なるものが此種染料中に包含されて居ること、並に Tinctorial power の大なることがその需要増加の一因である。然し一面紫外線及び摩擦に對する耐久力乏しきを缺點とする。此の利害的性質の由來する處が如何なる成分によるか、如何なる光化學的變化に基くかは未だに究明されず。殆んご成行に任してある。恐らく此の點は絹織維に止まらず他の總べての織維も同様の腦みを Basic Colours 染色上に持つて居る。從來此の着色織維の分光學的觀測としては、Meek and Waston, G. P. Voronkor 其他幾多の研究あれども餘りに基礎的のものでなく、唯本邦の牧教授⁽¹²⁾によりて浩瀚なる研究を 1925—1926 になされたるも染料の光化學的變化、(-COOH)、(-NH₂) 等の Amino Acid の光化學的分解による弊害等には觸れて居らず。吾々としては此方面にも期待をもつものである。従つて此の耐光度増進處理方法としては Grabowski's Zinc Polyglucosate 其他 2—3 方法あれども絶對的價值のあるものにあらず。現在の Basic Colours に對する嗜好は丁度外觀の美を欲して素質を吟味せざる感がある。

3. 媒染染料染色化學

堅牢染であること、媒染染料の大部分が Azo—Colours であるが故にその染色及び還元性拔染劑によりて局部的拔染を行ひて解織によりて飛白模様顯出に種々適することによりて最近頗る銘仙其他實用向絹織物の經絲染に盛んに Mordant Colours⁽¹³⁾ が應用せられる。此の Mordant Colours の室溫媒染⁽¹⁷⁾に關しては P. Heerman が浩博の研究をなし、加熱式媒染法に關しては、吾が菱山衡平氏が昭和7年より昭和11年にかけて (1) KCr(SO₄)₂ の用量と Chrome の固着量、(2) 煮沸時間の影響、(3) 溫度の影響、(4) 中性鹽の影響、(5) 鹽基度の影響、(6) (Cr₂O₃) と (SO₃) との固着比、(7) (Cr₂O₃) 固着量と強伸度との關係、其他 Aluminium 媒染等に就いて報告して居る。

元より媒染染料自體としては一般に色薄く、織維に對しては親和力ないけれども、2—3の例外を別として Alizarin $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CO} - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ に見る様に 2箇の (-OH) を ortho の位置に保有し、其の1箇は Chromophor (>C=O) に對して ortho の位置にあつて之が金屬媒染劑と結合して不溶性レーキを作るを見做されて居る。然し此の媒染處理による染色の高い堅牢度が何に由來するか、又媒染劑と結合して生成せる不溶性レーキの織維への染着を如何に解すれば宜いか、何れも未知の問題として残されて居る。

金屬媒染劑としては種々あるけれども比較的廣く用ひられて居るものは Chrome, Iron, 及び Aluminium 等化合物の三者であつて、就中最も實用に供されるものは Chrome Compounds である。而も此化合物中、Cr₂Cl₂(OH)₄、Cr₂(SO₄)(C₂H₅O₂)₄、Cr₂NO₃(C₂H₅O₂)₂2(OH)₃ 及び Cr₂(SO₄)₃、K₂SO₄24H₂O が絹媒染に用ひられる。是等の比較吸着量、染着量、及び

是等媒染による吸着不溶性レーキの光化學的研究も興味ある問題である。

4. アイス染料染色化學

Ice Colours 中 Naphthol AS 類使用のものは其色相鮮美堅牢にして實用的のもの多く、而も下漬簡易にして價格も比較的安價なる故に近年盛んに費用され、絹織維にも應用せらるるに到つた。然し絹織維に關する最近の報文としては1935に H. Görlich のものがある。他には餘り基礎的報文を認めない。尤も此の Naphthol Colours の機械捺染綿布應用に就いて 1935に T. C. Tutchins⁽¹¹⁾ が比較的諸條件を擧げて發表して居る。此の諸條件は矢張り絹織維上に於ても大同小異であつて必要のこゝである。然し (a) 下漬溶の影響 [(1) アルカリ濃度、(2) Naphthol の濃度、(3) Naphthol の種類、(4) 溫度、時間の影響、(5) 鹽類の影響] (b) 下漬布の乾燥、(c) 空中曝露、(d) 光線の影響、(e) 顯色劑種類、(f) 有機酸類添加影響、(g) 及び處理劑の影響等は無論操作上の問題なれども何等の Data をも纏めたるものを見ず。尙又(1) 下漬溶の過剰アルカリ、及び顯色溶の過剰の NaNO_2 が絹絲構造に如何なる影響を及ぼすか、(2) それが色相發顯に如何に影響するか、(3) 生成色素は如何なる性質をもち、之が染着理論として如何に論斷すべきかに至つては總べて今後の問題である。

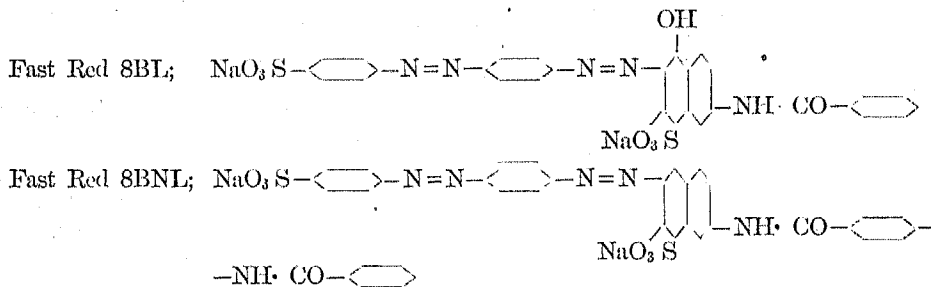
III 染料の膠質化學的問題

染色理論を何れに歸結するにせよ染料粒子の存在は見逃すこゝは出來ぬ。W. H. Perkin が Mauveine 發見以來今日に至る各種染料は益々その構造多岐多條で高分子系のもの多くなり、粒子の大きさは増大する一方であるは言を俟たぬ處である。結果より云へば水洗に對する堅牢度は増すも不均染性なるをまぬがれぬ。

處で染料染色の要は溶解、染着迄は出來る限り粒子は小さなり、染着後は圍繞する外部因子(溫度、時間、溶液の PH 質等)によりて大なるを要す。此處に於て高分子系のものの染色には考慮を多しせざるを得ない。

i) 染料粒子の大きさと染着性

之に關しては1935に R. E. Rose⁽¹⁵⁾ は化學構造の類似せる Pontamine Fast Red 8BL と Pontamine Fast Red 8BNL の精製せるものをえらび、1ℓ中に 6.25g NaCl を含む染料溶液に就いて各溫度に於ける染料粒子の大きさを測定せるに次表に示す如き結果を得た。



即ち均染染料たる Red 8BL は低溫度に於て分散度高く、B. P. に於て殆んど分子程度に分散し、反之 Red 8BNL は25°C に於て常に凝集し、80°C 迄は更に影響なく、粒子の半径は $25 \times 10^{-5}\text{cm}$ — $19 \times 10^{-5}\text{cm}$ である。更に95°C に上昇すれば $11.3 \times 10^{-5}\text{cm}$ となる。

	Temp. °C		Dia. of partiel cm
Red 8BNL:—	25	65,000	25.3×10^{-5}
	80	26,700	25.0×10^{-5} — 19×10^{-5}
	95	5,800	11.3×10^{-5}

Red 84I; —	50	9.400	13.7×10^{-8}
	65	3.900	10.2×10^{-8}
	80	3.000	9.3×10^{-8}
	95.5	2.700	9.0×10^{-8}

然し Direct Cotton Colours は普通染色溫度にては 17×10^{-8} より大ならざる特性があつて、又溫度上昇によつてその粒子の大きが非常に變化し易いものもある。斯くして此處に述べられた 17×10^{-8} より大なるものが絹纖維に満足されるのであるか。それとも之より小なるものが満足されるのであるか。又他の染料に就いては如何。絹纖維構成する Micelle 間隙の大きは如何。尙それ等粒子の大き、之と對照する纖維 Micelle の間隙の各 Condition に於ける變化等、吾々の耳目を歎てる問題が多い。

ii) 粒子の分散度向上

Wo. Ostwald や田中隆吉教授等⁽¹⁶⁾は中性鹽による Congo 酸ヅルの分散度向上を色調變化にて其の結果を示して居る。即ち KCl, CaCl₂ 及び Ca(NO₃)₂ 等の添加によりて PH を變化せしめて色調變化を調査したる結果を借りて示せば次の如くである。

(1) KCl による變色實驗結果 (25°C)

KCl 注加量	最初凝固物を認むる迄の時間	上澄液色	凝固物色
1 滴	24時間後に於て認めず	青色	何れも濃青色
2 //		灰青色	
4 //		汚莖色	
8 //		〃	
16 //		莖色	
1 c.c.	120分	明赤色	
2 //	1分	〃	
3 //	40秒	赤色	
4 //	〃	微赤色	
5 //	30秒	〃	
6 //	〃	無	
7 //	〃	〃	
8 //	30秒以下	〃	
9 //	〃	〃	
10 //	〃	〃	

(2) CaCl による變色實驗結果 (25°C)

CaCl 注加量	2時間後の凝固物状態	最初凝固物を認むる迄の時間	PH
1 滴	青色微細凝固物	注加直後	
2 //	〃 〃		
4 //	〃 〃		
8 //	汚青色 〃		
16 //	莖赤色 〃		
1 c.c.	赤色 〃		
2 //	〃 〃		
3 //	莖赤色 〃		
4 //	〃 〃		
5 //	莖青色 〃		

6 //	◇	◇	}	5.5
7 //	堇 色	◇		◇
8 //	◇	◇		◇
9 //	青 色	◇		5.4
10 //	◇	◇		◇

(3) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ による變色實驗結果

$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 注加量	最初凝固物を認むる迄の時間	上澄液色	
1 滴	}	青色凝固物生ず	
2 //		堇 色 //	
4 //		◇ //	
8 //		褐 色 //	
16 //		赤褐色 //	
1 c.c.		◇ //	
2 //		赤 色 //	
3 //		注加直後	◇ //
4 //		◇ //	
5 //		◇ //	
6 //	◇ //		
7 //	◇ //		
8 //	◇ //		
9 //	◇ //		
10 //	◇ //		

以上に於て分離せる凝固物の容積は赤色調の増減に密接の關係を有す。赤色調の極大は凝固物容積の極小に相當して居つて、その色の變化を尙定量的に示すために“Spektrodensograph nach Goldberg”によつて各反應生成物の吸收スペクトルを畫き示して居る。

斯くして Congo 酸ゾルに就いて其の分散性(色調)と PH との關係は大なるものがある。従つて吾々の日常の indicator として使用せられるものには勿論、其他各染料にも之に相當する結果在り得べく、染色の鮮調、鈍調を左右すべき事項には此の分散性を考慮に入れるべきである。尙一面溶液中の Cation, Anion は共に蛋白質の Amino Acid 加水分解に大影響を及ぼすものであるから、P. Pfeiffer の論及せる様に中性鹽添加の場合には是等兩イオンの相和的影響を示すものであるとすれば、之による錯雜なる呈色異常も相當あるものと見做さるべきである。

IV 結 論

絹纖維構成の Amino Acid の分離檢出さへも未だ完全と云へず。其の構造についても諸學者によつて物理、化學の兩様より著々の納得し得る様な結果を示され、吾々學徒には常に氣強さを感じるこまなれど、今後未だ多分の仕事が残されて居る。尙近代に新生の染料は頗る複雑多岐に亘つて居る。従つて之を染色對照とする染色化學の上にも理論は固より、之が基礎的研究には尠からざる努力を必要とする。

而して以上諸問題に對する著者等の今後の研究が、延いて絹絲構造究明及び人造纖維製造上に一新機軸を畫する貢獻のある日を俟つのみである。

(於上田蠶絲專門學校)

參 考 文 獻

- (1) 高 岡 齊：染料化學 1-4 (1930)

- (2) 近 村 凡 夫 : 紡績と人絹 703—704, 11, 4 (1936)
- (3) 金 子、小 松 : 日本農藝化學雜誌 101—104 (1936)
- (4) 金 子、小 松 : 日本農藝化學雜誌 1125—1131 (1936)
- (5)(ロ) 牧 鏡 夫 : 工業化學雜誌 (1925)—(1926)
- (6) M. Fort : Jour. Soc. Dyers & Col., 269, 29 (1913) ; 80, 96 222, 31 (1915) ; 33, 32 (1916)
- (7) E. Elöd : Melland Textilber., 67, 57 (1933)
- (8) E. R. Trotman : Jour. Soc. Dyers & Col., 77, 40 (1924)
- (9) J. B. Speakman & E. Scott : Jour. Soc. Dyers & Col., 341, 50 (1934)
- (10) J. B. Speakman & S. G. Smith : // 121, 52 (1936)
- (11) E. Knecht : Jour. Soc. Dyers & Col., 72, 4 (1888)
- (13) P. Heerman : Farberci und textil chemische Untersuchungen, 93—98 (1935)
- (14) T. C. Tutchins : Amer. Dyestuff Repr., 57, 3 (1935)
- (15) Robert E. Rose : // 97—102, Vol, 24 (1935)
- (16) 田 中 隆 吉 : 工業化學雜誌 357—361, 3 (1932) ; 354—357, 3 (1932)
- (17) 菱 山 衡 平 : // 361, 35 (1932) ; 876—880, 35 (1932) ; 1390—1395, 37 (1934) ; 240, 39 (1936)

(受理昭和12年7月31日)