

氏 名	田 尻 弘 水
	た じり ひろ み
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 304 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	染料の物理化学的ならびに染色化学的挙動に関する基礎的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 田 善 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は「染料の物理化学的ならびに染色化学的挙動に関する基礎的研究」と題して緒論、本文五編及び結論より成っている。緒論はこの研究の意義と目的とについて述べたものである。

第一編は染料の分析同定に関するものである。第一編第一章では系統的類別法の設定を試み多くの染料について溶剤に対する挙動、試薬に対する反応性ならびに染色性の比較を行なって類別し、実際に適用できる分析表の作成を行なっている。第二章は染料の分離同定を行なう際の濃度、共存物質及び点着溶剤等の影響を検討したものである。第三章では各種の染料について適用展開剤を求め染料の化学構造と R_f 値との関係についてまず一般的な通性を見出し、更に溶解度を律する物質の構造的要因の一端を明らかにすることを目的として分散染料を例にとりベンゼン、四塩化炭素、テトラヒドロフラン等八種の展開剤を用いて検討した。その結果 $\log (1-R_f) / R_f$ は染料の無機性 / 有機性と直線の関係があり、更に他の物性値についても検討し、アントラキノン型では分子屈折 > 結合モーメント > 凝集エネルギーの順に関係が大でアゾ型では逆の順であることを見出している。無機性 / 有機性と他の物性値との関係についても考察し、 R_f 値は溶質のヘテロ結合が分子中に占める割合すなわち重みにより定まると結論している。

第二編はペーパクロマトグラフ法による染料の定量分析に関するものである。

第二編第一章では染浴中で色調が良く似た混合染料の各成分を分離定量するため、反応性染料を例にとり、最良の分離をもたらす誘導体の合成について検討している。すなわち m -クレゾールまたは p -アミノ安息香酸と反応させて n -ブタノール・酢酸・水 (5:3:5) その他を用いて展開すると、原染料と加水分解染料とは良く分離し得ることを見出し、濾紙上のスポットの反射率を測定することにより比較的精度の良い定量分析法を見出している。

第二章ではその方法を用いて反応性染料の反応様式を考察し、原染料と糖類との反応は水との反応より早いことを明らかにしている。

第三編は染料と界面活性剤との相互作用に関するものである。

第三編第一章では界面活性剤水溶液を用いて染料を展開した場合、組み合わせによって挙動に多様性があるが、特にエチレンオキサイド基を有するものはセルロースに直接性を有する染料と著しい相互作用が認められる。

第二章では染料と界面活性剤との結合体の展開挙動より相互作用を検討し、界面活性剤は CMC 以上で優れた染料溶解性をもつことを確かめている。第三章では界面活性剤の明瞭な発色法を見出して広範囲にそのペーパークロマトグラフィーを行なっている。

第四章では更に濾紙電気泳動法を用いて相互作用を考察し、染料は安定に界面活性剤ミセルに結合包含されていることを実験的に確かめ、また、塩化ナトリウムがその安定性を低下させることを見出している。

第四編は、染料のポリアミド相容性ならびに金属配位性の研究に関するものである。

第四編第一章ではクロマトグラフ法によりポリアミド相容性染料の選択を行なう研究を行なっている。酸性染料でポリアミドを染色する際最大の問題は配合染色で相容性のある染料をみつけることであるが、従来法は測定が容易でなく精度も悪い欠点があった。そこで染色に似た条件のクロマトグラフ法を検討して、固定相としてポリアミド付着濾紙を、展開剤には膨潤剤としてホルムアミドを配合して常法及び濾紙電気泳動法で実験し、セルロースの要因を補正する理論式を導いて得られた値と、実際の染色の結果がかなり良く一致することを確認している。

第二章では染料の金属配位性についてペーパークロマトグラフ法により結合の有無を、ポーラグラフ法によりその構造を明らかにする試みを行ない、金属イオンは染料のアゾ基にも結合していると結論している。

第五編は分散染料とエステルとの相互作用の研究に関するものである。第五編第一章ではニトロ基をもつ分散染料のエステル系繊維染色におけるニトロ基～エステル基間相互作用のポーラログラフ法による研究について述べている。染料の繊維への染色が両者間のどのような性質の引力により起こるかという問題は染色現象を平衡論的に取り扱う場合最も重要であるが、従来は分子論的証明は殆んど行なわれていない。そこで極性の大きな NO_2 基をもつ分散染料とエステル基をもつアセテート、テトロン等の疎水性繊維の間で NO_2 基とエステル基の間に(1) 相互作用が果たして認められるか。(2) 認められるとしてその本性は何かについて明らかにしている。

実験条件は十分に吟味して選び、エステルのモデル物質として酢酸メチルが 1 mol/l 共存することによるモノ置換ニトロベンゼン類の半波電位の変化 (ΔE_+) を測定して相互作用の自由エネルギー変化 $(-\Delta F)$ の尺度として用い、それが電子供与基により高められ、電子吸引基により低められることにより NO_2 基とエステル基とは双極子間引力に基づく相互作用をなすことを見出している。又同じ溶剤における紫外吸収スペクトルの考察を行ないスペクトル的にも $\text{NO}_2 \sim \text{COO}$ 間の双極子的相互作用を確かめている。第二章では相互作用の温度依存性を知るため、ペーパークロマトグラフ法を適用して分散染料の NO_2 基とエステルの COO 基間相互作用の研究を行なっている。実験の結果 $-\Delta F$ 及びエネルギー $(-\Delta H)$ とハメット σ 値との間には傾斜負の直線関係が見出され、また $-\Delta H$ と双極子能率 μ^2 との関係からも $\text{NO}_2 \sim \text{COO}$ 間相互作用は双極子間引力であることを結論している。第三章ではアントラキノ型分散染料の半波電位 $[E_+]$ と化学構造との関係について考察を行なっている。同じ溶剤を用いて

赤外吸収スペクトル測定も行ない $[E_{\frac{1}{2}}]$ と $\nu_{C=O}$ との間に直線関係があることならびに最低空準位 λ 及びカルボニル酸素の π 電子密度 d を求めて $[E_{\frac{1}{2}}]$ と $d_{\min}$ との間に関係があることを見出している。以上のことからアントラキノン類ではポーラログラフ法における電子授受は二個のカルボニル酸素の内、 π 電子密度の小さな方にまずおこることを結論している。

第四章ではポーラログラフ法によるアントラキノン型分散染料のキノン型カルボニル基とエステル基との相互作用に関する研究を行なっている。ここではニトロ化合物の場合と同様な方法でポーラログラフ法を用いて研究を行ない、キノン型カルボニル基とエステル基との間の相互作用は両者間の双極子間引力に基づくことを結論している。

結語は以上の結果をまとめて述べたものである。

論文審査の結果の要旨

染料が最初に合成されて以来今日に至る百有余年の間に著しい数の実用染料が開発された。これらの染料は染色の目的に使用されるものであるから、染料に関する物理化学的ならびに染色化学的研究がとくに重要である。しかし、従来、染料に関する研究は実用化のための合成研究に重点がおかれていた。

そこで、著者は広範囲の染料の物理化学的ならびに染色化学的挙動について系統的かつ詳細な研究を行ない、その成果を実用的に応用しようと努めた。

この研究によって得られた主要な成果は次のとおりである。

(1) 最近上市された新しい染料を含めた膨大な数の染料を溶剤に対する挙動、試薬に対する反応性、ならびに染色性の比較から系統的に類別し、実用しうる分析法を確立することに成功している。また、各種の染料につき、その化学構造と R_f 値の間の一般的通性を見出すと共に、溶解性を律する溶質（染料）—溶媒間の諸因子について検討した結果、 $\log(1-R_f)/R_f$ 値は染料の無機性/有機性と直線関係にあること、アントラキノン系染料では $\log(1-R_f)/R_f$ 値は、このほか、分子屈折>結合モーメント>凝集エネルギーと、この順に相関性があるのに対して、アゾ系染料では逆の関係になることを明らかにしている。

(2) 反応染料は使用中あるいは貯蔵中一部加水分解が起こり、反応染色のさいのトラブルの原因となっている。著者は反応性染料ならびにその加水分解染料の同時定量を試み、一旦反応性染料を活性水素化合物と反応させて安定化したのち、ペーパークロマトグラフィーと反応率測定の前併用により精度よく行なうことに成功している。

(3) 各種の染料と界面活性剤との相互作用について研究した結果、ポリエチレンオキシド鎖を有する非イオン活性剤はセルロースに直接性を有する染料と著しい相互作用を有することを見出している。また、染料—界面活性剤結合体のクロマト展開挙動から、界面活性剤は CMC 以上で優れた染料溶解能をもつことを確かめると共に、濾紙電気泳動法により染料—界面活性剤系を研究した結果、染料は安定に界面活性剤ミセルに結合、包含されていること、この系に電解質として塩化ナトリウムを添加すると結合体の安定性が低下することを明らかにしている。

(4) 酸性染料によるポリアミド染色の最大の問題は配合染色で相容性のある染料を見出すことである

が、従来、よい測定法がなかったので、染色と類似の条件でクロマトグラフ法を常法ならびに濾紙電気泳動法で行なうことにより、実際の染色とかなりよく一致する結果をうることに成功している。また、ポリアミドの堅牢染色に用いられる各種の金属錯塩染料のクロマトグラフ法ならびにポラログラフ法による研究結果から染料—金属間の結合について知見を得ている。

(5) 染料の繊維への染色が両者間のどのような相互作用により起こるかは染色現象を分子論に研究する上に極めて重要であるが、従来この立場の研究が見られなかった。そこで、著者は極性の大きなニトロ基をもつ分散染料でエステル基を有する疎水性合成繊維（アセテート、テトロン）を染色するさい、ニトロ基とエステル基間に相互作用が認められるか否か、また認められるとすればどのような性質の分子間力であるかを究明するため、モデル系としてモノ置換ニトロベンゼン—酢酸メチル系ならびにニトロ基を有する分散染料—酢酸メチル系につき研究した結果、両者間相互作用の自由エネルギー変化（ $-\Delta F$ ）は置換ニトロベンゼンの置換基が電子供与性であると高められ、電子吸収性であると低められること、相互作用エネルギー（ $-\Delta H$ ）と置換基のハメット σ との間に傾斜負の直線関係が成立すること、 $-\Delta H$ と双極子能率の二乗との間に原点を通る傾斜正の直線関係がみられることから、ニトロ基とエステル基の間に配向力が作用していることを明らかにしている。また、アントラキノ系染料のカルボニル基とエステル基との間にも上記と同様の相互作用がみられることを明らかにしている。

(6) アントラキノ系染料の半波電位とカルボニル基の伸縮振動の間に直線関係があることを見出すと共に、分子軌道法で求めた両カルボニル酸素の π 電子密度のうち、その小な方と半波電位がよい相関を有することから、アントラキノ系染料の還元において、電子移動はまず、 π 電子密度の小なカルボニル酸素に起こることを明らかにしている。

以上を要するに、本論文は広範囲の染料について、詳細に物理化学的ならびに染色化学的挙動を研究し、成果の実用化をはかったもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。