Osaka University Knowledge Archive

Title	染料の光退色に関する研究
Author(s)	平島, 恒亮
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29072
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【35】

氏名・(本籍)	平島恒亮（ひらしまつねあき）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 792 号
学位授与の日付	昭和40年9月30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	**染料の光退色に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 戸倉仁一郎 (副査) 教授 石野俊夫 教授 小森三郎 教授 松田住雄 教授 三川礼 教授 大河原六郎 教授 新良宏一郎 教授 堤繁 教授 桜井洸 教授 守谷一郎 教授 大竹伝雄

論文内容の要旨

緒　論

染料化学は天然繊維を対象として発達してきたが，合成繊維の陸続たる登場は染料化学に大きな変革をもたらし，染料の物性的研究を重視せねばならない現況にある。特に染料の耐光性は実用上の観点からも重要な因子であるが，現在使用せられている日光堅ロウ度規格には幾多の矛盾の含まれていることが合成繊維の染色とともに明らかとなってきた。最大の原因は従来の規格が染色物を対象としたものであるために染料，繊維のそれぞれに帰せられるべき耐光性の合体したものを測定しており，その結果染料の耐光性の評価は繊維が異なれば変えねばならないことにある。したがって染料の耐光性は独立した性質として表示されるべきであるにもかかわらず，染料と繊維の複合物である染色物について日光堅ロウ度として表示する点に耐光堅ロウ度の不備がある。その上染料の耐光性すなわち光退色についての研究はほとんど未開拓の分野であり，理論的基礎も未だ明らかではない。

本研究においては染料と基質とを別個のものとして，染色物の耐光性にそれぞれの因子がどのように働くかを定量的に研究し，また光退色反応がどのように進むものであるかを明らかにした。

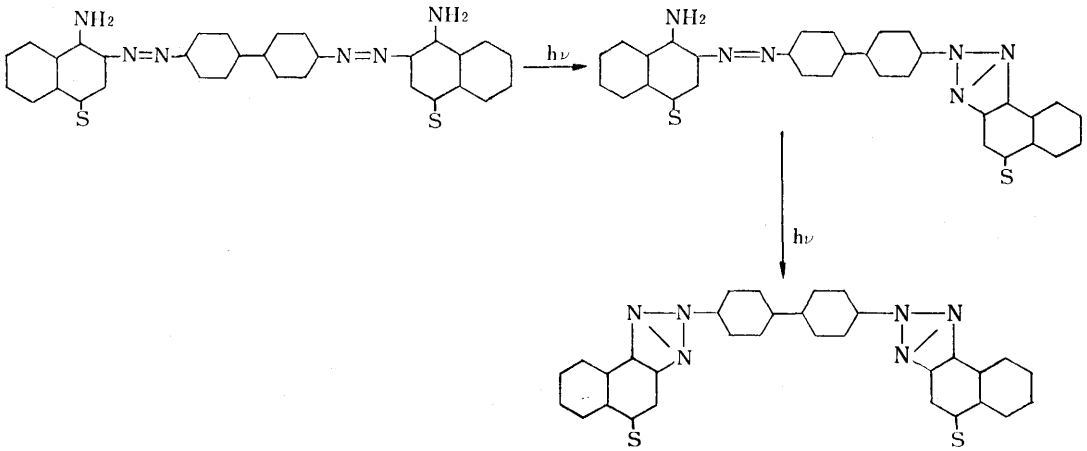
第1編　コンゴーレッド水溶液の光退色

代表的な直接染料であるコンゴーレッドの親水性基質のモデル物質と考えられる水の中での光退色を研究した。その結果，光退色速度式は次元上0次であり，本質的には1次で $-\frac{d[C]}{dt}=K\frac{[C]}{[C_0]}$ となり，見かけの速度定数は初濃度の項を含むことを見出した。これより〝濃色染めのものほど褪せ難い〟という経験的事実を説明できた。

共存物がある場合には速度式は $-\frac{d[C]}{dt}=\frac{K[C]}{[C_0]+\alpha[C']}$ となることを見出した。α を脱活効率

と定義した。α はコンゴーレッドの光退色に対する共存物の保護作用の能力を示す。これより共存物の効果の十分に高いものが予想され，光退色防止助剤の存在を示した。また光退色生成物もコンゴーレッドと同等の保護作用を有することを実証した。光退色速度式を説明できる光退色機構を考察し，α にあらわれる共存物の置換基効果とハメットの σ の間にハメット則の成立を結論し，実験結果よりこれを実証し，$\rho=-0.7$ であることを見出した。さらにコンゴーレッドの光退色反応は酸化型の反応であることを結論し，直接染料が陰性置換基を有するほど耐光性は向上し，光退色防止剤は基本構造が同じであれば陽性置換基を有するほど有効であることを示した。

コンゴーレッドの光退色生成物を分析し，反応は次のように進むこと，中間生成物，最終生成物共にトリアゾール誘導体であることを推定し，別途合成よりこれを確認した。



第2編　水溶性染料のセロファン膜上における光退色に関する研究

本編においては親水性染料として代表的な直接ジスアゾ染料，最近開発された反応性染料の代表的なもの，プロシオン・レッド 2BS の親水性基質であるセロファン上における光退色を研究した。直接染料の光退色において，照射時間と濃度の逆数の間には固有退色点と命名した1点に収斂する直線群をあらわす直線関係があり，固有退色点 (a, b) と勾配 m との間には $1/C_0=bm+a$ の関係が成立することを見出し，反応速度式は $-\frac{d[C]}{dt}=\frac{1}{b}(1-\theta)\frac{C^2}{C_0}$ とあらわせることを明らかにした。反応速度式の検討より2次式とあらわされるのは膜の厚さに基づく近似によるものであって，本質的には第1編で明らかにしたように光退色速度式は染料濃度に関する1次式であらわされることを明らかにした。膜の厚さを考慮した反応速度式 $-\frac{d[C]}{dt}=K\Delta IC$ より近似的に解くと $F-F_0=mt$ $(m=KI_0)$ となり，F は $F=-2.303\log(-2.303\log T)+\frac{1}{1-T}+\frac{1}{2}(2.303\log(1-T))+\cdots\cdots$ なる無限級数となる。これより初濃度が低いものとして初めの3項のみをとり解析に用いたが，初濃度の低い場合には十分適合した。

F～t の直線関係より勾配 m は $m=K_0I_0(1/C_0-1/C_\infty)=K_0I_0(1-\theta)\frac{1}{C_0}$ とあらわされ，ΔI が

変わらなければ，速度式は $-\frac{d[C]}{dt}=K_0I_0(1-\theta)\frac{C}{C_0}$ となり第1編の結果と一致する。$(1-\theta)$の項は染料の未染着座席を意味するものであって，染着機構が光退色に関連することを明らかにし，これはセロファンに収着される水分のためであると推論した。耐光堅ロウ度と b, C_∞ または K とが密接な関係にあり，大体において並行関係があることを示した。染料のセロファン中における光退色における光の有効度をあらわす光退色スペクトルを明らかにし，直接ジスアゾ染料は 300～350 mμ の光によって著しく光退色をうけることを示した。反応性染料プロシオン・レッド， 2BS の光退色では光退色に有効な波長付近に大きな吸収があるためにF式を用いねばならないことを示した。また速度式に $(1-\theta)$ の項が含まれない以外は直接ジスアゾ染料の光退色速度式と同じであることを明らかにした。この原因は染着機構にあると推論し，この染料の染色物がかなり良好な耐光性を示す原因は光退色の大部分が 300mμ 付近の光で起こることにあることを明らかにした。

第3編　ノネンおよびポリプロピレン中における染料の光退色に関する研究

ノネンおよびポリプロピレン中におけるモノアゾ系油溶性染料の光退色速度を測定し，光退色機構を明らかにし，光退色速度式を誘導した。この結果より新しい繊維中での染料の耐光性をしらべるためにその繊維と類似構造のモデル物質を溶媒として用いて光退色をしらべ，その繊維中での耐光性を予測できることを明らかにした。

置換フェニール・アゾ・p-クレゾール染料（およびジ-メチル・アミノ・アゾ・ベンゼン）のノネンおよびポリプロピレン中における光退色は全く同じ機構で進行し，反応次数は0次であるが，速度定数に初濃度が関係し，速度式は $-\frac{d[C]}{dt}=\frac{K}{A+B[C_0]}$ であらわされることを明らかにした。光退色機構には染料ラジカルの生成と脱活過程が含まれ，染料ラジカルは還元状態であると推定される。反応速度式を光退色機構より誘導し，含まれる2つの定数 A, B はそれぞれ染料の基質による保護作用項，染料自身の耐光性をあらわす項であることを明らかにし，ノネン中では log A と置換基定数 σ の間に$\rho=-2.6$ の直線関係があり，log B と σ の間には $\rho=-1.1$ の直線関係があることを見出した。ポリプロピレン中ではこの関係はあまり明瞭ではないが，B 項については $\rho<0$であることが認められた。ポリプロピレン中ではA項は染料の染着性と並行関係を示し，染料の耐光性を論ずる場合，基質と染料の相互作用を観過してはならないことを示している。

染料の耐光性は置換基が陽性であるほど大となり，$m-CH_3$ 置換体はいちじるしく耐光性が向上しポリプロピレン中では特にいちじるしい。

論文の審査結果の要旨

本論文は染料の光退色を物理化学的な観点からとり上げ，光退色の基礎的な理論，染料の光退色と基質との関係および光退色反応の本質について研究した成果と，染料の耐光性の向上について検討した結果をまとめたものであって，緒論，本論（3編，13章）と結論からなっている。

緒論では本論文の目的を概説している。

第1編では水溶性染料として代表的なコンゴーレッドを用いて，親水性基質のもっとも簡単なもの

と考えられる水の中における光退色を速度論的に研究し，染料の水溶液中における光退色機構を考察している。つぎに光退色生成物および共存化合物の光退色におよぼす影響についても速度論的に検討し，これら共存化合物の効果をも含めた光退色の統一理論を確立している。またこれらの理論的考察から共存化合物が染料の光退色におよぼす保護作用を比脱活効率という値で定義し，この値が共存化合物の置換基定数，σ との間に直線関係が成立することを推測し，これを実証している。次に，コンゴーレッドの光退色反応は光酸化であることを明らかにしている。このことは光退色生成物を分析し，1，2，3－トリアゾール導体誘を見出し，これを別途合成によって確認した。

第2編では，同じコンゴーレッドのセルローズ基質であるセロファン中における光退色が論じられている。セロファン中での光退色は固有退色点の存在が認められ，染着膜の厚さの影響が染着機構に変化をきたすと共に退色速度にも影響をおよぼすけれども，基本的には光退色は水溶液中と同じ機構で進行することを示し，液相であっても固相であっても同一理論で取扱えることを認めた。さらに光退色反応速度定数の逆数と耐光堅牢度の間には平行関係があり，耐光堅牢度をこの値で評価すれば定量的にあらわすことができることを明らかにしている 。また染料の光退色と光の波長の関係をあらわす光退色スペクトルを求め染料の光退色にもっとも影響する波長の範囲を明らかにしている。

第3編では疎水性基質（ノネン，ポリプロピレン）中における疎水性染料（油溶性フェノールアゾ染料）の光退色が研究されている。光退色速度は染料濃度の零（ゼロ）次式であらわされるが，光退色を抑制する作用は基質にも染料にもあるので，それぞれの抑制能力が退色速度を決定することを明らかにしている。また，染料分子の置換基の置換基定数と速度定数とは平行関係にあること，染料ラジカルは還元作用をうけること，また置換基が電子供給性であるほど染料の耐光性が向上することを明らかにしている。

本論文は染料化学の分野で基礎的，定量的研究が遅れていた染料の光退色性について研究し，光退色現象の理論的解明と染料の耐光堅牢度に及ぼす種々の効果をあきらかにしている。すなわち染料の光退色速度式を導きこれより光退色機構を明らかにし，また染料置換基の効果がいわゆるハメットの法則に従がうことを示し，光退色によって生成する化合物の構造をも明確にしている。

これらのことは従来用いられている経験をもとにした染料の耐光堅牢度を新しく再検討し，光退出現象の理論体系を確立したものであって染料および染色工業上に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として十分価値あるものと認める。