

種々のカチオン染料で染色した アクリル繊維のハロクロミズム

澤 裕子, 甫天 正靖
(武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科)

Halochromism of acrylic fibers dyed with various types of cationic dyes

Yuko Sawa and Masanobu Hoten

*Department of Human Environmental Science
School of Human Environmental Sciences
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663, Japan*

Halochromic color changes have been studied in acrylic fibers dyed with various types of cationic dyes. Hypsochromic color changes were observed in the PAN-rH (having the sulphonic acid group in the acid form) fibers dyed with aminoanthraquinone dyes and triphenylmethane dyes, but no spectral changes were observed in those dyed with thiazoleazo dyes.

Spectral changes in the dyed PAN-rH were similar to those in aqueous solutions at 0.1~0.01 mol/l acid concentrations which are equivalent to the amount of acid groups; 0.04 mol/kg fiber. This can be understood to be due to the protonation onto the dye molecule by the sulphonic acid groups in the treated fiber. The protonation was thought to occur in the chromogenic part of the dye molecule.

1. 緒言

アクリル繊維中の強酸基によって引き起こされるカチオン染料染色物の異常発色(ハロクロミズム)現象について,すでに絶縁型のアゾ系カチオン染料¹⁾および共役型のポリメチン系カチオン染料²⁾に関する報告を行った.

両型のカチオン染料はいずれも染料カチオンを異種の電荷として吸引し合う機構で,繊維中の強酸基の型(酸型/塩型)に関係なく繊維に吸着する.さらに酸型の強酸基を有する繊維上に吸着した染料カチオンはその色素分子と強酸基のプロトンとが相互作用して,染料本来の色相とは違った異常な色相を呈することが認められた.この色相の差違は強酸基から供与されるプロトンとの相互作用に係る染料

カチオンの色素分子の化学構造と関連が深いことが明らかとなった.

本研究ではさらに代表的な色素分子構造をもった種々のカチオン染料を選び,染料の色素分子と繊維中の強酸基との相互作用について,既報の方法²⁾によって検討した.

すなわち,アクリル繊維中の強酸基を中性塩型とした繊維(以下, PAN-rNa と略す)および酸型とした繊維(以下, PAN-rH と略す)を調製し,絶縁型のカチオン染料としてアミノアントラキノン(AAQ)系染料,共役型としてトリフェニルメタン(TPM)系およびチアゾールアゾ(TAZ)系染料を選び,加速染法による染色物の反射率スペクトルを測定した.さらに PAN-rNa と PAN-rH との間に表れる差違を観察し,それらの染料溶液の吸収スペク

トルを塩酸濃度を変化させて測定した結果と対比して検討した。既報のアゾ(AAZ)系およびポリメチン(PMT)系染料の結果をも併せ、代表的な化学構造を有する種々のカチオン染料³⁾について総括を試みた。

2. 実験

2.1 実験試料

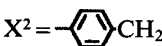
2.1.1 アクリル繊維試料

アクリロニトリル/アクリル酸メチル共重合体の濃厚ロダン塩水溶液から紡糸した3.3dtexのアクリル繊維を用いた。ここでは特記しない限り前報の0.040mol/kg fiberの試料PAN-rを用い、一部で0.026mol/kg fiberの試料PAN-r(26)を使用した。また前報²⁾と同じ方法により、酸型の強酸基を有する繊維試料PAN-rHおよび塩型の強酸基を有する繊維試料PAN-rNaを調製した。

2.1.2 カチオン染料

Table 1に示す染料のうちDYE4, 13および14はコンクケーキとして保土ヶ谷化学(株)より提供されたものをエタノールにより再結晶を繰り返し、精製して用いた。他は市販品からエタノールにより抽出した染料を再結晶して用いた。

Table 1. Cationic dyes used in the present study

	substituted grp.	C.I.Name
DYE4	X ¹ = H X ² =  •HCl	C.I. Basic Blue 47
DYE5	X ¹ = CH ₃ X ² = C ₃ H ₆ N(CH ₃) ₃ Cl	C.I. Basic Blue 22
DYE11	X ³ = H	C.I. Basic Green 4
DYE12	X ³ = Cl	C.I. Basic Blue 1
DYE13	X ⁴ = H	
DYE14	X ⁴ = OH	

2.2 実験方法

2.2.1 測色用染色繊維試料の調製

染色されたPAN-rHおよびPAN-rNaの色相について、その差違が最も顕著になる条件として、前報²⁾の「加速染法」によって染色試料を調製した。

2.2.2 染色繊維の測色

繊維の配列を一定に保つように特製の用具を装着した日立 Spectrophotometer 228およびミノルタ測色分光計 CM-500 を使用して染色したPAN-rHおよびPAN-rNa繊維の反射スペクトルを測定した。

また得られた分光反射率データを用い、CIELAB表色法により両繊維間の色差 ΔE について評価を行った。前報²⁾と同様、色差 ΔE は次式により算定した。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

2.2.3 染料溶液の吸収スペクトル測定

染料水溶液の吸収スペクトルを日立 U-2000 Spectrophotometer および島津 UV-VIS Recording Spectrophotometer UV-2200 を使用して測定した。

3. 結果および考察

3.1 AAQ系染料による染色繊維の色相変化

アミノアントラキノン(AAQ)系染料DYE4および5を用い、加速染法により染色されたPAN-rNaおよびPAN-rHの反射率スペクトルをFig. 1に示す。Fig. 1のうち、DYE4の染色繊維の反射率ス

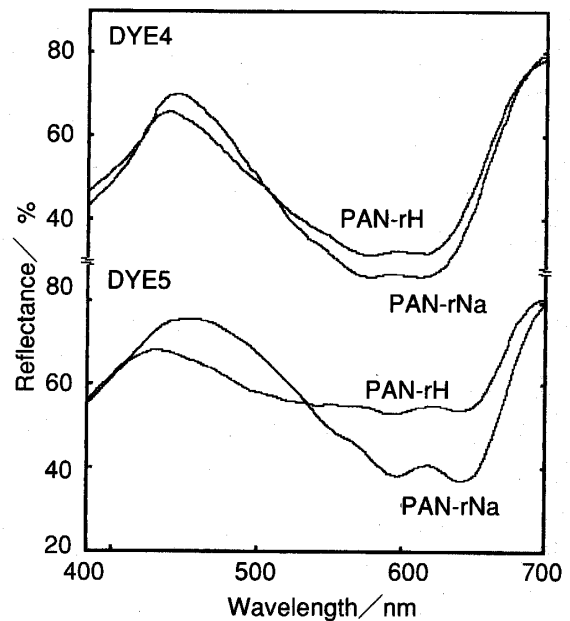


Fig. 1. Reflectance spectra of PAN-rH and PAN-rNa dyed with AAQ dyes of 1.0 mg/g fiber.

ペクトルの場合, PAN-rH では PAN-rNa に比べて 570~620nm 付近にある幅広い吸収が低くなり, 逆に 430~500nm の波長域では吸収が大きくなること が示された. DYE5 では一層明らかな変化が見られ る. PAN-rNa における 640nm および 590nm の 2 つの谷は PAN-rH においては消えて, 反射率レベ ルは約 20% 高くなり, 640~450nm に幅広い鍋底 状のスペクトルを示す. このスペクトルは PAN-rH では 530nm 付近から 450nm 付近の波長領域で は PAN-rNa に比べて吸収が大きくなることを示 している. すなわち, DYE4 および 5 の反射率スペ クトルの変化には程度の差はあるが, 500~530nm を境にして長波長域の吸収は PAN-rH では PAN-rNa より減少し, 一方短波長域の吸収は PAN-rH では PAN-rNa より増加する短波長ソフトであった.

DYE4 および 5 により染色した PAN-rNa と相当

Table 2. Color differences in CIELAB system of PAN-rH from PAN-rNa dyed with AAQ, TPM and TAZ dyes.

Dye Dyed	PAN-r	L*	a*	b*	ΔE
DYE4	Na	66.5	1.3	-27.9	8.0
	H	67.0	2.8	-20.0	
DYE5	Na	75.3	-8.0	-19.0	14.9
	H	77.3	2.6	-8.7	
DYE11	Na	56.7	-46.4	-10.3	16.8
	H	55.5	-33.3	0.3	
DYE12	Na	64.8	-36.3	-21.0	15.6
	H	64.1	74.4	-5.4	
DYE13	Na	44.0	-3.5	-41.9	0.3
	H	44.3	-3.5	-41.9	
DYE14	Na	45.6	-5.8	-41.0	0.7
	H	46.3	-5.9	-41.1	

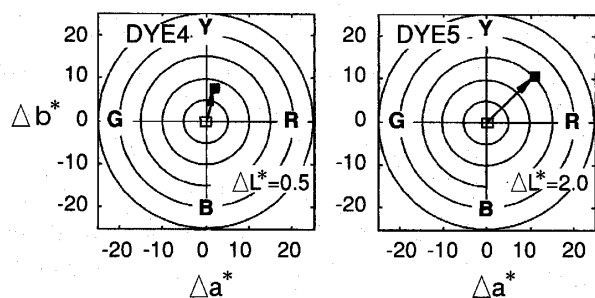


Fig. 2. Color differences of PAN-rH(■) from PAN-rNa(□) dyed with AAQ dyes shown in the chromatic charts of CIELAB system.

の PAN-rH との間の色相差について, ミノルタ測 色分光計 CM-500 により測定した CIELAB 表色値 L*, a*, b* と色差値 ΔE を Table 2 に示した. こ の場合, 色差 ΔE は DYE5 が DYE4 より大きく, Fig. 1 の PAN-rNa と PAN-rH との間の反射率ス ペクトルの変化の大きさに対応している.

つぎに PAN-rNa を基準にした PAN-rH との差 ΔL*, Δa*, Δb* を CIELAB 表色系色度図上にプ ロットして色相変化の評価を行った. Fig. 2 は Δa*, Δb* をそれぞれ横軸, 縦軸とした色度図で, プラス Δa* は赤(R), マイナスは緑(G), プラス Δb* は黄(Y), マイナスは青(B)色の増分を表す. また ΔL* は明度の変化を表し, プラス方向の差は 明度が増して淡くみえることを示す.

Fig. 2 に示された色度図において, DYE4 およ び 5 の PAN-rH はいずれも座標上プラス Δa*, プ ラス Δb* の象限にある. この象限は緑色, 青色の 反対にあたり, PAN-rH は PAN-rNa より赤色味が 増し, 青色味が淡くなったことを示している. DYE4 では Δa* は僅少でわずかに赤味が増すが, Δb* 増による青色の淡色化の方が支配的である. DYE5 では Δa*, Δb* と同程度に増加し, 青色の 減少と赤味の増加が目立っている. 色相変化の大き さを表すベクトル長は DYE5 > DYE4 であった. ま た明度差 ΔL* も色相変化の大きさと同順であった.

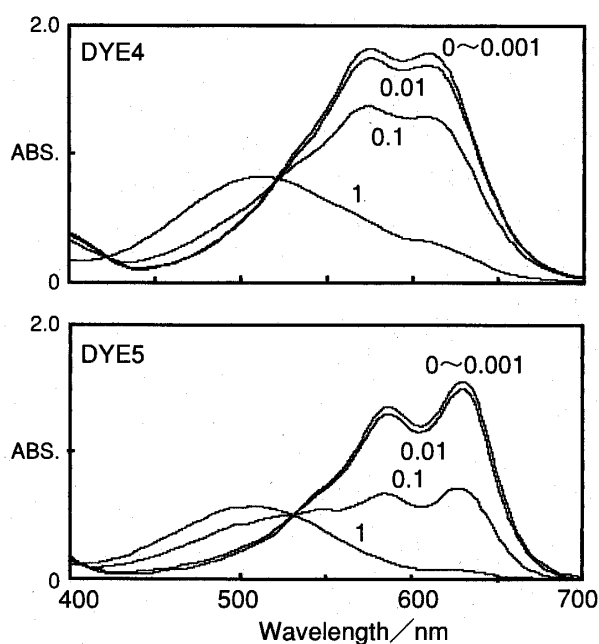


Fig. 3. Changes in absorption spectra of AAQ dyes (0.025mmol/l) in aqueous solution at various concentrations (mol/l) of hydrochloric acid.

2種のAAQ系染料の塩酸水溶液中の吸収スペクトルをFig. 3に示した. 両染料とも0~0.001 mol/lの塩酸濃度では吸収スペクトルはほとんど変化は認められないが, 0.01 mol/l以上に塩酸濃度では両染料間で変化の表れ方が違っている.

塩酸濃度の増加にともなう主吸収帯吸収の減少の割合はDYE5>DYE4であり, これは反射率スペクトルの変化の大きさに対応している. また染色繊維の反射率スペクトルにおけるPAN-rNaからPAN-rHへの変化を染料溶液の塩酸濃度0 mol/lから0.01~1 mol/lの吸収スペクトルの変化と対照させてみるとPAN-rHの反射率スペクトルは吸収スペクトルの塩酸濃度0.01~0.1 mol/lに相似して, しかも0.1 mol/lに近似している.

DYE4および5の吸収スペクトルは塩酸濃度の増加にともない, それぞれの染料の主吸収帯600nm付近に展開するダブルピークは消滅して, 新たに500nm付近に幅広い吸収帯が現れる短波長シフト(Hypsochromic shift)が観察される. このシフトは塩酸濃度1 mol/lで明確である. また主波長帯の短波長シフトとともにその吸収強度の低下も顕著である. Fig. 3の塩酸濃度変化による吸収スペクトル変化ではDYE4は420nmおよび520nm付近に, またDYE5は400nm付近および530nmに等吸収点が見られ, この場合の両染料のスペクトル変化はプロトン付加平衡によるものと考えられる.

AAQ誘導体におけるプロトン付加とそれにとともなうスペクトル変化およびその機構については多くの研究者によって解釈がなされており^{4,7)}, 絶縁型AAQ系染料の色素部分にあたるAAQ分散染料については既報⁸⁾において検討した. AAQ系染料の吸収スペクトルにおける短波長シフトをとともなう主波長帯の減衰はAAQ分子内においてアミノ基窒素の電子対へのプロトン付加が起こり, この結果長波長シフトと深色効果をもたらしていた隣接カルボニル基への分子内電荷移動が弱められて起こるものと説明されている.

DYE4および5のスペクトル変化の相違は両染料の化学構造上1, 4-位のアミノ基の置換基効果によると考えられる. Table 1に示された1-位の置換基はDYE4は-NH₂基であり, DYE5は-CH₃基により置換されたアミノ基と異なる. 1, 4-Diaminoanthraquinone誘導体において1, 4-位のアミノ基と隣接カルボニル基との分子内電荷移動はアミノ基への-CH₃基置換により促進されて, より大

きい長波長シフトと深色効果が得られることが知られている⁷⁾. これによると-NHCH₃基を有するDYE5は-NH₂基を有するDYE4よりも大きい長波長シフトと深色効果を得るが, 一方, 前述したようにAAQ分子内でのプロトン付加によりアミノ基の隣接カルボニル基への分子内電荷移動が弱められる割合もDYE5はDYE4より大きいと考えられ, DYE5のスペクトル変化の表れ方がDYE4より大きいことが説明できる.

以上のように, AAQ系染料による染色PAN-rHの反射率スペクトルと0.01~0.1 mol/lの塩酸水溶液中の吸収スペクトルとの対応関係およびAAQ誘導体におけるプロトン付加平衡の解釈から, 染色PAN-rHにおける反射率スペクトルの変化はPAN-rHのスルホン酸基から供給されるプロトンとAAQ系染料のアミノ基窒素との相互作用によるものと考えられた.

3. 2 TPM系染料による染色繊維の色相変化

共役型のTPM系染料DYE11およびDYE12により染色されたPAN-rNaおよびPAN-rHの反射率スペクトルをFig. 4に示す. Fig. 4においてDYE11およびDYE12による染色PAN-rNaの625nm, 640nmの吸収は同じく染色PAN-rHでは減少し, 両染料とも逆に520nm以下の短波長域の吸収帯において染色PAN-rNaに比べて同PAN-rHでは吸収の増加が観察される. そしてDYE11の反射率スペクトルの変化がDYE12の変化よりも少し大きいことが示された.

つぎにDYE11およびDYE12による染色PAN-rNaと相当のPAN-rHとの間の色相差についてCIELAB表色値L*, a*, b*と色差ΔEとをTable 2に示した. この場合, 色差ΔEはDYE11がDYE12より少し大きく, Fig. 4のPAN-rNaとPAN-rHとの間の反射率スペクトルの変化の大きさに対応している. またPAN-rNaを基準にした色度図により色相変化について評価した. Fig. 5の色度図において, PAN-rNaを基準としてPAN-rHはDYE11の場合には座標上プラスΔa*, プラスΔb*の象限に, DYE12の場合プラスΔb*軸上にあり, 双方ともPAN-rNaより赤色味が増し, 青色味が淡くなったことを示している. DYE11のPAN-rNa基準色はa*/b*値が4.6と緑味の強い青緑色であるが, PAN-rHが座標上Δa*, Δb*ともにプラスで緑, 青成分が減っているが比較的には緑味の減少が大きい. DYE12はPAN-rNa基準色のa*/b*

値が 1.7 と DYE11 より青味の強い緑青色であり、PAN-rH との差異はほとんど Δb^* のみの増加による青味色の減少が支配的である。色差値 ΔE への影響は色相 Δa^* 、 Δb^* 値の関与が大きく、明度 ΔL^* 値の寄与は少なかった。

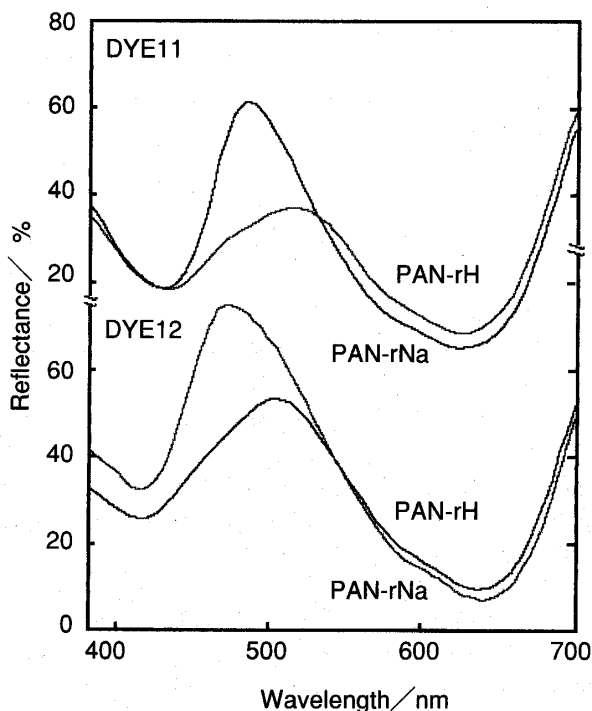


Fig. 4. Reflectance spectra of PAN-rH and PAN-rNa dyed with TPM dyes of 1.0 mg/g fiber.

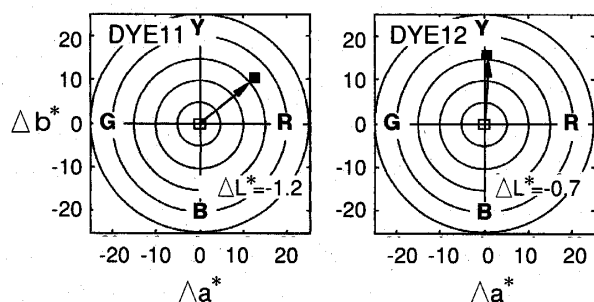


Fig. 5. Color differences of PAN-rH(■) from PAN-rNa(□) dyed with TPM dyes shown in the chromatic charts of CIELAB system.

2種のTPM系染料DYE11および12について水溶液中での塩酸濃度変化ともなる吸収スペクトルの変化をFig. 6に示した。両染料における吸収スペクトルの変化は互によく似ていることが認められる。塩酸濃度の増加により、それぞれの λ_{max} (620nm および 630nm)が減衰するとともに、

425nm(DYE11)および420nm(DYE12)付近の吸収帯が現れ、短波長シフトが観察される。いずれの染料も0.01~0.1mol/lの塩酸濃度でスペクトルの変化が明らかであり、また吸収スペクトルの変化の程度についてはDYE11の方がDYE12よりも少し大きいことが示された。このようにFig. 4の染色PAN-rHの反射率スペクトルはFig. 6における0.01~0.1mol/l塩酸濃度の吸収スペクトルに対応することがわかった。

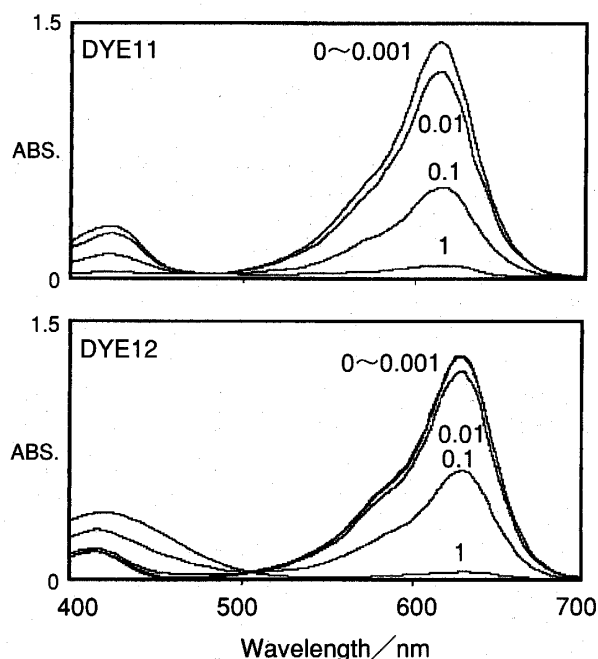


Fig. 6. Spectral changes of TPM dyes (0.025mmol/l) in aqueous solution at various concentrations (mol/l) of hydrochloric acid.

TPM系染料の酸性溶液中のプロトン付加による消色については、以下のようにカルボニウムイオンの生成とともに隣接ベンゼン核間の共役が絶たれることによると解釈されている⁹⁾。

このことから、Table 1に示された化学構造式においてX³位に-Cl基を有するDYE12では-Cl基の電子吸引力により隣接のカルボニウムイオンの生成が妨げられているため、吸収スペクトルの変化の程度はDYE12がDYE11よりも小さいと考えられる。

3.3 TAZ系染料による染色繊維の色相変化

共役型のTAZ系染料は黄色から青色にわたる鮮明でカラーバリューの高い重要な色素として位置付けられている。その基本的な化学構造を有するカチオン染料DYE13およびX⁴置換基として-OH基が導入されたDYE14を試料とした。

DYE13 および 14 による染色 PAN-rNa および同 PAN-rH の反射率スペクトルを Fig. 7 に示す.

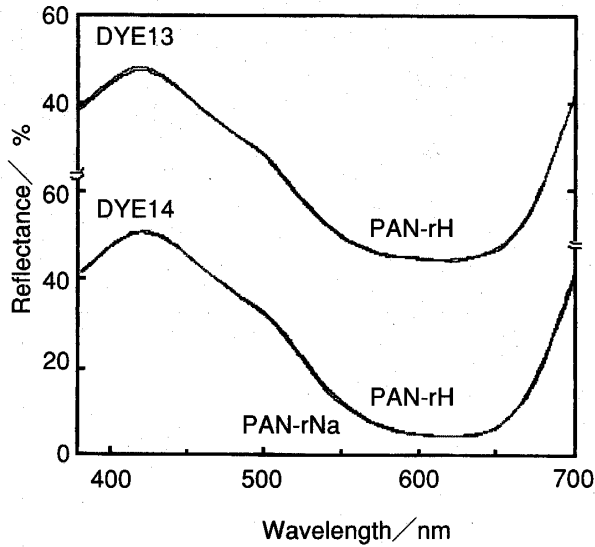


Fig. 7. Reflectance spectra of PAN-rH and PAN-rNa dyed with TAZ dyes of 1.0 mg/g fiber.

Fig. 7 において両染料とも染色 PAN-rNa および PAN-rH の反射率スペクトルはほぼ重なり合っており、580~630nm にわたる幅広いの吸収帯が示された。したがって表色値 L^* , a^* , b^* から PAN-rNa を基準にして算定した PAN-rH との色差 ΔE はそれぞれの染料について 0.3 および 0.7 unit で、認識され難い大きさであった。

また塩酸濃度を 0~1mol/l の範囲で変化させた吸収スペクトルを Fig. 8 に示した。これらの吸収スペクトルは塩酸濃度 0~0.1mol/l では変化はなく、1mol/l では λ_{max} 610nm の吸収の僅かな低下が認められた。DYE13 および 14 においては 0.1mol/l 以下の濃度の酸性溶液中では染料との相互作用を示すスペクトル変化は表れていない。これは Fig. 7 において染色 PAN-rH と同 PAN-rNa の反射率スペクトルがほぼ合致したことと対応する。

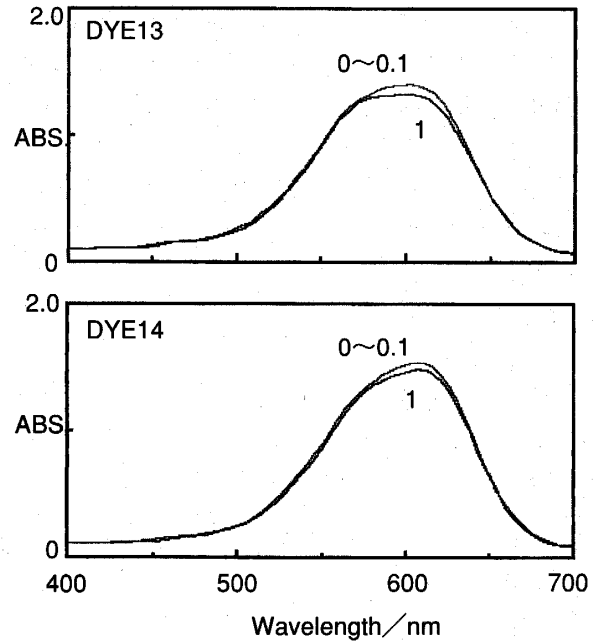
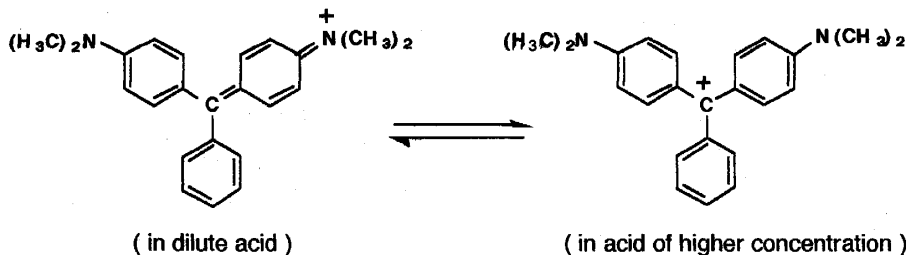


Fig. 8. Absorption spectra of TAZ dyes (0.025 mmol/l) in aqueous solution at various concentrations (mol/l) of hydrochloric acid.

3. 4 強酸基含有量の異なる繊維の色相変化

前報において強酸基を 0.040mol/kg fiber 含有する試料繊維 PAN-r について、異常な色相を呈した PAN-rH の反射率スペクトルに対応した吸収スペクトルを示す染料水溶液の塩酸濃度は 0.01~0.1mol/l であった。強酸基量を容積換算(比重 1.17 として)濃度に表すと約 0.034mol/l に相当し、この強酸基量は上述の吸収スペクトルにおける塩酸 0.01~0.1mol/l の濃度範囲に入る。このような反射率スペクトルと吸収スペクトルとの対比から繊維固相内においても強酸基から供給されるプロトンはおおよそ量論的に付加していることが示唆される。ここでは PAN-r と同じ紡糸方法で調製された 0.026mol/kg fiber の強酸基を含有する試料繊維 PAN-r(26) を使用して、繊維固相媒体中の強酸基



の酸濃度を変化させた場合の反射率スペクトルの変化の定量性について調べた。所定濃度の DYE5 で染色された PAN-rNa と同 PAN-rH および同 PAN-r(26)H の反射率スペクトルを Fig. 9 に示した。

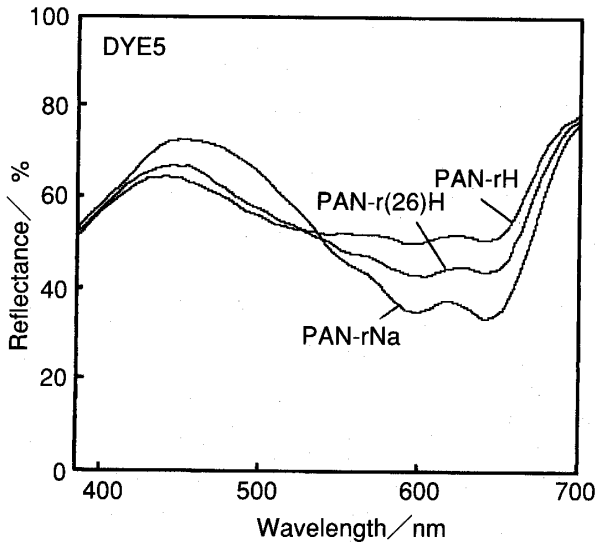


Fig. 9. Reflectance spectra of PAN-rH and PAN-rNa dyed with DYE5 of 1.0 mg/g fiber.

これらの反射率スペクトルでは 570~620nm の吸収帯の谷の深さは PAN-rNa と PAN-rH との間に大きな差異があり、PAN-rH の谷は浅い。PAN-rNa と PAN-r(26)Na との間にほとんど差異はなく、また PAN-r(26)H の谷の深さは PAN-rNa と PAN-rH との中間に位置する。反射率スペクトルに表れる染色繊維の色濃度を定量的に評価する方法¹⁰⁾と

して以下の Kubelka-Munk 式があるが、次式によって同一染料濃度で染色した場合にこのように繊維間で差異がでる色濃度の定量化を行った。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad R: \text{特定波長 (DYE11 では 640nm) での反射率}$$

色濃度の変化量は染料を変色させた繊維固相媒体の強酸基(プロトン)量に見合うと考えられるので、PAN-rNa から PAN-r(26)H, PAN-rH への変化量 $\Delta K/S$ 値を求めた。すなわち、それぞれ $\Delta K/S$ (PAN-r(26)H - PAN-rNa) 値, $\Delta K/S$ (PAN-rH - PAN-rNa) 値は 0.24, 0.37 で、その比 $\Delta K/S$ (PAN-rH - PAN-rNa) / $\Delta K/S$ (PAN-r(26)H - PAN-rNa) を算定すると 1.5 であり、試料繊維 PAN-r(26) および PAN-r の含有する強酸基量の比 1.5 に一致した。同様にして前報の DYE6 について 540nm での反射率から算定した $\Delta K/S$ (PAN-rH - PAN-rNa) / $\Delta K/S$ (PAN-r(26)H - PAN-rNa) 値も 1.5 であった。このことから上述したように染色繊維中において強酸基から供給されるプロトンがほぼ量論的に付加して染料を変色させることが裏付けられた。

3.5 カチオン染料のスペクトル変化の比較

カチオン染料の代表種について染色 PAN-rNa と同 PAN-rH との間の反射率スペクトルの差違およびその染料塩酸水溶液の吸収スペクトルの変化を既報^{1, 2)}の染料とあわせて Table 3 に示す。

染色 PAN-rH における異常発色現象を表す反射

Table 3. Characteristics in reflectance spectra of the dyed PAN-rH and PAN-rNa with various types of cationic dyes.

Type of dyes	Sample No.	Reflectance spectra		Spectral changes in PAN-rH	
		λ_{\max} (rH)	λ_{\max} (rNa)	shift in λ_{\max}	R% in λ_{\max}
AAZ	DYE1 ¹⁾	470	550	Bathochromic	rmk. decrease
AAQ	DYE5	640, 590	640, 590, 500	Hypsochromic	increase
PMT	DYE6 ²⁾	510	510		rmk. increase
TPM	DYE11	625	625		increase
TAZ	DYE13	580~630	580~630	No changes	No changes
		Absorbance spectra		Spectral changes in acidic soln.	
		λ_{\max} (neutral)	λ_{\max} (acidic)	shift in λ_{\max}	abs. in λ_{\max}
AAZ	DYE1 ¹⁾	480	540, 520	Bathochromic	rmk. increase
AAQ	DYE5	640, 590	500	Hypsochromic	decrease
PMT	DYE6 ²⁾	540	(370)	Hypsochromic	rmk. decrease
TPM	DYE11	620	425	Hypsochromic	decrease
TAZ	DYE13	600	600	No changes	No changes

Note; rmk. = remarkably. Spectral changes in acidic soln; in 1 mol/l conc. of hydrochloric acid.

率スペクトルとその染料の塩酸水溶液の吸収スペクトルとはよく対応する。また塩酸濃度変化にともなう染料水溶液の吸収スペクトルはAAZ系染料では長波長シフト(Bathochromic shift)であり, AAQ系染料では明らかな短波長シフト(Hypsochromic shift)であり, PMT系染料, TPM系染料もまた430nm以下の短波長域に弱い吸収が表れる短波長シフトであった。すなわち, 染色PAN-rHでは絶縁型および共役型を問わず, 染料の色素分子へのプロトン付加平衡によって表れるハロクロミズムに相当する色相変化が現れている。

4. 要 約

本研究では, 既報に続いて代表的なカチオン染料³⁾として絶縁型のAAQ系染料および共役型のTPM系染料とTAZ系染料をとり挙げ, PAN-rNaに対するPAN-rHの染色物のハロクロミズム現象について調べた。

加速染法により同量の染料カチオンを吸着させた染色PAN-rHと同PAN-rNaとの間にAAQ系染料およびTPM系染料では顕著な色相差がみられた。染色PAN-rNaではその染料本来の色相であるのに対して同PAN-rHでは異常な色相を呈し, その色差値はCIELAB表色系での ΔE によると8~17unitと大きかった。一方, TAZ系染料では両染色繊維間で色相差は観察されず, 色差値 ΔE も1unit以下であった。

染色PAN-rHにおける異常発色現象を表す反射率スペクトルと塩酸濃度0.01~0.1mol/lの染料溶液の吸収スペクトルとはよく対応した。染色PAN-rHでは絶縁型および共役型を問わず, 染料の色素分子へのプロトン付加平衡によって表れるハロクロミズムに相当する色相変化が現れている。

染料カチオンとしてPAN-rHに吸着した染料は, その色素分子部分が繊維中において強酸基上のプロトンとの相互作用を受けて色相変化する。この色相変化は導入された置換基の色素分子部分へのプロトン付加能による影響を受け, 同時に反射率スペクトルにも影響を与えた。

染料の吸収スペクトルに変化のみられた塩酸濃度(0.01~0.1mol/l)は繊維中の強酸基量(0.040mol/kg fiber)に相当した。また染色PAN-r(26)Hの反射率スペクトルは同PAN-rHと同PAN-rNaとの中間にあり, 色濃度差 $\Delta K/S$ からプロトン付加による色濃度の変化率を換算したところ, 両繊維の強酸基量

の比と合致して, 強酸基上のプロトンはほとんど量論的に染料と相互作用に関与していることが裏付けられた。

文 献

- 1) Hoten M., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **112**, 123-126(1996)
- 2) 澤 裕子, 大林友香, 甫天正靖, 武庫川女子大学紀要 投稿中。
- 3) 住谷光圀, 工業用色素の技術と市場, シーエムシー, 東京, pp.47-63(1983)
- 4) Griffiths J., *Colour and constitution of organic molecules*, Academic Press, New York, pp.177-192(1976)
- 5) Zollinger H., *Color Chemistry*, VCH, Weinheim/New York, pp.167-169(1987)
- 6) 時田澄男, 松岡賢, 古後義也, 木原寛, 機能性色素の分子設計—PPP分子軌道法とその活用, 丸善, 東京, pp.102-108(1989)
- 7) Kogo Y., Kiuchi H., Matsuoka M. and Kitao T., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **96**, 475-480(1980)
- 8) Hoten M., Kojima Y. and Ito T., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **108**, 21-28(1992)
- 9) Ayyanger N.R., and Tilak B.D., *The Chemistry of Synthetic dyes*, Academic Press, New York/London, Vol. IV, pp.148-153(1971)
- 10) McDonald R., *Colour physics for industry*, SDC, Bradford, pp.116-122(1987)