

氏 名	しも　で　みつ　お 下　出　満　夫
学位(専攻分野)	博　士　(工　学)
学　位　記　番　号	博　甲　第　167　号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研　究　科・専　攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学　位　論　文　題　目	Study of the Aggregation of Dyestuffs in Aqueous Solutions by Small-Angle X-ray Scattering
審　査　委　員	(主査) 教　授　梶　原　莞　爾 教　授　奥　　　　彬　　教　授　福　西　興　至

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は染料分子の会合状態を分子レベルで明らかにすることを目的としている。申請者は本論文において、布帛の染色性と密接に関連があるにも拘わらず、これまで実験的に適当な方法がなかったために殆ど定量的な研究が為されていない実用染料濃度に於ける染料分子の会合状態を、小角 X 線散乱法を用いて定量的に解析した。一般に染色は水を媒介として行われる。染浴中の染料分子の会合状態が染色物の仕上がり（例えば、染色斑、染色再現性、染色鮮度、汗日光堅牢度、等）と関連があることは経験的に分かっている。しかし染浴（染料水溶液）中の染料分子の状態を定量的に解析した例は少なく、まして繊維上に染着された染料分子の状態の研究については殆ど手が着いていない。小角 X 線散乱法はこのいずれの問題にも有効な手法であると思われるが、本論文では水溶液中における染料分子の会合状態を明らかにする目的で遂行されている。

本論文は General Introduction とそれに続く 3 章で構成されている。General Introduction では「染色」の社会的背景をまとめ、染色工学が直面している問題点を整理している。

第 1 章においては、水溶性染料であるスルホン化銅フタロシアニン及び反応染料ブルー 19 の水溶液中における分子会合挙動を、小角 X 線散乱の結果と分子モデルから計算した散乱因子とを比較することにより解析した。塩無添加系ではいずれの染料も濃度に依存せずほぼ一定の会合度を持つ会合体を形成する。塩を添加すると、スルホン酸基間の静電反発が遮蔽されるため染料分子の会合が更に進むが、その会合の様式はそれぞれの染料分子の形状に依存し特徴的であることを明らかにした。

第 2 章においては、染料会合体間の相互作用を定量的に評価する。染料は第 1 章で用いた 2 種の染料会合体が水溶液中で静電反発相互作用を及ぼす距離を、小角 X 線散乱プロフィールに現れる干渉ピークをモデル解析することによって評価した。相互作用ポテンシャルはガウス型で近似し、塩添加により吸引相互作用が現れる効果は拡張指数関数を用いることで、無塩系、添加塩系の染料会合体間相互作用を定量的に評価した。

第 3 章においては、上記で開発した方法を 4 種の類似構造を持つ酸性染料応用し、それぞれの染料の水溶液剤における会合度、サイズを評価した。塩添加によりいずれの染料も会合度が増加する。ある一定の塩濃度では、酸性染料の会合度は染料の I/O 値（無機有機指数）のべき乗に比例することを見出した。また会合度が比較的小さい染料（アゾルビン）については、分子モデルから直接計算して得られるサイズと小角 X 線散乱実験より評価したサイズを比較することにより、会合の様式を分子レベルで考察した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、小角 X 線散乱法による直接観察と、相互作用ポテンシャルを考慮した分子モデルから計算した散乱プロフィールを比較することにより、染料分子の会合状態とその会合体間の相互作用を定量的に評価する方法を提唱している。この方法は、これまでの分光学的な手法では不可能であった実用染料濃度における染料分子の状態評価を可能にし、染料分子の物理化学的な状態と実際の染色結果とを定量的に関連付ける基本的な方法として高く評価できる。同方法は繊維に染着した染料会合体の構造解析に応用することも可能で、今後染料がどのような状態で繊維に付いているかを定量的に評価する唯一の手法として、今後の展開が期待できる。また本論文の一部は、次に示すようにレフリー制度のある学術誌に公表されており、その成果は国内外で高く評価されている。

- Evaluation of Size and Shape of Copper Phthalocyanine Tetra Sulfonic Acid Tetra Sodium Salt and C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution; M. Shimode, H. Urakawa, S. Yamanaka, H. Hoshino, N. Harada, K. Kajiwara, *Sen'i Gakkaishi*, 52, 293 (1996)
- Interaction Between the Dyestuff Aggregates in Aqueous Solution; M. Shimode, M. Mimura, H. Urakawa, S. Yamanaka, K. Kajiwara, *Sen'i Gakkaishi*, 52, 301 (1996)
- Degree of Dyestuff aggregation in Aqueous Solutions of Practical Dyeing Concentration; H. Urakawa, M. Oike, M. Shimode, M. Mimura, K. Kajiwara, *Sen'i Gakkaishi*, 52, 612 (1996)