

染料溶液の特性と染料の吸着に関する研究

1994年3月

山口 雄三

①

染料溶液の特性と染料の吸着  
に関する研究

1994年3月

山口 雄三

# 目 次

第1章 緒 言	2
参考文献	5
第2章 メチルオレンジおよびその同族体の水溶液中における分散状態	9
2.1 緒言	9
2.2 蒸気圧浸透法におけるデータの解析	9
2.3 実験試料および方法	14
2.3.1 試料	14
2.3.2 蒸気圧浸透法による測定	14
2.4 実験結果および考察	14
2.4.1 測定抵抗値差	14
2.4.2 浸透係数	20
2.4.3 平均活量係数	20
2.4.4 平均活量と会合数の関係	24
2.5 総括	31
参考文献	32
第3章 ジアルキルアミノフェニルアゾナフタレン系染料の水溶液中に おける分散状態	34
3.1 緒言	34
3.2 実験試料および方法	34
3.2.1 試料	34
3.2.2 蒸気圧浸透法による測定	36
3.2.3 可視吸収スペクトル測定	36
3.3 実験結果および考察	37
3.3.1 測定抵抗値差	37
3.3.2 浸透係数	37
3.3.3 平均活量係数	42

3. 3. 4	MN系染料の可視吸収スペクトル測定	46
3. 3. 5	MN系染料水溶液中におけるMBの可視吸収スペクトル測定	53
3. 4	総括	58
	参考文献	59
第4章	1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムの水溶液中における分散状態	61
4. 1	緒言	61
4. 2	実験試料および方法	61
4. 2. 1	試料	61
4. 2. 2	蒸気圧浸透法による測定	63
4. 3	実験結果および考察	63
4. 3. 1	測定抵抗値差	63
4. 3. 2	浸透係数	67
4. 3. 3	平均活量係数	67
4. 3. 4	平均活量と会合数の関係	72
4. 4	総括	75
	参考文献	76
第5章	メチルオレンジおよびその同族体のセロハンへの吸着	78
5. 1	緒言	78
5. 2	実験試料および方法	78
5. 2. 1	試料	78
5. 2. 2	平衡吸着量の測定	79
5. 2. 2. 1	NaCl無添加の場合	79
5. 2. 2. 2	NaCl添加の場合	80
5. 3	実験結果および考察	80
5. 3. 1	NaCl無添加の平衡吸着量	80
5. 3. 2	溶液相における染料の化学ポテンシャル変化量	85

5. 3. 3 繊維中における染料の平均活量係数の評価方法に関する 一考察	86
5. 3. 4 NaCl添加の平衡吸着量	89
5. 4 総括	92
参考文献	94
第6章 総括	96
謝辞	98

# 第 1 章

## 緒 言

## 第1章 緒 言

多くの染料分子は界面活性剤分子と同様に、無極性部分と極性部分とからなる平板状の分子である。このような染料分子特有の構造的な特徴から溶液中においては会合などの特異な挙動を示すことが知られている。[1-3]

このような染料溶液の特性について、物理化学的な手法を用いて最初に研究したのはKraftであった[4]。1988年に彼は沸点上昇法によって、種々の塩基性染料の分子量を求め、それらの染料が会合状態で分散していることを明らかにした。

つづいて、1911年、DonnanとHarris[5]はCongo Red溶液の伝導率測定から染料は完全解離に近い状態で分散していることを認めた。しかし、浸透圧の測定結果から、染料は分子状に分散しているのではなく、これらの分子がいくつか集合しているものと推定した。

1913年にはMcBain[6]が、石鹼類の水溶液についても染料溶液の場合と同様な現象がみられること、石鹼分子は一定濃度以上において集合体を形成することを見だし、これをイオンミセルと呼んだ。

1930年代には、Robinsonら[7,8]、Valkó[9]、その他が、伝導率および拡散法によって、多くの染料は水中で会合していることを明らかにした。

これまで染料溶液の特性を明らかにするために、氷点降下[10]、浸透圧法[11]、伝導率法[6-8,11]、拡散法[9,12,13]、光散乱法[14,15]、分光学的方法[16-20]、ポーラログラフ法[21,22]、小角x線散乱法[23,24]、および核磁気共鳴法[25-27]などによって数多くの研究がなされており、現在もなお染料溶液の特性についての研究だけでなく、高分子物質、界面活性剤などとの相互作用についての研究も行われている。

このような中で、DerbyshireとPeters[28]は、染料の繊維などに対する親和力は、第一次的には無極性基によるファンデルワールス力に依存し、その他の結合力（水素結合、イオン結合、双極子相互作用など）は二次的意味をもつにすぎないことを述べた。

また、Zollinger[29]は、染色過程において疎水基が重要な役割を果たしていることを強調した。このような点に関しても多くの研究がなされ、たとえば、

Mukerjee[30]およびSivaraya Iyer[31,32]らは染料イオンの会合には、いわゆる疎水的相互作用が関与していることを見いだしている。また、Zollinger [33], Takagishi[34], および三石[35]らは、染料イオンと繊維あるいは高分子との間において疎水基が重要な役割を演じていることを報告している。

一方、染色系を熱力学的に取り扱う場合、染料の繊維に対する親和力は、染料溶液相および繊維相における染料の標準化学ポテンシャル、および両相における染料の活量を知ることがまず最も重要であろう。それによつてはじめて多くの染色現象が十分に解明されることになる[36]。しかし、現状においてはそれらに関する情報は極めて少なく、たとえば多くの場合は活量係数を1として活量を濃度によつて代えるという不満足な表現にとどまっている。実際、溶液相においてすら数種の染料の活量について明らかにされているのみである[37]。

溶液中における染料イオンの挙動は、その特性を如実に示す平均活量係数に反映するはずである。中でも活量係数に対する染料構造の効果に関して検討した報告は全く見られず、この点について会合挙動との関係から検討することは重要であると考えられる。

一般に溶液中の溶質の活量は、Gibbs-Duhemの関係を用いて溶媒の活量から求められる[38]。溶媒の活量は、溶媒の蒸気圧降下、浸透圧、および氷点降下などによつて求められる[39]。本論文では蒸気圧浸透法(VPO法: Vapor Pressure Osmometry)によつて、一連のアルキル基を有する染料の活量係数を求め、それから得られる情報に基づいて、染料分子中の疎水基に着目しながら、溶液中における染料の分散状態などを検討したことについて報告する。

また、これまで高分子と染料の相互作用において、染料会合体などが与える影響についての報告は数多くある。しかし、平均活量がすでに明かである染料と高分子との相互作用について検討した報告はほとんどない。

そこで本論文では、VPO法によつて平均活量係数が明かとなった染料を用いて平衡吸着実験を行い、平均活量係数と吸着の関係についての検討も行う。

本論文の第2章では、メチルオレンジおよびその同族体(MO系染料)の水溶液中における平均活量係数をVPO法によつて求めるとともに、溶液中における分散状態について述べる。

第3章および第4章においては、VPO法あるいは分光光度法により一連のアルキ



ル基を有するジアルキルアミノフェニルアゾナフタレン染料および1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムの分散状態について考察する。

第5章では先に平均活量係数を求め、会合に関する知見の得られたM0系染料のセロハンフィルムへの平衡吸着実験を行い、染料の平均活量係数および会合数などと吸着量の関係について検討したことについて述べる。また、先に三石およびDatynerが、Stokes型拡散セルを用いて $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl中のM0同族体の拡散実験を行い、拡散係数から染料粒子径などについて検討した[40]。このことをもとに、中性塩添加の場合の分散状態と吸着との関係についても述べる。

参考文献

1. R. H. Peters, "Textile Chemistry III", Elsevier Scientific Pub. Co. Oxford, p. 851 (1975).
2. I. D. Ratte, M. M. Breuer, "The Physical Chemistry of Dye Adsorption", Academic Press, London, p. 117 (1974).
3. 日本学術振興会染色加工第120委員会編集, 「新染色加工講座 3」, 共立出版, P. 172 (1972).
4. F. Kraft, Ber. dtsh chem. Ges., 32, 1958 (1899).
5. F. G. Donnan, A. B. Harris, J. Chem. Soc. Lond., 99, 1554 (1911).
6. J. W. McBain, Kolloid - Z., 12, 256 (1913).
7. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 31, 250 (1935).
8. C. Robinson, H. E. Garrett, Trans. Faraday Soc., 35, 771 (1939).
9. E. Valkó, Trans. Faraday Soc., 31, 230 (1935).
10. G. S. Hartley, C. Robinson, Proc. Roy. Soc. Lond., A134, 120 (1931).
11. G. Schmidt, Z. Elektrochem., 39, 384, 453 (1933).
12. A. Datyner, M. J. Delaney, H. Hollinger, Aust. J. Chem., 24, 1845 (1971).
13. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", 2nd Ed., Oliver and Boyd, London, p60 (1954).
14. P. Alexander, K. A. Stacey, Proc. Roy. Soc., Lond., A212, 274 (1952).
15. A. Datyner, A. G. Flowers, M. T. Paithorpe, J. Colloid Interface Sci., 74, 71 (1980).
16. E. Rabinowitch, L. F. Epstein, J. Am. Chem. Soc., 63, 69 (1941).
17. S. E. Sheppard, A. L. Geddes, J. Am. Chem. Soc., 61, 1995, 2003 (1944).
18. C. H. Giles, S. M. K. Rehman, D. J. Smith, J. Chem. Soc., 1209 (1961).
19. M. Hida, A. Yabe, H. Murayama, M. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 1776 (1968).
20. N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jpn., 30, 375 (1957).

21. S. R. Sivaraya Iyer, G. S. Singh, J. Soc. Dyers Colour., 89, 128 (1973).
22. P. J. Hillson, R. B. McKay, Trans. Faraday Soc., 61, 374 (1965).
23. O. Kratky, H. Ledwinka, I. Pilz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70, 904 (1966).
24. 原田尚樹, 谷村博之, 浦川宏, 梶原莞爾, 伊藤泰輔, 橋爪修平, 今田邦彦, 織学誌, 47, 528 (1991).
25. D. J. Bleas, S. S. Danyluk, J. Am. Chem. Soc., 88, 1084 (1966).
26. K. Hamada, H. Kubota, A. Ichimura, T. Iijima, S. Amiya, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 859 (1985).
27. K. Hamada, K. Take, T. Iijima, S. Amiya, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 82, 3141 (1986).
28. A. N. Derbyshire, R. H. Peters, J. Soc. Dyers Colour., 71, 530 (1955).
29. H. Zollinger, J. Soc. Dyers Colour., 81, 345 (1965).
30. P. Mukerjee, A. K. Ghosh, J. Phys. Chem. 67, 193 (1963).
31. S. R. Sivaraya Iyer, G. S. Singh, J. Soc. Dyers Colour., 89, 128 (1973).
32. S. R. Sivaraya Iyer, G. S. Singh, Proceeding of a Symposium of Physical Chemical Aspects of Interaction of Dyes in Solution and in Fiber Systems, p. 32 (1969).
33. H. Zollinger, J. Soc. Dyers Colour., 81, 345 (1965).
34. Takagishi, T., Nakata, Y., Kuroki, N., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 807 (1974).
35. 三石賢, 古川学, 山口雄三, 石井直子, 日化, 1977, (6), 743.
36. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", 2nd Ed., Oliver and Boyd, London, p. 100 (1954).
37. H. H. Sumner, "The Theory of Coloration of Textiles", (A. Johnson, Ed.), Society of Dyers and Colourists, Bradford, p. 267 (1989).
38. 藤代亮一, 和田悟朗, 玉虫怜太, 「溶液の性質II」, 東京化学同人,

- p. 189 (1966).
39. I. D. Ratte, M. M. Breuer, "The Physical Chemistry of Dye Adsorption", Academic Press, London, p. 118 (1974).
40. 三石賢, A. Datyner, 織学誌, 36, T-175 (1980).

## 第 2 章

メチルオレンジおよびその同族体の  
水溶液中における分散状態

## 第2章 メチルオレンジおよびその同族体の水溶液中における分散状態

### 2.1 緒言

染色化学において、染料が溶液相から繊維相へ移行する傾向の尺度である親和力を求めることは非常に重要である。厳密な意味での親和力は、繊維相および溶液相における染料の標準化学ポテンシャルの差によって示される。しかし、実際の染色系における標準化学ポテンシャルの差を決定するためには、各相における染料の活量を知らなければならず、この点が肝心である[1]。

実際にはそれらに関する情報は極めて乏しく、溶液相における染料の活量においてさえ、クロラゾールスカイブルーFF、オレンジII、およびオレンジ8など少数の染料について明らかにされているのみである[2-5]。

陰イオン染料の多くは芳香族スルホン酸ナトリウムである。これらの染料は水溶液中においてほぼ完全に解離しており、染料イオンの疎水性部分によって会合しているものと考えられている[6,7]。したがって、そのような染料の活量係数は染料の電解質としての特性と、水と染料イオン間の相互作用に支配されると考えられる[8]。

しかし、このような観点から水溶液中における染料の活量係数を取り扱った報告は極めて少ない[2,3,9,10]。

したがって、分子中に種々の大きさの疎水基を有する一連の染料の活量係数を検討することは溶液中の染料の分散状態を明らかにするためにも、また染料と繊維との相互作用について検討するためにも価値があると考えられる。

本章においては、メチルオレンジおよびその同族体の水溶液中における平均活量係数を蒸気圧浸透法（VPO法：Vapor Pressure Osmometry）によって求め、染料溶液の分散状態について検討する。

### 2.2 蒸気圧浸透法におけるデータの解析

本研究において、測定値から溶液中の染料イオンの平均活量係数を次のように求めた。

溶媒の化学ポテンシャル $\mu_1$ と溶質の化学ポテンシャル $\mu_2$ の間にはGibbs-Duhemの関係が成り立つ[11]。すなわち

$$n_1 d \mu_1 + n_2 d \mu_2 = 0 \quad (2-1)$$

ここで $n_1$ および $n_2$ はそれぞれ溶媒および溶質のモル数である。

本研究の場合、電解質溶液を対象としているので非対称基準系を用いる。したがって次式が成立する。

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 \quad (2-2)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_2 \quad (2-3)$$

$\mu_2^*$ は、溶質の基準として用いた溶媒中に希薄に溶解した溶質の化学ポテンシャルである。また、 $a_1$ は溶媒の活量、 $a_2$ は溶質の活量である。

式2-2および式2-3の関係を用いれば、式2-1は式2-4のように表される。

$$n_1 d a_1 + n_2 d a_2 = 0 \quad (2-4)$$

溶媒の活量 $a_1$ は、溶媒の蒸気圧の実験から式2-5によって求められる。

$$P/P_0 = a_1 \quad (2-5)$$

ここで、 $P$ および $P_0$ は溶液および純溶媒上における溶媒の分圧である。

溶媒の活量は式2-6によって示される。

$$a_1 = f_1 x_1 \quad (2-6)$$

ここで $x_1$ は溶媒のモル分率、 $f_1$ は活量係数である。また、 $\lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 \rightarrow 1$ であるから

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln a_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 x_1 = \ln x_1 = \ln (1-x_2) = -x_2 \quad (2-7)$$

である。ただし、

$$\begin{aligned}
 x_2 &= n_2/(n_1+n_2) = n_2/n_1 = \nu m_2/(1000/M_1) \\
 &= \nu m_2/m_1
 \end{aligned}
 \tag{2-8}$$

ここで $m_1$ および $m_2$ はそれぞれ溶媒および溶質の重量モル濃度である。 $M_1$ は溶媒の分子量である。

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln a_1 = -\lim_{x_1 \rightarrow 1} \nu m_2/m_1
 \tag{2-9}$$

ここで $\nu$ は $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 、すなわち溶質が解離して生じる陽イオンの数( $\nu_+$ )と陰イオンの数( $\nu_-$ )の和であるから、 $\nu m_2$ はイオンの全モル数である。

溶質の有限濃度で溶液の理想性からのずれを表す係数、すなわち浸透係数 $\phi$ を導入すると式2-9は式2-10になる。

$$-\ln(P/P_0) = -\ln a_1 = \nu m_2 \phi / m_1
 \tag{2-10}$$

ここで、 $m_2 \rightarrow 0$ であれば $\phi = 1$ に近づく。また、 $\phi$ の値は溶媒の活量 $a_1$ から求められる。

本研究において用いた装置は、日立分子量測定装置115形である。

図2-1にはその検知部の構造を示す。一定温度の溶媒の飽和蒸気中に特性のあった一对のサーミスタを置き、一方には溶媒、他方には溶液を滴下すると、溶媒が溶液側に凝縮する。この凝縮による溶液の温度上昇を、サーミスタによって検知し、その温度差をサーミスタの抵抗値の変化分( $\Delta R$ )として読み取る。

電解質の $\Delta R$ と溶液組成との間には、次式の関係が成立する[12]。

$$\Delta R k = -\ln (P/P_0) = -\ln a_1 = \nu m_2 \phi / m_1
 \tag{2-11}$$

ここで $k$ は温度と装置特性に依存する定数である。 $k$ の値は溶質として理想溶液を与えるような基準物質を用いることによって求めることができる。

式2-4に式2-8の $n_2/n_1$ の関係を代入すれば



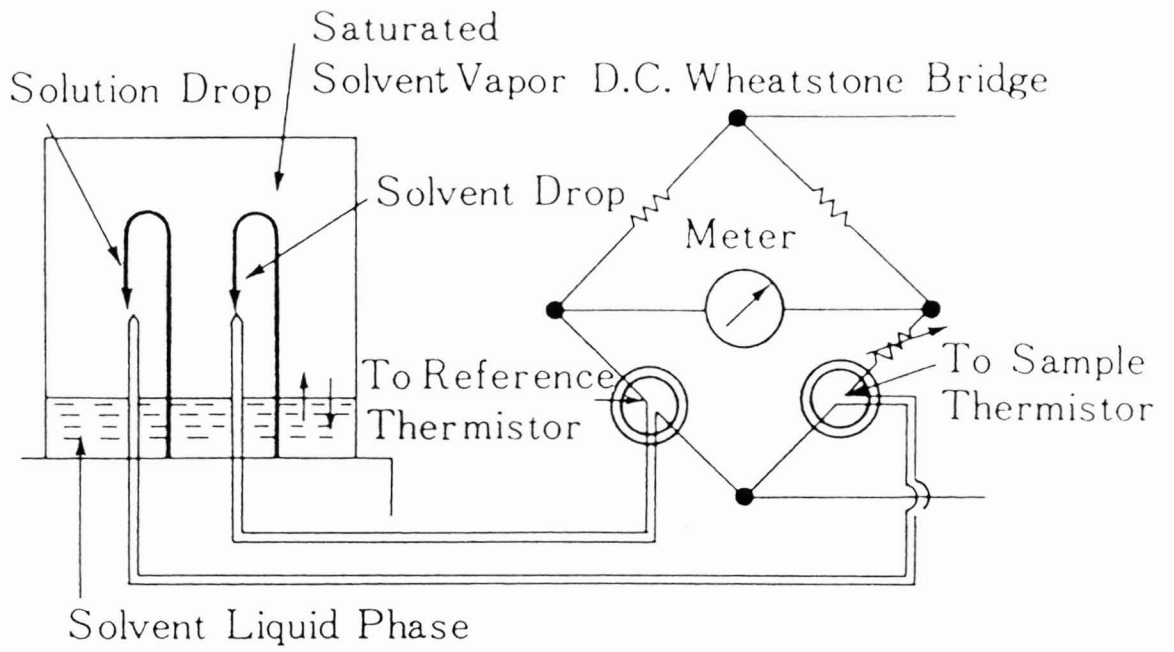


Fig. 2-1 Hitachi molecular-weight apparatus, Model 115.

$$\begin{aligned}
(1/m_1) d \ln a_1 &= - m_2 \ln a_2 \\
&= - \nu m_2 d \ln a_{\pm} \\
&= - \nu m_2 d \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}) \qquad (2-12)
\end{aligned}$$

ここで $a_2$ は溶質の活量， $a_{\pm}$ は溶質の平均活量である。また， $\gamma_{\pm}$ および $m_{\pm}$ は溶液中のイオンの平均活量係数および平均重量モル濃度を示す。さらに

$$a_{\pm} = a_2^{(1/\nu)} \qquad (2-13)$$

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}/m_{\pm} \qquad (2-14)$$

である。この左辺の $\ln a_1$ に式1-10および1-12を代入すれば

$$\begin{aligned}
(1/m_1) \ln a_1 &= - \nu m_2 d \ln(\gamma_{\pm} m_2) \\
&= - \nu m_2 d \ln(m_2 \phi) \qquad (2-15)
\end{aligned}$$

ここで

$$d \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}) = d \ln(\gamma_{\pm} m_2) \qquad (2-16)$$

である。式2-16を書き直して積分すれば，

$$\begin{aligned}
d \ln \gamma_{\pm} + d \ln m_2 &= (1/m_2) \phi d m_2 + d \phi \\
d \ln \gamma_{\pm} &= d \phi + (\phi - 1) d \ln m_2 \\
\ln \gamma_{\pm} &= (\phi - 1) + \int_0^m (\phi - 1) d \ln m_2 \qquad (2-17)
\end{aligned}$$

溶媒の活量 $a_1$ から溶質の平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を求めるには，それぞれの測定から求められた $a_1$ を式2-10と等しいとおいて $\phi$ を求め，式2-17にしたがって求める。しかし，実際には図上積分を行う。すなわち，種々の $m_2$ の試料溶液の実測値 $\Delta R$ から式2-10によって $\phi$ を算出する。つづいて $(\phi - 1)/m_2$ を $m_2$ に対してプロットし， $m_2=0$ まで外挿し，曲線の下面積を算出して $\gamma_{\pm}$ 値を決定する。

## 2.3 実験試料および方法

### 2.3.1 試料

本実験においては、図2-2に示すように、メチル基からn-ブチル基までの一連のアルキル基を有する4'-ジアルキルアミノアゾベンゼン-4-スルホン酸ナトリウム4種 [MO系染料：メチルオレンジ(MO)，エチルオレンジ(EO)，プロピルオレンジ(PO)，およびブチルオレンジ(BO)] を次のように精製して用いた。

すなわちMOは市販特級品を水から3回再結晶することによって精製した[13]。

EOは、BDH社製試薬特級品を活性アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて不純物を分離し、エタノールから再結晶した後、元素分析で純度を確認したものをを用いた。

POは、弱酢酸性溶液中においてジアゾ化したスルファニル酸とN, N-ジプロピルアニリンをカップリングすることによって合成した[3]。これをさらにEOと同様にカラムクロマトグラフィーによって分離後、再結晶して精製した。

BOはPOと同様に、N, N-ジブチルアニリンから合成し、EOおよびPOと同様に精製して用いた。

なお、VPO法の基準物質である尿素は、常法によって精製して用いた[14]。

### 2.3.2 蒸気圧浸透法による測定

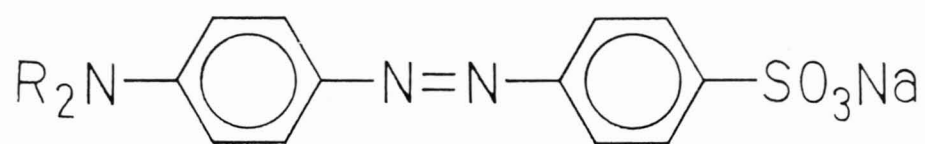
測定は日立分子量測定装置115形を用い、温度は $50 \pm 0.1$ および $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ において、染料濃度は $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ の範囲で行った。測定装置の検知部分についてはすでに図2-1に示した。

基準物質として用いた尿素の $\Delta R$ 値は表2-1のとおりである。また、表には尿素の $\Delta R$ 値を用いて式2-11から求めたkの値も示す。ただし、この場合、 $\nu=1$ ， $\phi=1$ である。

## 2.4 実験結果および考察

### 2.4.1 測定抵抗値差

50および60°CにおけるMO系染料の濃度 $m_2$ と測定抵抗値差 $\Delta R$ の関係を表2-2および図2-3，2-4に示す。図2-3および2-4には表2-1に示した尿素の値を破線で示してある。これらの図から次のことがわかる。



R = CH<sub>3</sub>      MO

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>      EO

n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>      PO

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>      BO

Fig. 2-2 Dyes used.

Table 2-1 Measured resistance differences,  $\Delta R$ , and constants,  $k$ ,  
of urea solution at 50 and 60°C

<u><math>10^3 m_2</math></u> mol kg <sup>-1</sup>	50°C		60°C	
	<u><math>\Delta R</math></u> $\Omega$	<u><math>10^6 k</math></u> $\Omega^{-1}$	<u><math>\Delta R</math></u> $\Omega$	<u><math>10^6 k</math></u> $\Omega^{-1}$
2.0	5.2	6.92	3.6	9.99
4.0	9.9	7.27	7.6	9.47
6.0	15.2	7.10	11.4	9.47
8.0	19.6	7.34	14.9	9.67
10.0	24.7	7.28	18.4	9.77
Mean	—	7.18	—	9.67

Table 2-2 Measured resistance differences for MO, EO, PO, and BO at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	MO		EO		PO		BO	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	4.6	3.7	4.6	3.7	4.4	3.7	4.3	3.4
2.0	8.9	7.0	8.6	6.9	8.2	6.9	7.7	5.8
3.0	12.9	10.4	12.3	10.1	11.9	10.0	10.8	8.3
4.0	17.0	13.6	16.0	12.9	15.4	12.8	13.9	10.5
5.0	21.4	16.9	19.6	15.9	19.0	15.8	17.2	12.9
6.0	25.1	20.1	23.2	18.8	22.5	18.7	20.2	15.3
7.0	29.1	23.3	26.7	21.5	26.2	21.3	23.3	17.5
8.0	33.0	26.6	30.3	24.3	29.5	24.1	26.3	19.8
9.0	37.0	29.6	33.8	27.0	32.9	26.7	29.4	22.0
10.0	41.2	32.8	37.4	29.7	36.5	29.5	32.5	24.4

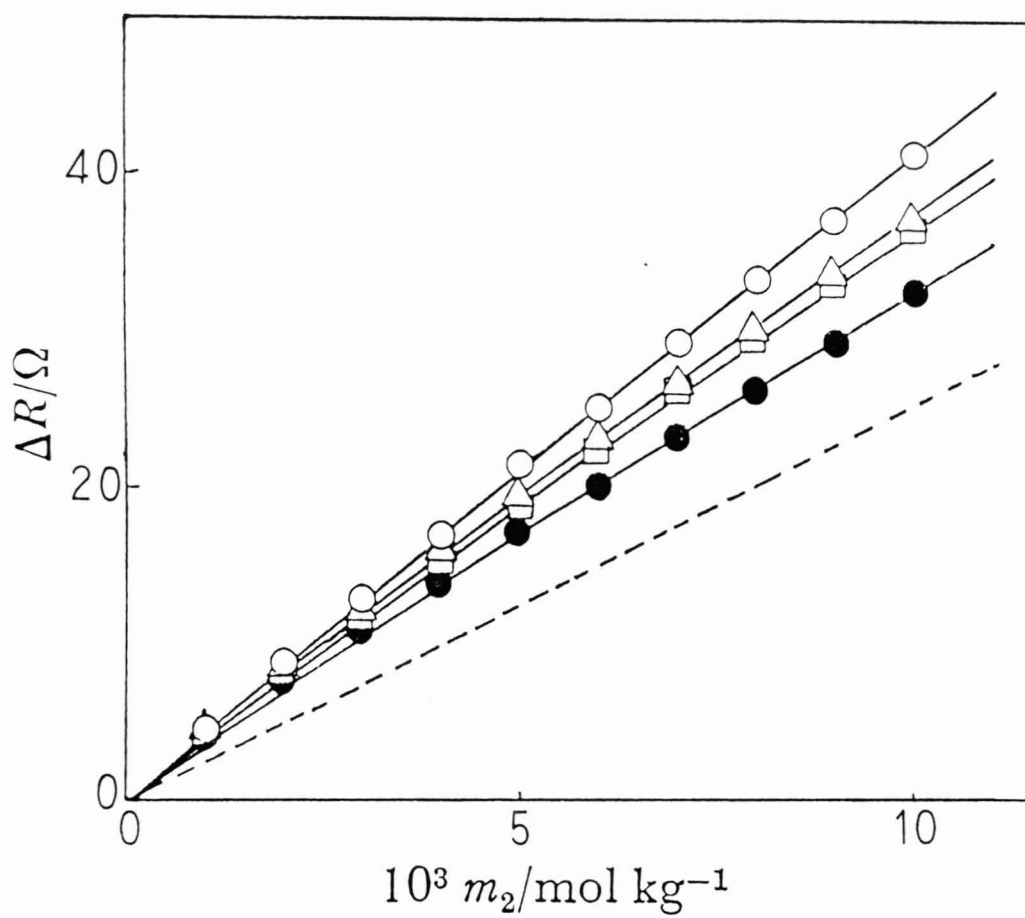


Fig. 2-3 Measured resistance differences of MO, EO, PO, and BO at 50°C.  
 MO( $\circ$ ), EO( $\Delta$ ), PO( $\square$ ), BO( $\bullet$ ), Urea( --- ).

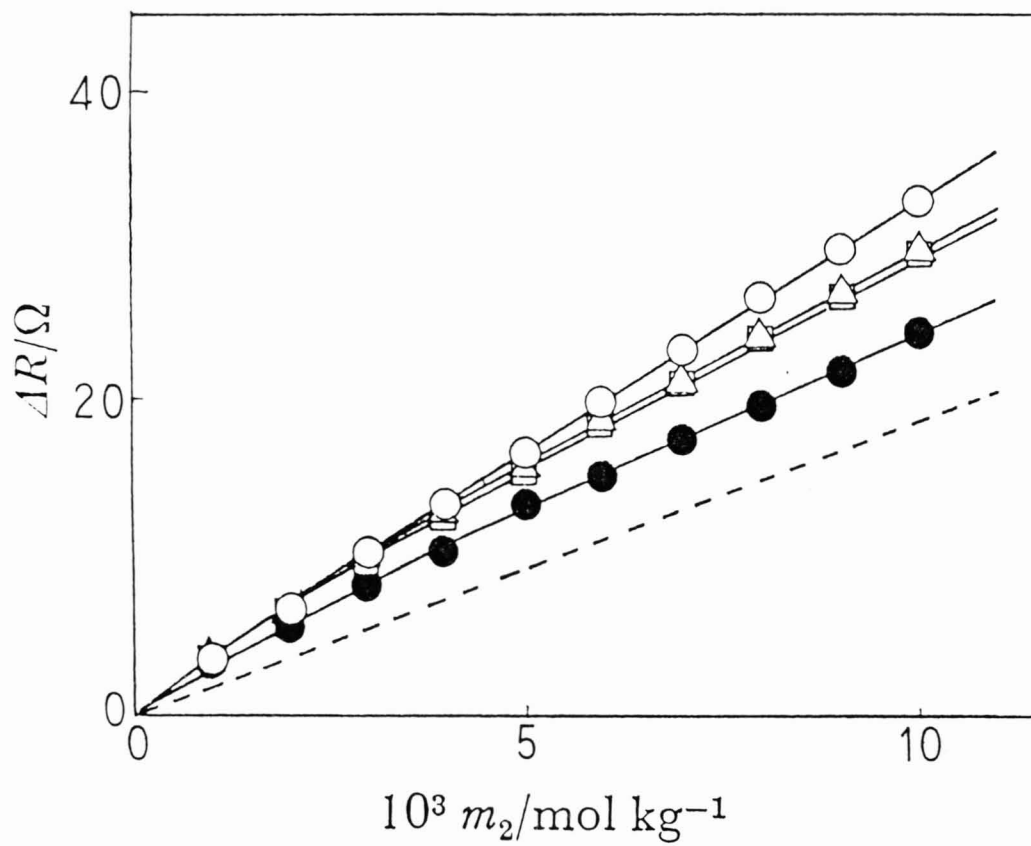


Fig. 2-4 Measured resistance differences of MO, EO, PO, and BO at 60°C.  
 MO( $\circ$ ), EO( $\triangle$ ), PO( $\square$ ), BO( $\bullet$ ), Urea( --- ) .



- (1) 尿素溶液の $\Delta R$ 値はほぼ直線であるが、染料溶液の $\Delta R$ はわずかに下向きの曲線を示している。
- (2) 染料溶液のすべての $\Delta R$ 値は尿素の値よりも大きく、その2倍よりも小さい。
- (3) 注目すべきことはM0の $\Delta R$ 値が最も大きく、B0の $\Delta R$ 値が最も小さい。すなわち、分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって、M0> E0> P0> B0の順に $\Delta R$ 値は小さくなっている。

#### 2. 4. 2 浸透係数

表2-3には、先に示したM0系染料の $\Delta R$ 値と表2-1に示した尿素の $k$ 値とから、式2-11によって浸透係数 $\phi$ を求めて示した。

表2-3において、各染料の $\phi$ 値は50および60°Cにおいて全て1よりも小さい。全体に50°Cの $\phi$ 値は60°Cのそれよりも小さく、温度が高いほど $\phi$ 値は大きくなる傾向を示した。同一染料であれば濃度が高くなるしたが $\phi$ 値は小さくなり、50°C、M0において濃度変化が $1 \times 10^{-3}$ から $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ になるにしたがって、 $\phi$ 値の変化は0.918から0.822まで小さくなった。B0についても同様の濃度変化では0.858から0.649まで小さくなった。これから明らかなように分子中のアルキル基が大きいほど濃度増加による $\phi$ 値の減少傾向は大きい。また、たとえば温度50°C、濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ において、M0、E0、P0、およびB0の $\phi$ 値はそれぞれ、0.854、0.782、0.758、および0.687であり、図2-3および図2-4の $\Delta R$ 値の結果からも明らかなように、同一濃度であればM0の $\phi$ 値が最も大きく、E0、P0、B0の順に、分子中のアルキル基が大きくなるにしたが $\phi$ 値は小さくなっている。

以上の結果はこれらの染料水溶液は溶液の理想性からのズレがかなり大きいことを示し、特に濃度が高いほど、また分子中のアルキルが大きいほど理想性からのズレが大きくなる傾向を示している。

#### 2. 4. 3 平均活量係数

平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ の決定は次のように行った。すなわち、まず式2-19にしたがって $(1-\phi)/m_2$ を $m_2$ に対してプロットした。50°Cおよび60°Cの場合を図2-5および2-6に示す。

Table 2-3 Osmotic coefficients of MO, EO, PO, and BO at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	MO		EO		PO		BO	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	0.918	0.994	0.918	0.994	0.878	0.994	0.858	0.914
2.0	0.888	0.941	0.858	0.927	0.818	0.927	0.768	0.779
3.0	0.858	0.932	0.818	0.925	0.792	0.896	0.719	0.744
4.0	0.848	0.914	0.798	0.868	0.768	0.856	0.694	0.705
5.0	0.854	0.908	0.782	0.855	0.758	0.849	0.687	0.693
6.0	0.853	0.900	0.772	0.842	0.748	0.838	0.672	0.685
7.0	0.830	0.895	0.761	0.825	0.747	0.818	0.664	0.672
8.0	0.823	0.894	0.756	0.816	0.736	0.810	0.656	0.665
9.0	0.821	0.884	0.750	0.806	0.730	0.797	0.652	0.657
10.0	0.822	0.881	0.747	0.798	0.729	0.793	0.649	0.656

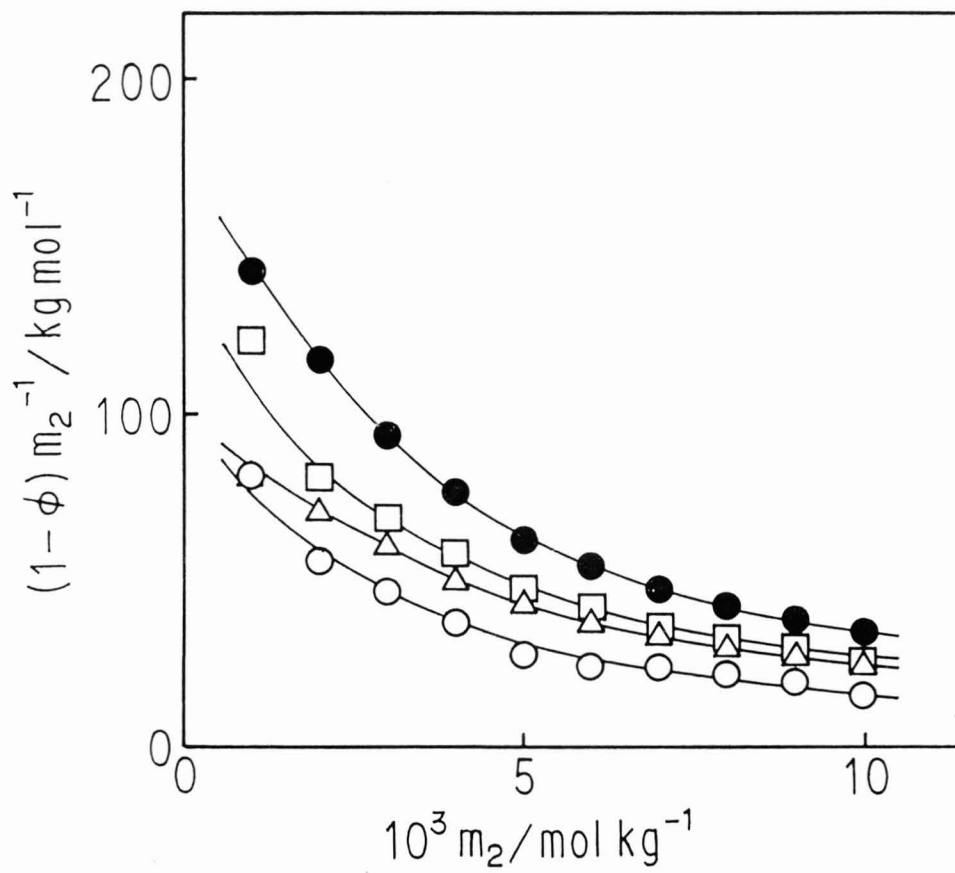


Fig. 2-5 Plots of  $(1-\phi)/m_2$  against  $m_2$  at  $50^\circ\text{C}$ .

MO( $\circ$ ), EO( $\triangle$ ), PO( $\square$ ), BO( $\bullet$ ).

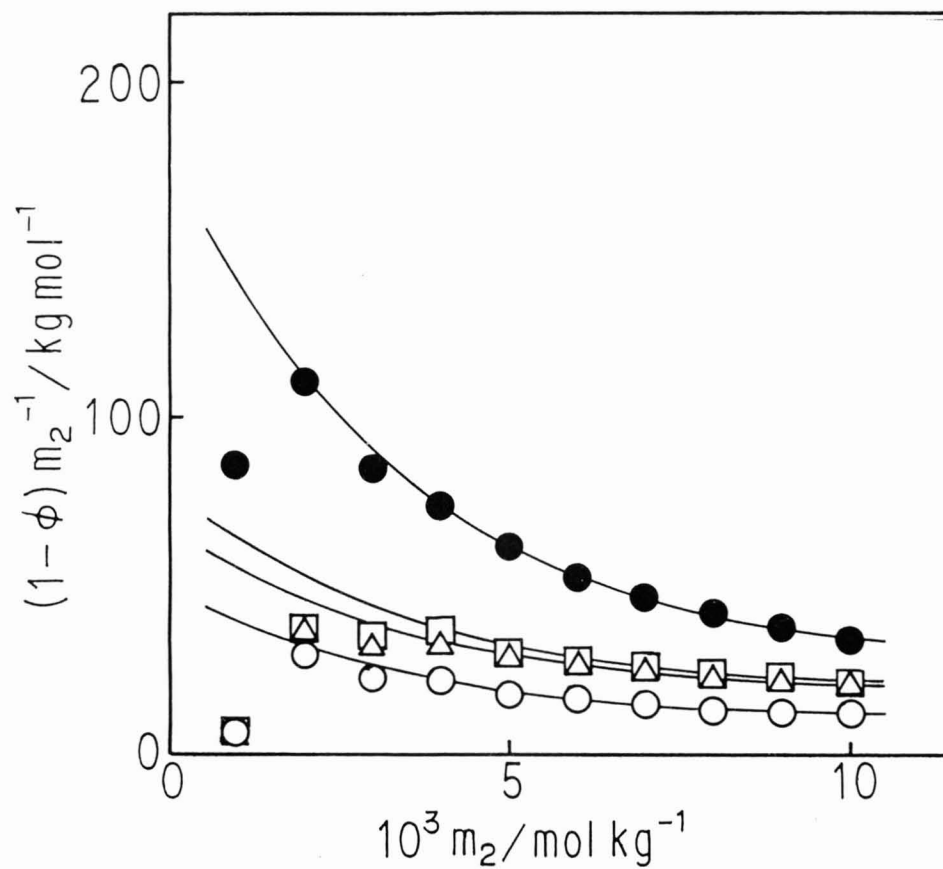


Fig. 2-6 Plots of  $(1-\phi)/m_2$  against  $m_2$  at  $60^\circ\text{C}$ .

MO(○), EO(△), PO(□), BO(●).

(1- $\phi$ )/ $m_2$ - $m_2$ プロットを $m_2=0$ まで外挿した後、曲線の下面積を求めることによって $\gamma_{\pm}$ 値を算出した。得られた $\gamma_{\pm}$ 値は表2-4に示した。これらの $\gamma_{\pm}$ 値は、等圧法による測定から得られたSky Blue FFの値に匹敵している[2]。

表2-4においてM0, E0, P0, およびB0の $\gamma_{\pm}$ 値は1よりかなり小さい。

同一温度であれば、染料濃度が高くなるにしたがい $\gamma_{\pm}$ 値は小さくなった。

また、60°Cにおける $\gamma_{\pm}$ 値は50°Cの値よりも大きい。さらに、たとえば温度50°C、濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ において、M0, E0, P0, およびB0の $\gamma_{\pm}$ 値はそれぞれ、0.691, 0.603, 0.569, および0.484であり、分子中のアルキル基が大きいほど $\gamma_{\pm}$ 値は小さく、M0 > E0 > P0 > B0の順となった。特にn-ブチル基を有するB0の $\gamma_{\pm}$ 値は小さく、温度50°C、濃度 $1 \times 10^{-3}$ から $9 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ において、 $\gamma_{\pm}$ 値は0.743から0.431と非常に小さい値となっている。

このような結果は、 $\gamma_{\pm}$ 値に対して染料分子中の疎水基が影響を与えていること、すなわち4種の染料の $\gamma_{\pm}$ 値の差は染料イオンと水との相互作用、あるいは染料イオンの会合に依存することを示している。

#### 2. 4. 4 平均活量と会合数の関係

ここではいま測定条件においてDebye-Hückelの極限則が成り立つものと仮定し、さらに染料イオンの会合数は平均活量係数の関数であるとして、次のように検討した[3]。

まずDebye-Hückelの極限則[15]が成り立つ濃度範囲におけるイオン性染料の平均活量係数は次式で表される。

$$-\log \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (2-18)$$

ここでAはDebye-Hückelの定数であって、溶媒の性質と温度によって決定される。

また、いま電荷が $4.80 \times 10^{-10} \text{ esu}$ 、気体定数が $8.31 \times 10^{-7} \text{ erg } ^\circ\text{C mol}^{-1}$ とすると、定数Aは式2-19で示される。

$$A = 1.825 \times 10^6 (\rho_0 / D_0^3 T^3) \quad (2-19)$$

Table 2-4 Mean activity coefficients of MO, EO, PO, and BO at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	MO		EO		PO		BO	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	0.850	0.960	0.838	0.945	0.771	0.934	0.743	0.795
2.0	0.776	0.879	0.737	0.846	0.666	0.831	0.601	0.623
3.0	0.722	0.858	0.664	0.800	0.627	0.773	0.527	0.555
4.0	0.702	0.826	0.632	0.740	0.582	0.716	0.485	0.507
5.0	0.691	0.807	0.603	0.723	0.569	0.719	0.484	0.484
6.0	0.683	0.793	0.591	0.712	0.543	0.694	0.460	0.481
7.0	0.684	0.807	0.568	0.671	0.559	0.658	0.452	0.459
8.0	0.684	0.792	0.563	0.662	0.538	0.658	0.438	0.453
9.0	0.674	0.761	0.548	0.623	0.518	0.616	0.431	0.433

ここで $D_0$ および $\rho_0$ は、それぞれ温度 $T$ における溶媒の誘電率および密度である。  
 なお、50および60°Cにおける定数 $A$ の計算値は、それぞれ $A_{50^\circ\text{C}}=0.5324$ および  
 $A_{60^\circ\text{C}}=0.5429$ である。

また、 $z_+$ および $z_-$ はそれぞれ陽イオンおよび陰イオンの荷電数、 $I$ はイオン強度であって次式で示される。

$$I = (1/2) \sum m_i z_i^2 \quad (2-20)$$

ここで $m_i$ はイオン種 $i$ の重量モル濃度である。

平均活量 $a_{\pm}$ は次式で表される。

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (2-21)$$

また、

$$m_{\pm} = m(\nu_+ \nu^+ \nu_- \nu^-)^{1/\nu} \quad (2-22)$$

$\nu = \nu_+ + \nu_-$ であって、染料が解離してできる陽イオン数 $\nu_+$ と陰イオン数 $\nu_-$ との和である。

1-1電解質に関しては、 $z_+ = z_- = 1$ 、 $I = m_2$ 、 $m_{\pm} = m_2$ であるから、式2-18および式2-21とから次式が得られる。

$$\log a_{\pm} = \log m_2 - A m_2^{1/2} \quad (2-23)$$

いま $n$ 個の染料イオンが会合して会合体を形成するとすれば、溶液中には1- $n$ 電解質があると想定することができる。したがって、 $m_- = m_2/n$ 、 $z^- = m_2$ 、および $\nu = 1/n$ であるから、式2-23および式2-24が成り立つ。

$$m_{\pm} = m_2 (1/n)^{1/(n+1)} \quad (2-24)$$

$$I = m_2 (1+n)/2 \quad (2-25)$$

式2-23から

$$\begin{aligned}\log a_{\pm} &= \log \gamma_{\pm} + \log m_{\pm} \\ &= -A |z_+ z_-| I^{1/2} + \log m_{\pm}\end{aligned}\quad (2-26)$$

式2-26に式2-24および2-25を代入すると式2-27となる。

$$\log a_{\pm} = \log m_2 - \{1/(n+1)\} \log n - An\{m_2(1+n)/2\}^{1/2}\quad (2-27)$$

式2-27に会合数 $n$ を与えれば、一連の $m_2$ に対して $\log a_{\pm}$ が計算できる。この式を用いて、 $m_2$ と $a_{\pm}$ との関係を $n=1-5$ について求めて表2-5に示した。

そこで各染料の $\log a_{\pm}$ を $\log m_2$ に対してプロットしたものを表2-5の理論値と比較、検討すれば、各染料の平均会合数が推定できるはずである。

図2-7および2-8には、50および60°Cにおける実験から得られた $\log a_{\pm}$ を $\log m_2$ に対してプロットして示した。図中、会合数 $n=1-5$ の実線は式2-27から計算し、表2-5に示した理論値である。

これらの図から、50°Cにおいては溶液中の染料イオンが単一分散していると仮定すると、M0、E0は2量体、P0は3量体、およびB0は3-4量体として存在していると考えられる。60°Cにおいては、M0、E0、およびP0はそれぞれ1-2量体、B0は3量体として存在していることが認められ、50°Cの場合に比べると全体に小さい会合数となっている。



Table 2-5 Relation between dye concentration and mean activity

log m <sub>2</sub>	log a <sub>±</sub>									
	n = 1		n = 2		n = 3		n = 4		n = 5	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
-3.00	-3.02	-3.02	-3.14	-3.14	-3.19	-3.19	-3.23	-3.23	-3.26	-3.27
-2.70	-2.72	-2.72	-2.86	-2.86	-2.92	-2.92	-2.97	-2.97	-3.02	-3.03
-2.52	-2.55	-2.55	-2.69	-2.70	-2.77	-2.77	-2.83	-2.83	-2.89	-2.90
-2.40	-2.43	-2.43	-2.58	-2.58	-2.66	-2.66	-2.73	-2.74	-2.81	-2.81
-2.30	-2.34	-2.34	-2.49	-2.50	-2.58	-2.58	-2.66	-2.66	-2.74	-2.75
-2.22	-2.26	-2.26	-2.42	-2.43	-2.52	-2.52	-2.60	-2.61	-2.70	-2.70
-2.16	-2.20	-2.20	-2.36	-2.37	-2.46	-2.46	-2.56	-2.56	-2.66	-2.66
-2.10	-2.14	-2.15	-2.31	-2.32	-2.42	-2.42	-2.52	-2.52	-2.63	-2.63
-2.05	-2.10	-2.10	-2.27	-2.27	-2.38	-2.38	-2.49	-2.49	-2.60	-2.61

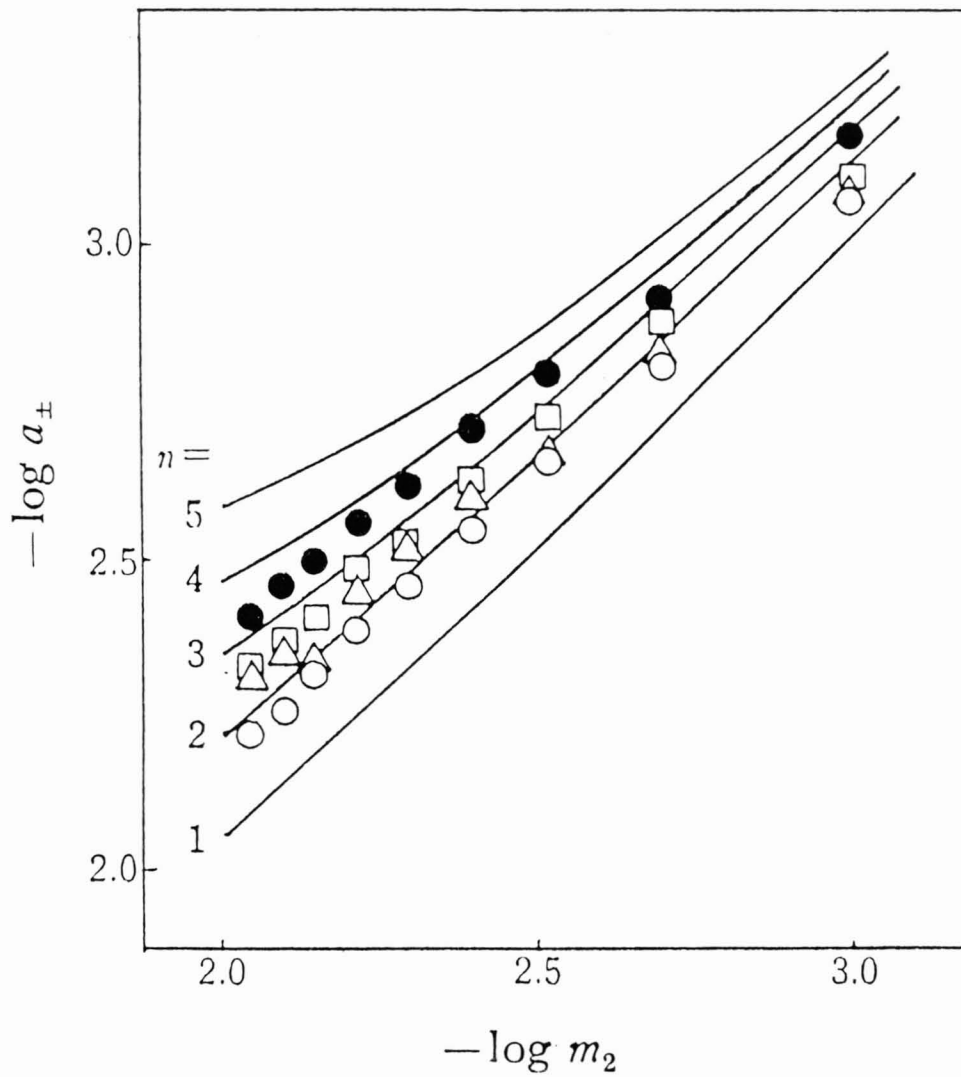


Fig. 2-7 Concentration dependence of mean activity for MO, EO, PO, and BO at  $50^{\circ}\text{C}$ .

MO( $\circ$ ), EO( $\triangle$ ), PO( $\square$ ), BO( $\bullet$ ).

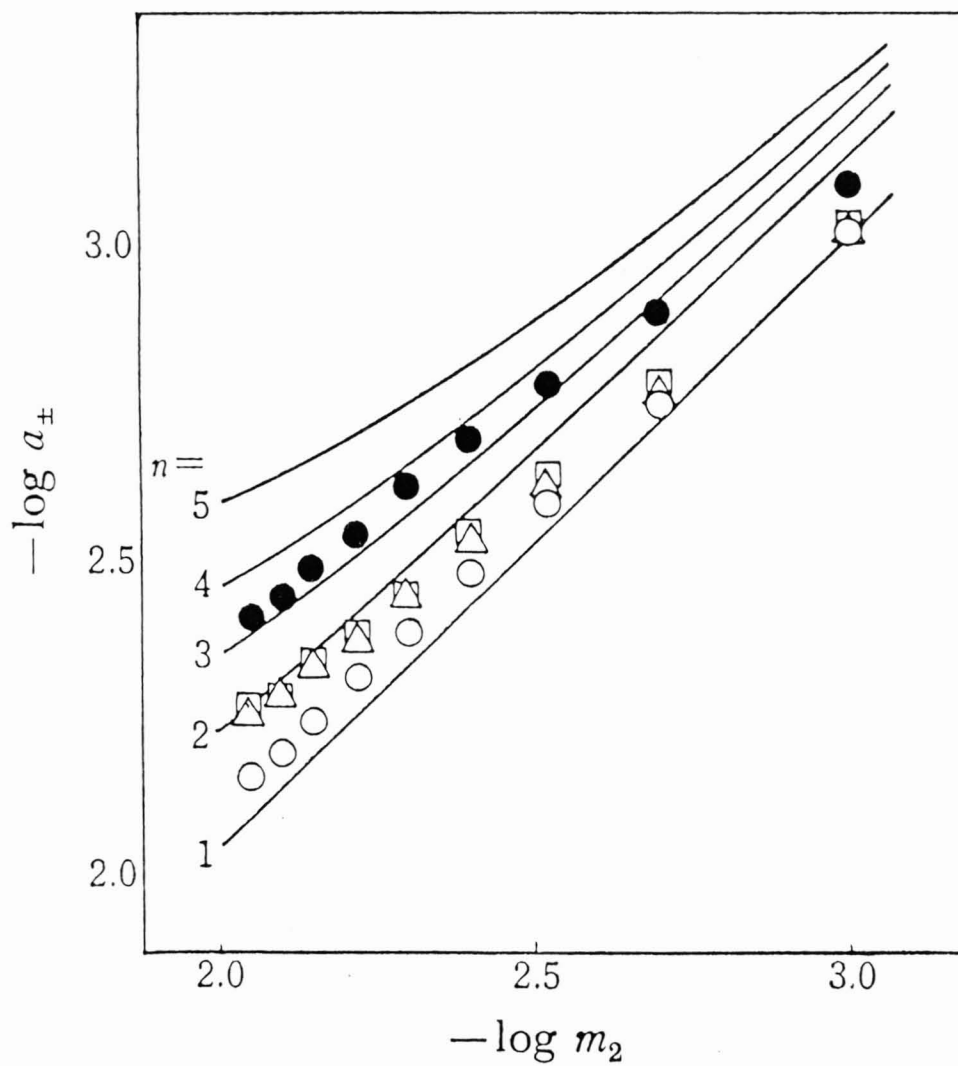


Fig. 2-8 Concentration dependence of mean activity for MO, EO, PO, and BO at  $60^{\circ}\text{C}$ .

MO( $\circ$ ), EO( $\triangle$ ), PO( $\square$ ), BO( $\bullet$ ).

## 2.5 総括

本章においては、それぞれメチル基、エチル基、n-プロピル基、およびn-ブチル基を有する4'-ジアルキルアミノアゾベンゼン-4-スルホン酸ナトリウムであるメチルオレンジ(MO)、エチルオレンジ(EO)、プロピルオレンジ(PO)、およびブチルオレンジ(BO)水溶液(濃度 $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-2}$  mol kg<sup>-1</sup>)に関して、次のように検討を行った。

- (1) 日立分子量測定装置115形の測定抵抗値差 $\Delta R$ から次式によって浸透係数 $\phi$ を得た。

$$\Delta Rk = -\ln(P/P_0) = -\ln a_1 = \nu m_2 \phi / m_1$$

各染料の $\phi$ 値は1よりもかなり小さく、濃度が高いほど、また分子中のアルキル基が大きいものほど小さくなった。

- (2) 50および60°Cにおいて、蒸気圧浸透法から得られた浸透係数 $\phi$ から溶液中における染料の平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を算出した。 $\gamma_{\pm}$ 値は染料分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって1よりかなり小さくなった。すなわち、溶液の理想性からのズレが大きくなった。
- (3) Debye-Hückelの極限則が成立するという仮定のもとに導かれた、次式のような溶液中における染料の平均活量と染料濃度との関係から、溶液中における染料の会合数について検討した。

$$\log a_{\pm} = \log m_2 - \{1/(n+1)\} \log n - An\{m_2(1+n)/2\}^{1/2}$$

その結果、50°Cにおいて染料イオンが単一分散状態にあると仮定すれば、MOおよびEOはそれぞれ単量体、POは2-3量体、BOは3-4量体として存在していることが明かとなった。また、60°Cにおいては、MO、EO、およびPOはそれぞれ1-2量体、BOは3量体として存在していると認められ、50°Cの場合に比べて全体に小さい会合数となった。

参考文献

1. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", 2nd Ed., Oliver and Boyd, London, p. 103 (1954).
2. C. S. Chadwick, S. M. Neale, J. Polym. Sci., 28, 355 (1958).
3. B. Milićević, G. Eigenmann, Helv. Chim. Act., 47, 1039 (1964).
4. M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn., 52, 3496 (1979).
5. M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn., 54, 654 (1979).
6. S. R. Sivaraya Iyer, G. S. Singh, J. Soc. Dyers Colour., 89, 128 (1973).
7. P. Mukerjee, A. K. Ghosh, J. Phys. Chem. 67, 193 (1963).
8. 藤代亮一, 黒岩章晃, 「溶液の性質 I」, 東京化学同人, p17 (1975).
9. H. D. Hardity, S. M. Neal, J. Polymer Sci., 46, 195 (1960).
10. 三石賢, 会田源作, 織学誌, 17, 665 (1961).
11. R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworths. Co. London, p. 33 (1959).
12. A. P. Brady, H. Haff, J. W. McBain, J. Phys. Colloid. Sci., 63, 304 (1951).
13. L. F. Fieser, 「有機化学実験」, 平田義正, 中西香爾訳, 丸善, p183 (1963).
14. W. I. Higuchi, N. A. Schwartz, E. G. Rippie, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc., 63, 996 (1954).
15. P. Debye, E. Hückel, Physik Z., 24, 185 (1923).

## 第 3 章

ジアルキルアミノフェニルアゾ  
ナフタレン系染料の水溶液中に  
おける分散状態

## 第3章 ジアルキルアミノフェニルアゾナフタレン染料の水溶液中における分散状態

### 3.1 緒言

前章では、VPO法によって一連のアルキル基を有するメチルオレンジ同族体（MO系染料）の水溶液中における平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を求め、その分散状態について検討した[1]。その結果、温度50°C、濃度 $1 \times 10^{-3}$ から $9 \times 10^{-3}$  mol kg<sup>-1</sup>におけるメチルオレンジ（MO）の $\gamma_{\pm}$ 値は0.850から0.674、ブチルオレンジ（BO）は0.743から0.431というように、濃度が高いほど、また分子中のアルキル基が大きい染料の水溶液ほど理想性からのずれは大きく、染料は溶液中でより大きな会合体として存在していることを明らかにした。実際、このような染料溶液の理想性からのずれは、染料分子の会合にその一因があると考えられ、溶液中の染料分子の会合状態に関する数多くの研究が行われている[2]。

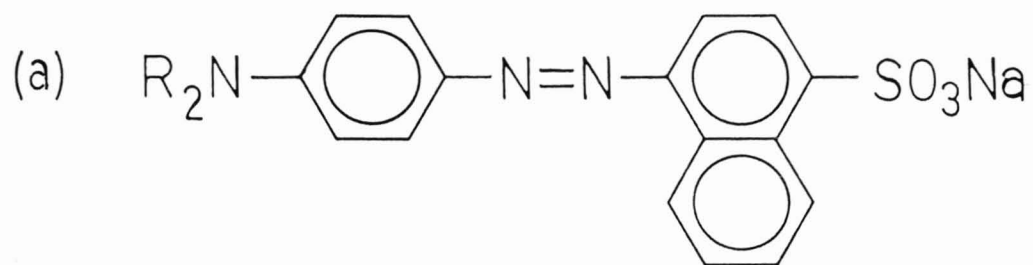
一般にアゾ染料のベンゼン核の一つをナフタレン核に置き換えた場合、両者の溶液中における分散状態およびポリマーへの吸着挙動にはかなりの違いがみられることが知られている[3,4]。たとえば、三石らはロクセリンおよびオレンジIIなどの絹糸への平衡吸着実験から親和力に大きな違いがあることを報告している。しかし、このような染料の溶液中における分散状態の違いに関する詳細な報告は極めて少ない。

ここではベンゼン核またはナフタレン核を有する構造の異なるモノアゾ染料の水溶液中における分散状態の違いをさらに明らかにするために、新たに一連のアルキルナフタレン核を有するモノアゾ染料を合成し、前述のVPO法によってそれらの染料の平均活量係数を求め、さらに可視吸収スペクトル測定により検討したことについて報告する。

### 3.2 実験試料および方法

#### 3.2.1 試料

本実験では図3-1(a)に示すようなメチル（MN）、エチル（EN）、およびn-ブチル基（BN）基をそれぞれ有する4-（p-ジアルキルアミノフェニルアゾ）ナフタレン-1-スルホン酸ナトリウム（MN系染料）を用いた。



$R = CH_3$	MN
$C_2H_5$	EN
$n-C_4H_9$	BN

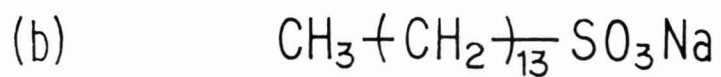


Fig. 3-1 Dyes and STS used.



これらの染料は、ナフチオン酸のジアゾニウム塩と対応するジアルキルアニリンをカップリングして合成した[5]。

染料の精製は次のように行った。活性アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて反応生成物から不純物を分離し、エタノールで再結晶して精製し、さらに元素分析で純度を確認した [MN: 分析値: C, 53.56; H, 4.19; N, 10.40%; 計算値 (含水率 6.5%) : C, 53.53; H, 4.73; N, 10.40%; EN: 分析値: C, 57.27; H, 5.46; N, 10.00%; 計算値 (含水率 3.4%) : C, 57.22; H, 5.18; N, 10.01%; BN: 分析値: C, 60.03; H, 6.17; N 8.95%; 計算値 (含水率 2.8%) : C, 60.71; H, 6.26; N, 8.85%]。

n-テトラデシル硫酸ナトリウム(STS) [図3-1(b)] は、低温において濃硫酸を用いてテトラデシルアルコールをエステル化することによって合成し、水酸化ナトリウムで中和した後、ジエチルエーテルで未反応のアルコールを抽出し、さらにエタノールで再結晶したものをを用いた[6]。

メチレンブルー(MB)は市販特級品をそのまま使用した。

VP0法において基準物質として用いた尿素は前章のように精製したものをを用いた。

### 3. 2. 2 蒸気圧浸透法による測定

測定は前章2.3.2と同様に行った。装置は日立115型分子量測定装置を用い、測定温度 $50 \pm 0.1$ および $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、染料濃度 $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ で行った。あらかじめ基準物質である尿素の $\Delta R$ 値を測定し、式2-11の装置特性に依存する定数 $k$ を求めた。50および $60^\circ\text{C}$ における $k$ 値は、それぞれ $k_{50^\circ\text{C}}=8.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ 、 $k_{60^\circ\text{C}}=1.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ であった。

### 3. 2. 3 可視吸収スペクトル測定

MN系染料水溶液の吸収スペクトル測定は、温度 $50^\circ\text{C}$ 、濃度 $5 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で、島津分光光度計UV-2100Sを用いて次のように行った。

あらかじめ染料溶液を所定の温度に保った恒温水槽に1時間入れた後、恒温セルホルダに装着して測定した。なお、測定には濃度によって10, 1, 0.1 mmの3種類のセルを用いた。得られた吸収スペクトルにおいて、最も濃度依存性の大

きい波長における分子吸光係数から染料の会合数および会合反応定数を求めた。

さらにMN系染料水溶液中におけるMBの吸収スペクトル測定を、電子冷熱式セルホルダ付島津分光光度計UV-240を用いて温度60°Cで行った。試料側には、MB濃度 $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ に種々の濃度 ( $2 \times 10^{-4}$ - $8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) のMN系染料を加えた混合溶液を、対照側には同じ濃度のMN系染料水溶液をおき、それらの差スペクトルを求めた。

### 3. 3 結果および考察

#### 3. 3. 1 測定抵抗値差 $\Delta R$

表3-1および図3-2, 3-3には、50および60°CにおけるMN系染料濃度と測定抵抗値差  $\Delta R$  の関係を示す。なお尿素の  $\Delta R$  値は破線で示した。

これらの図から次のことが認められる。

- (1) 染料の  $\Delta R$  値はアルキル基の小さい順MN > EN > BNとなっている。また、全体に50°Cの  $\Delta R$  値は60°Cより大きい。
- (2) MN、ENの  $\Delta R$  値は尿素の  $\Delta R$  値より大きく、その2倍よりも小さくなった。この図には示してはないが、塩化ナトリウムについても  $\Delta R$  値の測定を行い、尿素のほぼ2倍の値を得ている。
- (3) MNは濃度が高くなるにしたがいほぼ直線的に増加しているが、ENについては濃度 $4 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ 以上から  $\Delta R$  値の増加傾向は小さくなり、横軸に対してやや凹な曲線となっている。また、BNは濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ で尿素曲線と交差し、高濃度になるにしたがって尿素との  $\Delta R$  値の差は大きくなった。この傾向は、三石ら[7]が行ったM0系染料のペンチルオレンジ (Pe0) およびヘキシルオレンジ (He0) の結果と類似している。

#### 3. 3. 2 浸透係数 $\phi$

50および60°CにおけるMN系染料の浸透係数  $\phi$  の値を、式2-11を用いて図3-2および3-3の結果から求め、表3-2に示した。これから明らかのように、各染料の  $\phi$  値は50および60°Cにおいてすべて1よりも小さい。

50°Cにおける測定濃度範囲 (MNは $1 \times 10^{-3}$ - $7 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ , ENおよびBNは $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ ) では、 $\phi$  値は濃度が高くなるにしたがって、MNは

Table 3-1 Measured Resistance Differences for MN, EN, and BN at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ 101 kg <sup>-1</sup>	MN		EN		BN	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	3.9	3.3	3.8	3.1	2.7	2.4
2.0	7.6	6.4	7.1	6.0	3.9	3.8
3.0	10.8	9.4	10.4	8.8	4.8	4.5
4.0	14.2	12.4	13.4	11.2	6.1	5.2
5.0	17.5	15.0	15.9	13.5	7.0	6.1
6.0	21.6	17.8	17.9	15.8	7.9	7.0
7.0	24.4	20.6	19.6	17.2	9.1	7.5
8.0	-	-	21.1	19.1	10.0	8.3
9.0	-	-	22.6	21.0	10.5	9.1
10.0	-	-	23.9	22.1	11.2	9.7

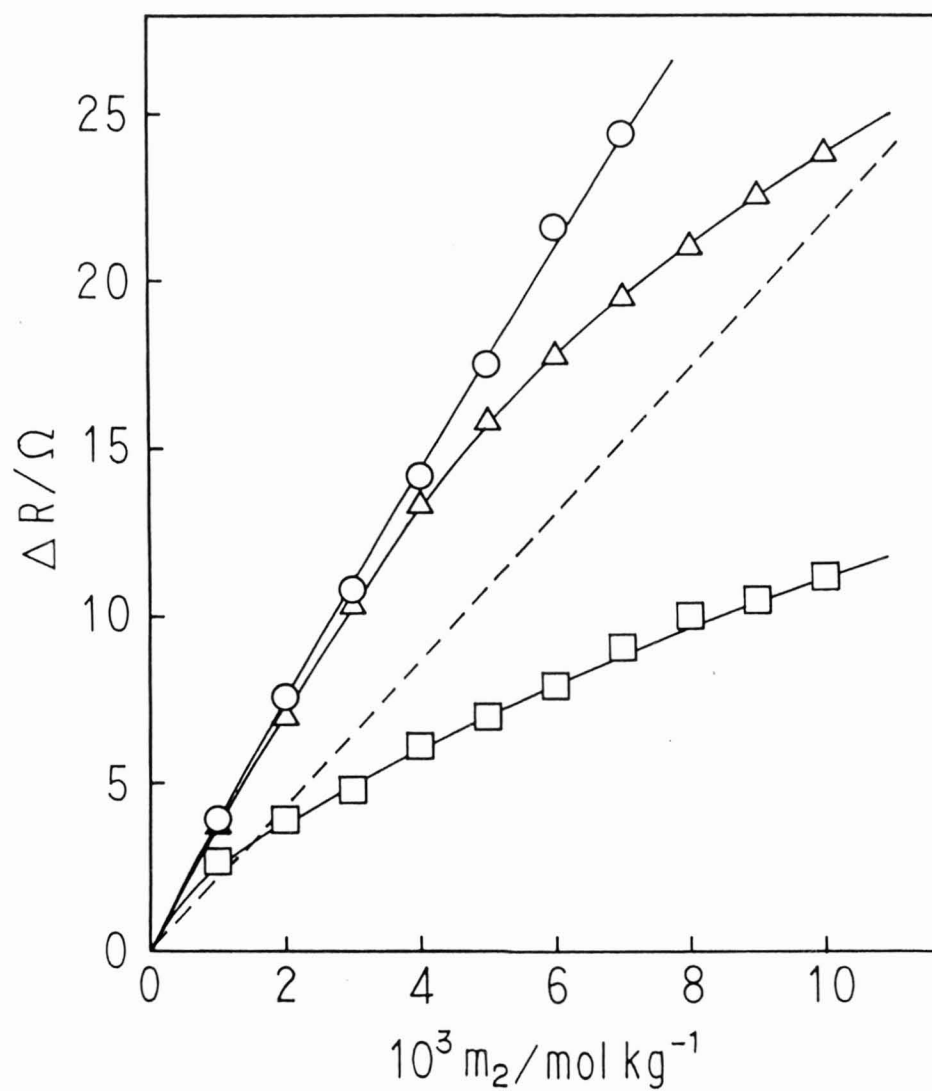


Fig. 3-2 Measured resistance differences of MN, EN, and BN at 50°C.

MN( $\circ$ ), EN( $\triangle$ ), BN( $\square$ ), Urea( --- ).

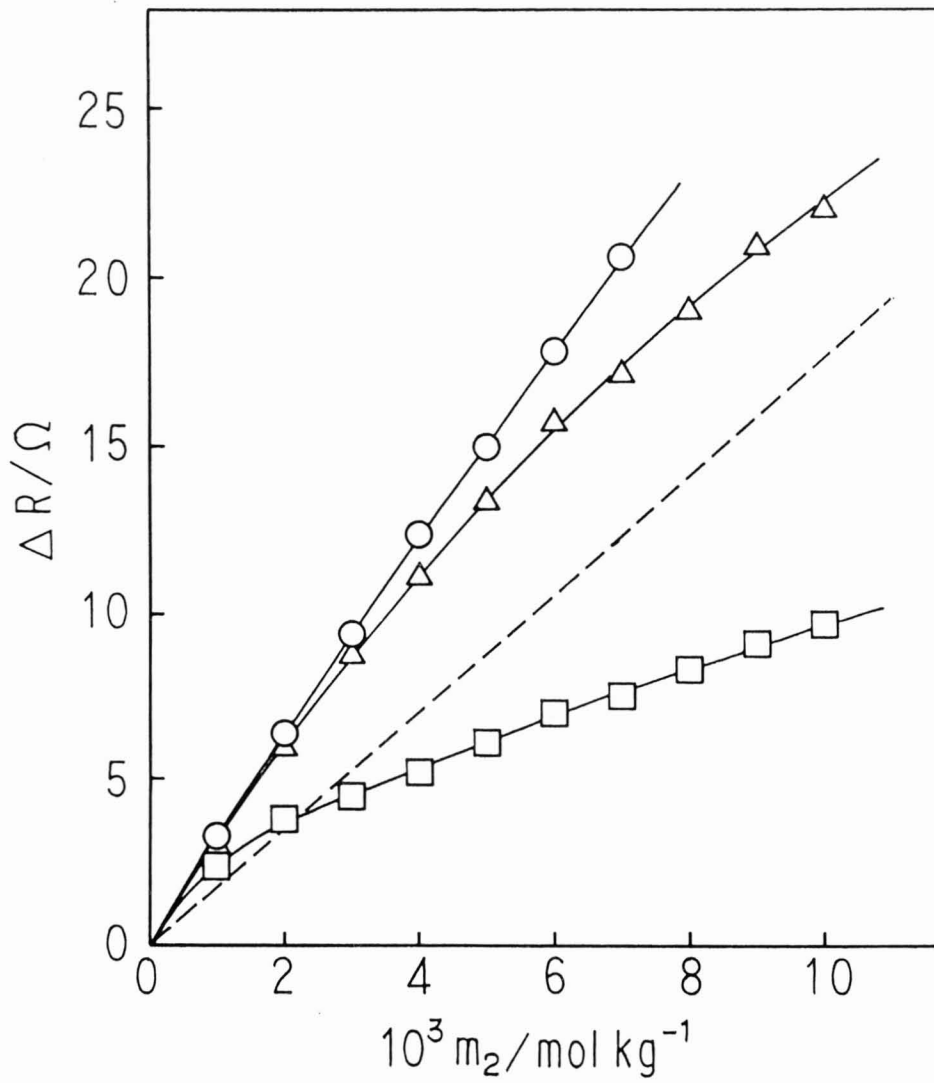


Fig. 3-3 Measured resistance differences of MN, EN, and BN at 60°C.  
 MN( $\circ$ ), EN( $\Delta$ ), BN( $\square$ ), Urea( --- ).

Table 3-2 Osmotic coefficients of MN, EN, and BN at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ 101 kg <sup>-1</sup>	MN		EN		BN	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	0.89	0.93	0.87	0.88	0.62	0.68
2.0	0.87	0.90	0.81	0.85	0.45	0.54
3.0	0.82	0.88	0.79	0.83	0.37	0.42
4.0	0.81	0.88	0.77	0.79	0.35	0.37
5.0	0.80	0.85	0.73	0.76	0.32	0.34
6.0	0.82	0.84	0.68	0.74	0.30	0.33
7.0	0.80	0.83	0.64	0.69	0.30	0.30
8.0	-	-	0.60	0.67	0.29	0.29
9.0	-	-	0.57	0.66	0.27	0.29
0.0	-	-	0.55	0.62	0.26	0.27

0.89から0.80, ENは0.87から0.55, BNは0.62から0.26まで変化し, 濃度が高いほど, また分子中のアルキル基が大きいほど $\phi$ 値は小さくなり, 溶液の理想性からのずれが大きくなっていることがわかる。特にBNの $\phi$ 値はMNおよびENに比べてかなり小さい。

### 3. 3. 3 平均活量係数 $\gamma_{\pm}$

50および60°Cにおける平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ の算出は, 先の2.4.3と同様に式2-19にしたがって, 図3-4および3-5に示した $(1-\phi)/m_2-m_2$ の関係を $m_2=0$ まで外挿した後, 曲線の下面積を図上積分することによって求めた。その結果を表3-3に示す。

すべての $\gamma_{\pm}$ 値は1よりも小さくなった。全体に50°Cの $\gamma_{\pm}$ 値は60°Cに比べて小さく, 温度が高い方が $\gamma_{\pm}$ 値は大きくなっている。また, いずれの温度においても,  $\gamma_{\pm}$ 値は濃度が高くなるにしたがい小さくなっている。さらに, たとえば温度50°C, 濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ において, MN, EN, およびBNの $\gamma_{\pm}$ 値はそれぞれ0.57, 0.48, および0.13であり, 分子中のアルキル基が大きいほど $\gamma_{\pm}$ 値は小さくなっている。特にn-ブチル基を有するBNの $\gamma_{\pm}$ 値は, 濃度 $1 \times 10^{-3}$ から $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ において0.44から0.076と, MNおよびENと比較して非常に小さい値を示している。

このように分子中のアルキル基が $\gamma_{\pm}$ 値に大きく影響する傾向は, 先のMO系染料と同様である[1,6]。しかし, ナフタレン核を有するMN系の $\gamma_{\pm}$ 値は, 対応するアルキル基をもつMO系に比べて $\gamma_{\pm}$ 値は小さく, ナフタレン核による影響を強く受ける傾向がみられる。特にBNの $\gamma_{\pm}$ 値は, 同じn-ブチル基を有するBOに比べ, かなり小さい $\gamma_{\pm}$ 値となっている。

一般に染料分子中の疎水基が大きくなるにしたがって染料分子は会合しやすくなることが知られている[8]。したがって, このような $\gamma_{\pm}$ 値の変化から溶液中における染料イオンの会合体およびミセル形成が考えられる。

そこで可視吸収スペクトル測定により, 会合体あるいはミセル形成の可能性について検討した。

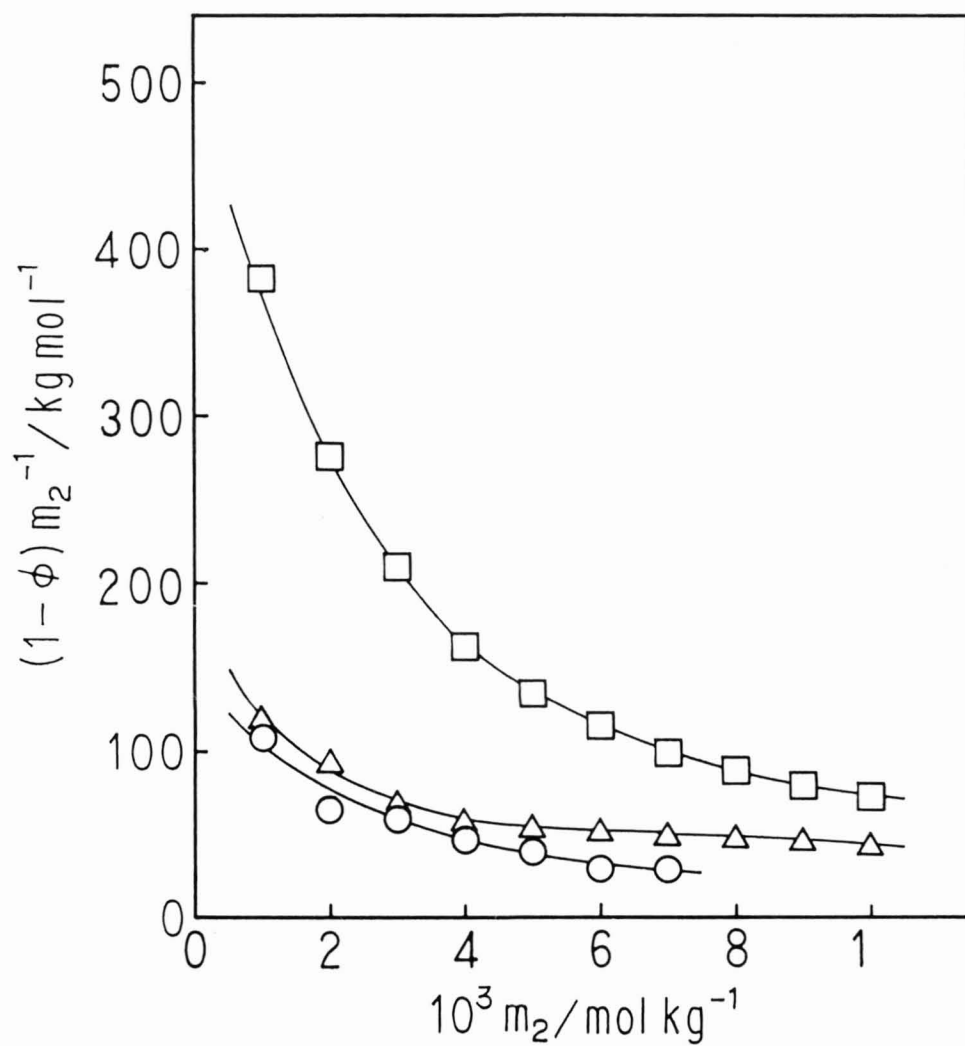


Fig. 3-4 Plots of  $(1-\phi)/m_2$  against  $m_2$  at  $50^\circ\text{C}$ .

MN( $\circ$ ), EN( $\triangle$ ), BN( $\square$ ).



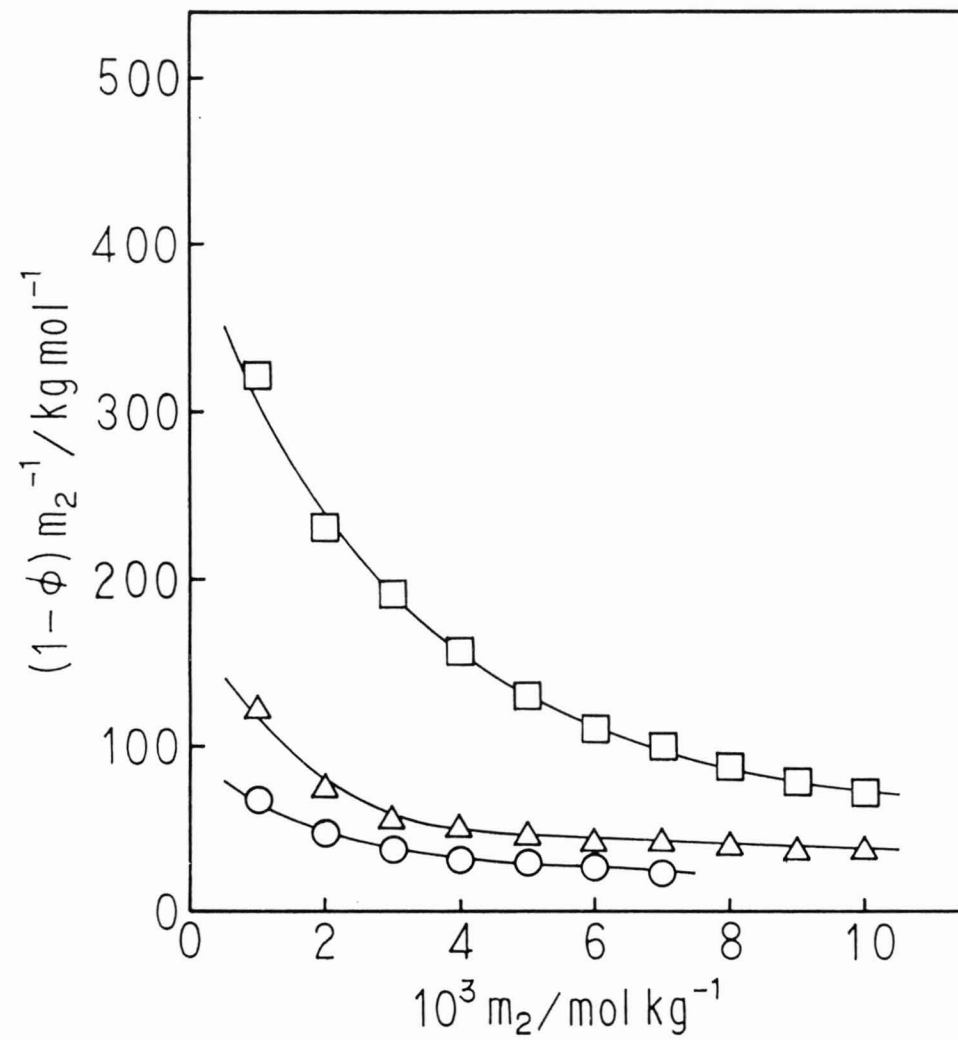


Fig. 3-5 Plots of  $(1-\phi)/m_2$  against  $m_2$  at  $60^\circ\text{C}$ .

MN( $\circ$ ), EN( $\triangle$ ), BN( $\square$ ).

Table 3-3 Mean activity coefficients of MN, EN, and BN at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	MN		EN		BN	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	0.79	0.86	0.75	0.77	0.44	0.51
2.0	0.71	0.79	0.64	0.67	0.27	0.33
3.0	0.63	0.74	0.57	0.61	0.19	0.24
4.0	0.60	0.71	0.52	0.56	0.16	0.19
5.0	0.57	0.67	0.48	0.52	0.13	0.16
6.0	0.56	0.65	0.43	0.49	0.11	0.14
7.0	0.53	0.63	0.39	0.45	0.10	0.12
8.0	-	-	0.36	0.42	0.092	0.11
9.0	-	-	0.33	0.40	0.083	0.10
10.0	-	-	0.31	0.37	0.076	0.093

### 3. 3. 4 MN系染料の可視吸収スペクトル測定

図3-6および3-7には、ENおよびBNの濃度変化による可視吸収スペクトル変化を示す。

なお、分子吸光係数  $\epsilon$  は式3-1より求めた。

$$\epsilon (\text{m}^2 \text{mol}^{-1}) = A \div C_0 (\text{mol m}^{-3}) \div l (\text{m}) \quad (3-1)$$

ここで吸光度Aは無次元であり、lは光路長(m)である。染料濃度 $C_0$ の単位として  $\text{mol dm}^{-3}$ を用いると、 $\epsilon$ の単位は $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ となる。

いずれも染料濃度 $C_0$ が高くなるにしたがって極大吸収波長が短波長側に移動し、分子吸光係数 $\epsilon$ が低下している。ENについては等吸収点はみられないが、BNについてはあたかも445 nm付近で等吸収点がみられるようなスペクトルが得られた。しかし、これについては測定において0.1 mmのような非常に薄いセルを使用していることから、誤差を生じている可能性も考えられる。

また、ここでは示していないが、MNについても同様に測定を行った結果、MNの濃度によるスペクトル変化はENおよびBNよりかなり小さく、あまり明確ではないが同様の傾向を示した。

図3-8には、各染料の濃度に対する変化が最も大きい波長 (MN: 495 nm, EN: 500 nm, BN: 502 nm) における $\epsilon$ の濃度依存性を示した。

図において分子中のアルキル基が、メチル、エチル、およびn-ブチル基と大きくなるにしたがい、 $\epsilon$ の減少割合は大きく、しかもより低濃度から減少している。

上述の染料濃度変化によるスペクトル変化は、染料分子の水溶液中での会合に起因するものと考えられる[9,10]。

そこでこれらの $\epsilon$ の濃度変化から会合数nと会合定数Kを次のように求めた[11]。

いま水溶液中でn個の染料分子Dが会合して会合体 $D_n$ を形成し、式3-2の平衡のみが存在すると仮定する。



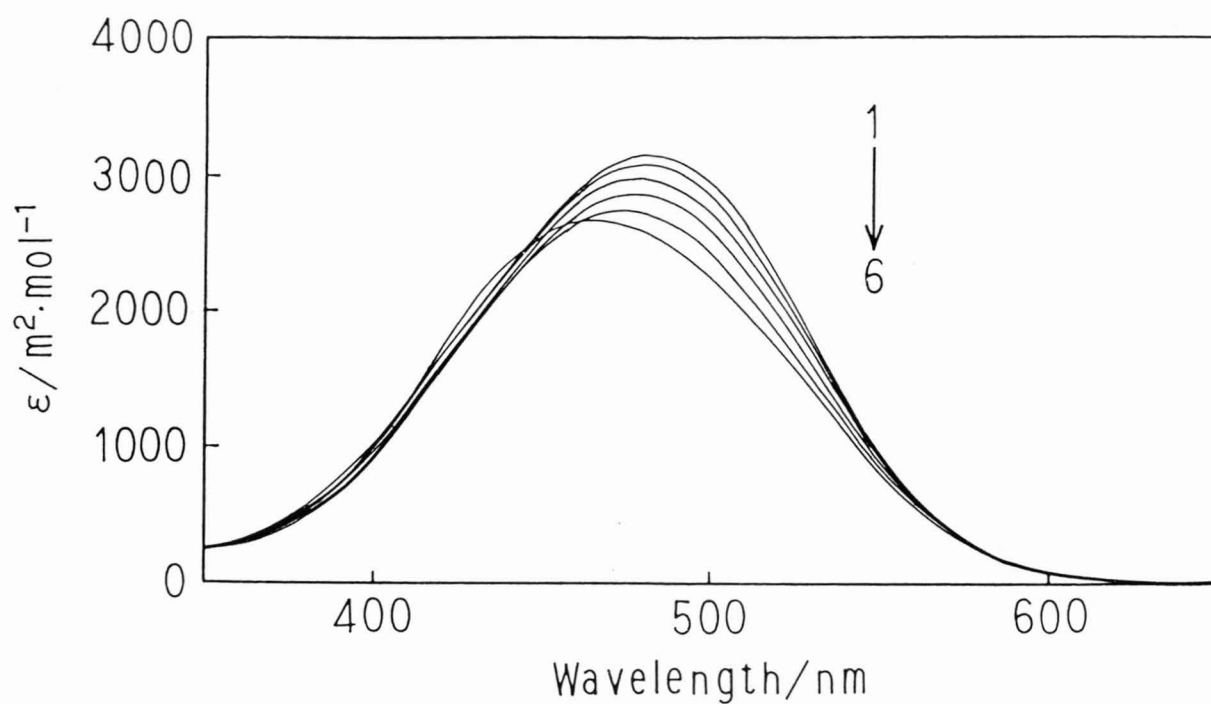


Fig. 3-6 Absorption spectra of EN aqueous solution at  $50^\circ\text{C}$ .

1:  $8 \times 10^{-5}$ , 2:  $1 \times 10^{-3}$ , 3:  $2 \times 10^{-3}$ , 4:  $3 \times 10^{-3}$ ,  
 5:  $5 \times 10^{-2}$ , 6:  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

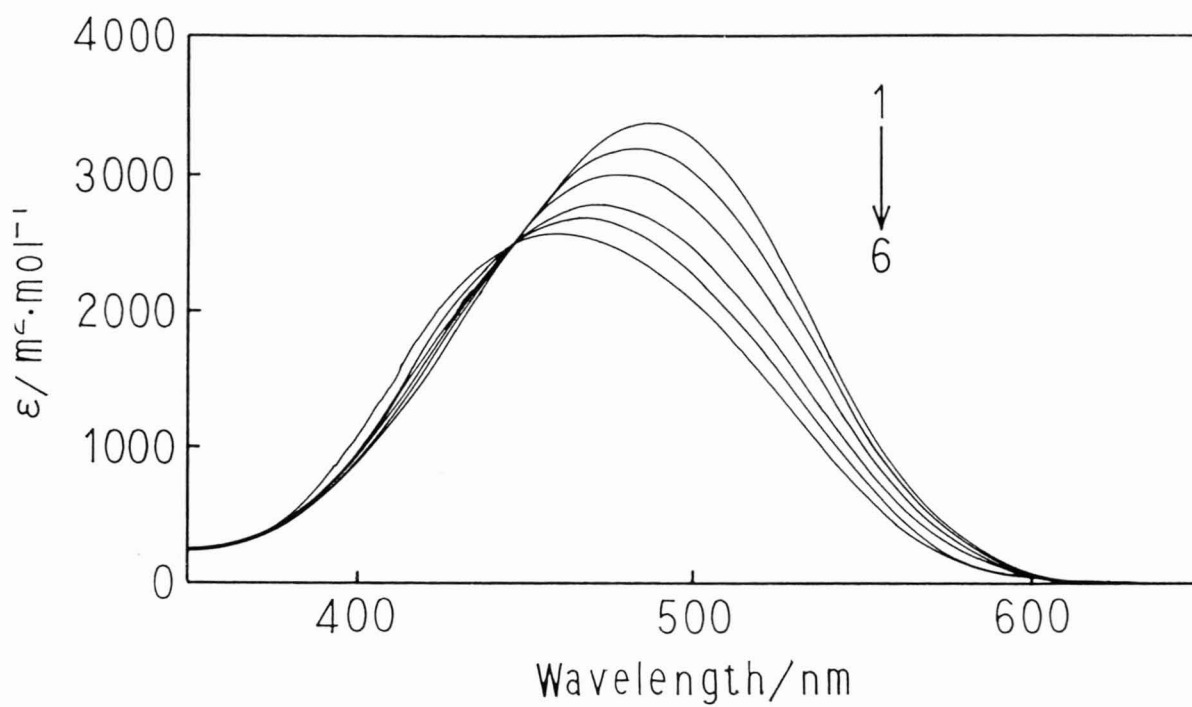


Fig. 3-7 Absorption spectra of BN aqueous solution at 50°C.

1:  $2 \times 10^{-5}$ , 2:  $5 \times 10^{-4}$ , 3:  $8 \times 10^{-4}$ , 4:  $1.5 \times 10^{-3}$ ,

5:  $3 \times 10^{-3}$ , 6:  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

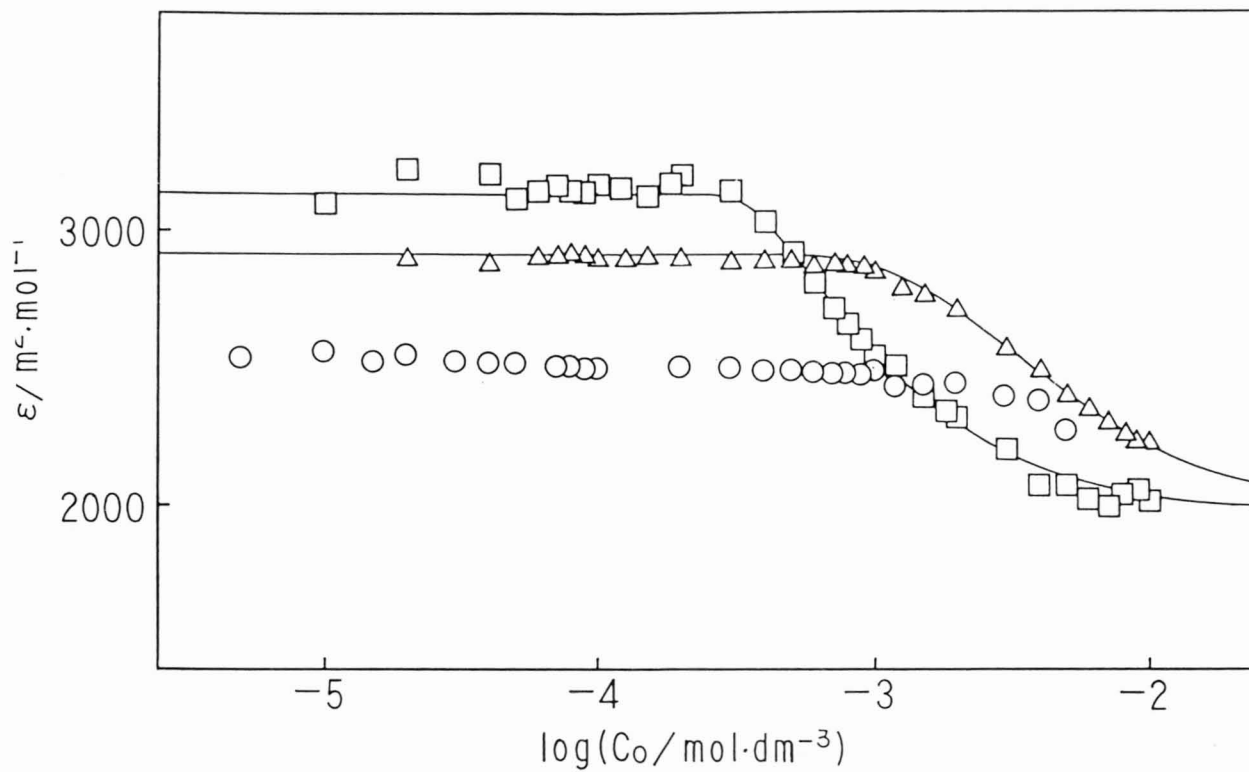


Fig. 3-8 Dependence of  $\epsilon$  on dye concentration for MN, EN, and BN at 50°C.

○: MN(495 nm), △: EN(500 nm), □: BN(502 nm).

式3-2より，Kは次のように表される。

$$K = C_n / C_1^n \quad (3-3)$$

ここで $C_1$ および $C_n$ はそれぞれ染料単量体および $n$ 量体の濃度を表す。

ある波長において測定された見かけの分子吸光係数を $\varepsilon$ ，染料単量体および染料 $n$ 量体の分子吸光係数をそれぞれ $\varepsilon_D$ および $\varepsilon_{Dn}$ とすると式3-4が成立する。

$$\varepsilon = \varepsilon_D C_1 / C_0 + \varepsilon_{Dn} n C_n / C_0 \quad (3-4)$$

ここで $C_0$ は全染料濃度で $C_0 = [D] + n[D_n]$ であるので，式3-4により $C_1$ と $C_n$ は $C_0$ を用いて次のように表すことができる。

$$C_1 = (\Delta \varepsilon_{Dn} - \Delta \varepsilon) C_0 / \Delta \varepsilon_{Dn} \quad (3-5)$$

$$C_n = (\Delta \varepsilon / \Delta \varepsilon_{Dn}) \cdot (C_0 / n) \quad (3-6)$$

ここで $\Delta \varepsilon = |\varepsilon - \varepsilon_D|$ ， $\Delta \varepsilon_{Dn} = |\varepsilon_{Dn} - \varepsilon_D|$ である。式3-5と式3-6を式3-3に代入すると式3-7が得られる。

$$\begin{aligned} (\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n} &= - (nK / \Delta \varepsilon_{Dn}^{n-1})^{1/n} \Delta \varepsilon \\ &\quad + (nK \Delta \varepsilon_{Dn})^{1/n} \end{aligned} \quad (3-7)$$

式3-7は $\Delta \varepsilon$ に対する $(\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ のプロットが直線になることを示している。この式に適当な会合数 $n$ を与えて， $\Delta \varepsilon$ と式3-7の左辺をプロットすれば直線になり，その勾配の絶対値と切片を $(n-1)$ 乗した値の積を $n$ で割れば $K$ が求められる。

図3-9および3-10には，図3-8において示した結果をもとに， $EN$ および $BN$ について $n$ を変化させたときの結果を示す。なお， $\varepsilon_D$ は図3-8中の低濃度における $\varepsilon$ から外挿して求めた。また $MN$ については，測定した濃度範囲では $\varepsilon$ に大きな変化は見られず， $n$ および $K$ の算出に正確さを欠くことから，ここでは $EN$ および $BN$

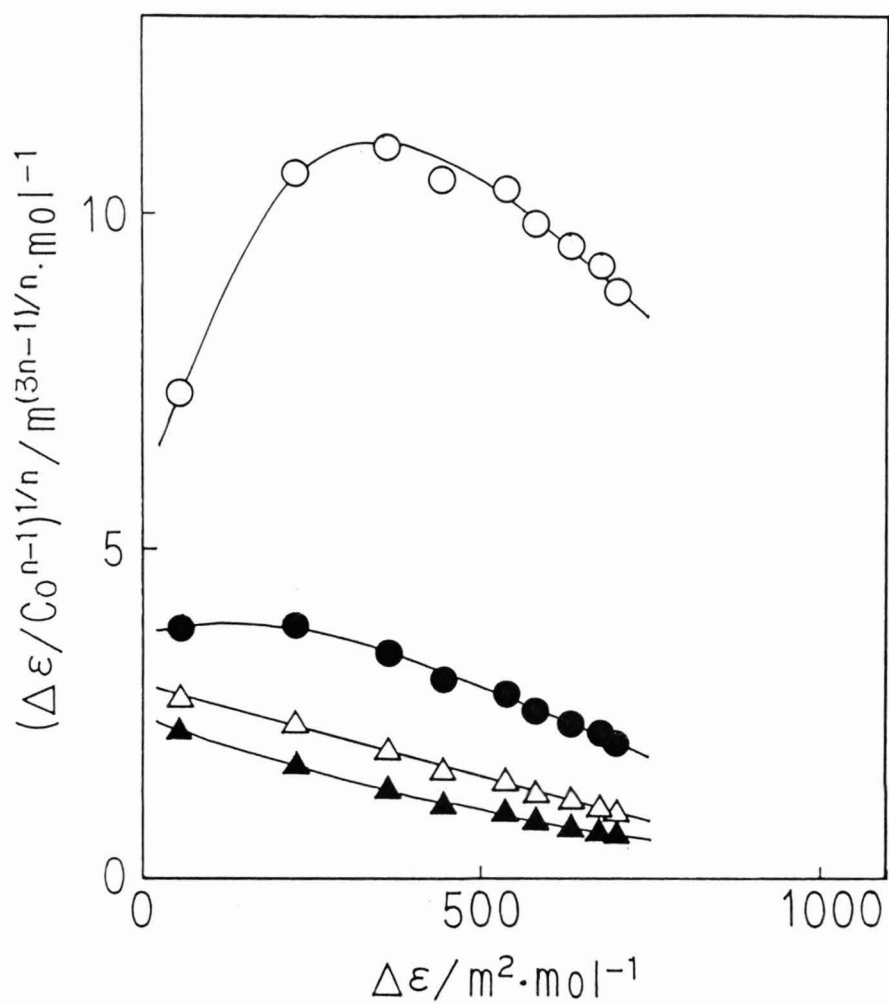


Fig. 3-9 Plots of  $(\Delta \epsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$  against  $\Delta \epsilon$  in EN aqueous solution at 500 nm and 50°C.

○: n=2, ●: n=3, △: n=4, ▲: n=5



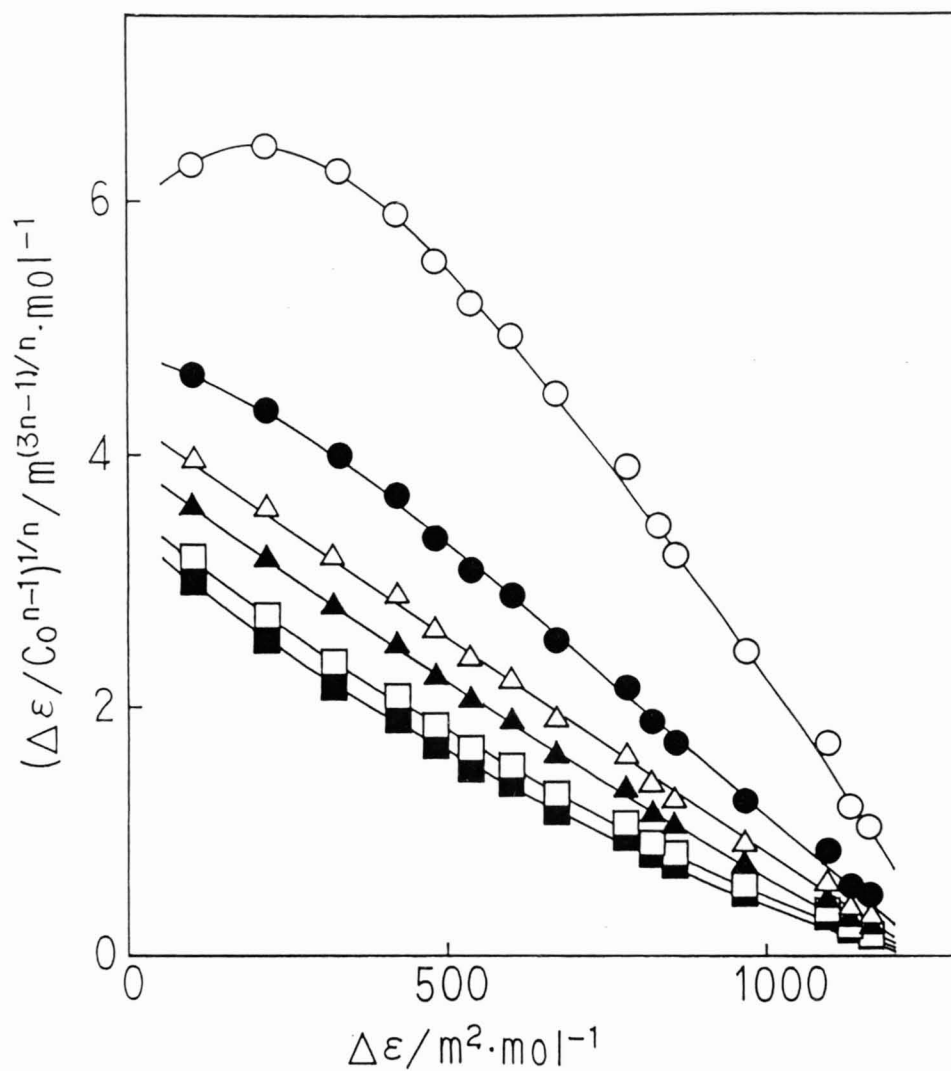


Fig. 3-10 Plots of  $(\Delta \epsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$  against  $\Delta \epsilon$  in BN aqueous solution at 502 nm and 50°C.

○: n=4, ●: n=6, △: n=8, ▲: n=10, □: n=15, ■: n=20

についてのみ示した。

直線性の判定は最小二乗法による直線回帰分析により行い、各会合数における相関係数  $r$  が 1 に最も近いものを妥当なものと判定した。

図 3-11 には EN および BN の各会合数  $n$  に対する相関係数  $r$  の関係を示す。

その結果、 $r$  が 1 に最も近い  $n$  は、EN が  $n=4$ 、BN は  $n=8$  となった。しかし、BN については  $r$  は接近しており、 $n=7-9$  であると推察した。

会合反応定数は、EN が  $K_{EN}=1.47 \times 10^7 \pm 9 \times 10^5 \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3}$  ( $n=4$ )、BN は  $K_{BN}=1.41 \times 10^{22} \pm 1.3 \times 10^{21} \text{ dm}^{22} \text{ mol}^{-7}$  ( $n=8$ ) となった。

また、図 3-8 には求められた EN および BN の会合定数、単量体および  $n$  量体の分子吸光係数から計算した分子吸光係数の濃度依存性の理論線を実線で示した。図において、それぞれの理論線は実験点をかなりよく再現していることがわかる。

図 3-2 に示した EN の 50°C の測定抵抗値差の変化は横軸に対して凹であり、EN の濃度増加による平均活量係数 (表 3-3) の減少は MN および BN より大きかった。これは EN の  $\epsilon$  が急激に変化して会合体形成が予想される濃度範囲 ( $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) と一致し、溶液中の染料の平均活量係数の変化が吸収スペクトル変化と対応していると考えられる。

### 3. 3. 5 MN系染料水溶液中におけるMBの可視吸収スペクトル測定

MBのような陽イオン色素を陰イオン活性剤で滴定すれば、陰イオン活性剤の cmc 付近で MB の吸収スペクトルに著しい変化が起こる。これは、陰イオン活性剤と MB とから生成した難溶性の錯合体が、活性剤ミセルに可溶化されるためである [12]。このことを利用して、三石ら [7] は、ペンチルオレンジ (PeO) あるいはヘキシルオレンジ (HeO) と MB とで生成する疎水的錯合体が、PeO および HeO それぞれのミセルによって可溶化される現象を確認し、PeO および HeO がミセルを形成することを証明した。

そこで三石らと同じ見地から、STS (濃度  $1 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 存在下における MB (濃度  $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) のスペクトル変化の測定結果を図 3-12 に示す。

STS 濃度  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  におけるスペクトル 2 は、MB の吸光度が低下するよ

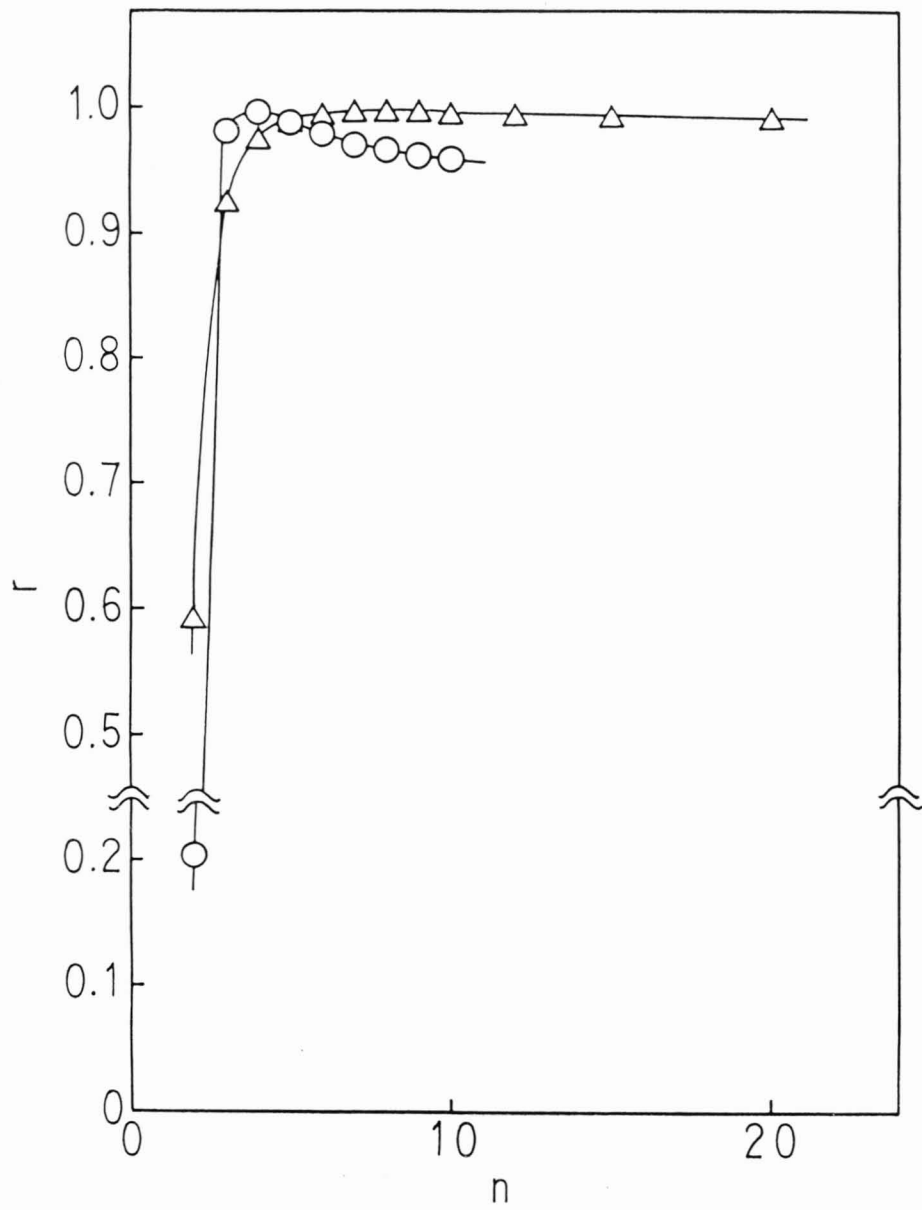


Fig. 3-11 Plots of correlation coefficient( $r$ ) against aggregation number( $n$ ).  
 ○: EN, △: BN.

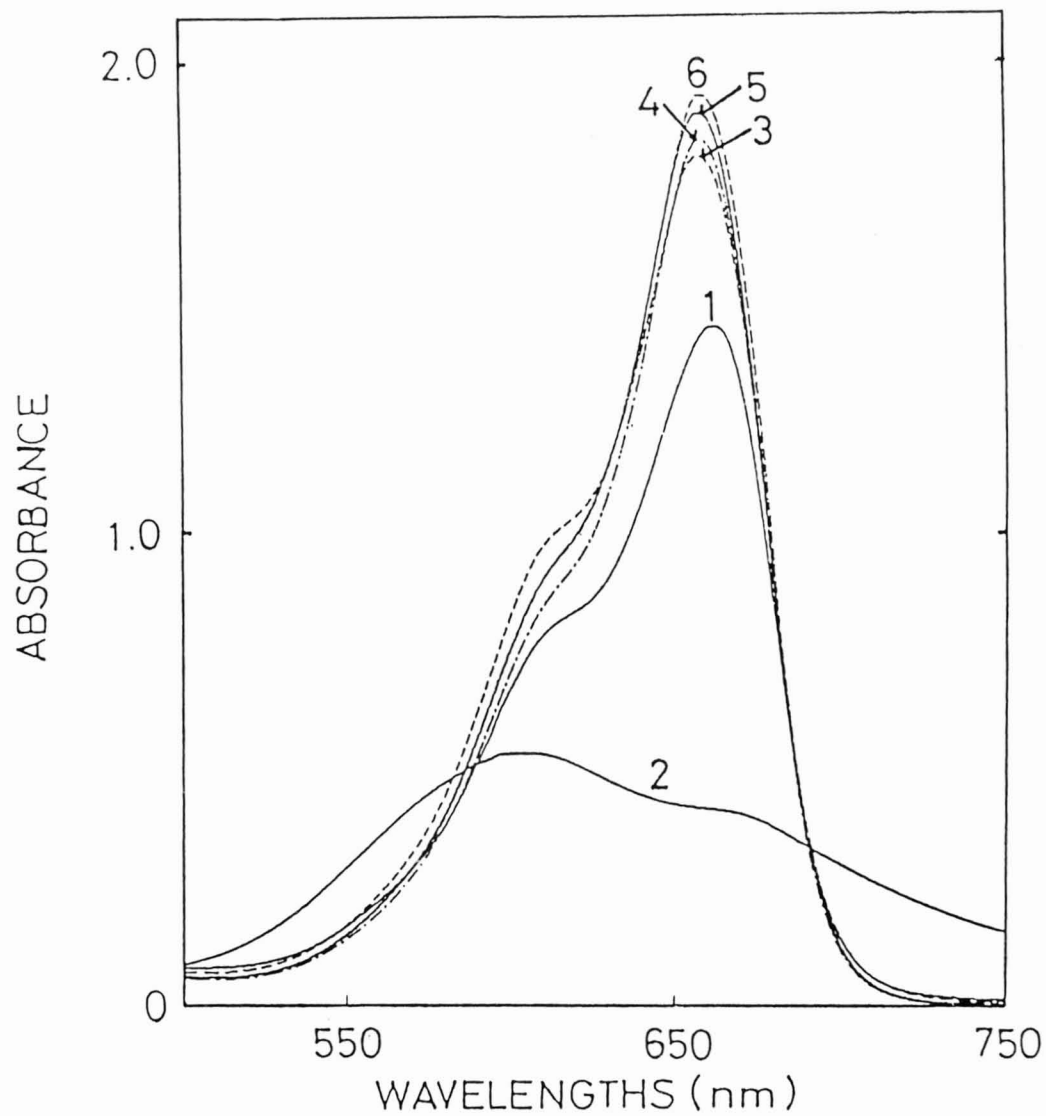


Fig. 3-12 Adsorption spectra of MB solution in the presence of STS at 60°C.

- 1: MB( $2 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ) in absence of STS,  
 2: in the presence of  $1 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$  STS,  
 3:  $3 \times 10^{-3}$  STS, 4:  $4 \times 10^{-3}$  STS,  
 5:  $5 \times 10^{-3}$  STS, 6:  $7 \times 10^{-3}$  STS.

うなスペクトル変化となっている。このことは、MBとSTSとで形成される疎水的錯合体の存在を示している。一方、スペクトル3-6においてSTSの濃度増加がMBの吸光度を高めているが、これはMB-STsの疎水的錯合体のSTSミセルへの可溶化が生じたものと考えられる。以上の結果は、STSの臨界ミセル形成濃度(cmc)が、60°Cにおいて $3 \times 10^{-3}$ - $4 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>付近にあることを予想させるが、このことは伝導度測定によって求められた結果[13]とかなりよく一致している。

次に60°Cにおける種々の濃度のBN水溶液とMB-BN混合水溶液の差スペクトルを求めた結果を図3-13に示す。BN濃度 $2 \times 10^{-4}$ および $4 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>のスペクトル2および3では、先のSTSの場合と同様、MBの吸光度が低下するスペクトル変化となっており、MBとBNの疎水的錯合体の存在を示している。

一方、BN濃度が高くなると徐々にMBの吸光度が増加し、スペクトル4-8では640 nm付近で明確な等吸収点がみられる。これらのスペクトルのBNの濃度範囲は、図3-8においてBNの会合体形成によって $\epsilon$ が急激に減少し始める濃度範囲とほぼ一致し、BNの会合体が形成されるとMBのスペクトルが変化することを示している。これは、BNが形成するミセル内へ疎水的なMB-BN錯合体が可溶化したことを示唆する。このようなBNのミセル形成は、吸収スペクトル測定から得られたBNの7-9量体といった大きい会合体形成の結果を支持するだろう。

さらに先に三石ら[6]は電導度測定などからPe0およびHe0のミセルと対イオンとの結合の可能性について指摘しているが、BNについてもVPO法による $\Delta R$ 値から同様なことが推察される。すなわち、MNおよびENの $\Delta R$ 値が希薄溶液において理想的挙動をする尿素( $\nu=1$ ,  $\phi=1$ )より大きく、またその2倍より小さいことは、電離した染料分子の重量モル濃度が実際より低く見積もられていることであり、その原因として染料イオンの自己会合が考えられる。さらにBNの $\Delta R$ 値が尿素より小さいことは、単に染料イオンの会合体形成だけでなく、会合体に対イオンであるナトリウムイオンが結合していることを示唆している。

また、ここでは示していないが、MNおよびENについても同様な条件でMBとの混合水溶液のスペクトル測定を行った。しかし、これらについては難溶性錯塩の可溶化を示唆するような結果は得られなかった。

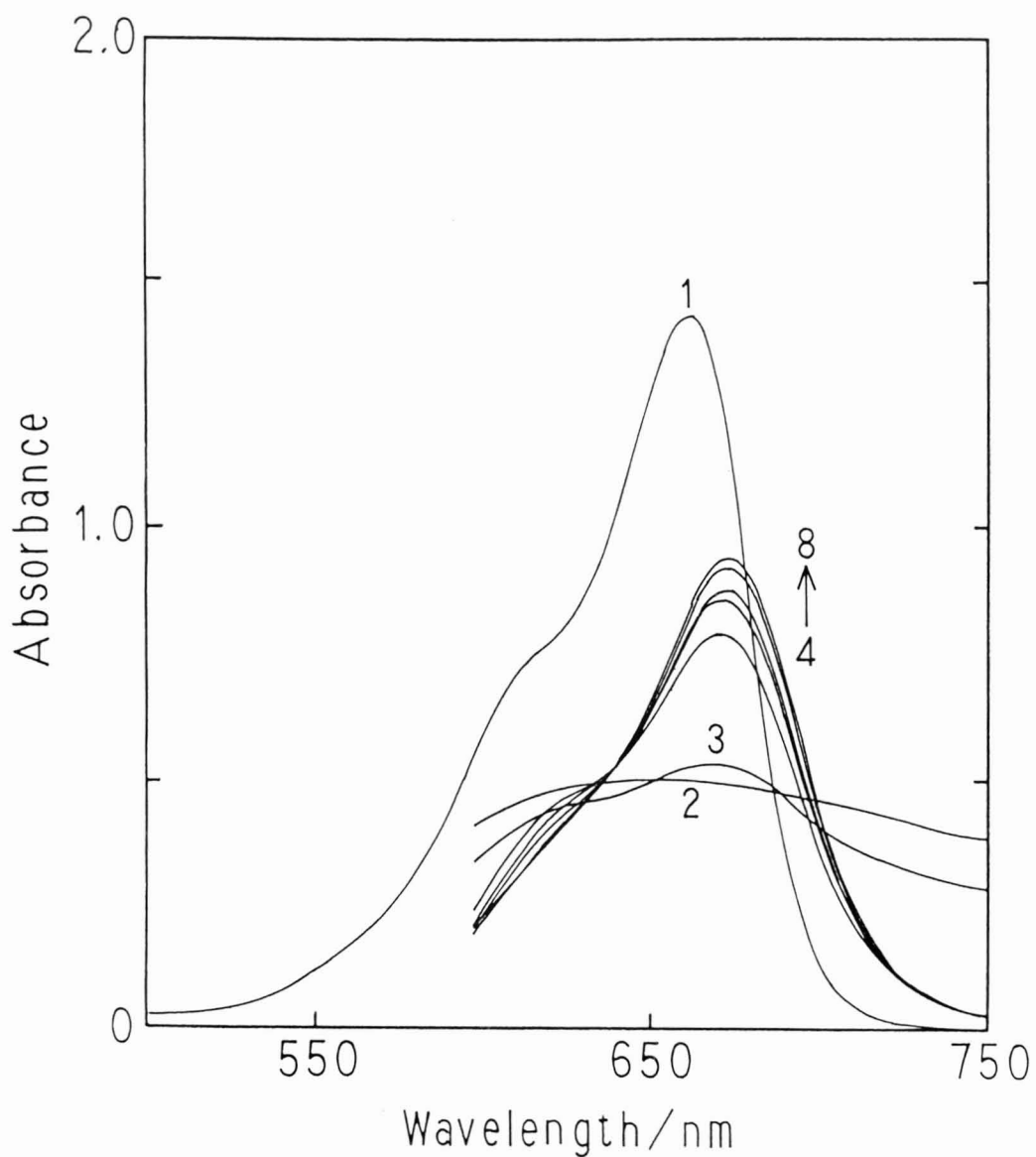


Fig. 3-13 Difference spectra of MB solution in presence of BN at 60°C.

1: MB( $2 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ) in absence of BN,

2: in presence of  $2 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$  BN,

3:  $4 \times 10^{-4}$  BN, 4:  $6 \times 10^{-4}$  BN,

5:  $8 \times 10^{-4}$  BN, 6:  $1 \times 10^{-3}$  BN,

7:  $4 \times 10^{-3}$  BN, 8:  $8 \times 10^{-3}$  BN.

### 3. 4 総 括

本章においては、メチル(MN)、エチル(EN)、n-ブチル基(BN)を有するジアルキルアミノフェニルアゾナフタレン染料(BN系染料)の水溶液に関して次のような検討を行った。

- (1) 前章と同様に蒸気圧浸透法によって浸透係数および平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を求めた。その結果 $\gamma_{\pm}$ 値はいずれも1よりもかなり小さく、染料濃度が高くなるにしたがい、また分子中のアルキル基が大きいほど小さくなった。特にBNの $\gamma_{\pm}$ 値は非常に小さい値を示した。
- (2) 上述の結果を先のメチルオレンジ同族体(MO系染料)の結果と比較検討した。分子中のアルキル基が $\gamma_{\pm}$ 値に大きく影響する傾向は先のMO系染料と同様であるが、ナフタレン核を有するMN系染料の $\gamma_{\pm}$ 値は、対応するアルキル基を有するMO系に比べて小さく、ナフタレン核による影響を強く受ける傾向がみられた。特にBNの $\gamma_{\pm}$ 値は、同じn-ブチル基を有するBOに比べ、かなり小さい $\gamma_{\pm}$ 値となった。たとえば、温度50°C、濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ において $\gamma_{\pm}$ 値は、BOでは0.484、BNでは0.32であった。
- (3) 可視吸収スペクトル測定により、MN系染料の水溶液中における会合数nおよび会合反応定数Kを求めた。分子吸光係数の濃度依存性から会合数を求め、50°CにおいてENは4量体、BNは7-9量体として存在することが明かとなった。また、ENおよびBNの会合反応定数は、ENが $K_{EN} = 1.47 \times 10^7 \pm 9 \times 10^5 \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3}$  (n=4)、BNは $K_{BN} = 1.41 \times 10^{22} \pm 1.3 \times 10^{21} \text{ dm}^{22} \text{ mol}^{-7}$  (n=8)となった。
- (4) 特に大きな会合体を形成するBNについては、60°Cにおけるメチレンブルー(MB)-BN混合水溶液の可視吸収スペクトル測定から、疎水的なMB-BN錯合体のBNミセルへの可溶化現象が認められた。さらにVPO法の測定抵抗値差などからBNミセルと対イオン(ナトリウムイオン)との結合も考えられた。

参考文献

1. M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn., 52, 3496 (1979).
2. H. H Sumner, "The Theory of Coloration of Textiles", (A. Johnson, Ed.), Society of Dyers and Clourists. Bradford, p.267 (1989).
3. 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 槇書店, p. 313 (1976).
4. 三石賢, 八木敏之, 石渡勉, 日蚕誌, 55, 314 (1986).
5. L. F. Fieser, 「有機化学実験」, 平田義正, 中西香爾訳, 丸善, p. 183 (1963).
6. E. Atherton, R. H. Peters, D. A. Downey, J. Soc. Dyers Clour., 74, 242 (1958).
7. M. Mitsuishi, I. Hirose, T. Izumi, T. Yagi, T. Ishiwatari, Sen'i Gakkaishi, 40, T-37 (1984).
8. S. R. Sivaraya Iyer, G. S. Singh, J. Soc. Dyers Clour., 89, 128 (1973).
9. D.R. Lemin, T. Vickerstaff, Trans. Fraday Soc., 43, 491 (1947).
10. K. Hamada, S. Take, T. Iijima, S. Amiya, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 3141(1986).
11. 濱田州博, 科学と工業, 67(2), 59 (1993).
12. P. Becher, "Emulsion : Theory and Practice", Reinhold. New York, p. 38 (1957).
13. O. R. Howell, H. G. B. Robinson, Prc. Roy. Soc., A115, 386 (1936).



## 第 4 章

1-アミノ-4-アルキルアミノ  
アントラキノン-2-スルホン酸  
ナトリウムの水溶液中における分  
散状態

## 第4章 1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムの水溶液中における分散状態

### 4.1 緒言

第2章および第3章において、一連のアルキル基を有するモノアゾ染料であるメチルオレンジ同族体およびジアルキルアミノフェニルアゾナフタレン染料の水溶液中における平均活量係数を求め、さらに溶液中における挙動について会合数などから詳細な検討を行ってきた。

いうまでもなく、染料およびその類似化合物には数多くの化合物があり、それぞれ多様な特性を有することがよく知られている。なかでもアミノアントラキノ-2-スルホン酸誘導体からなる染料の一群は、これまで取り扱ったアゾ染料とはかなり異なった挙動を示すことが知られている。

たとえば三石ら[1]は、1,5-ジヒドロキシ-4,8-ジアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムの伝導率を測定して、顕著なMcBain効果が見られることを認めている。また、Sivaraya Iyerら[2]は、一連のアルキル基を有する1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム（B1系染料）が界面活性剤の臨界ミセル形成濃度と類似した臨界会合濃度(Critical Aggregation Concentration)を有することを報告している。

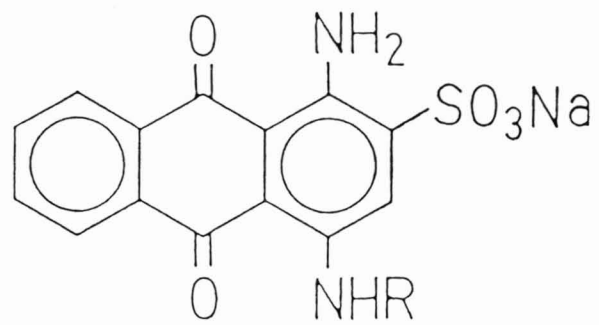
一方、三石ら[3]はナイロンに対するB1系染料の吸着にはアルキル基の効果が大きいことを見いだしている。

そこで本章においては、これらのことについてさらに詳細に検討するために、メチル、エチル、*n*-プロピル、および*n*-ブチル基を有する1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムの水溶液中における挙動について、第2章および第3章と同様にVPO法によって検討した結果について述べる。

### 4.2 実験試料および方法

#### 4.2.1 試料

本実験に使用した染料は図4-1に示すような1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム（B1系染料）、すなわち1-アミノ-4-メチルアミノ(B1)、1-アミノ-4-エチルアミノ(B2)、1-アミノ-4-*n*-プロピルアミノ



R = CH<sub>3</sub>      B1

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>      B2

n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>      B3

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>      B4

Fig. 4-1 Dyes used.

(B3), 1-アミノ-4-n-ブチルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム(B4)である。

これらの染料は、1-アミノ-4-ブロモアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムに、対応するアルキルアミン、炭酸ナトリウムおよび硫酸銅をそれぞれ加え、水溶液中で8時間加熱還流して合成した[4]。活性アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて得られた生成物から不純物を分離し、エタノールで再結晶した後、さらに元素分析で純度を確認したものをを用いた。また、基準物質である尿素は前章と同様に精製したものをを用いた。

#### 4. 2. 2 蒸気圧浸透法による測定

2.3.2と同様の方法および条件で行った。すなわち、測定は日立分子量測定装置115形を用い、温度 $50 \pm 0.1$ および $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、染料濃度 $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-2}$  mol  $\text{kg}^{-1}$ の範囲で行った。

また、基準物質として用いた尿素の特性値 ( $\Delta R$ 値およびk値) は、先の2.3.2において示したものと同様である。

### 4. 3 結果および考察

#### 4. 3. 1 測定抵抗値差

表4-1および図4-2, 4-3には、50および $60^\circ\text{C}$ におけるB1系染料濃度と測定抵抗値差 $\Delta R$ の関係を示す。また、基準物質として用いた尿素の $\Delta R$ 値は図上において破線で示した。この図から次のことが認められる。

各染料のプロットは全て直線的であるが、ややわずかに下向きの曲線を示している。また、すべてのB1系染料の $\Delta R$ 値は尿素の値よりも大きく、その2倍よりも小さい。(この図には示してはないが、塩化ナトリウムについても $\Delta R$ 値の測定を行い、尿素の約2倍の値を得ている。)  $\Delta R$ 値はB1が最も大きく、分子中のアルキル基の大きくなるにしたがい、 $B1 > B2 > B3 > B4$ の順に小さくなった。このような傾向は先のM0系およびMN系染料と同様であるが、B1系の場合、M0系およびMN系染料に比べて特に染料間の違いは小さく、アルキル基の変化による $\Delta R$ 値への影響は少ない。また、 $60^\circ\text{C}$ における $\Delta R$ 値は全体に $50^\circ\text{C}$ よりも小さくなった。

Table 4-1 Measured resistance differences for B1, B2, B3, and B4 at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	B1		B2		B3		B4	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	4.1	3.5	4.0	3.1	4.0	3.1	3.6	3.3
2.0	7.5	6.1	7.1	5.5	7.3	5.5	6.6	5.7
3.0	10.6	8.7	10.2	8.0	10.1	8.0	9.5	8.2
4.0	13.7	11.1	13.2	10.3	13.1	10.3	12.4	10.4
5.0	16.8	13.7	16.1	12.9	16.0	12.8	15.3	12.8
6.0	19.9	16.0	19.1	15.2	18.9	15.3	18.2	15.2
7.0	22.9	18.5	22.1	17.5	21.8	17.5	21.1	17.4
8.0	26.0	21.0	25.0	19.9	24.7	20.0	23.9	19.7
9.0	29.0	23.3	28.0	22.2	27.6	22.3	26.8	21.9
10.0	32.2	25.7	31.1	24.5	30.6	24.7	29.8	24.2

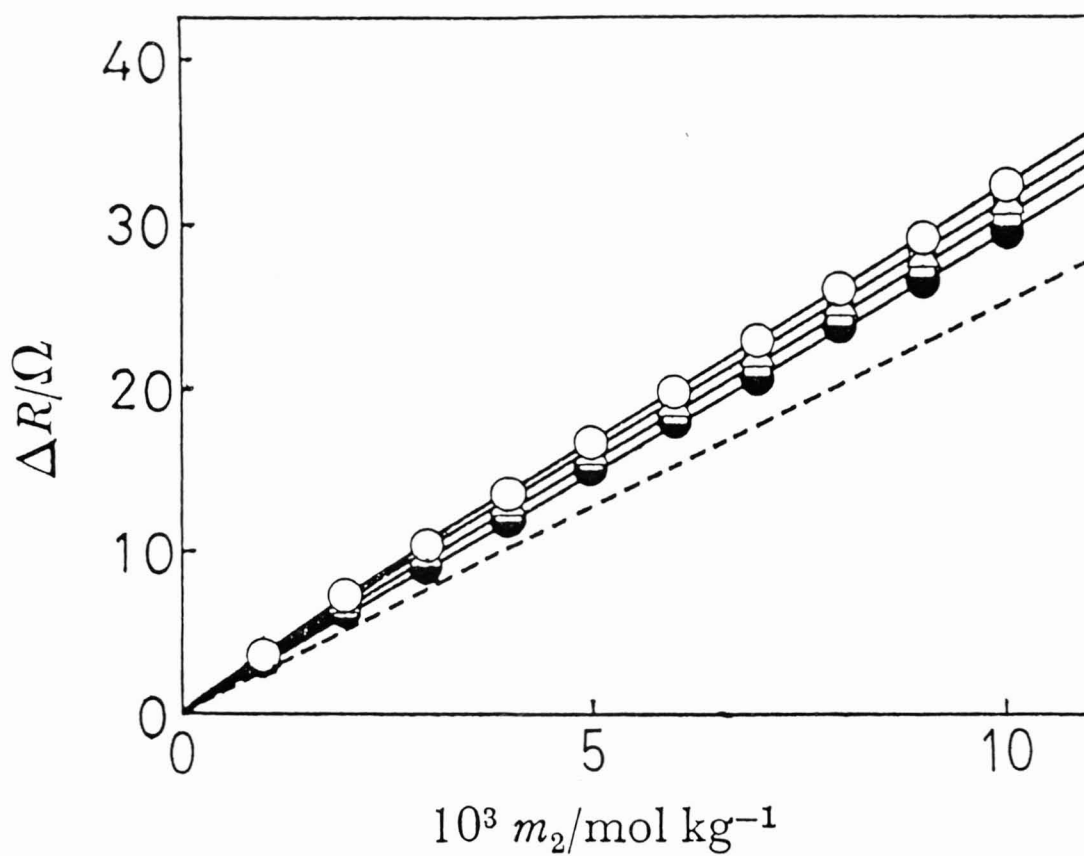


Fig. 4-2 Measured resistance differences of B1, B2, B3, and B4 at 50°C.  
 B1( $\circ$ ), B2( $\triangle$ ), B3( $\square$ ), B4( $\bullet$ ), Urea( --- ).

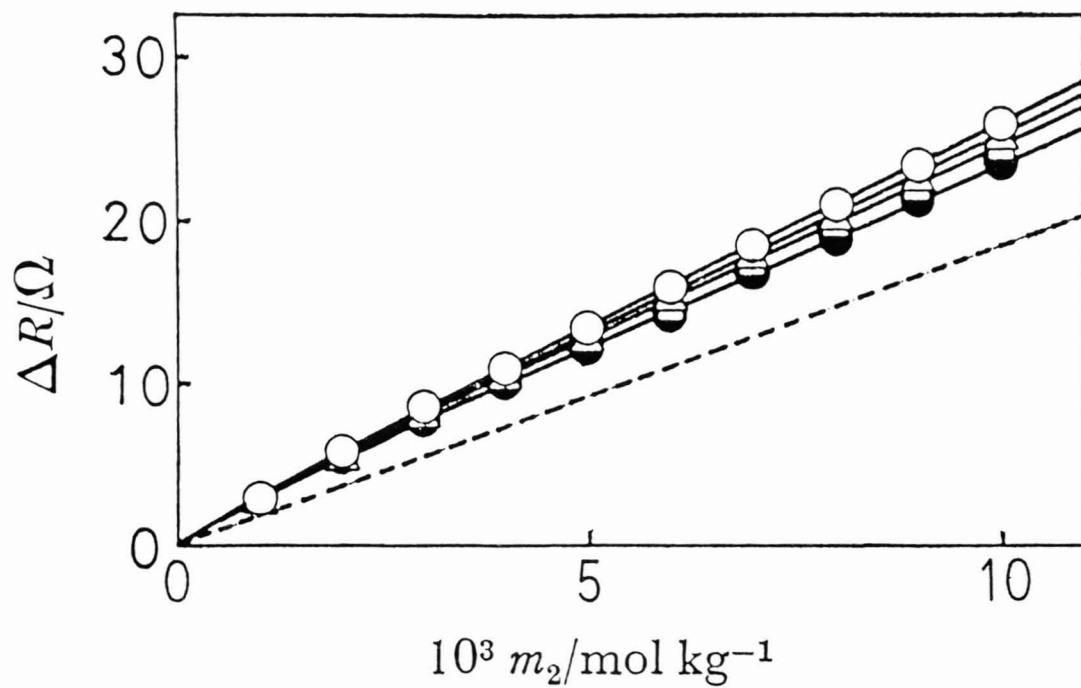


Fig. 4-3 Measured resistance differences of B1, B3, B4, and B5 at 60°C.  
 B1( $\circ$ ), B2( $\triangle$ ), B3( $\square$ ), B4( $\bullet$ ), Urea( --- ).

#### 4. 3. 2 浸透係数

2.4.4と同様に、式2-11を用いて50および60°CにおけるB1系染料の浸透係数 $\phi$ の値を求め、表4-2に示した。これから明らかなように、全てのB1系染料の $\phi$ 値は1よりも小さくなった。また、50°Cにおける $\phi$ 値は60°Cにおける値よりも小さい。

一定温度においては分子中のアルキル基が大きいほど、また濃度が高いほど $\phi$ 値は小さくなり、溶液の理想性からのズレが大きいことがわかる。この傾向は、M0系およびMN系染料と同様である。しかし、たとえば50°Cにおいて全ての染料の $\phi$ 値が0.82から0.59の範囲に含まれ、M0系の0.92から0.65およびMN系の0.89から0.26に比べて、アルキル基の $\phi$ 値への影響は小さく、また濃度変化による影響も小さい。

#### 4. 3. 3 平均活量係数

平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ は、2.4.3と同様に式2-17にしたがって、図4-4および4-5に示した $(1-\phi)/m_2-m_2$ の関係を $m_2=0$ まで外挿して図上積分することなどにより求めた。50および60°Cにおける平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ と濃度との関係を表4-3に示した。 $\gamma_{\pm}$ 値は濃度が高いほど、また分子中のアルキル基が大きいほど小さくなった。また、全体に50°Cの $\gamma_{\pm}$ 値は60°Cに比べて小さく、温度が高い方が $\gamma_{\pm}$ 値は大きくなった。

このように分子中のアルキル基が $\gamma_{\pm}$ 値に影響する傾向は、先のM0系およびMN系染料と同様である。しかし、いくつかの点でベンゼン核およびナフタレン核を有するモノアゾ染料であるM0系およびMN系染料とアントラキノン核を有するB1系染料とは異なった挙動を示している。

M0系およびMN系染料はB1系染料に比べて濃度による影響が大きく、このことはアルキル基が大きいほど顕著に表れる。n-ブチル基を有するB0, BN, およびB4の各染料の50°Cにおける $\gamma_{\pm}$ 値は、測定濃度範囲（B0およびB4は $1 \times 10^{-3}$ - $9 \times 10^{-3}$  mol kg<sup>-1</sup>, BNは $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-2}$  mol kg<sup>-1</sup>）において、濃度が高くなるにしたがい、それぞれ0.74から0.43, 0.44から0.076, および0.54から0.37へと減少し、B1系染料の $\gamma_{\pm}$ 値の変化は小さい。

また、M0系およびMN系染料ではアルキル鎖長の異なる染料間において $\gamma_{\pm}$ 値に



Table 4-2 Osmotic coefficients of B1, B2, B3, and B4 at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	B1		B2		B3		B4	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	0.818	0.941	0.798	0.833	0.833	0.833	0.719	0.877
2.0	0.748	0.820	0.709	0.739	0.729	0.739	0.659	0.766
3.0	0.705	0.779	0.679	0.717	0.672	0.717	0.632	0.735
4.0	0.684	0.746	0.659	0.692	0.654	0.692	0.619	0.699
5.0	0.671	0.736	0.643	0.693	0.639	0.688	0.611	0.688
6.0	0.662	0.717	0.635	0.681	0.629	0.685	0.605	0.681
7.0	0.653	0.710	0.630	0.672	0.622	0.672	0.602	0.668
8.0	0.649	0.705	0.624	0.669	0.616	0.672	0.592	0.662
9.0	0.643	0.696	0.621	0.663	0.612	0.666	0.594	0.654

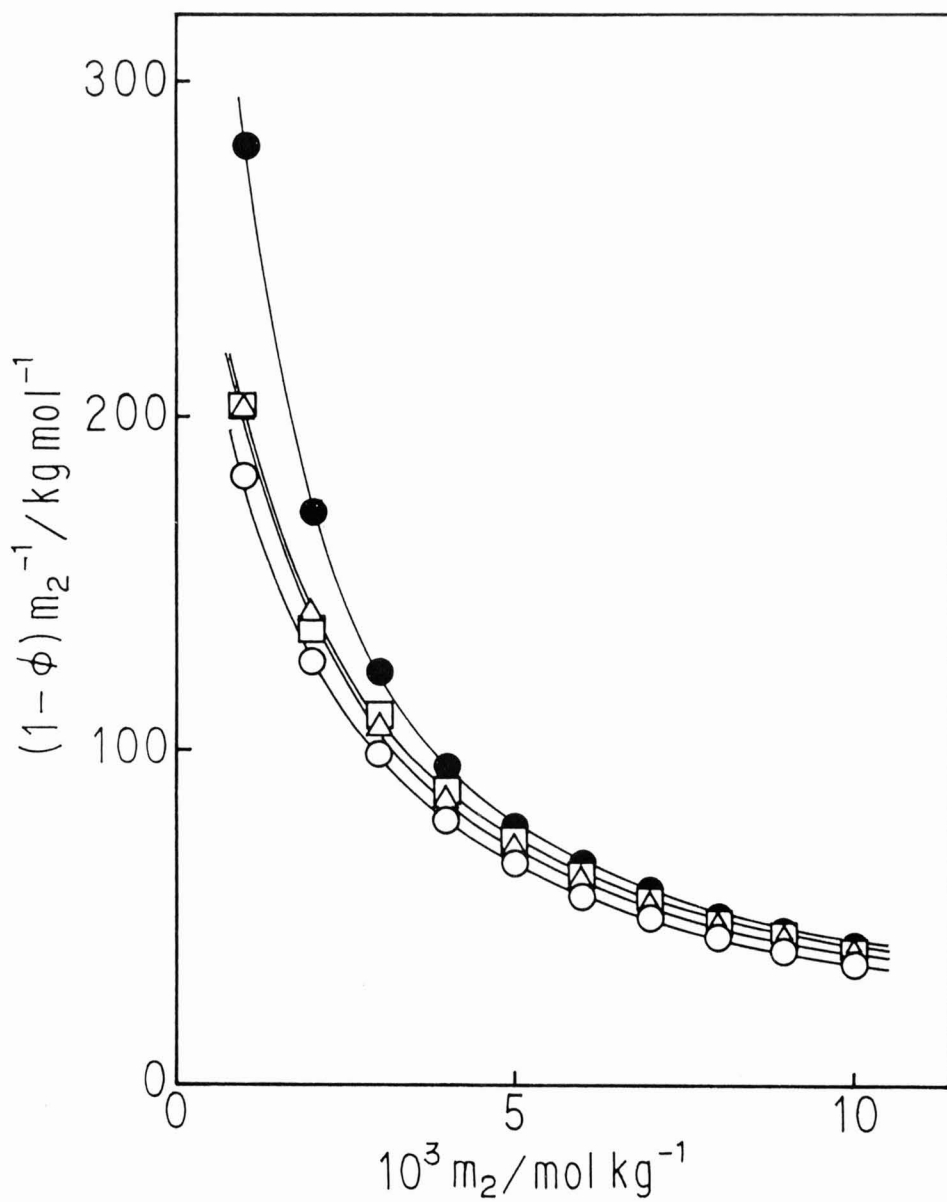


Fig. 4-4 Plots of  $(1-\phi)/m_2$  against  $m_2$  at  $50^\circ\text{C}$ .

B1(○), B2(△), B3(□), B4(●).

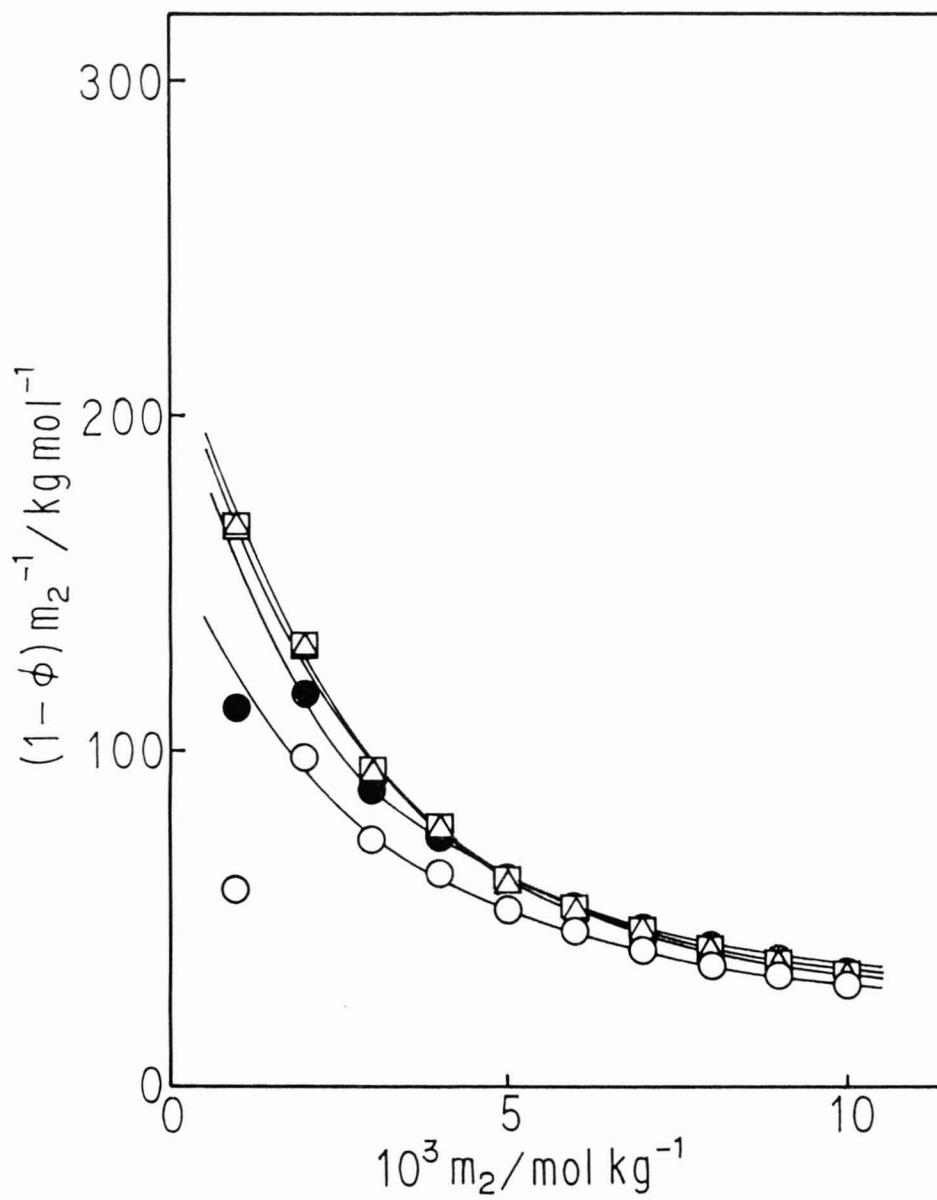


Fig. 4-5 Plots of  $(1-\phi)/m_2$  against  $m_2$  at  $60^\circ\text{C}$ .

B1(○), B2(△), B3(□), B4(●).

Table 4-3 Mean activity coefficients of B1, B2, B3, and B4 at 50 and 60°C

$10^3 m_2$ mol kg <sup>-1</sup>	B1		B2		B3		B4	
	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C	50°C	60°C
1.0	0.676	0.839	0.647	0.703	0.646	0.703	0.540	0.760
2.0	0.593	0.677	0.532	0.551	0.550	0.551	0.459	0.598
3.0	0.508	0.607	0.477	0.525	0.470	0.525	0.422	0.532
4.0	0.478	0.553	0.452	0.477	0.447	0.480	0.406	0.494
5.0	0.462	0.542	0.429	0.488	0.427	0.473	0.395	0.473
6.0	0.451	0.526	0.418	0.472	0.414	0.481	0.387	0.476
7.0	0.434	0.502	0.420	0.453	0.405	0.449	0.386	0.454
8.0	0.433	0.523	0.403	0.454	0.397	0.458	0.375	0.449
9.0	0.416	0.484	0.372	0.448	0.349	0.445	0.369	0.436

かなりの違いがみられたが、B1系染料間においてはその違いは小さく、アルキル鎖長の変化による $\gamma_{\pm}$ 値への影響は小さい。たとえば、温度50°C、濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ におけるB1, B2, B3, およびB4の $\gamma_{\pm}$ 値は、各々0.462, 0.429, 0.427, および0.395であり、アルキル基が大きくなるにしたがって $\gamma_{\pm}$ 値は小さくなってはいるが、その差は小さい。

さらに、このようなB1系染料の $\gamma_{\pm}$ 値は、先にChadwickら[5,6]がクロラゾールスカイブルーFFについて求めた $\gamma_{\pm}$ 値と同程度である。

#### 4. 3. 4 平均活量と会合数の関係

2.4.4と同様に濃度と平均活量との関係から会合数について検討した[7]。

図4-6および4-7は、各会合数における $-\log m_2$ と $-\log a_{\pm}$ との関係の理論線に、実験結果をプロットしたものである。

この図から50°Cにおいて、B1, B2およびB3は3-4量体、B4は4-5量体として存在していると考えられる。また、60°CにおいてはB1は2-3量体、B2, B3, およびB4は3-4量体として存在し、50°Cに比べて全体に会合数は小さくなった。

HillsonとMcKay[8]は、ポーラログラフによる測定からB1系染料と同様のアミノアントラキノン構造をもつSolway Ultra Blue Bの低濃度のクエン酸ナトリウム存在下における会合数( $n=5$ )を求めているが、その値に匹敵している。また、この実験結果からは、Sivaraya Iyerら[2]が主張するこれら染料の2量体形成の臨界濃度の存在は認められなかった。

このように分子中のアルキル基が大きいほど会合数大きくなる傾向は、先のモノアゾ染料と同様である。しかし、B1系染料は平均活量係数の値からも明らかのように、M0系およびMN系染料に比べ、アルキル基の違いによる染料間の会合数の違いは小さく、温度変化による会合数の変化も小さい。このような会合挙動の違いは、アゾベンゼン構造およびベンゼンアゾナフタレン構造とアントラキノン構造との違いによるものと考えられる。

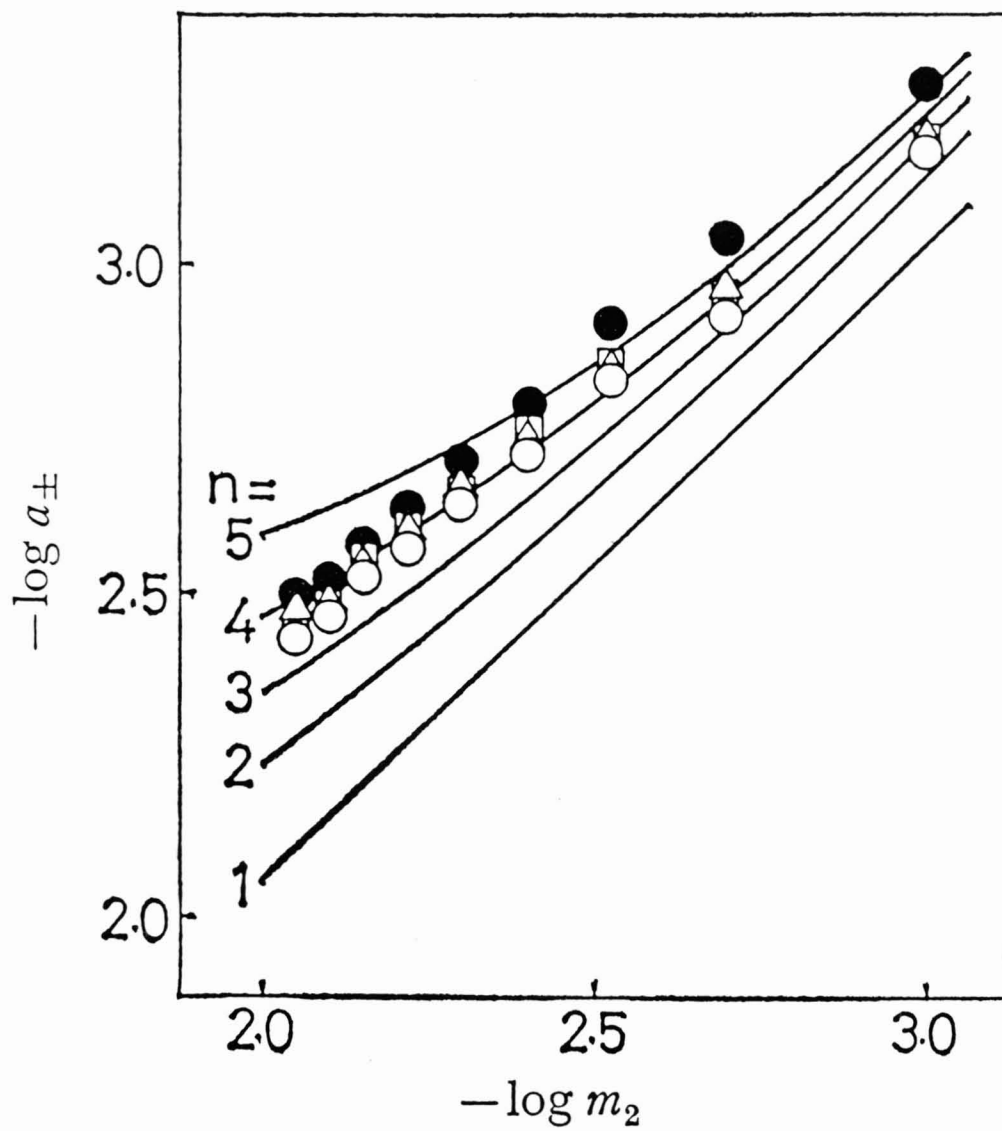


Fig. 4-6 Concentration dependence of mean activity for B1, B2, B3, and B4 at  $50^{\circ}\text{C}$ .  
 B1( $\circ$ ), B2( $\triangle$ ), B3( $\square$ ), B4( $\bullet$ ).

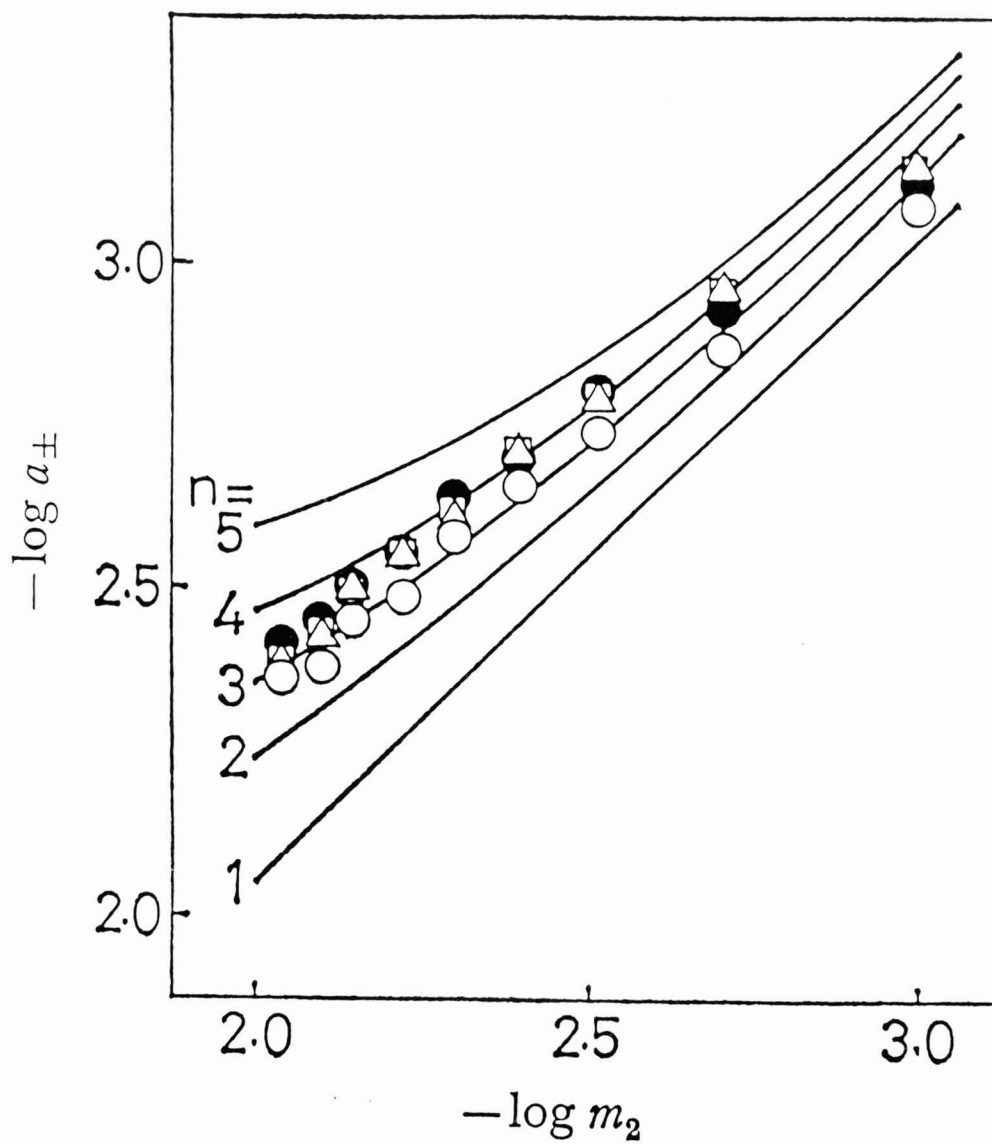


Fig. 4-7 Concentration dependence of mean activity for B1, B2, B3, and B4 at 60°C.

B1(○), B2(△), B3(□), B4(●).

#### 4. 4 総 括

本章においては、VPO法によってメチル、エチル、n-プロピル、およびn-ブチル基を有する1-アミノ-4-アルキルミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム水溶液の特性に関して検討し、次のような結論が得られた。

- (1) 先の2種のモノアゾ染料（M0系およびMN系染料）と同様に、平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ は濃度が高くなるにしたがい、また分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなった。
- (2) B1系染料は、モノアゾ染料であるM0系およびMN系染料に比べ、濃度および分子中のアルキル基の大きさの $\gamma_{\pm}$ 値への影響が小さい。
- (3) 濃度と平均活量との関係から会合数について検討した。50°CにおいてはB1, B2, およびB3はそれぞれ3-4量体, B4は4-5量体, 60°CではB1は2-3量体, B2, B3, およびB4はそれぞれ3-4量体として存在していることが明らかになった。



参考文献

1. M. Mitsuishi, G. Aida, Bull. Soc. Japan, 39, 246 (1966).
2. S. R. Sivaraya Iyer, G. S. Singh, J. Soc. Dyers Colour., 89, 128 (1973).
3. M. Mitsuishi, T. Kichika, T. Takaoka, T. Ishiwatari, Sen-i Gakkaishi, 42, T-374 (1986).
4. 細田豊, 「理論製造 染料化学」, 技報堂, p. 570 (1963).
5. C. S. Chadwick, S. M. Neal, J. Polymer Sci., 28, 355 (1958).
6. H. D. Hardy, S. M. Neal, J. Polymer Sci., 46, 195 (1960).
7. M. Milićević, G. Eigenmann, Helv, Chim, Acta, 44, 1039 (1964).
8. P. J. Hillson, R. B. McKay, Trans. Fraday Soc., 61, 374 (1965).

## 第 5 章

メチルオレンジおよびその同族体の  
セロハンへの吸着

## 第5章 メチルオレンジおよびその同族体のセロハンへの吸着

### 5.1 緒言

これまで一連のアルキル基を有するMO系, MN系, およびB1系染料の水溶液中における平均活量係数をVP0法によって求め, 水溶液中における染料分子の分散状態に対して疎水基がどのように影響するかについて検討した[1-4]。その結果, 平均活量係数は分子中の疎水基の大きさに強く依存し, アルキル基の大きいものほど平均活量係数は小さく, またより大きな会合体として存在していることを見いだした。

また, 三石およびDatynerは $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl水溶液中におけるMO系染料の会合状態をStokes型拡散セルを用いて検討することによって, 同様の結果を得ている[5]。さらに須藤ら[6]は吸収スペクトル測定によってアルキル鎖長の異なる酸性アゾ染料の水溶液中における会合状態の検討を行い, アルキル鎖長が長い染料の会合は多段平衡となり, 会合定数が大きくなることを見いだした。

このように水溶液中に分散する染料の粒子径は, 分子中のアルキル基に強く影響され, アルキル基が大きくなるにしたがって大きな粒子として分散していることは明かになっている。

これまで高分子と染料の相互作用において染料会合体の与える影響についての報告は多い[7]。しかし, 平均活量係数が明かにされている染料と高分子との相互作用について検討した論文はほとんどない。

そこで本報告においては, 先に平均活量係数を求め, さらに会合に対する知見を得たMO系染料を用いて, セロハンフィルムに対する平衡吸着量を求め, 染料の平均活量係数, 会合数などと吸着量との関係について検討したので報告する。

### 5.2 実験試料および方法

#### 5.2.1 試料

本実験では, メチル, エチル, およびn-ブチル基を有する4'-ジアルキルアミノアゾベンゼン-4-スルホン酸ナトリウム 3種 [MO系染料: メチルオレンジ(MO), エチルオレンジ(EO), ブチルオレンジ(BO)] (図2-2参照) を次のように

合成，精製して用いた。

M0は市販特級品を水から3回再結晶することによって精製した。

E0は，東京化成工業社製試薬を活性アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて不純物を分離し，エタノールから再結晶して精製した。

B0は，弱酸性溶液中においてジアゾ化したスルファニル酸とN，N-ジブチルアニリンとをカップリングすることによって合成した。これをE0と同様にカラムクロマトグラフィーによって不純物を分離し，再結晶して精製した。

これらの染料はさらに元素分析で純度を確認した [M0: 分析値: C, 51.37; H, 4.31; N, 12.8%; 計算値 (含水率 8.3%): C, 47.1; H, 4.88; N, 11.77%; E0: 分析値: C, 54.07; H, 5.11; N, 11.82%; 計算値 (含水率 4.6%): C, 51.56; H, 5.39; N, 11.27%; B0: 分析値: C, 58.38; H, 6.37; N, 10.21%; 計算値 (含水率 1.2%): C, 57.68; H, 6.43; N, 10.09%]。

無機電解質として試薬特級NaClをそのまま用いた。

セロハンフィルムは，ユニオン・カーバイド社製，膜厚0.0008インチのものを，沸騰したイオン交換水中で20分間，8回処理したものをを用いた。なお，このフィルムの水分率は，島津電子水分計EB-280-MOCを用い，フィルムの乾燥前後の重量を精秤して決定した。

## 5. 2. 2 平衡吸着量の測定

精製したセロハンフィルムに対する染料の平衡吸着量は次のように求めた。

### 5. 2. 2. 1 NaCl無添加の場合

セロハンフィルム0.05 gを染料水溶液 (染料濃度 $2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 50 mlの中に入れ (浴比1:1000)，所定の温度 (50, 70, 90°C) で染着平衡に達するまで50時間染色した。染色後，染色フィルムを取り出し，25%ピリジン水溶液で染料を抽出し，その抽出液について島津分光光度計UV-180を用いて比色することによって，平衡吸着量を決定した。

### 5. 2. 2. 2 NaCl添加の場合

染料水溶液（染料濃度  $1 \times 10^{-4}$  -  $5 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, NaCl 濃度  $3 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>）50 mlの中に、精製したセロハンフィルム0.05 gを入れ、所定の温度（25, 50, 75°C）で染色した。平衡吸着量の決定は2.3.1と同様に行った。

## 5. 3 結果および考察

### 5. 3. 1 NaCl無添加の平衡吸着量

図5-1にはM0, E0, およびB0の50, 70, および90°CにおけるNaCl無添加の場合の吸着等温線を示した。この図から次のことがわかる。いずれの温度においてもM0, E0の吸着等温線はいずれも直線に近いが、やや横軸に対して凸形である。B0は高濃度になるにしたがい横軸に対して平行である。

吸着量はいずれの温度においてもM0 > E0 > B0であって、染料分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなっている。温度上昇によってM0およびE0の吸着量はそれぞれ減少しているが、M0は特に減少の割合が大きく、E0はM0に比べて小さい。また、M0とE0の吸着量の差は、温度上昇とともに小さくなり、90°CではM0とE0の吸着量はほぼ近い値を示している。

図5-2には、図5-1からB0の吸着等温線だけをとりだして示してある。この図よりB0の吸着量変化は特徴的であり、温度上昇によって吸着量は増加していることがわかる。

M0およびE0のように吸着等温線が凸形ないしはS形を示す例はいくつか報告されている。たとえばWillsらはクリソフェニンGのセロハンに対する染色において、吸着等温線は凸形になることを示している。その原因として、少数の親和力の大きい染着座席の存在を上げている[8]。

また、Giles[9]は数多くのデータからセルローズに対してS形等温線を示すような吸着物質の共通の条件をいくつか上げている。その中には分子中にかなりの疎水性部分を有するような一官能性物質が含まれている。しかもこれらは吸着に際しては会合体を形成しないとするような条件を示している。本実験において用いたM0系染料も分子中にかなりの疎水性部分を有する一官能性物質である。

構造的には類似している同族体でありながら、各染料間には吸着量および等

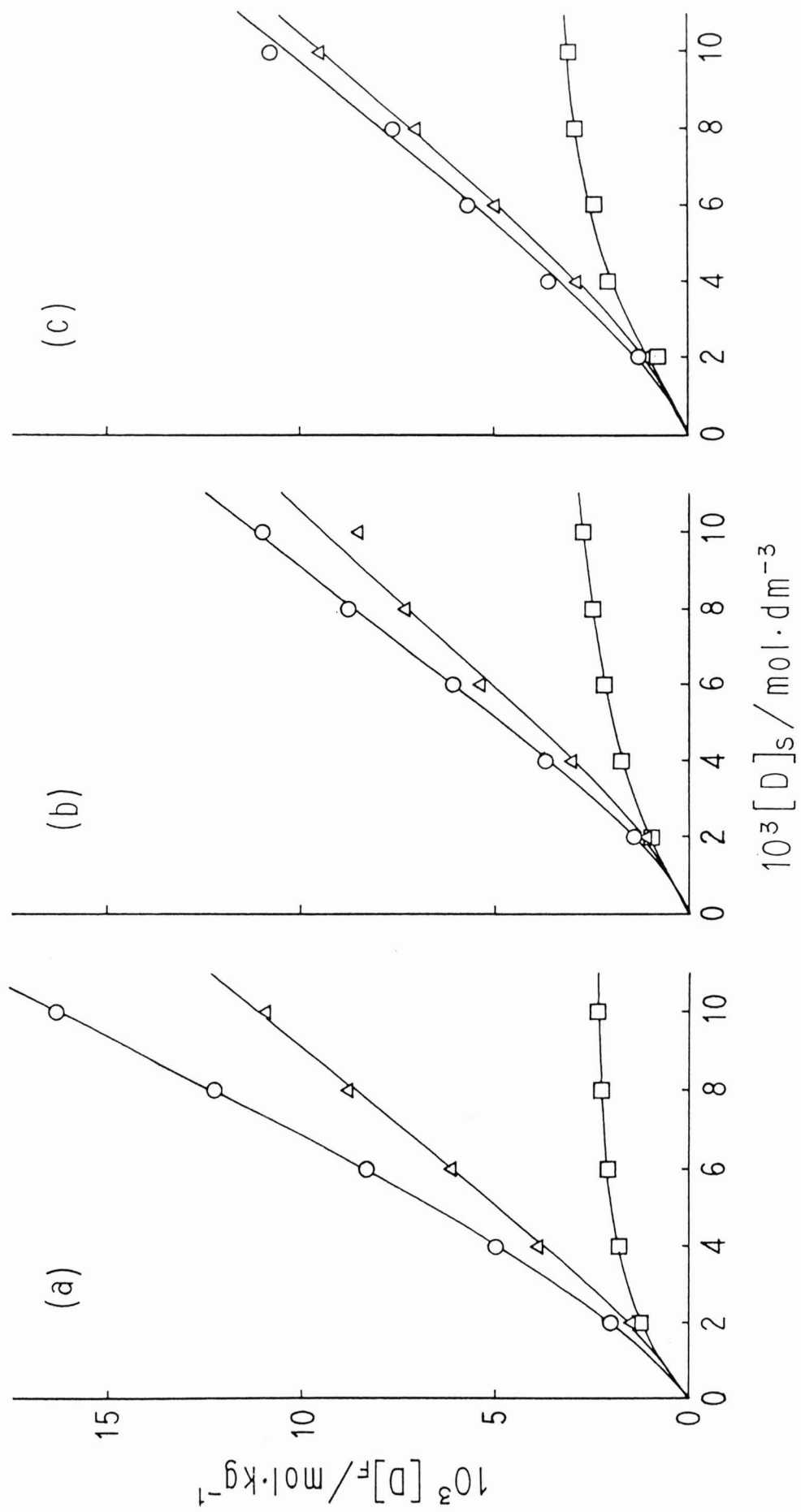


Fig. 5-1 Adsorption of M0, E0, and B0 on cellophane at 50, 70, and 90°C.

a: 50°C, b: 70°C, c: 90°C.

M0( $\circ$ ), E0( $\Delta$ ), B0( $\square$ ).

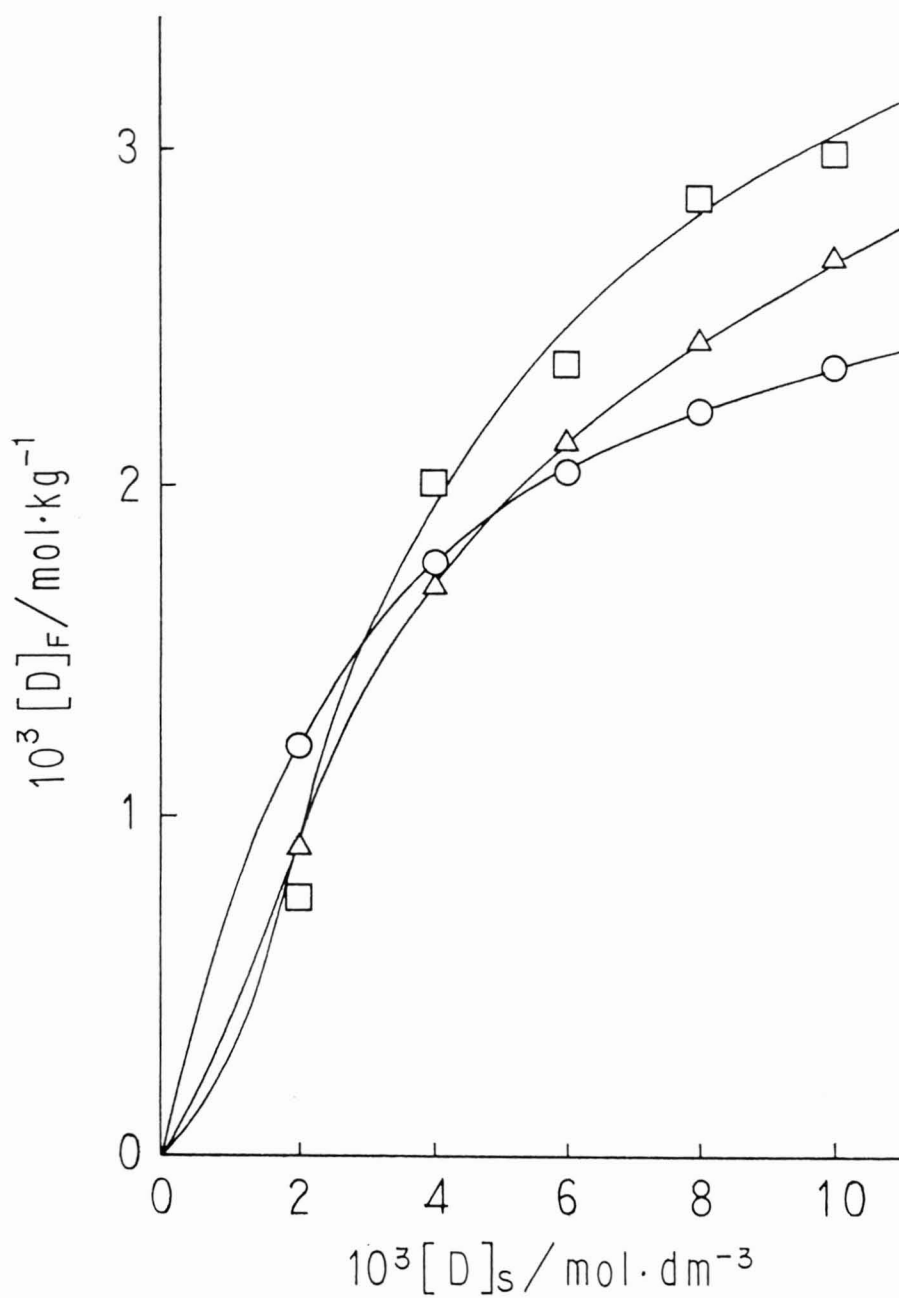


Fig. 5-2 Adsorption of BO on cellophane at 50, 70, and 90°C.  
50°C(○),70°C(△),90°C(□).

温線に大きな違いがみられた。その原因は水溶液中における染料の分散状態の違いにあると考えられる。そこで本実験で得られた結果について、溶液中における染料の会合と活量をそれぞれ考慮して検討した。

まず染料の会合が吸着量に与える影響を検討した結果について述べる。

先に我々は、本実験において用いた染料と全く同じM0系染料の水溶液中における挙動をVPO法によって検討し、50、60°Cにおける平均活量係数  $\gamma_{\pm}$  を得た[1]。その結果、すべての  $\gamma_{\pm}$  値は1よりもかなり小であって、理想性からのズレは大きかった。また、 $\gamma_{\pm}$  値は染料分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなった。M0系染料の  $\gamma_{\pm}$  値がこのように1よりかなり小さい原因としては水溶液中での染料の会合が考えられる。そこで会合数を染料濃度と平均活量との関係から、Milićevićら[10]の方法によって求めた。その結果 50°CにおいてM0、E0の平均会合数  $n$  は2程度、B0は4程度であり、 $n$  は概してアルキル基の大きさの順、すなわち  $B0 > E0 > M0$  であった。

以上のようにM0系染料は50°Cの水中においては会合しており、分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって、その会合数は大きくなった。このような溶液中の分散状態の特徴は、当然セロハンに対する染料の吸着挙動に影響するはずである。

セロハンに陰イオン性染料が吸着する際、両者の間に作用する力は遠達力である静電氣的力と近達力であるファンデルワールス力である。また、染料の吸着はセロハン細孔への染料粒子の拡散につづいて起こると考えられるから、溶液中の染料粒子の大きさも吸着に影響し、粒子径が大きくなるにしたがって、細孔内への染料の侵入は阻害されるはずである。

染料粒子の大きさは  $B0 > E0 > M0$  であって、大きい粒子ほどセロハンの細孔内での拡散が妨げられよう。これもセロハンに対する吸着量が  $M0 > E0 > B0$  である原因として上げられる。

一方、セロハンは水中においてはその表面が負荷電している[11]。また、本実験において用いた染料粒子も同様に負荷電しているので、両者の間には静電氣的反発力が働くものと考えられる。

前述のように、大きいアルキル基を含むB0は会合数が大きいため粒子の荷電数も大きい。したがって、セロハンとの間に作用する反発力も大きくなる。そ



の結果、吸着量は小さくなると考えられる。

このように50°Cにおいてセロハンに対する吸着量がM0> E0> B0である原因の一つとして、会合によって染料粒子の荷電数の大きさがB0> E0> M0となっていることが上げられる。したがって、50°Cにおけるセロハンへの染料の吸着挙動は、溶液中における染料の会合を考慮することによって十分に説明できる。

次に70, 90°Cにおいて得られた結果について検討する。

一般に染料イオンの会合反応は発熱的である[12]。したがって、溶液の温度が上昇することによって解会合が起こる。M0系染料も同様であって、60°Cにおける会合数の方が50°Cにおける値より小さいことについてはすでに報告したとおりである[1]。さらに高温の70および90°Cにおいては、M0系染料の会合数は一層小さくなることが予想される。したがって、温度が上昇して会合数が小さくなれば、会合粒子の荷電数も減少するので、セロハンとの間に作用する静電的反発力も小さくなるとともに、粒子径が小さくなるために基質内での拡散は容易になるものと考えられる。また一方、M0系染料とセロハンとの間に作用するファンデルワールス力は、アルキル基が大きくなるにしたがって大きくなる。もしM0系染料が溶液中で単分子状態で分散しているならば、セロハンへの染料の吸着はアルキル基の大きさの順、すなわちB0> E0> M0であるはずである。したがって、温度の上昇によってM0およびE0の吸着量はそれぞれ減少しているにもかかわらず、B0の吸着量が逆に増加しているのは、B0会合体が解会合によって染料粒子径が小さくなり、セロハンとの静電的反発力が減少するとともに、セロハン細孔内における拡散が容易になることに起因するものと考えられる。

このように70, 90°Cにおいては、50°Cの場合に比較して、染料の解会合が起こることによって、セロハンとの間に静電的反発力が減少する一方で、上述のようなアルキル基の効果を考慮すれば説明することができる。

Morton[7]は光二色性を利用して、直接染料の会合溶液からセルロース繊維への染着機構について検討し、従来の会合体吸着説に対して、会合体が一端、単分子に解会合した後に、セルロースに吸着する説を提唱した。

しかし一方、矢部ら[13]は、蛍光増白染料の濃厚染着によって蛍光強度が低下すること、染色助剤の添加による蛍光増感現象、耐光堅牢度、および光二色

性の検討によっても、会合体吸着説および単分子吸着説のいずれをとるかについての結論を得ていない。

また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBSNa)の木綿に対する吸着量は、DBSNaのcmc付近において最高値を示し、それ以上の濃度では吸着量が低下することが報告されている[14]。

本論文においては、会合体吸着説によって実験結果を説明した。

### 5. 3. 2 溶液相における染料の化学ポテンシャル変化量

次に、溶液中の染料の化学ポテンシャルを考慮することによって検討する。

染料が溶液相から繊維相へ移行する推進力は、溶液相と繊維相にそれぞれにおける染料の化学ポテンシャルの差に依存する。溶液相における染料の化学ポテンシャルが繊維相のそれに比べて大きいとき、染料は溶液相から繊維相へ移行する。すなわち、両者の差が大きいほど染料は移行しやすい。したがって、いくつかの異なる染料の繊維相へ移行する推進力は、各染料の溶液相における化学ポテンシャルの大小によって決まるはずである。以上のことを染料の活量をもとに溶液の化学ポテンシャルから考察する。

M0系染料はいずれも1-1電解質であることから、溶液中のイオン化染料の化学ポテンシャルを $\mu_s$ とし、標準化学ポテンシャルを $\mu_s^\circ$ 、ナトリウムイオン、染料イオンの活量をそれぞれ $a_{Na^+}$ 、 $a_{D^-}$ とすると、溶液中の染料の化学ポテンシャルは式5-1のように表せる。

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln(a_{Na^+} a_{D^-}) \quad (5-1)$$

$$= \mu_s^\circ + RT \ln(\gamma_{\pm} m_{Na^+} \gamma_{\pm} m_{D^-}) \quad (5-2)$$

$$= \mu_s^\circ + RT \ln(\gamma_{\pm}^2 m_{D^-}^2) \quad (5-3)$$

ここで $m_{D^-}$ は溶液中の染料イオン濃度、また $\gamma_{\pm}$ 値は平均活量係数である。RおよびTはそれぞれ気体定数および温度である。

いま溶液中の染料の標準化学ポテンシャル $\mu_s^\circ$ が染料の種類によらず一定であると仮定すると、染料の化学ポテンシャル $\mu_s$ の値は式1の第2項[ $RT \ln(a_{Na^+} a_{D^-})$ ]によって左右される。また、この項は式5-3のように平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ 、

染料イオン濃度  $m_D$ ，両者の二乗の積で表せる。そこで先に得られた  $50^\circ\text{C}$  における染料の  $\gamma_{\pm}$  値と染料濃度から，この第2項で示される自由エネルギー変化量を計算して表5-1に示した。

表から第2項の値は，同一染料であれば濃度が高くなれば大きくなり，また同一濃度であれば  $\gamma_{\pm}$  値の大きい，すなわちアルキル基の小さいものほどその値は大きくなっている。その結果，水溶液中における染料の化学ポテンシャル  $\mu_s$  は， $M0 > E0 > B0$  であると考えられる。第2項が大きく，染料の化学ポテンシャルを増加させる方向に作用する方が，染着量は大きくなると予想されるが，このことは  $50^\circ\text{C}$  における実験結果（図5-1）と一致している。

### 5. 3. 3 繊維中における染料の平均活量係数の評価方法に関する一考察

前章および前節において，M0系染料の水溶液中における平均活量係数および中性塩無添加の場合の平衡吸着量について報告した。これらをもとにセロハン中の染料の平均活量係数などについて考察する。ただし，ここでは基質中にカルボキシル基があることなどを全く考慮しない，単純化したセルロース基質中の検討を行う。

染料の繊維に対する親和力 ( $-\Delta\mu^\circ$ ) は，繊維相および溶液相の両相における染料の標準化学ポテンシャルの差によって示される。その関係は式5-4によって示される。[12]

$$-\Delta\mu^\circ = -(\mu^\circ_F - \mu^\circ_S) = RT \ln a_F - RT \ln a_S \quad (5-4)$$

ここで  $\mu^\circ_F$  および  $\mu^\circ_S$  はそれぞれ繊維相および溶液相における染料の標準化学ポテンシャルである。また， $a_F$  および  $a_S$  は繊維相および溶液相における染料の活量を示す。

染料が両相でイオン化し，拡散的に吸着されるとき， $z$ -価の染料の親和力は，次のように示される。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln[(a_{FNa})^z a_{FD}] - RT \ln[(a_{SNa})^z a_{SD}] \quad (5-5)$$

Table 5-1 The values of  $RT\ln(\gamma_{\pm}^2 m_D^{-2})$  (kcal mol<sup>-1</sup>) for MO, EO, and BO at 50°C

$\frac{10^3 m_2}{\text{mol kg}^{-1}}$	M O	E O	B O
1.0	-9.07	-9.09	-9.24
2.0	-8.30	-8.36	-8.63
3.0	-7.87	-7.98	-8.27
4.0	-7.54	-7.67	-8.01
5.0	-7.27	-7.45	-7.73
6.0	-7.05	-7.24	-7.56
7.0	-6.85	-7.09	-7.38
8.0	-6.68	-6.93	-7.25
9.0	-6.55	-6.82	-7.12

\*  $\gamma_{\pm}$  : Mean activity coefficient

$m_D$  : Dye concentration in solution (mol kg<sup>-1</sup>)

R : Gas constant (cal mol<sup>-1</sup>)

T : Temperature (K)

$a_{FNa}$  および  $a_{FD}$  は繊維相におけるナトリウムイオン  $Na^+$  および染料イオン  $D^-$  の活量であり、 $a_{SNa}$  および  $a_{SD}$  はそれぞれ溶液相における  $Na^+$  および  $D^-$  の活量である。

繊維相における染料イオンおよびナトリウムイオンの濃度を、 $[D^-]_F$  および  $[Na^+]_F$ 、溶液相におけるそれらをそれぞれ  $[D^-]_S$  および  $[Na^+]_S$ 、乾燥繊維 1kg 当たりの表面層の全体積を  $V \text{ dm}^3$  と仮定すると、MO系染料のような1価の染料については次式が成立する。

$$a_{FNa} a_{FD} = [D^-]_F [Na^+]_F \gamma_{\pm F}^2 / V^2 \quad (5-6)$$

および

$$a_{SNa} a_{SD} = [D^-]_S [Na^+]_S \gamma_{\pm S}^2 \quad (5-7)$$

ここで  $\gamma_{\pm F}$  および  $\gamma_{\pm S}$  はそれぞれ繊維相および溶液相における染料の平均活量係数である。

しかし、実際には  $\gamma_{\pm F}$  値を見積もることは困難であり、親和力の算出は両相における染料の平均活量係数は1であることを仮定して行われている。

第2章および本章2節において、MO系染料の溶液中における平均活量係数およびセロハンに対する吸着量を求めている。

したがって、セロハン上におけるMO系染料の平均活量係数  $\gamma_{\pm F}$  値を見積もることは可能であるように思われる。

セルロースおよび羊毛のような天然繊維の構造は非常に複雑であるので、それらの染色理論も簡単ではない。たとえば、セルロースの中におけるイオン性基の存在は染色理論を複雑にしている。

本節においては、繊維中に含まれるイオン性基を全く考慮しない、単純化したセルロース中における染料の平均活量係数を見積もる一方法について述べる。

両相においては、電氣的に中性でなければならないので、繊維相では  $[D^-]_F = [Na^+]_F$ 、また溶液相においても  $[D^-]_S = [Na^+]_S$  でなければならない。したがって染料の親和力は次のように示される。

$$\begin{aligned}
-\Delta \mu^\circ &= RT \ln([D^-]_F^2 \gamma_{\pm F}^2 / V^2) - RT \ln([D^-]_S^2 \gamma_{\pm S}^2) \\
&= 2RT \ln([D^-]_F \gamma_{\pm F} / V) - 2RT \ln([D^-]_S \gamma_{\pm S}) \quad (5-8)
\end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned}
[D^-]_F \gamma_{\pm F} / [D^-]_S \gamma_{\pm S} &= V \exp(-\Delta \mu^\circ / 2RT) \\
&= K(\text{constant}) \quad (5-9)
\end{aligned}$$

したがって、式5-10から $\gamma_{\pm F}$ 値が求められる。ただし、 $k$ は各染料固有の値である。

$$\gamma_{\pm F} = k[D^-]_S \gamma_{\pm S} / [D^-]_F \quad (5-10)$$

式5-10から明らかのように、 $\gamma_{\pm F}$ 値は真の平均活量係数に比例する量として示される。

表5-2には、先に得られた吸着平衡でのセロハン相および溶液相における染料濃度、またその時の溶液相における染料の平均活量係数[1]を濃度との関係から外挿して求めた $\gamma_{\pm S}$ 値、さらに式5-10をもとに求めた真の平均活量係数に比例する値として $\gamma_{\pm F}$ 値を示す。

この表から、M0およびE0の $\gamma_{\pm F}$ 値はセロハン中の染料濃度が高くなるにしたがって減少し、B0の $\gamma_{\pm F}$ 値は逆に大きくなる傾向を示している。

#### 5. 3. 4 NaCl添加の平衡染着量

図5-3には、25, 50, 75°CにおけるM0, E0, およびB0の0.03 mol dm<sup>-3</sup> NaCl中での吸着等温線を示した。25°Cにおいては図2のNaCl無添加の場合と同様、染料分子中のアルキル基が大きいほど吸着量は小さく、M0 > E0 > B0となった。温度の上昇によって全体に吸着量は減少するが、B0の吸着量の減少割合は小さく、B0は50°CではE0と、75°CではM0とほぼ同じ染着量を示し、染料間においては相対的に吸着量増加の傾向を示した。吸着等温線はいずれも直線的で、NaCl無添加の場合のように明確な凸形の曲線を示さなかった。

Table 5-2 Mean activity coefficients of MO, EO, and BO in solution and in cellophane at 50°C

Dyes	$[D^-]_S$	$\gamma_{\pm S}$	$[D^-]_F$	$\gamma_{\pm F}$
MO	0.002	0.775	0.00201	0.770K
	0.004	0.700	0.00496	0.564K
	0.006	0.685	0.00828	0.496K
	0.008	0.584	0.01222	0.447K
EO	0.002	0.738	0.00145	1.017K
	0.004	0.627	0.00388	0.646K
	0.006	0.586	0.00611	0.574K
	0.008	0.564	0.00876	0.515K
BO	0.002	0.611	0.00121	1.014K
	0.004	0.487	0.00195	1.101K
	0.006	0.460	0.00276	1.350K
	0.008	0.449	0.00222	1.616K

\*  $[D^-]_S$  : Dye concentration in solution at equilibrium(mol dm<sup>-3</sup>)

$\gamma_{\pm S}$  : Mean activity coefficient of dye in solution

$[D^-]_F$  : Dye concentration in cellophane at equilibrium(mol kg<sup>-1</sup>)

$\gamma_{\pm F}$  : Mean activity coefficient of dye in cellophane

k : Constant in eq. 5-9

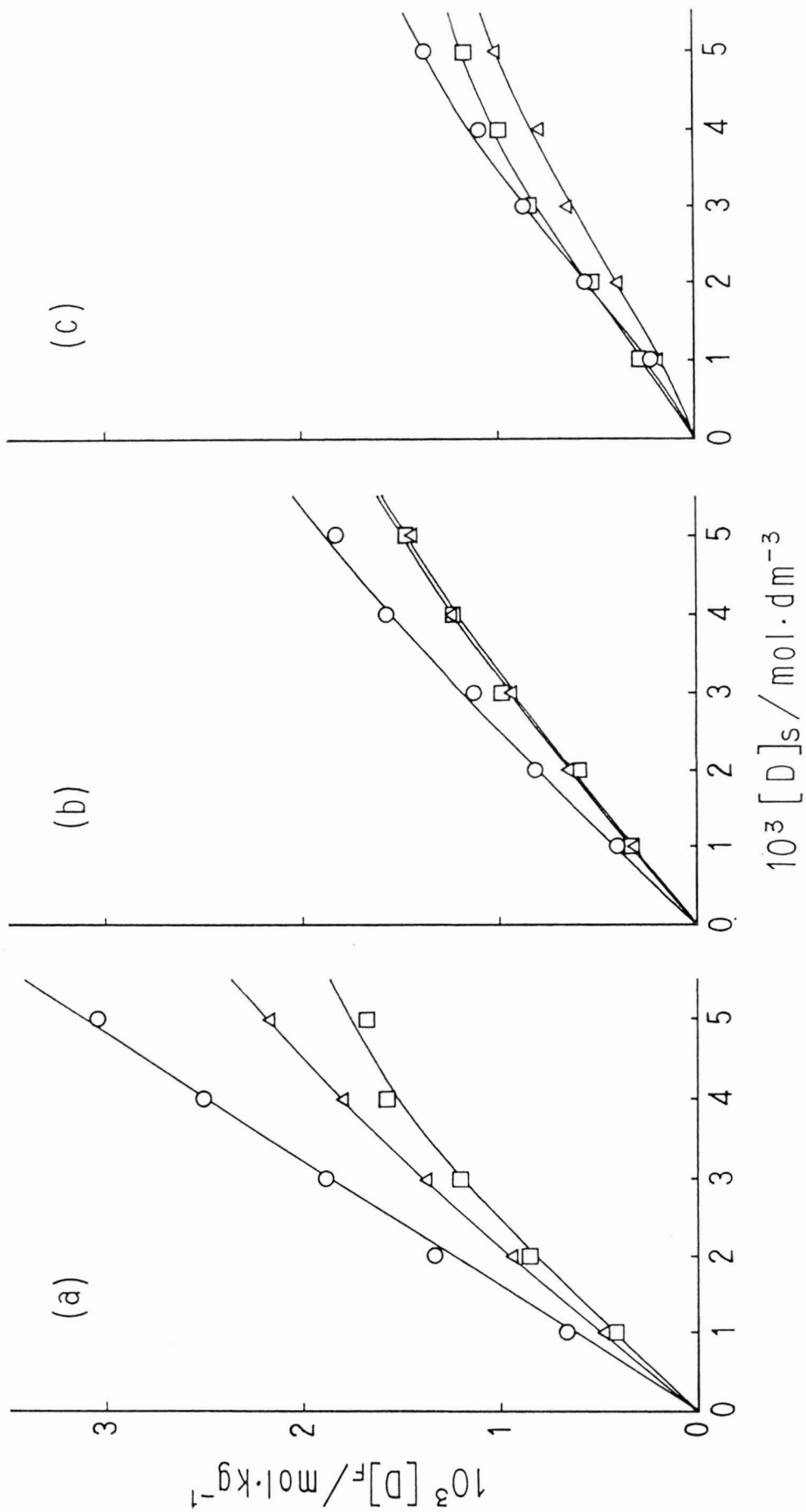


Fig. 5-3 Adsorption of MO, EO, and BO on cellophane in  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl solution at 25, 50, and  $75^\circ\text{C}$ .  
 a:  $25^\circ\text{C}$ , b:  $50^\circ\text{C}$ , c:  $75^\circ\text{C}$ .  
 MO( $\circ$ ), EO( $\triangle$ ), BO( $\square$ ).



以上の結果について、先の場合と同様に溶液中における染料の会合、さらに染料粒子径および拡散係数を考慮して検討した。

先に三石およびDatynerは、Stokes型拡散セルを用いて25°C, 0.03 mol dm<sup>-3</sup> NaCl中でのMO系染料の拡散実験を行い、拡散係数はMO> EO> B0の順であって、MO, EOは単量体に近い状態で分散し、B0は2量体ないしは3量体に近い会合体として存在していることを示した[5]。

この結論を参考にして、図5-3の結果について検討する。

拡散セルの実験[5]から明らかのように、分子中のアルキル基が大きいほど染料はより大きな会合体として存在するため、粒子径が大きく拡散係数が小さくなった。そのためセロハン細孔内への染料粒子の拡散が困難になるであろう。一方、アルキル基が大きいほど染料粒子の荷電数が大きいため、セロハンとの間に働く静電的反発力も強いものと考えられる。このように25°Cにおけるセロハンに対する吸着量はMO> EO> B0であることが説明できる。

50, 75°Cにおいて得られた結果については次のように考えられる。

先述のように染料の会合は発熱過程である[12]ことから、温度上昇によって染料粒子の解会合が起こり、粒子径が小さくなる。したがってセロハン中の染料分子の拡散性は増加することが予想される。また、解会合による染料粒子の荷電数の減少、電解質の存在によるセロハンの表面電位は遮蔽効果[13]によって低下するため、染料-セロハン間の静電的反発力は小さくなるであろう。以上のことは、より大きなアルキル基を有し、潜在的に強いファンデルワールス力が作用するB0にとってセロハンとの結合が有利に作用するであろう。B0の温度上昇による染料間の相対的な吸着量増加の原因はこのことを示唆している。

このように50および75°Cにおける染料の吸着挙動は、温度上昇によって染料の解会合が起こり、粒子径は減少し、拡散係数の増大が起こること、さらに電解質やアルキル基の効果を考慮すれば説明できる。

#### 5. 4 総括

一連のアルキル基（メチル、エチル、およびn-ブチル基）を有するMOおよびその同族体を染料として、セロハンに対する吸着量を求め、その結果を溶液中における染料の平均活量係数、会合数、および拡散係数などをそれぞれ考慮す

ることによって検討した。

- (1) 塩化ナトリウム無添加の場合のセロハンに対する染料の吸着量は、染料分子中のアルキル基の大きさと関係があった。すなわち、50°Cでの吸着量はアルキル基が大きくなるにしたがい小さくなった (M0) > (E0) > (B0)。
- (2) 先の報告から水溶液中において染料は会合しており、その会合数は染料分子中のアルキル基の炭素数が大きいほど大きくなった。したがって、会合数が増加するほど負に帯電したセロハンと染料会合粒子との反発力は大きくなる。さらに染料会合粒子が大きければ、セロハン内部への拡散性は低下することなどから、セロハンへの染料の結合量は低下するものと考えられた。溶液の温度上昇によって染料の解会合が起こるが、それによってより高い温度でのB0の吸着量の増加が説明された。
- (3) 染料の平均活量係数から求めた溶液中における染料の化学ポテンシャル変化量から、染料の溶液相から繊維相へ移行する傾向はアルキル基の炭素数が増加するほど低くなった。このことは実験結果と一致した。
- (4) 溶液中における染料の平均活量係数とセロハンへの平衡吸着量の関係から、セロハン中の染料の平均活量係数 $\gamma_{\pm F}$ について考察した。その結果、M0およびE0についてはセロハン中の染料濃度が高くなるにしたがい $\gamma_{\pm F}$ 値は小さくなり、逆にB0については大きくなる傾向を示した。
- (5)  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl中での吸着実験および三石ら[5]の行った染料の拡散実験の結果からも(2)と同様なことが導き出された。25°Cでは、染料分子中のアルキル基が大きくなるにし違って吸着量は小さくなった。あらかじめ既知の粒子径、拡散係数、会合数などから、粒子径会合数が大きく、拡散係数の小さいものほど染着量は小さくなった。また、温度上昇による吸着量の変化は、解会合、電解質の存在による静電的反発力の低下などから説明された。

以上のように、セロハンに対するM0系染料の吸着量は、溶液中における染料の分散状態と密接に関係していることを明らかにした。

参考文献

1. M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn., 52, 3496 (1979).
2. M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn., 54, 654 (1981).
3. 山口雄三, 濱田州博, 石渡勉, 三石賢, 織学誌, 投稿中.
4. 三石賢, 山口雄三, 染料と薬品, 32, 152 (1987).
5. 三石賢, A. Datyner, 織学誌, 36, T-175 (1980).
6. 須藤幸恵, 飯島俊郎, 織学誌, 48, 481 (1992).
7. T. H. Morton, J. Soc. Dyers Colour., 62, 272 (1946).
8. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", London, Oliver and Boyd, p. 232 (1954).
9. 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 槇書店, p. 80-83 (1976).
10. B. Milićević, G. Eigenmann, Helv. Chim. Acta., 47, 1039 (1964).
11. 黒木宣彦, 「解説 染色の化学」, 槇書店, p. 68 (1987).
12. R. H. Peters, "Textile Chemistry III", Elsevier Scientific Pub. Co., Oxford, p. 853 (1975).
13. 矢部章彦, 林雅子, 工化, 58, 345 (1955).
14. A. Fava, H. Eyring, J. Phys. Chem. 60, 890 (1956).

## 第 6 章

### 総 括

## 第6章 総括

本研究では、溶液中における染料の分散状態が高分子物質への吸着に与える影響を解明することを目的として、特に染料分子中の疎水基に着目し、蒸気圧浸透法（VPO法：Vapor Pressure Osmometry）によって、これまでほとんど明らかにされていなかった、水溶液中における種々の染料の平均活量係数を求め、それから得られる情報に基づき、溶液中の染料の分散状態について検討した。

さらに、このように平均活量係数を求め、分散状態に関する知見の得られた染料を用いてセロハンに対する平衡吸着実験を行い、染料の平均活量係数、会合数などと吸着量との関係について検討した。

以上のことから次の諸点について明らかにした。

第2章においては、VPO法によって一連のアルキル基を有するメチルオレンジ同族体〔MO系染料、メチルオレンジ（MO）、エチルオレンジ（EO）、プロピルオレンジ（PO）、ブチルオレンジ（BO）〕の50および60℃の水溶液中における浸透係数 $\phi$ を求め、 $\phi$ 値から平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を算出した。 $\gamma_{\pm}$ 値はいずれも1よりも小さく、分子中のアルキル基が大きいほど、また染料濃度が高いほど小さくなり、溶液の理想性からのずれが大きくなった。温度が高くなると全体に $\gamma_{\pm}$ 値は大きくなった。

このMO系染料の $\gamma_{\pm}$ 値の違いは、染料イオンの自己会合に関係しているものと考え、Debye-Hückelの極限則をもとに、染料濃度と平均活量との関係から会合数を推定した。その結果、染料イオンが溶液中で単一分散していると仮定すると、MO、EOは2量体、POは3量体、BOは4量体となり、分子中のアルキル基が大きいほどより大きな会合体として存在していることが明かとなった。

第3章では、一連のアルキル基を有するジアルキルアミノフェニルアゾナフタレン染料（MN系染料、3種）について、VPO法および吸光光度法によって溶液中の分散状態を検討した。MN系染料の $\gamma_{\pm}$ 値は、アルキル基の変化に対してMO系染料と同様の傾向を示した。しかし、対応するアルキル基をもつMO系に比べてMN系の $\gamma_{\pm}$ 値はかなり小さく、ナフタレン核による影響を強く受ける傾向がみられた。

可視吸収スペクトル測定から会合数を求め、特にn-ブチル基を有するMN系染

料(BN)は7-9量体といった大きな会合体として存在することが明かとなった。さらにBNについては、メチレンブルー(MB)との混合水溶液のスペクトル測定から、疎水的なMB-BN錯合体のBNミセルへの可溶化現象がみられた。また、VPO法の測定抵抗値差から、BNミセルと対イオンとの結合も考えられた。

第4章においては、VPO法によって一連のアルキル基を有する1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム(B1系染料, 4種)について検討した。B1系染料の $\gamma_{\pm}$ 値の変化は、M0系およびMN系染料と同様の傾向を示したが、全体に $\gamma_{\pm}$ 値は1よりもかなり小さくなった。また、B1系染料全体の推定会合数は3-5量体であった。M0系およびMN系染料に比べて、アルキル基の違いによる染料間の $\gamma_{\pm}$ 値および会合数の変化は小さくなった。

第5章では、平均活量係数が明かとなり、会合に関する知見の得られたM0系染料のセロハンフィルムに対する平衡吸着実験から、染料の平均活量係数、会合数などと吸着量との関係について検討した。

50°Cにおける吸着量は染料分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなった。このことは染料粒子とセロハンとの静電的反発力および粒子径から説明された。また、温度が高くなるにしたがい、M0およびE0の吸着量が小さくなり、B0は逆に大きくなった。これは温度上昇によって解会合が生じ、吸着しやすくなったものと考えられた。

さらに、溶液中における染料の平均活量係数から染料の化学ポテンシャルについての考察を行い、染料の溶液相から繊維相へ移行する傾向はアルキル基が大きいほど小さくなった。この傾向は吸着量の結果と一致した。

溶液中の染料の平均活量係数とセロハンへの染料の平衡吸着量の関係から、セロハン中の染料の平均活量係数について考察した。M0およびE0についてはセロハン中の染料濃度が高くなるにしたがって平均活量係数は小さくなり、B0については逆に大きくなる傾向を示した。

0.03 mol dm<sup>-3</sup> NaCl中での吸着量についても検討したが、これらは染料の会合および電解質の効果などを考慮することによって説明された。

このようにセロハンに対するM0系染料の吸着量は、溶液中における染料の分散状態と密接に関係していることを明らかにした。

## 謝

## 辞

本研究は、筆者が主に信州大学大学院工学研究科において行ったものです。

本研究を進めるにあたり、終始限りないご指導とご鞭撻を賜りました信州大学繊維学部 三石賢教授には心から感謝申し上げます。また、本研究の多くの面で、ご教示、ご助力をいただきました信州大学繊維学部 濱田州博先生、ならびにデータ整理についてご指導頂きました同大学同学部 石渡勉助教授には厚くお礼申し上げます。

さらに、現在勤務しております新潟青陵女子短期大学におきまして、このような研究の機会を賜りました新潟青陵女子短期大学 関昭一学長、ならびにいろいろとご助力を頂いた同短期大学 西沢信教授には厚くお礼申し上げます。

最後に、本論文ををまとめるに際してご助力を頂いた多くの方々に深く感謝致します。