

# 直接染料の溶解度および活動度と染着量について\*

会田 源作\*\*・三石 賢\*\*

Gensaku AIDA and Masaru MITSUISHI : On the Solubility, Activity and Dye Concentration in the Fiber of Direct Dyes.

(1959年9月20日受理)

水溶性染料の大部分はスルホン酸基をもっており、染色に際しては無機電解質を加えるが、主として NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などが用いられる。直接染料の染色においては電解質を加えると、促染効果があつて、吸着量は増大する。

染料溶液に電解質を加えると、染料の溶解度および活動度はいちじるしく変化する。

MEGGY は 25°C における Orange II の溶解度および活動度を報告しているが、これは実際の染色温度における染料溶液の状態とは非常に異なると考えられる。

電解質を加えたときの染料の活動度の変化は溶解度の変化によつて容易に計算することができる。染料溶液の活動度については、厳密に言えばまだ多くの究明すべき問題はあつたが、飽和溶液においては activity factor ( $\kappa v$ ) は次の式で表わされる。

$$\kappa v = 1 / ([Na^+] [D^-])^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

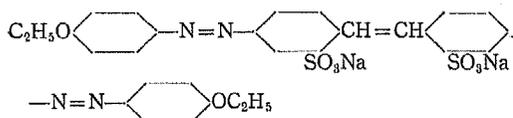
しかし染料の溶液中と繊維中との活動度については、ほとんど報告がなく、染料溶液の活動度と染着量との関係についても明らかではない。

ここでは直接染料について染料の 70°C における溶解度および activity factor と染着量について報告する。

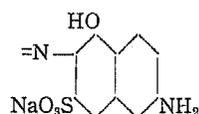
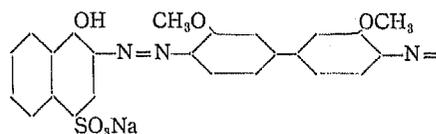
## 実 験

1. 直接染料 用いた染料は次の3種であつていずれも酢酸ソーダ法によつて精製した。

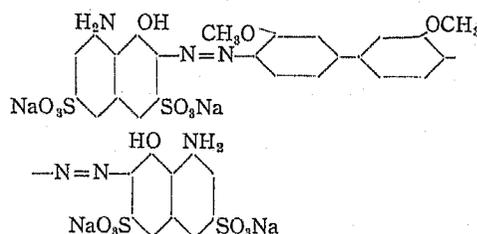
Chrysophenine GX (C. I. Direct Yellow 12) (日本化薬)



Direct Copper Blue 5B (C. I. Direct Blue 151) (日本化薬)



Direct Sky Blue 2B (C. I. Direct Blue 15) (日本化薬)



2. 溶解度は常法によつて 70°C における飽和溶液をつくり、比色法によつて濃度を決定した。
3. 染色は市販セロファン紙を 5 g./ l. のマルセル石けんによつて精練し、常法によつて 70°C においておこなつた。また、電解質として用いた NaCl は特級品をそのまま実験した。

## 実 験 結 果

1. Direct Copper Blue 5B (以下、Copper Blue という)、Direct Sky Blue 2B (以下、Sky Blue という) および、Chrysophenine GX (以下、Chrysophenine という) の 70°C. における溶解度は第 1 表に示す。

2. Copper Blue, Sky Blue および Chrysophenine のセロファン紙に対する吸着量および親和力 (染料溶液中の染料の標準状態から繊維中の標準状態に移る標準化

\* 染料溶液の物理化学的性質と染料の吸着に関する研究 第 1 報

\*\* 信州大学繊維学部 色染学研究室

学ポテンシャルの差  $\Delta\mu^\circ$  (によつて表わす) は第2表に示すとおりである。

**Table 1** The solubility of Direct Copper Blue 5B, Direct Sky Blue 2B and Chrysophenine GX in NaCl solution at 70°C.

NaCl mole/l	Solubility (mole/l)		
	Direct Copper Blue 5B	Direct Sky Blue 2B	Chrysophenine GX
1.6	—	0.0098	—
1.0	0.0053	0.0130	0.0004
0.5	0.0076	0.0281	0.0012
0.2	0.0130	0.0350	0.0075
0.1	0.0168	0.0386	0.0125
0	0.0289	0.0704	0.0291

**Table 2** Adsorption (eq/kg) of Direct Copper Blue 5B, Direct Sky Blue 2B and Chrysophenine GX at 70°C. and Affinity (cal.).

dye	NaCl	initial dye concentration (mole)			
		$3.6 \times 10^{-3}$		$1.8 \times 10^{-3}$	
		dye on fiber	affinity	dye on fiber	affinity
Direct Copper Blue 5B	0.5	0.104	5770	0.092	4530
	0.2	0.091	5310	0.087	5460
	0.1	0.087	5910	0.083	6240
	0.0	0.037	—	0.023	—
Direct Sky Blue 2B	1.6	$2.0 \times 10^{-3}$		$0.8 \times 10^{-3}$	
	1.0	0.338	4200	0.200	3040
	0.5	0.246	4360	0.174	3850
	0.2	0.156	4330	0.098	3270
	0.1	0.076	4780	0.044	3560
	0.0	0.068	6100	0.054	6100
Chryso-phenine GX	0.5	$1.6 \times 10^{-3}$		$0.8 \times 10^{-3}$	
	0.2	0.105	4720	0.074	4480
	0.1	0.067	4850	0.041	4530
	0.0	0.044	4870	0.028	4670

考 察

1. Copper Blue 5B, Sky Blue 2B および Chrysophenine GX の  $\kappa_D$  を(1)式から求めると第3表のとおりである。

**Table 3** Activity factor of Direct dyes.

dye	NaCl	activity factor $\kappa_D$	$1/(\kappa_D)^2$
Direct Blue 5B	1.0	13.66	0.0054
	0.5	15.97	0.0039
	0.1	21.14	0.0022
Direct Sky Blue 2B	1.6	10.57	0.0090
	1.0	8.55	0.0137
	0.5	7.63	0.0172
	0.2	7.25	0.0190
	0.1	7.10	0.0198
Chrysophenine GX	1.6	50.00	0.0004
	0.5	40.00	0.0006
	0.2	27.70	0.0013
	0.1	25.30	0.0016

2. 染浴に加えた電解質 NaCl の濃度と Activity factor  $\kappa_D$  の関係について考えてみる。Z個のスルホン基を分子中にもっている直接染料を Naz D で表わすと、溶液中のナトリウムイオン  $[Na^+]_0$  は、次のようになる。

$$[Na^+]_1 = Z[D^-]_0 + [Na^+]_0 \dots\dots\dots(2)$$

ただし、 $[Na^+]_0$  および  $[D^-]_0$  はそれぞれ染浴中の電解質による  $Na^+$  と染料アニオンである。

(1)式に(2)式を入れると NaCl を加えたばあいは、

$$1/(\kappa_D)^2 = Z[D^-]_0^2 + [Na^+]_0 [D^-]_0$$

である。多くの染料について  $[D^-]_0 \ll 1.0$  であるから

$$[Na^+]_0 [D^-]_0 \approx \frac{1}{(\kappa_D)^2} + \alpha$$

$\alpha$  は  $Z[D^-]_0^2 \ll 1.0$  である。

また  $[Na^+]_0$  の変化に対して  $[D^-]$  の変化は小であるから 次の式が成り立つ。

$$1/(\kappa_D)^2 \approx \kappa [Na^+]_0 - a \dots\dots\dots(3)$$

Copper Blue 5B, Sky Blue 2B および Chrysophenine GX について  $1/(\kappa_D)^2$  と  $[Na^+]_0$  とをプロットすれば第1図に示すようになり、ほぼ(3)式のような直線関係を示す。

3. 染色したセロファン・シート中の染料と染料溶液の活動度とを考えてみると、直接染料 NazD がセロファンおよび溶液の両相においてイオン化しており、セロファン相では均一な拡散状態で染着しているものとすれば、両相の標準状態における標準化学ポテンシャルの差  $\Delta\mu^\circ$  は、次式によつて表わされる。

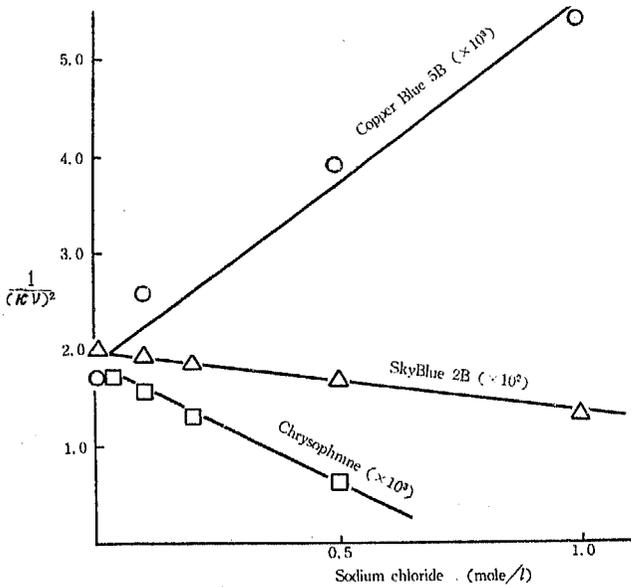


Fig. 1 The relation between activity factor and neutral salt in the dye bath.

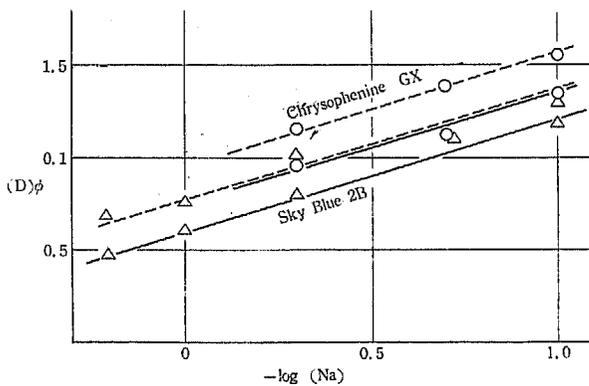


Fig. 2 Effect of the sodium chloride on the dye on the fiber.

$$-d\mu^0 = RT \ln \frac{[Na]_{\phi}^z [D]_{\phi}}{[Na]_{\sigma}^z [D]_{\sigma}} / V^{z+1}$$

または,

$$\frac{[Na]_{\phi}^z [D]_{\phi}}{[Na]_{\sigma}^z [D]_{\sigma}} = \text{const.}$$

である。<sup>2)</sup> ただし、 $[Na]_{\phi}$ 、 $[D]_{\phi}$  および  $[Na]_{\sigma}$ 、 $[D]_{\sigma}$  はそれぞれセロファン中および溶液中のナトリウム・イオンおよび染料イオンの濃度であり、 $V$  l/kg は乾燥繊維 1kg あたりの内部容積 (Volume term) である。

染色後セロファンが全体として中性であるためには、

$$[Na]_{\phi} \approx Z [D]_{\phi}$$

であると考えてよく、また一定濃度の染浴から染色するときには、

$$\frac{[D]_{\phi}^{z+1}}{[Na]_{\sigma}^z} = \text{const.} \text{ であるから,}$$

$$\frac{[D]_{\phi}^z}{[Na]_{\sigma}} = \text{const.} \dots\dots\dots(4)$$

となる。 $\log [Na]_{\sigma}$  と  $\log [D]_{\phi}$  とをプロットすれば勾配  $1/2$  の直線がえられるはずである。Sky Blue および Chrysophenine について示せば第2図のようになり、勾配はほぼ  $1/2$  となり、このとき(4)式は成立しているものとみとめられる。

染料の濃い溶液においては、吸着量と activity factor との関係は、(4)式から次のようになる。

$$[D]_{\phi}^z \cdot (\kappa V)^z \approx k \dots\dots\dots(5)$$

すなわち  $[D]_{\phi} = k' \frac{1}{\kappa V}$  である。

(5)式にしたがつて、 $[D]_{\phi}^2$  と  $(\kappa V)^2$  とをプロットすれば第3図のようになつて直線関係がみられる。

すなわち、吸着量と  $\kappa V$  との関係は(5)式のような関係があると考えられる。

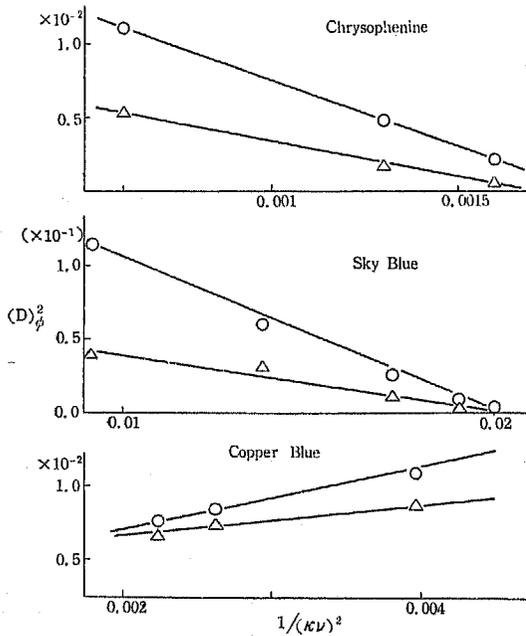


Fig. 3 The relation between the activity factor and adsorption of dye.

### 結 論

染料溶液に加えた電解質の量 ( $[Na]_s$ ) と activity factor ( $\kappa\nu$ ) の間には次の関係がみとめられる。

$$1/(\kappa\nu)^2 = k[Na]_s + a \quad (k, a \text{ は定数})$$

また吸着された染料の量 ( $[D]_\phi$ ) と  $\kappa\nu$  との間には次の関係が見られる。すなわち、

$$[D]_\phi = k' \frac{1}{\kappa\nu} \quad (k' \text{ は定数})$$

(本研究は繊維学会1959年秋期研究発表会における講演の一部である)

### 文 献

- 1) A. B. MEGGY : Dis. of Faraday Soc. No. 16, 149 (1954)
- 2) T. VICKERSTAFF : The physical chemistry of dyeing, 2nd edition 109 (1954)

### Summary

The solubility at 70°C. of the some of direct dyes (C. I. Direct Blue 15, Direct Blue 151 and Direct yellow 12) in sodium chloride solution has been determined, and activity factor has been calculated.

The relation between sodium chloride concentration ( $[Na]_s$ ) added in the dye solution and  $\kappa\nu$  is  $[Na]_s = k \frac{1}{(\kappa\nu)^2} + a$ , where both  $k$  and  $a$  are constants.

And, the relation between  $\kappa\nu$  and dye adsorbed on the fiber ( $[D]_\phi$ ) are  $[D]_\phi = k' \frac{1}{\kappa\nu}$  in the constant dye bath, where  $k'$  is constant.