

セロハン中の染料の平均活量係数

山口 雄三, 佐藤 多美子, 三石 賢*

Mean activity coefficient of Dye in cellophane

Yuzo Yamaguchi, Tamiko Sato, Masaru Mitsuishi

1. はじめに

染色現象では, まず染浴と繊維間における染料の分配が問題であるが, その際, 染料が染浴から繊維の方にどれだけ移行しやすいかという傾向を定量的に考える尺度に親和力がある。

一般に繊維に対する染料の親和力 ($-\mu^\circ$) は, 式(1)のように繊維相と溶液相における染料の標準化学ポテンシャルの差で示される。¹⁾

$$-\mu^\circ = -(\mu_F^\circ - \mu_S^\circ) = RT \ln a_F - RT \ln a_S \quad (1)$$

ここで μ_F° と μ_S° は繊維相と溶液相の染料の標準化学ポテンシャル, a_F と a_S はそれぞれ二つの相における染料の活量である。もし染料が両相で理想溶液を生成している場合には, 各相の染料の活量は濃度に置き換えられ (1) 式は (2) 式のように示される。[D]_F, [D]_S は染着平衡時の各相における染料濃度である。

$$-\mu^\circ = RT \ln [D]_F - RT \ln [D]_S \quad (2)$$

しかし, 実際の染色系では, 両相において理想性からのズレがあることが指摘され, そのことは先の我々の研究からも明らかとなっている。²⁾

このように, 染色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, 二つの相における染料の活量を知る必要がある。しかし, このことについてはこれまでほとんど報告されておらず, ある特定の染色温度における染浴および繊維中の染料濃度を測定することによって, 基本的には (2) 式から近似的に求められるもので満足しているのが現状である。³⁾

本報告では, 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ン-2-スルホン酸ナトリウム (以下, B1系染料と略す) について, 蒸気圧浸透法によって明らかにした水溶液中における平均活量係数²⁾と平衡染着量の結果から, セロハン中のB1系染料の平均活量係数について考察する。

ただし、ここではセロハン中に含まれるイオン化したカルボキシル基⁴⁾などを考慮せず、単純化したセルロースのモデルにおける染料の平均活量係数について検討した。

2. 実験試料および方法

2-1. 試料

本研究において使用した染料は、図1に示すような一連のアルキル基を有するB1系染料、すなわち1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B1と略す）、1-アミノ-4-プロピルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B3と略す）、1-アミノ-4-ペンチルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B5と略す）の3種類である。これらの染料は、前報と同様に合成、精製して用いた。⁵⁾

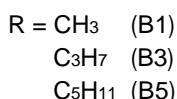
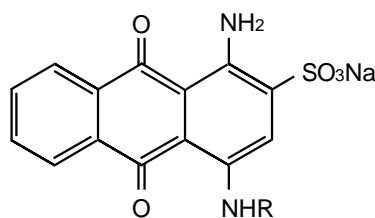


Fig.1 Dyes used

染色に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0.0008inchのものを、沸騰したイオン交換水中で20分ずつ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、電子水分率系（EB-280・MOC 島津製作所製）を用い、フィルムの乾燥前後の重量を測定して決定した。

2-2. 蒸気圧浸透法

蒸気圧浸透法（VPO法：Vapor Pressure Osmometry）による測定は、前報と同様の条件で行い、水溶液中における染料の平均活量係数を求めた。⁶⁾

2-3. 平衡染着量の測定

精製したセロハンフィルムに対する平衡染着量は次のように求めた。

染料水溶液（濃度 $1.00 \times 10^{-3} \sim 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ）50mlの中にセロハンフィルム0.05gを入れ、50で平衡染着に到達するまで50時間染色した。染色後、25%ピリジン水溶液でフィルムから染料を脱着し、その抽出液を、島津分光光度計UV-2100を用いて比色定量して、平衡染着量を決定した。

3. 結果と考察

染料が繊維に対して拡散的に吸着され、また二つの相でイオン化しているとする、分子あたりZ個のスルホン酸基を有する染料 (Na_zD) の親和力は(3)式で示される。

$$- \mu^\circ = RT \ln [(a_{\text{FNa}})^Z \cdot a_{\text{FD}}] - RT \ln [(a_{\text{SNa}})^Z \cdot a_{\text{SD}}] \quad (3)$$

ここで、 a_{FNa} と a_{FD} は繊維相中のナトリウムイオン Na^+ と染料イオン D^- の活量を、 a_{SNa} と a_{SD} は溶液相におけるナトリウムイオン Na^+ と染料イオン D^- の活量をそれぞれ表している。

繊維相中の染料イオンとナトリウムイオンの濃度を $[\text{D}^-]_{\text{F}}$ 、 $[\text{Na}^+]_{\text{F}}$ 、溶液相の染料イオンとナトリウムイオンを $[\text{D}^-]_{\text{S}}$ 、 $[\text{Na}^+]_{\text{S}}$ 、繊維相中で染料の利用できる容積が乾燥繊維 1 kg 当たり $V \text{ dm}^3$ であると仮定すると、本研究で用いたB1系染料のようなスルホン酸基 1 個を有する染料 ($Z=1$) については、次の関係が成り立つ。

$$a_{\text{FNa}} \cdot a_{\text{FD}} = [\text{D}^-]_{\text{F}} \cdot [\text{Na}^+]_{\text{F}} \cdot \gamma_{\text{F}}^2 / V^2 \quad (4)$$

そして

$$a_{\text{SNa}} \cdot a_{\text{SD}} = [\text{D}^-]_{\text{S}} \cdot [\text{Na}^+]_{\text{S}} \cdot \gamma_{\text{S}}^2 \quad (5)$$

ここで、 γ_{F} 、 γ_{S} はそれぞれ繊維相と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、二つの相における染料の平均活量係数を求めることが困難なため、それぞれ1であると仮定して用いられる。³⁾

両相は、電気的には中性であるので、繊維相では $[\text{D}^-]_{\text{F}} = [\text{Na}^+]_{\text{F}}$ 、溶液相では $[\text{D}^-]_{\text{S}} = [\text{Na}^+]_{\text{S}}$ の関係が成立する。

従って、染料の親和力は次式で示される。

$$\begin{aligned} - \mu^\circ &= RT \ln ([\text{D}^-]_{\text{F}}^2 \cdot \gamma_{\text{F}}^2 / V^2) - RT \ln ([\text{D}^-]_{\text{S}}^2 \cdot \gamma_{\text{S}}^2) \\ &= 2RT \ln ([\text{D}^-]_{\text{F}} \cdot \gamma_{\text{F}} / V) - 2RT \ln ([\text{D}^-]_{\text{S}} \cdot \gamma_{\text{S}}) \end{aligned} \quad (6)$$

また(6)式を変形すると(7)式になる。

$$\begin{aligned} [\text{D}^-]_{\text{F}} \cdot \gamma_{\text{F}} / [\text{D}^-]_{\text{S}} \cdot \gamma_{\text{S}} &= V \cdot \exp(-\mu^\circ / 2RT) \\ &= k(\text{constant}) \end{aligned} \quad (7)$$

ここでkは各染料固有の値である。

(7)式から、 γ_{F} は(8)式のように示される。

$$\gamma_{\text{F}} = k [\text{D}^-]_{\text{S}} \cdot \gamma_{\text{S}} / [\text{D}^-]_{\text{F}} \quad (8)$$

(8)式から，繊維相中の染料の平均活量係数 \pm_F は，実際には溶液相における染料の平均活量係数 \pm_s に比例する値であることを示している。

以上のことから，これまでの実験結果について検討した。

表1には，染着平衡の状態におけるセロハンおよび水溶液中のB1系染料の濃度および染料の平均活量，平均活量係数を示す。水溶液中の染料の平均活量係数 \pm_s については，蒸気圧浸透法によって得られたB1系染料の染料濃度と平均活量係数の関係から回帰曲線により外挿して求めた。

3種類のB1系染料については，染溶の染料濃度が同一であるならば，分子中のアルキル基が大きくなるにしたがい，平衡染着量は減少する傾向を示した。

Table 1 . Mean activity coefficients of sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid in aqueous solution and in cellophane at 50

	$[D^-]_s$	\pm_s	$a_{\pm s}$	$[D^-]_F$	\pm_F	$a_{\pm F}$
B1	9.90×10^{-4}	0.75	7.4×10^{-4}	8.98×10^{-4}	0.83k	$7.5 \times 10^{-4}k$
	1.98×10^{-3}	0.60	1.2×10^{-3}	1.76×10^{-3}	0.68k	$1.2 \times 10^{-3}k$
	2.98×10^{-3}	0.51	1.5×10^{-3}	2.90×10^{-3}	0.52k	$1.5 \times 10^{-3}k$
	3.97×10^{-3}	0.45	1.8×10^{-3}	3.79×10^{-3}	0.47k	$1.8 \times 10^{-3}k$
	4.96×10^{-3}	0.41	2.1×10^{-3}	4.76×10^{-3}	0.43k	$2.1 \times 10^{-3}k$
	5.95×10^{-3}	0.39	2.3×10^{-3}	5.98×10^{-3}	0.39k	$2.3 \times 10^{-3}k$
	7.94×10^{-3}	0.35	2.8×10^{-3}	8.04×10^{-3}	0.35k	$2.8 \times 10^{-3}k$
B3	1.00×10^{-3}	0.68	6.8×10^{-4}	7.01×10^{-4}	0.96k	$6.7 \times 10^{-4}k$
	2.00×10^{-3}	0.55	1.1×10^{-3}	1.37×10^{-3}	0.81k	$1.1 \times 10^{-3}k$
	3.00×10^{-3}	0.47	1.4×10^{-3}	2.56×10^{-3}	0.55k	$1.4 \times 10^{-3}k$
	4.00×10^{-3}	0.42	1.7×10^{-3}	3.26×10^{-3}	0.51k	$1.7 \times 10^{-3}k$
	5.00×10^{-3}	0.39	1.9×10^{-3}	4.26×10^{-3}	0.45k	$1.9 \times 10^{-3}k$
	6.00×10^{-3}	0.36	2.2×10^{-3}	5.45×10^{-3}	0.40k	$2.2 \times 10^{-3}k$
	7.99×10^{-3}	0.32	2.5×10^{-3}	7.40×10^{-3}	0.34k	$2.5 \times 10^{-3}k$
B5	1.00×10^{-3}	0.63	6.3×10^{-4}	4.21×10^{-3}	1.50k	$6.3 \times 10^{-4}k$
	2.00×10^{-3}	0.51	1.0×10^{-3}	1.25×10^{-3}	0.82k	$1.0 \times 10^{-3}k$
	3.00×10^{-3}	0.43	1.3×10^{-3}	1.90×10^{-3}	0.69k	$1.3 \times 10^{-3}k$
	4.00×10^{-3}	0.38	1.5×10^{-3}	2.64×10^{-3}	0.58k	$1.5 \times 10^{-3}k$
	5.00×10^{-3}	0.35	1.7×10^{-3}	3.80×10^{-3}	0.46k	$1.7 \times 10^{-3}k$
	6.00×10^{-3}	0.33	2.0×10^{-3}	4.51×10^{-3}	0.44k	$2.0 \times 10^{-3}k$
	7.99×10^{-3}	0.29	2.3×10^{-3}	6.27×10^{-3}	0.37k	$2.3 \times 10^{-3}k$

$[D^-]_s$: Dye concentration in solution at equilibrium ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

\pm_s : Mean activity coefficient of dye in solution

$a_{\pm s}$: Mean activity of dye in solution ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[D^-]_F$: Dye concentration in cellophane at equilibrium ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-3}$)

\pm_F : Mean activity coefficient of dye in cellophane

$a_{\pm F}$: Mean activity of dye in cellophane ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-3}$)

k : Constant in eq.

図2は、表1にあるセロハン中のB1系染料の平均活量係数 $\gamma_{\pm F}$ を、任意のスケールでセロハン中の染料濃度 $[D^-]_F$ に対してプロットしたものである。この図から、 $[D^-]_F$ 値が高くなると染料の $\gamma_{\pm F}$ 値は鋭く減少している。3種類のB1系染料は、ほぼ同様の傾向を示した。また、仮に3種の染料のk値が等しいとすると、セロハン中の染料濃度の変化に対する $\gamma_{\pm F}$ 値の変化の度合いは、 $B5 > B3 > B1$ の順となる。

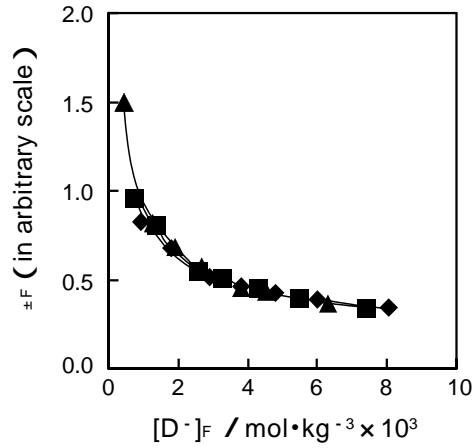


Fig.2 Mean activity coefficients($\gamma_{\pm F}$: in arbitrary scale) plotted against dye concentrations($[D^-]_F$) in cellophane at 50 °C.
 : B1, : B3, : B5

セロハン中の染料の平均活量 $[D^-]_F \gamma_{\pm F}$ ($= a_{\pm F}$) は (8) 式から次のように導かれる。

$$[D^-]_F \gamma_{\pm F} = k [D^-]_s \gamma_{\pm s} \quad (9)$$

図3は、 $[D^-]_F$ 値に対して、セロハン中の染料の平均活量 $a_{\pm F}$ をプロットしたものである。 $a_{\pm F}$ 値は、 $[D^-]_F$ 値が高くなるにしたがい、大きくなっている。各染料のk値が同一であるならば、 $a_{\pm F}$ 値の変化の度合いは、 $B1 > B3 > B5$ となる。

繊維相の染料濃度が高くなるにしたがい、染料の $\gamma_{\pm F}$ 値が小さくなる傾向は、先に我々がメチルオレンジ同族体を用いてセロハン中の $\gamma_{\pm F}$ 値を評価した場合も同様であった。⁷⁾

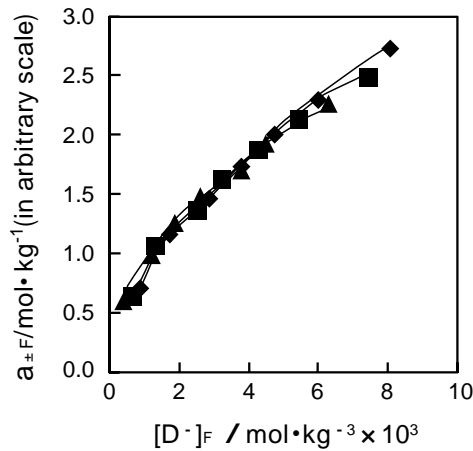


Fig.3 Mean activities ($a_{\pm F}$: in arbitrary scale) plotted against dye concentrations ($[D^-]_F$) in cellophane at 50 °C.
 : B1, : B3, : B5

4. おわりに

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ン・2・スルホン酸ナトリウム (B1系染料) が, セロハンに拡散的に吸着する場合の平均活量係数 $a_{\pm F}$ について検討した。その結果, $a_{\pm F}$ 値はセロハン中の染料濃度 $[D \cdot]_F$ が高くなるにしたがって小さくなる傾向を示した。また, セロハン中の染料の平均活量 $a_{\pm F}$ についても検討し, $[D \cdot]_F$ 値が高くなるにしたがって $a_{\pm F}$ 値は大きくなった。

参考文献

- 1) T.Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", London, Oliver and Boyd, p.100(1954)
- 2) M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 54, 654 (1981).
- 3) 黒木宣彦, 「解説 染色の化学 (改訂版)」, 槇書店, p.59(1987)
- 4) R.McGregor, *Tex.Res.J.*, 42, 536, (1972)
- 5) 山口雄三, 新潟青陵女子短期大学研究報告第33号, p.7(2003)
- 6) 山口雄三, 石渡勉, 三石賢, 新潟青陵女子短期大学研究報告第26号, p.39(1996)
- 7) Y. Yamaguchi, K. Hamada, T. Ishiwatari, M. Mitsuishi, *J. Soc. Dyers. Clour.*, 110, 381(1994)