

# 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吸着に対する染料会合の影響

山口雄三・三石賢\*

Effects of Dye Aggregation on Adsorption of Sodium Salts  
of 1-Amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic Acid

by

Yuzoh Yamaguchi and Masaru Mitsuishi\*

## 1. 緒言

染色現象は、基本的には繊維と染料の相互作用にもとづくものであるが、それ以外にも染料間、染料-助剤間などいろいろな作用が複雑に絡み合った現象である。特に溶液中における染料の挙動は、染料-繊維間の本質的な結合に大きな影響を与えており、そのことは溶液中における染料の活量に反映するものと考えられる。

先に我々は、一連のアルキル基（メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル基）を有するメチルオレンジ及びその同族体、そして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（AAS-R）の水溶液中における平均活量係数を蒸気圧浸透法によって求め、染料分子中の疎水基が染料の活量係数あるいは会合に対して、どのように影響するかについて検討した<sup>1~4)</sup>。また、三石、Datynerは、0.03M NaCl溶液中におけるMO同族体の会合状態をStokes型拡散セルを用いて検討し、染料粒子径、会合数を求めている。これらの検討によって、染料分子中のアルキル基の大きさが、染料分子の会合体形成に大きな役割を演じていることが明らかとなった。

これまで高分子と染料の相互作用において、染料会合体が与える影響についての報告は多い。しかし、平均活量が明らかな一連のアルキル基を有す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。そこで本報告においては、AAS-Rのセロハンフィルムに対する平衡染着量を求め、平均活量係数、会合数などと染着量との関係を検討した結果について報告する。

## 2. 実験試料及び方法

### 2-1. 染料

本実験においては、図1に示すように一連のアルキル基（メチル、エチル、*n*-プロピル、*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

\* 信州大学繊維学部

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

(AAS-R), すなわち1-アミノ-4-メチルアミノ(AAS-M), 1-アミノ-4-エチルアミノ(AAS-E), 1-アミノ-4-n-プロピルアミノ(AAS-P), 1-アミノ-4-n-ブチルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム(AAS-B)を用いた。これらは, 次のように合成及び精製して用いた。<sup>6)</sup>すなわち, 1-アミノ-4-ブromoアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムに相当するアルキルアミンと少量の硫酸銅及び炭酸ナトリウムを加え, 約8時間加熱還流反応して粗生成物を得た。これをさらに活性アルミナカラムクロマトグラフィーによって不純物を分離し, エタノールで再結晶して精製して実験に用いた。

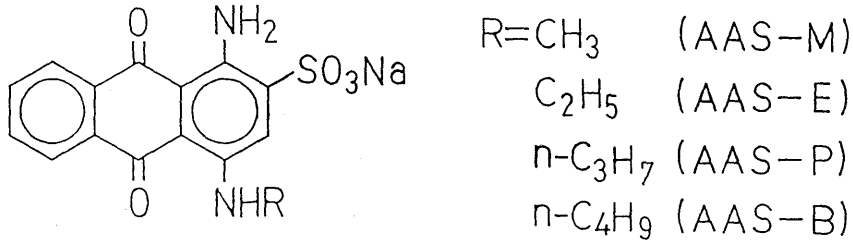


Fig.1 Dye(sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid) used

## 2-2. セロハンフィルム

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回処理して, 混合物を除去したものをを用いた。なお, このフィルムの水分率は, 電子水分計(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精秤して決定した。

## 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。すなわち, 染料水溶液(濃度 $1.81 \times 10^{-3} \sim 9.19 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) 50mlの中にフィルム0.05gを入れ, 所定の温度(50, 75°C)で染着平衡に達するまで50時間染色した。染色後, 染料を吸着した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を用いて比色定量を行うことによって, 平衡染着量を決定した。

## 3. 結果と考察

図2及び3には, 50及び75°Cにおける, セロハンに対するAAS-M, E, P, 及びBの吸着等温線をそれぞれ示した。両図において, 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。また吸着量は, 50°Cにおいては $M > E > P > B$ の順であって, 染料分子のアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなる。一方, 75°Cの場合では吸着量は $M > P > B > E$ の順であって, 50°Cにおける順と異なる。これは75°Cの溶液中における染料の分散状態が, 50°Cのそれと異なるためであると考えられる。

等温線が凸形ないしはS形を示すような例はいくつか報告されている。たとえば, 直接染料(C.I. Direct Yellow 12)によって木綿を染色する際にも, その吸着等温線は凸形を示すことが認められている。<sup>7)</sup>この原因として, 少数の親和力の大きい染着座席の存在があげられている。また, Gilesはセルロースに対してS形等温線を示す吸着物質をいくつかあげ, その物質の共通な

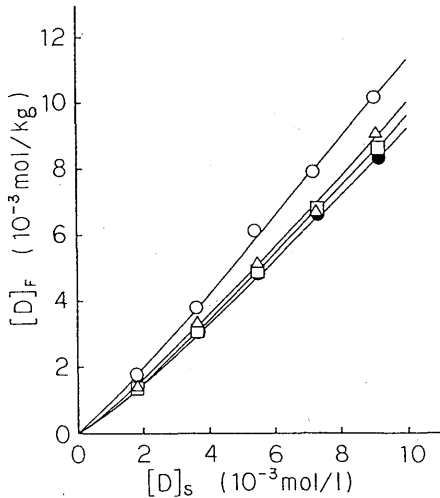


Fig. 2 Adsorption isotherms of sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid on cellophane at 50°C  
 ○ : AAS-M    △ : AAS-E  
 □ : AAS-P    ● : AAS-B

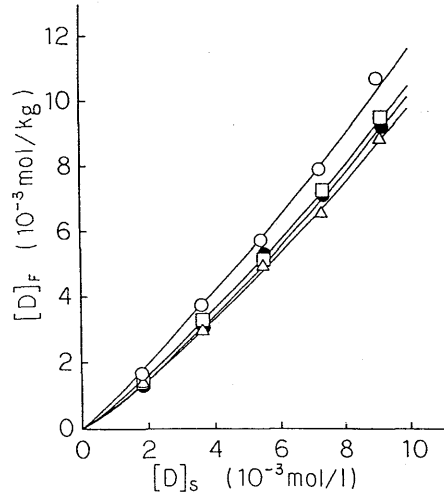


Fig. 3 Adsorption isotherms of sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid on cellophane at 75°C  
 ○ : AAS-M    △ : AAS-E  
 □ : AAS-P    ● : AAS-B

特徴にも言及している。その中には一官能性物質も含まれている。本実験に用いたAAS-Rも一官能性物質ではあるが、凸形等温線を示す原因についてはなお明らかではない。

上述のとおり50°Cにおける吸着量は、M>E>P>Bの順に大きかった。この順序はナイロンあるいは絹糸等、他のポリマーに対するAAS-Rの吸着量の順と異なる。その原因は当然、50°Cのような比較的低温の溶液中における染料の分散状態の特異性にあるものと考えられる。

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染料の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AAS-Rの水溶液中における挙動を蒸気圧浸透法 (Vapor Pressure Osmometry) によって検討し、50°Cにおいては表1に示すような

Table 1 Mean activity coefficients of sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid at 50°C

Dye concentration $m_2$ (mol/kg)	AAS-M	AAS-E	AAS-P	AAS-B
$1.0 \times 10^{-3}$	0.676	0.647	0.646	0.540
2.0	0.593	0.532	0.550	0.459
3.0	0.508	0.477	0.470	0.422
4.0	0.478	0.452	0.447	0.406
5.0	0.462	0.429	0.427	0.395
6.0	0.451	0.418	0.414	0.387
7.0	0.434	0.420	0.405	0.386
8.0	0.433	0.403	0.397	0.375
9.0	0.416	0.372	0.349	0.369

平均活量係数  $\gamma_{\pm}$  を得た。<sup>2)</sup>

表から次のことがわかる。すなわち、全ての  $\gamma_{\pm}$  値は 1 よりもかなり小であって、理想性からはズレていることを示している。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、及び染料濃度が大きくなるにしたがって小さくなる。このように AAS-R の  $\gamma_{\pm}$  値が 1 よりもかなり小である原因としては、溶液中での染料の会合が考えられる。そこで、Milićević<sup>11)</sup> の方法によって会合数  $n$  を求めた。

図 4 は Milićević<sup>11)</sup> にしたがって  $n$  を推定した方法を示す。すなわち、図には染料濃度  $m_2$  の対数  $\log m_2$  に対して、表 3 の  $\gamma_{\pm}$  値から平均活量  $a_{\pm}$  を求め、その対数  $\log a_{\pm}$  をプロットしてある。また、図には種々の  $n$  について Milićević<sup>11)</sup> の式から求めた  $\log a_{\pm}$  と  $\log m_2$  との関係が実線で示してある。図から、50°C の水中においては、AAS-M、E、P はいずれも平均会合数  $n$  は 3-4 であり、B の  $n$  は 5 程度である。前三者の  $n$  については、アルキル基の大きさの順、すなわち、 $P > E > M$  であることは表 1 の結果からも推定される。

このように、AAS-R 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、その数  $n$  は大きくなる。このような分散状態の特徴は、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。

一方、セロハンに陰イオン性染料が結合する際、両者の間に作用すると考えられる結合力は、遠達力である静電力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の細孔内への染料粒子の拡散によるものと考えられるから、染料粒子の大きさも吸着に影響するものと考えられる。

セロハン<sup>12)</sup> は水中においては、その表面が負荷電している。また本実験で用いた染料粒子も同様に負に帯電しているので、両者の間には遠達力である静電的反発力が働くことが考えられる。

前述のとおり、アルキル基が大きい AAS-R は会合数が大であるから、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  $M > E > P > B$  の順である原因の一つとして、会合による染料粒子の荷電数が同様に  $B > P > E > M$  の順であることがあげられよう。

また、染料粒子の大きさは、 $B > P > E > M$  の順であって、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。このこともセロハンに対する吸着量が  $M > E > P > B$  の順である原因の一つとしてあげられよう。

このように、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することができる。

次に、75°C において得られた図 3 の結果について検討する。

一般に染料イオンの会合は発熱過程である。したがって、温度の上昇によって解会合が起こる。

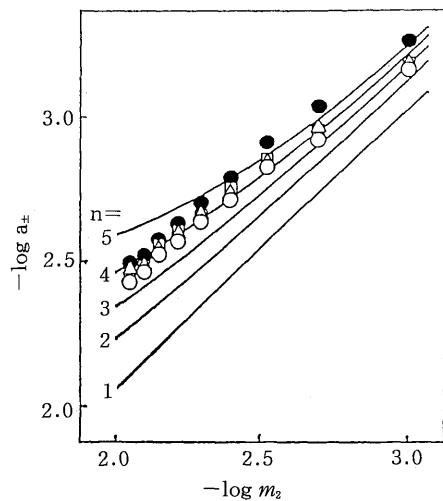


Fig. 4 Mean activities of sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid at 50°C  
○ : AAS-M   △ : AAS-E  
□ : AAS-P   ● : AAS-B

AAS-Rも同様であって、60℃における会合数の方が、50℃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。75℃においては、AAS-Rの会合数はさらに小さいものと予想される。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ものと考えられる。また一方、AAS-Rとポリマー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、AAS-Rが溶液中において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、 $B > P > E > M$ の順であるはずである。

したがって、75℃においては、50℃の場合に比較して、染料の解会合が起こることによって、同種に荷電しているセロハンとの間に作用する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できる。

最後に、図2の結果を溶液中における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度合は、溶液相と繊維相にそれぞれ分配されている染料の化学ポテンシャルの差に影響される。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時、染料は繊維相へ移行する。すなわち、両者の差が大きいほど移行しやすい。また、いくつかの異なる染料の繊維相への移行のしやすさは、各染料の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。

AAS-M, E, P, 及びB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 $\mu_s$ 、標準化学ポテンシャルを $\mu_s^\circ$ 、溶液中のナトリウムイオン、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(1)式のように表せる。

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

$$= \mu_s^\circ + RT \ln (\gamma_{\pm}^2 \cdot m_{D^-}{}^2) \dots\dots\dots (2)$$

ここで $m_{D^-}$ は溶液中の染料イオン濃度である。また、R及びTはそれぞれ気体定数及び温度である。

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(1)式の第2項 $[RT \ln (a_{Na^+} \cdot a_{D^-})]$ の値によって左右される。また、この項は(2)式のように平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ 、及び染料濃度 $m_{D^-}$ 、両者の2乗の積

Table 2 The values of  $RT \ln (\gamma_{\pm}^2 \cdot m_{D^-}{}^2)$  (kcal/mol) for sodium salts of 1-amino-4-alkylaminoanthraquinone-2-sulfonic acid at 50°C

Dye concentration $m_2$ (mol/kg)	AAS-M	AAS-E	AAS-P	AAS-B
$1.0 \times 10^{-3}$	-9.09	-9.12	-9.07	-9.26
2.0	-8.32	-8.39	-8.35	-8.48
3.0	-7.88	-7.93	-7.94	-8.02
4.0	-7.55	-7.60	-7.61	-7.68
5.0	-7.29	-7.34	-7.35	-7.41
6.0	-7.07	-7.12	-7.14	-7.19
7.0	-6.89	-6.94	-6.95	-7.00
8.0	-6.73	-6.78	-6.80	-6.85
9.0	-6.59	-6.63	-6.65	-6.69

\*  $\gamma_{\pm}$  : Mean activity coefficient  
 $m_{D^-}$  : Dye concentration in solution (mol/kg)  
 R : Gas constant (cal/mol)  
 T : Temperature (K)

で表せるため、先に得られた染料の $\gamma_{\pm}$ 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2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小さくなり、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はM>E>P>Bの順に大きくなると考えられる。第2項が大きくなり、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、平衡染着量は大きくなると予想されるが、このことは50℃における実験結果(図2)と一致している。

#### 4. 総 括

一連のアルキル基(メチル, エチル, n-プロピル, 及びn-ブチル基)を含む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を染料として、セロハンに対する染着量を求め、その結果を溶液中における染料の平均活量係数、及び染料の会合数をそれぞれ考慮することによって検討した。

1) セロハンに対する染料結合量は、染料中のアルキル基の大きさと関係があった。すなわち、50℃においては、染料結合量は染料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) すでに、50℃においては染料は会合することがわかっていた。その会合数は染料分子中のアルキル基が大きくなるにしたがって大きくなった。染料とセロハンは、溶液中でともに負荷電しているため、両者の間に作用する静電的反発力は、会合数が大きくなるにしたがって大きくなること、及び会合粒子が大きければ、染料がセロハンの細孔内に侵入しにくいと考えられることから、1)の結果が説明できる。

3) また、我々の研究によって、50℃の染料溶液中における平均活量係数が求めてあった。その平均活量係数はアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなった。このことはアルキル基が大きくなるにしたがって、染料の化学ポテンシャルが小さくなることを示唆している。すなわち、アルキル基が大きくなるにしたがって染料が溶液相からセロハン相へ移行する傾向が低下することを意味している。このことも1)の結果と符合する。

4) このように、セロハンに対する染着量は溶液中の染料の分散状態と密接に関係し、染料分子中の疎水基が大きい影響を与えることを明らかにした。

#### 文 献

- 1) M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **52**, 3496(1979)
- 2) M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **54**, 654(1981)
- 3) M. Mitsuishi et al., *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-37(1984)
- 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) 細田 豊, 「染料化学」, 技報堂, p.571(1963)
- 7) T. Vickerstaff, 「染色の物理化学」高島, 生源寺, 根本共訳, 丸善, p.214(1966)
- 8) 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 槇書店, p.80-83(1976)
- 9) M. Mitsuishi et al., *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-374(1986)
- 10) 三石 賢, 八木敏之, 石渡 勉, 日蚕雑, **55**, 314(1986)
- 11) B. Milićević, G. Eigenmann, *Helv. Chim. Acta.*, **47**, 1039(1964)
- 12) 黒木宣彦, 「解説 染色の化学」, 槇書店, p.68(1987)