

C.I. Acid Blue 25およびC.I. Acid Blue 62の 水溶液中における平均活量係数

山口 雄三・石渡 勉*・三石 賢*

The Mean Activity Coefficients of C.I. Acid Blue 25 and C.I. Acid Blue 62
in Aqueous Solutions

by

Yuzo Yamaguchi, Tsutomu Ishiwatari, and Masaru Mitsuishi

1. 緒 言

染色系を熱力学的に取り扱う場合、染料の溶液相および繊維相における活量を知ることは非常に重要である。たとえば、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。実際の染色系においてこの標準化学ポテンシャルの差を求めるためには、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⁾。しかし、これらに関する情報は必要であるにもかかわらずきわめて乏しかった²⁻⁵⁾。

これまで我々は、一連のアルキル基を有するメチルオレンジ同族体、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 (Blue系染料)、およびジアルキルフェニルアゾナフタレン染料について、蒸気圧浸透法 (VPO法: Vapor Pressure Osmometry) を用いて、水中における染料イオンの平均活量係数を求めてきた。その結果、いずれの同族染料においても、分子中のアルキル基が大きいほど溶液の理想性からのずれが大きくなることが明らかになった⁴⁻⁶⁾。このように、染料構造の差が平均活量係数に与える影響について系統的に研究することは重要であると考えられる。

本研究は、Blue系染料にフェニル基およびシクロヘキシル基をそれぞれ導入したC.I. Acid Blue 25およびC.I. Acid Blue 62を用いて、蒸気圧浸透法により平均活量係数を求め、このような染料の構造的特徴が水中の分散状態に与える影響を明らかにすることを目的として行った。

2. 実 験

2.1 染 料

本研究においては、図1に示すようなフェニル基およびシクロヘキシル基を有する1-アミノ-4-フェニルアミノ (B-P)、1-アミノ-4-シクロヘキシルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナ

* 信州大学繊維学部

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

トリウム (B-C) の2種類の染料を用いた。

これらの染料は、1-アミノ-4-プロモアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムにアニリン、シクロヘキシルアミンをそれぞれ硫酸銅および炭酸ナトリウムとともに加え、約8時間加熱還流して合成した⁷⁾。これらを活性アルミナカラムクロマトグラフィーによっ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。

なお、尿素は市販特級品をそのまま使用した。

2. 2 蒸気圧浸透法

VPO法による測定は、日立115型分子量測定装置を用い、温度 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、染料濃度 $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ で行った。

測定装置の検知部の構造⁸⁾を図2に示す。

検知部内の温度を一定に保ち、溶媒蒸気で飽和された中にある特性の合った一対のサーミスタに、一方は溶液、他方は溶媒を滴下すると、

溶液側の蒸気圧が低いため、溶媒が溶液側に凝縮する。この凝縮による溶液側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量として読み取る。そして、この電気抵抗値差 ΔR と溶液組成との間には式1の関係が成立し、これから浸透係数 ϕ が求められる⁹⁾。

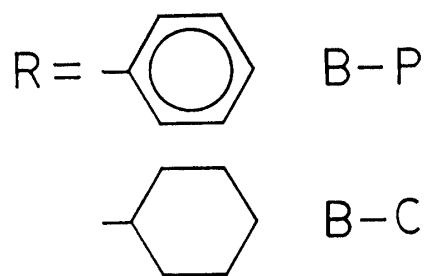
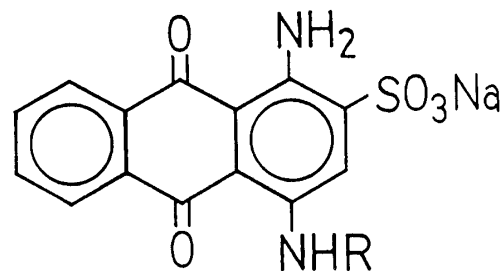


Fig. 1 Dyes used.

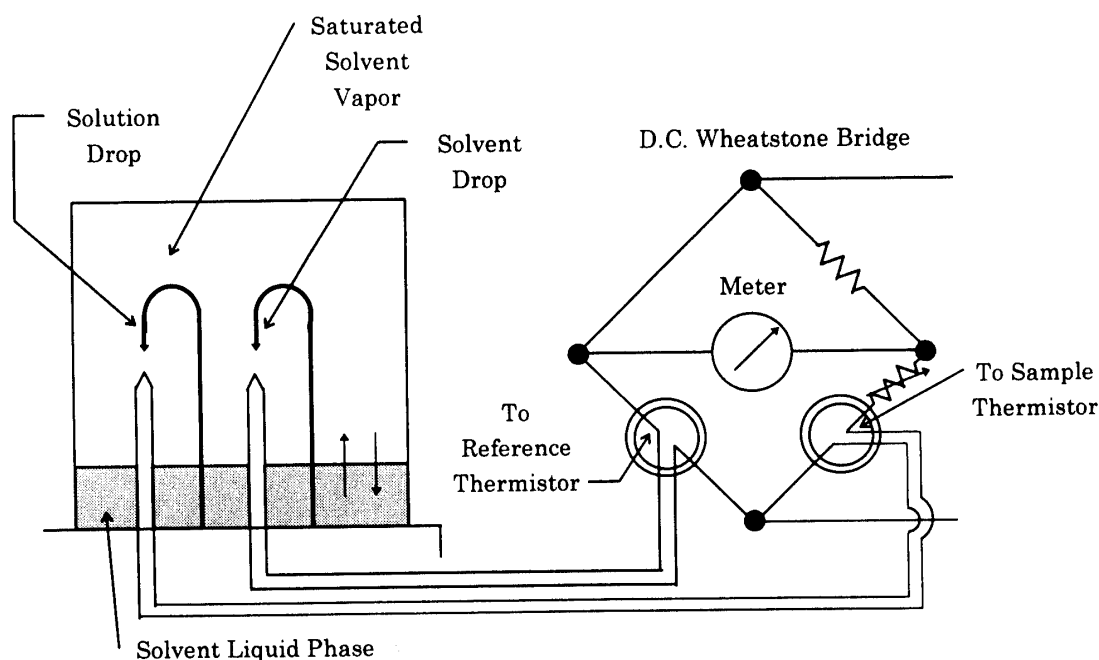


Fig. 2 Hitachi molecular-weight apparatus, Model 115.

$$\Delta Rk = -\ln(P/P_0) = \nu \phi m_2/m_1 \quad (1)$$

ここでPおよびP₀は溶液および純溶媒上の溶媒の分圧、m₁およびm₂はそれぞれ溶媒および溶質の重量モル濃度、 ν は溶質が解離して生じる粒子数（イオン数）である。kは溶液の温度および装置特性に依存する定数であり、理想溶液として取り扱うことのできる尿素水溶液（ $\nu = 1$, $\phi = 1$ ）¹⁰⁾の ΔR 値を測定して求めた。表1には50℃における尿素水溶液の ΔR 値およびk値を示す。 ϕ 値の計算には各濃度におけるk値の平均値を用いた（ $k_{50^\circ\text{C}} = 7.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ ）。

Table 1 Measured resistance differences, ΔR , and constants, k, of Urea solutions at 50℃

m ₂ (10 ⁻³ mol · kg ⁻¹)	ΔR (Ω)	k (10 ⁻⁶ Ω^{-1})
2.0	4.8	7.5
4.0	9.4	7.7
6.0	13.9	7.8
8.0	19.0	7.6
10.0	22.9	7.9
Mean	-	7.7

測定によって得られた ϕ 値から溶液中の染料イオンの平均活量係数 γ_{\pm} を次のように求めた¹¹⁾。溶媒の化学ポテンシャル μ_1 と溶質の化学ポテンシャル μ_2 の間にはGibbs-Duhemの関係が成り立つ。

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = \nu \phi m_2/m_1 \quad (2)$$

ここでn₁およびn₂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。この基準系における各成分の化学ポテンシャルは次のようになる。

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 \quad (3)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln a_2 \quad (4)$$

μ_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、a₁は溶媒の活量、a₂は溶質の活量である。

式3および式4の関係を用いれば、式2は式5のように表される。

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0 \quad (5)$$

溶媒の活量a₁は、溶媒の蒸気圧の実測から式6によって求められる。

$$P/P_0 = a_1 \quad (6)$$

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7によって示される。

$$a_1 = f_1 x_1 \quad (7)$$

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、 $\lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 \rightarrow 1$ の極限では理想的であるから

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln a_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 x_1 = \ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 \quad (8)$$

となる。 x_2 は溶質のモル分率である。さらに、

$$\begin{aligned} x_2 &= n_2 / (n_1 + n_2) = n_2 / n_1 = \nu m_2 / (1000 / M_1) \\ &= \nu m_2 / m_1 \end{aligned} \quad (9)$$

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、 M_1 は溶媒の分子量である。したがって、

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln a_1 = -\lim_{x_1 \rightarrow 1} \nu m_2 / m_1 \quad (10)$$

ここで ν は $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 、すなわち溶質が解離して生じる陽イオンの数(ν_+)と陰イオンの数(ν_-)の和であるから、 νm_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 ϕ を導入すると式10は式11になる。

$$-\ln(P/P_0) = -\ln a_1 = \nu m_2 \phi / m_1 \quad (11)$$

ここで、 $m_2 \rightarrow 0$ であれば $\phi \rightarrow 1$ となる。また、この ϕ 値は溶媒の活量 a_1 から求められる。

式2に式9の n_2 / n_1 の関係を代入すれば

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

ここで a_{\pm} は溶質の平均活量である。また、 γ_{\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

$$a_{\pm} = a_2 (1/\nu) \quad (13)$$

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm} / m_{\pm} \quad (14)$$

である。式12に式11を代入すると

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

ここで

$$d \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}) = d \ln(\gamma_{\pm} m_2) \quad (16)$$

である。式16を書き直して積分すれば、次のようになる。

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

溶媒の活量 a_1 から溶質の平均活量係数 γ_{\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6と等しいとおいて ϕ を求め、式17にしたがって求める。しかし、ここでは種々の m_2 の試料溶液について実測した ΔR 値から式1によって ϕ 値を算出する。つづいて $(1-\phi)/m_2$ を m_2 に対してプロットした曲線を図上積分することによって求められる。

3. 結果および考察

3.1 電気抵抗値差 ΔR

図3には、50°Cにおける染料濃度と測定によって得られた電気抵抗値の差 ΔR の関係を示す。なお尿素の ΔR 値は破線で示した。この図から次のことが認められる。

尿素水溶液は測定範囲において m_2 と ΔR は直線関係を示し、溶液として理想的に挙動していると考えられる。この図には示していないが、1-1電解質である塩化ナトリウムについても同様な測定を行った結果、尿素の2倍の ΔR 値を得ている。

B-PおよびB-Cの ΔR 値は尿素の ΔR 値より大きく、その2倍よりも小さくなった。測定濃度範囲においてB-Cはほぼ直線的な関係を示したが、B-Pは濃度が高くなるにしたがって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。

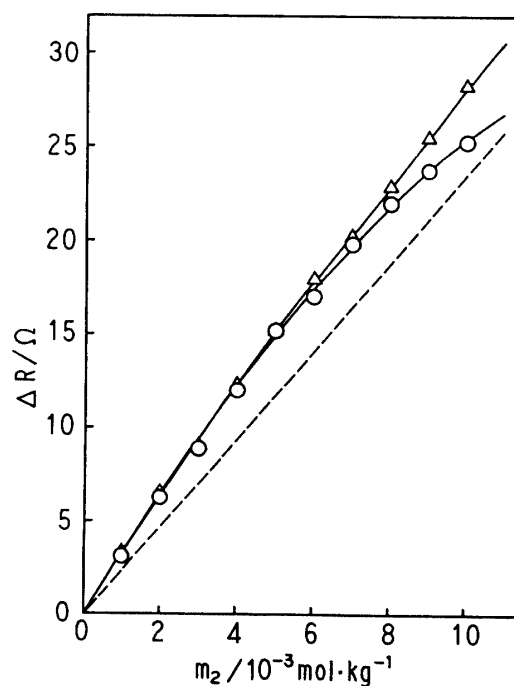


Fig. 3 Difference in the electric resistance between a couple of thermistors in VPO measurements for B-P and B-C solutions at 50°C: B-P (○), B-C (△).

3.2 浸透係数 ϕ

測定温度において2種の染料が完全に解離していると考え ($\nu = 2$)¹²⁾, 式2を用いて浸透係数 ϕ の値を求めて表2に示した。

Table 2 Osmotic coefficients of B-P and B-C at 50°C

m_2 ($10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	B-P	B-C
1.0	0.66	0.73
2.0	0.67	0.70
3.0	0.63	0.65
4.0	0.64	0.66
5.0	0.65	0.65
6.0	0.60	0.64
7.0	0.60	0.62
8.0	0.59	0.61
9.0	0.56	0.60
10.0	0.54	0.60

表から ϕ 値はいずれの染料も1より小さく, また濃度が高くなるにしたがって小さくなっており, 理想性からのずれが大きい。また, B-Pの ϕ 値はB-Cのそれよりも少し小さい。

3.3 平均活量係数 γ_{\pm}

平均活量係数 γ_{\pm} は, 式2から図4に示す $(1 - \phi) / m_2$ と m_2 の関係を $m_2 = 0$ まで外挿し, 曲線の下面積を求めて算出した。得られた γ_{\pm} 値を表3に示す。

両方の染料の γ_{\pm} 値は1よりかなり小さい。B-PはB-Cよりも γ_{\pm} 値は小さく, それぞれ濃度が高くなるにしたがって小さくなっている。また, これらの値は, Chadwickら²⁾ が等圧法による測定から求めたSky Blue FFの値に匹敵している。

先に我々は, 一連のアルキル基を有するメチルオレンジ同族体, ジアルキルフェニルアゾナフタレン染料, およびBlue系染料 (アルキル基=メチル, エチル, n-プロピル, n-ブチル基) の水中における染料イオンの平均活量係数を求めた。その結果, 染料分子中のアルキル鎖長の違いが γ_{\pm} 値に大きく影響

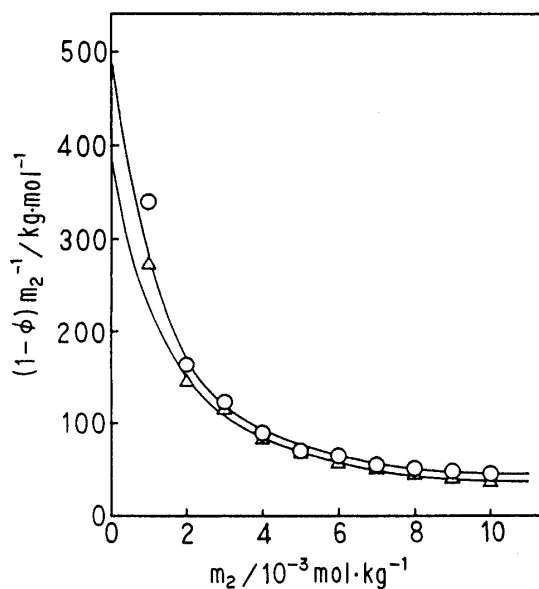


Fig. 4 Plots of $(1 - \phi) m_2^{-1}$ against m_2 : B-P (○), B-C (△).

Table 3 Mean activity coefficients of B-P and B-C at 50°C

m_2 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	B-P	B-C
1.0	0.48	0.55
2.0	0.37	0.44
3.0	0.31	0.36
4.0	0.28	0.33
5.0	0.26	0.30
6.0	0.24	0.28
7.0	0.23	0.26
8.0	0.21	0.25
9.0	0.19	0.23
10.0	0.18	0.22

することを認めた。すなわち、分子中のアルキル基が大きいほど γ_{\pm} 値は小さくなった⁴⁻⁶⁾。

特にB-CおよびB-Pと同じアントラキノ核を有するBlue系染料の γ_{\pm} 値を比較すると、B-PおよびB-C染料はいずれもBlue系染料より小さい値を示している。

このような γ_{\pm} 値の変化は、水溶液中において染料が溶質として理想的に挙動していないことを示している。理想性からのずれの原因の一つとして、溶液中における溶質間および溶質-溶媒間の相互作用が考えられる^{13, 14)}。一般に染料分子中の疎水基が大きいほど染料分子は会合しやすくなることが知られている^{15, 16)}。したがって、この2種の染料の γ_{\pm} 値の変化は、染料イオンの自己会合に関係していると考えられる。そこで得られた結果をもとに、平均活量と濃度の関係から会合数について検討する。

3.4 平均活量と濃度の関係

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⁾。

Debye-Hückelの極限則¹⁷⁾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。

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

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。いま電荷が 4.80×10^{-10} esu, 気体定数が 8.31×10^{-7} erg \cdot °C \cdot mol $^{-1}$ とすると、定数Aは式19で示される。

$$A = 1.825 \times 10^6 (\rho_0 \cdot D_0^{-3} \cdot T^{-3})^{1/2} \quad (19)$$

ここで D_0 および ρ_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°C における定数 A の計算値は、 $A_{50^\circ\text{C}}=0.5324$ 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を示し、 I はイオン強度であって次式で示される。

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

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。

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

また、

$$m_{\pm} = m_2 (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (22)$$

$\nu = \nu_+ + \nu_-$ であり、染料が解離してできる陽イオン数 ν_+ と陰イオン数 ν_- 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18および式21とから次式が得られる。

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

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、 $m_{\pm} = m_2/n$ 、 $z_{\pm} = m_2$ 、および $\nu = 1/n$ であるから、式24および式25が成り立つ。

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

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

式23から

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

さらに式26に式24および25を代入すると式27となる。

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

希薄溶液中における染料イオンの平均活量と会合数 n の間には式27の関係が導かれる。

図5にはあらかじめ式27を用いて、種々の会合数 n に対する $\log a_{\pm}$ と $\log m_2$ との関係の理論線を示し、さらに実験結果をプロットしたものを示す。

この図から、理論線は m_2 が高くなるにしたがい a_{\pm} が大きくなり、また染料イオンの会合数が大きいほど m_2 に対する a_{\pm} は小さくなる傾向を示している。各染料の実験点から、50℃において近似的に会合数 n は、B-Pが $n=6-7$ 、B-Cは $n=5-6$ となる。

染料分子中のアルキル基が大きくなるにしたがい、溶液中における染料の会合数およびその濃度依存性が大きくなる傾向があることが指摘されている^{16,18,19)}。先に我々が求めたBlue系染料の会合数においても、アルキル基が大きくなるにしたがい会合数が大きくなる傾向が見られた。 n -ブチル基を有するBlue系染料の会合数が最も大きく、50℃で $n=5$ であった⁵⁾。同じアミノアントラキノン構造でありながら、B-PおよびB-Cの会合数は、いずれのBlue系染料の会合数よりも大きい。この原因としては、Blue系染料よりもB-PおよびB-Cの方が分子中の疎水部分の大きいことがあげられよう。さらに、B-CよりもB-Pの会合数が大きいことは、フェニル基を有するB-Pとシクロヘキシル基を有するB-Cとの構造的な差異によるものと考えられる。すなわち、フェニル基は平面的であるが、シクロヘキシル基は“舟形”あるいは“いす形”の二つのコンホメーションをとり、いずれにしてもフェニル基に比べて立体的にかさ高い構造となる。染料分子同士が会合体を形成するためには、分子同士の重なりが必要であり、より平面的な構造をとりうる方が有利であろう²⁰⁾。さらにフェニル基の場合には、芳香環の π 電子系によって染料分子間の結合にファンデルワールス力が作用しやすくなる可能性も考えられる。

また、B-PについてはHillsonとMcKay²¹⁾が電解質を加えた状態でポーラログラフを用いて会合数を求めている。低濃度においては会合体を形成しないが、染料濃度が高くなるにしたがって会合し、濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ において会合数5の値を得ている。本研究で得られたB-Pの会合数は、この値に匹敵する。

文 献

1. T. Vickerstaff, 「染色の物理化学」, 高島直一, 生源寺治雄, 根本嘉郎訳, 丸善, p. 93 (1966).
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 (1981).

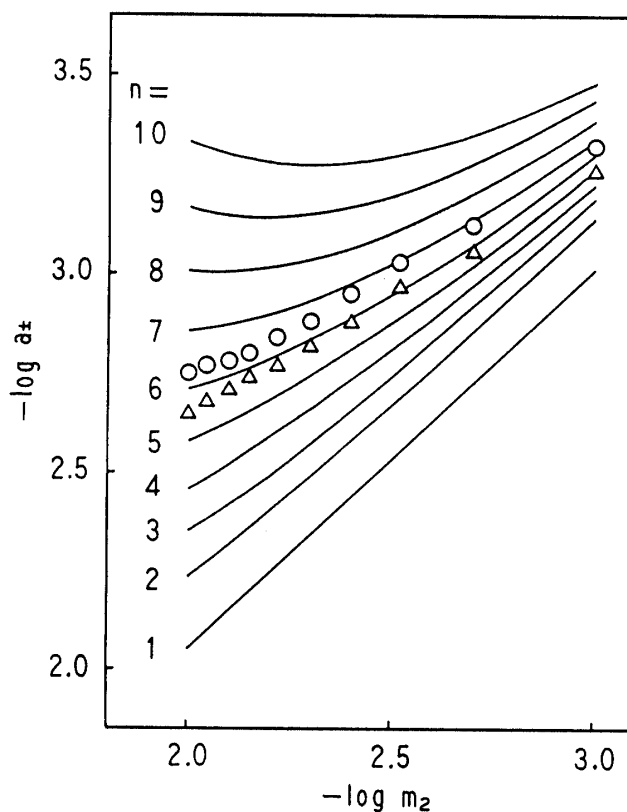


Fig. 5 Concentration dependence of mean activity for B-P and B-C at 50℃: B-P (○), B-C (△).

6. 山口雄三, 濱田州博, 石渡 勉, 三石 賢, 織学誌, **50**, 470 (1994).
7. 細川 豊, 「染料化学」, 技法堂, p. 571 (1963).
8. 宮本武明, 「繊維・高分子測定法の技術」, 朝倉書店, p. 73 (1985).
9. I. Paligoric, I. J. Gal, *Trans. Faraday Soc.*, **68**, 1093 (1972).
10. W. I. Higuchi, M. A. Schwartz, E. G. Rippie, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 996 (1954).
11. 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. 31 (1968).
12. 飯島俊郎, 「新染色加工講座 3」(浅原照三ほか編), 共立出版, p. 160, 161 (1973).
13. W. J. Moore, "*Physical Chemistry, 3rd Ed.*", 丸善, p. 350, 351 (1972).
14. H. H. Sumner, "*The theory of coloration of textiles*", (A. Johnson, Ed.), Society of Dyers and Clourists. Bradford, p. 267, 268 (1989).
15. S. R. S. Iyer, G. S. Singh, *J. Soc. Dyers Clour.*, **89**, 128 (1973).
16. A. Datyner, A. G. Flowers, M. T. Pailthorpe, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 71 (1980).
17. P. Debye, E. Hückel, *Phisik Z.*, **24**, 185 (1923).
18. 三石賢, A. Datyner, 織学誌, **36**, T-175 (1980).
19. 須藤幸恵, 飯島俊郎, 織学誌, **48**, 481 (1992).
20. R. H. Peters, "*Textile Chemistry III*", Elsevier Sci. Pub. Co., Oxford, p. 852 (1975).
21. P. J. Hillson, R. B. McKay, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 374 (1965).