(昭和 33 年 3 月 7 日受理)

アセテートの染色に関する研究

第 4 報 染色における規則性について (第 3 報の補遺)

東邦レーヨン株式会社 小 田 島 耕 一
研 究 所

THE STUDY ON THE DYEING OF CELLULOSE ACETATE (PART IV) ON THE CORRELATION BETWEEN ENERGY AND ENTROPY OF DYEING

By Koichi Odajima

(Research Institute, Toho Rayon Co., Ltd. Tokushima, Japan)

The general principle was previously discussed (J. Soc. Textile and Cellulose Industries, Japan., 14, 49, 1958) on the correlation between energy and entropy of dyeing, which led to ;

$$\Delta H = m + n \Delta S$$

where ΔH : energy of dyeing
 ΔS : entropy of dyeing
 m, n : constant

The general correlation between ΔH and ΔS is also established on dyeing of the other fibres, such as cotton, viscose rayon, Nylon and Acetate by the substantive and the disperse dyes, cited from the other papers.

Then, the consideration was given on the meaning of the constants m and n in the correlation formula whose dimensions are energy, and temperature respectively. Anyhow, an introduction of the new concept is necessary in order to understand this rule. At the same time, the difference of dyeing behaviour between Azo and Anthraquinoid types on the disperse dyes is discussed.

(Received March 7, 1958)

1. 緒 論

前報¹⁾において、アセテートおよびセルロース繊維の染色の際、染色エントロピと染色エネルギーの間には、染色系がきまれば、次の式で与えられるように、相関関係が存在することを報告したが、

$$\Delta S = a + b \Delta H$$

ここで更に補足する意味で最近の浦畑ら²⁾による直接染料の木綿の染色、Majury³⁾および C. L. Bird⁴⁾らによるアセテート染料のアセテートの染色および脱着平衡、また Majury⁵⁾による気相よりのアセテートの染色および西尾⁶⁾による分散染料によるナイロンの染色などを加えて、相関関係について比較検討した結果を報告する。

上の式で、 ΔS は染色エントロピ、 ΔH は染色エネルギー、 a, b は恒数であり、それぞれの染色系において、個々の染料が、満足されることになる。

2. 考 察

分散染料は通常アセテートを染色するために生れたも

のであるが、近年にいたり、合成繊維などの染色にも広く応用されてきたが、ここでは、特にアセテートの染色機構を研究するのに合織として、比較的繊維構造のモデル的に解明されているナイロンの染色の研究を参考にすることは、すでに、直接染料によるセルロース繊維の染色の研究を参考にすると同様に意義あることと思われ、かかる考えのもとに、それぞれの繊維のそれぞれの染料グループによる染色の具体的な染色エントロピと染色エネルギーの相関関係を検討し、相関式の係数の具体的な意味付けをせんとするものである。

(イ) 直接染料の木綿への染色

前報において、すでに Marshall & Peters⁸⁾ による直接染料のベンベルグへの染色について検討したが、更に浦畑ら²⁾の直接染料の木綿への染色を参照して検討を進めた。

赤色系および青色系直接染料の木綿の染色に、染色エネルギー ΔH 、染色エントロピ ΔS は第 1 表の如く与えられ、したがって、染色エントロピ対染色エネルギーの相関関係が第 1 図の如く、赤色系および青色系に対して十

第1表 木綿の染色エネルギー, 染色エントロピー

染料名 (赤色系)		$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (cal/deg/mol)
Congo Red	(C.I. 370)	20	36
Benzopurprine	4 B (C.I. 448)	20	37
"	10 B (C.I. 495)	21	40
Orange	R (C.I. 415)	22	44
Red	DGL (C.I. 425)	21	41
"	F (C.I. 419)	25	53
"	GG (C.I. 478)	15	27
Rosurine Red	B (V.P. 497)	14	26
Sirius Red	4 B (C.I. 278)	15	30
"	2 B (V.P. 501)	17	37
Rose	DB (C.I. 128)	10	18
Sirius	Pink (C.I. 353)	13	24
(青色系)			
Diamine Blue	RO (C.I. 395)	19	34
Azo Blue	(C.I. 463)	13	24
Benzo Azurine	G (C.I. 502)	23	46
Chrysamine	G (C.I. 410)	16	33
Sirius Violet	BB (V.P. 501)	18	39
Brilliant Blue	5 R	23	50
Oxamine Sky Blue	6 B (C.I. 518)	25	52
Direct Blue	2 B (C.I. 406)	22	45
Oxamine Sky Blue	5 B (C.I. 520)	25	54
Benzo New Blue	5 B (C.I. 466)	22	47
Direct Brilliant Blue G	(C.I. 508)	24	53
Sirius Supra Blue	BRR (V.P. 573)	33	75
"	" " G (P.V. 573)	25	52
Diamine Fast Yellow	A	16	30

分, 各染料が満足されて $\Delta S = a + b\Delta H$ なる関係式の係数において, $a = 10 \text{ cal/deg/mol}$, $b = 2.57 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ がえられる。なおまた, 木綿に対するナフトール AS⁹⁾ および Immedial Indon の Asashio Blue¹⁰⁾ の染色エネルギー -6.6 , -13 kcal/mol , 染色エントロピー -11 , -26 cal/deg/mol をも第1図に同じくプロットした。

(ロ) 直接染料のビスコースレーヨンへの染色

ビスコースレーヨンに対する染色として, 再び Marshall & Peters⁸⁾ の結果を援用して染色エネルギー, 染色エントロピーを計算すると第2表の如くなり, したがって第2図より $a = 6.3 \text{ cal/deg/mol}$, $b = 2.33 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ をえる。ベンベルグに対しては, 前報¹⁾に検討した通りである。

(ハ) 分散染料のナイロンへの染色

同じく西尾⁶⁾ のナイロンの染色データをもつて検討を進めた。

ナイロン-6 の染色エネルギー ΔH , 染色エントロピー

Fig. 1. Correlation between energy and entropy in dyeing of cotton.

Fig. 2. Correlation between energy and entropy of viscose rayon.

ΔS は第3表の如く与えられ, したがって, 分子が細長い棒状型の Azo 系に対しては第3図より, また, やや丸味を帯びた Anthraquinoid 系に対しては第4図より, おのおの $a = 9, 19.5 \text{ cal/deg/mol}$, $b = 2.52 \times 10^{-3}, 3.47 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ がえられる。Azo 系及び Anthraquinoid 系を同一座標にまとめると第5図の如くなり, $a = 3.3 \text{ cal/deg/mol}$, $b = 2.11 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ をうるが, 第3, 4図と

第2表 ビスコースの染色エネルギー, 染色エントロピー

染料名		$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (cal/deg/mol)
Chlorazol Fast Orange	G	+9.0	16.6
Chrysophenine	G	15.1	33.4
Durazol Red	2B	11.3	22.2
Chlorazol Fast Scarlet	4B	13.0	23.0
Chlorazol Brown	M	15.1	25.0
Durazol Grey	RG	15.6	32.4
Chlorazol Violet	N	11.2	19.3
Chlorazol Fast Orange	R	15.8	32.6
Chlorazol Orange Brown	X	24.2	50.0
Chlorazol Fast Scarlet	8B	17.8	36.7
" " "	4BA	19.6	34.5
Chlorazol Sky Blue	FF	30.5	67.5

Fig. 3. Correlation between energy and entropy in dyeing of Nylon-6.

比較して、図表上の点のバラツキから考えるとむしろ両者を一緒にせずに、別々にした方がよいのではないかとと思われる。したがって、Azo 系と Anthraquinoid 系とでは、染色挙動にわずかの差異があるということになる。第1図における如く、直接染料のセルロースの染色では、いずれも、赤色系、青色系にその分子構造上に特に差異がないため、両者が一緒になつているものと思われる。直接染料は、一般に赤色系、青色系でも次の如くであるが、

分散染料での Azo 系と Anthraquinoid 系では

Fig. 4. Correlation between entropy and energy in dyeing of Nylon-6.

Fig. 5. Correlation between energy and entropy in dyeing of Nylon-6.

Fig. 6. Correlation between energy and entropy in dyeing of Acetate.

第3表 ナイロンの染色エネルギー, 染色エントロピ

染料名	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (cal/deg/mol)
<i>p</i> -Nitroaniline	5.9	11
<i>p</i> -Aminoazobenzene	8.7	13
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -aminoazobenzene	11.3	18
4-Nitro-4'-aminoazobenzene	12.1	21
4-Nitroaniline→N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-aniline	9.9	14
" →N,N-bis-β-hydroxyethyl-aniline	12.7	25
" →N,N-bis-β-hydroxyethyl- <i>m</i> -toluidine	15.7	30
" →N,N-bis-β-hydroxyethyl- <i>m</i> -chloroaniline	15.6	29
N-acetyl- <i>p</i> -phenylenediamine→ <i>p</i> -cresol	16.1	31
Aniline→2:4-dihydroxyquinoline	13.8	27
2:4-Dinitro-4'-hydroxyl-diphenylamine	11.0	20
1-Aminoanthraquinone	12.1	23
1:4-Diaminoanthraquinone	12.9	24
1,4,5,8-Tetraminoanthraquinone	10.5	16
1-Amino-4-hydroxyanthraquinone	13.2	24
1-Amino-2-methoxy-4-hydro-anthraquinone	9.9	14
1:4-Bis-methylamino-anthraquinone	12.0	20
1:4-Bis-(β-hydroxyethylamino)- -5:8-hydroxyanthraquinone	16.4	31

第4表 アセテートの染色エネルギー, 染色エントロピ

染料名	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (cal/deg/mol)
4:4'-Diaminoazobenzene	9.8	16.7
4-Nitro-4'-aminoazobenzene	10.6	15.6
3-Nitro-4'-aminoazobenzene	12.0	19.8
4-Nitroaniline→N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-aniline	9.8	12.4
4-Nitroaniline→N,N-bis-β-hydroxyethyl-aniline	10.3	16.7
2-Methoxyl-4-nitroaniline →N,N-bis-β-hydroxyethyl-aniline	10.5	17.7
2:6-Dichloro-4-nitroanilin →N,N-bis-β-hydroxyl- <i>m</i> -toluidine	10.6	14.3
2:4-Dinitro-4'-hydroxydiphenylamine	10.5	17.3
1:4-Diamino-anthraquinone	10.4	16.8
1:4-Diamino-2-methoxyanthraquinone	10.9	17.0
1-Amino-4-hydroxyanthraquinone	11.1	17.8
1-β-hydroxyethylaminoanthraquinone	11.3	19.6
1:4-Bis-β-hydroxyethylaminoanthraquinone	9.2	15.7

の如く, 構造型態の差異が顕著である。

ナイロンにおいても, アセテートやセルロースと同じく, 染色において, エネルギーとエントロピの間に相関関係があるのが見られる。

(二) 分散染料のアセテートへの染色

同じく C.L.Bird ら⁴⁾のアセテートへの染色をもつて検討を進めた。染色エネルギー ΔH , 染色エントロピ ΔS は第4表の如く与えられ, 従つて, 第6図より $a=19.4 \text{ cal/deg/mol}$, $b=3.54 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ を得る。

更に T.J. Majury の実験では, アセテートの染色³⁾に対し, 第5表の如く染色エネルギー ΔH , 染色エントロピ ΔS を与えてをり, 同じく更に, 気相からアセテート染料の吸着実験⁵⁾が行われ, その吸着エネルギーは, たとえば Azo-Benzene に対して -17.8 kcal が与えられているが, 吸着エントロピは与えられてないので, 著者が計算した値を併記すると第6表の如くなり, したがつて第7図にアセテートの気相および染浴からの染色がまとめられて両相からの染色に対し, $a=-6.5 \text{ cal/deg/mol}$, $b=-0.97 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ がえられる。

ここに吸着エントロピの計算は, 染料の蒸気圧を p とすれば,

$$M \times \frac{p}{760} \times \frac{1}{22.4}$$

の式より g/l に換算し, 熱力学よりの式 $-\Delta F = RT \ln Kc$ および, $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ より与えられている吸着エネルギー ΔH を用いてそれぞれの染料の 140°C での吸着の自由エネルギーの計算を行われた。ここに, Majury の染料の染着および気相からの吸着に対し, 第2図において染色の規則性からすれば, Azo-benzen の染浴からの染色エネルギー -11.8 kcal/mol と, その気相からの大きな吸着エネルギー -17.8 kcal/mol がまとめられている。

一方, 規則性は, セルロース繊維やナイロンの場合には, 直線関係が比較的綺麗に成立しており, 木綿, ペンベルグ, ビスコースの染色に対し, それぞれ差異が見られる。

第5表 アセテートの液相からの染色

染料名	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (cal/deg/mol)
<i>p</i> -nitro-aniline	7.1	13.3
N,N-dimethyl- <i>p</i> -nitroaniline	8.0	16.6
Azo-Benzene	11.8	20.2
<i>p</i> -amino-azo-benzene	9.2	13.8
N,N-dimethyl- <i>p</i> -aminoazobenzene	11.3	17.4

Fig. 7. Dyeing of acetate from gas and liquid phases.

第6表 アセテートの気相からの染色

染料名	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (cal/deg/mol)
<i>p</i> -nitroaniline	21.2	26.8
N,N-dimethyl- <i>p</i> -nitroaniline	21.4	29.7
Azo-Benzene	17.8	26.6
<i>p</i> -aminoazobenzen	22.0	27.9
N,N-dimethyl- <i>p</i> -aminoazobenzene	22.7	31.0

また、ナイロンの染色においても、アンスラキノン系とアゾ系にその染色挙動に相違が見られ、おのおの染色を相互に比較できるが、アセテートの場合には測定値のバラツキが多少あり、したがって a , b の値が異なるので比較の論を進めることができない。

ひるがえつて、この規則性の原理を論じるに、前報で提出した式

$$\Delta S = a + b\Delta H \quad \dots(1)$$

をもつてしてきたが、ここで更にこの式(1)を次の如く変換して論議したほうがよいと思われる。

$$\Delta H = m + n\Delta S \quad \dots(2)$$

$$\text{したがって} \quad m = -a/b \quad \dots(3)$$

$$n = 1/b \quad \dots(4)$$

となり、ここで、 m は $\Delta S=0$ の時の ΔH であり、 n は ΔS の変化に対する ΔH の変化の比である。これは第8図の如く示され、 n は直線の勾配になる。すなわち m , n のデイメンジョンを考えると、 m はエネルギーであり、 n は温度の次元になる。ここにわれわれは、染料の染色における規則性を理解するのに、新しい概念を導入せねばならぬことが要求せられる。

Fig. 8. Correlation formula of dyeing.

すなわち、個々の染料はその染色において、エネルギーおよび温度の次元をもつた、新しい概念によつてまとめられている。

ここで、木綿、ビスコース、ナイロン、アセテートの各繊維の染色と共に前報のベンベルグやアセテートの結果をまとめると規則性の恒数 m , n は第8表の如くなる。

第8表 染色の規則性における恒数

繊維の種類	m (kcal/mol)	n (deg, °K)	実験者
木 綿	3.89	389	浦 畑 ²⁾
ビスコース	2.70	429	Marshall & Peters ⁵⁾
ベンベルグ	5.33	341	"
ナイロン(アゾ系)	3.53	397	西 尾 ⁶⁾
(ランストラキノン系)	5.62	288	
全 般	1.57	474	Bird ⁴⁾
アセテート(脱着精製染料)	5.63	290	
アセテート(脱着市販染料)	0.57	714	楠瀬, 小田島 ²⁾
アセテート(染着)	-6.70	1030	Majury ^{3), 5)}
水 素 結 合	0.70	500	Flett ⁷⁾

3. ま と め

染色における規則性について、一般的にその原理を検討し、直接染料、アセテート染料の染色にそれが成立することを認めた。また、新たな概念の導入により、規則性が理解されるべく要求されていることを論議して、規則性の恒数を求めた。

本研究は、繊維学会昭和30年10月の繊維に関する特別大会（群馬大学）における講演に若干の研究を加えてまとめたものである。

終りにのぞみ、発表を許可せられた松波研究所長、御激励を戴いた Dr. M. J. Schuler 御指導賜った当研究所楠瀬副長、御病床にふせるを冒して御校閲を賜った京都工芸繊維大学田中隆吉教授に深謝致します。

文 献

- 1) 楠瀬, 小田島; 本誌, 14, 49 (昭33年)
- 2) 浦畑; 工化, 59, 1171 (1956) 60, 1468 (1957)
- 3) T.G. Majury; *J. Soc. Dyer & Col.*, 70, 442 (1954)
- 4) C.L. Bird & Miss. P. Harris; *J. Soc. Dyer & Col.*, 73, 199 (1957)
- 5) T.G. Majury; *J. Soc. Dyer & Col.*, 72, 41 (1956)
- 6) 西尾; 日化第10年会講演 (1957年4月)
- 7) M. St. C. Flett; *J. Soc. Dyer & Col.*, 68, 459 (1952)
- 8) Marshall & Peters; *J. Soc. Dyer & Col.*, 63, 446 (1947)
- 9) 檜山, 中垣; 工化, 59, 1163 (1956)
- 10) 浦畑; 工化, 1168 (1956)

綿 織 物 生 産 高 (含 純 混)

単位…千平方ヤード

種 別 月 別	綿 紡 兼	綿 織 専	絹 フイラメント	毛 織	麻 紡	計
31 年 計	1,011,831	2,452,075	14,477	322	1,319	3,480,024
32 年 計	1,089,939	2,724,664	24,937	372	1,361	3,841,273
32 年 10月	92,347	236,333	2,199	20	152	331,051
11	91,644	236,483	2,424	21	204	330,776
12	91,241	219,542	2,422	21	160	313,381
33 年 1 月	77,153	199,859	2,216	24	221	229,473
2	82,982	208,130	2,378	21	344	293,855
3	78,263	196,717	2,802	29	319	278,130
4	78,333	202,762	2,648	36	334	284,113
5	69,953	200,693	2,241	29	360	273,278
6	74,748	184,438	2,064	19	214	261,483
7	71,587	170,596	2,221	11	151	224,566
8	65,023	169,220	1,268	8	224	236,743
9	69,524	177,733	2,276	12	176	249,721

出所：化学繊維需給統計（1958—11月）