(昭和 35 年 6 月 13 日 受 理)

高分子溶液中における直接染料染色に関する研究

第 3 報 繊維素に対する見かけの親和力の減少と溶解高分子に対する吸着熱

繊維工業試験所 須田昌男・代田 忠

STUDIES ON DIRECT DYEING IN POLYMER SOLUTION. (III) DECREASE OF APPARENT AFFINITY OF DYESTUFFS FOR CELLULOSE AND HEAT OF ADSORPTION FOR POLYMER IN SOLUTION

By Yoshio Suda and Tadashi Shiota

(The Textile Research Institute of Japanese Government, Yokohama, Japan)

It was previously reported by us^{1,2)} that the effects of polymer solution in direct dyeing consisted of (1) adsorption effect by polymer, and (2) cation effect (when polymer-electrolyte).

In this paper, the decrease of dye-amount, adsorbed by cellulose is discussed from the view points of adsorption of dye by polymer (wheat starch) and the temperature depending on it.

The results are ;

- (1) An addition of starch to dyebath reduces the amount of dye adsorbed by cellulose and therefor apparent affinity of dye.
- (2) It is assumed that these decrease are due to the large affinity of starch for direct dye and adsorption of dye by starch, and decrease of the effective dyebath concentration.
- (3) On these assumptions, the effective dyebath concentration $[D]_{\sigma}'$ and the difference between the apparent conc. $[D]_{\sigma}$ and $[D]_{\sigma}'$, which corresponds to the amount of dye adsorbed by starch, are calculated. It is shown that there exists the following relation ;

$$[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma}' / [D]_{\sigma}' = K \text{ (const.)}$$

That is to say, adsorption by starch obeys the distribution law.

- (4) From the temperature dependence of distribution coefficient K , the heat of adsorption of dye for starch are calculated. The value obtained (12kcal/mol for Direct Scarlet B and 11kcal/mol for Chrysophenine G) are somewhat smaller than the heat of dyeing for cellulose (17kcal/mol and 15kcal/mol, respectively).

(Received June, 13, 1960)

I. 緒 言

一般に染色の際に、高分子物質の染浴への添加は、染色結果に大きな影響を与えるものと思われるが、多くの複雑な因子、相互作用を含んでいるために、これに関する研究報告はほとんどみられない。そこで著者は、高分子物質の化学的、あるいは物理化学的性質と染色結果との関連を究明するために、希薄高分子溶液中において実験を行ない、若干の知見を得た。

既に報告した如く^{1,2)}、繊維素の直接染料染色の際に浴中に高分子が共存すると、平衡染着量および繊維中の染料の拡散係数は著しく変化するが、その原因は2つに

大別される。すなわち、高分子物質が非電解質の場合には、染料の高分子への吸着効果、また電解質の場合には、これに加えるに無機カチオンの場合と全く同様なカチオン効果が存在し、この両効果の複雑な相互作用が、吸着量および拡散係数に特異な影響を与えるものと考えられるのである。

そこで本報においては、吸着効果をやや定量的に明かにする目的で、非電解質であるためにカチオン効果がなく、逆に繊維素類似構造のために吸着効果が特に顕著であると見做せる澱粉を用いて実験を行ない、溶解高分子に対する直接染料の吸着量およびその温度変化——吸着熱などについて検討する。

II. 試料および実験方法

1. 試料

被染繊維、使用染料は既報^{1,2)}に準じ、繊維としては精製脱脂したビスコース・スフ(織度 3 d)、染料としては染色挙動の異なる 2 種の直接染料——Direct Scarlet B (C.I. Direct Red 7) および Chrysophenine G (C.I. Direct Yellow 12)——を酢酸ソーダ法³⁾により精製したものを使用した。

高分子物質としては、繊維素に構造が極めて類似している澱粉(W.S.)を用いた。

繊 維 素

アミロース

澱粉は単一物質ではなく、アミロースとアミロペクチンの混合物である。アミロースは上記した如く、繊維素と同様にグルコシド結合からなるが、繊維素の β -1:4-結合に対して α -1:4-結合を有して、立体構造的に異なる。アミロペクチンは

アミロースの $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基を介して他のアミロース分子と α -1:6-型の結合をなした 3 次元構造からなっている。すなわち一部をモデル的に書くと右のようになる。

このように、一級の $-\text{OH}$ 基の一部が封鎖されているということを除いては、構造的に繊維素に類似している澱粉は、直接染料に対しては繊維素に似た作用を有するものと推定される。

2. 実験方法

高分子溶液は、澱粉と水を混合後、一時間煮沸し十分に膨潤溶解したものを使用し、染色は次の条件で行なった。

繊	維	0.5 g
染	料	所定濃度

添加電解質 (Na_2SO_4) 所定濃度

浴 比 1 : 150

温 度 40, 60, 80 $\pm$ 0.5 $^{\circ}\text{C}$

時 間 6 hr (80 $^{\circ}\text{C}$), 15 hr (60 $^{\circ}\text{C}$), 24 hr (40 $^{\circ}\text{C}$)

なお、染色時間は予備実験の結果、一応、染色平衡に達すると見做せる値をとった。

その他、実験方法は既報に準ずるので省略する。

III. 実験結果および考察

1. 繊維素に対する見掛けの親和力の減少と澱粉に対する吸着

繊維素に対する直接染料の平衡染着量は、澱粉の共存によって著しく低下する。すなわち、澱粉濃度 1.0% で電解質濃度一定の場合の等温吸着曲線の例を示した第 1 図に明かな如く、Direct Scarlet B, Chrysophenine G

Fig. 1. Adsorption isotherms at 333 $^{\circ}\text{K}$ and $[\text{Na}]_t = 9.39 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Chrysophenine G { $\circ$: in aq. soln.
 $\bullet$: in 1% w. s. soln.
 Direct Scarlet B { $\triangle$: in aq. soln.
 $\blacktriangle$: in 1% w. s. soln.

いずれの染料でも、澱粉共存によって、繊維素に対する染着量は 1/2 以下に減少している。従って染料の繊維素に対する親和力の値は、澱粉の存在によって見掛け上大きく変化するはずである。そこで常法⁴⁾によって、親和力を次のようにして求めてみる。

$[\text{D}]_t \text{ mol/l}$; 全染料濃度 (初浴濃度)

$[\text{D}]_e \text{ mol/l}$; 平衡染浴濃度

$[\text{D}]_p \text{ mol/kg}$; 平衡染着量

$[\text{Na}]_t \text{ mol/l}$; 全 Na イオン濃度

$[\text{Na}]_e \text{ mol/l}$; 平衡染浴中における Na イオン濃度

$[\text{Na}]_p \text{ mol/kg}$; 吸着ナトリウムイオン濃度

とおくと、

質量保存則により

$$\begin{cases} [\text{Na}]_t = [\text{Na}]_\sigma + a[\text{Na}]_\phi \\ [\text{D}]_t = [\text{D}]_\sigma + a[\text{D}]_\phi \end{cases} \quad (1)$$

ここで a は換算係数であり、浴比の逆数の値を有する。

本報においては、 $a = 6.67 \times 10^{-3} \text{ kg/l}$

また染料および硫酸根は 2 価であることを考慮して、電気的中性の原理より、

$$[\text{Na}]_\sigma = 2[\text{SO}_4]_\sigma + 2[\text{D}]_\sigma \quad (2)$$

$$[\text{Na}]_\phi = 2[\text{SO}_4]_\phi + 2[\text{D}]_\phi \quad (3)$$

ドンナンの膜平衡の原理は、 Na_2SO_4 に関しては成立しないという報告が最近、Mancieff-Yeates および White によつてなされてはいるが⁵⁾、従来の定説に従つて成立するものと仮定すると、

$$\frac{[\text{Na}]_\sigma}{[\text{Na}]_\phi} = \left\{ \frac{[\text{SO}_4]_\phi}{[\text{SO}_4]_\sigma} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

V は Vickerstaff らのいわゆる体積項であり、その値をどう選ぶかに関しては問題があるが、本報においては一応、Peters, Vickerstaff⁶⁾ らのビスコースレーヨンに対する値 0.45 l/kg を採用した。

(1)~(4) より

$$V^3 \{ [\text{Na}]_t - a[\text{Na}]_\phi \}^3 = [\text{Na}]_\phi^2 \{ [\text{Na}]_\phi - 2[\text{D}]_\phi \} \quad (5)$$

V および a は定数であり、 $[\text{Na}]_t$ 、 $[\text{D}]_\phi$ は測定できるので (5) 式より $[\text{Na}]_\phi$ が、ついで (1) 式より

$[\text{Na}]_\sigma$ が求められる。これらの計算値 およびその他の測定値から、次式によって、染料の繊維に対する親和力 $-\Delta\mu_0$ (cal/mol) が計算できる。

$$-\Delta\mu_0 = RT \ln \frac{[\text{Na}]_\phi^2 \cdot [\text{D}]_\phi}{V^3} \cdot \frac{1}{[\text{Na}]_\sigma^2 [\text{D}]_\sigma} \quad (6)$$

このようにして計算した値を第 1~第 3 表に示す。

第 1 表は、澱粉が存在しない場合の親和力を 333°K 、 $[\text{Na}]_t = 9.39 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の条件で求めたものであり、第 2 表および第 3 表は、それぞれ Direct Scarlet B, Chrysophenine G の場合について 1.0% の澱粉を共存させた場合の値を示している。両染料ともに、 $[\text{D}]_t$ による $-\Delta\mu_0$ の変動は若干認められるが、これは一応、

Table 1. Affinities of Dyes for Cellulose at 333°K

$$[\text{Na}]_t = 9.39 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Na}]_\sigma = 9.36 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Dye	$[\text{D}]_t$ mol/l	$[\text{D}]_\phi$ mol/kg	$[\text{D}]_\sigma$ mol/l	$[\text{Na}]_\phi$ mol/kg	$-\Delta\mu_0$ cal/mol
Direct Scarlet B	9.86×10^{-6}	7.82×10^{-4}	4.66×10^{-6}	4.27×10^{-2}	3930
	1.97×10^{-5}	1.55×10^{-3}	9.36 "	4.32 "	3950
	4.93 "	3.69 "	2.47×10^{-5}	4.47 "	3920
	9.86 "	7.25 "	5.03 "	4.76 "	3980
	1.97×10^{-4}	1.25×10^{-2}	1.14×10^{-4}	5.11 "	3890
Chrysophenine G	9.80×10^{-6}	9.35×10^{-4}	3.58×10^{-6}	4.27 "	4240
	1.96×10^{-5}	1.92×10^{-3}	6.84 "	4.34 "	4300
	4.90 "	4.40 "	1.97×10^{-5}	4.53 "	4220
	9.80 "	8.58 "	4.09 "	4.87 "	4250
	1.96×10^{-4}	1.43×10^{-2}	1.01×10^{-4}	5.41 "	4150

Table 2. Affinity of Direct Scarlet B for Cellulose in 1% w. s. soln. and Apparent Partition Coefficient between w. s. phase and liquid phase

Temp (°K)	$[\text{D}]_t$ mol/l	$[\text{D}]_\phi$ mol/kg	$[\text{D}]_\sigma$ mol/l	$[\text{Na}]_\phi$ mol/l	$-\Delta\mu_0$ cal/mol	$[\text{D}]_\sigma'$ mol/l	$[\text{D}]_\sigma - [\text{D}]_\sigma'$ mol/l	K	mean of K
313	9.86×10^{-6}	6.30×10^{-4}	5.67×10^{-6}	4.26×10^{-2}	3440	7.14×10^{-7}	4.96×10^{-6}	6.95	7.21
	1.97×10^{-5}	1.20×10^{-3}	1.17×10^{-5}	4.30 "	3420	1.40×10^{-6}	1.03×10^{-5}	7.37	
	4.93 "	2.92 "	2.99 "	4.41 "	3420	3.60 "	2.63 "	7.31	
	9.86 "	5.62 "	6.13 "	4.62 "	3430	7.54 "	5.38 "	7.13	
	1.97×10^{-4}	9.98 "	1.31×10^{-4}	5.00 "	3420	1.58×10^{-5}	1.15×10^{-4}	7.28	
333	9.86×10^{-6}	4.57×10^{-4}	6.82×10^{-6}	4.24 "	3320	2.21×10^{-6}	4.61×10^{-6}	2.09	2.09
	1.97×10^{-5}	8.74 "	1.39×10^{-5}	4.28 "	3290	4.50 "	9.40 "	2.09	
	4.93 "	1.86×10^{-3}	3.69 "	4.34 "	3170	1.19×10^{-5}	2.50×10^{-5}	2.10	
	9.86 "	3.46 "	7.56 "	4.46 "	3140	2.45 "	5.11 "	2.07	
	1.97×10^{-4}	5.66 "	1.60×10^{-4}	4.62 "	3020	5.18 "	1.08×10^{-4}	2.08	
353	9.86×10^{-6}	2.51×10^{-4}	8.20×10^{-6}	4.21 "	2960	5.67×10^{-6}	2.53×10^{-6}	0.446	0.461
	1.97×10^{-5}	4.93 "	1.64×10^{-5}	4.25 "	2960	1.13×10^{-5}	5.10 "	0.451	
	4.93 "	1.20×10^{-3}	4.13 "	4.30 "	2960	2.86 "	1.27×10^{-5}	0.445	
	9.86 "	2.28 "	8.34 "	4.37 "	2940	5.64 "	2.69 "	0.477	
	1.97×10^{-4}	4.36 "	1.68×10^{-4}	4.52 "	2940	1.13×10^{-4}	5.50 "	0.489	

$$[\text{Na}]_t = 9.39 \times 10^{-2} \text{ mol/l}, [\text{Na}]_\sigma = 9.36 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Table 3. Affinity of Chrysophenine G for Cellulose in 1% w. s. soln. and Apparent Partition Coefficient between w. s. phase and liquid phase.

Temp (°K)	$[D]_l$ mol/l	$[D]_p$ mol/kg	$[D]_\sigma$ mol/l	$[Na]_p$ mol/l	$-\Delta\mu_0$ cal/mol	$[D]_{\sigma'}$ mol/l	$[D]_\sigma - [D]_{\sigma'}$ mol/l	K	mean of K
313	9.80×10^{-6}	5.57×10^{-4}	6.10×10^{-6}	4.25×10^{-2}	3330	6.56×10^{-7}	5.54×10^{-6}	9.96	10.1
	1.96×10^{-5}	1.10×10^{-3}	1.23×10^{-5}	4.31 "	3330	1.12×10^{-6}	1.12×10^{-5}	10.0	
	4.90 "	2.58 "	3.18 "	4.39 "	3280	2.71 "	2.91 "	10.7	
	9.80 "	5.00 "	6.47 "	4.57 "	3300	5.63 "	5.91 "	10.5	
	1.96×10^{-4}	9.62 "	1.32×10^{-4}	4.96 "	3370	1.29×10^{-5}	1.19×10^{-4}	9.23	
333	9.80×10^{-6}	4.07×10^{-4}	7.09×10^{-6}	4.24 "	3220	1.59×10^{-6}	5.50×10^{-6}	3.46	3.49
	1.96×10^{-5}	8.02 "	1.43×10^{-5}	4.27 "	3220	3.20 "	1.11×10^{-5}	3.48	
	4.90 "	1.98×10^{-3}	3.58 "	4.35 "	3230	8.20 "	2.76 "	3.36	
	9.80 "	3.85 "	7.23 "	4.49 "	3250	1.58×10^{-5}	5.65 "	3.57	
	1.96×10^{-4}	6.81 "	1.51×10^{-4}	4.72 "	3200	3.30 "	1.18×10^{-4}	3.58	
353	9.80×10^{-6}	3.03×10^{-4}	7.79×10^{-6}	4.24 "	3140	4.18×10^{-6}	3.61×10^{-6}	0.864	0.820
	1.96×10^{-5}	6.12 "	1.55×10^{-5}	4.26 "	3150	8.52 "	6.98 "	0.819	
	4.90 "	1.46×10^{-3}	3.93 "	4.31 "	3140	2.11×10^{-5}	1.82×10^{-5}	0.862	
	9.80 "	2.87 "	7.89 "	4.41 "	3150	4.34 "	3.55 "	0.818	
	1.96×10^{-4}	5.61 "	1.59×10^{-4}	4.62 "	3180	9.15 "	6.75 "	0.739	

$$[Na]_l = 9.39 \times 10^{-2} \text{ mol/l}, \quad [Na]_\sigma = 9.36 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

実験誤差と考えると差支えない。これに対し、殿粉 1.0% 添加によって $[D]_p$ が大きく変化するのに対応して、 $-\Delta\mu_0$ は 333°K において Direct Scarlet B の場合、約 3.9 kcal/mol から約 3.2 kcal/mol へ、Chrysophenine G では約 4.2 kcal/mol から約 3.2 kcal/mol へと、それぞれ約 0.7 kcal/mol および約 1.0 kcal/mol 程度著減している。このような繊維素に対する染色量の減少あるいは、親和力の低下の原因は必ずしも明かではないが、殿粉は繊維中に拡散できないこと、殿粉の存在による繊維の物理構造の変化などは無視できることを考えると、この変化は殿粉に対する染料の吸着、換言すれば染浴中の実効染浴濃度の減少に基因できる。殿粉に対して染料が吸着されるということは、化学構造の繊維素に対する類似性から考えても、又、殿粉溶液に染料を添加した場合の著しい粘度上昇²⁾、構造粘性の発生から考えても、あるいはまた顕微鏡下での直接の観察結果からみても十分に妥当なことである。このような実効染浴濃度の減少は、直接、測定によって求めることは困難であるが、染料の繊維素に対する真の親和力 $-\Delta\mu_{0c}$ は、殿粉の存否によって不変であるということに基づいて、次のような方法で間接的に計算できる。

Na イオンの殿粉に対する吸着の機構のいかんは別として、吸着量自体は全 Na イオン濃度 $[Na]_l$ に対して完全に無視できるから、Na イオンの殿粉に対する吸着によって、 $[Na]_\sigma$ 、 $[Na]_p$ はほとんど影響を受けない。そこで親和力を求める (6) 式において殿粉添加の影響

を受ける項は $[D]_p$ 、 $[D]_\sigma$ のみとなり、実効濃度を問題にした場合

$$-\Delta\mu_{0c} = RT \ln A \cdot \frac{[D]_p}{[D]_\sigma}, \quad A: \text{定数} \quad (7)$$

の形に書けるので $-\Delta\mu_{0c} = \text{const.}$ とすれば

$$[D]_p/[D]_\sigma = \text{const.} \quad (8)$$

水溶液中における $[D]_\sigma$ 、 $[D]_p$ をそれぞれ $[D]_{\sigma a}$ 、 $[D]_{p a}$ 、殿粉共存の場合の見掛けの染浴濃度を $[D]_{\sigma s}$ 、実効染浴濃度を $[D]_{\sigma s'}$ 、染色量を $[D]_{p s}$ とすると、

$$[D]_{\sigma s'} = [D]_{p s} \cdot [D]_{\sigma a} / [D]_{p a} \quad (9)$$

(9) 式の右辺の各値は実測できるから、 $[D]_{\sigma s'}$ は計算によって求められる。全く同じ理由によって、 $[D]_{\sigma s'}$ はグラフ上からも計算が可能である。第 2 図に示した如く、2 本の染着等温曲線（水溶液の場合と、殿粉共存の

Fig. 2. Estimation of effective dye bath concentration

場合)において、同一の染着量 $[D]_{d1}$ に対応する染浴濃度 $[D]_{os'}$ および $[D]_{os}$ はそれぞれ、実効染浴濃度および見掛けの染浴濃度を示している。なお以下においては、便宜上、あらためて $[D]_{os'}$ を $[D]_{\sigma'}$, $[D]_{os}$ を $[D]_{\sigma}$ と書くことにする。

染着量の減少を股粉に対する吸着のみに基因すると考えると、見掛けの染浴濃度と実効染浴濃度との差 $\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\}$ は、股粉に対する吸着量を示す一つのパラメータとなる。かくして求めた実効染浴濃度および吸着量を第2表および第3表に示してある。

次に、股粉に対する吸着の機構を究める端緒とするために、股粉に対する吸着量と実効染浴濃度との関係を検討する。最も常識的に、両者の値の対数をとって点綴すると、第3図および第4図で明かな如く、かなり良好な直線関係をなし、しかも各直線の勾配は、ほぼ1に等しい。このことは

$$\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\} / [D]_{\sigma'} = K \quad (10) \quad K: \text{定数}$$

なる関係が成立していることを示している。この関係式は、Freundlich の吸着等温式

$$\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\} = K[D]_{\sigma'}^n \quad (11)$$

における $n=1$, あるいは Langmuir の等温式

$$\frac{1}{\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\}} = \frac{1}{k[S][D]_{\sigma'}} + \frac{1}{[S]} \quad (12)$$

において飽和値 $[S]=\infty$ の場合に相当するものであり、いわゆる分配律に他ならない

すなわち、股粉が存在している場合に、全系は繊維相、水相(染浴相)および股粉相から成るのであるが、染料は繊維-水間には Donnan の膜平衡によって分配され、水-股粉間には、見掛け上、分配律に従って分配されていると考えられるのである。なお(10)式で示される定数 K は、いわゆる分配係数であって、股粉に対する染料の吸着を支配し、親和力を示す一つのパラメータとな

Fig. 3. Correlation between $\log[D]_{\sigma'}$ and $\log\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\}$ for Direct Scarlet B in 1% w. s. solution.

Fig. 4. Correlation between $\log[D]_{\sigma'}$ and $\log\{[D]_{\sigma} - [D]_{\sigma'}\}$ for Chrysophenine G in 1% w. s. solution

る。

2. 股粉に対する吸着熱

股粉に対する見掛け上の親和力は、常法により、

$$-\Delta\mu_{os} = RT \ln K \quad (13)$$

の形で分配係数から計算できる。しかしながら、 K の値そのものは見掛け上の値であり、且つ化学ポテンシャル計算の基礎となる標準状態の物理的意味が明かでないために、(13)式によって求めた値は、具体的な物理的意味を持たない。だが、他の条件が一定で、温度のみを変化させた一連の実験に関する限り、 K の温度変化から吸着の際のエンタルピー変化—吸着熱は求めることができる。すなわち

$$-\Delta H_s = -\frac{\partial(\Delta\mu_{os}/T)}{\partial(1/T)} = R \frac{\partial \ln K}{\partial(1/T)} = 4.58 \frac{\partial \log K}{\partial(1/T)} \quad (14)$$

により、 $\log K$ を $1/T$ に対して点綴すれば直線が得られ、その勾配から吸着熱が求められる。第5~6図はこ

Fig. 5. Estimation of ΔH for Direct Scarlet B
 —○—: ΔH for cellulose in aq. solution
 —●—: ΔH for cellulose in 1% w. s. solution
 —●—: ΔH for w. s.

Fig. 6. Estimation of ΔH for Chrysophenine G
 —○—: ΔH for cellulose in aq. solution
 —◐—: ΔH for cellulose in 1% w. s. solution
 —●—: ΔH for w. s.

の関係を示したものであるが、ほぼ妥当な直線となっている。

もちろん測定値が少ないために、計算した吸着熱の絶対値にはかなりの誤差を含む可能性はあるが、少なくとも半定量的な意味では充分な結果と思われる。なおこれらの図には、水溶液中における繊維素に対する染色熱および、澱粉共存下での繊維素に対する見掛けの染色熱を求めるための点も、同時に記入してある。図から求めた澱粉に対する吸着熱は、Direct Scarlet B では約 12 kcal/mol, Chrysophenine G で約 11 kcal/mol となり、繊維素に対する染色熱のそれぞれ約 17 kcal/mol, 15 kcal/mol に比較すると 4~5 kcal/mol 程度小となっているが、澱粉は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基の一部をエーテル結合のために封鎖されているので、Sadov および Kalinina²⁷⁾ が Di-

rect Pure Blue のキシランに対する染色実験から得た結論——直接染料染色においては $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が重大な意義を有する——から考えても、一応納得できる値であろうと思われる。

なお、1.0% 澱粉共存下での繊維素に対する見掛けの染色熱は、Direct Scarlet B で約 7 kcal/mol, Chrysophenine G では約 5 kcal/mol となっている。

最後に、分配係数 K に与える添加電解質濃度および、澱粉濃度の影響を第 4~5 表に示す。

これで明かな如く、一定の澱粉濃度においては、 $[\text{Na}]_t$ の値の変化によって K はほとんど影響を受けず、若干の誤差は伴っているがほぼ一定の数値を示している。このことは、繊維素に対する親和力が $[\text{Na}]_t$ によってかなり影響を受けるのと対比的であり、両吸着機構が全く異っていることを推察せしめる。

また、澱粉濃度によって分配係数は当然変化するが、

Fig. 7. Effects of w. s. concentration on apparent partition coefficient, K
 —○—: Chrysophenine G
 —△—: Direct Scarlet B

Table 4. Effect of w. s. concentration on K of Direct Scarlet B at 333°K
 $[\text{D}]_t = 9.86 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Conc. of w. s. (%)	$[\text{Na}]_t$ mol/l	$[\text{Na}]_\phi$ mol/kg	$[\text{Na}]_\sigma$ mol/l	$[\text{D}]_\phi$ mol/kg	$[\text{D}]_\sigma$ mol/l	$-\Delta\mu_0$ cal/mol	$[\text{D}]_\sigma'$ mol/l	$[\text{D}]_\sigma - [\text{D}]_\sigma'$ mol/l	K	mean of K
0	2.81×10^{-2}	1.60×10^{-2}	2.80×10^{-2}	4.17×10^{-3}	7.09×10^{-5}	3540	—	—	—	—
	4.70 "	2.56 "	4.68 "	5.67 "	6.09 "	3800	—	—	—	—
	9.39 "	4.76 "	9.36 "	7.25 "	5.03 "	3900	—	—	—	—
1	2.81 "	1.41 "	2.80 "	1.96 "	8.56 "	2750	2.59×10^{-5}	5.97×10^{-5}	2.30	2.26
	4.70 "	2.31 "	4.68 "	2.15 "	8.03 "	2990	2.37 "	5.66 "	2.39	
	9.39 "	4.46 "	9.36 "	3.46 "	7.56 "	3140	2.45 "	5.11 "	2.07	
2	2.81 "	1.36 "	2.80 "	1.36 "	8.96 "	2430	1.67 "	7.29 "	4.37	4.37
	4.70 "	2.22 "	4.68 "	1.65 "	8.76 "	2650	1.56 "	7.20 "	4.61	
	9.39 "	4.41 "	9.36 "	2.63 "	8.11 "	2900	1.58 "	6.53 "	4.13	
5	2.81 "	1.32 "	2.80 "	0.818 "	9.32 "	2030	0.954 "	8.37 "	8.78	9.33
	4.70 "	2.18 "	4.68 "	1.05 "	9.16 "	2190	0.816 "	8.34 "	10.2	
	9.39 "	4.32 "	9.36 "	1.54 "	8.84 "	2450	0.884 "	7.96 "	9.02	

Table 5. Effect of w. s. Concentration on K of Chrysophenine G at 333°K
 $[D]_t = 9.80 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

conc. w. s. (%)	$[Na]_t$ mol/l	$[Na]_f$ mol/kg	$[Na]_\sigma$ mol/l	$[D]_f$ mol/kg	$[D]_\sigma$ mol/l	$-\Delta H_0$ cal/mol	$[D]_{\sigma'}$ mol/l	$[D]_\sigma - [D]_{\sigma'}$ mol/l	K	mean of K
0	2.81×10^{-2}	1.66×10^{-2}	2.80×10^{-2}	4.62×10^{-3}	6.72×10^{-5}	3690	—	—	—	—
	4.70 "	2.63 "	4.68 "	6.42 "	5.53 "	3970	—	—	—	—
	9.39 "	4.87 "	9.36 "	8.58 "	4.09 "	4250	—	—	—	—
1	2.81 "	1.40 "	2.80 "	1.91 "	8.53 "	2730	2.00×10^{-5}	6.53×10^{-5}	3.27	3.50
	4.70 "	2.30 "	4.68 "	2.59 "	8.07 "	2940	1.73 "	6.34 "	3.67	
	9.39 "	4.49 "	9.36 "	3.85 "	7.23 "	3250	1.58 "	5.65 "	3.57	
2	2.81 "	1.35 "	2.80 "	1.25 "	8.97 "	2360	1.21 "	7.76 "	6.41	6.69
	4.70 "	2.23 "	4.68 "	1.75 "	8.64 "	2590	1.09 "	7.55 "	6.92	
	9.39 "	4.40 "	9.36 "	2.63 "	8.05 "	2890	1.04 "	7.01 "	6.74	
5	2.81 "	1.31 "	2.81 "	0.770 "	9.29 "	1980	0.705 "	8.58 "	12.2	13.8
	4.70 "	2.18 "	4.68 "	1.00 "	9.15 "	2170	0.605 "	8.54 "	14.1	
	9.39 "	4.31 "	9.36 "	1.44 "	8.84 "	2410	0.545 "	8.29 "	15.2	

第7図で明かなように、 K —股粉濃度曲線は飽和曲線の傾向を有しており、 $K/w.s$ (%) の値は股粉濃度の増大によって次第に小となっている。このことはもちろん、濃度が大になるに従って、吸着能が充分に発揮できなくなることを意味している。

IV. 総 括

繊維素の直接染料染色において、高分子物質を染浴に添加した場合の染色結果に与える影響のうち、染料の添加高分子物質への吸着による効果を明かにするために、希薄股粉溶液中において直接染料 (Direct Scarlet B, Chrysophenine G) を用いて染色を行ない、股粉に対する染料の吸着量、およびその温度変化-吸着熱について検討した。その結果

(1) 股粉の添加によって、繊維素に対する染色量およびそれに伴って、見掛けの親和力は著しく低下する。

(2) 染色量の低下は、股粉に対する染料の吸着、換言すれば実効染浴濃度の減少によると考えられる。繊維素に対する染料の真の親和力は股粉の存否によらず一定であることを基にすると、実効染浴濃度が計算できる。

(3) 見掛けの染浴濃度 $[D]_\sigma$ と実効染浴濃度 $[D]_{\sigma'}$ の差 $[D]_\sigma - [D]_{\sigma'}$ は股粉に対する吸着量を示すパラメータと見做し得る。この値と実効染浴濃度との間には、比例関係が認められる。

$$\{[D]_\sigma - [D]_{\sigma'}\} / [D]_{\sigma'} = K$$

すなわち、染料は平衡状態において、繊維、水、股粉

の3相に対して繊維-水間では Donnan の膜平衡に従い、水-股粉間では分配律に従って配分されている。

(4) 分配係数の温度変化から、股粉に対する吸着熱を求めた処、Direct Scarlet B, Chrysophenine G に対してそれぞれ約 12 kcal/mol, 11 kcal/mol の値を得た。これは繊維素に対する染着熱、すなわち約 17 kcal/mol, 15 kcal/mol に比較してやや小であるが、ほぼ妥当な値と思われる。

しかし、値の大小は別としても、直接測定することの困難な共存物質への吸着熱を間接的に求められた点、あるいは、3 相の平衡を2相ずつの平衡に分けて検討できた点は非常に興味のあることと思われる。

文 献

- 1) 須田昌男, 代田 忠; 織学誌, 15, 670 (1959)
須田昌男, 代田 忠; 織工試研究報告, 50, 69 (1959)
- 2) 須田昌男, 代田 忠; 織工試研究報告, 50, 78 (1959)
- 3) C. Robinson, H. A. T. Mills; *Proc. Roy. Soc.*, A 131, 576 (1931)
- 4) 例えば
T. Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" 2nd ed. (1954)
- 5) M. Mancieff-Yeates and H. J. White; *Am. Dyestuff Rep.*, 46, No. 3~4, 87 (1957)
- 6) R. H. Peters and T. Vickerstaff; *Proc. Roy. Soc.*, A 192, 292 (1948)
- 7) F. I. Sadov and K. G. Kalinina; *Colloid J.*, S. S. S. R. 16, 118 (1952)