(昭和 36 年 10 月 16 日受理)

直接染色における繊維素表面層の飽和吸着量について

群馬大学工業短期大学部 島 田 雅 夫

THE SATURATION VALUE OF ADSORPTION OF THE SURFACE
LAYER OF CELLULOSE IN DIRECT DYEING

By Masao Shimada

(Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu City, Gunma Prefecture, Japan)

Adsorption isotherms of Congo Red, Benzopurpurine 4 B and Benzopurpurine 10 B, from the dyebath within the range of concentrations 1.5×10^{-3} mole dyes per litre have been determined on cellophane sheets.

The results of these experiment are as following :

The ratio between the ionic products of dye anion and Na ion concentrations from dyebath and from cellophane sheet cease to maintain the constant value, in case where the cellophane sheet adsorbs more than about 4×10^{-2} mole per kg. This result is due to the fact that the adsorption amount is closely connected with the saturation value ; for that reason, this tendency becomes more conspicuous as the adsorption amount goes on increasingly.

(Received October 16, 1961)

1. 緒 言

従来の直接染料の繊維素に対する標準親和力の求め方にはまだ多くの問題がある。本論文では、そのうちの一つである繊維素相吸着界面における飽和吸着量の問題について検討を試みた。

繊維素繊維の染色において、直接染料が飽和吸着量を有するであろうことは、すでに Handson & Neale¹⁾, Vickerstaff²⁾ らによつて示唆されている。しかしながら、繊維素繊維に対する直接染料のこの飽和値は、一般にタンパク質繊維に対して酸性染料が示すような明確なものではなく、染料の種類や染浴の条件などによつて変動し、高濃度染色での染着挙動は明らかでない。

本実験では、繊維素に対する親和力の大きい染料では、吸着面の飽和が容易になされるであろうと考えて、比較的吸着量の多いとされている3種の直接染料を選び、一連の染浴染料濃度で染着量を測定した。その結果、染着濃度の大きくなるころでは、希薄な部分にくらべてかなり異なつた染着挙動を示すことを知つたので、飽和吸着との関連について検討した。

2. 実験方法

被染物は、東京セロハン紙株式会社製 No. 300 のセロハン紙で、厚さ約 0.0023 mm のものを使用した。染料は、Congo Red (以下 CR と略記)、Benzopurpurine 4B(4B)、同じく 10B (10B) の3種で、いずれも市販品を Robinson & Mills の方法で精製、さらにエタノール

ルと水 (エタノール 1 : 水 0.5~1) より再結晶した。染浴染料濃度は、おもに $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mol/l とした。染色温度は、90, 70, 50°C の3点とし、2 g/l の食塩を加えた染浴と、染料だけで食塩を加えない染浴による染色の2系列とした。しかし食塩無添加の系列では前者にくらべて再現性がやや悪くなり、ことに低温度では著しいので 50°C での染色を除外した。

染色は封管中でおこない、染色時間は、あらかじめ平衡時間を確かめ、各染料とも 90, 70, 50°C でそれぞれ 6, 24, 72 hr とした。染着量は、染色セロハンを 5~7°C の冷水で洗浄、一定条件で乾燥、秤量後 25% ビリジン水溶液で抽出して比色定量した。染浴染料濃度は、染浴初濃度からセロハンに染着した量を差引き平衡時の濃度とした。一回の染色に用いたセロハンは約 150 mg、染浴は 50 cc であつた。

また染料濃度を異にする染浴中での染料分子の集合状態の変化を考察するために、染浴の吸収スペクトルを測定した。測定時の温度は分光光電光度計のセル室内につけたニクロム線で保温し、電圧を調節して $70 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。測定時の溶液の蒸発は、セルの上面を流動パラフィンでおおい、これを防いだ。なお分光光電光度計は日立 EPB-U 型を用いた。

3. 実験結果

a) 一定量の食塩を含む染浴からの染色

食塩濃度、2 g/l における染浴染料濃度と染着量との関係を第1図に示す。3染料とも染浴濃度の増加に対す

Fig. 1. Adsorption isotherms of dyes on the cellophane sheet from the solution containing 2 g/l NaCl.

る染着量の増加の割合は、染着量が大きくなるにしたがつて徐々に減少し、一定値に近づく傾向を示している。

b) 食塩を含まない染浴からの染色

次に、a) とほぼ同一染色条件での食塩無添加の染色結果を第2図に示す。染着量は a) よりもはるかに少ない。また高濃度部分での染着量の増加率が極端に減少するようなことはない。

c) 吸収スペクトル

70°C における、染料水溶液の吸収スペクトルを常法により測定した。溶液は調整後 4~6 hr, 70°C に保たせたものを使用した。染料濃度は $0.2 \sim 20 \times 10^{-5}$ mol/l とし、2 g/l の食塩を添加した系列と、添加しない系列とについて、極大吸収の分子吸光係数を求めた。(Fig. 4 参照) 両系列とも、染料濃度の相違による分子吸光係数の変化はみられない。

4. 考 察

直接染料の染着機構に、Donnan の膜平衡の成立、その他従来の仮定を入れた等温吸着式として、Vickerstaff

Fig. 2. Adsorption isotherms of dyes on the cellophane sheet from the solution without NaCl.

により次式が導かれている³⁾。

$$\log [D]_{\phi} [Na]_{\phi}^2 - \log [D]_{\sigma} [Na]_{\sigma}^2 = C_1 \quad (1)$$

ただし

$$[Na]_{\phi} = [D]_{\phi} \left\{ \frac{z}{2} + \left(\frac{z^2}{4} + [Na]_{\sigma} [Cl]_{\sigma} V^2 / [D]_{\phi}^2 \right)^{1/2} \right\} \quad (2)$$

ここで $[D]_{\phi}$, $[Na]_{\phi}$ および $[D]_{\sigma}$, $[Na]_{\sigma}$ はそれぞれ繊維素相および染浴相の染料イオンとナトリウムイオンの濃度をあらわし、 V は繊維素表面層容積を示す。 C_1 については $-\Delta\mu^0/2.3 RT + \log ([S]_a - [D]_a) + \log V^{(z+1)}$ を意味する。 $\Delta\mu^0$ は親和力、 $[D]_a$ は界面の吸着量、 $[S]_a$ はその飽和値である。しかし、慣例として、一般に得られているこの種の染色結果では、 $[D]_a$ は $[S]_a$ よりはるかに小であるとして、 $\log [S]_a$ を第2項の近似とし、これを一定値と考えて第1項に含ませ、 $\Delta\mu^0$ を求めている。

染浴が 2 g/l の食塩を含む場合の染色結果 (Fig. 1) を上式の繊維・染浴両相に適用して $\log [D]_{\phi} [Na]_{\phi}^2$ と $\log [D]_{\sigma} [Na]_{\sigma}^2$ の関係を求めると第3図のようになる。ただし $[Na]_{\phi}$ の算出に必要な V の値としては、濃度の

Fig. 3. Logarithmic plot of ionic products in the cellophane sheet and in the dyebath containing 2 g/l NaCl.

薄いところから濃い部分にわたり、できるだけ広い範囲で (1) 式の関係が成り立つような値を選んだ⁴⁾。これらの V を第1表に示す。いまの場合、染色機構が (1) 式を満足させるものであるならば、第3図は全濃度範囲にわたり傾斜 45° の直線 (theoretical slope) と平行になるはずであるが、結果はいずれも染色量の増加とともに傾斜が小さくなり理論値との差が大きくなる。このような傾向をもたらすおもな原因について考察すれば次のような事項があげられる。

i) 適当なる V の値を用いることによつて相

第1表 Na_{α} の算出に用いた V (l/kg)

Dye	50°C	70°C	90°C
CR	1.00	0.93	0.60
4B	0.80	0.78	0.51
10B	0.71	0.70	0.50

殺されていた、染料濃度増加にともなう繊維・染浴両相の活動度係数の減少⁵⁾が、濃厚部分で染浴側にかたよる。この活動度係数の減少は、おもに染料分子の解離度の減少と、イオンの集合度増大によるためと考えられる。

ii) 吸着量の増加につれて、飽和吸着量に対する比率が大きくなり $\log([S]_{\alpha} - [D]_{\alpha})$ をほぼ一定であると思ふことができなくなる。

上記の活動度係数の減少に関する原因のうち、解離度の減少については、ここで用いた染料がいずれも $z=2$ であり、あまり問題とならない⁶⁾とされているので、i) で考慮しなければならないのは、主として集合度の増大である。拡散、電気伝導度などの方法による測定から、水溶液中の直接染料は集合しやすいことがわかっている⁷⁾ので、染料濃度増加にともなう集合度の変化を知るために染料水溶液の吸収スペクトルを測定した。すでに谷崎⁷⁾は、常温で CR, 4B, 10B の水溶液に食塩を加え、染料分子の集合を増大させると可視部の吸収極大が降下することをみだしている。しかるに測定時の温度を 70°C にした場合の、各染料濃度における極大吸収での分子吸光系数は第4図のようになり、染料濃度との間になんらの関係もあらわれていない。一方、等温吸着線についてみると、食塩無添加の系列では Fig. 1 のような、吸着量が一定値に近づく傾向は示さず、染料濃度とほぼ直線関係にあり、吸着量ははるかに少なくなっている。すなわち、染料濃度の増加に比して吸着量の増加がはなはだしく減少してくるのは、吸着量が非常に多くなった部分でのみみられ、しかも吸収スペクトルの測定からは、70°C では

Fig. 4. The maximum extinction coefficient of the adsorption spectra of solutions containing various amounts of dyes at 70°C.

A) Solutions containing 2 g/l NaCl
B) Solutions without NaCl

食塩添加, 無添加の両溶液とも, 染料濃度変化にともなう集合度の変化は観察されない。以上のことから, 濃厚部分での吸着量の増加率の減少の主因としては, 前記 i) の“染料濃度の増加にともなう集合度増大”よりも“吸着量が飽和吸着量に対して無視できない大きさになっている”ためと考えるのがより妥当である。

それゆえ, (1) 式に飽和吸着量を考慮した項を入れると

第2表 外挿より求めた飽和吸着量

Dye	[S] _a × 10 ³ (mol/kg)		
	50°C	70°C	90°C
CR	80	98	112
4B	93	95	107
10B	101	118	120

第3表 2 g/l NaCl 染浴の等温染着: C₁, C₂ の比較

	CR				4 B				10 B			
	染浴濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/kg)	C ₁	C ₂	染浴濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/kg)	C ₁	C ₂	染浴濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/kg)	C ₁	C ₂
90°C	× 10 ⁻⁵ 0.0543	× 10 ⁻³ 1.71	3.06	4.02	× 10 ⁻⁵ 0.0503	× 10 ⁻³ 2.02	3.13	4.11	× 10 ⁻⁵ 0.0660	× 10 ⁻³ 1.43	2.80	3.73
	0.140	3.24	3.05	4.02	0.107	3.60	3.13	4.13	0.138	2.81	2.85	3.78
	0.200	4.16	3.05	4.01	0.171	4.99	3.12 ³	4.12	0.225	3.21	2.72	3.65
	0.422	6.89	3.05	4.03	0.289	6.96	3.14	4.14	0.365	5.13	2.80	3.74
	0.725	8.95	3.01	3.99	0.697	11.3	3.15	4.17	0.773	8.10	2.81	3.76
	1.62	13.5	3.00	4.01	1.63	16.0	3.11	4.15	1.69	11.8	2.79	3.76
	2.57	16.4	2.97	3.98	2.64	19.2	3.11	4.16	2.61	14.4	2.79	3.77
	4.50	20.9	2.99	4.03	4.51	22.3	3.03	4.10	4.57	18.1	2.78	3.78
	7.06	24.4	2.96	4.01	7.03	26.1	3.01	4.10	7.42	21.0	2.73	3.74
	9.35	27.9	3.00	4.07	9.42	29.6	3.07	4.18	9.83	24.5	2.78	3.80
	19.4	33.8	2.89	3.99	19.2	38.0	3.02	4.18	19.5	30.5	2.74	3.79
	38.9	43.8	2.89	4.06	38.8	44.6	2.91	4.12	38.4	39.0	2.65	3.74
	79.2	52.0	2.79	4.02	80.0	54.2	2.84	4.11	79.6	46.3	2.64	3.77
70°C	142.	56.6	2.64	3.90	143.	62.3	2.76	4.12	144.	58.0	2.56	3.77
	0.255	12.9	3.98	5.05	0.223	14.4	4.02	5.13	0.292	10.8	3.63	4.60
	0.375	16.1	3.99	5.07	0.346	18.3	4.04	5.15	0.410	14.6	3.70	4.68
	0.603	19.5	3.94	5.05	0.589	23.3	4.05	5.19	0.806	17.4	3.60	4.60
	1.45	27.0	3.87	5.02	1.50	32.2	3.99	5.19	1.51	25.5	3.71	4.75
	4.36	43.3	3.89	5.15	4.51	44.6	3.88	5.17	4.40	36.0	3.63	4.69
	9.38	51.1	3.74	5.07	9.73	53.2	3.75	5.13	9.51	46.3	3.59	4.73
	20.0	60.1	3.61	5.03	20.8	66.8	3.69	5.23	20.0	57.3	3.52	4.71
	37.3	72.1	3.55	5.13	38.4	73.3	3.54	5.20	35.9	64.9	3.41	4.69
	60.8	76.9	3.43	5.11	65.0	78.5	3.39	5.16	62.5	73.5	3.32	4.67
50°C	102.	80.3	3.21	5.04	105.	80.8	3.20	5.12	101.	80.5	3.24	4.67
	0.0218	6.30	4.62	5.72	0.0582	11.9	4.49	5.58	0.0581	10.0	4.30	5.30
	0.109	17.2	4.62	5.77	0.0854	14.6	4.48	5.58	0.139	16.0	4.30	5.37
	0.279	25.6	4.55	5.77	0.258	26.0	4.54	5.71	0.318	23.0	4.29	5.39
	0.863	38.5	4.48	5.80	0.944	37.5	4.37	5.63	1.07	31.7	4.11	5.33
	1.70	45.6	4.37	5.78	1.88	43.1	4.23	5.52	2.10	42.4	4.14	5.36
	3.62	54.3	4.24	5.71	3.41	52.0	4.20	5.58	4.05	49.0	4.03	5.32
	5.91	59.2	4.13	5.70	6.22	60.0	4.10	5.58	6.24	56.2	4.01	5.36
	8.30	62.4	4.04	5.66	7.99	63.4	4.06	5.58	7.78	60.0	4.00	5.39
	15.0	67.0	3.88	5.65	16.5	72.1	3.90	5.58	13.9	69.1	3.92	5.38
	30.1	75.8	3.72	5.72	33.2	79.3	3.71	5.58	28.3	77.0	3.74	5.36
	66.1	81.4	3.45	5.79	65.6	85.4	3.51	5.58	60.4	85.6	3.55	5.36

$$\log [D]_{\phi} [Na]_{\phi}^z - \log [D]_{\sigma} [Na]_{\sigma}^z \\ = C_2 + \log ([S]_a - [D]_a) \quad (3)$$

$[D]_a$, $[S]_a$ は繊維素吸着界面の吸着量およびその飽和量である。 $[S]_a$ は表面溶液層の濃度の逆数に対して $1/[D]_a$ をプロットした外挿値より求めた。ただし表面溶液層の濃度は、Donnan の膜平衡より $[Na]_i^z [D]_i / [Na]_{\sigma}^z [D]_{\sigma} = 1$ (添字 i は表面溶液層濃度を指す) したがつて

$[D]_i = ([Na]_{\sigma} / [Na]_i)^z [D]_{\sigma} = ([Na]_{\sigma} V / [Na]_{\phi})^z [D]_{\sigma}$ より求めた。 $[D]_a$ については $[D]_{\phi} = [D]_a + [D]_i V$ であり $[D]_a \gg [D]_i$ であるから $[D]_a \approx [D]_{\phi}$ とした。各等温吸着線からの結果を第 2 表に示す。

いま食塩添加の染色結果について、ここに得られた $[S]_a$ を (3) 式に適用したときの C_2 と、(1) 式からの C_1 について比較すると第 3 表のようになり、 C_1 よりも C_2 の方がより一定な値となつている。したがつて標準親和力をこれより求めるには、当然の結果として C_2 を用いた方がより一定な値を得ることができ、また値も大きくなる。

5. ま と め

CR, 4B, 10B のセロハン染色について等温吸着曲線を求め、これに対する Vickerstaff の等温吸着式の適用

性を検討した。その結果、染着量が $4 \sim 5 \times 10^{-2}$ mol/kg 以上の濃厚染色では、親和力の算出にあたり飽和吸着量との関連性を考慮すると、無視した場合に比して大きな値をとることになる。すなわち、ここでは飽和吸着量に対する吸着量の比率が大きくなり、 $\log ([S]_a - [D]_a)$ の項を親和力のなかに含ませてしまうのは不適當であることが明らかとなつた。

本研究は、昭和 35 年度文部省内地研究員として東京工業大学で行なつた。ご指導をいただいた安藤教授ならびに谷崎義衛、三興工業 K.K. 堀城幸雄の両博士に感謝する。(昭和 36 年 4 月 日本化学会第 14 年会で講演)

文 献

- 1) J. Hanson, S. M. Neale; *Trans. Far. Soc.*, 30, 386 (1934)
- 2) T. Vickerstaff; *The Physical Chemistry of Dyeing* 2nd Ed., 201 (1954)
- 3) R. H. Peters, T. Vickerstaff; *Proc. Roy. Soc.*, (London), A 192, 292 (1948)
- 4) Y. Horiki; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 974 (1960)
- 5) M. Nakagaki; *ibid.*, 29, 201 (1956)
- 6) 浦畑俊博; 織学誌, 15, 314 (1959)
- 7) 谷崎義衛, 安藤暹; 日化, 78, 343 (1957).