(昭和36年9月29日受理)

オレンジⅡによるビニロン染色における内部吸着等温曲線

大阪府立大学工学部 片 山 明・黒 木 宣 彦
応 用 化 学 教 室 小 西 謙 三

THE INTERNAL ADSORPTION ISOTHERMS IN THE DYEING OF VINYLON WITH ORANGE II

By Akira Katayama, Nobuhiko Kuroki and Kenzō Konishi

(Dept. of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Osaka, Japan.)

The equilibrium adsorption of Orange II by Vinylon has been investigated over a wide range of the dye concentration in the dyebath. The internal adsorption isotherms have been calculated from the results. They differ considerably from the linear form assumed in the formulation of the dyeing theory and far from a Langmuir or a Freundlich relation.

Taking into consideration a heterogeneity of the fibre, it has been assumed the Vinylon surface to be composed of three groups of dyeing sites having the different affinities for dye. The internal adsorption isotherms may be represented by the following equation—assuming a Langmuir adsorption of the dye on each group of dyeing sites—.

$$[D]_a = \frac{K_1[S]_1[D]_{in}}{1 + K_1[D]_{in}} + \frac{K_2[S]_2[D]_{in}}{1 + K_2[D]_{in}} + K_3[D]_{in} \quad (1)$$

The amount of dye adsorbed on the fibre surface was calculated using the equation (1). There was good agreement between the observed and the calculated values.

The saturation values $[S]$ for each group of dyeing sites was independent of the concentration of salt in the dyebath but K for each group considerably dependent of that.

The heat of dyeing for each group of dyeing sites was calculated. It was found that there were large differences in the heat of dyeing between the groups dyeing sites. (Received September 29, 1961)

I. 緒 言

現在の直接染料によるセルロース系繊維の染色の理論は Hanson, Neale, Stringfellow ら¹⁾の仮定に基礎をおいており、誘導される理論的関係式^{2), 3)}もこの仮定を是認して成り立つものである。

彼らは繊維上に吸着された染料アニオン濃度 $[D]_a$ と内部溶液中のそれ $[D]_{in}$ との間には、簡単な関係式

$$[D]_a/[D]_{in} = k \quad (1)$$

が成立するものとし、この k の値は浴の組成には全く無関係に一定値を示し、温度、圧力のみの関数であると仮定した。

著者ら^{4), 5)}は先に、ビニロン染色の際には k の値は浴中の電解質濃度にも依存することを指摘し、この依存性は主として電解質の脱水効果による染料分子の水和状態の変化に基因するものと考えた。

本報では浴中の食塩濃度を一定とした場合、(1)の仮定がどの程度成立しているかを調べる目的で、浴中染料濃度のかかなり広い範囲にわたる染色等温曲線を決定し、 $[D]_a$ と $[D]_{in}$ の間の関係を調べ、若干の考察を行なった。

II. 試料および実験方法

用いたビニロン綿、染浴に添加した食塩は前報⁴⁾と同様のものである。

染料としては、浴中の食塩および染料濃度による活量係数の変化をできるだけ小さくするため、直接染料の使用をさけ、簡単な構造を有するオレンジⅡを選んだ。

Meggy⁶⁾によれば、この染料は電解質濃度 0.1 mol/l 以下、温度 60°C 以上の範囲ではその活量係数にはさしたる変化はないものとされている。

染料の精製は、染料水溶液にボウ硝を加えて塩析する操作を数回くり返し、沈でんを乾燥後エタノールで染料を抽出して無機物を分離し、水エタノール溶液から再結晶をすることによつて行なつた⁷⁾。

平衡染着量の測定方法は前報^{4), 8)}と同様である。

III. 結 果

まず、1) 染色温度：70°C、浴中食塩濃度：89.9 m. mol/l、2) 染色温度：80°C、浴中食塩濃度：89.9 m. mol/l、3) 染色温度：70°C、浴中食塩濃度：45 m. mol/l の場合について浴中染料濃度を 0.0139~13.8 m. mol/l の範囲の染着等温曲線を決定した。

得られた結果を用い、以下の取り扱いによつて $[D]_a$ および $[D]_{in}$ を算出した。用いた記号はすべて前報⁴⁾と同様である。

繊維相—溶液相間にはドンナン膜平衡が成立し、繊維相および溶液相の電気的中性を仮定すれば繊維相中のナトリウムイオン濃度は Vickerstaff⁹⁾の提出した式(2)によつて計算することができる。

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

また、膜平衡の仮定により $[Na]_s$ 、 $[Na]_{in}$ 、 $[D]_s$ および $[D]_{in}$ の間にはつぎのような関係式

$$\frac{[Na]_s}{[Na]_{in}} = \left(\frac{[D]_{in}}{[D]_s} \right)^{1/2} = \lambda \quad (3)$$

が成立するので、 $[Na]_{in}$ の値を用いて膜平衡定数 λ の値を求め、ついで $[D]_{in}$ を算出することができる。

$[D]_F$ はつぎのように表わされるので

$$[D]_F = [D]_a + V[D]_{in} \quad (4)$$

$[D]_F$ 、 $[D]_{in}$ の値から $[D]_{in}$ の値を算出した。

すなわち、 $[D]_a$ および $[D]_{in}$ の

算出には、1) 繊維相—溶液相間のドンナン膜平衡の成立、2) 繊維相および溶液相の電気的中性以外の仮定は入っていない。

なお、繊維相および溶液相中の染料および食塩の活量に関しては知られていないので上の取り扱いにおいては活量のかわりに濃度を用いた。

得られた結果は第1表 a), b) および c) 中に示した。

IV. 考 察

第1表より明らかなように $k = [D]_a/[D]_{in}$ の値は繊維上および浴中の染料濃度が増すにつれて著しく減少する傾向を示しており、染料濃度のかなり広い範囲にわたつ

Table I. Equilibrium absorption results

$[D]_s$, $[Na]_{in}$ and $[D]_{in}$ are in m. mol/l; $[D]_F$ and $[D]_a$ in m. mol/kg
a) $[Cl]_s = 89.9$ m. mol/l, temp = 70 °C

$[D]_s$	$[D]_F$	$[Na]_{in}$	λ	$[D]_{in}$	obs. $[D]_a$	calc. $[D]_a$	k
0.0139	0.370	90.9	0.989	0.0137	0.367	0.377	141
0.0282	0.669	91.7	0.980	0.0276	0.664	0.702	126
0.0426	0.950	92.5	0.972	0.0414	0.942	1.00	120
0.0568	1.18	93.1	0.966	0.0549	1.17	1.23	113
0.0856	1.58	94.2	0.954	0.0817	1.57	1.65	101
0.141	2.33	96.1	0.935	0.132	2.31	2.30	92.0
0.289	3.65	99.9	0.900	0.260	3.60	3.57	72.9
0.434	4.77	103	0.872	0.378	4.70	4.50	65.5
0.581	5.47	105	0.855	0.496	5.38	5.32	57.1
0.873	6.85	109	0.824	0.719	6.71	6.66	49.0
1.48	9.05	116	0.777	1.15	8.83	8.76	40.5
2.95	13.2	128	0.700	2.07	12.8	12.2	32.6
4.43	15.2	134	0.672	2.98	14.6	14.6	25.7
5.91	16.9	139	0.649	3.83	16.2	16.6	22.3
8.86	19.9	146	0.616	5.46	18.9	19.8	18.2
13.3	22.3	148	0.606	8.05	20.8	24.8	13.6

b) $[Cl]_s = 89.9$ m. mol/l, temp = 80 °C

$[D]_s$	$[D]_F$	$[Na]_{in}$	λ	$[D]_{in}$	obs. $[D]_a$	calc. $[D]_a$	k
0.0142	0.217	90.5	0.994	0.0142	0.215	0.217	79.9
0.0286	0.475	91.1	0.987	0.0282	0.470	0.421	87.7
0.0431	0.587	91.5	0.983	0.0423	0.579	0.604	72.0
0.0576	0.753	91.9	0.978	0.0563	0.742	0.781	69.3
0.0866	1.01	92.6	0.971	0.0841	0.994	1.10	62.2
0.145	1.57	94.2	0.954	0.140	1.54	1.66	58.7
0.290	2.71	97.4	0.923	0.268	2.66	2.70	52.3
0.436	3.50	99.8	0.901	0.393	3.43	3.57	45.9
0.582	4.17	102	0.883	0.541	4.07	4.22	41.6
0.875	5.40	106	0.851	0.745	5.36	5.34	37.8
1.48	6.97	111	0.811	1.20	6.75	7.09	29.6
2.95	9.72	120	0.747	2.21	9.30	9.72	22.2
4.43	11.8	128	0.701	3.11	11.2	11.3	18.9
5.91	13.6	135	0.665	3.93	12.9	12.4	17.2
8.86	15.5	144	0.626	5.55	14.5	13.8	13.7
13.3	16.9	151	0.579	7.93	15.4	15.2	10.2

c) NaCl=45.0 m. mol/l, temp=70 °C

$[D]_s$	$[D]_F$	$[Na]_{in}$	λ	$[D]_{in}$	obs.	$[D]_a$ calc.	k
0.0142	0.205	45.6	0.988	0.0140	0.202	0.227	75.8
0.0287	0.374	46.0	0.978	0.0281	0.369	0.442	69.1
0.0432	0.520	46.4	0.970	0.0419	0.512	0.638	64.3
0.0576	0.682	46.8	0.962	0.0554	0.672	0.820	63.8
0.0866	0.973	47.7	0.943	0.0817	0.958	1.15	61.7
0.145	1.43	49.0	0.918	0.133	1.41	1.71	55.8
0.291	2.61	52.5	0.857	0.249	2.56	2.74	54.1
0.437	3.23	54.5	0.826	0.361	3.16	3.53	46.1
0.584	3.84	56.5	0.796	0.465	3.75	4.15	42.4
0.877	4.83	59.9	0.751	0.659	4.70	5.22	37.5
1.47	6.64	66.4	0.678	0.999	6.45	6.43	34.0
2.95	8.47	73.8	0.610	1.80	8.13	8.46	23.7
4.43	9.60	78.7	0.572	2.54	9.12	9.65	18.9
5.91	10.6	83.3	0.540	3.19	10.0	10.4	16.5
8.86	12.8	93.3	0.482	4.27	12.0	11.3	14.8
13.3	13.8	99.1	0.454	6.03	12.6	12.2	11.0

て k = 一定と仮定することにはかなりの無理がある。しかも、 k が染料濃度の増加とともに減少する傾向は繊維上および染浴中の染料濃度がきわめてうすい範囲においても顕著に認められるので、活量係数の無視がこのような現象の主原因とは考え難い。

染料の親和力は一般に

$$-\Delta\mu^\circ/RT = \ln[D]_F[Na]_F^z - \ln[D]_s[Na]_s^z - (z+1)\ln V \quad (5)$$

(5)式で計算されるのが普通であるが、この式で親和力が浴の組成に関せず一定値を示すためには

$$\frac{[D]_F[Na]_F^z}{[D]_s[Na]_s^z \cdot V^{z+1}} = 1 + \frac{[D]_a}{[D]_{in}} \cdot \frac{1}{V} = \text{一定} \quad (6)$$

となる必要があり、(1)の条件が足満されていなければならない。

従つて、ビニロン染色の際にかなり広い染料濃度範囲にわたつて(5)式を適用すれば親和力の計算値には相当大きな偏差を生ずる。例えば、第1表 a) の $[D]_s = 0.0139$ の場合と 13.3 の場合とでは約 1kcal/mol 程度の差を生ずる。

(1)の条件は、全座席に対して染料によりすでに占有されている座席の割合が無視し得る場合の Langmuir¹⁰⁾ 式に対応するものであるが、この占有された座席の割合が無視し得ないことが k の繊維上染料濃度に対する依存性の原因とは考え難い。

すなわち、内部溶液から繊維上への染料の吸着が、Langmuir 式に従うものであれば $[D]_{in}/[D]_a$ を $[D]_{in}$ に対してプロットすれば直線関係が得られるはずである。第1図に第1表 a) に対応する結果を示したが、プロットした結果は直線を示さず、しかも染料濃度のもつともうすい範囲においてもすでに直線関係は満足されて

いないので $[D]_{in}$ と $[D]_a$ の間に Langmuir 型吸着を仮定することには無理がある。

Holmes¹¹⁾ はクリソフェニン G によるモメン染色の際の内部吸着を詳細に研究し、その吸着等温曲線は Freundlich 式で近似し得るものとしている。

第2図に第1表 a), b) の結果についての $\log[D]_a$ の $\log[D]_{in}$ に対するプロットを示したが、いずれの場合にも直線からのずれはかなり著しく、得られた吸着等温曲線を Freundlich 式をもつて近似することは困難である。

Holmes¹¹⁾ は実験結果の理論からのずれはもつばら活量係数の無視によるものとしているが、先にも述べたように染料濃度のきわめてうすい範囲においても $[D]_a$ と $[D]_{in}$ の間に直線関係の成立は認められず、本実験における理論からの背違を活量係数の立場のみから説明することは困難であり、活量係数以外の因子をも考慮する必要があるものと考えられる。

第1に考えるべきは繊維の不均一性である。染色理論においては、繊維の均一性が暗暗の中に仮定されているが、繊維が全く均一であると仮定することは本質的には正しくないし、この仮定は検討を要する。

著者ら¹²⁾ は先に無塩の場合の直接染料によるビニロンの染色について報告し、ビニロン中には活性度の異なる少なくとも2種類以上の染着座席が存在しているものと考えた。本実験の場合にも活性度の異なる染着座席の存在を仮定して以下の取り扱いを行なつた。

Fig. 1. The relation between $[D]_{in}/[D]_a$ and $[D]_{in}$ NaCl=89.9 m. mol/l, temp=70 °C.

Fig. 2. The relations between $\log [D]_a$ and $\log [D]_{in}$.
 I : NaCl=89.9 m. mol/l, Temp=70 °C
 II : NaCl=89.9 m. mol/l, Temp=80 °C

まず、内部溶液から繊維上への染料の吸着は、Langmuir 式に従うものとし、3種類の染着座席の存在を仮定すると、繊維上の染料濃度 $[D]_a$ は次式で表わされる。

$$[D]_a = \frac{K_1[S_1][D]_{in}}{1 + K_1[D]_{in}} + \frac{K_2[S_2][D]_{in}}{1 + K_2[D]_{in}} + K_3[D]_{in} \quad (7)$$

(7)式の右辺第3項は Langmuir 型吸着の初期部分に対応させるためのものである。

実験結果を(7)式に適用して算出した各染着座席に対応する K および $[S]$ の値を第2表に示した。

Table. II.

Dyeing site	I		II		III	
Dyeing condition	K_1	S_1	K_2	S_2	K_3	S_3
Temp=70 °C NaCl=89.9 m. mol/l	9.75	2.25	0.46	15.4	1.2	—
Temp=80 °C NaCl=89.9	4.56	2.13	0.35	17.8	—	—
Temp=70 °C NaCl=45	4.09	2.47	0.52	13.0	—	—

なお、染着座席Ⅲに対応する K_3 の値は、染色温度：80 °C、浴中食塩濃度：89.9 m. mol/l、および染色温度：70 °C、浴中食塩濃度：45 m. mol/l の2つの条件下では繊維上に吸着される染料濃度範囲が十分でなく、(7)式を適用して算出することができなかつたので K_3 の寄与を無視して K_1, K_2, S_1 および S_2 の値を算出した。

(7)式と第2表の K および S の値を用いて計算した

$[D]_a$ の値を第1表中に示したが、いずれの染色条件においても計算値と実測値の一致はかなり良好であり、内部吸着等温線は近似的には(7)式で表わすことが可能であるものと考えられる。すなわち、本実験に用いた染料濃度範囲では最低3種類の染着座席の存在を仮定することによって実験結果を満足に説明することができる。

第2表よりすれば、染着座席Ⅰの飽和値は2.3 m. mol/kg、染着座席Ⅱのそれは15 m. mol/kg 程度である。染色条件によつて、得られた値にはかなりのばらつきを生ずるが、いずれの場合にも大体一定値が得られることは興味があり、特定の染料に対する各染着座席の飽和値は染色条件によつては影響されないものと推察される。しかし、染料の種類が異なれば各染着座席に対する飽和値の値も異なり、また飽和値と染料の分子量の間にも明確な関係は認められない(詳細は後に報告する)ので、飽和値の具体的意味づけは困難である。

第3図に第1表a)の場合の各染着座席に対する内部吸着等温曲線を、第4図に繊維上の種々の染料濃度における、各染着座席に吸着されている染料の分布を示した。

70 °と80 °における結果を用い

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{[D]_{s_2}}{[D]_{s_1}} \quad (8)$$

(8)式によつて染着座席ⅠおよびⅡに対する染色熱を計算してみるとそれぞれ-20 kcal/mol および -2 kcal/mol 程度である。得られた数値そのものにはあまり信頼性はないが、染着座席ⅠおよびⅡの間には非常に大きな活性度の相違のあることを示すには十分であろう。

著者ら¹²⁾は先にクリソフェニンNSでビニロンを染色した際、その染色熱は繊維中の染料濃度に関係し、染料濃度の減少とともに染色熱は大となることを報告し、その原因はビニロン中に活性度の異なる染着座席が存在することによるものとした。各染着座席上への染料の分布が第4図のような形をとる場合、繊維上の染料濃度の増加とともに染色熱が減少することは容易に理解される。すなわち、第4図より明らかなように、染色熱の大きい染着座席Ⅰに吸着されている染料の全染着量に対する割合は繊維上の染料濃度の増加とともに急激に減少する。一方、染色熱の小さい染着座席Ⅲに吸着されている染料の割合は繊維上の染料濃度の増加とともに増大してゆく。実測される染色熱はこれら各染着座席に対するものの平均であるので、繊維上の染料濃度の増加とともに染色熱は減少するものと考えられる。

また、浴中食塩濃度はドナン膜平衡の関係に従つて内部溶液中の染料濃度を規定するのみでなく、内部平衡にも影響をおよぼしていることは第2表より明らかであ

Fig. 3. Internal adsorption isotherms for dyeing site I, II and III.
dyeing temp = 70°C, NaCl = 89.9 m. mol/l

Fig. 4. Distribution of adsorbed dye on each dyeing site at various dye concentration on fibre.

る。すなわち、染色温度 70°C、浴中の食塩濃度が 89.9 m. mol/l および 45 m. mol/l の場合に得られた K_1 の値を比較してみると浴中塩濃度の増大は K_1 の値を顕著に増大させる作用のあることが認められる。この際、 K_2 の値は食塩濃度の低い場合の方がわずかに大となつてはいるが、これは浴中食塩濃度が 45 m. mol/l の場合は先にも述べたように実験データから K_2 の値を決定することができないのでこの項の寄与を無視したため、 K_2 の値が不当に大きく見積られている結果と考えられる。

以上、ビニロンの不均一性を考慮して、得られた内部

吸着等温曲線の結果の説明を試みたが、3種類の染着座席の存在を仮定すれば大体満足に説明し得るものと考えられる。また、このような結果からすれば一般に行なわれている方法で計算した親和力、染色熱および染色のエントロピー変化の値は平均値的な意味を有するに過ぎないが、染浴濃度の類似した範囲内で染料間の比較を行なうときにはその染色挙動を示す大体的目安とはなり得るものと考えられる。

総 括

染浴濃度の広い範囲にわたって内部吸着等温曲線を調べた結果

- 1) $[D]_a$ と $[D]_{in}$ の間には直線関係は成立せず、また吸着は Freundlich, Langmuir いずれの型にも従わない。
- 2) ビニロン中に3種類の染着座席が存在し、それらに対する染料の吸着がそれぞれ Langmuir 型であると仮定すれば、得られた結果を満足に説明することができる。
- 3) 染着座席 I のオレンジ II に対する染色熱は -20 kcal/mol, 染着座席 II のそれは -2 kcal/mol 程度と推定される。

ビニロンを提供していただいた倉敷レイヨン K.K. に感謝する。

文 献

- 1) Hanson, Neale, Stringfellow; *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1718 (1935)
- 2) Standing; *J. Text. Inst.*, 45, T 21 (1954)
- 3) Standing, Warwicker; *J. Text. Inst.*, 40, T 175 (1949)
- 4) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 15, 1007 (1959)
- 5) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 18, 356 (1962)
- 6) Meggy; *Trans. Faraday Soc., Discussions*, No. 16, 149 (1954)
- 7) 安藤; “染料膠質学”
- 8) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 17, 929 (1961)
- 9) Peters, Vickerstaff; *Proc. Roy. Soc.*, A 192, 292 (1948)
- 10) Crank; *J. Soc. Dyer Col.*, 63, 293 (1947)
- 11) Holmes; *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1172 (1958)
- 12) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 15, 1011 (1959)