(昭和 37 年 4 月 17 日受理)

分散染料による染色に関する基礎的研究

第5報 有機溶媒染色法における分散染料の等温染着曲線

第6報 アミノアン트라キノン系分散染料の染着状態と結晶状態におけるエンタルピー差

繊維工業試験所 須田 昌 男

FUNDAMENTAL STUDIES ON DYEING WITH DISPERSE DYES. (V) (VI)

By Yoshio Suda

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

(V) ON THE ADSORPTION ISOTHERMS OF DISPERSE DYE IN ORGANIC SOLVENT METHOD.

The work reported in this paper is concerned with the uptake of dye from true solution [in organic solvent (ethyl alcohol)]. Adsorption isotherms of six disperse dyes (three azo and three anthraquinone) were obtained using secondary cellulose acetate as the substrate.

The results are as follows:

- 1) The adsorption isotherms of anthraquinone type dyes are quite closely represented by straight lines passing through the origin; i. e. Henry's distribution law is obeyed.
- 2) The isotherm of one azo type dye is the same to those of anthraquinone type. Those of the other two azo types show characteristic curves; they are represented by straight lines in diluted concentration, but a rapid curvature toward the dye-amount axis at certain concentrated points.
- 3) Considering the stress-strain curve, the denier and the degree of shrinkage of treated fibre, it is suggested that the characteristic increase of adsorption is due to swelling of the substrate by the co-effect of ethyl alcohol and disperse dye.

(VI) ENTHALPY CHANGES OF AMINOANTHRAQUINONE TYPE DISPERSE DYES FROM CRYSTAL STATES TO DYED STATES.

In order to find what contribution can be ascribed to three types of hydrogen bonding theories in disperse dyeing (Vickerstaff's, Flett's and Giles'), enthalpy changes (ΔH) from crystal states to dyed states have been estimated on cellulose diacetate with a series of aminoanthraquinone type dyes and noted with the results as follows:

- 1) These values are derived as

$$\Delta H = \text{Heat of solution } (\Delta H_{\text{soln}}) + \text{Heat of dyeing } (\Delta H_{\text{dyeing}})^2$$

- 2) These values are not concerned with the state of amino-group, but show constant values depending on the number of amino-groups; i. e., 3.4 Kcal/mol for mono-amino series, and 1.5 Kcal/mol for diamino (and similar dyes) series with the exception of two dyes.

- 3) On the assumption that α -NH₂ group combines with carbonyl group of anthraquinone with chelation, the result (2) may be interpreted only by important contribution of Giles' type hydrogen bonding, which means bonding through a hydrogen atom (as proton donor) of the methyl residue in the acetyl group (activated by the adjacent carbonyl oxygen atom) to nitrogen atom of amino-

group (as proton acceptor).

4) The exception of two dyes may be interpreted as steric hindrance of large substituents.

(Received April 17, 1962)

第5報 有機溶媒染色法における分散染料の等温染色曲線

I. 緒 言

分散染料染色に関する研究は、従来から相当広く行なわれているが、研究方法としては染色等温曲線が分配律に従うか否かに重点がおかれていたようである。水を媒体とする場合には、純粋な染料の溶解状態での染色等温曲線は、一般に飽和濃度まで分配律に従いが、適当な分散剤を添加した場合にはこれが Langmuir あるいは Freundlich の吸着等温式に従うということは、アセテート繊維をはじめ、各種の合成繊維について現在のところ定説と考えて差し支えないものと思われる¹⁾。また分散染料を気体状態でアセテート繊維に吸着させた実験結果について Majury が報告している²⁾ところによれば染料の蒸気圧と染色量との間にはやはり完全な分配律が成立している。ところが、有機溶媒中における染色曲線の挙動については、White^{3)~4)}らの研究以外、ほとんど見当らず不明の問題が多い状態である。

有機溶媒染色法は、分散染料の染色機構の解明のためにも、また実用的染色法の面から考えても、興味ある問題と考え、既に若干の検討を行なってきたが^{5)~8)}、ここでは、White らの研究につき簡単に検討したのち、有機溶媒中での等温染色曲線の例をいくつか求め、その水媒体の場合に比しての特異性、さらには、その原因としての分散染料の繊維に対する挙動に関して得た知見について報告する。

II White ら^{3)~4)} の Langmuir 説に対する批判

White らは、3種の分散染料のジアセテート繊維に対する等温染色曲線をベンゼン溶液中で 25°C および 35°C で求め、さらにその内の一種の染料を用いて、メチルアルコール、ブチル・アセテート、四塩化炭素中で求めている。その結果、測定値は分配律

$$C_f/C_s = K$$

ただし C_f : 平衡染色量 mol/kg

C_s : " 染浴濃度 mol/l

K : 分配係数

よりも、むしろ Langmuir の吸着式

$$\frac{1}{C_f} = \frac{1}{k \cdot S \cdot C_s} + \frac{1}{S} \quad (2)$$

ただし k : 定数

s : 飽和値

に適合していると述べている。すなわち、 $C_f \sim C_s$ 間のプロットよりも $1/C_f \sim 1/C_s$ 間のプロットのほうがはるかに良好な直線関係をなしていると報告しているのである。このことを理由として、有機溶媒染色法においては、水媒体の場合と異なり、染料は特定の染色座席にのみ染色すること、および溶媒は、不活性な媒体として作用するのではなく、繊維の染色座席に対して、染料と競合して吸着されるということを結論としている。

しかしながら、実際に彼らのデータを調べてみると、この説が、果して正しいものか否か、やや疑問が生じ

Table 1 Adsorption of [p-Nitroaniline→2-(N-Ethylanilino) ethanol] from Methyl Alcohol Solution at 25°C by J. White⁹⁾

染浴濃度 C_s (mol/l)	平衡染色量 C_f (mol/kg)	$1/C_s$ (l/mol)	$1/C_f$ (kg/mol)
7.20×10^{-4}	4.60×10^{-3}	1.39×10^3	2.17×10^2
9.31 "	3.45 "	1.07 "	2.90 "
2.16×10^{-3}	9.04 "	4.63×10^2	1.06 "
3.50 "	1.28×10^{-2}	2.86 "	7.81×10
5.06 "	1.79 "	1.98 "	5.05 "
7.00 "	2.38 "	1.43 "	4.20 "
8.57 "	2.62 "	1.17 "	3.82 "
9.25 "	2.63 "	1.08 "	3.80 "

Fig. 1. Adsorption isotherm and its reciprocal plot of [A-1] in methyl alcohol solution at 25°C.

る。例えば彼らが最も典型的な Langmuir 型としてあげてあるメチルアルコール中における分散染料 [p-Nitro-aniline→2-(N-Ethylanilino) ethanol] の 25°C におけるデータを引用すれば第 1 表の第 1～2 行のようである。これから平衡染着量、染浴濃度の逆数を求め (第 1 表第 3～4 行) これらの値を点綴すると第 1 図のように表わされる。第 1 図によれば、 $C_f \sim C_s$ 間にも、 $1/C_f \sim 1/C_s$ 間にも一応直線性が認められる。(推計学的計算によれば両者とも直線と考えて 99% まで間違いはない)。 $C_f \sim C_s$ 間で最小 2 乗法により求めた直線は、原点から少しずれていることがやや問題ではあるが、 $1/C_f \sim 1/C_s$ 間の直線に比し、点のバラツキが少なく、後者よりむしろ良好な直線を示している。すなわち、彼らのデータだけでは分配律を否定することは困難であり、まして Langmuir 吸着説を積極的に認めることは不可能と思われる。そこで、この判然としない問題を明らかにするために、以下、若干の等温染着曲線を求めてみた。

III 試料および実験方法

1. 試料

繊維としては、M社製アセテート繊維 (酢化度 55%, 75d, 18 filament 120s T.P.M.) をエーテルにより抽出、精製したものを、溶媒としては、エチルアルコールを常法⁶⁾により乾燥、精留したものを用いた。

分散染料としては、第 2 表に示したアンスラキノン系 3 種、アゾ系 3 種のをエチルアルコールあるいはエチルアルコール-水で再結晶、精製を繰返し、恒融点となつたものを使用した。なお、未補正のままの融点には、文献値よ

Table 2 Dyestuffs

No	構 造 式	M. W.	M. P. (°C)	
			測定値	文献値
Q-1		223	247	252 ⁹⁾ (corr.)
Q-2		223	297	303 ¹⁰⁾
Q-3		239	211	210~211 ⁹⁾ (corr.)
A-1		314	161	159~161 ¹¹⁾ 12)
A-2		344	161	160 ⁹⁾ (corr.)
A-3		379	187	187~189 ⁹⁾ (corr.)

〔註〕 M. P. の測定値はいずれも未補正

Fig. 2. Adsorption isotherms of [Q-1] and [Q-2] in ethyl alcohol solution at 60°C.

りもやや小さなものも存在するが、文献値の測定法、補正法およびその有無などに不明な点があるので、一応、恒融点になったところで精製を終了した。

2. 実験方法

染色量の測定は、エチルアルコールに所定濃度の染料を溶解し、繊維を投入して所定温度（恒温槽の精度； $\pm 0.03^\circ\text{C}$ ）で平衡に達するまで染色を行ない、これを取り出して 1000G 10 分間遠心分離し、アセトンに溶解、比色する方法をとった。遠心分離の代わりに、染色試料を水洗、乾燥するなどの方法は、貧溶媒である水が試料に接すると同時に、繊維表面に染料が析出し、測定結果の再現性を下げることが判明したので、これを避けた。

なお、測定温度としては、ジアセテート繊維の二次転移点が 68°C であることを考慮して、これ以下の温度 $60\sim 25^\circ\text{C}$ を選んだ。また、染色時間は予備実験の結果、 25°C でも 3 時間程度で平衡に達することが明らかになったが、都合によりすべて 24 時間とした。

IV 実験結果および考察

1. アンスラキノン系分散染料の等温染色曲線

α -アミノアンスラキノン [Q-1] と、 β -アミノアンスラキノン [Q-2] の曲線の例を第 2 図に示す。染料濃度が広範囲にわたるので、たて、横両軸ともに対数目盛をとつてあるが、両染料とも多少のパラッキはあるが、かなりよい直線関係をなしており、しかもその勾配はほぼ 1 になっている（1）式を変形した（3）式を完全に満足している。

$$\log C_f = \log C_s + \log K \quad (3)$$

換言すれば、この両染料は、 α 型がアミノ基の一部をカルボニル基との分子内水素結合により封鎖されているのに対し、 β 型は遊離の状態にあるという差にかかわらず、いずれも飽和状態まで分配律に従っている。さらに、1-アミノ-4-オキシアンスラキノン を $25\sim 60^\circ\text{C}$ の 3 点において測定した第 3 図も、やはり飽和濃度まで完全に分配律に従っている。すなわち、これらの例から認められる範囲内においては、有機溶媒の場合にも、水の場合と全く同様に、分配律が成立しており、White らの Langmuir 説は認め難い。

2. アゾ系分散染料の等温染色曲線

ところが、アゾ系分散染料の場合には、アンスラキノン系の場合と、かなりおもむきの異つた結果が得られている。第 4 図は、White らの用いたのと同じ [A-1] の染料の結果を示したものであ

るが、 $25\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲のうち、 25°C では飽和濃度まで、原点を通る直線にほぼ完全に一致している。しかしこれが 40°C になると、飽和濃度 $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に対し、これよりやや小である $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 程度のところから染色量は急激に増大し、直線からかなりはずれてくる。これが 60°C になると、さらに顕著になり、飽和濃度 $5.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に対し、わずか 9×10^{-3}

Fig. 3. Adsorption isotherms of [Q-3] in ethyl alcohol solution.

Fig. 4. Adsorption isotherms of [A-1] in ethyl alcohol solution.

mol/l 位のところから急増を開始している。換言すれば、温度の低い状態では分配律に従っているが、高くなるにつれ、ある濃度のところから従わなくなり、しかもこの濃度は、飽和濃度に対する割合 (40°C で約 65%, 60°C で約 17%) も、またその絶対値 (それぞれ約 1.5

$\times 10^{-2}$ mol/l, 9×10^{-3} mol/l) も、温度の上昇とともに小となつている。第 4 図を第 2 ~ 3 図の例により対数目盛に直した第 5 図は、この傾向をさらにはつきりと表わしている。

第 6 図は、[A-1] の他に、[A-1] の C_2H_5 基を C_2H_4OH 基に変えた 2 種の染料の 60°C における測定値を、対数目盛で示したものであつて、0-, 0'-の位置に CH_3 と Cl が入つた [A-3] は、[A-1] ほど顕著ではないが、飽和濃度 2.6×10^{-1} mol/l に対し約 4×10^{-2} mol/l (約 15%) のところに屈曲点を有し、この点から急増を開始している。これに対し、0-の位置に CH_3 が入っている [A-2] では、[A-3] と構造が類似しているにもかかわらず、飽和濃度 2.1×10^{-1} mol/l まではほぼ完全に分配律に従っている。

これら 3 種の染料の差は別問題として、アゾ系の染料には上記のように急増する点があるということ、単なる分配律には従わず、まして吸着式にも従わないということに注目する必要があると考えられる。

そこで、このような特異性がなぜ起こるかということが問題になるわけであるが、染色繊維を観察すると、その状態が、染色前と非常に異なっていることが認められたので、まず、インストロンにより強伸度曲線を求めてみた。20 本の測定値の平均として得られたものが第 7 図および第 3 表である。

試料はそれぞれ、(1) が原糸、(2) はこれを 60°C で 24 時間温水処理したもの。(3) は (1) を 60°C で 24 時間、[A-1] 染料水溶液中で飽和濃度まで染色したもの。(4) は、(1) を 60°C で 24 時間アルコール中で処理したもの、(5) は、(1) を 60°C で 24 時間 [A-1] 染料アルコール溶液中で染色したもの (液濃度 2×10^{-2} mol/l) である (なお乾燥はいずれも 60°C の空気恒温槽で行なつたのち、標準状態のデシケータ中に保存)。この図および表によれば (2)、(3) の試料は、水処理後の乾燥化の際に結晶状態が一部変化するために、(1) の降伏点のピークが肩に変わつてゐることを除けば、強、伸度ともほとんど変化は認められない。

さらに、(4) の試料も、降伏点の位置が (1) に比し相当低下していることを除けば、強、伸度とも若干の変化はあるとはいえ、あまり顕著なものではない。これに対し、アルコール中で染色した (5) の試料は、強度が (1) の 90.8 g

Fig. 5. Adsorption isotherms of [A-1] in ethyl alcohol solution.

Fig. 6. Adsorption isotherms of Azo Dyestuffs in ethyl alcohol solution at 60°C.

Table 3 Physical nature of treated cellulose diacetate fibre

No	処 理	強 度		伸 度 (%)	繊 度 (d)	収 縮 率 (%)
		(g)	(g/d)			
1	原 糸	90.8	1.20	30.7	75.8	0
2	原糸を 60°C 24hr の温水処理	90.3	1.18	31.2	76.2	—
3	原糸を 60°C 24hr [A-1] 水溶液で染色	92.0	1.22	31.0	75.1	—
4	原糸を 60°C 24hr のアルコール処理	85.3	1.06	34.7	80.4	4.7
5	原糸を 60°C 24hr [A-1] アルコール溶液で染色	62.0	0.64	48.8	97.2	13.2

Fig. 7. Stress-strain curves of cellulose diacetate fibre.

に対し 62.0g, 伸度が(1)の 30.7% に対し 48.8% と, 強度で約 32% 減, 伸度で約 60% 増という非常に顕著な変化を示している。強度を繊度当りの値に直せば, (1)の 1.20 に対し, (5)の 0.64 と, この差も約 50% に達する。このような強伸度における顕著な変化のほか, 繊度の 75.8 から 97.2 への増大, 収縮率の増大などを考慮すると, アルコール中における染色においては, ジアセテート繊維が膨潤しているということが示唆

される。(なお, 京都工織大学の立入明教授の御教示¹³⁾によれば, X線のにも, 有機溶媒染色物には膨潤の現象が認められるとのことである。)

染色量自体は, (5)よりもはるかに大である(3)の処理—水媒体中での染色—では, 分配律からの特殊な偏異, 強伸度の変化は認められない—このことは, Carlene¹⁴⁾ らも報告している—のであるから, (5)における膨潤には有機溶媒の作用が強く働いているはずであり, さらにまた, (4)と(5)を比較した場合, 染料が入っている(5)の場合にのみ膨潤が認められるのであるから, 分散染料もこの膨潤作用に寄与していることを認めなければならない。

分散染料にこのような膨潤作用があり, 染色量が急増する場合のある理由は明らかではないが, よく分散染料のモデルとして用いられるフェノールでは, このような現象が広く知られている。例えば, Marsden ら¹⁵⁾ のジアセテート繊維のフェノールの吸着, 金綱¹⁶⁾ の 6-ナイロンへの吸着の例を借用した第 8 図によれば, 曲線の形が若干異なるとはいえ, いずれもある濃度以上で, 吸着量は急増している。これに関しては, フェノール濃度が小なる場合には, フェノールは, 繊維の凝集状態の低い部分に吸着されているだけであるが, ある濃度に達すると,

フェノールの OH 基による膨潤作用のために, 繊維の凝集エネルギーに打ちかつて, より高度の凝集状態の相へも吸着し, その結果, 吸着量の増大が生じるというような説明がなされている。

分散染料の場合にも, 定性的には, このような説明が可能である。すなわち, モデル的に考えると, ジアセテート繊維に対し, 膨潤作用を有するエチルアルコール中の染色の際には, 水の場合に比し, 染料はより高度の

Fig. 8. Adsorption isotherms of phenol on cellulose diacetate (A1 and A2) and Nylon-6 (N).

凝集状態のところへ入り得る。染料濃度が低い間は、このある範囲内での凝集領域にのみ染着するために、染着曲線は分配律に従うが、この領域に染料が満されると—その値は、染料の親和力などにより定まると思われるが、詳細は不明—アルコールにより弛緩されているより高度の凝集領域へ染料が入りやすくなる。そして、一旦入った染料は、それ自体クサビ的な作用をなし、繊維間隙を大にし、アルコールの導入を容易にするとともに、次の段階での染料自身の染着部位を増大する役割を果たす。このようにモデル的に考えた場合、凝集領域がエネルギー的に完全に連続なものであるならば、等温染着線は上に凹な形状を最後まで続けるはずであり、また、段階的なものと考えうるものならば、あるいは、近似した凝集エネルギー領域をある程度まとめて考え得るものならば、等温染着曲線は、直線—急増—直線—急増を繰返すはずである。しかし、実際には、染料の溶解度に制限があるのでこの初期の直線—急増の部分しか、求めることができず詳細の検討は不可能である。

水溶媒の染色では、水に対する染料の親和性がアルコールの場合に比し、はるかに小であるので、染着量はアルコールの場合より大であるが、その染着部位は凝集状態の低い部位に限定され、水がさらに染料を導入するだけの膨潤作用を行なわないため、飽和濃度まで分配律に従うと考えられる。

もちろん、これはあくまでも一つの推定にすぎないが、とにかく、分散染料—有機溶媒の相互作用により、著しい膨潤作用を示すということとは認めなければならないであろう。

フェノールの場合には、膨潤作用は主としてOH基によるものであるが、染料の場合には何に基因しているのか、あるいは膨潤作用と染料構造との関係いかんというようなことについては、本報の例だけでは明らかにすることができず、より多くの実験を行なわねばならない。すなわち、本報の例によれば、アンストラキノン系には、このような作用は認められず、アゾ系のみに認められるのであるが、この両系の親和力をまず比較してみる。親和力 $-\Delta\mu_0$ は常法により(4)式で求められる。

$$-\Delta\mu_0 = RT \ln \frac{K}{V} \quad (4)$$

ここで V は有効容積であつて、この値のとり方によつて親和力の値が変化するのであるが、染料による差は無視できることを前提として $0.11/\text{kg}^{11}$ の値を用いた（もちろん、どんな値を用いても親和力の相対的な順位、あるいはその染料間の差の値は一定である；

$$-\Delta\mu_0 = RT \ln \frac{K}{V} = RT \ln K - RT \ln V$$

であるから）。

このようにして求めた親和力は、アゾ系では $1.5 \sim 2.0$ kcal/mol、アンストラキノン系で 2.4 kcal/mol となり、また親和力の温度変化から求めた染着エネルギーが前者で $2.4 \sim 2.8$ kcal/mol、後者で $2.3 \sim 2.7$ kcal/mol とほぼ似た値を示しているので、膨潤作用の差は、立体的形状の差ないしは分子面積（アゾ系は $150 \text{ \AA}^2$ 以上、アンストラキノン系は $104 \text{ \AA}^2$ 以下）の影響によるものだろうと、一応想像はされるが、判然としてはいない。また、アゾ系の中でも作用の大なるものと、否との差も明らかではない。膨潤作用を起こしやすい [A-1] および [A-3] と起こらない [A-2] とでは、分子量、染着量、染着熱などに大差がなく説明が困難である。ただ等温曲線の直線部分から求めた分配係数は、[A-1] が 2.0 、[A-3] が 1.8 、[A-2] が 1.0 となつており、前2者は後者の約2倍の値を有するので、膨潤作用の差を説明するように、一見、思われる。しかし、実際には、分配係数の差は、そのままエネルギーあるいは結合力を示しているものではなく、エネルギーとしては親和力を用いなければならないのであつて、この値は、

[A-1] ; 2.0 kcal/mol , [A-3] ; 1.9 kcal/mol ,

[A-2] ; 1.5 kcal/mol

となる。この順序は、膨潤作用の起こりやすさと一致はしているが、値自体の差はあまりなく 500cal/mol 程度にすぎない。このような小さな差で、膨潤作用の差を説明できるか否かは非常に疑問なので、本報においては、作用の存在だけを述べるに止め、その原因に関しては、後報にゆずることにする。

V 総 括

分散染料染色を水媒体で行なう場合の等温染色曲線はすでに明らかになっているが、有機溶媒を使用した場合についてはほとんど検討されていない。そこで、アゾ系 3 種、アンスラキノン系 3 種の染料を用いてエチルアルコール中で等温染色曲線を求め、次の結果を得た。

(1) アンスラキノン系の場合には、いずれも飽和濃度まで分配律に従っている。

(2) アゾ系 3 種のうち、1 種は完全に分配律に従っている。他の 2 種は、染料濃度の低い部分では分配律に従うが、ある濃度以上になると染色量は急増する。

(3) 染色量が急増する濃度は、温度の上昇にともない、減少する傾向を示す。

(4) このような特異性の原因は明らかではないが、強伸度、織度、収縮率などから考えると、有機溶媒一分散染料の両者の寄与する膨潤作用と考えられる。

なお、本報は日本化学会第 15 年会 (昭 37. 4. 3. 京大) において発表したものである。X 線の結果について、有益な御示唆をいただいた京都工繊大学、立入明教授、アセテート繊維を提供して下さった三菱レーヨン株式会社および同社羽場清人氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 例えば
T. Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" 2nd ed., (1954)
- 2) T. G. Majury; *J. Soc. Dyer Col.* 72, 41 (1956)
- 3) J. White ら; *Text. Res. J.*, 29, 6 (1959)
- 4) J. Howard, J. White; *ibid.*, 30, 329 (1960)
- 5) Y. Suda; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1384 (1959)
- 6) 須田昌男; 織学誌, 16, 962 (1960)
- 7) 須田昌男; 織工試研究報告, 59, 39 (1962)
- 8) 須田昌男; *ibid.*, 59, 47 (1962)
- 9) C. L. Bird; *J. Soc. Dyer Col.* 70, 68 (1954)
- 10) Colour Index, 2nd ed., (1956)
- 11) D. Patterson, R. P. Sheidon; *J. Soc. Dyer Col.*, 76, 178 (1960)
- 12) R. Daruwalla, Limaya; *ibid.*, 74, 464 (1958)
- 13) 立入明; 日本化学会第 15 年会における討論 (1957. 4. 3)
- 14) Carlene, Fern, Vickerstaff; *J. Soc. Dyer Col.*, 63, 388 (1947)
- 15) R. J. B. Marsden, A. R. Urquhart; *J. Text. Inst.*, 33, T105, (1942)
- 16) 金網久明; 織学誌, 14, 434 (1958)

第 6 報 アミノアンスラキノン系分散染料の染色状態と結晶状態におけるエンタルピー差

I 緒 言

分散染料の繊維に対する結合力の種類については、従来から相当広く研究されているが、無極性力あるいは極性力と、各種の説が唱えられていて、現在のところまだ定説と考えられるものは存在しない状態である。いずれの説にも一長一短はあるが、このことは、各種の結合力に関与して、染料-被染物の組み合わせ、実験条件などによりその寄与の程度が変わってくることを意味しているのかもしれない。大きな寄与をしていると考えられる極性力にしても、大別して

- 1) 双極子-双極子
- 2) 双極子-誘起双極子
- 3) 双極子力の特殊な例としての水素結合

が考えられ、これらの諸説のうちで、どれが最も妥当なものであるかを明らかにするのは、非常に困難であり、従来の、単に分配律に従うか否かという染色実験のみではなく、観点を変えた研究方法が必要になってくる。こ

のような意味から、最近になってようやく、モデル物質を用いての研究¹⁾、あるいは熱力学的関数値からの研究²⁾などが行なわれるようになってきた。

そこで本報においては、熱力学的関数値を用いる例として、染色状態と結晶状態のエンタルピー差を検討し、若干の考察を行なうことにする。

II 各種の水素結合説の比較

双極子力の特殊な例としての水素結合だけに注目すると、結合に関する基の性質により大別して 3 種の見解がある。すなわち、アセテート繊維を例にした場合に、

(1) まず、アセテートのカルボニル基の O の位置で結合するという説がある。これは、Marsden, Urquhart³⁾ が、フェノールのジアセテートへの吸着実験の結果、唱えだしたものを、Vickerstaff ら⁴⁾ が各種の分散染料の場合について拡張したものであつて、アセテートに親和力を有する分散染料は、大部分のものが NH₂ 基あるいは OH 基をプロトン供与体として含んでいること

Table 1 Dyestuffs

略 号	構 造 式	M. W	M. P. (°C)	
			測定値	文 献 値
MAA (1NH ₂)		223	247	252 ⁸⁾ 11) (corr.)
A (2NH ₂)		223	297	303 ¹¹⁾
J (1NHCH ₃)		237	159	161~167 ⁸⁾ 12)~14)
D A A (D)		238	262	262 ⁸⁾ (uncorr.)
B		266	217	220~224 ⁸⁾ 12)18)
E		283	280	—
G		296	183	187 ¹²⁾
C		239	211	210~8 ⁸⁾ 12)15)16)
T A A (T)		268	316	300 ⁸⁾
F		328	149	148~51 ⁸⁾ 12)
I		418	215	—

[注] M. P. の測定値はいずれも未補正

Fig. 1. Energy level diagram.

を考えると一応妥当ではある。しかしニトロベンゼンのように、水素結合を生じる可能性のある水素を分子中に含んでいない化合物でも、アセテートに吸着されるという事実を考えると、この説だけですべてを説明することはできない。

(2) 第2の説は、Flett⁵⁾らによる、アセテート中の残留 OH 基に結合するというものであるが、ジアセテートでもトリアセテートでも染色性に極端な差はないということを考えると、一般論としては疑問が多い。これに対して、

(3) 第3の説は、Vickerstaff らの説の欠点を補っている Giles⁶⁾⁷⁾らの説である。これによれば、Vicker-

Table 2. ΔH_{dyeing} , $\Delta H_{\text{soln.}}$, and ΔH

略号	構造式	(I) ΔH_{dyeing}	(II) $\Delta H_{\text{soln.}}$	(I)+(II) ΔH
MAA		-2.3	5.5	3.2
A		-2.7	6.1	3.4
J		-3.4	7.1	3.7
DAA		-2.8	4.4	1.6
B		-4.4	6.1	1.7
E		-4.1	5.4	1.3
G		-4.1	5.4	1.3
C		-2.7	4.0	1.3
TAA		-3.3	4.8	1.5
F		-5.2	8.2	3.0
I		-4.8	10.2	5.4

 ΔH ; Kcal/mol

staff らの考えている水素結合の他に、条件によつては、アセチル基のカルボニルに対して α 位にある活性メチレン基の水素が、プロトン供与体として作用し、染料中の何らかの基をプロトン受容体とするような水素結合が形成されていると考えている。これに関し Bird⁹⁾ も、その妥当性を認め、一般には、Vickerstaff らの説を併用した次のような結合が、モデル的には成立していることを推定している。

Fig. 2. Effects of temperature on solubilities of some aminoanthraquinones,

本報においては、一応、水素結合説をとつた場合に、その結合基がいかなるものであるかを、染色状態—結晶状態のエンタルピー差の観点から検討してみる。

III 試料および実験方法

1. 染色状態と結晶状態とのエンタルピー差の求め方

一般に染料が結晶状態、溶液状態および染色状態において有するエンタルピーをそれぞれ、 H_{cryst} 、 H_{soln} および H_{dyed} とするとこれら3者の間の関係は第1図に示されるようになる。

H_{cryst} と H_{dyed} の差を直接求めることは困難であるので、ここでは溶解熱と染色熱を求め、それから間接的に計算する方法をとる。すなわち

$$\text{溶解熱 } (\Delta H_{\text{soln}}) = H_{\text{soln}} - H_{\text{cryst}} \quad (1)$$

$$\text{染色熱 } (\Delta H_{\text{dyeing}}) = H_{\text{dyed}} - H_{\text{soln}} \quad (2)$$

従つて、(1)(2)、

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{dyed}} - H_{\text{cryst}} \\ &= \Delta H_{\text{soln}} + \Delta H_{\text{dyeing}} \end{aligned} \quad (3)$$

もちろん、 H_{dyed} は溶媒により異なるが、一定の溶媒を用いる限り、染料相互の比較には差支えなく、特に溶媒の影響を考慮する必要はないと思われる。

このようにして得た $H_{\text{dyed}} - H_{\text{cryst}}$ の値は、繊維—染料間の結合力と、染料—染料間の結合力の差とみなせるので、結晶状態が類似している染料、換言すれば結晶状態のエンタルピー基準が大体等しい染料を選べば、この $H_{\text{dyed}} - H_{\text{cryst}}$ の染料間の差は、近似的には、繊維—染料間の結合力の各染料間の差と考えられるわけである。

2. 試料

繊維としては、既報⁹⁾¹⁰⁾と同一の試料を用い、分散染料としては、第1表に示したモノアミノアン트라キノン系3種、ジアミノアン트라キノン系およびそれに準ずるもの8種の計11種、 NH_2 基のchelationの有無、Hの状態などの観点から選択し、これをエチルアルコール

Fig. 3. Distributions of monoaminoanthraquinones between fibre and ethyl alcohol at 50°C.

Fig. 4a. Distributions of diaminoanthraquinones and similar compounds between fibre and ethyl alcohol at 50°C.

あるいはエチルアルコール—水で再結晶、精製を繰返し恒融点となつたものを使用した。

なお、未補正のままの融点には、文献値とやや異なるものもあるが、文献値の測定法、補正の有無などに不詳の点があるので、一応、恒融点となつたところで精製を終了した。

また、溶媒としては、分散染料に対しある程度の溶解

Fig. 4b. Distributions of diaminoanthraquinones and similar compounds between fibre and ethyl alcohol at 50°C.

性を有するものという意味で、エチルアルコールを選び、これを常法¹⁷⁾により乾燥、精留したものを使用した。

3. 溶解熱および染着熱の測定方法

既報⁹⁾¹⁷⁾に準ずるので省略する。

IV 実験結果および考察

1. 溶解熱

20~50°Cの範囲にわたって測定した溶解度を、常法に従って、対数目盛で絶対温度の逆数に対して点綴すると、第2図に [MAA], [DAA], [TAA] の3者の場合を例にして示したように、各染料ともバラツキはあるが、かなり良好な直線をなしている。

Fig. 5. Distribution of [MAA] between fibre and ethyl alcohol.

Fig. 6. Distribution of [DAA] between fibre and ethyl alcohol.

そこで、これらの直線の勾配から溶解熱を求め、その値を第2表の第4欄に示す。

2. 染着熱

50°Cにおける各染料の等温染着曲線は、第3~4図で明らかなように、本実験のように比較的希薄溶液の範囲内では、いずれも完全に原点を通る直線をなしており、平衡染着量と染浴濃度との間には、Henryの分配律が成立している。

さらに、50°C以外の温度の例として、第5~第6図に示した [MAA] と [DAA] の場合の図も、全く同じ分配律が成立している。

すなわち、各染料、各温度とも分配律が成立しているので、これらの直線の勾配から分配係数を求め、その温度変化を検討してみると、第7~第8図のようになる。これらの図は、常法によりたて軸に分配係数を対数目盛でとり、横軸に絶対温度の逆数をとつたものであるが、いずれも大体直線をなしているので、この勾配から染着熱を計算し、その値を第2表の第3欄に示す。

なお、本報における記号は次のとおりである。

C_f : 平衡染着量 (mol/kg)

C_s : " 染浴濃度 (mol/l)

C_f/C_s : 分配係数 (l/kg)

3. 染着状態と結晶状態のエンタルピー差

Fig. 7. Effects of temperature on partition coefficients of monoaminoanthraquinones.

Fig. 8a. Effects of temperature on partition coefficients of diaminoanthraquinones and similar compounds.

第2表における染着熱，溶解熱は，種々の値をとっているで，この詳細の検討は， π 電子をはじめとする各種の電子状態，双極子能率などを参考にして行なわなければならないものと思われるので，ここでは $\Delta H_{\text{dyeing}} + \Delta H_{\text{soln}}$ すなわち，染着状態と結晶状態のエンタルピー差のみについて注目してみる。もちろん，この場合にも， π 電子の状態，電子密度などを考えない限りは正確に定量的な考察は不可能と考えられるが，一応，総括的な傾向を検討するという意味で，これらのミクロな状態には触れずに，モデル的に考察することにする。

第2表によれば，染着状態と結晶状態とのエンタルピー差 ΔH は，かなり判然とした1つの傾向を示している。すなわち，11種の染料の内，モノアミノ系はいずれ

も約 3.4kcal/mol 位，ジアミノ系およびそれに準ずるもの8種のうち，6種は約 1.5kcal/mol と，かなりバラツキはあるが，一このバラツキは実験誤差の他に，もちろん，電子状態の差などが影響しているものと思われる—アミノ基の数によって， ΔH の値は大体，一定となつている。

この ΔH の値が大である程，染着状態はエンタルピー的には不安定であることを意味しているので，モノアミノ系がジアミノ系よりも大であることは，水素結合の機構のいずれかを問わず当然のことである。もちろん，モノアミノ系とジアミノ系とは，結晶状態のエンタルピー基準が同一であるか否かは疑問であるので，この数値だけでジアミノ系の方が安定であるというのは早計である。しかし，本報では，この両系の比較は目的としていないので，これについての考察は省略し，単にこの数値のみでは，結合機構に積極的な推定資料を与えるものではないことのみを述べるに止める。

そこで問題となるのは，アミノ基の数が等しいと， ΔH がほぼ一定になるのは何に基づいているのかということである。

一般に，アンスタキノンの α 位の NH_2 基，OH 基などは分子内水素結合—chelation を起こしていると考えられる¹⁸⁾が，この chelation の力が非常に弱いものであるならば， NH_2 基の H が2個とも置換されていない限りは， ΔH はほぼ一定（電子密度の差を考えれば，多少は異なるのが当然だが）になるとと思われる。ところが実際には，chelation の強さは，昇華熱から計算して¹⁹⁾ OH 基で約 8kcal/mol，クロマトグラフから計算²⁰⁾ して NH_2 基で約 4kcal/mol という値が得られている。このように chelation の力が大であるとすると，モノアミノ系の3者はモデル的には次のように，

それぞれ遊離のHの数は，1，2，0と異つているので，Vickerstaff らの考えているアセチル基のカルボニルのOと，染料中のHとの水素結合機構

Fig. 9. Steric structure of disperse dye. [I]

である。すなわち、ベンゼン核というかなり大なる基の導入により結晶状態が異つていることも想像されるが、その他に、これらの立体効果のために、NH 基の N が封鎖されていて、水素結合能が低下していること、従つてベンゼン核が1個入っている [F] では、モノアミノ系に近い値 (3.0kcal/mol)、2個の [I] では、モノアミノ系よりも大なる値 (5.4 kcal/mol) をとるといことが推定されるのである。ベンゼン核による分子量の増大は、無極性結合力を増大させ ΔH を小とする筈であるので、このように ΔH が大となる場合には、水素結合力に比しその寄与が小なるものとみなせる。

なお、参考のために、[I] の立体構造を第9図として示す。ただし、この図は、立体的に特に問題とならない部分を略し、次の形となつている。

ところで、以上の考察は、アンスラキノンの置換基にのみ注目したものであり、実際の結合に関しては、置換基のN原子より、母核のカルボニル基のO原子の方が強くプロトン受容体として作用することが推定される。しかし前述した NO_2 を含む染料の場合を除けば、O原子

の状態は、各染料とも大約近似したものであると考え、この点に関しては考察を行なわなかつた。従つて、本報は、アミノ基のN原子をプロトン受容体とする水素結合が大きく寄与していることを述べたのみで、カルボニル基の寄与の程度については、明らかにできる方法ではないことを強調しておかねばなるまい。これらの点を明らかにするには、よりミクロな方法—電子状態などを充分に検討できるような方法—を用いた実験が必要でありこの点に関しては後報にゆずりたいと思う。

V 総 括

分散染料の結合力として大きな寄与をなしている水素結合の各種の説の妥当性を明らかにするための1手段として、染着状態と結晶状態とにおいて染料が有するエンタルピー差 ΔH について検討した。

その結果

(1) 染料中のアミノ基の状態に関係なく、 ΔH は、モノアミノ系3種はすべて約 3.4kcal/mol、ジアミノ系およびそれに準じるもの8種のうち6種は約 1.5kcal/mol と、アミノ基の数に関係した一定値を示す。

(2) アンスラキノンの α 位の NH_2 基が chelation を起こすことを前提にする限り、前記の結果は Giles らの説—アセチル基の活性メチレン基がプロトン供与体となり、染料のアミノ基のNが受容体となる—による水素結合が大きな寄与をなしていることを意味している。

なお以上の結論はあくまでも概括的なものであつて、実際には、よりミクロな考察—電子状態、電子密度など—が必要であるが、これは今後の問題として検討中である。

本報は、日本化学会第14年会(昭 36.4.2. 立教大学)において発表したものである。アセテート繊維を提携して下さつた三菱レーヨン株式会社および同社羽場清氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 例えば
F. M. Arshid, C. H. Giles, S. K. Jain; *J. Chem. Soc.*, 1272 (1956)
- 2) 例えば
T. G. Majury; *J. Soc. Dyer. Col.*, 70, 442(1954)
- 3) R. J. B. Marsden, A. R. Urquhart; *J. Text. Inst.*, 33, T105 (1942)
- 4) T. Vickerstaff; *The Physical Chemistry of Dyeing* 2nd ed. (1954)
- 5) M. S. C. Flett; *J. Soc. Dyer. Col.*, 68, 59 (1952)
- 6) C. H. Giles et al; *Discuss. Faraday Soc.*, 16, 92 (1954)
- 7) C. H. Giles; *Text. Res. J.*, 31, 141 (1961) など
- 8) C. L. Bird; *J. Soc. Dyer. Col.*, 70, 68 (1954)

-
- 9) 須田昌男；織工試研究報告, 59, 47 (1962)
10) 須田昌男；織学誌投稿中
11) Colour Index, 2nd ed. (1956)
12) D. Patterson, R. P. Sheldon ; *J. Soc. Dyer Col.*
76, 178 (1960)
13) R. Daruwalla, Limaya ; *ibid.*, 74, 464 (1958)
14) R. S. Bradley, C. L. Bird, F. Jones ; *Trans ;*
Faraday Soc., 56, 23 (1960)
15) 内木光学位論文；アントラキノン系醋酸纖維素用
染料の研究 第9章
16) D. Patterson, R. P. Sheldon ; *Trans. Faraday*
Soc., 55, 1254 (1959)
17) 須田昌男；織学誌, 16, 962 (1960)
18) 例えば
M. S. C. Flett ; *J. Chem. Soc.*, 1444 (1948)
19) W. Peperle, H. Hoyer, R. Jackel ; *Angew.*
Chem., 68, 621 (1956)
20) J. Franc ; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24, 250 (1959)
-