(昭和38年9月27日受理)

分散染料の水-ベンゼン相間の分配

大阪府立大学工学部 片山 明・黒木 宣彦・小西 謙三
応用化学教室

DISTRIBUTION OF DISPERSE DYE BETWEEN WATER AND BENZENE PHASES

By Akira Katayama Nobuhiko Kuroki and Kenzō Konishi

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

Isotherms were measured for the distribution of dioxyethylaminoazobenzene (as a model of disperse dye) between water and benzene in the presence and absence of urea or sodium chloride at 10°, 20° and 30°C. From the results the thermodynamic parameters were calculated for the following process which consists of the transfer of one mole of the dye from a water environment to a benzene one.

Dye in water (mole fraction X_W) $\longrightarrow$ dye in benzene (mole fraction X_B) (A)

The changes in the enthalpy and in the unitary free energy and entropy were zero, -3280 cal. (20°C) and +11 e.u. respectively. It is seen that the process is nearly athermal and accompanied by a considerably large increase in the entropy. It is therefore clear that the affinity of the dye for benzene (negative unitary free energy change for the process (A)) is not caused by an energetic situation. It is associated entirely with a positive unitary entropy change.

The positive unitary entropy change for the process (A) strongly indicates the formation of so called "iceberg" water structure in the vicinity of the dye molecule in a water environment. The concept of "iceberg formation" can offer account for the origin of the positive unitary entropy change. When the dye leaves a water environment and enters a benzene one, the "iceberg" around the dye molecule will melt. For this "melt" of "iceberg" again in entropy may be expected.

The approximate number of water molecules in the "iceberg" around the dye estimated from the thermodynamic parameters was 20.

The thermodynamic parameters for the process (B) were calculated also.

Dye in water (mole fraction X_W) $\longrightarrow$ dye in urea or sodium chloride
solution (mole fraction X_{Sol}) (B)

The unitary free energy change in the transfer of the dye from a pure water to the 5 mole urea aqueous solution was -840 cal. The negative unitary free energy change indicates that the urea acts to stabilize the dye molecule in an aqueous environment. It has been said that the urea breaks the "iceberg", perhaps by some favourable interaction with the "iceberg" regions or by formation of structures similar to urea-hydrocarbon clathrates. According to this hypothesis the transfer of the dye molecule to the urea solution may be caused by an entropic situation.

The unitary free energy change corresponding to the transfer of the dye to the 1 mole sodium chloride aqueous solution was +480 cal. The positive unitary free energy change indicates that the salt acts to unstabilize the dye molecule in an aqueous environment. Kauzmann's assumption that the salt has an effect in promoting the "iceberg formation" can be used to account for this result. The low affinity of the dye for the salt solution may be caused by a large entropy loss resulting from an increase in the extent of the "iceberg" around the dye molecule in the salt solution.

From the results of this study it is reasonable to assume the "iceberg formation" in the vicinity

of disperse dyes in a water environment, and there is a possibility that the "hydrophobic bond" may play some important role in the interaction between disperse dyes and hydrophobic fibre.

(Received September 27, 1963)

1. 緒 言

著者ら¹⁾は、先に分散染料とポリプロピレン間の相互作用を熱力学的に取り扱い、得られた熱力学的パラメータの値から両者の間にはエントロピー的な結合力である "hydrophobic bond" の存在する可能性のあることを示し、染色現象においては従来エネルギー的結合力のみが考えられてきたが、繊維および染料が比較的水性である場合には繊維—染料間の結合力としてエントロピー的結合力をも考慮すべき必要があるものと考えた。

本報では、この問題をさらに基礎的に検討するため、分散染料の水—ベンゼン相間の分配の熱力学的取り扱いを行ない、得られる熱力学的パラメータの値から、水溶液中において分散染料周辺には果して "hydrophobic bond" 生成のためには不可欠である "iceberg" が形成されているか否か、また形成されているものとすればどの程度の大きさの "iceberg" が存在するかを推定し、さらに染色現象において "hydrophobic bond" が繊維—染料間の結合にどの程度の寄与をなしているかを検討した。

2. 試料および実験方法

試料 染料は合成品を水アルコール (1:1) 溶液から数回再結晶して精製し、純品と思われるものを使用した。染料の構造および性質を第1表に示した。

用いた染料は分散染料としては水に対する溶解度のかなり大きなものであるが、これは水およびベンゼン相中の染料濃度の測定が容易であることを考慮して選んだものである。著者らが行なつた実験範囲内では用いる染料がジオキシエチルアミノアゾベンゼンよりも親水性であればベンゼン相中の、また疎水性であれば水相中の染料濃度がきわめて小さく分配平衡の測定が困難であつた。

水相中に添加した食塩および尿素はそれぞれ標準試薬および試薬特級品をそのまま、またベンゼンは蒸留精製したものを用いた。

実験方法 蒸留水 10ml に種種な染料濃度のベンゼン溶液 10ml を加え、恒温槽中に所定温度に8時間ときど

き手で激しくふりまぜながら放置し、水、ベンゼン両相が完全に分離した後、両相から一定量をピペットアウトし、アセトンで適当な濃度にうすめて両相中の染料濃度を比色定量した。なお、熱力学的取り扱いを可能とするためベンゼンおよび水相中の染料濃度は飽和濃度よりもかなり低くなるように実験条件を選んだ。

3. 結果および考察

i) 分散染料の水—ベンゼン相間の分配

炭化水素水溶液が熱力学的に異常な性質を示すことはかなり以前から Butler²⁾, Eley³⁾ らによつて注目されていたが、Frank, Evans⁴⁾ は炭化水素周囲の水分子は通常の水の構造に比べて規則性の高い "iceberg" を形成しているものとしてその異常性の説明を試みている。

染料分子とくに分散染料のような疎水性の染料においては分子中にかなりの炭化水素部分が存在し、またスルホン酸基、カルボキシ基のような極端な親水性基は存在しないので、水溶液中においてその周辺に "iceberg" が形成されている可能性は大きい。

染料分子周辺に "iceberg" の形成を考えると妥当であるか否かをしるため、本報ではまず分散染料の水—ベンゼン相間の分配を調べ、つぎのような過程(1)、すなわち染料分子1モルが水相中からベンゼン相中に移行す

水中の染料 (モル分率 X_w)

→ベンゼン中の染料 (モル分率 X_B) (1)

の際の熱力学的パラメータの値を計算した。

分配定数を $K = X_B/X_w$ とすれば、移行に際しての自由エネルギー変化、エンタルピー変化およびエントロピー変化はそれぞれ次式で表わされる。

$$-\Delta F_u = -RT \ln K \quad (2)$$

$$-\Delta H = d[R \ln K]/d[1/T] \quad (3)$$

$$\Delta S_u = [1/T](\Delta H - \Delta F_u) \quad (4)$$

ここで、 ΔF_u , ΔS_u などに付した添字 u は自由エネルギーおよびエントロピー変化が組成項を含まない固有項 (unitary term) のみの変化に対応することを示す。

Table I

chemical formula	mp(°C)	N %	solubility (mg/l)
-N=N- -N(C ₂ H ₄ OH) ₂	132	found : 14.9	0°	25°	90°
		calcu : 14.7	86.7	124	830

Fig. 1. Distribution of dioxylethylaminoazobenzene between water and benzene at 10°, 20° and 30° C.

Table II
Thermodynamic parameters for process (1)

$\Delta F_u(\text{cal})$			ΔH	$\Delta S_u(\text{eu})$
10°	20°	30°		
-3170	-3280	-3390	0	+11

10°, 20° および 30°C において測定した分配平衡の結果を第1図に、また(2)、(3)および(4)式を用いて計算した熱力学的パラメータの値を第2表に示した。

第2表より明らかなように分散染料の水相中からベンゼン相中への移行に際しては自由エネルギーの減少を伴ない、染料分子は水相からのがれてベンゼン相中へ移行しようとする傾向を有する。しかし、この際エンタルピー変化はゼロまたはそれに近い値であり、過程(1)はほとんど無熱的であるので、移行傾向はすべてエントロピー変化が正であることに由来するものであり、染料分子が水相中からベンゼン相中へ移行することによって系のエントロピーは増大する。

この事実は、水溶液中において染料分子周辺に“iceberg”が形成されているとする考え方の妥当であることを支持し、水相中において染料分子周辺に形成されていた“iceberg”は染料分子がベンゼン相中へ移行することによって崩壊し、より秩序性の少ない通常の水の構造に

もどるため系のエントロピーが増大するものと考えられる。

Scheraga⁵⁾によれば、“iceberg”の形成には炭化水素部分をとりまく水分子の中で第一層中に存在するもののみが関与するものとしているが、つぎにジオキシエチルアミノアゾベンゼンによつて形成される“iceberg”中に何分子程度の水分子が存在するかをごく大ざっぱに考えてみる。

Scheraga⁵⁾は炭化水素が水相中から非極性溶媒中に移行する際の自由エネルギー変化は次式で表わされるものとしている。

$$\Delta F_u = Y^S [F_w^0 - F_w^c - (1/2)E_{RW}] + Z_R E_R + \Delta F_{\text{rot}} \quad (5)$$

ここで、 Y^S は“iceberg”中の水分子の数、 F_w^0 、 F_w^c は通常水および“iceberg”中の水の部分モル自由エネルギー、 E_{RW} は水-炭化水素間の相互作用のエネルギー、 $Z_R E_R$ は炭化水素-非極性溶媒間の相互作用のエネルギー、 ΔF_{rot} は両相中における炭素-炭素結合間の廻転の自由度の差に基づく自由エネルギー変化である。

芳香族炭化水素においては ΔF_{rot} を考慮する必要はなく、また E_{RW} 、 $Z_R E_R$ の ΔF_u に対する寄与は小さいので⁵⁾、近似的に $\Delta F_u \approx Y^S [F_w^0 - F_w^c] = Y^S \cdot \text{const}$ と考えられ移行の自由エネルギー変化が大体等しい炭化水素類においては Y^S の値にも大差ないものと考えることができる。

ベンゼンはその“iceberg”中に約20個の水分子を有するといわれているが、その移行に際しての熱力学的パラメータとしては $\Delta F_{u(18^\circ)} = -4070$ 、 $\Delta H = 0$ 、 $\Delta S = +14$ という値が得られている⁶⁾。これらの値はジオキシエチルアミノアゾベンゼンのそれと大体等しく、従つてこの染料周辺の“iceberg”中には約20個程度の水分子が存在しているものと推定される。

(5)式は炭化水素類について得られたものであつて、染料分子のように極性基を有するものについてはそれらに関する考慮が必要であるが、ごく大ざっぱに論議する上には(5)式を用いて本報の結果を論じても特別の支障はないものと考えられる。

ii) 水相中への尿素および食塩添加の影響

本節では、水相中への尿素および食塩を添加した場合、分配平衡がどのように変化するかを調べた。

尿素および食塩を添加した場合の分配平衡の結果をそれぞれ第2図および第3図に示した。

ここで、次のような過程を考え

純水中の染料 → 尿素(食塩)水溶液中の染料 (6)

このような過程にとりもなう熱力学的パラメータの値を前節および本節の結果を用いて計算してみる。

Fig. 12. Distribution of dioxyethylaminoazobenzene between 5 mole urea aqueous solution and benzene at 10°, 20° and 30°C.

Fig. 3. Distribution of dioxyethylaminoazobenzene between 1 mole sodium chloride aqueous solution and benzene at 10°, 20° and 30°C.

Fig. 4. Relation between $\log K/K_0$ and urea or sodium chloride concentration at 20°C.

Table III
unitary free energy changes for process (6)

urea conc. (mmol/l)	0.5	1.0	2.5	5.0
$\Delta F_{tr} (20^\circ) \text{ (cal)}$	-20	-110	-420	-840

Table IV
unitary free energy changes for process (6)

NaCl conc. (mmol/l)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\Delta F_{tr}(20^\circ) \text{ (cal)}$	+190	+280	+340	+420	+480

純水中における分配定数を K^0 、尿素あるいは食塩水溶液中におけるそれを K とすれば、過程(6)にともなう自由エネルギー変化は次式で表わされる。

$$\Delta F_{tr} = -RT \ln K^0/K = \Delta F_u - \Delta F_{u, \text{sol}} \quad (7)$$

ここで、 $\Delta F_{u, \text{sol}}$ は尿素あるいは食塩水溶液中からベンゼン相中へ染料分子が移行する際の自由エネルギー変化を示す。

(7)式を用いて計算した過程(6)にともなう自由エネルギー変化の値を第3表および第4表に示した。

また、 $\ln K^0/K$ の値を尿素および食塩濃度に対してプロットした結果を第4図に示した。

第3、4表および第4図より明らかなように、純水中から尿素水溶液中への染料の移行には自由エネルギーの減少をとめない、純水中から食塩水溶液中へのそれには

自由エネルギーの増加をとまう。

このような相反する移行にとまう自由エネルギー変化は、染料分子周辺の“iceberg”の形成を仮定することによつて矛盾なく説明することが可能である。

まず、尿素は水溶液の誘電率をかなり変化させるが、表面張力の値にはほとんど変化を与えないにもかかわらず、炭化水素の水に対する溶解度を増加し、たん白質の変性をうながした界面活性物質のミセル臨界濃度を増大させるなどの作用のあることはよく知られている。

近年、これらの作用は尿素が“iceberg”を崩壊させることに基づくものとする説^{5,6,7,8)}が有力であり、その機構については未だ明らかでないが、1)炭化水素周辺に形成されている“iceberg”中の水分子に尿素が優先的に相互作用を行ないその構造を破壊する、2)尿素-溶質間にクラスレイト様の構造が生成する⁹⁾などが考えられている。

尿素にこのような“iceberg”を崩壊させる作用があるとなれば、尿素水溶液中において染料分子周辺に形成されている“iceberg”の大きさは純水中のそれに比べて小さく、従つて染料分子は純水中におけるよりも尿素水溶液中における方がエントロピー的により安定となり、染料分子は水溶液中から尿素水溶液中へと移行傾向を有するようになるものと解される。

また、第2図の尿素水溶液-ベンゼン相間の分配平衡の結果は、水-ベンゼン、食塩水溶液-ベンゼン間の分配の場合と異なり、分配定数 K の値は温度の上昇とともに大となり見掛けエンタルピー変化は正の値をとるようにみえる。しかし、“iceberg”の一部が崩壊してエンタルピー変化が正となることは理解し難く、むしろ温度によつて尿素-“iceberg”間の相互作用力に差異が生ずるためではないかと考えられるが、なお今後の検討を要する。

一方、食塩が“iceberg”の形成を助長する作用のあることは Kauzmann⁶⁾ によつて指摘されており、このことを考慮すれば、染料分子は食塩水溶液中において純水中におけるよりもエントロピー的により不安定となり、そのため染料分子は食塩水溶液中から純水中への移行傾向を有するものと解することができる。

つぎに、Scheraga⁵⁾ の考え方に従つて式の誘導を行なつてみると染料分子が純水中から尿素あるいは食塩水溶液中へ移行するときの自由エネルギー変化は次式で表わされるはずである。

$$\Delta F_{tr} = \Delta Y_s [F_W^0 - F_W^C - (1/2)E_{RW}] \quad (8)$$

ただし、 ΔF_{rot} は純水、尿素あるいは食塩水溶液中において変化しないものとする。

ここで、 ΔY^S は純水中と尿素あるいは食塩水溶液中

において形成される“iceberg”の中に存在する水分子数の差を表わす。

前節と同様、 $\Delta F_{tr} \approx \Delta Y^S [F_W^0 - F_W^C]$ と考えると5モル尿素水溶液中においては純水中における“iceberg”の1/4すなわち5分子程度の水分子が崩壊し、1モル食塩水溶液中においては“iceberg”中の水分子は2~3分子程度増加しているものと推定される。

前節で述べたように染料分子中に存在する極性基の“iceberg”形成に対する寄与が明らかでないので、詳細は今後の検討にゆずる。

iii) 染色現象と“hydrophobic bond”

前節までに得られた結果からみて、水溶液中において染料分子周辺には“iceberg”が形成されているものと考えてまず間違いはないであろう。

本報では、分配平衡の測定を容易とするため炭化水素部分の小さな染料を選んだが、実際染色に用いられるようなさらに炭化水素部分の大きなより疎水性の染料においては形成される“iceberg”の大きさもさらに大となり、80℃前後というような染色温度においてもなお繊維-染料間には“hydrophobic bond”の働らく可能性が存在するものと考えられる。

例えば、分子中に長鎖アルキル基を有するカルボラン染料が羊毛に対して高い親和力を示し、またアルキル鎖を有する分散染料は、同程度の親水性を有する芳香環のみからなる染料に比べてポリプロピレンをよく染色する⁹⁾ ことなどが知られているが、アルキル鎖はチェーンエントロピーの寄与¹⁰⁾ もあつて芳香族炭化水素類に比べて“hydrophobic bond”形成能の大きな基であるので、分子中にアルキル基を導入することによる親和力の増大は分散力などに基づくエネルギー的結合力の寄与によるよりもむしろエントロピー的結合力である“hydrophobic bond”の寄与によるものと考えの方が妥当ではあるまいか。

ただ、通常染色はかなり高温で行なわれ、また可溶性高分子の場合と異なり、繊維(疎水性)を基質として選ぶ場合には繊維高分子鎖をとりまく水分子の数はきわめて少なく、繊維高分子鎖炭化水素部分周辺に形成される“iceberg”も小さくなり従つて繊維-染料間“hydrophobic bond”は主として染料分子の寄与のみによつて起るものと考えられ、染色現象においては可溶性高分子-低分子物質間の相互作用における¹¹⁾ ように“hydrophobic bond”が相互作用の主役を演ずるといような可能性は少ない。

可溶性高分子-低分子物質間の相互作用においては正のエンタルピー変化が報告されているにもかかわらず、染色現象においては分散染料-ポリプロピレン系におい

でもなおエンタルピー変化は負の値しか示さないのはこのような理由によるものと思われる。

染色現象においては、分散力などに基づくエネルギー的相互作用が大きな寄与をしていることは確かであるが、染色現象を正しく理解するためには“hydrophobic bond”の寄与を考慮することが必要であり、とくに疎水性繊維—分散染料の組合せにおいては“hydrophobic bond”が繊維—染料間の相互作用に対して重要な役割を演ずる可能性があるであろう。

5. 総 括

分散染料の水—ベンゼン相間の分配の熱力学的取り扱いを行なった結果つぎのことを明らかにした。

1) ジオキシエチルアミノアゾベンゼンの水相からベンゼン相への移行はほとんど無熱的に行なわれ、移行に際してエントロピーは増大し、このエントロピー増加が移行の原因である。

2) 水相中に尿素を添加すれば染料分子の安定性を増し、食塩を添加すればより不安定となる。

以上の結果を、水溶液中において染料分子周辺に“ic-

eberg”が形成されているものと考えて説明し、染色現象における“hydrophobic bond”の寄与について考察を行なった。

本研究の一部は昭和 38 年度繊維学会「染色化学討論会」(東京)において発表したものである。

文 献

- 1) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 19, 10月号 (1963)
- 2) Butler; *Trans Faraday Soc.*, 33, 229 (1937)
- 3) Eley; *ibid.* 35, 1281, 1421 (1939)
- 4) Frank, Evans; *J. Chem. Phys.*, 13, 507 (1945)
- 5) Scheraga; *J. Chem. Phys.*, 36, 3382, 3401 (1962)
J. Phys. Chem., 66, 1773 (1962)
- 6) Kauzmann; *Advances in Protein Chem.*, 14, 1 (1959)
- 7) Burning, Holizer; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4865 (1961)
- 8) Mukerjee, Ray; *J. Phys. Chem.*, 67, 190 (1963)
- 9) 吉武, 橋本; 染色工業, 9, 423 (1961)
- 10) Aranow, Witten; *J. Phys. Chem.*, 64, 1643 (1960)
- 11) Molyneux, Frank; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3169 (1961)