(昭和42年5月13日受理)

有機溶媒から染色したときの分散染料の親和力, 溶解熱および染色熱†

東京工業大学 鶴 岡 信 三
岐阜工業高等専門学校 小 島 弘

ON THE AFFINITY, HEAT OF SOLUTION AND HEAT OF DYEING OF DISPERSE DYES FROM ORGANIC SOLVENTS

By Shinzō Tsuruoka* and Hiroshi Kojima**

*(Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

** (Gifu Technical College, Motosu-gun, Gifu Prefecture, Japan)

In order to know dyeing properties and the mechanism of disperse dyes in three different solvents, measurements of the solubilities of disperse dyes in octane, *n*-butylalcohol, and water and partition coefficients from these solutions, have been made at the temperatures of 80°, 90° and 100°C. Affinities, heat of dyeing and heat of solution have been derived. From these values, the absolute heat of association of the dyes with the PET-substrate (ΔH_{abs}) has been estimated, and the following results have been obtained.

1. The greater the values of solubility, the smaller the values of affinity irrespective of solvents.
2. The higher the values of inorganicity/organicity of dyes, the greater the solubilities of dyes in water, but the smaller in the case of octane.
3. It is suggested from the values of ΔH_{abs} (23~35 Kcal/mol) that dispersion force between aromatic nucleus of PET molecule and aromatic or anthraquinone nucleus of dye molecule makes a considerable part of contribution to the dye-PET interaction, and additionally, dipole-dipole interaction or hydrogen bond makes a contribution to interaction.

(Received May 13, 1967)

1. 緒 言

分散染料の染色機構を解明する目的で有機溶媒染色法を研究した。これに関する研究は、White¹⁾らの研究があるが、熱力学的関数値についての研究は須田²⁾のものしか見当たらない。須田²⁾の研究では、エタノール溶液から染色したときの染色状態と結晶状態のエンタルピー変化について検討を行なっている。しかし、染浴の溶媒を変えたときの相互間における熱力学的関数値については、触れていない。そこで、著者は無極性溶媒であるオクタン、極性溶媒である *n*-ブチルアルコールおよび水溶液を用いて、ポリエチレンテレフタレート (PET) 物質を染色し、この場合の分散染料の親和力、エンタルピーの値を比較検討し、染浴の溶媒が変わったときに分散染料の染色性と染色機構がどのように変化するかを議論した。

† 本報を分散染料の染色性に関する研究 (第7報) とする。

2. 試料および実験方法

2.1 供試分散染料と被染物

これらのものは、すべて前報³⁾と同じものを使用した。供試染料構造は表2に示した。

2.2 分散染料の飽和溶解度の測定

染料の過剰量を加えた溶液を所定温度に保ち、同温度のG4ガラスフィルター付ビペットで所定量を重量法でとり、その濃度を前報³⁾と同様に分光学的に測定した。

この場合、重量を体積に換算するには各溶液の密度が必要である。したがって、水溶液については化学便覧⁴⁾の水の密度を引用し、*n*-ブチルアルコールおよびオクタンについては、この値を測定して決めた。これらの値を表1に示した。なお、濃度が飽和になるまでの時間は、多くの場合、3日間以上が必要であった。

2.3 平衡染色実験

前報³⁾に準じて行なったが、染色時間は予備実験の結果、表1のように決めた。

Table 1. Density of solvents and dyeing condition

Temp. °C	water		octan		n-buthyl alcohol	
	Density g/cm ³	Time hr	Density g/cm ³	Time hr	Density g/cm ³	Time hr
80	0.972	240	0.693	360	0.760	24
90	0.965	48	0.686	72	0.752	4
100	0.958	6	0.680	24	0.744	1

3. 実験結果および考察

3.1 等温吸着曲線

オクタンおよび *n*-ブチルアルコール溶液から PET 物質を染色した場合の、100°C における等温吸着曲線を求めた。これらの結果を図 1 に示した。

精製分散染料を用いて、水溶液から合成繊維を染色した場合、その等温吸着曲線が分配型の吸着を示すことはよく知られている⁶⁾。また、有機溶媒からアセテート繊維を染色した場合については、White¹⁾ らの Langmuir 型の吸着説と須田²⁾ の分配型の吸着説とがある。この実験結果によれば、須田²⁾ が力説しているように、分配型の吸着曲線を示した。しかし、須田²⁾ はエタノール溶液からアセテート繊維を染色した場合、アントラキノン系分散染料は、飽和濃度まで分配型の吸着曲線にしたがう

が、モノアゾ染料は、一定の濃度以上では、異状に高い吸着が行なわれ、分配型の吸着曲線から外れることを見出し、この原因について考察している。しかし、この実験に用いたオクタンおよび *n*-ブチルアルコール溶液では、アゾ、ジフェニルおよびアントラキノン系のいずれの

染料においても、このような異状な吸着は認められず、分配型の吸着曲線を示した。

3.2 分配係数と飽和溶解度

表 2 に示した染料について、80°, 90° および 100°C におけるオクタン、*n*-ブチルアルコールおよび水溶液中での染料の飽和溶解度を求めた。また、これらの溶媒から染色したときの分配係数をも求めた。これらの結果を表 2 に示した。

3.3 染料の標準親和力と溶解度との関係

染料の標準親和力の値は (1) 式で示される。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln [D_f]/[D_s] \quad (1)$$

[*D_f*]; 染色有効体積を用いたときの物質中の染料濃度 (mol/l)

[*D_s*]; 染浴濃度 (mol/l)

金丸⁶⁾ は、100% RH 中での吸水量が、染色有効体積

Table 2. Partition coefficient and solubility of dyes in each of the solvents

Dye No.	Formula	X	Temp. °C	Solubility of Dyes (×10 ³ mol/l)			Partition Coefficient		
				octane	n-buthyl alcohol	water	octane	n-buthyl alcohol	water
1		NH ₂	100	1.44		0.366	55.6		233
			90	1.00		0.195	67.4		319
			80	0.650		0.0885	94.4		551
2		OH	100	6.80	72.9	0.175	13.1	1.29	758
			90	4.56	54.2	0.0779	18.9	1.44	1150
			80	3.14	37.9	0.0471	24.6	1.64	1870
3		H	100	6.10		0.139	10.3		457
			90	4.22		0.0795	12.4		638
			80	2.87		0.0430	15.7		1030
4		NH ₂	100	1.45		0.215	83.7		324
			90	0.835		0.130	97.1		375
			80	0.501		0.0969	108		450
5		OH	100	0.642		1.29	187		215
			90	0.373		0.706	295		303
			80	0.226		0.384	446		473
6		H	100	27.8		0.125	7.39		986
			90	20.4		0.0964	8.75		1390
			80	12.3		0.0603	10.7		2070
7		NH ₂	100	3.03	81.4	0.126	25.3	0.933	652
			90	1.98	57.6	0.0635	30.7	1.12	1050
			80	1.23	39.3	0.0400	43.7	1.30	1540
8		OH	100	4.06		0.822	35.2		325
			90	2.59		0.536	49.5		513
			80	1.64		0.340	66.6		803

Fig. 1. Equilibrium isotherms of disperse dyes from octane or *n*-butyl alcohol solution at 100°C

The numbers on the figure are the dye number of Table 1.

○ : octane ● : *n*-butyl alcohol ● : saturation value

a=2 : dye No. 7, a=3 : dye No. 2 and, 8
a=4 : dye No. 5.

とよく一致することを述べている。100% RH 中での PET 物質の吸水量は 0.005 l/kg^6 である。1:4-ジアミノアントラキノンの 100°C における飽和染着量は PET 物質 1 kg 当り、 $8.53 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

この染料の分子容は約 170 cm^3 * になるので、PET 物質 1 kg の中で占める染料の体積は、 0.0145 l となり、100% RH 中での吸水量から求めたみかけの染着有効体積よりも大きくなる。したがって、PET 物質の場合、100% RH 中での吸水量から染着有効体積を決めることは疑問がある。

この他に、この値を適確に評価する実験も現在のところ確立されていない。いまのところ、この値はすべての研究において、染料の種類に関係なく、同一として取り

* アミノアントラキノンの比重は 1.4 である。1:4-ジアミノアントラキノンの比重も、アントラキノンの値と大きく変わらないことが予想される。したがって、1:4-ジアミノアントラキノンの 1 g 分子を比重 1.4 で割った値を分子容とした。なお、ナフタリンの分子容は 111.84 cm^3 (小竹無雄監修大有機化学, 別巻 2 有機化学定数便覧より引用) である。

Fig. 2. Relationship between affinity and solubility of dyes at 100°C.

○ : octane, ◐ : water, ● : *n*-butyl alcohol.

扱われているが、染浴に異なる溶媒を用いたとき、この値を同一として取り扱うことには、多くの疑問がある。

しかし、この実験に用いた溶媒は須田⁹⁾が見出したような、ある濃度以上においては、分配型の吸着から外れるとき、異状に高い吸着は見当らず、飽和まで分配型の吸着曲線にしたがつたこと、さらに、その飽和染着量(表 2 の飽和溶解度と分配係数から計算できる)が溶媒の種類に関係なく、ほぼ同一の値を示したことなどから、この溶媒による被染物の凝集構造の弛緩などが原因と見られる染着有効体積の変化は僅少と考えられる。

これゆえ、この実験では、染着有効体積の値を同一と仮定した。

したがって、(2)式にしたがい、みかけの染着有効体積(V)を定めた。

$$V = \text{PET 物質の重量} / \text{PET 物質の比重} \quad (2)$$

PET 物質の比重 = 1.38

これにもとづき、染料濃度を計算し、(1)式を用いて標準親和力の値を求めた。

このようにして求めた、100°C の染料の標準親和力と溶解度との関係を、図 2 に示した。

図 2 の関係については、Bird⁷⁾ らが水溶液からアセテート繊維を染色したときに、同様の直線関係が成立することを認めている。著者らは、さらに溶媒の種類に関係なくこの関係が成立することを認めた。他方、Giles⁸⁾ は上述の Bird⁷⁾ らの値を引用して染浴における溶解度と飽和染着量との間に密接な関係があることを強調している。これに関して、須田⁹⁾ は飽和染着量として用いた値をエネルギー的に考えれば、いずれの場合にも染料間の差が小さく、その有意性は認め難いことを指摘した。

著者らも分配係数×飽和溶解度から求めた飽和染着量の値が染料の種類によつてあまり変わらず、また、溶媒が異なつても飽和染着量の値がほとんど変わらないこと、すなわち、溶解度が大きく変わつても飽和染着量の値が変わらないことなど考え合わせると、Giles⁹⁾が指摘したように飽和染着量と溶解度との間に密接な関係があると考ええるよりは、親和力と溶解度との間に密接な関係があると考えのほうが妥当と思われる。

3.4 溶解度と染料構造との関係

前記の結果から、染浴の溶媒の種類に関係なく、溶解度の値が小さいものほど分配係数が大きいことを知った。

これゆえ、染料の染色性を知るには、この溶解度の値と染料構造との関係を明らかにすればよい。染料構造の評価としてはいろいろな方法があるが、藤田による無機性/有機性の値¹⁰⁾を用いた。この値と溶解度との関係を、無極性溶媒であるオクタンと極性溶媒である水について求めた。この結果を図3に示した。

無極性溶媒、すなわち、有機性の値が極めて大きいオクタンに対しては、有機性の値が大きい染料ほど溶解度の値は大きく、したがつて、吸尽は悪くなる。逆に、極性溶媒、すなわち、無機性の極めて大きい水においては、無機性の値の大きい染料ほど溶解度の値は大きくなる。このように同一染料でも染浴の溶媒の種類により、染料の吸尽率は非常に異なる値を示した。しかし、飽和染着量(溶解度×分配係数の値)は溶媒の種類に関係なく、ほぼ一定の値を示した。なお、アントラキノンのカ

Fig. 3. Relationship between the solubility and inorganicity/organicity of dyes.

The numbers on the figure are the dye number of Table 1.

○: octane, ●: water.

ルボニル基に対し、 α 位の水酸基およびアミノ基が分子内水素結合を作ることが知られている¹¹⁾。この分子内水素結合による効果は、この無機性/有機性の値に換算されていない。このことから考えれば、直線から大きく外れた染料番号2および、わずかに外れた染料番号1が直線に、一層に近づくことが予想できる。

以上、PET 物質を無極性溶媒および極性溶媒から染色した結果、その染色性は溶媒の種類に関係なく水溶液の場合と同様、分配型の吸着を示したこと、および、親和力と溶解度の値の間に直線の関係があつたことは、従来この分散染料の染色過程が現象的に溶解として考えられていたことを再確認するとともに、PET 物質-染料間の結合の種類がなんであるかは別として、染色は溶媒-染料間および PET 物質-染料間の結合の強さのバランスによつて支配されると考えられる。したがつて、PET 物質-染料間の結合の強さが大きく変わらない染料では、溶媒との親和力が大きい染料ほど吸尽が悪くなる。たとえば、溶媒と分散力によつて結合しやすい染料ほど無極性溶媒との親和力が強く、この溶媒から染色した場合吸尽が悪くなる。逆に、水溶液中では、水分子との結合が強い染料ほど吸尽が悪くなる。

3.5 分散染料の蒸気相と染着状態との間のエンタルピー差 (ΔH_{abs})

分散染料の蒸気圧と染着状態との間のエンタルピー差は、Wajury¹²⁾が採用した方法にしたがつて、次のように決めた。

まず、表2に示した溶解度および分配係数のそれぞれの温度変化から溶解熱と染色熱を求めた。この結果は表3に示した。これらの値と、前報¹³⁾で求めた昇華熱との値から(3)式にしたがい、 ΔH_{abs} の値を計算した。

これらの値を表4に示した。

$$\Delta H_{abs} = \text{昇華熱} - (\text{溶解熱} + \text{染色熱}) \quad (3)$$

Frank ら¹³⁾は、吸着過程におけるエンタルピーの値を、5部門に分割して考察している。この考えにしたがえば、溶解熱は次の過程が寄与していると考えられる。

- (1) 染料分子-染料分子間の切断
 - (2) 溶媒分子-溶媒分子間の切断
 - (3) 染料分子-溶媒分子間の結合
- また、染色熱は次のものが寄与していると思われる。
- (1) 染料分子-溶媒分子間の切断
 - (2) PET 分子-溶媒分子間の切断
 - (3) PET 分子-染料分子間の結合
 - (4) 溶媒分子同志の再結合
 - (5) PET 分子と染料分子とが結合した系における溶媒分子の再結合

以上の過程をもとに、溶解熱と染色熱との和の値につ

Table 3. Heat of solution and heat of dyeing from each of the solvents

Dye No.	Heat of solution (Kcal/mol)			Heat of dyeing (Kcal/mol)		
	octane	<i>n</i> -buthyl alcohol	water	octane	<i>n</i> -buthyl alcohol	water
1	10.4		18.5	-6.94		-12.0
2	10.1	8.58	17.5	-8.23	-3.19	-12.6
3	9.85		15.5	-5.52		-11.3
4	13.9		10.4	-3.34		-6.83
5	13.6		15.9	-11.4		-11.6
6	10.7		9.51	-4.85		-7.97
7	11.8	9.52	15.0	-7.17	-4.33	-11.0
8	11.8		11.6	-8.35		-11.3

Table 4. Enthalpy changes (ΔH_{abs}) from dyed states to vapour states. (PET)

Dye No.	ΔH_{abs} (Kcal/mol)		
	octane	<i>n</i> -buthyl alcohol	water
1	26.0		23.0
2	26.8	23.3	23.8
3	27.0		27.1
4	22.7		29.7
5	34.6		32.5
6	25.7		30.0
7	27.5	27.3	28.1
8	29.2		32.4

Table 5. Enthalpy changes (ΔH_{abs}) from dyed states to vapour states. (Acetate)

Dye	X	ΔH_{abs} (Kcal/mol)
1-NHCH ₃	25.9
	1-NH ₂	28.1
	2-NH ₂	35.4

いて、次のように考えた。

溶解過程における溶媒分子間の切断と染色過程における溶媒分子同志の再結合とともなうエンタルピーの値については、次のように考えられる。染色過程において、溶解していた染料が PET 分子との結合のために、溶媒和していた溶媒分子を放出する。この放出された溶媒分子の数は、溶解過程における溶媒分子間の結合が切られた溶媒分子の数と等しく、したがって、これらの溶媒分子の再結合の過程にともなうエンタルピーの値は、溶解過程における溶媒分子間の切断とともなうエンタルピー

の値とお互に補償しあう結果となる。溶解過程における染料-溶媒分子間の結合と染色過程における染料-溶媒分子間の切断とともなうそれぞれのエンタルピーの値は、それらの過程において、お互に補償し合っていると考えられる。次には、染色過程における PET 分子-溶媒分子間の切断と PET 分子と染料分子とが結合した系における溶媒分子の再結合の過程にともなうエンタルピーの値について考えてみる。PET 分子と溶媒分子間の切断とともなうエンタルピーの値は、同一の溶媒を用いた場合、同一の値を示す。PET 分子と染料分子とが結合した系における溶媒分子の再結合は、同一の溶媒を用いた場合、その過程におけるエンタルピーの値は、染料の構造が著しく変わらないかぎり、ほとんど変わらないことが考えられる。そして、この値は PET 分子と溶媒分子間の切断とともなうエンタルピーの値とかなりの割合において補償しあっていることが推測される。したがって、以上の過程におけるエンタルピーの値の総和は、かなり小さく、同一溶媒を用いた場合、その染料構造が著しく変わらないかぎり、一定の値を示すことが考えられる。しかしながら、異なる溶媒を用いた場合、この値は異なる値を示すと思われる。これゆえ、同一溶媒を使用した場合には、溶解熱と染色熱の和の値は、染料分子-染料分子間の切断と PET 分子-染料分子間の結合とに寄与するエンタルピー差の値プラス α (定数) となる。さらに、昇華熱が格子エネルギーに等しいとして取扱われていること¹⁴⁾ など考え合わせれば、(3) 式の ΔH_{abs} の値は、染料-PET 物質間の結合エネルギーの値プラス α (定数) と考えてもよい。したがって、同一溶媒について求めた ΔH_{abs} の値を用いて、PET-染料分子間の結合の強さの大小関係を議論することができる。これゆえ、 ΔH_{abs} の値を用いて PET 物質に対する染色機構を議論した。

3.5.1 アントラキノン系

まず、モノアミノ系について議論する。

須田²⁾ は、エチルアルコール溶液からアセテートを染色した場合の結晶状態のエンタルピー基準が大体等しいとして、モノアミノアントラキノンについて染色機構を考察した。著者ら¹⁵⁾ は、この結晶状態のエンタルピー基準、すなわち、昇華熱を測定したので、これらの値と、須田の染色状態と結晶状態のエンタルピー差とから(3)式にしたがい ΔH_{abs} の値を計算した。その結果を表 5 にした。なお、1-メチルアミノアントラキノンの昇華熱

の値は Bradley¹⁶⁾ の値を採用した。

Vicckerstaff らによつて、考えられた水素結合機構すなわち、(4)式からの立場で表5に示した染料をみる。一般に

アントラキノンの α 位のアミノ基は分子内水素結合を作ることが知られている¹¹⁾。この考えを採用すれば、1-メチルアミノ、1-アミノおよび2-アミノ置換体は、水素結合能力のある遊離水素原子を、それぞれ、0、1および2個、持つことになる。すなわち、この順序にしたがい ΔH_{abs} の値も増加している。

これら、モノアミノ置換体に共通した染料-アセテート繊維間の結合、すなわち、分散力、双極子-双極子間相互作用、また、Giles¹⁸⁾によつて指摘され、須田⁹⁾によつて明らかにされた $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合などの結合エネルギーは、これらの供試染料の場合、すべてにおいて、ほぼ同じであると思われる。したがつて、もし、これらの分子間力について、結合エネルギーの加成性が許されるならば、1-アミノ置換体の1個の水素結合エネルギーの値は、1-アミノ置換体の ΔH_{abs} の値から1-メチルアミノ置換体の ΔH_{abs} の値を差引き、さらにこの値から、直鎖の CH_2 1個当りの分散力(1.0 Kcal/mol)¹⁹⁾を差引いた値になる。すなわち、約3 Kcal/molに相当する。同様の方法にしたがい、2- NH_2 置換体の1個当りの水素結合エネルギーは、約5 Kcal/molとなる。これらの値は、結晶状態にある化合物の $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 型水素結合エネルギー(3~7 Kcal/mol)の値²⁰⁾とよく一致している。したがつて、アントラキノン核についたアミノ基の遊離の水素原子はアセテートのカルボニル基の酸素原子と水素結合を作る能力があると考えらるべきである。

1:4-ジアミノ、および、1-アミノ-4-オキシ置換体とPET物質との結合エネルギーについて議論する。

前述のモノアミノ置換体について、アミノ基の遊離水素原子がカルボニル基の酸素原子と水素結合を作ることを知つた。この考えにしたがえば、1:4-ジアミノ、および、1-アミノ-4-オキシ置換体のPET-カルボニル基に対する水素結合能力は、それぞれ、2および1個である。また、 $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合は、1-アミノ置換体の場合とほとんど変わらないと思われる。双極子-双極子間相互作用は、1-アミノ置換体(1.5 D)²¹⁾よりも、1:4-ジアミノ置換体および1-アミノ-4-オキシ置換体(それぞれ2.8 D²¹⁾および2.9 D²¹⁾)のほうが大きい。また、アントラキノン核とPET分子間の分散力は、これらの化合物のすべてにおいて等しいことが考えられ

る。

以上のことから考えれば、1:4-ジアミノ置換体の ΔH_{abs} の値は、1-アミノ置換体の値よりも、アミノ基の遊離水素原子による水素結合および双極子モーメントの増加による双極子-双極子間相互作用だけ分子間力が、増加することになる。また、1-アミノ-4-オキシ置換体の ΔH_{abs} は、その双極子モーメントが1-アミノ置換体より大きいので、これにもとづく分子間力だけ、1-アミノ置換体よりも、増加することになる。しかし、実際には、これら ΔH_{abs} の値は表4にみられるように、オクタンからの場合は、ほぼ等しい値(しかし、わずかではあるが、1-アミノ置換体が最大の値を示した)であり、水溶液からの場合、最も小さい結合エネルギーを示すはずである1- NH_2 置換体が、1:4-ジアミノおよび1-アミノ-4-オキシ置換体に比べ、数 Kcal 大きい値を示した。この矛盾に対する説明は明らかでない。

3.5.2 2:4-ジフェニルアミン系染料

2:4-ジニトロジフェニルアミンとPET物質の結合は、吉田ら²¹⁾の、クロマトグラフ、およびポーラログラフの研究から明らかにされたように、染料のニトロ基とPET物質のエステル基との間に、双極子-双極子間相互作用が生じていることが考えられる。また、須田⁹⁾の考えにしたがえば、PET物質の $\alpha\text{-CH}$ と染料-X(Xはプロトン受容体)との間に水素結合を作ることと考えられる。水溶液からの2:4-ジニトロジフェニルアミンの ΔH_{abs} の値は、この染料の昇華熱(31.5 Kcal/mol)とほぼ等しい値を示した。このことについて、Majury¹²⁾は染料-染料間の結合がPET物質-染料間の結合と類似なものであることを推論している。

この場合も、当然、Majury¹²⁾の説のように考えられるが、もし、定性的な考察が許されるならば、次のように考えられる。PET-染料間の結合は、染料-染料間の結合にはなかつた $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合が存在することが考えられる。他方、PET-染料間の分散力は立体障害のため、染料-染料間の場合よりも小さくなる傾向がある。また、同様に、双極子-双極子間相互作用も染料とPETの双極子モーメントから考えれば小さくなると思われる。したがつて、 ΔH_{abs} の値は $\alpha\text{-CH}\cdots\text{X-Dye}$ 型水素結合による増加と分散力および双極子-双極子間相互作用の低下とが互に補償し合い、昇華熱に近い値を示したと思われる。

4'-オキシ、および4'-アミノ、2:4-ジニトロジフェニルアミンは昇華熱の測定の結果¹⁵⁾、4'の位置のオキシ基およびアミノ基の水素原子がプロトン供与体となつて、水素結合を作ること明らかにした。PET物質-染料間の場合も、同様に、PET物質のカルボニル基と

水素結合を作ることが考えられる。1-オキシ置換体の ΔH_{abs} は、2:4-ジニトロジフェニルアミンの値よりも、水溶液の場合、2.5 Kcal/mol 大きな値を示した。もし、加成性が仮定されるならば、この増加した値は、4'-オキシ基の水素原子にもとづく、水素結合エネルギーの値に相当する。この値は、昇華熱から求めた水素結合エネルギー (5.3 Kcal/mol) よりも小さいが、Dye-OH...OC-PET 型水素結合が起こっていることが明らかになった。4'-アミノ置換体の ΔH_{abs} は、2:4-ジニトロジフェニルアミンとはほぼ等しい値を示した。このことは、4'-アミノ置換体と 2:4-ジニトロジフェニルアミンの昇華熱の差¹⁹⁾が 1.8 Kcal/mol であり、このアミノ基にもとづく、水素結合は弱いことを示している。したがって、染料-PET 物質間においても、このアミノ基にもとづく水素結合は弱いことが考えられる。そのためか、アミノ置換体の場合、アミノ基にもとづく分子間結合エネルギーの増加は、ほとんど示さなかつた。

3.5.3 アゾベンゼン系染料

清水らは²⁰⁾、一連のアゾベンゼン系分散染料について、昇華熱と、PET 物質に対する気相からの染色熱をもとめ、PET 物質と、アゾベンゼン系分散染料との結合について論じている。著者らは、2個のアゾベンゼン系分散染料しか、研究してないので、清水ら²⁰⁾の PET 物質に対するアゾベンゼン系分散染料の結合説をうまわるものは得られなかつた。

3.5.4 分散力について

染料-染料間の結合エネルギーに関しては、結合エネルギーの加成性の仮定がかなり満足に成立していた。このことは、立体障害による影響がかなり少ないことが考えられる。他方、多くの場合、分散染料の昇華熱の値と PET 物質と染料分子間の結合エネルギー (ΔH_{abs}) の値が大きく違わなかつた。これについて、Majury¹²⁾ は、染料-染料間の結合と染料-繊維間の結合が類似なものであることを述べている。これらのことから、PET 物質と染料との結合においても、かなり、結合エネルギーの加成性が存在すると思われる。したがって、もし、このように結合エネルギーの加成性が認められると仮定すれば、分散力は次のように考えられる。

Giles¹⁸⁾ によつて指摘されたように、PET 物質のベンゼン核が染料のアントラキノン核およびジフェニルアミンまたは、アゾベンゼンのベンゼン核と分散力によつて結合することが考えられる。この値は、芳香族炭化水素の炭素 1 個当りの結晶格子エネルギーが 1.75 Kcal/mol であることが知られているので、このベンゼン核だけに生じる分散力は 10.5 Kcal/mol にもなり、これは、アントラキノン染料の場合、PET-染料間の結合エネルギー

の約 40% にも当る。また、ジフェニルアミン、およびアゾベンゼンの場合には、約 35% に当る。もし、ジフェニルアミンとアゾベンゼンの場合、2個のベンゼン核が寄与しているとすれば、全体の結合エネルギーの 70% にも相当することになる。このようなことより考えれば、PET 物質-分散染料間の結合は、かなりベンゼン核によつて、支配され、そのもので、双極子-双極子間相互作用および水素結合が起こっていると解釈できる。

4. 結 論

染浴の溶媒が変わつたときに分散染料の染色性と染色機構がどのように変わるかを知るために、オクタン、*n*-ブチルアルコールおよび水溶液中における分散染料の飽和溶解度およびこれらの溶媒から染色したときの分配係数を 80°, 90° および 100°C について測定した。そして染料の親和力、溶解熱および染色熱を導いた。これらの値と昇華熱から、染料の気相状態と PET 相における染色状態の標準エンタルピーの差 (ΔH_{abs}) を導いた。そして、つぎの結合を見出した。1. 溶媒の種類に関係なく、溶解度が大きくなるほど親和力の値は小さくなつた。2. 染料の無機性/有機性の値が大きくなるほど水溶液における染料の溶解度は大きくなつた。しかし、オクタンの場合には小さくなつた。3. 供試分散染料の ΔH_{abs} の値 (23~35 Kcal/mol) から、分散染料と PET 物質間の結合には、ベンゼン核にもとづく分散力がかなり大きく寄与し、この他に、双極子-双極子間相互作用および水素結合などが寄与していると考えられる。

本研究を行なうにあたり有益な示唆と討論を賜つた東京工業大学飯島俊郎助教授に深く感謝いたします。なお研究費の一部は昭和 41 年度東海学会奨励会研究助成金によつた。付記して感謝を表します。

文 献

- 1) H. J. White; *Textile Res. J.*, 29, 6 (1959) 30, 329 (1960)
- 2) 須田昌男; 繊維誌, 19, 136, 143 (1963)
- 3) 関戸 実, 小島 弘; 繊維誌, 21, 644 (1965)
- 4) 日本化学会編; 化学便覧, 丸善 (1958) p. 416
- 5) 例えば, M. J. Schuler, W. R. Rewington; *Disc. Faraday Soc.*, 16, 201 (1953)
- 6) 金丸 競; 化学と工業, 12, 89 (1959)
- 7) C. L. Bird, P. Harris; *J. Soc. Dyers Colourists*, 73, 199 (1957)
- 8) C. H. Giles; *Textile Res. J.*, 31, 141 (1961)
- 9) 須田昌男; 繊維誌, 21, 223 (1965)
- 10) 藤田 穆; 化学の領域, 11, 719 (1957)
- 11) 例えば M. S. C. Flett; *J. Chem. Soc.*, 1444 (1948)
- 12) T. G. Majury; *J. Soc. Dyers Col.*, 70, 442 (1954)

- 13) P. Molyneux and H. P. Frank; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3169 (1961)
 - 14) R. S. Bradley 他; *J. Chem. Soc.*, 1953, 1681, 1684, 1688, 1690
 - 15) 鶴岡信三, 小島 弘; 繊維学誌, 24, 27 (1968)
 - 16) R. S. Bradley, C. L. Bird, F. Jones; *Trans. Faraday Soc.*, 56, 23 (1960)
 - 17) T. Vickerstaff; *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd ed., Oliver and Boyd, Chap., (1954)
 - 18) C. H. Giles; *Textile. Res. J.*, 31, 141 (1961)
 - 19) 大木道則他訳; 構造有機化学, p. 160 (1965) 東京化学同人
 - 20) 関 集三, 千原秀昭, 鈴木啓介; 岩波講座, 現代化学, 水素結合, p. 41 (岩波書店)
 - 21) B. Kramer; *Reyon Zellwoole*, (1955) 607, 682
 - 22) 吉田善一, 田尻弘水, 小田良平; *工化誌*, 65, 1064, 1067 (1962)
 - 23) 清水 融, 片山恒禎, 小島正雄; 学振, 120 委員会年次報告, Vol. 17, 60 (1965)
-