(昭和45年6月23日受理)

アミノアンスラキノ系分散染料と β -ナフタリンスルホン酸-ホルマリン縮合物ナトリウム塩との相互作用*

黒岩茂隆・小笠原真次
信州大学繊維学部
平野 莊二・沓沢さち子

INTERACTION BETWEEN AMINOANTHRAQUINONE DISPERSE DYES AND SODIUM β -NAPHTHALENE SULFONATE-FORMALDEHYDE CONDENSATES

By Shigetaka Kuroiwa, Shiūji Ogasawara, Soji Hirano and Sachiko Kutsuzawa

(Faculty of Textile, Shinshū University, Ueda City, Nagano Prefecture, Japan)

Interaction between aminoanthraquinone disperse dyes and sodium β -naphthalene sulfonate-formaldehyde condensates in aqueous medium has been investigated with the continuous variation method in optical density and electroconductivity. Samples used were 1-amino-, 1,4-diamino- and 1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone, and two condensates whose degrees of condensation were 2~3 and 8~10, respectively. These disperse dyes interacted to form the 1:1 complexes with each naphthalene nucleus of the condensate independently of its degree of condensation. These experimental results suggest that this complex may be formed by van der Waals interaction between anthraquinone nucleus of the dye and naphthalene nucleus of the condensate.

(Received June 23, 1970)

1. 緒 言

β -ナフタリンスルホン酸のホルマリン縮合物ナトリウム塩は、すぐれた水中分散剤の一つとして知られており、すでに実用されているが、これに関する基礎的研究は意外に少ない。たとえば根来¹⁾は、この分散剤は縮合度の高いものほど、炭酸カルシウムの分散性がよくなることを指摘し、服部・谷野²⁾は、バット染料のような有機物を分散させる場合には、1核体と5核体以上の混合物が有効であると報告している。しかしこれらはいずれも、分散剤の構造または組成と分散力に関するものであり、その分散機構についてはほとんど不明のままである。とくに、この β -ナフタリンスルホン酸・ホルマリン縮合物ナトリウム塩が、分散染料の分散剤として使用される場合の分散機構、あるいは染料との相互作用機構にいたっては、まったく不詳であるといわざるを得ない。著者らはこの点に関する基礎的知見をうることを目的として、二、三のアミノアンスラキノ系分散染料と、縮合度の異なる2種の β -ナフタリンスルホン酸・ホルマリン縮合物ナトリウム塩とを実験の試料とし、これらの

水溶液中での相互結合比を連続変化法によって求め、相互作用機構についても若干の考察を試みた。

2. 実験試料

2.1 分散染料

本実験に使用したアミノアンスラキノ系分散染料は表1に示した3種である。これらは三菱化成工業株式会社から提供されたものであるが、いずれも融点が一定になるまで、アセトンによる再結晶をくりかえして精製し、さらにペーパークロマトグラフ法で、ただ1個の明確なスポットを示すことを確認した上で、実験に使用した。なおこれら染料の水溶液は微結晶溶解法^{7,8)}により、また分散液(サスペンション)はとくに均一状態のものをうるために、これに超音波分散法⁹⁾を併用して調製した。

2.2 β -ナフタリンスルホン酸・ホルマリン縮合物ナトリウム塩

表2に示した縮合度の異なる2種の β -ナフタリンスルホン酸・ホルマリン縮合物ナトリウム塩(以下 NaN SF と略記する)を、本実験の試料として用いた。これらは明成化学工業株式会社研究室において合成、ならびに精製されたものである。表中カッコ内の数字はそれぞれ、著者らが濃度 1g/100 ml 水溶液の 30°C における

* この報文を「染料の分散状態と染色性に関する研究(第6報) Studies on the dispersed state of dyes and their dyeing properties (VI)」とする。

Table 1. Aminoanthraquinone disperse dyes

Structure	Abbreviation	m. p. Obs.	(°C) Lit.	$\lambda_{\max}^{?)}$ (m μ)
1, 4, 5, 8-NH ₂	330-334	320-330 ³⁾	570 615
1, 4-NH ₂	265	261 ⁴⁾ 262 ⁵⁾ 268 ⁶⁾	546 585
1-NH ₂	252	251 ⁴⁾ 253 ⁹⁾	474

Table 2. Condensates of sodium β -naphthalene sulfonate and formaldehyde

Structure ²⁾	Degree of condensation	Abbreviation
8~10 (8.62)	8-10 N
	2~3 (2.43)	2-3 N

粘度測定から、服部・谷野の粘度式²⁾を用いて求めた平均の縮合度である。またこれら NaNSF の濃度は、ここではすべて縮合体の平均の分子量を平均の縮合度で除した値、したがって核体 1 個あたりのモル濃度であらわすことにする。縮合体の平均分子量を粘度測定によって求めると、当然粘度平均をうることになり、数平均分子量との間に差があるのが一般であるが、濃度のとり方をこのようにすると、結果に与える影響はきわめて小さく、それはほとんど無視することができる(平均分子量(または縮合度)にかりに 50% の差があったとしても、結果に与える影響は 1% 以下(縮合度が高い場合ほど小さい)である)

いうまでもなく、分散染料の分散剤として用いられる通常の界面活性剤は、ある特定濃度(CMC)以上でミセルを形成するが、この NaNSF はミセルを形成しないものとされている^{2,9)}。事実著者らが電気伝導度法により、 10^{-5} から 10^{-2} mol/l の濃度範囲にわたって調べた結果でも、比電気伝導度対濃度曲線に CMC に相当する

屈折点はみとめられず、やはりミセル形成はないものと判断された。

3. 実験方法

各試料液の吸収スペクトルまたは吸光度の測定、ならびに電気伝導度の測定は、既報⁹⁾とまったく同様の方法によるので、説明を省略する。ただし、光学的連続変化法による結合比の決定には、それぞれ表 1 に示した染料の最大吸収波長(2 個ある場合には長波長側)の光を使用した。また実験は、電気伝導度の測定を $25 \pm 0.03^\circ\text{C}$ の恒温水槽内で行なった以外は、すべて室温で行なった。

4. 実験結果および考察

はじめに、それぞれ表 1 および表 2 に示したアミノアン트라キノン系分散染料と NaNSF とが、水溶液中ではたして相互結合体を形成しうるか否か知るために、それぞれ染料濃度を一定(5×10^{-7} mol/l)とし、種々の割合に NaNSF を添加した溶液の吸収スペクトルを測定した。その結果、いずれの場合もスペクトルに等吸収点があられ、それぞれ一定組成の結合体を形成することをみとめた。一例として 1, 4-NH₂ と 8-10 N との場合を図 1 に示す。図からこの系では 515 および 605 m μ 付近に等吸収点があること、および最大吸収波長は、NaNSF を 5×10^{-5} mol/l 程度まで添加しても、ほとんど変化しないことが

Fig. 1. Absorption spectra of 5×10^{-7} mol/l 1, 4-diaminoanthraquinone aqueous solutions containing various amounts of 8-10 N

Concentration of 8-10 N

- 0 mol/l
- 1×10^{-5} mol/l
- ◐ 5×10^{-5} mol/l

わかる(実験は染料濃度の非常に希薄な溶液について行なわなければならない関係上、得られる光学密度の値も低く、かつ NaNSF の添加によるスペクトル変化も小さい。したがって NaNSF を染料に対し 10^2 倍まで添加して実験を行なったが(添加量 $1 \times 10^6 \text{ mol/l}$ 以下の曲線は、図の複雑化をさけるため省略した)、いずれにしても綿密な測定によって、光学密度のかなり低いところでも、実験誤差を数%以内におさえることができるので、等吸収点の存在は確実であると判断される)。

次にこの結合体の組成比を求めるために、染料と NaNSF の全濃度を $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ として、光学的連続変化法による実験を行なった。図2は分散剤として縮合度の高い 8-10 N を用いた場合の実験結果であり、図3は縮合度の低い 2-3 N を用いた場合のそれである(両図とも縦軸に光学密度をとった)。実験の結果は、染料の化学構造および NaNSF の縮合度には関係なく、いずれの場合も曲線は染料モル分率 0.5 の点で屈折し、組成比 1:1 の結合体を形成することを示している。ただしここ

Fig. 2. Complex formation by dyes and 8-10 N in aqueous solutions; total concentration of dye and 8-10 N is $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$.

Fig. 3. Complex formation by dyes and 2-3 N in aqueous solutions; total concentration of dye and 2-3 N is $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$.

で NaNSF の濃度は、上述したように、1 核体あたりのモル濃度であらわしている。したがって組成比 1:1 の結合というのは、染料分子と NaNSF の核体 1 個とが、1:1 の割合で結合することを意味している。

図4および図5は、分散剤として 8-10 N を用い、それぞれ染料と分散剤との全濃度を $5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ および $2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ とした場合の実験結果である(図4に 1-NH₂ についての結果を示さなかったのは、吸光度が低すぎて、測定精度が悪かったことによる。図5には 1-NH₂ の結果とともに、1,4-NH₂ についてのものもあわせ示した)。これは、図2および図3の結果が、染料濃度 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ (染料モル分率 0.5) 付近を境にして、染料の

Fig. 4. Complex formation by dyes and 8-10 N in aqueous solutions; total concentration of dye and 8-10 N is $5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Fig. 5. Complex formation by dyes and 8-10 N in aqueous solutions; total concentration of dye and 8-10 N is $2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$.

分散状態が異なることによるものではないことを確かめるために、全濃度を変えて行なったものである。得られた結果は図2および図3とまったく同様で、曲線は染料と分散剤との全濃度には関係なく、染料モル分率0.5の点で屈折し、それは染料の分散状態が異なることによるものではなくて、やはり染料と NaNSF との相互結合にもとずくものであることが確認された。

著者らはこの他にも、全濃度 1×10^{-6} mol/l の分散液について同様の実験を行なった。アミノアン트라キノン系分散染料の水に対する溶解度は、一般に $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ mol/l 程度であるとされているので、この系は明らかにサスペンション系ということになる。しかし結果はどの染料についても同じように、NaNSF と 1:1 の結合を示すことを示し(冗長をさけるため図は省略)、分散剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを使用した既報⁹⁾の結果とまったく同様であった。ただし光学密度対染料モル分率曲線が上に凸になる場合と、反対に下に凸になる場合とがある。その理由については詳細は目下のところ不明であるが、図2~5をそれぞれ比較すると、染料濃度が大きくなると、曲線は上に凸になる傾向があるように思われる。

図6は、1,4-NH₂を例にとり、全濃度 1×10^{-6} mol/l で電気伝導度測定による連続変化法を適用した結果である。図から明らかのようにこの場合も比電気伝導度曲線は、使用した NaNSF の縮合度には関係なく、染料モル分率0.5の点で屈折し、組成比 1:1 の結合体を形成するという上述の光学的方法による結果を支持している。ただ図6をみると、8-10N の場合と 2-3N の場合とで

Fig. 6. Plots of specific conductance of 1, 4-diaminoanthraquinone solution containing NaNSF against mol fraction of dye; total concentration of dye and NaNSF is 1×10^{-6} mol/l.

同じものでも曲線の形が異なる。これは、縮合度が低い場合には NaNSF が低分子電解質的挙動をするのに対し(既報⁹⁾の図5を参照)、縮合度が高くなると次第に高分子電解質的になることによるものであろう²⁾。

相互結合体の組成比の決定に光学的方法を適用すると、結合体形成に関する熱力学的諸量を求めやすいという利点があるが、本実験では、図2~5からもわかるように、吸光度の変化がきわめて小さいため、それを求めることは精度的にかなり困難である。しかし本実験により、アミノアン트라キノン系分散染料は NaNSF の核体1個あたりと 1:1 の結合をし、アミノ基の数および NaNSF の縮合度に左右されないということが明らかとなった。また、結合体形成による吸光度の変化が小さいということは、これら染料と NaNSF とは比較的低エネルギーの結合をすることを示唆するものと思われる。したがってこれらの諸事実から判断すると、それは染料のアンスラキノン核と、NaNSF のナフタレン核とのファンデールス結合ではないかと想像される。

図7は、NaNSF の核体1個あたりとアミノアン트라キノン系分散染料との 1:1 の結合が、立体的にも可能であることを示す分子模型である。実験は十分に希薄な水溶液中で行なわれているので、NaNSF 分子中のスルホン基はほとんど完全に解離しており、そのため互にできる限り離れて位置しようとする結果、NaNSF 分子は

Fig. 7. Molecular model of 1:1 complex formed by 1, 4, 5, 8-NH₂ with each naphthalene nucleus of NaNSF.

長く引き延ばされた形態をとるものと考えられる。一方染料分子のアンスラキノ核のうち、キノ核部分は芳香族性がないので、実際の結合に際しては、染料分子中のベンゼン核 1 個の部分と NaNSF 分子中のベンゼン核 1 個の部分とが、重なり合うような形で結合するものと思われる。図 7 に示した分子模型はこのような考えに基づいて組み立てたもので、両分子のベンゼン核部分の距離は、一応グラファイトにおける層状格子間距離 $3.44\text{\AA}^{10)}$ に等しいものとした。なお写真に示した 3 個の染料分子のうち、左側の染料分子は NaNSF のナフタレン核中スルホン基を有するベンゼン核部分と、他の 2 個の染料分子は、メチレン基でつながれた主鎖の部分のベンゼン核と結合した場合である。いずれにしても 1:1 の結合が立体的に可能であることが明白である。

(昭和 45 年 4 月、日本化学会第 23 年会にて講演)

試料を提供していただいた三菱化成工業株式会社なら

びに明成化学工業株式会社に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 根来健二, 檜山八郎, 大島敬治; 工化, 62, 844 (1959)
- 2) 服部健一, 谷野幸雄; 工化, 67, 1576 (1964)
- 3) G. S. Egerton, A. G. Roach; *J. Soc. Dyers & Colourists*, 74, 401 (1958)
- 4) E. H. Daruwalla, V. R. Limaye; *ibid.*, 74, 464 (1958)
- 5) 須田昌男; 織学誌, 19, 143 (1963)
- 6) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1 p. 950 (1947)
- 7) 黒岩茂隆, 小笠原真次; 工化, 72, 2031 (1969)
- 8) 黒岩茂隆, 小笠原真次; 織学誌, 24, 536 (1968)
- 9) 根来健二, 小泉久則, 須沢利郎; 日化第 18 年会 (1965)
- 10) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 II, p. 1255 (1966)