なり、 FT 型変形が起ることが指摘された。

本研究は昭和48年第22回高分子討論会において発表したものさらに検討を加えたものである。

文 献

- 1) G. Meinel, A. Peterline; *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 587 (1968)
- 2) V. B. Gupta, I. M. Ward; *Macromol. Sci.*, B-2, 89 (1968)
- 3) J. M. Andrews, I. M. Ward; *J. Materials Sci.*, B-9, 211 (1971)
- 4) G. Capaccio, I. M. Ward; *Polymer*, 15, 233 (1974)
- 5) G. Capaccio, I. M. Ward; *Polymer*, 16, 239 (1975)
- 6) 飯田昌造, 坂見 宏; 第18回高分子討論会予稿集, 2, 521 (1969); 高分子論文集「高密度ポリエチレンのネッキング応力」 「投稿中」
- 7) Y. Wada, A. Nakayama; *J. Appl. Polymer Sci.*, 15, 183 (1971)
- 8) D. Hyndman, G. F. Origlio; *J. Polymer Sci.*, 36, 556 (1969)
- 9) E. W. Fisher, A. Peterlin; *Makromol. Chem.*, 74, 1 (1964)
- 10) F. Dismore, W. O. Statton; *J. Polymer Sci.*, C-13, 133 (1966)
- 11) R. Bonart, R. Hosemann; *Makromol. Chem.*, 34, 105 (1960); *Kolloid-Z.*, 186, 16 (1962)
- 12) 飯田昌造, 坂見 宏; 第23回高分子討論会要旨集, 3, 831 (1974)
- 13) L. B. Smith, A. J. Manuel, I. M. Ward; *Polymer*, 16, 57 (1975)
- 14) R. Kitamura, H. D. Chu, W. Tsuji; *J. Polymer Sci.*, B-5, 257 (1967)

(昭和51年6月26日受理)

カラムクロマトグラフィーによる分散染料の濃度分布式の誘導*

福井大学工学部 堀 照夫・山内栄司**
清水 融

DEVELOPMENT OF CONCENTRATION-DISTRIBUTION EQUATION OF DISPERSE DYES IN COLUMNCHROMATOGRAPHY*

By Teruo Hori, Eiji Yamauchi** and Toru Shimizu

(Dep. of Fibers and Color Chemistry, Faculty of Engineering,
Fukui University, Fukui City, Fukui, Japan)

As a simple model for describing the dyeing mechanism of textile assembly, the columnchromatography in which dye is transported through porous media by liquor flow was supposed. Mathematical description for distribution of dye in the column has been developed by assuming the stage theory and the pulse flow.

The derived equation contains two new factors, the diffusion factor α , which is related to the size of adsorbent particles, and the effective rate factor β , which is related to the developing rate. In order to examine the derived equation several experiments, which show the effects of (1) Partition coefficient, (2) eluting volume, (3) particle size of adsorbent and (4) porosity of column on the distribution-profile, were made.

The values of $\alpha\beta$ and a (width of sample solution expanded by addition), which were obtained by comparing the experimental data and theoretical curves, were reasonable.

(Received June 26, 1976)

* この報文を「繊維集合体の染色に関する研究(第1報)」。Studies on dyeing of textile assembly (Part 1)』とする。

** Present Address: Gunze Co. Ltd., Osaka City, Kita-ku, Umeda 2.

1. 緒 言

ルーズファイバー、糸、布などの繊維集合層に染液を循環ポンプで流動させて染色する方法(ビーム染色、パ

ッケージ染色など)があるが、これらの染色機構は繊維集合体を多孔体と考えれば、液流動による多孔体中への物質の移動という意味で、カラムクロマトグラフィーと原理的に同じであると考えられる。そこで、繊維集合体染色の均染に関する研究の一端として、これまでの方法^{1),2)}にはとられず、まず、カラムクロマトグラフィーにおける試料の分布を表わす式の導導を試みた。

分配抽出の理論と脈流動を用いて、試料の分布を表わす式を帰納的に導くことができ、しかも、これまでの多段分配抽出法³⁾や段理論^{4),5)}では取り入れられなかった因子をも考慮することが可能となったので、ここに報告したい。

2. 理 論

2.1 分配クロマトグラフの試料の分布を表わす式

クロマトグラフィーではその系における試料の性質を移動率、 R_f 値または保持容量などで表現している。たとえば、 R_f 値については古くから次式が用いられている。

$$R_f = \frac{1}{1 + K \cdot W_s / V_m} \quad (1)$$

ここで、 K は吸着剤と展開剤の間の分配係数、 W_s はカラムの単位長さ当りの固定相の量、 V_m はカラムの単位長さ当りの移動相の量である。分配係数 K は試料が吸着相に充分な時間存在した時の値であるため、展開が速すぎたり、吸着相の粒子が大きすぎて、吸着が平衡まで達せずに展開されたりすると、この式から得られる R_f 値と実際の R_f 値との間には大きな誤差が生ずる。

試料の分布を表わす式についても同様のことが言える。向流分配法(多段分配抽出法)³⁾でも、段理論^{4),5)}でも二相間の平衡は瞬間的に成立すると仮定しているため、吸着相粒子の大きさ、展開速度によって理論からズレることがある。

また、段理論ではクロマトグラフのカラムを多数の段からなる不連続な媒体とみなし、分配則を用いて扱っているが、注入試料の幅も考慮されていない。

本研究においては特に注入試料の幅についても式の中に組み入れるように工夫するため、カラムは連続体とみなし、展開が脈流であると仮定し、式の誘導を行なった。

いま、半無限の固体吸着剤からなるカラムを考え、上部先端に試料を置いて、展開剤で展開することを考える。ある時刻($t = t_1$)で、一定量 a の量だけ展開液が吐出され、次の瞬間($t = t_2$)に、更に a だけ吐出されるという方法で展開液が送られると考える。以下の取り扱いを簡単にするために、 a をカラムの単位長さ(以後、単位カラムと呼ぶ)を満たすに要する液量であるとすれば、時

刻 t_1 では第1番目の単位カラムのみを展開液で満たされ、次の時刻 t_2 では第2番目の単位カラムまで液が満たされていることになる。この時($t = t_2$)、第2の単位カラムにある液は時刻 t_1 では第1の単位カラムにあった液で、溶媒はそのままそっくり第2単位カラムへ移動できたと考える。展開とともに吸着剤と展開剤との間に分配が起こり、各単位カラムに吸着されなかった試料は展開剤に含まれたまま次の単位カラムに移動する。ここでは、分配型吸着を行なう系のみについて取り扱う。

いま、 M_0 の量の試料を単位カラムを満たすに要する液量 a に溶かし、この溶液をカラムの上部先端に置いて、展開することを考えよう。時刻 t_1 では、全試料を含んだ液が第1単位カラムを満たすが、もし、この溶液中の試料が吸着剤と平衡状態になるまで、ここに存在すると仮定すれば(実際には、平衡まで達しているとは限らない。この補正は後述する。)、 M_0 の試料のうち $M_0(K/K+1)$ はその場所(第1単位カラム)に吸着され、 $M_0(1/K+1)$ が吸着されずに展開液中に残るはずである。次の瞬間には($t = t_2$)、展開液のみが a だけ第1単位カラムに入ってきて、 $M_0(1/K+1)$ の試料を含んだ液は第2単位カラムに移る。ここでも、試料はその分配力に従って吸着剤に吸着され、 $t = t_3$ の時刻には、更に a だけ展開液が流れることによって、この場所には $M_0(1/K+1)(K/K+1)$ の試料が吸着されて、 $M_0(1/K+1)^2$ の試料を含んだ液が第3単位カラムに移動する。

一方、 $t = t_2$ の時刻に第1単位カラムへは展開液のみが a だけ流れ込んできて、 $t = t_1$ では、この単位カラムに吸着されていた試料の脱着が起こり、 $M_0(K/K+1)(K/K+1)$ だけが脱着されずにここに残り、 $M_0(K/K+1)(1/K+1)$ が展開液の方に移る。この試料を含んだ液は次の瞬間 $t = t_3$ では、第2単位カラムに送られる。

同様にして、流れとともに各単位カラムで試料の吸着、

	1st Unit Column	2nd s	3rd s
$V = a$	A: $M_0(K/K+1)$ U: $M_0(1/K+1)$		
$V = 2a$	A: $M_0(K/K+1)^2$ U: $M_0(K/K+1)(1/K+1)$	A: $M_0(K/K+1)(1/K+1)$ U: $M_0(1/K+1)^2$	
$V = 3a$	A: $M_0(K/K+1)^3$ U: $M_0(K/K+1)^2(1/K+1)$	A: $2M_0(K/K+1)^2(1/K+1)$ U: $2M_0(K/K+1)(1/K+1)^2$	A: $M_0(K/K+1)(1/K+1)^2$ U: $M_0(1/K+1)^3$

V : eluting volume; A, U: adsorbed and unadsorbed amount of sample respectively

Fig. 1 Schematic distribution mechanism of partition chromatography by considering pulse flow - elution

脱着が繰り返り起きて、試料が展開されていく。この過程を図1に示した。図からわかるように、人が外部から観察できるクロマトグラムの分別帯は吸着剤に吸着している試料 $A(n, x)$ と、吸着されずに吸着剤のまわりの展開液中に溶けている試料 $U(n, x)$ の和 $M(n, x)$ である。図1を利用して $M(n, x)$ を帰納法でまとめると次式が得られる。

$$M(n, x) = M_0 n^{x-2} C_{x-1} k^{n-1} l^{x-1} \quad (2)$$

ここで、

$M(n, x)$: 流量単位 n のとき、第 x 番目の単位カラムに存在する全試料量

M_0 : 系の全試料量

k : 定数 $(=K/K+1)$

l : 定数 $(=1/K+1)$

K : 分配係数

qC_p : 二項係数

$*n$: 流れた全流量 V を単位カラムを満たすに要する流量 a で割った値

2.2 拡散と流速による分布式の補正

(2)式の誘導の際には、各単位カラム内に試料溶液が充分長く(平衡に達するまで)存在すると仮定したため、次の点で誤差の原因を生むことになる。

- (i) 吸着剤が有限の大きさの粒子であるため、吸着剤粒子の内部まで試料が拡散して行くためには時間がかかる。
- (ii) 展開速度は有限なため流入した液の一部しか吸着剤と接しない。

これらの影響については次のような考慮をし、式の補正を行なった。

まず(i)については、吸着剤粒子が小さい程、吸着が平衡に達する時間は短かく、粒子が大きくなるにつれて内部までの拡散時間が長くなる。一方、展開剤が単位カラムに留まる時間は展開速度によって決まり、その時間によって、吸着される試料量は平衡吸着量の何割であるかが決まる。今、吸着速度曲線を描く場合に、縦軸に吸着量を溶濃度 s で割った値 q/s をとると、このグラフから単位カラム内に留まる時間 t_1 に対して、分配係数 K の何割がそのカラムに分配されるかわかる(図2)。

これは吸着剤の粒子の大きさによって生ずる拡散の効果であるので、拡散因子と名付け、 α で示す。たとえば、単位カラムに留まる時間が t_1 で、 q/s が k_1 である時、 α は k_1/K となる。

次に(ii)について考える。展開液の一部は単位カラム内で吸着剤と完全に接触しないで次の単位カラムに流れてしまい、単位カラムに入って来た展開液の何割かは吸着に全く関係しなかった無効の液として流動する。単位

Fig. 2 Effect of adsorbent particles on the value q/s

カラム内での有効に使われた流量をそこでの全流量で割った値を有効流量因子と定義し、 β で示す。展開が非常にゆっくりしていれば β は1に近い。また、 β 値は a の値が大きくなる程1に近づく。

以上のように、(i)と(ii)を考慮した2つの因子 α と β を導入して(2)式を書き換えると、次のようになる。

$$M(n, x) = M_0 n^{x-2} C_{x-1} \left(\frac{K\alpha\beta}{K\alpha\beta+1} \right)^{n-1} \left(\frac{1}{K\alpha\beta+1} \right)^{x-1} \quad (3)$$

展開の全量を V とすれば、 x 番目の単位カラムに流れた流量 na は $(V-a)x+a$ となるから、

$$n = V/a - x + 1 \quad (4)$$

となる。正確には各距離によって流れた液の量は異なるから、(4)式を(3)式に代入することによって始めて、試料の分別帯の形を表わす式(5)が導かれたことになる。

$$M(V, x) = M_0 V^{x/a-1} C_{x-1} \left(\frac{K\alpha\beta}{K\alpha\beta+1} \right)^{V/a-x} \left(\frac{1}{K\alpha\beta+1} \right)^{x-1} \quad (5)$$

a の値は次のように決めると便利である。すなわち、試料の濃厚液をカラムの最上部に置き、これを全部カラムに吸収させた時の試料先端までの距離をカラムの単位長さにとる。この場合、 $a = \pi r^2 \eta \Delta l$ (r : カラム半径, η : カラム空隙率, Δl : 試料を吸収したカラムの長さ)を用いて、 a の値が得られる。

クロマトグラフの R_f 値は展開量に関係なく一定であることが経験的にも理論的にも知られている。(5)式を用いて試料の分布の様子を描いた例を図3に示した。図から得られるピークの位置を展開量に対してプロットすると、やはり直線関係にあることがわかる。

a の値が大きくなる程、分別帯の形は低く、長くなる。種々の a および $K\alpha\beta$ の値に対するピークの位置と高さの関係の一例を図4に示した。このような図は逆に、ピークの位置と高さがわかっていて、 $K\alpha\beta$ の値、 a の値を求めるのに便利である。

Fig. 3 Theoretical distribution curves of sample in partition chromatography
Numbers on curves are eluting volumes

Fig. 4 Relation between peak-position and peak-height of elution band for $V=10$ ml

3. 実 験

3.1 試 料

展開試料としては住友化学(株)で特別に合成してもらった分散染料

をカラムクロマトグラフィーにより、不純物を除去し、エタノールから2回再結晶して用いた。

展開剤には水とエタノールの混合液を用いた。

吸着剤としては、市販のカラムクロマトグラフィー用ポリアミドパウダーをJISふるいでふるって150~200

mesh, 100~150 meshおよび100 mesh以下の3種類に分け、それぞれ実験に供した。

3.2 実 験

本実験では、試料の濃度分布測定にカラムを切断して溶解比色する方法をとったので、ポリエチレンのチューブ(内径9 mm, 外径12 mm)をカラムに使用した。これを恒温槽に直結した大型のリービヒ型冷却器の中に挿入し、カラム内の温度が一定になるようにした。

110℃で20時間減圧乾燥し、精秤したポリアミド粉末を適当量の展開液の中に入れ、よく攪拌した後、一夜間放置する。充填する際にはまずポリエチレンチューブの下のコックを閉じ、適当量の展開剤を入れ、あらかじめ展開液に浸しておいた脱脂綿を空気が入らないようにカラム最下部におき、次にコックをはずしてポリアミド粉末と展開剤の混合物を攪拌しながら充填した。空隙率も、流出速度も20分後には完全に一定となることを予備実験より知った。自然落下による充填の場合の空隙率の再現性はいずれのmeshの吸着剤についても誤差1%以内であった。

4. 結果と考察

誘導した式の適合性と各因子を変えた時のプロフィールなどへの影響を調べる目的で、吸着剤の粒子の大きさ、充填率、親和力を変えた実験を行ない、それぞれ理論値と比較した。

4.1 親和力の影響

100~150 meshのポリアミド粉末を用い、空隙率を0.800(±0.005)に統一し、展開剤として40%メタノール、50%メタノールを用いることにより、親和力の違いによるプロフィールの変化を調べた。他の実験から、40℃ではそれぞれの系での分配係数は9.3と4.3であることがわかっている。両者の実験プロフィールと理論プロフィールを図5に示す。どの流量に対しても実験結果と理論値はよく一致している。実験結果と一番よく一致する理論値から得られた $\alpha\beta$, a などの値を表1に示す。これらの結果より、分配係数が変わっても、カラムが同じであれば、 $\alpha\beta$, a の値には変化がなく、分別帯の形には影響がないことがわかる。すなわち、分配係数の違いは R_f

Table 1 Values for $\alpha\beta$, a and R_f in two different systems ($K=9.3$, $K=4.3$)

Conditions: See Fig. 5

System	K^* [1/kg]	$\alpha\beta$ (calc.)	a [cm ³] (calc.) (obs.)	R_f (obs.)
(a)	9.3	0.23	0.50 0.51	0.29
(b)	4.3	0.23	0.50 0.51	0.50

*) from adsorption-experiments

Fig. 5 Effect of partition coefficient on the distribution curves at 40°C

- (a) $K = 9.3$ [1/kg], (b) $K = 4.3$ [1/kg]
- adsorbent: 100~150 mesh Polyamid powder
- $\eta = 0.800$
- Numbers on curves are eluting volume [ml]
- : experimental, —: theoretical

値のみに影響している。

4.2 吸着剤の粒子の大きさの影響

吸着剤粒子が大きいと、吸着剤の全表面積は小さくなり、粒子間の空間も多くなり、有効流量因子 β は小さくなるし、一方、粒子内部まで試料溶液が拡散するには時間がかかるため、拡散因子 α も小さくなるはずである。この効果を調べるため、粒子の大きさ以外の条件を同じにし、染料の展開を所定時間行ない、染料の濃度分布を描いた(図6)。それぞれ相当する理論曲線を描き、両者の比較により $\alpha\beta$ および a の値を求め、実測した a の値とともに表2に示した。

プロフィールも a の値も100 meshの場合を除いて、実験と理論はよく一致し、 $\alpha\beta$ の値も150~200 meshの方が100~150 meshの方より大きい。100 meshの場

合は、粒子が100 mesh以下のものを分別してないこと、粒子が大きすぎて詰め方が不均一であったことなどにより、部分的に流れが速かったりして、分別帯が広がってしまうのではないかと考えられる。

4.3 充填率の影響

吸着剤が密に充填されれば、粒子間を素通りする展開液は少なくなるので、 β は大きくなり、また a の値は小さくなることが予想される。そこで、充填率が変わることによるカラム内の試料の吸着プロフィールの変化を調べた。充填率の異なる3種のカラムは100~150 mesh ポリアミ

ド粉末について、(1)自然落下法で充填($\eta = 0.818$)、(2)アスピレーターで減圧しながら充填($\eta = 0.786$)、(3)棒で押しつけながら充填($\eta = 0.763$)することによって得られた。実験結果と理論曲線を図7に示す。

実験から得られたプロフィールのピークの位置と高さから $\alpha\beta$ および a の値を求め、測定値と合わせて表3に示

Table 2 Values $\alpha\beta$, a and R_f in three different systems (150~200-, 100~150-, below 100-mesh adsorbent)

Conditions: See Fig. 6

System	Adsorbent [mesh]	$\alpha\beta$ (calc.)	a [cm ³] (calc.)	a [cm ³] (obs.)	R_f (obs.)
(a)	150~200	0.32	0.15	0.16	0.39
(b)	100~150	0.23	0.50	0.51	0.50
(c)	<100	0.30	2.5	0.81	0.48

Fig. 6 Effect of particle size of adsorbent on the distribution curves at 40°C

- $K = 4.3$ [1/kg]
- adsorbent: (a) 150~200 mesh, (b) 100~150 mesh, (c) <100 mesh polyamid powder
- $\eta = 0.800$
- Numbers on curves are eluting volume [ml]
- : experimental, —: theoretical

Fig. 7 Effect of porosity on the distribution curves at 40°C

$K = 4.3$ [1/kg], $V = 18$ [ml]
 adsorbent: 100~150 mesh polyamide powder
 (a) $\tau = 0.764$, (b) $\tau = 0.786$, (c) $\tau = 0.814$
 -----●-----: experimental, ————: theoretical

Table 3 Values for $\alpha\beta$, a and R_f in three different systems ($\tau = 0.818$, $\tau = 0.786$, $\tau = 0.763$)

Conditions: See Fig. 7

System	τ (—)	$\alpha\beta$		a [cm ³]		R_f	
		(calc.)	(obs.)	(calc.)	(obs.)	(calc.)	(obs.)
(a)	0.818	0.23	0.53	0.51	0.52	0.46	
(b)	0.786	0.24	0.30	0.34	0.49	0.42	
(c)	0.763	0.25	0.15	0.19	0.47	0.39	

*) from the equation (1)

した。

充填率が変化しても α が変わることは考えられないので、 $\alpha\beta$ の変化は β のみの変化と考えてよく、予想通りの結果を示している。また、 a の値が大きく変化していることからわかるように、ピークの高さも著しく違って現われた。これは β が分帯の形に大きな影響を及ぼすことを示している。

また(1)式を用いて計算した R_f 値と実測した R_f 値にはかなりの差が見られる。

5. 結 論

繊維集合体を染液流動によって染色する場合の染色機

構を研究するための基礎研究として、その機構が類似しているカラムクロマトグラフィーの試料の分布を表わす式の誘導を行なった。

液流動として脈流を仮定することにより、分配抽出の理論と組み合わせて、カラム内の試料の濃度分布を表わす式を帰納法により導くことができた。今まで考慮されなかった注入試料の中のほか、吸着剤粒子の大きさの効果、展開速度の効果もこの式に含めることが可能となった。

種々の条件で分散染料のカラムクロマトグラムを観察し、導いた式がこれらの結果をよく説明できることがわかった。

文 献

- 1) J. Crank and J. Boulton; *J. Soc. Dyers Col.*, 68, 109 (1952)
- 2) J. Crank, W. Armfield and J. Boulton; *ibid.* 72, 278 (1956)
- 3) L. C. Craig; *J. Biol. Chem.*, 155, 519 (1944)
- 4) A. J. P. Martin and R. L. M. Synge; *Biochem. J.*, 35, 1358 (1941)
- 5) S. W. Mayer and E. R. Tompkins; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2866 (1947)