(昭和57年12月27日受理)

p-アミノアゾベンゼン-ナイロン6系の 染着平衡に及ぼす圧力の効果*

京都工芸繊維大学工学部 勢田二郎・伊藤泰輔

EFFECT OF PRESSURE ON DYEING EQUILIBRIUM IN *p*-AMINOAZOBENZENE-NYLON 6 SYSTEM

By Jiro Seta and Taisuke Ito

(Faculty of Polytechnic Sciences, Kyoto Institute
of Technology, Matsugasaki, Kyoto 606)

Nylon 6 was dyed in aqueous solution of *p*-aminoazobenzene (pAAB) at temperatures ranging from 51°C to 99°C and pressures up to 2.5 kbar. The adsorption isotherms were found to be linear under the pressures and the partition coefficient K increased with increasing pressure. The pressure dependence of K was analysed and discussed in terms of ΔV° as obtained by

$$\Delta V^\circ = -RT(\partial \ln K / \partial P)_{P \rightarrow 1 \text{ bar}}$$

where R , T and P are the gas constant, the absolute temperature and the pressure, respectively, and ΔV° is the difference in the partial molar volumes of pAAB in solution and in the amorphous phase of nylon 6. ΔV° was found to be independent of temperature within the experimental error, the average value being $-5.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Referring to the reported data on ΔV° , the above result suggests that the pAAB molecule was adsorbed on nylon 6 by a force corresponding to "1.5 hydrogen bonds".

(Received December 27, 1982)

1. 緒 言

分散染料による染色においては、よく知られているように、染着平衡の条件において、溶液相における染料濃度 $[D_s]$ と、繊維の非結晶相における染料濃度 $[D_f]$ との間に式(1)の分配則が成立する*1。

$$[D_f]/[D_s] = K \quad (1)$$

本報告では分配係数 K に対する圧力 P の効果より得られる染着に伴う染色系の体積変化 ΔV° について述べる。これに関する知見は、染色の物理化学においては未知の分野に属し、本報告ではナイロン6(Ny6)を *p*-amino-

azobenzene(pAAB)の水溶液から染色した場合の ΔV° を求め、染着と体積変化との関係から染着の機構について論じる。

2. 理 論

水系において分散染料により高分子固体を染色する場合、系における染料分子 M の濃度が十分に希薄であることおよび式(1)の分配則が実験的によく成立することなどから、 M が高分子固体の非結晶領域にのみ均一に“溶解”し、溶液相および非結晶相における M の活量係数を大気圧下で1、その圧力依存性は両相で等しいとすれば、形式上理想溶液の取り扱いが可能である^{1a~d)}。本報告においてもこの古典的取り扱いに従うとすれば、染料分子 M の溶液相における化学ポテンシャル μ_s 、同じく非結晶相における化学ポテンシャル μ_f は大気圧下でそれぞれ次により与えられる。

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln [D_s] \quad (2)$$

$$\mu_f = \mu_f^\circ + RT \ln [D_f] \quad (3)$$

* この報文を「高圧力下における染色の物理化学(第6報), Studies on the Physical Chemistry of Dyeing under High Hydrostatic Pressure (Part 6)」とする。

*1 例えば、文献1a, b)によれば、記号 D を拡散係数と染料濃度とに共用している。若干まぎらわしいが本報文においてもこれに従うことにする。

平衡状態 ($\mu_s = \mu_f$) においては

$$-(\mu_f^\circ - \mu_s^\circ) = -\Delta\mu^\circ = RT \ln K \quad (4)$$

ここに $-\Delta\mu^\circ$ は M の高分子に対する標準親和力である。

さらに $(\partial G / \partial P) = V$ の関係式を用い次が得られる。

$$\Delta V^\circ = -RT (\partial \ln K / \partial P)_{P \rightarrow 1 \text{ bar}} \quad (5)$$

式 (5) において $P \rightarrow 1 \text{ bar}$ の条件は活量係数 = 1 の仮定を満足させるのに必要である。ここに ΔV° は M の非結晶相における部分モル容積 ($\bar{V}_f^\circ$) と、同じく溶液相における部分モル容積 ($\bar{V}_s^\circ$) との差²⁾である。

$$\Delta V^\circ = \bar{V}_f^\circ - \bar{V}_s^\circ \quad (6)$$

以上から K の圧力依存性を実験によって求めれば、式 (5) より ΔV° を求めることができる。われわれの場合、 ΔV° は、非結晶相において、M とそれを取り巻く高分子、同じく溶媒分子の 3 者の相互作用によりつくられる凝縮系の容積から、溶液相における M とそれを取り巻く溶媒分子よりつくられる凝縮系の容積を、M の 1 mol について差し引いたものである。

3. 実験方法

3.1 Ny 6

(株)ユニチカより恵与された Ny 6 フィルム (#2500) を温水 (70℃) により洗浄後、水中熱処理 (110℃/6 h) を行い、減圧乾燥 (40℃/48 h) の後使用した。ベンゼン-四塩化炭素を用いた浮沈法による熱処理試料 (乾燥試料) の密度 ρ は 1.143 g/cm³ で、これより求めた容積結晶度 x_v は 0.33 である。また試料の水膨潤時の厚さは 28.1 μm であった。

3.2 pAAB

市販品 (試薬特級) を水溶液より再結晶をくり返して使用した。m.p. 123.4℃。

3.3 装置および方法

図 1 は厚肉高压シリンダー L とその中に置いたパイレックス ガラス製の染色容器 Z である。Z の中の試料 P、攪拌用のガラス球 Q および染料溶液 S は、フッ素ゴム製 O-リングを有する可動のテフロン栓 R により、圧力媒体 U と隔てられている。P の大きさは 1.5 cm $\times$ 7.5 cm $\times$ 0.0028 cm (厚さ)、また重さは 35 mg で、重さの測定はセミマイクロ秤量により得た。L には高压導管 T により圧力既知のシリコン油媒体が送られ、また図 1 の全体は恒温槽内部において周期 10 cpm によりシーソー運動が行われる。圧力の測定は、ブルドン管型 Heise 圧力計 (16 インチ) により行った。染色条件は次のとおりである。

- pAAB 濃度: 20 mg/l 以下の種々の濃度
- 染色温度: 51, 60, 70, 80, 90, 99℃
- 圧力: 1 (大気圧), 500, 1000, 1500, 2000, 2500 bar

Fig. 1 Schematic diagram of the high-pressure cylinder.

L: pressure cylinder, M: jointing bolt, N: stopper bolt, P: sample film, Q: glass ball for stirring, R: Teflon plug having a fluorine-rubber O-ring, S: pAAB aq. soln, T: high-pressure tube, U: pressure transmitting fluid, Z: glass tube

d) 染色時間: 3 h (70℃以上); 16 h (51, 60℃)

ここに上述の染色条件が染着平衡を得るのに十分であることは、予備実験により確認してある。 $[D_s]$ および $[D_f]$ は、染着平衡を得た後、大気圧の下で溶液および Ny 6 試料中の pAAB 濃度を定量することにより求めた。すなわち、溶液濃度は分光光度計 (日立 340 型) により 375 nm の吸光度の値から、Ny 6 試料中の pAAB 濃度はジメチルホルムアミド/水 (1/1) 混合溶媒により抽出の後、390 nm の吸光度の値から常法により算出した。なおこの混合溶媒中においては、pAAB の光異性化に伴う吸光度の経時変化は認められなかった。

本報告では、 $[D_s]$ および $[D_f]$ の単位は容量モル濃度を用いた。Ny 6 試料における非結晶相の容積は、非結晶領域の全域を accessible 領域と仮定して容積結晶度 ($x_v = 0.33$) を用いて計算した。このとき、膨潤度による補正は行わなかった。圧力により、Ny 6 非結晶相および水はいずれも収縮するが、Ny 6 非結晶相の体積圧縮を 1000 bar において 2~5% と仮定³⁾ し、また水の体積圧縮⁴⁾ は 1000 bar において 3.74% (50℃) および 3.95% (95℃) であるから、これらを用いて計算したところでは、両者の体積圧縮が大気圧下の $[D_f]$ および $[D_s]$ のデータより得られる ΔV° におよぼす補正効果は、K が $[D_f]$ と $[D_s]$ との商の形で与えられているためにほぼ無視できることがわかった。

4. 実験結果および考察

表 1 に各温度および圧力に対して得られた $[D_s]$ および $[D_f]'$ の結果を示す。 $[D_f]'$ は試料の乾燥重量についての染料の重量モル濃度である。 $[D_s]$ は mol/l, $[D_f]'$ は mol/kg の単位を用いている。表 1 の $[D_f]'$ の数値を $\rho /$

Table 1 Results of $[D_s]$ and $[D_f]'$ at various temperatures and pressures. The partition coefficient K was calculated from $[D_f]$ which was obtained by correction from $[D_f]'$ (see text).

Temp. (°C)	Pressure (bar)											
	1		500		1000		1500		2000		2500	
	$[D_s]$	$[D_f]'$	$[D_s]$	$[D_f]'$	$[D_s]$	$[D_f]'$	$[D_s]$	$[D_f]'$	$[D_s]$	$[D_f]'$	$[D_s]$	$[D_f]'$
51	0.42	1.80	—	—	0.39	1.88	—	—	0.26	1.78	0.30	2.02
	1.33	5.85	1.14	5.10	1.15	5.99	0.86	4.85	0.97	5.99	0.83	5.72
	2.41	10.2	2.41	10.5	2.06	11.5	1.77	10.9	1.82	12.5	0.97	6.88
	3.57	14.9	3.40	16.1	3.05	17.2	3.24	17.8	2.78	18.1	2.80	19.7
	4.60	20.6	4.83	22.7	4.54	24.7	4.19	23.9	4.13	26.1	3.73	24.6
	K	738	788		935		975		1104		1163	
60	1.35	4.67	1.32	5.20	1.25	5.09	0.63	2.81	0.99	4.74	—	—
	2.69	9.59	2.58	9.49	2.44	10.4	2.36	11.5	2.05	10.5	—	—
	3.76	13.8	3.99	15.6	3.86	16.9	3.56	18.3	2.36	12.3	—	—
	5.75	19.0	5.56	20.5	5.32	21.4	4.71	23.0	4.63	23.6	—	—
	K	593	644		714		842		870			
70	0.55	1.51	—	—	—	—	0.64	2.11	0.42	1.59	—	—
	1.77	4.27	1.57	4.22	1.51	4.34	1.36	4.49	1.28	4.78	1.23	4.93
	3.42	8.76	2.99	8.55	2.80	8.24	2.73	9.66	2.42	9.26	1.51	6.89
	5.15	13.1	4.35	12.4	4.12	12.2	4.23	13.9	3.04	11.2	3.80	15.2
	6.86	16.6	6.31	18.3	6.05	17.8	5.20	18.0	5.55	20.2	4.73	19.7
	K	425	488		501		581		631		707	
80	0.55	1.38	—	—	0.55	1.34	—	—	—	—	0.46	1.46
	1.91	3.26	1.76	3.45	1.59	3.67	1.46	3.83	1.27	3.63	1.23	3.29
	3.38	6.31	3.35	6.68	1.63	3.62	1.50	3.77	1.51	4.31	2.96	8.60
	3.48	5.99	3.39	6.99	3.16	7.15	3.06	7.33	2.62	6.70	—	—
	5.41	9.49	5.18	9.48	3.24	7.03	3.27	7.73	2.95	7.68	4.21	11.8
	5.52	9.62	5.87	11.0	5.17	10.2	5.62	12.7	4.25	11.2	4.92	13.2
90	5.93	10.5	7.13	13.3	6.86	13.5	6.55	14.5	6.43	15.1	6.21	16.0
	8.49	14.9	7.32	13.7	6.89	13.4	—	—	—	—	—	—
	K	303	324		352		397		436		464	
99	0.71	0.82	1.80	3.07	1.75	3.20	1.68	3.66	1.54	3.34	—	—
	1.85	2.55	3.44	5.59	3.60	6.43	1.71	3.35	1.54	3.23	—	—
	3.44	4.60	7.40	10.7	5.66	9.51	3.89	6.93	3.89	7.79	—	—
	6.40	8.66	7.76	11.3	7.66	13.7	6.22	11.1	5.53	11.1	—	—
	7.42	10.5	—	—	7.71	12.3	—	—	7.01	13.5	—	—
	K	233	256		292		317		341			
99	1.93	2.15	0.66	0.75	0.72	1.25	0.63	1.00	0.65	1.27	0.60	1.12
	3.89	4.40	1.97	2.60	1.99	2.70	1.62	2.58	1.88	2.94	1.80	3.23
	6.14	7.25	5.80	7.60	3.80	5.27	3.43	4.92	3.56	5.82	3.70	6.53
	6.31	7.97	8.01	10.7	7.57	10.6	7.69	11.3	5.39	8.55	5.22	9.13
	8.50	9.43	—	—	—	—	—	—	—	—	7.16	12.6
	K	194	225		240		253		276		301	

$[D_s]: \times 10^{-5} \text{ mol/l}, [D_f]': \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$

$(1-x_v)$ 倍すれば(ただし ρ の単位は g/cm^3 を用いる) mol/l 単位による $[D_f]$ が得られる。

次に図2に一例として70°Cでの各圧力に対する $[D_f]$ vs. $[D_s]$ の結果を示す。このように、大気圧下で従来認められている分配則が高圧下においてもよく成立することがわかる。分配係数 K は圧力の増加とともに増加し、したがって圧力は pAAB の Ny6 に対する染色に対し有利に作用し、親和力を増加する。ここに Le Chatelier の

原理により ΔV° は負である。図2に示す各実験点を通る回帰直線の勾配より得られた分配係数 K の結果を表1に示す。

ΔV° を求めるために、図3に各温度における $\ln K$ vs. P の関係を示す。各温度につき、 $\ln K$ と P の間には似た勾配の直線関係が得られた。最小二乗法で決めたこれらの勾配の値を用いて ΔV° が表2のように得られた。表2には、式(4)より求めた $-\Delta \mu^\circ$ および常法により $-\Delta \mu^\circ$

Fig. 2 The adsorption isotherms of pAAB on Ny 6 at 70°C under various pressures.

Fig. 3 Plots of $\ln K$ vs. pressure at various temperatures.

$/T$ vs. $1/T$ の直線プロットの勾配より求めた ΔH° , また $-\Delta\mu^\circ$ と ΔH° とから求めた ΔS° のいずれも大気圧下での値を示す。

さて, 以上に得られた ΔV° , $-\Delta\mu^\circ$, ΔH° , ΔS° の結果につき考察する。まず ΔV° の温度依存性は実験誤差の範囲内で認められず, 平均値として $-5.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の結果である。本研究は実験装置の条件により, 各プロットはバッチ法により得ており, また実験内容を連続化および自記記録化することは困難と考えられるので, 上述の実験誤差をさらに改良するには困難が予想される。なお, 大気圧下での結果を西尾⁶⁾の結果と比較すると, $-\Delta\mu^\circ$ の値はほぼ一致するが, ΔH° , ΔS° については西尾の結果よりやや大きい値が得られた。

次に ΔV° の数値の例として, 従来より次のような結果が得られている。

(例1)²⁾ たとえば1-pentene (C_5H_{10}) および1-decene ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$)の比重⁶⁾(20°C)はそれぞれ0.6405および0.7408であるが, 仮に, 1-penteneを2量化して1-deceneを得たものとする, 《1-pentene分子2個から, 一方の末端2重結合(結合長 $1.33 \text{ \AA}$)が1重結合($1.54 \text{ \AA}$)に膨張し, 代りに, $-\text{CH}=\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_3-$ のvan der Waals接触(vdW接触)($\cdots$)が共有結合C-Cに収縮することによる効果》は, 上述の比重の実験値から $-30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。

(例2)⁷⁾ 二硫化炭素中における1-butanolの水素結合による2量化物の濃度は, 25°Cにおいて5820 atmの圧力により, 大気圧における値の24倍に増加する。このことから, 水素結合 $\text{OH} \cdots \text{O}$ の生成に対する ΔV° は $-3.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。上述において仮にO-H結合の軸上においてvdW接触している他分子のO原子が, 水素結合の生成によりO-HのOとの間の距離を $1 \text{ \AA}$ 短縮したものとし, このことによる体積の収縮は, 半径 $1.4 \text{ \AA}$ (O原子のvdW半径), 長さ $1 \text{ \AA}$ のシリンダーに相当するものとして計算²⁾すると, $3.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり, 上述の実験値によく一致する。

(例3)²⁾ 弱酸の解離(たとえば, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{smallmatrix} + \text{H}_3\text{O}^+$)においては, $\Delta V^\circ \approx -12 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。

Table 2 Thermodynamic data at 1 bar for adsorption of pAAB on Ny 6.

Temp.(°C)	51	60	70	80	90	99	ΔH° (kcal/mol)	ΔS° (cal/mol/deg)
ΔV° (cm^3/mol)	-5.1	-5.7	-5.7	-5.3	-5.9	-5.0	-6.9	-8.2
$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	4.21	4.18	4.08	3.97	3.89	3.86		

(例4)⁸⁾ 水に溶けた benzene を benzene 液体中へ移すことによる ΔV° は $+6.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。これは、水に溶けている benzene 分子が、水の構造の空孔中に嵌まり込むため、その $\bar{V}^\circ$ が純 benzene 中におけるよりも小さくなるからである。

上述の四つの例を参考に、われわれの $\Delta V^\circ = -5.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の結果を考察すると、まずごく単純に、《系における結合の生成は、原子間距離の短縮による系の体積の収縮を生じ、またそのときの結合の強さは収縮の大きさに反映される》と考えれば、pAAB の Ny 6 に対する染色は、“水素結合 1.5 個分”の結合力により起っていると解釈できる。pAAB 分子がこれだけの結合力により、有効接触面積 (pAAB 分子の vdW 接触模型のシルエットの面積) $75.5 \text{ \AA}^2$ (図4) において Ny 6 分子と結合していることになる。表2の ΔH° の値 (-6.9 kcal/mol) と、水素結合の生成に伴う ΔH° の値 (約 -4 kcal/mol)⁹⁾ とを比べると、前者は後者の約 1.7 倍であり、 ΔV° による結合力の比較と ΔH° による結合力の比較がほぼ一致する点が指摘できる。

pAAB 分子には親水性のアミノ基があり、また Ny 6 もかなり親水性で非結晶領域には拡散した H_2O 分子が存

Fig. 4 The computer-drawn silhouette of the van der Waals contact model of pAAB.

在するので、事柄が複雑になるが、上述の(例4)の観点からすれば、pAAB分子が水の相からNy 6 の非結晶相へ移動するのに ΔV° の正の効果を伴う可能性も考えられる。この効果と結合生成に伴う ΔV° の負の効果とが相殺した結果が、われわれの場合の $\Delta V^\circ = -5.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であるとすれば、pAAB分子とNy 6 との結合力が“水素結合 1.5 個分”より大きいことも考え得る。これらの点に関しては、現在の実験結果からは議論を進めるわけにはゆかない。現在、染色媒体を変える実験、pAABとは $-\Delta H^\circ$ の値を大きく異にする染料分子を用いる実験、疎水性のポリエチレンテレフタレートを用いる実験などに研究を拡張している。

付記: Ny 6 フィルムを恵与された(株)ユニチカに感謝する。なお、本研究の一部は第28回高分子研究発表会(神戸、1982. 7. 2)において発表した。

文 献

- 1) a) T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oliver & Boyd, London, Chap. IV, (1954); b) R. H. Peters, "Textile Chemistry", Elsevier Scientific, Oxford, Chap. 5, (1975); c) B. Miličević, F. Kern, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 2049 (1961); d) B. Miličević, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1466 (1963)
- 2) S. D. Hamann, "High Pressure Physics and Chemistry", ed. by R. S. Bradley, Academic Press, Vol. 2, Chap. 7. ii., (1963)
- 3) Ny 6 の非結晶領域の圧縮ひずみに関する報告はまだなされていないようである。Ny 6 (α) 結晶の静水圧体積ひずみは 20°C において 1.236% (1000 bar) である (T. Ito, *Polymer*, **23**, 1412, 1982)。ここでは Ny 6 非結晶部の $50\sim 100^\circ\text{C}$ における 1000 bar での体積ひずみとして、2~5%を仮定した。
- 4) P. W. Bridgman, "The Physics of High Pressure", Strangeways Press, Chap. 5, (1949)
- 5) 西尾 稔, 日化第10年会講演要旨集, 8 (1957)
- 6) "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin, III, 770b, 858b, (1958)
- 7) E. Fishman, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **24**, 548 (1956)
- 8) G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3401 (1962)
- 9) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Appendix B, Freeman & Co., (1960)