(昭和 34 年 7 月 22 日受理)

塩基性染料によるビニロンの染色

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

DYEING OF VINYLON WITH BASIC DYES

By Akira Katayama, Nobuhiko Kuroki and Kenzo Konishi

(College of Engineering, University of Ōsaka Prefecture, Ōsaka, Japan)

To investigate the mechanism of dyeing of Vinylon with basic dyes, the absorption isotherms of C. I. Basic Blue 9, C. I. Basic Violet 3, C. I. Basic Bed 2, C. I. Basic Blue 26, C. I. Basic Violet 10 and C. I. Basic Orange 2 in presence or in absence of salt were determined at 80°C.

The isotherms obtained were represented approximately by the following equation which was a linear combination of two functions.

$$[D]_F = K[S][D]_S / 1 + K[D]_S K' [D]_S \quad (1)$$

It is considered that in the equation (1), the term $K[D]_S[S]/1 + K[D]_S$ corresponds to the dyeing mechanism which takes place by adsorption of dye cations by carboxyl anions in Vinylon, and that the term $K'[D]_S$ corresponds to the dyeing mechanism which takes place by solution of dye into the fibre.

By the use of the equation (1), the saturation value, the number of carboxyl groups in Vinylon, can be calculated from the isotherms. The values calculated were ca. 8m. mol/kg fibre. ($[D]_F$ and $[D]_S$ are the concentration of dye in the fibre and in solution, $[S]$ the saturation value, K, K' constant).

(Received July 22, 1959)

諸 言

塩基性染料によるビニロンの染色に関しては、既に渥美¹⁾、吉川²⁾、吉武³⁾などによる報告があるが、これらは主としてビニロンのホルマル化度、染浴の pH が染色量におよぼす影響に関するものである。

一方 Glenz⁴⁾ はアストラゾン染料を用いて Dralon 繊維を染色した際、染料の飽和値当量は一定値を示し、その値は繊維中に存在する酸性基当量と一致することを認めている。

ビニロンもポリビニルアルコールの二次的複雑性のために繊維中にはカルボキシル基が存在しており、塩基性染料により染色されることが期待されるが、そのカルボキシル基含量はかなり少いにもかかわらずきわめて濃色に染色されることが知られている。

著者らはその染色機構をしる目的で、6種の塩基性染料を用いて浴中に食塩が存在する場合、しない場合(いずれも中性浴)のビニロンに対する染色等温曲線を80°Cで決定して若干の考察を行なつた。

試料および測定方法

平衡染色量の測定に用いた染料は C. I. Basic Blue 9 (Methylene Blue), C. I. Basic Violet 3 (Methyl Violet), C. I. Basic Red 2 (SafraninT), C. I. Basic Blue 26 (Victoria Blue B), C. I. Basic Violet 10 (Rhodamine B) および C. I. Basic Orange 2 (Chrysoidine) の6種の染料であり、いずれも市販品を水または水-アルコール溶液から再結晶して純品と思われるものを使用した。用いたビニロン、食塩は前報⁵⁾と同様のものである。

平衡染色量の測定方法は前報⁵⁾と同様であるが、染色時間は 80°C で 24 時間とした。

C. I. Basic Blue 9

C. I. Basic Red 2

Fig. 3 Absorption isotherms of C. I. Basic Blue 26 at 80°C.

Fig. 1 Absorption isotherms of C. I. Basic Blue 9 at 80°C.

Fig. 4 Absorption isotherms of C. I. Basic Red 2 at 80°C.

Fig. 2 Absorption isotherms of C. I. Basic Violet 3 at 80°C.

C. I. Basic Voile 10

C. I. Basic Blue 26

Fig. 5 Absorption isotherms of C. I. Basic Violet 2 at 80°C.

Fig. 6 Absorption isotherms of C. I. Basic Orange at 80°C.

結果と考察

著者らはまず上記6種の染料を用いて中性浴からビニロンを染色し、浴中の食塩濃度が 43.7m・mol および無塩の場合の染着等温曲線を 80°C で決定した。その結果は第1～6図に示した。

得られた染着等温曲線はいずれの染料の場合にもかなり著しい屈曲点をもっている。すなわち繊維中の染料濃度がある値に達すると染着等温曲線の傾斜は急に減少する傾向のあることを示し Glenz⁴⁾ が Dralon 繊維について得た結果と傾向は一致しているが、直線部分の傾斜は Dralon の場合に比して非常に大となつている。

Glenz⁴⁾ の指摘しているごとく染着等温曲線上の各点上の傾斜は繊維-染料間の親和性の尺度とみなすことができるので $[D]_F/[D]_S$ を $[D]_F$ に対してプロットしてみると C. I. Basic Blue 9 の場合には第9図のごとくなり、 $[D]_F$ が5付近で $[D]_F/[D]_S$ の値が急に減少することを示している。

Fig. 7 Relation between the slope of isotherm and the dye concentration in the fibre (C. I. Basic Blue 9).

Fig. 8 Relation between dye concentration in the fibre and salt concentration in the dye bath (C. I. Basic Blue 26).

C. I. Basic Blue 9 の場合には繊維の染料濃度が 5 m. mol/l 付近に達するとその染着量が急に減少し、この点の前後においては染色の機構が異なることが推察される従つて、得られた染着等温曲線を親和力の大きな曲線部分と親和力の小さい直線部分の 2 つの部分に分けて考えることにする。

ビニロン中に存在するカルボキシ基と染料カチオンが次式のごとく造塩結合を行つて

(D^+ , X^- …… 染料カチオンおよび染料アニオン)

染色が行なわれる場合には、特定の座席で染色が起るのでその染着等温曲線は Langmuir の吸着式に従う曲線となるはずであるので、得られた染着等温曲線の初めの曲線部分はこのような造塩結合による染色に対応するものと思われる。

さらに C. I. Basic Blue 9, C. I. Basic Violet 19 および C. I. Basic Orange の曲線部分では染浴中への食塩の添加は明らかに染着量を低下させる傾向を示し、またこの実験条件では染着量の低下が認められなかつた C. I. Basic Blue 26, C. I. Basic Violet 3 および C. I. Basic Red 2 においても浴中の食塩濃度が十分に小さい範囲では第 8 図に示したごとく塩添加によつて明らかに染着量が低下していることは、塩添加によつて浴中の Na^+ が染料カチオンとビニロン中のカルボキシ基を争奪し合うめたと説明され、曲線部分が造塩結合による染色に対応するものであることの一つの証拠となつている。

一方無塩の場合の溶解または多数の座席で染色が行な

われるときの染着等温曲線は原点を通る直線となるはずであるので、得られた染着等温曲線の直線部分はこのような染色に対応するものと考えられる。さらに浴中に塩を添加した場合にはいずれの染料においても直線部分の染着量が増大する傾向がある (第 1~6 図参照) ことはつぎのように説明される。

すなわち溶解、吸着いずれの機構によつて染色が行なわれても、この部分では染料は造塩結合に与らないので繊維中の染料は染料カチオンとして存在しているため繊維-染浴相界面には膜電位が生じ染色を妨げるようになると思われる。塩添加はこのような膜電位を低下させるので染着量が増大するのであろう。

さきに浴中への塩添加によつて曲線部分での染着量の低下が認められなかつた C. I. Basic Blue 26, C. I. Basic Violet 3 および C.

I. Basic Red 2 の場合には膜電位の低下による直線部分の染着量の増大が著しいため見掛け上曲線部分でその低下が認められないものと思われる。

以上のごとく塩基性染料によるビニロンの染色においては造塩結合によるものと、溶解または多数の座席への吸着現象によるものとの二つの染色機構が同時に起るも

Fig. 9 Relation between ξ -potential of vinylon and electrolyte concentration in solution at 20°C.

のとすれば繊維中の染料濃度は Langmuin 式と直線関係式との線型結合によつて表わされる。

$$[D]_F = K[S][D]_S / 1 + K[D]_S + K'[D]_S \quad (2)$$

([S]……造塩結合による染色の飽和質 K, K' ……定数)

(2)式を用いて各染料につき, $K, K', [S]$ を計算した結果を第1表に示した。ただし C. I. Basic Orange 2 の場合には染色等温曲線の屈曲点が明瞭でなく(2)式を適用することができないので直線部分を外挿して縦軸との

交点から $[S]$ を求めた。

Table 1
Calculated Values of K, K' and $[S]$

Dye	K (m. mol/l)	K'	$[S]$ (m. mol/kg)
C. I. Basic Blue 9	0.0132	0.70	4.94
C. I. Basic Red 2	0.00705	2.94	4.89
C. I. Basic Violet 3	0.00510	8.10	8.18
C. I. Basic Blue 26	0.000365	64.5	8.14
C. I. Basic Violet 10	0.00344	51.4	7.80
C. I. Basic Orange 2	—	15.5	8.00

≠8

つぎにビニロン表面での染料の濃度分布に関する知識を得るため、種種の電解質および C. I. Basic Blue 9 の水溶液中におけるビニロンのとポテンシャルを測定した。結果は第9図に示した。

図から明らかなごとく, H^+ はビニロンのとポテンシャルを低下させるし, あまり高くない濃度では OH^- はとポテンシャルを高めるが電解質の濃度が増すとポテンシャルは低下する, しかし実用濃度範囲では零値に達することはない。

Fig. 10 Absorption isotherms of C. I. Basic Blue 9 at various dyeing conditions.

Fig. 11 Absorption isotherms of C. I. Basic Red 9 at various dyeing conditions.

一方 C. I. Basic Blue 9 の場合には $10^{-4}N$ という低い濃度においてもすでにポテンシャルは正の値を示している。これは染料カチオンがビニロンの負電荷のために静電気力によつて、ビニロン表面に引きつけられてビニロン表面では染料の濃度勾配が高くなつてゐることを示すものである。それ故、染着等温曲線の直線部分を一応溶解現象によるものと考えたと塩基性染料によるビニロンの染色は Dralon の場合と同様に次のごとき段階で進行するものと思われる。

表面吸着 $\rightleftharpoons$ 溶解 $\rightleftharpoons$ 造塩結合

しかしビニロンの場合には溶解部分の全染着量に対する寄与が非常に大きく(第1～6図および第1表の K' 参照)このことが塩基性染料によつてビニロンが濃色に染色される原因となつてゐる。40%ホルマール化ビニロンの無機性/有機性値は約1.5で塩基性染料のそれが大体1～1.5と両者の値が接近していることは興味がある。

第1表から明らかなごとく染料の飽和値は約8m. mol/kgとなつてゐる。ビニロン中のカルボキシ当量を直接決定することは困難であるが、ビニロンの重合度、ケン化反応がメタノール性アルカリで行なわれていることを考慮すると大体妥当な値であると思われる。

一方 C. I. Basic Blue 9 および C. I. Basic Red 2 の場合にはその飽和値はやや低い値を示しているが、染色温度の上昇、集合防止剤として尿素、非イオン活性剤であ

Table II

Saturation Values of C. I. Basic Blue 9 and C. I. Basic Red 2 at various dyeing conditions.

Dye	[S] _{80°C}	[S] _{95°C}	[S] _{80°C, Urea}	[S] _{80°C, Regal}
C. I. Basic Blue 9	4.94	5.81	5.29	5.65
C. I. Basic Red 2	4.89	5.64	6.62	—

るレガールOを浴中に添加することなどによりその飽和値は上昇する傾向を示している(第10, 11図)および第II表参照)。

染色温度の上昇が染料の集合度を減少させる作用のあることはよく知られてゐるし、尿素が C. I. Basic Blue 9 の集合度を減少させる効果を有することは Campbell, Giles⁶⁾らによつて報告されており、また非イオン性活性剤の染料の集合度に対する作用に関しては Luck⁷⁾ はフリーの染料単分子と染料-非イオン性活性剤錯化合物間の平衡を考へて集合度を減少させる効果のあることを示している。さらに塩基性染料は集合性の強い染料であることを考慮するとこれらの染料の飽和値がやや低いのは染料の集合が関係しているものと思われる。

また C. I. Basic Red 2 にレガールOを添加した場合の染着等温曲線が異常であるのは浴中の染料濃度が0.35 m. mol/l 付近で染料-錯化合物間の平衡状態に変化があるのではないかと思われる。

ビニロンのポテンシャルを測定していただいた京都大学工学部繊維化学教室桜田一郎教授、吉崎修氏ならびにビニロンを提供していただいた倉敷レイヨンKKに厚く感謝する。

文 献

- 1) 渥美; 織工試彙, 35, 62 (1955)
- 2) 吉川; 大工試季報, 7, 5 (1956)
- 3) 吉武; ビニロンの染色加工 (高分子化学刊行会, 昭26)p. 59
- 4) Glenz, Beckmann; *Melliand Textil Ber.*, 38, 206 (1957)
- 5) 片山, 黒木, 小西; 織学誌, 15, 1007 (1959)
- 6) Campbell, Giles; *J. Soc. Dyers & Colourists*, 74, 221 (1958)
- 7) Luck; *J. Soc. Dyers & Colourists*, 74, 164 (1958)