(昭和36年5月18日受理)

アクリロニトリル繊維の染色に関する研究

第12報 アニオン染料と塩基性ビニル化合物との相互作用について

岐阜大学工学部 高瀬 福巳・小川 利彦

第13報 カチオン染料染着におよぼす脂肪族アミンの影響

岐阜大学工学部 高瀬 福巳・矢留智津子

STUDIES ON THE DYEING OF ACRYLONITRILE FIBRE (PART XII) (PART XIII)

(PART XII) ON THE INTERACTION BETWEEN ANIONIC
DYES AND BASIC VINYL COMPOUNDS*By Yoshimi Takase and Toshihiko Ogawa*

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-machi, Gifu Prefecture, Japan)

To study the mechanism of the interaction between anionic dyes and basic vinyl compounds, the adsorption isotherm of the dye on the film of poly-2-vinyl pyridine and the changes of the absorption spectra of dyes by the addition of poly-2-vinyl pyridine or 2-vinyl pyridine were pursued. The results are as follows:

1. Anionic dye solutions are dissociated to monomer ion and polymer ion. The association equilibrium changes toward the increase of polymer ion by the addition of poly-2-vinyl pyridine or 2-vinyl pyridine. And this change is further promoted with poly-2-vinyl pyridine than with 2-vinyl pyridine.
2. Monomer ion and polymer ion formed in this result are adsorbed respectively on poly-2-vinyl pyridine and 2-vinyl pyridine by the salt forming reaction.
3. When C.I. Acid Red 88 is used as anionic dye, it is dissociated to monomer ion and dimer ion, and monomer ion produces a new metachromacy by adsorbing poly-2-vinyl pyridine.

(PART XIII) THE EFFECTS OF ALIPHATIC PRIMARY AMINE
ON THE DYEING WITH CATIONIC DYES*By Yoshimi Takase and Chizuko Yatome*

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-machi, Gifu Prefecture, Japan)

Acrylonitrile fibre can be dyed with cationic dyes.

In this paper the application of Sevron dyes by using aliphatic primary amines as the surface active agent having affinity for the fibre Kanekalon K (acrylonitrile-vinyl chloride co-polymer) was examined in regard to the rate of dyeing and absorbing of the agent. Though the agent has retarding effect during the early stages of dyeing, the initial exhaustion of dyes can be controlled by using a small amount of it. Aliphatic primary amine acts so as to retard the dyeing of fibre by Sevron dyes in inverse proportion to the molecular weight. In order to determine the absorption of the agent on the fibre, the amine estimation method was applied. It was found that both dodecyl amine acetate and octadecyl amine acetate are absorbed the same amount by the fibre.

From the results above mentioned, it seems quite evident that the retarding effect of primary amines is due to the fact that the long-chain portion of the molecule and Sevron dyes compete

against each other to the occupation of acid sites in the fibre molecular. Therefore, it may be concluded that this cationic auxiliary is particularly effective for controlling dyeing rate so as to obtain the level dyeing.

(Received May 18, 1961)

第 12 報 アニオン染料と塩基性ビニル化合物との相互作用について

1. 緒 言

アクリロニトリル繊維は第 1 銅イオン法以外にアニオン染料に対して染色性を示さない。この欠点を改良するため、塩基性ビニル化合物を共重合させてアニオン染料吸収の座席を与える方法が採用されているが^{1,2)}、染色機構の詳細は明らかでない。従つて研究の第一段階に、塩基性ビニル化合物として工業的に使われている 2-ビニルピリジンを選び、染料との相互関係を追求した。

2. 実験方法

2-1 2-ビニルピリジン単量体 (M.V.P.) の合成

2-ピコリンとホルムアルデヒドより合成³⁾、71~72°C/32 mmHg における留分を採取した。本試料の特性は、 $n_D^{18}=1.5481$, $d_4^{18}=0.9875$ であつた。

2-2 2-ビニルピリジン重合体 (P.V.P.) の合成

M.V.P. に過酸化ベンゾイルを加えて塊重合させ、石油エーテル、メチルエチルケトンにて数回精製した後、エチルアルコールに溶解、水銀上でフィルム化し、これをデシケータ中に保存、使用の直前に採取して秤量した。フィルムはそのまま染色試料とするか、酢酸に溶解させて吸収スペクトルの測定試料とした。

2-3 吸着平衡

P.V.P. は熱により軟化、酸により可溶化するため、染色温度、pH など染色の条件は限定される。温度 95°C、pH 4.0 以下では染色中に P.V.P. のフィルムは漸次膨潤して、長時間放置すれば一部可溶化の現象を示す。同温でも pH 5.0 (walpole 緩衝液を使用) では、フィルムの膨潤は認められるが、十分染色に耐え得るので、この条件を選び溶比 1:50~350 にて染色を行なつた。吸着量の定量は残浴の濃度測定法によつた。

2-4 染料のスペクトル変化の測定

染料溶液と V.P. 溶液はいずれもあらかじめ酢酸で pH 2.95 に調整して置き、実験条件に応じてそれぞれ必要量を採取、ふりまぜて混合溶液となし、室温で 24 時間放置する。分光光度計 (島津製 QB-50 型) の吸収スペクトル試料とする前に、いまい一回 pH 2.95 を確認して測定を行なつた。

3. 実験結果と考察

3-1 P.V.P. フィルムに対する染色平衡

上記の実験方法で染料の各種濃度における平衡染着量を求めた。染着量 $[D]_\phi$ と染浴濃度 $[D]_\sigma$ の関係は第 1 図のようになり、次のラングミュア式にあてはまる。

$$1/[D]_\phi = 1/K[S]_\phi [D]_\sigma + 1/[S]_\phi$$

ただし $[S]_\phi$ は飽和染着量、 K は常数である。

Fig. 1. Reciprocal plot of absorption isotherm of dye by poly-2-vinylpyridine film.

—□— C.I. Acid Red 18 —▲— C.I. Acid Orange 7
—△— C.I. Acid Green 25 —○— C.I. Acid Green 27
—●— C.I. Acid Red 88 —×— C.I. Acid Violet 51

第 1 図の縦軸の切片より飽和染着量を求めると第 1 表結果となる。第 1 表で側鎖に長鎖の基を有する 2 種のカーボン染料を比較すると、スルホン基を 2 個有する Acid Green 27 の飽和染着量は、Acid Violet 51 の約半量に過ぎない。またカーボン染料以外では、スルホン基を 2 個以上有する Acid Green 25, Acid Red 18 は、いずれもスルホン基 1 個の Acid Orange 7, Acid Red 88 よりも飽和染着量が少ない。この結果より、アニオン染料の染色機構は塩基性ピリジン基に対する染料アニオンの造塩作用によることが明らかとなる。しかし分子量の大きいカーボン染料が、それ以外の染料より染着量が多いことを造塩結合のみでは説明し難く、また繊維内部における染料の構造による立体障害もいじろしいと考えられる。Glenz, Beckmann⁴⁾ はアクリロニトリル繊維に対するカチオン染料の飽和染着量を測定

第1表 P.V.P. に対するアニオン染料の飽和吸着量 (95°C, pH 5.0)

染料	Colour Index No.	構 造 式	分子量	[S] ₀ モル/P.V.P. 基 本 分 子
Orange II	Acid Orange 7		350	0.354
Roccelline NS conc	Acid Red 88		400	0.376
Neutral Cyanine Green GN	Acid Green 25		512	0.175
Carbolan Violet 2 RS	Acid Violet 51		601	0.699
Brilliant Scarlet 3 R conc	Acid Red 18		604	0.218
Carbolan Green G 125	Acid Green 27		702	0.326

し、5種の染料にて同一当量で結合することを認め、繊維の酸性基の中和が行なわれると述べている。しかし本実験で、上記のように同一当量とならないのは、染着に他の要素が加わって影響を与えと考えられる。この一因として、染浴中で染料アニオンが集合し、その形で吸着されることが推察され、これに関して V.P.-染料のスペクトル変化を求めることにより、以下検討した。

3.2 染料の吸収スペクトル

3.2.1 染料濃度による変化

各種濃度における Acid Red 88 の吸収スペクトルは第2図に示される。図より明らかなように、低濃度では

510 mμ に極大波長を有するが、濃度の増加とともにこの波長での吸光係数は低下する一方、455 mμ の付近に新しい吸収帯が現われる。

いま 510 mμ の極大部を染料単量体イオンの吸収帯と考え、455 mμ を染料集合体イオンの吸収帯とみて、その集合度 (n) を 2 と仮定した場合、その間の平衡は次の関係となる。

$$2D^- \rightleftharpoons D_2^{--} \quad (1)$$

$$K = [D^-]^2 / [D_2^{--}] \quad (2)$$

かつ吸光係数の間には次の関係が成立する。

$$\epsilon = \epsilon_M x + \epsilon_D (1-x)/2 \quad (3)$$

Fig. 2. Absorption spectra of various concentration of C.I. Acid Red 88 at pH 5.0.

— 1.953×10^{-5} mol/l — 1.563×10^{-4} mol/l
 - - - 3.906×10^{-5} mol/l - - - 3.125×10^{-4} mol/l
 — 7.813×10^{-5} mol/l

ただし x ; 単量体のモル分率

ϵ ; 見かけの分子吸光係数

ϵ_M ; 単量体イオンの分子吸光係数

ϵ_D ; 2 量体イオンの分子吸光係数

また K と x の間には次の関係も成立する。

$$K = 2cx^2/(1-x) \quad (4)$$

ただし $c = [D^-] + 2[D_2^{--}]$

ϵ_M と ϵ_D は c を 0 および ∞ に外挿して求まる。

(3), (4) 式より pH 2.95 の溶液における Acid Red 88 の K を求めると第 2 表の結果を得た。

第 2 表 C.I. Acid Red 88 の $D_2^{--} \sim D^-$ の平衡定数

— 20°C, pH 2.95 —

$\epsilon_M = 1.268 \times 10^4$, $\epsilon_D = 1.128 \times 10^4$

染料濃度 (mol/l)	分子吸光係数 ϵ	K
2.5×10^{-5}	1.232×10^4	9.03×10^{-4}
5.0×10^{-5}	1.204×10^4	9.09×10^{-4}
7.5×10^{-5}	1.182×10^4	9.55×10^{-4}
10.0×10^{-5}	1.143×10^4	7.65×10^{-4}

染料濃度が 10×10^{-5} mol/l の場合、数値に若干の相違があるが、他はほぼ一定値を示し、これらの平均値として $K = 9.22 \times 10^{-4}$ を得る。しかし集合度を 3 または 4 と仮定して同様に K を求めた場合、染料濃度により大きく異なる値しか得られなかつた。この点より集合度

を 2 とした仮定の正しいことが確認され、かつ、波長 510 mμ は単量体イオン、455 mμ は 2 量体イオンの吸収帯を示すことが推定される (以後はそれぞれ M-帯、D-帯と略す)。

3.2.2 P.V.P. 添加による影響

溶媒に 5% 酢酸を使用して、Acid Red 88 の濃度一定溶液に、P.V.P. を種々の比率で添加した場合の吸収スペクトルは第 3, 4 図となり、また M-帯における吸光係数の変化は第 5 図の如くなつた。

第 3, 4 図にて、P.V.P. を添加しない場合に極大部は M-帯に表われるが、添加量が増加するに従つて短波長側に移行する。またある臨界量に達すると D-帯に極大部が表われ、以後は添加量の増加とともに再び極大部が長波長側に移行する。たとえば第 4 図の No. 5 は無添加にほとんど一致し、またそれよりも添加率の大きい第 3 図、No. 5 は M-帯における吸光係数が無添加よりも大きい値を示し、極大部は M-帯より僅かに長波長にずれる。

以上の要約たる 1) P.V.P. と染料アニオンは造塩

Fig. 3. Changes of absorption spectra of C.I. Acid Red 88 by the addition of poly-2-vinyl pyridine (dye conc. 5.00×10^{-5} mol/l, pH 2.95).

poly-2-vinyl pyridine
 No. 1 — 0.00
 No. 2 — 5.00×10^{-4} g/l
 No. 3 — 5.00×10^{-3} g/l
 poly-2-vinyl pyridine
 No. 4 — 5.00×10^{-2} g/l
 No. 5 — 1.25 g/l

Fig. 4. Changes of absorption spectra of C.I. Acid Red 88 by the addition of poly-2-vinylpyridine (dye conc. 8.00×10^{-5} mol/l, pH 2.95).

poly-2-vinyl pyridine	poly-2-vinyl pyridine
No. 1 — 0.00	No. 4 — 2.00×10^{-1} g/l
No. 2 — 2.00×10^{-3} g/l	No. 5 — 1.00 g/l
No. 3 — 2.00×10^{-2} g/l

Fig. 5. Changes of molar extinction coefficient of M-band by the addition of poly-2-vinylpyridine. C.I. Acid Red 88

—○—	2.50×10^{-5} mol/l
—□—	5.00×10^{-5} mol/l
—△—	8.00×10^{-5} mol/l

作用に基づいて結合 2) Acid Red 88 は単量体イオンと 2 量体イオン間に平衡が成立 3) P.V.P. の添加により吸収スペクトルは 475 mμ 付近で一点に集中し

つつ M-帯、D-帯の間を極大部が移動、この 3 点を総合して考察すると、第 3、4 図の変化は、染料単量体イオン、2 量体イオンと P.V.P. との付加生成物の平衡関係の成立を示すにほかならない。

従来、染料と重合物との相互作用は、その関係が極めて複雑なため、すべてに適用できる一般の理論は確立されていない。しかし、この機構の今日までの多くの見解は、大体 2 種に大別される。すなわち

(1) 高分子物質と染料イオンの間の静電気的作用により、染料の電子構造がある変化を起こしメタクロマシー (metachromacy) が発生する^{7,8)}。

(2) 染料イオンが高分子物質に吸着されて、染料イオンの集合に変化がもたらされる^{5,6,9,10)}。

まず (2) の見地、すなわち染料イオンがピリジン基に吸着された時に、吸収スペクトルは変化しないと仮定する。この場合、第 4 図のスペクトル変化は次のように解釈される。P.V.P. が無添加では M-帯に極大部を有して、染料のほとんどが単量体イオンとして存在する。しかし添加量の増大にともなつて極大部は短波長側に移行し、単量体イオンの付加量に対して 2 量体イオンとの付加量が増加する。そして添加量 0.02 g/l において最大となる。さらに、添加量の増加にともない、極大部が M-帯の方に回復する事実は、2 量体イオンと P.V.P. の付加物が P.V.P. に作用して結果的には染料単量体イオンとの付加物になる。換言すれば第 4 図の結果は次の諸反応に基づく。

ただし D: 染料単量体イオン

D₂: 染料 2 量体イオン

小泉ら¹⁰⁾はポリビニールアルコール硫酸エステルとカチオン染料で行なつた実験にて、多量の重合体を添加した場合、吸収スペクトルが完全に回復する結果から、(2) の見解をとつている。しかるに第 3 図にて、No. 5 の吸収スペクトルは No. 1 に比べ、M-帯の吸光係数が大となり、かつ極大部が長波長側にずれるが、この結果については、(2) の見解のみをもつて解釈し難い。すなわち (1) の見地より、造塩作用により生成した付加物もメタクロマシーを生ずると考えられる。この現象は低分子塩基性有機物質と酸の間に、古くから知られる造塩発色の理論¹¹⁾からも容易に推定し得る。従つて第 3、4 図の結果は (1)、(2) の見解が対立または矛盾するものでなく、むしろ両者をあわせて考察すべきである。これより第 5 図を検討するに、添加量が 10^{-4} g/l 付近で (5)

式の反応により吸光係数が大なる値を示し、次いで 10^{-2} g/l 付近で (6), (7) 式により、小となる。さらに添加量の増大する時、(8) 式の反応が支配的になることを示す。また同図にて、各種の染料濃度につき最小吸光係数を示す P.V.P. 量は第3表のようになり、本実験の濃度範囲では染料モルに対する P.V.P. の基本分子比が 2:1 の時、2 量体イオンとの付加物生成量が最大となる。

第3表 P.V.P.-D₂ 生成が最大となる染料、
P.V.P. 初濃度配分比

	(1) C.I. Acid Red 88 (mol/l)	(2) P.V.P. (基本分子/l)	(3) (2)/(1)
1	2.50×10^{-5}	5.0×10^{-5}	2.0
2	5.00×10^{-5}	10.0×10^{-5}	2.0
3	8.00×10^{-5}	16.0×10^{-5}	2.0

Acid Red 88 以外の染料についても同様の実験を行なった。その結果、Acid Red 88 のように一点に集中しつつ、新しい吸収帯を生ずるスペクトルは得られないが、極大部は P.V.P. の添加により、第4表に示すように移動した。またそれぞれ M-の帯における吸光係数の変化は第6図に示す結果となつた。この図より各染料

Fig. 6. Changes of molar extinction coefficient of M-band by the addition of poly-2-vinyl pyridine.

dye	concentration	wave length
—●— C.I. Acid Red 88	5.00×10^{-5}	510
---△--- C.I. Acid Green 27	5.00×10^{-5}	660
---×--- C.I. Acid Green 25	9.77×10^{-5}	675
---□--- C.I. Acid Red 18	5.00×10^{-5}	515
---●--- C.I. Acid Violet 51	10.0×10^{-5}	560

Fig. 7. Changes of molar extinction coefficient of M-band by the addition of 2-vinyl pyridine (dye conc. 5.00×10^{-5} mol/l).

dye	2-vinyl pyridine
—●— C.I. Acid Red 88	polymer
---○--- C.I. Acid Red 88	monomer
—△— C.I. Acid Green 27	polymer
---△--- C.I. Acid Green 27	monomer

第4表 極大部の波長の移動

染料	極大部の移動
C.I. Acid Red 88	510 mμ → 455 mμ
C.I. Acid Green 25	675 mμ → 655 mμ
C.I. Acid Violet 51	560 mμ → 570 mμ
C.I. Acid Red 18	515 mμ → 505 mμ
C.I. Acid Green 27	660 mμ → 675 mμ

共回復現象を示すことから、染料単量体イオン、集合体イオンとの2種の付加物の存在が確認される。

3.2.3 単量体と重合体による影響の相違

M.V.P. について同様実験した結果を P.V.P. と比較すると、第7図に示すようになった。この図にて染料集合体イオンとの付加物の生成が最大となるに要する V.P. 量は、M.V.P. の方が一層多量を必要とすることが知られる。また、極大部における吸光係数は、Acid Green 27 の場合両者が大体一致し、他方 Acid Red 88 では M.V.P. による付加生成量が小さい結果を示した。従つて (5)~(8) 式の反応への影響も染料によつて異なる点が明確にされた。

4. 総 括

アニオン染料のビニルビリジンに対する染着機構を究明するため、フィルムによる吸着平衡ならびに溶液の吸収スペクトル変化を測定し、次の諸事実を明らかにすることができた。

染料の吸着平衡量はラングミュアの式に従い、これより得た飽和値から、染着の主なる要素は造塩作用と認められる。しかし、これら飽和値は染料により必ずしも同一当量を示さない。従つてこれを染料イオンの集合性より検討した結果、使用した5種の染料はいずれも単量体イオンと集合体イオンとに解離し、次式反応により付加化合物を生成する。

ただし Acid Red 88 の場合、 $n=2$ と決定された。またこの現象は P.V.P. を使用した場合、M.V.P. に比し、より顕著な傾向を示す。以上ビニルビリジンと染

料の相互作用より、一般に塩基性化合物の固相と染料溶液相の間に同様な関連を示唆すると考えられる。

文 献

- 1) Blacker, Katz, Laucius, Remington, Schröder; *Discussion Faraday Soc.*, No. 16, 210 (1954).
- 2) Remington, Schröder; *Text. Res. J.*, 27, 177 (1957)
- 3) 岡村, 宇野, 高化誌 8, 467 (1951)
- 4) Glenz, Beckmann; *Melliand Textilber.*, 38, 296 (1957)
- 5) L. Michaelis, S. Grenik; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1212 (1945)
- 6) Michaelis; *J. Phys. & Colloid Chem.* 54, 1 (1950)
- 7) 寺山, 化学の領域 1, 71 (1947)
- 8) Luck; *J. Soc. Dyers & Col.*, 74, 221 (1958)
- 9) Koizumi, Mataga; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 115 (1953)
- 10) Koizumi, Mataga; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 194 (1954)
- 11) Pfeiffer; *Organische Molekülverbindungen* (1927) Ferdinand Encke, Stuttgart.

第 13 報 カチオン染料染着におよぼす脂肪族アミンの影響

1. 緒 言

アクリロニトリル繊維は、一般にカチオン染料で染着し¹⁾、これまでもにもオーロンについてカチオン染料の染着能および種々の助剤による均染性を計る研究がされている^{2,3,4)}。本報では、繊維親和性の脂肪族1級アミン系活性剤(以下活性剤と記す。)添加によりその緩染効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試 料

アクリロニトリル繊維であるカネカロンK(鐘淵化学製, 3 デニール, 3 インチ)をアニオン活性剤(5g/l)の温湯にて洗浄, 水洗後風乾した。カチオン染料はセブロン染料 13 種を選択し, 脂肪族アミン有機酸塩の合成には炭素数 C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ 1 級アミンを 50 ml フラスコ中に秤量し, ギ酸, 酢酸, プロピオン酸にて中和し, 水浴上に蒸発後冷結晶させた。これらはデシケータ中に保存して試料に供した。

2.2 染色方法

染料 1%, 酢酸 0.5%, 酢酸ソーダ 0.3%, 活性剤 0.5%, (o. w. f.) の染浴組成とし, 浴比 1:100 に相当する 30 ml を 50 ml 三角フラスコに入れ, 染液の蒸発を防ぐためコンデンサーを付して, 染浴が 95°C になつ

たときに秤量した繊維 0.3 g を入れて染色, 一定時間ごとにとりだし蒸留水で洗浄, 洗浄した水は染浴に加え, 染浴を蒸留水にて 50 ml に希釈, 光電比色計で光学密度を求め, あらかじめ測定しておいてこの染料の濃度と光学密度の関係から繊維への吸着量を算出した。

2.3 活性剤の定量法

繊維に吸着される活性剤の定量は Auerbuch 法⁵⁾, Epton 法⁶⁾などを試みた。前者は溶液がアルカリ性であるため, アミン有機酸塩が遊離して水不溶性のアミンを生成する。また後者においても, メチレンブルー指示薬を加えると指示薬中の硫酸ソーダにより沈殿を生成して定量不可能であることがわかり, 本法では, アミン定量法⁷⁾を適用した。アミン定量法において全アミン量の定量は, アミンの塩基性を利用して中和滴定する非常に簡単な方法である。本実験にて活性剤の濃度が非常に希薄であるため, ドデシルアミン酢酸塩, オクタデシルアミン酢酸塩を試料として本染色条件の 10 倍量(繊維 3g, 活性剤 0.5%)にて加熱処理した残液を空気中で蒸発, 濃縮し, 95 容量 % イソプロピルアルコール 10 ml に溶解し水を加え, 全量を 20 ml とし, $3 \times 10^{-3} N$, $15 \times 10^{-3} N$ アルコール性カ性カリ溶液で 5 cc 用マイクロビュレットを用いて酢酸を滴定した。アルコール溶液の pH 測定には, 従来はキンヒドロン電極法が使用されていた