(昭和 36 年 12 月 4 日受理)

ポリプロピレン繊維の染色に関する研究

 α -ナフトールによる染着性の増大について

岐阜大学工学部 高瀬 福巳・矢留智津子

STUDIES ON THE DYEING OF POLYPROPYLENE FIBRE. INCREASE IN THE AMOUNT OF ADSORPTION OF DYES WITH α -NAPHTHOL

By Yoshimi Takashe and Chizuko Yatome

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka Machi, Gifu Prefecture, Japan)

The dyeing by the use of carrier often applied to increase the amount of adsorption of dyes in the dyeing of polypropylene fibre with cationic dyes (Sevron dyes) was studied. From the point of view that the effects of carrier is due to the degree of swelling of fibre in liquids, first of all, the selection of carrier was based upon the theory of solubility parameter which express the swelling and solution of fibre-forming polymers in liquids. When the polymer is not too polar, the closer the solubility parameter of the liquid is to that of polymer, the greater is the degree of swelling. Therefore some organic compounds which have a solubility parameter not too far from that of polypropylene fibre were used as carriers. The following conclusions were obtained.

A neutral or slightly alkaline dyebath is suitable for the dyeing of polypropylene fibre with Sevron dyes. The most commonly used carrier for polyester fibre, such as *o*-phenyl phenol and *p*-phenyl phenol, and α -naphthol are effective. The optimum concentration of these carriers for maximum adsorption of dyes is 1.5 mol/kg. In applying the method of carrier, it is recommended that the carrier solution pretreated fibre should be dyed in the bath containing the same carrier. In selecting carriers upon the theory of solubility parameter, though solubility parameter may be a basis of the selection, it is desirable to correct the solubility parameter of fibre, for it is only an approximate number and besides, polypropylene fibre contains too much crystalline region.

(Received December 4, 1961)

1. 緒 言

ポリプロピレン繊維は極度に疎水性のポリマーで染料吸着に有効な活性基を保有せず、染色の解決方法として繊維の改質、特殊な染料の合成、染色法の改善などが考えられている。これまで合成繊維の難染性に対しては、繊維内の染料拡散速度を増大する染色法がとられている。すなわち、染料分子の微小化、キャリアー染色、高温染色など¹⁾があるが、本実験ではアクリロニトリル合成繊維用のカチオン染料を用い、主としてキャリアー染色について検討した。

2. キャリヤーによる膨潤理論

現在多くの有機化合物がキャリアーとして有効である。しかるにそれらの機構は簡単なものでなく、キャリアーの構造、性質などとの間の完全に統一した関係は見

出されなく、一般に染浴における染料の可溶化、繊維の膨潤、繊維の柔軟可塑性、新しい染着活性点の生成など^{1,2,3)}があげられている。

本報はまずキャリアー作用は繊維を膨潤させるという見地から、膨潤溶解に関する溶解度パラメーター（以下 δ と略す）の理論を適用し、キャリアーの選定を試みた。このキャリアーの δ は Moore⁴⁾ により導かれた次式で計算される。

$$\delta = \left(\frac{L_e - RT}{V} \right)^{1/2}$$

 L_e : 蒸発のモル潜熱 V : T における分子容 R : 気体定数

ただし

$$L_e = 23.7 T_b + 0.02 T_b^2 - 2950$$

 T_b : 沸点の絶対温度

$$V = \frac{\text{分子量}}{\text{密度}}$$

またキャリアーとして 2 液体の混合物を使用する場合には、次のように計算される。

$$\delta_M = \delta_1 v_1 + \delta_2 v_2$$

v_1, v_2 は混合物中の 2 液体の容量分率

繊維は不揮発性のために、 δ を蒸発の潜熱から求め得ない。従つて Small⁵⁾ の提唱したポリマー 概略値の方法、すなわち分子量と繊維の反復単位の構造式と繊維密度、反復単位中のそれぞれの基および構造により確定された“分子引力定数”により計算される。いまポリプロピレン繊維の反復単位を $-\text{CH}_2\cdot\text{CH CH}_3-$ とすると分子量 $M_0=42.046$ 、密度 $d=0.90$ 、分子引力定数 ($-\text{CH}_3=214$, $>\text{CH}=28$, $>\text{CH}_2=133$) $=375$ となるから

$$\delta = \frac{\text{分子引力定数} \times d}{M_0} = 8.0$$

と計算される。

熱力学的に導かれたこの式において、極性の少ない繊維の δ に対して溶媒が $\delta \pm 1.5$ にあれば溶解がおこり、 $\delta \pm 1.5$ に近づく膨潤化の傾向を帯びる。換言すれば繊維とキャリアーの δ が接近するほど膨潤溶解は容易となり、 δ の値が繊維に近いキャリアーを使用した場合に染色上の効果が期待できる。

3. 試料および実験方法

原料はアビスン社製ポリプロピレン、東亜紡にて紡糸、2.5 デニール、100°C、3 倍の延伸した繊維である。これを 5 g/l のアニオン活性剤溶液で 60~70°C で処理し、水洗、風乾して温度一定のデシケーター中に貯蔵、試料に供した。染料はセブロン染料数種を用い、キャリアーはポリプロピレン繊維の δ に近く、しかも使用の難易、毒性などの条件を考慮して数種を選んだ。親水性キャリアーは 10^{-1} mol 水溶液を作製し、疎水性キャリアーはアルコール 10 ml に溶かし 10^{-1} mol 溶液を作製して所要量を浴中に注加した。o-フェニルフェノール、p-フェニルフェノールは水酸化ナトリウムに溶解し、酢酸で分散させた。

実験方法は染料濃度 3% (o.w.f.)、キャリアー、浴比 1:100、温度 95°C の条件とした。染色に際し、50 ml 三角フラスコのキャリアー添加溶液に染料溶液を注加し、95°C の水浴中に入れ染色し残液法または抽出法で比色定量し染料の吸着量とした。残液比色では繊維へ物理的に付着している染料は多量であるから、表面の染料を完全に脱落させるために数回的水洗を要する。染料の種類により水洗回数を異にするが、染色残液と水洗液とをまぜて全量を 100 ml とし比色定量試料とした。こ

の残液法は一般に染色量の少ない繊維では誤差を生じやすく、またキャリアーを使用した場合は残液が乳濁して簡単に比色できない。乳濁液はアルコール、アセトン、ピリジンなどの有機溶媒を加えると溶解するが、多量の溶媒を必要とする。よつて乳濁液には手数はやや要するが正確かつ経済的な抽出法を採用した。カチオン染料はアセトン、ピリジンで抽出できるがアセトンは濃度変化を考慮しなければならないのでピリジンの 50% 溶液で抽出した。なお三角フラスコで染色する時に液の蒸発を避けるため空気冷却器を使用した。

4. 結果および考察

ポリプロピレン繊維のセブロン染料による染色において、アクリロニトリル繊維の標準酸性浴^{6,7)}では、染色がほとんど認められない。第 1 図のように染浴の pH を高めると染色量がやや増大するが、いずれも淡色程度に

Fig. 1. Relations between exhaustion and pH of bath. (Dyes 3%, at 95°C, for 120 min.)

I. ...Sevron Orange G, II. ...Sevron Blue 5G,
III. ...Sevron Red GL, IV. ...Sevron Blue B.

第 1 表 各種染料と染浴の最適 pH

		ポリプロピレン繊維の最適 pH	アクリロニトリル繊維の最適 pH ⁶⁾
Sevron	Orange G	6~7	—
"	Blue 5G	"	—
"	Green B	"	—
"	Yellow R	"	4.0~5.5
"	Yellow L	"	4.0~5.5
"	Brilliant Red B	"	—
"	Red GL	8~9	—
"	Blue B	"	4~8
"	Orange L	"	5~8
"	Blue 2G	"	4~8
"	Yellow 3RL	"	—
"	Red L	"	5~8
"	Blue BGL	"	—

過ぎない。Orange G, Blue 5G はアルカリ性で沈殿を生成するため pH 7.0 まで測定した。またカチオン染料は一般に染浴の pH が高くなると色素塩基が遊離するため pH は 8~9 にとどめなければならない。そこで第 1 表のようにポリプロピレン繊維の染色で pH を高めると沈殿を生成しやすいものは pH 6~7, pH をかなり高めても沈殿を生成しないものは pH 8~9 のアルカリ性の染浴で染色するのが適当と思われる。この条件で染色した場合、繊維表面の染料濃度はかなり高濃度となつているが、繊維内部の染料分子の結合は少なく、水洗すると大部分離脱してしまう。繊維構造はち密であるため拡散速度がおそく、カチオン染料に対する特定の染着座席はなく、わずかに吸着される染料分子も弱い結合しかあずからない。

次に数種のキャリアーを選び染色した結果を第 2 表に示す。キャリアー使用にあたり分散剤として非イオン活性剤、多価アルコール系のサファノール(三洋), ポリオキシエチレンアルキルフェノール系のノニポール B (三洋) ポリオキシエチレンアルキルエーテル, ポリオキシエチレンアルキルアミン, ポリオキシエチレンアルキルアミド配合のデスパノール M(ニッサン)などについて検討

したが、いずれも緩染作用が優先して効果が少なかった。キャリアー効果は分散剤の種類、分散方法により大いに異なるので一概にいえませんが、本実験においては第 2 表のように、*o*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノールなどポリエステル繊維の染色に使用されているものや、 α -ナフトールが染着量の増大を示した。*n*-酢酸ブチル、トルエン、ベンゼンはそのまま添加した場合には溶液中で均一に分散しない。また α -ナフトール、 β -ナフトールなどはむら染めとなるためアルコールに溶解すると均一に分散する。

これら化合物の δ に注目すると、ポリプロピレン繊維の δ に最も近い *n*-酢酸ブチルはキャリアー無添加またはやや δ の大きいピリジン、フェノールなどとはほぼ同じ染着量であり、一方かなり大きい δ を示す α -ナフトールのアルコール混合溶液では染着量が増大している。また *n*-酢酸ブチル、トルエン、ベンゼンなどのアルコール混合溶液においては染着量は増大していない。このようにポリプロピレン繊維の δ とキャリアーの δ との関係は理論と必ずしも一致しない結果となつた。次にポリプロピレン繊維の有機溶剤に対する溶解性の順位⁸⁾と δ との関係を求める。四塩化エチレン ($\delta=10.7$) > トリ

第 2 表 各種キャリアー添加染色による染料の吸着量

キ ャ リ ヤ ー	δ (計算値)	Sevron Blue B				Sevron Orange G			
		染浴の pH	染着量 (g/kg)	染浴の pH = 8.0 の染着量 (g/kg)	ソービング後の染着量 (g/kg)	染浴の pH	染着量 (g/kg)	染浴の pH = 6.0 の染着量 (g/kg)	ソービング後の染着量 (g/kg)
ポリプロピレン繊維	8.0	—	—	—	—	—	—	—	—
キャリアー無添加	—	6.5	2.34	2.49	1.17	6.5	1.32	2.01	1.59
<i>n</i> -酢酸ブチル	8.5	6.4	2.49*	—	—	6.4	2.49*	—	—
トルエン	8.9	6.4	2.49*	—	—	6.4	1.65*	—	—
ベンゼン	9.2	6.8	2.64*	—	—	6.8	1.32*	—	—
アセトン	9.8	6.35	1.32	2.49	1.32	6.35	0.33	2.34	2.01
ピリジン	10.4	7.1	2.49	2.49	1.32	7.1	8.67	6.33	5.82
α -ナフトール	11.2	5.5	8.67*	—	—	5.5	9.42*	—	—
フェノール	11.6	6.8	1.32	1.32	0.33	6.8	0.66	1.50	1.32
β -ナフトール	11.8	5.5	5.01*	—	—	5.5	3.84*	—	—
<i>o</i> -フェニルフェノール	—	5.7	9.33	16.17	7.17	5.7	6.51	8.16	4.83
<i>p</i> -フェニルフェノール	—	10.9	5.16	11.40	4.08	10.9	2.49	15.96	12.99
<i>n</i> -酢酸ブチル+エタノール	13.0	6.4	1.68	2.49	1.32	6.4	1.32	1.32	0.99
トルエン+エタノール	13.0	6.4	1.68	2.49	1.32	6.4	1.32	2.01	1.50
ベンゼン+エタノール	13.0	6.8	1.32	2.49	1.65	6.8	0.66	1.50	1.26
α -ナフトール+エタノール	13.1	5.5	8.49	10.32	6.90	5.5	9.33	9.42	7.41
β -ナフトール+エタノール	13.1	5.5	2.68	2.34	1.35	5.5	5.16	5.67	5.01

染料 3%

キャリアー 1.5 mol/kg,

前処理 50~60°C, 1時間

温度 95°C

時間 2時間

ソービング 0.5% モノゲン溶液で 50~60°C, 30分

* 均一に分散していない, むら染めとなる。

クレン($\delta=9.5$) > 四塩化炭素($\delta=8.6$) $\approx$ モノクロルベンゼン($\delta=9.6$) > トルエン($\delta=8.9$) $\approx$ 四塩化エタン($\delta=9.9$) > テトラリン($\delta=9.8$) > キシレン($\delta=9.3$) > *n*-ペンタン($\delta=7.4$) > *o*-ジクロルベンゼン($\delta=10.9$) であり δ の値が 10.0 に近い範囲で溶解が起こっている。ここにいたり問題とすべきはポリプロピレン繊維の δ となつた。推定の基礎たる構造原子団当りの定数の適確な方法がまだ確立されておらず、諸氏により数値がかなり異なっており、従つて上記有効なキャリアーの δ よりポリプロピレン繊維の δ の理論値 8.0 よりもさらに大きく 10.0 前後にするのが妥当ではなからうか。一方 Small の分子引力定数は液状ポリマーの蒸気圧および気化熱より求めたものであり、ポリプロピレン繊維のように結晶部分の多い繊維は熱力学的に不安定な状態にあるため誤差を生じやすいとも考えられる。いずれにしても有機溶媒の作用を膨潤能のみから求めるには δ が今後補正されるであろうが、キャリアー選定の一つの尺度として取扱やすい点は明らかになつた。

次に第 2 図のように、2, 3 のキャリアーについてその濃度と染着量との関係を求めた。アセトン、フェノールなどは高濃度にしても染着量が増大しないので効果は少ないと考えられる。 α -ナフトールは 1.5 mol/kg が限界濃度であり、これ以上の濃度はむしろ染めとなり、染色繊維の色相も変化する。*o*-フェニルフェノールも 2.0 mol/kg 以上になると色相の変化をきたすため、1.5 mol/kg までが最適と思われる。

従来より *o*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノールはポリエステル繊維に使用されているので、ここでは特に α -ナフトールをとりあげ染色条件について検討した。実験はキャリアーで前処理後染色した。その効

Fig. 2. Relations between exhaustion and the optimum concentration of carrier. (Pretreatment at 50~60°C, for 60 min. Dyes 3%, at 95°C, for 120 min.)

I...Sevron Blue B, II...Sevron Orange G

Fig. 3. Relations between exhaustion and temperature or time of pretreatment with carrier. (Sevron Blue B 3%, α -naphthol 1 mol/kg, at 95°C, for 120 min.)

Fig. 4. Relations between exhaustion and pH of bath. (α -naphthol 1 mol/kg, pretreatment at 50~60°C, for 30 min.. Dyes 3%, at 95°C for 120 min.)

果については第 3 図のように時間、温度ともあまり関係なく、すなわち前処理効果は認められなかつた。しかるに Blue B においては 1.5 mol/kg の濃度において染浴に同時添加し、95°C で数時間加熱すると染料と反応して沈殿を生成する。あらかじめキャリアーで前処理し染料を入れ 95°C の水浴中で昇温すれば沈殿は生成せず、溶液は分散状態となるので 50~60°C で 30 分の前処理は必要であろう。次に染浴の pH と染着量の関係は第 4 図のようである。無添加の場合と同様、pH を高めるほど染着量が増大する。この結果から α -ナフトール添加の場合も無添加の最適 pH で染色すればよいと思われる。また α -ナフトールの分散方法と染着量との関係は第 5 図の結果となつた。水酸化ナトリウムに溶解し酢酸で分散した染浴とアルコールに溶解して水中に分散した場合は、前者の方が低濃度においても有効なことが明白となつた。しかし染浴のナトリウムイオンが染着量に影響すると想像され、それをさけるためにはアルコールに溶解し、水中に分散させて使用することをす

Fig. 5. Relations between exhaustion and the dispersion method of α -naphthol.

- I. ... Predissolved α -naphthol with sodium hydroxide dispersed by adding acetic acid. (Sevron Blue B)
 II. ... " (Sevron Orange G)
 III. ... Predissolved α -naphthol with alcohol added to bath. (Sevron Blue B)
 IV. ... " (Sevron Orange G)
 (Pretreatment at 50~60°C, for 60 min. Dyes 3%, at 95°C, for 120 min.)

第3表 α -ナフトール添加染色による染着量

染料名	染浴の (pH)	無添加 (g/kg)	添加 (g/kg)
Sevron Orange G	6.0	2.01	8.16
" Blue 5 G	"	0.33	3.99
" Green B	"	1.50	2.01
" Yellow R	"	2.25	5.67
" Brilliant Red B	"	0.51	2.91
" Red GL	8.0	1.50	5.46
" Blue B	"	2.49	8.49
" Blue 2 G	"	2.07	5.46
" Yellow 3 RL	"	1.08	9.09
" Red L	"	0.66	4.41

染料 3%
 α -ナフトール 1.5 mol/kg
 前処理 50~60°C, 30 分
 染色時間 2 時間
 染色温度 95°C

する。染料 3%, α -ナフトール 1.5 mol/kg, 前処理 50~60°C, 30 分, 温度 95°C, 時間 2 時間の染色条件により数種の染料を用いて染色したところ第3表のようにいずれの染料においても, α -ナフトールを添加すれば染着量はかなり増大した。

5. 総括

ポリプロピレン繊維のカチオン染料による染色性向上について検討した結果, 次のような重要な知見を得た。

1. カチオン染料で染色するには染浴は中性または弱アルカリ性が適する。
2. キャリヤー選定方法として溶解度パラメータを適用するには, 溶解度パラメータが概数であり, 繊維の結晶部分が比較的多いため, 従来より提唱されているポリマーの計算方法をそのまま適用する上に補正を要するが, キャリヤー選定の一つの基準になるものと推定される。
3. キャリヤーとしてポリエステル繊維に実用されている *o*-フェニルフェノール, *p*-フェニルフェノールなどは効果がある。この他に α -ナフトールは同程度の有効性を有し, これが最適条件としてキャリヤー濃度は 1.5 mol/kg で前処理後染色するのがよいと結論された。
4. キャリヤーの分散剤は染料の吸着量に影響して, 分散剤を添加するとキャリヤー効果が少なくなる例も認められる。一般に最適の分散剤の選定が困難な条件においては, アルコールに溶解して水分散させるのがよいと考える。

(付記) 本研究は繊維学会昭和 36 年秋期研究発表会で発表した。

文 献

- 1) Vickerstaff; The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed (1954)
- 2) 矢部; 繊維誌, 12, 770 (1956)
- 3) 矢部; 有合化, 14, 190 (1956)
- 4) Moore; J. Soc. Dyer Col., 73, 500 (1957)
- 5) Small; J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)
- 6) Clarke, Bidgood; Am. Dyes. Rept., 44, 631 (1955)
- 7) Meldrun, Ward; J. Soc. Dyer Col., 74, 140 (1958)
- 8) 井上, 川上; ポリプロピレン, p. 56 (プラスチック材料講座, 日刊工業新聞社, 1961)