(昭和38年2月12日受理)

分散染料とポリプロピレン繊維との相互作用

大阪府立大学工学部 片山 明・黒木 宣彦
応用化学教室 小西 謙三

THE INTERACTION BETWEEN POLYPROPYLENE FIBRE AND DISPERSE DYES

By Akira Katayama, Nobuhiko Kuroki and Kenzō Konishi

(Dept. of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Osaka, Japan.)

The absorption isotherms of four disperse dyes for polypropylene fibers were determined at various temperatures. The affinity, heat of dyeing and entropy of dyeing were calculated from the thermodynamical treatment. The heats of dyeing of all four dyes investigated were all negative, so the binding process was exothermic. The affinity of the dye for polypropylene was found to increase with the increase in the hydrophobic character of the dye. The increase in the hydrophobic character of the dye, however, causes the decrease in the heat and entropy of dyeing. This result shows that the higher affinity of the hydrophobic dye comes from the decrease in the entropy of dyeing. From a consideration of the thermodynamical data, it is assumed that the breakdown of so called "iceberg" water structure in the vicinity of the hydrophobic dye takes place in the course of the binding process. The interaction between polypropylene fibre and disperse dye is explained by using the following concept that the binding process involves two main effects: (1) an exothermic interaction (may be dispersion force) (2) an entropic interaction (the formation of a so called, "hydrophobic bond")

(Received February 18, 1963)

1. 緒 言

分散染料によるポリプロピレン繊維の染色に関しては、すでに中井^{1,2)}により熱力学的取り扱いが行なわれており、染料が染浴から繊維中へ移行する際には熱の吸収およびエントロピーの増大をとらうものと報告され、その染色機構は染料の繊維に対する溶解機構によるものとされている。

しかし、これらの結果は、染浴染料濃度のきわめて高い、固体染料の共存すると思われる条件下において得られたものである。

著者らは、染浴染料濃度を各染料の水に対する飽和濃度よりもかなり低い範囲に選び、染浴中の染料分子の活動量を、その濃度で近似し得るような条件下に平衡染着量の測定を行ない、分散染料のポリプロピレン繊維に対する染着性の熱力学的記述を行なうとともに、分散染料とポリプロピレン繊維との相互作用について若干の考察を行なった。

2. 試料および測定方法

試料……用いた染料は、下に示した4種のモノアゾ型

分散染料である。これらの染料は、合成品をクロロベンゼンおよびエタノールから再結晶することにより精製し、純品と思われるものを使用した。デューマ法による各染料の窒素分析値を第1表中に示した。

用いた繊維は、綿状ポリプロピレン(アビスン)を0.5% 石けん水溶液中で80~90°Cに30分間処理し、十分水洗した後、蒸留水中に1昼夜浸せきし、風乾した

ものである。

平衡染着量……浴中染料濃度範囲は、あらかじめ各染料の水に対する溶解度を各染色温度で決定し、飽和濃度よりもかなり低い濃度範囲を選んだ。この範囲においては、染料は完全に水相に溶解し、単分子分散をなしているものと考えられる。

染色時間は、80、90 および 95°C においてそれぞれ 20、10 および 7 時間とした。予備実験の結果、この程度の染色時間で大体染着平衡に達する。

繊維中の染料濃度は、残浴を比色定量し計算によって求めた。

分散染料—アセテート系においては、繊維—水相界面に外部溶液とは濃度の異なる液相を生ずるため、残浴比色による計算値と実際に繊維中に存在する染料量とは必ずしも一致しないことが報告されている³⁾⁴⁾。しかし、Vickerstaff⁵⁾によれば両者の間の不一致はさして大きなものではなく、したがって分散染料—ポリプロピレン系においてもこのような液層の存在する可能性はあるにしても、平衡染着量を残浴比色によって求めることによる重大な支障はないものと考えられる。

3. 結 果

上記4種の染料の80、90 および 95°C における水に対する溶解度を第1表中に示した。

80°C における値は文献^{5),6)}記載の値を採用し、90 および 95°C における値は、著者らが常法⁵⁾により決定したものである。

また、表中の各染料の水に対する溶解熱 $\Delta H^\circ_{H_2O}$ は、

$$\Delta H^\circ_{H_2O} = R \cdot d \ln S_T / d(1/T)$$

ただし、 S_T は各温度における溶解度、によって計算したものである。

第1表 各染料の種々の温度における水に対する溶解度

染料	窒素分析値*	溶解度 (mg/l)			$\Delta H^\circ_{H_2O}$ (kcal/mol)
		80°	90°	95°	
I	12.1(12.2)	35 ⁵⁾	73	106	19.1
II	10.0(10.2)	13 ⁵⁾	27	37	18.6
III	15.1(15.2)	9.8 ⁵⁾	21	29	19.3
IV	18.5(18.8)	8 ⁵⁾	14	18	14.4

* () 内は計算値

すでに述べたように、染浴染料濃度範囲は溶解度よりもかなり低い範囲に選び、かつ熱力学的取り扱いを可能とするため浴中に分散剤を添加することなく各分散染料のポリプロピレン繊維に対する染着等温曲線を80、90 および 95°C で決定した。

結果の一部を、第1および第2図に示した。

つぎに、染着等温曲線の結果から(1)式によって各分散染料のポリプロピレン繊維に対する親和力を計算した。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln ([D]_F/[D]_s \cdot V) \quad (1)$$

ただし、(1)式中における染着有効体積 V の値としては中井^{1),2)}の提出している 0.0014 l/kg という値を採用した。

また、(2)式により染色熱 ΔH° を、(3)式により染色のエントロピー変化 ΔS° を計算した。

$$\Delta H^\circ = d(\Delta\mu^\circ/T)/d(1/T) \quad (2)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta\mu^\circ)/T \quad (3)$$

得られた結果を第2表に示した。なお、表中に各染料の無機性/有機性値をも合わせて示した。

第2表 各染料のポリプロピレン繊維に対する親和力、染色熱および染色のエントロピー変化

染料	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)			$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/deg)	無機性 有機性値
	80°	90°	95°			
I	6.81	6.58	6.55	13.8	20	0.98
II	8.18	8.03	7.87	15.2	19.8	0.86
III	8.77	8.70	8.61	12.3	10	0.71
IV	9.13	9.25	9.23	6.5	-7.6	0.46

4. 考 察

第1図から明らかなように、得られた染着等温曲線はいずれの染料においても大体直線関係を満足し、分配型である。

また、第2図から染色温度の上昇は、平衡染着量を低下させる効果のあることは明らかであり、染色過程が発熱的であることを示している。

すなわち、第2表中に示した染色熱は、いずれの染料においても負の値を有し、染色にともない系のエンタルピーは減少することを示している。

このような結果は、従来アセテート、ポリエステル—分散染料系について得られている結果と類似のものである。

しかし、中井^{1),2)}は、分散染料—ポリプロピレン系においては染色にともない系のエンタルピーは増大するものと報告しており本報の結果と一致しない。このような不一致は、中井^{1),2)}の結果が浴中に固体染料が共存すると思われるような条件下において得られたためであると考えられる。

(1)式により計算された親和力の値および(3)式により計算された染色のエントロピー変化の値は、つぎのような理由によって値そのものには大した信頼性は期待されない。

Fig. 1. The absorption isotherms of dyes (I), (II) (III) and (IV) on polypropylene fiber at 90 °C.

すなわち、親和力を計算する際必然的に(1)式中に現われる染着有効体積 V の評価がきわめてあいまいなものであるからである。

ポリプロピレン繊維は、炭水素部分のみからなり、かつきわめて高い結晶性を有するため、その染着有効体積 V はかなり小さいであろうということは容易に想像されるが、本報で採用した 0.0014 l/kg という値が妥当であるかいは明らかでない。

また、染着過程を吸着とみなすかあるいは溶解とみなすかによっても染着有効体積の有すべき概念は当然異なるものと考えられるので、中井^{1),2)}も指摘しているように 0.0014 l/kg という値は全く便宜的に採用したものにすぎない。

したがって、(1)式によって計算される親和力および得られた親和力の値を用いて計算される染色のエントロピー変化の値そのものには大した信頼性は期待されない。

しかし、第2表の熱力学的データを用いて各染料のポリプロピレンに対する染着性の比較を行なうことは可能である。

また、(2)式によって計算される染色熱には上述のようなあいまいさは存在しない。

分散染料のポリプロピレンに対する染着性は、染料の

Fig. 2. The absorption isotherms of dyes (III) on polypropylene fiber at various temperatures.

疎水性が増すにつれて、すなわち無機性 / 有機性値が小になるにつれて良好となることは寺村・田中⁷⁾によって報告されている。

本報では、親和力、染色熱および染色のエントロピー変化の3種の熱力学的関数を用いて各染料のポリプロピレンに対する染着性の記述を行ない、染料の無機性 / 有機性値の変化にともなう染着性の変化はこれら3種の熱力学的関数のどのような寄与によるものであるかを考察する。

第2表から明らかなように、染料の無機性 / 有機性値が減少するにつれてその親和力は大となる傾向を有し、この結果は寺村・田中⁷⁾の結論と一致している。

しかし、ここで興味があることは、染料の無機性 / 有機性値が減少するにつれて染色熱および染色のエントロピー変化はむしろ減少する傾向を示すことである。

この結果は、染料の無機性 / 有機性値の減少にともなう親和力の増大は、染色熱の増大すなわちエネルギーの因子の寄与によるものではなく、染色のエントロピー変化の減少、すなわちエントロピー的因子の寄与によるものであることを意味する。

分散染料とポリプロピレンとの間に生ずるエネルギー的相互作用としては、主として分散力によるものが考えられるが、上の結果は両者の間の相互作用をエネルギー

的なもののみに限定するかぎり説明困難である。

すなわち、本報の結果は、分散染料—ポリプロピレン系においては両者の間にエントロピー的相互作用の働く可能性のあることを示すものと考えられる。

Kauzmann⁸⁾ は、たん白質分子間の水溶液中における相互作用として疎水性結合 (hydrophobic bond) なる概念を提出し、エントロピー的相互作用の重要性を指摘している。

すなわち、水溶液中においては、たん白質分子の疎水性部分周辺の水分子は氷の構造と類似の秩序性の高い配列をとるため系のエントロピーは減少し、たん白質水溶液はエントロピー的にきわめて不安定な状態にあるので、たん白質分子は互に疎水性部分同志を密着させることによって水の規則的配列を乱し、エントロピー的により安定な、分子が結合した状態に移行しようとする傾向を有するものとしている。

このような結合においては、結合に際し氷状構造の融解に対応して系のエンタルピーおよびエントロピーは増大する。したがって、この種の結合は、エネルギー的には不利であるにもかかわらず、もっぱらエントロピー的に有利であるためにのみ生じ、エントロピー的な結合力である。

Kauzmann⁸⁾ は界面活性物質のミセル形成、可溶性たん白と酸性染料との相互作用をも疎水性結合で論じ、また Molyneux, Frank⁹⁾ はポリビニルピロリドンと芳香族炭化水素間の相互作用を同様な考え方で論じている。

このようなエントロピー的相互作用が染色現象においても存在するかいなかの結論を下すことはなお今後の研究にまたねばならないとしても、本報の結果は分散染料—ポリプロピレン系においては両者の間にエントロピー的相互作用の存在する可能性を暗示しており、また従来染色現象においては染料—繊維間の結合力としてエネルギー的なもののみしか考慮されていないので、以下にエントロピー的相互作用をも考慮して分散染料—ポリプロピレン間の相互作用を考察してゆくことは意味のあることと思われる。

なお、第2表の結果において、染色熱の値はいずれの染料においてもすべて負であるので分散染料—ポリプロピレン繊維間には分散力などに基づくエネルギー的相互作用も同時に存在していることは明らかである。

染色は、染料および繊維の脱水和、染料と繊維の結合および染料—繊維結合体の水和などの過程からなるものと考ええると染色熱をつぎの5つの部分に分けることが可能である。

1. 染料および繊維の疎水性部分周辺の水の氷状構造を崩壊するためのエンタルピー増加 ΔH_1

2. 染料および繊維の官能基と水分子間の水素結合を切断するためのエンタルピー増加 ΔH_2

3. 染料—繊維結合体生成の際のエンタルピー減少 ΔH_3

4. 染料—繊維結合体と水分子間の水素結合を生成する際のエンタルピー減少 ΔH_4

5. 染料—繊維結合体周辺の水が氷状構造を形成する際のエンタルピー減少 ΔH_5

ここで、エンタルピーに加成性が成立するものとするとして染色熱 ΔH° は次式で与えられる。

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \quad (4)$$

分散染料—ポリプロピレン系においては、染料—繊維間に水素結合の生ずる可能性はないので、過程(2)と過程(4)のエンタルピー変化は相殺され

$$\Delta H_2 + \Delta H_4 = 0 \quad (5)$$

と考えることができる。

したがって

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_3 + \Delta H_5 \quad (6)$$

である。なお(6)において、染料および繊維の疎水性部分間には相互作用を生ずるため $\Delta H_3 + \Delta H_5 \neq 0$ である。

ここで、 ΔH_3 はエネルギー的相互作用 (主として分散力) に対応するエンタルピー変化で $\Delta H_3 < 0$ 、また $(\Delta H_1 + \Delta H_5)$ はエントロピー的相互作用に対応するエンタルピー変化で $(\Delta H_1 + \Delta H_5) > 0$ である。

このような考え方に基づいて本報の結果を考察してみよう。

まず、染色熱 ΔH° は、いずれの染料においても負の値であるので

$$\Delta H^\circ = \Delta H_3 + (\Delta H_1 + \Delta H_5) < 0 \quad (7)$$

したがって

$$-\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_5) \quad (8)$$

である。

すなわち、染料、繊維の疎水性部分周辺の氷状構造の融解に消費されるエネルギーよりも染料—繊維結合体を生成する際発生するエネルギーのほうが大であり、氷状構造の融解に要するエネルギーはすべて結合体の生成エネルギーによって供給される。

つぎに、染料の疎水性が大となる場合の ΔH_3 および $(\Delta H_1 + \Delta H_5)$ の変化を考えてみよう。

染料の疎水性が増すにつれて、染料—繊維間の近接はより密となり、両者の間に働くエネルギー的相互作用は当然大となるものと考えられるので、 ΔH_3 の負の値は増大するものと予想される。

しかし、本報の結果よりすれば、染料分子の疎水性の増加は逆に染色熱の値を減少させる傾向のあることを示している。

このような結果は、すでに述べたように分散染料—ポリプロピレン間の相互作用としてエネルギー的なもののみを考えるかぎり説明困難であり、エントロピー的相互作用に基づく ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) の変化を考慮してはじめて説明可能と思われる。

すなわち、水分子の規則的配列は炭化水素周辺においてのみ起こるので、染料の疎水性の増加とともに染料分子周辺における水分子の規則的配列はより大となり、その融解に要するエネルギーも大となるので ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) の正の値は当然大となるであろうし、また染料—繊維間の結合は疎水性結合の性格をしいに強めてくるものと予想される。

したがって、 ΔH_3 に比べて ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) の増加が大である場合には、これらの総和としての染色熱 ΔH° の負の値は染料の疎水性が増すにつれて減少する結果となる。

すなわち、この場合には、染料の疎水性の増加にともなう親和力の増大は、もっぱら染料分子周辺の氷状構造の融解に基づくエントロピーの増大というエントロピー的相互作用によって達成されるものとして説明される。

以上分散染料—ポリプロピレン繊維間の結合を、エントロピー的相互作用の存在を仮定して論じた。

著者ら¹⁰⁾は、分散染料の水—ベンゼン両相間の分配を熱力学的に取り扱い、分散染料が水相からベンゼン相へ移行する際にはエントロピーの増大をともなうことを認めたが、この事実を、染料分子周辺の水分子が氷状構造を形成していることの1つの証拠と考えられる。

また、Molyneux, Frank⁹⁾は炭化水素周辺の氷状構造の融点として 70°C という値を推定しているが、常温付近の水がなおかなりの規則性を保持していることを考えれば、80°あるいは90°Cという染色温度においても炭化水素周辺の水分子がなおかなりの規則性を有するものと仮定することは一応妥当な仮定であると思われる。

5. 総 括

疎水性の異なる4種のモノアゾ型分散染料のポリプロピレン繊維に対する染着等温曲線を 80°, 90° および 95°C で決定し、熱力学的取り扱いを行なった結果

1) いずれの染料においても染色熱は負の値であり、染着に際し系のエンタルピーは減少する。

2) 染料の疎水性が増すにつれて、ポリプロピレン繊維に対する親和力は大となる。

3) 染料の疎水性の増加にともなう親和力の増大は、染色熱の寄与によるものではなく染色のエントロピー変化の寄与によるものである。

ことを明らかにし、以上の結果を、分散染料—ポリプロピレン繊維間にはエネルギー的相互作用と同時にエントロピー的相互作用も存在するものと仮定して説明を試み、染色現象における疎水性結合の役割を論じた。

本報告の一部は、昭和 37 年度繊維学会春期研究発表会において発表したものである。

文 献

- 1) 中井; 織学誌, 17, 878 (1961)
- 2) 中井; 工化, 65, 1390 (1962)
- 3) Vickerstaff, Waters; *J. Soc. Dyer Col.*, 58, 116 (1942)
- 4) Skinkle, Sherburne; *Am. Dyestuff Repr.*, 46, 749 (1957)
- 5) Bird; *J. Soc. Dyers Col.*, 70, 68 (1954)
- 6) Patterson, Sheldon; *J. Soc. Dyer Col.*, 76, 178 (1960)
- 7) 寺村, 田中; 織学誌, 18, 436, 518, 522 (1962)
- 8) Kauzmann; *Advances in Protein Chem.*, 14, 1 (1959)
- 9) Molyneux, Frank; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3169 (1961)
- 10) 片山, 黒木, 小西; 昭和 38 年度繊維学会染色化学討論会 (東京)