(昭和 38 年 1 月 24 日受理)

ホルマール化ビニロンに対する分散染料の染色機構に関する研究

第 1 報 モデル染料の親和力, 染色熱およびエントロピー変化について

倉敷レイヨン株式会社 那須野 昭 文・五十嵐 良 一
研 究 所

THE MECHANISM OF DYEING OF FORMALIZED VINYLON WITH DISPERSE DYES. (I) AFFINITY, HEAT OF DYEING AND ENTROPY CHANGE

By Akifumi Nasuno and Yoshikazu Igarashi

(Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., Ltd. Kurashiki City, Japan)

The mechanism of dyeing of formalized vinylon with disperse dyes was studied, by using several vinylons having the degrees of formalization different from each other, and cellulose acetate rayon for comparison, and purified *p*-nitroaniline, *p*-nitrodimethylaniline, azobenzene and *p*-aminoazobenzene as models of disperse dyes.

Isotherm curves, for the distribution of *p*-aminoazobenzene and *p*-nitroaniline between formalized vinylon and water, showed the linearities explained by partition law, and it was found that their slopes depend on the degree of formalization, namely, the higher formalized vinylon causes the higher partition coefficient of model dyes. Accordingly, it may be concluded that disperse dyes dissolve into formalized PVA substrate. Therefore, a correcting coefficient, a function of the degree of formalization, is introduced into Majury's equation to calculate affinities of model dyes on formalized vinylon.

Affinities of *p*-aminoazobenzene, *p*-nitroaniline and *p*-nitrodimethylaniline on vinylon, of which the degree of formalization was about 35 mole percent are nearly equal to those on cellulose acetate rayon. And also, their dyeing heat on vinylon are nearly equal to those on cellulose acetate rayon. But affinity and heat of the dyeing of azobenzene on formalized vinylon are lower than on cellulose acetate rayon, and its entropy changes of dyeing on formalized vinylon shows minus values, therefore it may be thought that other physical forces with exception of hydrogen bonding are principal in this case.

(Received January 24, 1963)

緒 言

一般に合成繊維には疎水性のものが多く、その染色には分散染料がかなり多く用いられており、これらの染色に関する研究も数多く^{1)~10)}報告されている。一方ホルマール化ビニロンもこれらの疎水性繊維からの例外ではなくこの種の染料によつて染色される機会も多く、分散染料とホルマール化ビニロンの染色性に関する報告も^{2, 3)}見られるが、その染色機構に関してはまだ十分明らかにされているとは思われない。本報ではこれらの染料のホルマール化ビニロンに対する染色機構を明らかにするために、ホルマール化度の影響を考慮に入れながら^{2, 3)}のモデル染料について親和力, 染色熱およびエントロピー変化を測定した結果を報告する。

実 験 方 法

(1) 試料繊維

試料繊維として[A]: 湿式紡糸熱処理後未ホルマール化ビニロン, [B]: 湿式紡糸ホルマール化ビニロン, [C]: 乾式紡糸低ホルマール化ビニロン, [D]乾式紡糸高ホルマール化ビニロンのほかにさらに比較対照のため, [E]: アセテートレーヨンフィラメントヤーンを選び、いずれも油剤およびボウ硝などの不純物を除去した後絶乾したものをを用いた。第1表に[A]~[E] 試料繊維の^{2, 3)}の性質を示した。

(2) 染 料

分散染料のモデルとしてパラアミノアゾベンゼン, アゾベンゼン, パラニトロアニリンおよびパラニトロジメ

第1表 試料の銘柄および性質

試料	ホルマール化 (モル%)	酢酸価 (%)	織度 (d)	乾強度 (g/d)	乾伸度 (%)	100°C 水中 収縮率 (%)
[A]: 湿式紡糸熟処理後ホルマール化ビニロン	0	—	3.39	3.14	29.1	39
[B]: 湿式紡糸ホルマール化ビニロン	34.8	—	2.96	4.22	29.5	4.0
[C]: 乾式紡糸低ホルマール化ビニロン	23.0	—	1.57	2.83	18.7	3.5
[D]: 乾式紡糸高ホルマール化ビニロン	43.9	—	1.58	2.94	19.1	0.8
[E]: アセテートレーヨンフィラメントヤーン	—	53.2	4.75	1.24	29.0	-8.0

第2表 モデル染料の化学構造式と融点

アゾベンゼン	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>	mp 68°C
パラアミノアゾベンゼン	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>	mp 124.5°C
パラニトロアニリン	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)N</chem>	mp 147°C
パラニトロジメチルアニリン	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	mp 161~2°C

テルアニリンを選び、いずれも再結晶法により精製し、それらの融点が化学便覧、Beilsteinらの文献値とよく一致していることを確かめた後に実験に用いた。第2表にこれらモデル染料の化学構造式および融点を示した。

(3) 染色条件および染色量の測定

浴比は主に 125:1、浴温は 60、70 および 80°C として染色を行ない、染色残液または染色試料から溶剤抽出した染料溶液を光電管式光度計により比色定量して染色量を求めた。

実験結果および考察

(1) 染色速度曲線

Fig. 1. Rate of dyeing of *p*-aminoazobenzene on wet spun-formalized vinylon and cellulose acetate rayon at various temperatures.

— Wet spun-formalized vinylon
--- Cellulose acetate rayon

まずパラアミノアゾベンゼンを用いて 60、70 および 80°C における前記3種のホルマール化ビニロンおよびアセテートレーヨンの染色速度曲線を求めた。結果の一例を第1図に示した。いずれの場合も 60°C では 24 時間、70°C では 16 時間、80°C では 8 時間染色すればほぼ十分

な平衡染色に達することを認めた。

(2) 等温染色曲線

これら繊維に対するパラアミノアゾベンゼンの 60、70 および 80°C における等温染色曲線を測定した結果は第2図に示すように染液相の染料濃度と繊維相の染料濃度との間には一定の分配率が成立し、この直線関係はパ

Fig. 2. Distribution of *p*-aminoazobenzene between water and formalized vinylon or cellulose acetate rayon at various temperatures.

B: Wet spun-formalized vinylon
C: Dry spun-low formalized vinylon
D: Dry spun-high formalized vinylon
E: Cellulose acetate rayon

Fig. 3. Distribution of *p*-nitroaniline between water and dry spun-high formalized vinylon at 60°C.

ラミノアゾベンゼンの飽和溶解度 (60°C で 153mg/l) まで成立することを認めた。また同様な傾向は第3図に示したパラニトロアニリンの場合にも認められる。従つてこれらの結果からホルマル化ビニロンに対するこれらの分散染料の染着は単なる吸着でなく、染料の繊維に対する溶解機構によるものと考えられる。

(3) ホルマル化度と分配率の関係

ホルマル化度と分配率の関係を検討するために、湿式紡糸による熱処理後未ホルマル化ビニロンを硫酸 15%, ホルムアルデヒド 0.1~10% の反応浴を用いて、浴比 50:1, 浴温 60°C で2時間反応させ、また別に同一の熱処理繊維を硫酸ナトリウム 15%, 硫酸 15%, ホルムアルデヒド 0.2~10% の反応浴を用いて、浴比 50:1, 浴温 30°C で5時間反応させ、ホルマル化条件およびホルマル化度の異なつた数種の試染繊維を調製し、これら繊維に対するモデル染料の 60°C における分配率とホルマル化度の関係を調べた。測定結果を第4図に示した。

第4図の結果から、それぞれのモデル染料においてホルマル化度 (x) と分配率 (D_f/D_s) との間には一定の関係が認められ、一般に次式が成立する。

$$\log(D_f/D_s) = \alpha + \beta \cdot x \quad (1)$$

α, β : 定数

なおこのような関係はジメチルグリオキシムの水・エタノール系混合溶媒に対する溶解度の式¹²⁾に類似している。

これらの結果から分散染料はホルマル基を有する基質に対して溶解現象により染着するものと考えられる。

(4) 親和力, 染色熱およびエントロピー変化

第2表に記載した4種のモデル染料の水溶液を用いて

Fig. 4. Relation between degrees of formalization of wet spun vinylon and partition coefficients at 60°C.

●: Formalized in the bath containing Na_2SO_4 at 30°C

○: Formalized in the bath containing no Na_2SO_4 at 60°C

60°C で 32 時間, 70°C で 24 時間, 80°C で 16 時間の染色を行ない, 第1表に記載した各種ホルマル化ビニロンおよびアセテートレーヨンと水との間に成立する分配率をそれぞれ測定し, これらの繊維に対するモデル染料の親和力, 染色熱およびエントロピー変化を求めた。

ホルマル化ビニロンに対する分散染料の親和力を求めるには, 前記実験結果から Majury がアセテートフィルムに対する分散染料の親和力を求める際に用いた式⁹⁾にさらにホルマル化度の函数で表わされる補正項を導入して計算した。

$$-\Delta\mu^0 = R \cdot T \{ \ln(D_f \cdot C) - \ln(D_s \cdot f) \} \quad \cdots (2)$$

$-\Delta\mu^0$: 親和力 (kcal/mol)

R : 気体定数, T : 絶対温度

D_f : 平衡時の染着量 (mg/kg)

D_s : 平衡時の残液濃度 (mg/l)

C : 純ポリビニルホルマルの比重 (桜田および吉崎¹³⁾のデータから 1.22 を採用した)。

f : ホルマル化ビニロン中に占める純ポリビニルホルマルの重量比で, これは次式により計算した。

$$f = \frac{100x}{12x + 8800} \quad (3)$$

x : ホルマル化度 (mol %)

またアセテートレーヨンの場合は Majury の式をそのまま用いた。すなわち、(2) 式の f 項を除き、 C を 1.31 として計算した。

なお染色熱およびエントロピー変化はそれぞれ次式により求めた。

$$-\Delta H^0 = \frac{(-\Delta\mu_1^0)/T_1 - (-\Delta\mu_2^0)/T_2}{1/T_1 - 1/T_2} \dots\dots (4)$$

$-\Delta H^0$: 染色熱 (kcal/mol)

$-\Delta\mu_1^0$: 絶対温度 T_1 における親和力

$-\Delta\mu_2^0$: 絶対温度 T_2 における親和力

$$-\Delta S^0 = \frac{(-\Delta H^0) - (-\Delta\mu^0)}{T} \dots\dots (5)$$

第3表 ホルマール化ビニロンおよびアセテートレーヨンに対するパラアミノアゾベンゼンの親和力、染色熱およびエントロピー変化

試料	温度 (°C)	D_f (mg/kg)	D_s (mg/l)	$\frac{D_f}{D_s}$	$-\Delta\mu^0$ (kcal/mol)	$-\Delta H^0$ (kcal/mol)	$-\Delta S^0$ (cal/deg/mol)
湿式紡糸ホルマール化ビニロン (ホルマール化度 34.8 mol %)	80	4260	14.4	296	4.81		
	70	4560	11.9	383	4.85	6.0	3.4
	60	4830	9.86	490	4.88		
乾式紡糸低ホルマール化ビニロン (ホルマール化度 23.0 mol %)	80	1840	17.8	103	4.35		
	70	2040	16.3	125	4.36	4.4	0.1
	60	2230	14.9	150	4.35		
乾式紡糸高ホルマール化ビニロン (ホルマール化度 43.9 mol %)	80	4020	9.65	417	4.90		
	70	4270	7.76	550	4.95	7.8	7.7
	60	4520	5.55	815	5.07		
アセテートレーヨンフィラメントヤーン	80	4970	11.0	451	4.48		
	70	5320	8.20	650	4.59	8.6	11
	60	5570	6.24	894	4.68		

第4表 ホルマール化ビニロンおよびアセテートレーヨンに対するアゾベンゼンの親和力、染色熱およびエントロピー変化

試料	温度 (°C)	D_f (mg/kg)	D_s (mg/l)	$\frac{D_f}{D_s}$	$-\Delta\mu^0$ (kcal/mol)	$-\Delta H^0$ (kcal/mol)	$-\Delta S^0$ (cal/deg/mol)
湿式紡糸ホルマール化ビニロン (ホルマール化度 34.8 mol %)	80	488	2.71	180	4.46		
	70	504	2.58	195	4.39	1.9	-7.3
	60	520	2.46	211	4.32		
乾式紡糸低ホルマール化ビニロン (ホルマール化度 23.0 mol %)	80	208	4.95	42.1	3.72		
	70	—	—	—	—	2.6	-3.2
	60	243	4.68	52.0	3.66		
乾式紡糸高ホルマール化ビニロン (ホルマール化度 43.9 mol %)	80	556	2.17	256	4.56		
	70	575	2.02	285	4.51	2.6	-5.6
	60	594	1.87	317	4.45		
アセテートレーヨンフィラメントヤーン	80	1180	2.18	540	6.00		
	70	1240	1.61	770	6.10	9.3	9.3
	60	1260	1.05	1200	6.20		

$-\Delta S^0$: エントロピー変化 (cal/deg/mol)

以下測定結果を第3, 4, 5および6表に示した。

以上の実験結果からホルマール化ビニロンに対するモデル染料の親和力はホルマール化度の増大に従って増加する傾向にあることを認めた。その理由として、ホルマール化反応が主として繊維中の非結晶領域全体にかなり均一に進行する結果、ホルマール化ビニロンの非結晶領域はあたかもモデル染料を溶解する能力が顕著に異なる2種の溶媒(ポリビニルアルコールとポリビニルホルマール)からなる混合溶媒的な作用を示し、ホルマール化度の増大はビニロンへのモデル染料の溶解度を急激に増加させるためと思われる。

第5表 ホルマル化ビニロンおよびアセテートレーヨンに対するパラニトロアニリンの親和力、染色熱およびエントロピー変化

試料	温度 (°C)	D_f (mg/kg)	D_s (mg/l)	$\frac{D_f}{D_s}$	$-\Delta\mu^0$ (kcal/mol)	$-\Delta H^0$ (kcal/mol)	$-\Delta S^0$ (cal/deg/mol)
湿式紡糸ホルマル化ビニロン (ホルマル化度 34.8 mol %)	80	375	24.5	15.3	2.74	4.9	6.1
	70	438	24.1	18.2	2.78		
	60	538	23.2	23.2	2.86		
乾式紡糸低ホルマル化ビニロン (ホルマル化度 23.0 mol %)	80	112	29.2	3.84	2.04	9.9	22
	70	—	—	—	—		
	60	250	28.2	8.87	2.49		
乾式紡糸高ホルマル化ビニロン (ホルマル化度 43.9 mol %)	80	463	26.4	17.5	2.68	7.8	15
	70	628	25.1	25.0	2.84		
	60	907	23.8	34.0	2.97		
アセテートレーヨンフィラメントヤーン	80	625	19.4	32.2	2.63	7.4	14
	70	825	17.8	46.4	2.80		
	60	988	16.5	59.9	2.90		

第6表 ホルマル化ビニロンおよびアセテートレーヨンに対するパラニトロジメチルアニリンの親和力、染色熱およびエントロピー変化

試料	温度 (°C)	D_f (mg/kg)	D_s (mg/l)	$\frac{D_f}{D_s}$	$-\Delta\mu^0$ (kcal/mol)	$-\Delta H^0$ (kcal/mol)	$-\Delta S^0$ (cal/deg/mol)
湿式紡糸ホルマル化ビニロン (ホルマル化度 34.8 mol %)	80	135	4.72	28.6	3.18	5.9	7.7
	70	169	4.48	37.8	3.27		
	60	200	4.20	47.6	3.34		
乾式紡糸低ホルマル化ビニロン (ホルマル化度 23.0 mol %)	80	42.5	5.00	8.50	2.60	7.7	15
	70	56.2	4.89	11.5	2.73		
	60	77.5	4.72	16.4	2.89		
乾式紡糸高ホルマル化ビニロン (ホルマル化度 43.9 mol %)	80	158	4.09	38.6	3.09	6.4	9.4
	70	188	3.84	48.9	3.16		
	60	231	3.49	66.3	3.28		
アセテートレーヨンフィラメントヤーン	80	338	4.45	76.0	3.23	8.4	15
	70	429	4.09	105	3.35		
	60	557	3.57	156	3.52		

染色熱およびエントロピー変化はパラアミノアゾベンゼンの場合にはホルマル化度の増大にともなつて増加したが、パラニトロアニリンおよびパラニトロジメチルアニリンの場合は逆に減少した。このような染色熱の変化についても前述の「混合溶媒」の観点から説明ができると思われる。すなわち、混合溶媒の組成が変化すれば溶質の溶解熱が変化するのは当然であり、染色の場合この溶解熱に相当するのが染色熱である。従つてビニロンのホルマル化度の変化は必然的に染色熱の変化をともなう場合が考えられる。ホルマル化ビニロンに対するアゾベンゼンの場合を除外して、これらモデル染料のホルマル化ビニロンおよびアセテートレーヨンに対する

染色熱の間には著しい差異は認められず、これらの値は水素結合 (4~7kcal/mol) 1 コ分にはほぼ近似している。一方ホルマル化ビニロンに対するアゾベンゼンの染色熱はかなり低く、ホルマル化度の増減によつて染色熱がそれほど変化しないものと思われる。またこの場合エントロピー変化が負の値を示し、 $-\Delta H^0 > 0$ 、 $-\Delta S^0 > 0$ が水素結合形成の必要条件^{14), 15)}と考えられることから、アゾベンゼンは水素結合以外の力でホルマル化ビニロンに染着するものと考えられ、このことはホルマル基がプロトン受容基であるがアゾベンゼンはプロトン授与基を持たないことから推測される。

総 括

分散染料のモデル染料を用いて、ホルマール化ビニロンに対する分散染料の染色機構をアセテートレーヨンと比較検討した。

(1) ホルマール化ビニロンの染色においてモデル染料の等温染色曲線はアセテートレーヨンの場合と同様に直線で表わされることから、ホルマール化ビニロンに対する分散染料の染色機構はアセテートレーヨンの場合と同じく染料の繊維に対する溶解現象によるものと思われる。

(2) ビニロンのホルマール化度の増加に従つてモデル染料溶液と繊維間における分配率が著しく増大することから、分散染料はホルマール基を有する基質に対して染色するものと考えられ、このような現象から、ホルマール化ビニロンは分散染料に対して一種の混合溶媒的な挙動を示すものと思われる。

(3) ホルマール化ビニロンに対する分散染料の親和力を求める式としては Majury がアセテートフィルムに用いた式にさらにホルマール化度の函数として表わされる補正項を導入した式によつて計算することができる。

(4) ホルマール化ビニロンに対するモデル染料の親和力はホルマール化度の増加にともなつて増大する傾向にあるが、一方染色熱およびエントロピー変化はモデル染料によつて増加あるいは減少することを認めた。

(5) ホルマール化度約 35mol % 以上のビニロンに対するパラミノアゾベンゼン、パラニトロアニリンおよびパラニトロジメチルアニリンの親和力はアセテートレーヨンに対する値と同程度かやや大きく、染色熱もアセテートレーヨンの場合にほぼ匹敵する値を示した。

(6) 非極性なアゾベンゼンのホルマール化ビニロン

に対する親和力および染色熱はアセテートレーヨンの場合に比して劣り、エントロピー変化は負の値であるなどの異常性を示し、水素結合以外の力でホルマール化ビニロンに染色するものと考えられる。

付記 本研究に際しご指導を賜つた田辺健一博士に深く感謝する。なお本研究の概要は昭和 35 年 5 月の繊維学会春期研究発表会において報告した。

文 献

- 1) G. H. Ellis; *J. Soc. Dyers. Col.*, 40, 285 (1924)
- 2) K. H. Meyer, C. Schuster, M. Bülow; *Melliand Textilber.*, 6, 737 (1925) 7, 29 (1926)
- 3) V. Kartaschoff, G. Farine; *Helv. Chim. Acta*, 11, 813 (1928)
- 4) T. Vickerstaff, E. Waters; *J. Soc. Dyers. Col.*, 58, 116 (1942)
- 5) Idem; "The Physical Chemistry of Dyeing", 2nd ed., 324, 328, 442, 484 (1954)
- 6) C. L. Bird, F. Manchester, P. Harris; *Discussion Faraday Soc.*, 1954, No. 16, 85
- 7) M. J. Schuler, W. R. Remington; *Ibid.*, 1954, No. 16, 201
- 8) E. H. Daruwalla, H. A. Turner; *J. Soc. Dyers. Col.*, 69, 240, 440 (1953)
- 9) T. G. Majury; *Ibid.*, 70, 442 (1954)
- 10) C. L. Bird, F. Manchester; *Ibid.*, 71, 604 (1955); 73, 199 (1957)
- 11) 吉武春男; 有機合成協会誌, 14, 26 (1956)
- 12) A. G. Stromberg; *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 962 (1949)
[C. A., 44, 407 i (1950) より]
- 13) 桜田一郎, 吉崎修; 高分子化学, 10, 306 (1955)
- 14) 関集三; 化学と工業, 6, 219 (1958)
- 15) M. St. C. Flett; *J. Soc. Dyers. Col.*, 68, 59 (1952)

(昭和 38 年 2 月 16 日受理)

ビニロンの染色性に関する研究

第 6 報 染色濃度および色彩的性質におよぼすホルマール化の影響

倉敷レイヨン株式会社 那須野 昭 文・田 辺 健 一
研 究 所

STUDIES ON THE DYEABILITY OF VINYLON. (VI) THE EFFECT OF
FORMALIZATION OF VINYLON ON THE COLOR-DEPTH AND COLOR-
SHADE OF DYEINGS.

By Akifumi Nasuno and Kenichi Tanabe

(Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., Ltd. Kurashiki City, Japan)