(昭和42年9月13日受理)

ナイロン6繊維の染色性に関する研究

第1報 末端アミノ基含量を異にするナイロン6繊維に
対する染着量の検討

グンゼ株式会社 高沢 弘明

大阪府立大学工学部 黒木 宣彦・片山 明

STUDIES ON THE DYEING PROPERTIES OF NYLON 6 FIBER. (1) THE
INVESTIGATION ON THE ADSORPTION OF THREE KIND OF NYLON
FIBERS WHICH INCLUDE DIFFERENT AMINO END GROUP

By Hiroaki Takasawa*, Nobuhiko Kuroki** and Akira Katayama**

*(Gunze Co. Ltd., Ayabe City, Kyoto, Japan)

**(College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai City, Osaka, Japan)

The adsorption of dye (1) (Acid Red 18) and dye (2) (Direct Blue 71) on to Nylon 6 fiber in equilibrium under different pH range of dye solution was investigated.

Above mentioned Nylon 6 fibers consist of three kind of fibers which include 9.5×10^{-6} mol, 5.4×10^{-6} mol and 2.5×10^{-6} mol of amino end group per 1gram of fiber respectively.

The dyeing was carried out at 90°C and at 2.0~10.5 pH value.

The following resulted; The adsorption of dye (1) and dye (2) onto Nylon6 fibers is dependent on the amount of amino end group, but the degree of adsorption of dye (1) is different from dye (2). In the former the degree is larger than that of the latter and the adsorption of dye (1) is nearly equal to the content of amino end group, on the other hand the adsorption of dye (2) had far low equilibrium value.

Isotherm of dye (1) showed a typical Langmuir's curve and that of dye (2) showed H-type curve at pH value 3.5

These facts may be explained as follows; the nonpolar force contributed to the dyeing mechanism of dye (2) to the main part of the adsorption of dye (1) is attributable to the salt-linkage and that of dye (2) is to the hydrogen bond or van der Waal's force.

But it is not clear that the reason for low adsorption of dye (2) is due to a large molecular weight or not.

(Received September 13, 1967)

1. 緒 言

ナイロン6繊維の酸性染料による染色においては、アミノ末端基が主要な役割を果していることはよく知られているところである。しかしその染着機構については多数の研究が行なわれているにもかかわらず、まだ不明の点が多い。たとえば T. Vickerstaff¹⁾ がのべているように、酸性染料のナイロン6繊維への染着には非解離のアミノカルボン酸が関与しているのか、あるいは Remington, Gladding²⁾ のいうように双生イオンとして作用しているのかについては、まだ結論が出ていない。さら

に染着平衡についてもアミノ末端のモル数以上に染着したり、逆に少なく染着するものもあつて従来から論争的になつている。

これに関して飯島、関戸³⁾ は、アミノ末端を異にするナイロン6繊維を作りこれにスルホン酸基数の異なる酸性染料を用いて造塩結合の生じないと考えられる高いpH値領域で染色を行なつた結果、このようなpH値の高い領域においても造塩結合の起こつていることを認めている。また古下、下山⁴⁾ もアミノ末端基数を異にするナイロン6繊維を作り、これを使ってモノスルホン酸の酸性染料とスルホン酸基を有しない染料とで染色を行な

Table 1. Nylon 6 fiber samples

	0.5 N-HCl(Methanol) Titration (cc.)	Amino end group content per 1 g. ($\times 10^{-6}$ eq.)	Specific gravity
Nylon (1)	2.45	2.46	1.147
Nylon (2)	5.40	5.42	1.147
Nylon (3)	9.45	9.50	1.147

い、その結果から造塩結合以外にファンデルワールス力や水素結合が重複して起こっているものと結論した。

本報では、アミノ末端基数を非常に沢山含んでいるナイロン6繊維と、ほとんど含まないナイロン6繊維とを合成し、これらと市販のナイロン6繊維とを用いてその染色性をしらべあわせてその染着機構についても若干の考察を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

ナイロン6繊維はカセ糸の状態で精練剤 3g, ソーダ灰 1g を 1l の水を含む浴中で 60°C, 30 分精練し、精練後十分水洗し乾燥したものを使用した。

繊維中に含まれる末端アミノ基含量は、繊維 0.8~0.9 g を精秤し、これをフェノール/メタノール=70/30 の混合溶液 100cc 中に加え常温で溶解させ、チモールブルーを指示薬として用い 0.05 N メタノール性塩酸溶液で pH 滴定して求めた。かようにして得られた種々のナイロン6繊維の末端アミノ基含量は Table 1. に示すごとくである。

2.2 染料の精製

本実験には、次に示す2種類の染料を用いた。染料(1)については市販の Brilliant Scarlet 3R を用いて酢酸ソーダで3回塩析を行なった後、得られた沈殿をメタノール溶液から折出させて精製した。

染料(2)については市販の Diazol Light Blue R を水で3回再結晶を行なった後、エタノール溶液から折出させた。得られた精製染料については、いずれもペーパークロマトグラフ法による分析を行ない不純物のないことを確かめた。またこれとは別に光電分光々度計によって染料濃度がもはやこれ以上に上昇しないことを確認した。

2.3 染色および平衡染着量の測定

染色は 200 cc の三角フラスコにナイロン6繊維を約 0.1 g, 浴比 1000 倍, 温度 90°C で平衡に達するに十分な時間 (15~20 時間) 行なった。染浴の pH 値は 0.1 N 塩酸溶液と 0.1 N カセイソーダ溶液とを用いて, pH 値 2.0~10.5 にいたるまで種々に変化させて行なった。染色後は試料を取出して 50cc の冷水でよく水洗し乾燥した。また、染液の pH 値は染色後ガラス電極 pH 計を用いて測定した。

残浴の染料濃度は染料(1),(2)の場合とも、直接比色によって求め、染着量は染色繊維を一定量のギ酸に溶解して島津製分光々度計 QR-III 型を用いて比色定量し

Fig. 1. Adsorption isotherm of Dye (1) in pH value 3.5 of dye solution.

Table 2. Used dyestuffs

	Chemical structure	$\lambda_{\max}$	Molecular weight
Dye (1) Acid Red 18	<chem>NaSO3c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(O)c(S(=O)(=O)[Na])c2</chem>	505 m μ	594
Dye (2) Direct Blue 71	<chem>NaSO3c1ccc2cc(N)ccc2c1/N=N/c3ccc(cc3)/N=N/c4ccc(S(=O)(=O)[Na])cc4</chem>	580 m μ	1008

Fig. 2. Effects of dye bath pH value on the adsorption of Dye (1).

た。

3. 実験結果および考察

染料(1)を用いてアミノ末端基含量を異にするナイロン6繊維の平衡吸着量を求めたのが Fig. 1 である。この等温吸着曲線からわかるように、アミノ末端基の数に関係なく各試料とも染浴の染料濃度が 75×10^{-5} mol/l ですでに飽和に達し、それ以上の濃度でも吸着量の増加は認められず、Giles の分類でいうところの H 型吸着はないものと思われる。

次に染浴の pH 値を 2.0 から 10.5 まで種々に変えて 90°C で平衡になるまで吸着を行なわせると、Fig. 2 のような曲線が得られる。この平衡吸着量と染浴の最終 pH 値との関係は Peters の実験結果や関戸、飯島³⁾の実験結果ともよく一致しており、一般にいわれているような pH 値が 2.5 以下という低い値での急激に吸着量が増大するアミド基への吸着に相当する部分と、pH 値 3.5 から 6.0 までの横軸に平行な平らな末端アミノ基に対する吸着に相当する部分、さらには pH 値 7.0 から 8.0 以上の吸着量が pH 値の上昇とともに急激に下降しはじめてついに 1×10^{-5} mol/g 繊維以下になつてしまう部分とに分かれている。

ナイロンの酸性染料による吸着においては、等電点以下の pH 域ではアミノ基が解離状態にあるために、このアミノ基と染料アニオンとの間にイオン結合が形成されるといわれ、また等電点以上の pH 域ではアミノ基は不解離の状態にありカルボキシル基が解離するので繊維全体としては負の電位を持ち、したがって繊維中の末端ア

Fig. 3. Saturation value of Dye (1) vs. aminoend group in Nylon 6 fibers.

Fig. 4. Saturation value of Dye (1) vs. amino end group in Nylon 6 fibers, in dye solution pH value 9.5.

ミノ基と染料アニオンとは造塩結合することなく、それ以外の吸着現象が起こるものと示唆されている⁵⁾。ナイロン6繊維の酸性染料による吸着が上記の理論にしたがつてもしも造塩結合によるとするならば、その吸着量は当然末端アミノ基含量に比例するはずである。いま末端アミノ基含量の異なる3種類のナイロン6繊維について pH 値 2.0, 3.5, 9.5 におけるそれぞれの吸着量と末端アミノ基含量との関係を示せば Fig. 3 のようである。

この中で等電点以上の pH 9.5 における吸着量と末端アミノ基含量との関係をわかりやすく拡大したものが Fig. 4 である。

これらの結果を見るとナイロン6繊維の酸性染料による染色ではいづれも程度の差はあるが、等電点の上下をとわず末端アミノ基含量に依存する吸着をしていることがわかる。同様の事実は、飯島、関戸³⁾も実験によつ

Table 3. The adsorption value of Dye (1)

pH value	Adsorption value (amino end group=0)
2.0	2.8×10^{-5} mol/g Nylon
3.5~6.0	1.0×10^{-5} mol/g Nylon
8.5~9.5	0.2×10^{-5} mol/g Nylon

Table 4. Nernst's partition isotherm equation

$$[D]_F = K[D]_S \quad (1)$$

Langmuir's adsorption-isotherm equation

$$[D]_F = \frac{K[S][D]_S}{1+k[D]_S} \quad (2)$$

$[D]_F$: concentration of dye in Nylon 6 fiber

$[D]_S$: concentration of dye in solution.

$[S]$: concentration in Nylon 6 fiber when all the sites were occupied by dye.

Nylon (1)	K	0.0038
	k	0.53
	S	1.14×10^{-5} mol/g Nylon
Nylon (2)	K	0.0085
	k	0.78
	S	2.35×10^{-5} mol/g Nylon
Nylon (3)	K	0.0132
	k	1.55
	S	3.34×10^{-5} mol/g Nylon

て認めている。いま Fig. 3 および 4 において吸着量を繊維中の末端アミノ基含量のゼロ点にまで外挿していった点はアミノ基含量 0 という仮定の繊維に相当し、この仮定の繊維に対する酸性染料の吸着量をあらわしていることになる。これらの吸着量と染浴 pH 値との関係と比較すると次の Table 3 のようになる。

これらの値はいずれも末端アミノ基含量に無関係な吸着量であるから Table 3. の吸着量は、いずれも造塩結合以外の結合によつて起こつたものと考えなければならないことになる。しかるに Fig. 1 の等温吸着曲線は典型的なラングミュア型吸着を示し、C 型機構部分は認めすることはできないわけで造塩結合以外の結合は考えられない。前記の染色条件と同じでナイロン 6 繊維試料(1)(2),(3)をそれぞれ処理し、その末端アミノ基含量を pH 滴定によつて求めた結果は、いずれも試料が加水分解をうけていないことを示した。したがってこの両者の間の関係については現在、染料およびナイロン 6 繊維試料の両面よりさらに検討を加えている。

同様のことを染料(2)について行なつた結果は次のようである。Fig. 5 は中性染浴におけるナイロン 6 繊維試料(1),(2),(3)についての等温吸着曲線であり、Fig. 6 は染浴 pH 値 3.5 のときの等温吸着曲線である。

Fig. 5. Adsorption isotherm of Dye (2) in pH value 6.5 of dye solution.

Fig. 6. Adsorption isotherm of Dye (2) in dye solution pH value 3.5.

この等温吸着曲線からナイロン 6 繊維の染料(2)による吸着では、染浴 pH 値が中性のときは染料濃度が 20×10^{-5} mol/l ですでに飽和吸着量に達しそれ以上の染料濃度になつてももはや、吸着量は増加していないのに対し、染浴 pH 値を 3.5 にもつてゆくと 20×10^{-5} mol/l ではまだ飽和状態に達せず、さらに 100×10^{-5} mol/l になつても吸着量はなお上昇をつづけている。すなわちこの pH 値 3.5 における染料(2)のナイロン 6 繊維への吸着ではラングミュア吸着の外に Giles の分類でいうところの C 型吸着がはつきりと認められわけである。また染料(2)では染料(1)に比べて相当に低い飽和吸着量を示していることが注目される。これの原因については T. Vickerstaff⁶⁾ ものべているように、染料(2)の分子量が大きいためにナイロン 6 繊維の小さい間隙に浸透できないためと考えられるが、さらに詳しい理由については検討が必要である。

Fig. 6 の各曲線上の各々 3 点を取り、次の(1),(2)式に代入してラングミュア吸着と C 型吸着とに分離した

Fig. 7. Adsorption isotherm of Dye (2).

Fig. 8. Effects of dye bath pH value on the adsorption of Dye (2).

結果は Table 4 および Fig. 7 のようである。

次に平衡吸着量と染浴の最終 pH 値との関係をみれば Fig. 8 のとおりである。Fig. 8 の吸着曲線から染料(2)のような直接染料の場合には酸性染料の場合とは多少異なつた吸着曲線を描くことがわかる。すなわちナイロン6繊維の酸性染料による吸着では、末端アミノ基に対する吸着とアミド基に対する吸着に相当する部分、さらに pH 値の高い染料吸着の非常に少ない部分の3つにはつきりと分かれていたが、直接染料の場合には酸性染料のような、はつきりとした吸着量の変化は認められない。特に pH 値 2.5 付近と pH 値 7.0 から 9.0 付近において酸性染料は段階的に吸着量が変化していたのに対し直接染料ではゆるやかな連続的变化をしているにす

Fig. 9. Saturation of Dye (2) vs. amino and group in Nylon 6 fibers.

ぎない。さらに興味のあることは末端アミノ基含量と吸着量との関係である。染浴 pH 値 2.0, 3.5, 8.0, 9.5 におけるそれぞれのナイロン6繊維に対する染着量は、Fig. 9 のようである。すなわち染料(2)によるナイロン6繊維の吸着は、染料(1)と同様末端アミノ基含量に依存していることがわかる。Fig. 9 の各染浴 pH 値毎に、その末端アミノ基量ゼロの点へ外挿して求めた値は、いずれもほぼ近い値を示し約 $0.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 繊維である。しかし染料(2)の場合は、末端アミノ基依存性が染料(1)に比較して非常に小さい。その状態は Fig. 3 と Fig. 9 を比較してみれば明らかである。すなわち染料(1)も染料(2)もともにそのナイロン6繊維への吸着は、末端アミノ基の数に依存して起こっているが、しかし、その末端アミノ基含量への依存する割合は染料(1)のほうがはるかに大きく、それに比較して染料(2)はほとんど依存していないことがわかる。これは先の Fig. 6 および 7 でものべているように、染料(2)の吸着が典型的な L+C 型吸着機構を示していることから、C 型吸着部分の存在すなわち、アミノ基との造塩結合以外の結合が存在しているためと考えられる。そして染料(2)の末端アミノ基含量への依存性は、染浴の pH 値にはほとんど関係せず、染料(1)での染浴 pH 値 6.0 から 8.0 におけるそれにほぼ匹敵している。換言すれば染料(2)の吸着は、染料(1)の中性浴における吸着にほぼ等しいものと考えることができる。

4. 結 論

末端アミノ基数を異にする3種類のナイロン6繊維を用いて、染料(1) (Acid Red 18) と染料(2) (Direct Blue 71) の平衡吸着量および染浴 pH 値の変化による吸着量の変化をしらべた。その結果、染料(1)、(2)ともに末端アミノ基数に依存する吸着をするが、その末端アミノ基数への依存する割合は染料(1)のほうが大きい

ことがわかった。

染料(1)のナイロン6繊維への吸着では、いわゆるC型吸着機構部分が認められないにもかかわらず末端アミノ基含量に依存しない吸着も起こっており、その量は染浴 pH 値によつて異なっている。すなわち pH 値 2.0 では大体 2.8×10^{-5} mol/g 繊維であり、pH 値 3.0 から 4.0 では 1.0×10^{-5} mol/g 繊維である。この pH 値 3.0 ~ 4.0 における 1.0×10^{-5} mol/g 繊維という値は古下、下山らの結果⁴⁾と比べると約 1/2 である。また pH 値では 0.2×10^{-5} mol/g 繊維であり、これは飯島、関戸らの結果³⁾とよく一致している。

一方、染料(2)のナイロン6繊維への吸着は末端アミノ基含量に依存しているとはいいながらも染料(1)の場合に比較するとその依存する度合は非常に少ない。しかし染料(2)の染浴 pH 値 3.5 における等温吸着曲線は、染料(1)の場合の等温吸着曲線では認めることのできなかった L+C 型吸着であり、はつきりとした C 型吸着部

分の存在することを示している。これは直接染料のナイロン6繊維への吸着が造塩結合以外に水素結合や無極性ファンデルワールス力に負うところの多いことを示しているものと思われる。

終わりに、原稿のご校閲と発表の許可をいただいた当社取締役研究所長村上頼之輔氏に深謝するとともに本研究に協力してくれた衣川孝子さんに感謝する。

文 献

- 1) T. Vickerstaff; *The Phys. Chem. of Dyeing*. 2nd (1954) p. 455
- 2) W. R. Remington. E. K. Gladding; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, p. 2553 (1950)
- 3) 飯島、関戸; 織学誌, 15, 911 (1959)
- 4) 古下、下山; 織学誌, 19, 369 (1963)
- 5) 黒木; 理論染色化学, 407 (1966)
- 6) T. Vickerstaff; *The Phys. Chem. of Dyeing*. 2nd. (1954), p. 451