(昭和 42 年 10 月 18 日 受理)

ナイロン 6 繊維の染色性に関する研究

第 2 報 酸性染料の化学構造と吸着量との関係

グンゼ株式会社研究所 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.

(2) RELATION BETWEEN THE DYEING PROPERTIES ON NYLON 6 FIBER AND THE CHEMICAL STRUCTURE OF ACID DYES.

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

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

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

The relationship between the adsorption of acid dyestuffs on nylon 6 fiber and the chemical structure was investigated by the use of following five kinds of dye; Dye (1) (C. I. Acid Orange 7), Dye (2) (Blue 45), Dye (3) (Blue 120), Dye (4) (Red 99), Dye (5) (Orange 45).

Three kinds of nylon 6 fiber which includes amino end group of 9.5×10^{-5} , 5.4×10^{-4} or 2.5×10^{-5} mol/g, were dyed at 90°C and at pH 3.5.

The result was as follows; the adsorption of Dye (1) which had small molecular weight and short molecular chain was completely equal to amino end-group content of the fiber.

The saturation of Dye (2) which had the same small molecular weight and short molecular chain as that of Dye (1), was 1/3~1/2 of amino end-group content of the fiber.

The saturation of Dye (3) and (5) which had large molecular weight and long molecular chain was lower than the end-group content.

The adsorption of Dye (4) which has large molecular weight and long chain showed H type curve.

Summary; it is confirmed that the adsorption of dyes on nylon 6 in equilibrium had no linear correlation with the molecular weight and chain length of dyes. (Received October 18, 1967)

1. 緒 言

前報¹⁾では、酸性染料 (Acid Red 18) と直接染料 (Direct Blue 71) のナイロン 6 繊維に対する飽和吸着量について染浴 pH 値をいろいろに変化せしめて調べた。引き続き本報では、酸性染料の化学構造と飽和吸着量との関係について実験した結果を報告したい。

酸性染料の化学構造と飽和吸着量との関係についてはこれまでもいくつかの報文^{2,3,4,5)}はあるが、これらはいずれも分子量の小さいモノアゾ染料のような酸性染料の中では最も簡単な、分子量の小さい染料を用いているものばかりであり、しかもその染料構造もスルホン酸基や水酸基の付加する場所による影響を調べているもので、染料分子の大きいものから小さいものに至る一連の

研究は見当らない。

筆者らは分子量の小さいものから大きいものまでの一連の代表的な染料を選び、これらがナイロン 6 繊維に対する飽和吸着量との関係について分子構造がどのような影響をおよぼしているかについて検討した。

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 の水を含む液中で 60°C、30 分精練し、精練後は十分水洗し乾燥したものを使用した。繊維中の末端アミノ基含量は、フェノール/メタノール=70/30 の混合溶液中に常温で溶解し、チモールブルーを指示薬として 0.05 N メタノール性塩酸溶液で pH 滴定して求め

た。滴定結果は前報¹⁾の Table 1 と全く同一なので省略した。

2.2 染料の精製

染料は次の Table 1 に示した 5 種類の精製染料を使用した。染料(1),(4),(5)については、それぞれ市販染料を用いて水で再結晶を 3 回繰返し行なったものを用いた。また染料(2),(3)については、それぞれ市販の染料をエタノール中で再結晶を 3 回繰返し行ない精製したものを使用した。得られた染料については、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、それとは別に光電分光光度計によって染料濃度がもはやこれ以上、上昇しないことを確認した。

2.3 染色条件および平衡吸着量の測定

染色は 200cc の三角フラスコにナイロン 6 繊維を 0.1 g, 浴比 1000 倍, 染色温度は 90°C で平衡に達するに十分な時間(約 15~20 時間)行なった。染浴の pH 値は 0.1N 塩酸溶液を用い, pH 値 3.5, 5.5 でそれぞれ染

色を行なった。染色後は試料を取り出して 50cc の冷水でよく水洗し乾燥した。また染浴の pH 値は染色後にガラス電極 pH 計を用いて測定した。残浴の染料濃度は直接比色により求め、繊維上の染料吸着量は一定量のギ酸

Fig. 1. Adsorption isotherm of Dye (1) at pH 3.5.

Table 1. Dyestuffs used.

Dye No.	C.I. No.	Chemical structure	$\lambda_{\max}$	Number of sulphonic acid group	Molecular weight
1	Acid Orange 7	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc3ccccc3c2</chem>	500	1	340
2	Acid Blue 45	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(=O)c3c(N)cc(S(=O)(=O)[Na+])cc3c2=O</chem>	590	2	474
3	Acid Blue 120	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc3ccccc3c2/N=N/c4ccc(cc4)/N=N/c5ccc(cc5)C</chem>	680	2	676
4	Acid Red 99	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(O)c(N=N/c3ccc(cc3)C)cc2S(=O)(=O)[Na+]</chem>	500	2	710
5	Acid Orange 45	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(N)cc(N=N/c3ccc(cc3)/N=N/c4ccc(cc4)OS(=O)(=O)c5ccc(cc5)C)cc2</chem>	550	2	811

Fig. 2. Adsorption isotherm of Dye (2) at pH 3.5.

に溶解したものを島津製作所の分光比色計 QR-III 型を用いて比色定量した。

3. 結果および考察

末端アミノ基含量を異にするナイロン6繊維に対する染料(1)の平衡吸着量を求めた結果を Fig. 1 に示す。この等温吸着曲線から(1)染料においては染浴の染料濃度が 60×10^{-5} mol/l では平衡に達し、それ以上染料濃度が増加しても吸着量はほとんど上昇していないことがわかる。しかしこの部分を更に詳細に調べた結果からは、ごく僅かではあるが吸着量の増加が認められ、Giles の分類⁶⁾で言うところの H 型吸着機構と見做すことも出来る。さらに染浴の染料濃度が 120×10^{-5} mol/l のあたりでそれぞれのナイロン6繊維の末端アミノ基含量にほぼ匹敵する吸着量を示しているので C 型機構があるといってもごく僅かであり、ほとんど無視出来る程度である。従ってラングミュア吸着型と見做してもよいのかも知れない。いずれにしても、この染料(1)は分子量も小さく分子鎖長も短い染料であるためなのであろうが、ナイロン6繊維の末端アミノ基含量を丁度飽和するだけの吸着量を示している。

次に同様のことを染料(2)について行なった結果は、Fig. 2 のごとくである。この染料(2)はアントラキノン系の染料であり、分子

量も比較的小さく分子鎖長も短いので吸着量も多いと予想出来るが、実際の飽和吸着量はナイロン6繊維の末端アミノ基含量のそれぞれ半分にすぎない値である。

このように分子量の小さい染料(2)の飽和吸着量がナイロン6繊維の末端アミノ基含量に比較して少ないのは、この染料が2塩基性の酸性染料であるという理由ばかりによっているものではない。たとえば E. Atherton ら²⁾の言っているように、同じ2塩基性の酸性染料でも、Naphthalene Red EA の場合にはナイロン6繊維の末端アミノ基含量 5.4×10^{-5} eq./g 繊維に対し 3.7×10^{-5} eq./g 繊維の吸着量を示し、また Tartrazine N のように僅か 2.5×10^{-5} eq./g 繊維しか吸着しないものもある。従って染料(2)の場合に、このような低い値の飽和吸着量を示す理由についてはまだはっきりしたことはわかっていない。この点については更に詳しい検討が必要

である。

染料(3)の場合の等温吸着曲線は Fig. 3 のごとくである。上図より明らかなように、ナイロン6繊維に対する飽和吸着量はそれぞれ 6.5×10^{-5} eq./g Nylon, 3.8×10^{-5} eq./g Nylon, 1.8×10^{-5} eq./g Nylon であり、これは末端アミノ基含量のそれぞれ約 6~7 割に相当する値

Fig. 3. Adsorption isotherm of Dye (3) at pH 3.5.

Fig. 4. Adsorption isotherm of Dye (4) at pH 3.5.

Fig. 5. Contribution of Langmuir's adsorption isotherm in the adsorption of Dye (4) at pH 3.5.

である。このように染料(3)がナイロン6繊維の末端アミノ基含量に比較して低い飽和値を示した理由についてははっきりしないが、染料(2)のことも考え合せると、2スルホン酸基に基因するというよりはむしろ、この染料が比較的大きい分子量と長い染料分子鎖長とを有しているためにナイロン6繊維の小さい間隙内に十分浸透することが出来ないのだという方が真の原因であるように

Table 2. The calculated value of k , K [S] (c.f. equation (1))

	$k, K, [S]$	calculated value
NYLON (1)	k	0.0166
	K	0.00989
	$[S]$	4.8244×10^{-5} mol/g NNYLO
NYLON (2)	k	0.0433
	K	0.0115
	$[S]$	5.970×10^{-5} mol/g NYLON
NYLON (3)	k	0.123
	K	0.0141
	$[S]$	7.969×10^{-5} mol/g NYLON

思われる。低飽和吸着量の原因が分子量の大小によっているのか、スルホン酸基の数によっているのかについてはまだ明らかでないが、いづれにしてもこの染料においては末端アミノ基含量を飽和するまでの吸着は起っていない。

染料(4)の吸着等温線を Fig. 4 に示す。この図からわかるようにナイロン6繊維への染料(4)の吸着は染浴の染料濃度の増加に伴って上昇しており、いわゆるC型吸着機構の存在がはっきりと認められる。染浴濃度が $80 \sim 150 \times 10^{-5}$ mol/l ですでに末端アミノ基含量以上の吸着を示しており、Giles の分類に従うとH型吸着に相当する。分子量も大きく、分子鎖長も長い中性浴染めの酸性染料においては、このようなC型機構の存在することは古くから G. Back, H. Zollinger ら⁷⁾ の認めていたところである。このように末端アミノ基含量以上に吸着された染料がどのような機構で吸着されているかを O. Glenz と W. Beckmann の方法に従って解析してみることにする。すなわち O. Glenz ・ W. Beckmann⁸⁾ は Dralon に対する塩基性染料の等温吸着曲線を解析して飽和部分(ラングミュアの等温曲線)と直線部分(溶解曲線)の2過程から成り立っているとして次式を与えている。

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

この(1)式に Fig. 4 の繊維上への吸着量 $[D]_F$ と染浴濃度 $[D]_S$ との値をそれぞれ代入して定数 K , k , $[S]$ を求めた結果は Table 2 のごとくである。いま、ラングミュア型吸着を行なうとして得られる理論的平衡吸

Fig. 6. Contribution of Nernst's partition isotherm in the adsorption of Dye (4) at pH 3.5.

Fig. 7. Adsorption isotherm of Dye (5) at pH 3.5.

着量を $[D]_F$ とし、それと実際の吸着量との差を $([D]_F - [D']_F)$ としてそれぞれの吸着量を初浴染料濃度 $[D]$ に対してプロットして得られたのが Fig. 5 および Fig. 6 である。図中の実線がイオン結合機構に従って計算したラングミュア型の等温吸着曲線であるから、大部分はイオン結合の行なわれていることが認められるが Fig. 6 に示すように直線関係が得られているので、イオン結合以外の吸着機構もかなり存在するわけである。すなわち染料(4)は典型的な L+C 型機構で吸着が起っているということになる。従ってこのような染料(4)のナイロン6繊維への染色においては染料(1), (2)のような酸性浴の酸性染料の場合にみられた染料アニオンとナイロン繊維中のアミノ基間とのイオン結合以外に、いわゆる分散染料の吸着結合も同時に起っていると考えなければ

ならない。

染料(5)についての等温吸着曲線は Fig. 7 のごとくである。この染料(5)は酸性染料の中では最も分子量が大きく、染料分子鎖長も長いグループに属するものの一つである。この図から明らかなように、この染料(5)のナイロン6繊維に対する吸着においては、いわゆる C 型機構は認められず典型的なラングミュア型吸着をしていることが認められる。また飽和吸着量も末端アミノ基含量を異にする3種類のナイロン6繊維に対しそれぞれ 5.6×10^{-5} eq./g Nylon, 3.3×10^{-5} eq./g Nylon, 1.6×10^{-5} eq./g Nylon であり、これは末端アミノ基含量の 0.58~0.64 に相当する値である。このように染料分子の大きい場合にナイロン繊維中の末端アミノ基含量よりも少ない吸着しか起らないことについてはそれなりの理由が考えられる。すなわち、ナイロン繊維に対する酸性染料の吸着は主として繊維中の末端アミノ基と染料中のスルホン酸基との間の静電氣的結合によるものであると言われている。染料が簡単な1塩基性酸の場合は繊維中の正に荷電した染着坐席に染料イオンの負に荷電した部分が近接して結合するが、分子量の大きい多塩基性酸の染料の場合には繊維中のすべての末端アミノ基に染料が近づくことができずそのある箇所は吸着に利用されないのに対し、分子量の小さい1塩基性染料ではすべての個所に染料イオンが浸入できるために飽和吸着量が増加するものと考えられる。

しかし Table. 2 に示したような分子量と染料分子鎖長とをそれぞれ異にする5種類の染料を使用してナイロン6繊維の飽和吸着量をしらべた結果では、分子量の大きい、分子鎖長の長い染料のみが必ず低い飽和吸着量を示すとはかぎらず染料(2)のように分子量が小さく分子鎖長の短い染料でも低い飽和吸着量を示すものもあるわけである。したがって分子量や染料分子鎖長の大小だけからナイロン6繊維の飽和吸着量を云々することはできず、飽和吸着量を左右するものは染料分子量の大小、分子鎖長の長短、スルホン酸基数の外に E. Atherton ら²⁾の言っているようにベンゼン環の場加、スルホン酸基や水酸基の配位場所などによっても大いに影響されるものと考えなければならない。

分子量の小さい分子鎖長の短い染料(2)が低い飽和吸着量を示した事実については確かな理由がつかめていな

いので現在この点について詳しい検討をすすめている。

4. 結 論

分子量と分子鎖長を異にする一連の酸性染料を用いてナイロン6繊維に対する飽和吸着量を検討した。その結果、染料分子量の小さい、分子鎖長の短い染料でナイロン6繊維の末端アミノ基含量をほぼ飽和するだけの吸着量を示すものがあると思えば、同じ程度の小さい分子量と短い分子鎖長を有する染料でも末端アミノ基含量に対して1/2~1/3程度の吸着量しか示さないものもある。(前者が染料(1)に相当し後者は染料(2)に相当する)。また分子量は大きく、分子鎖長の長い染料で飽和吸着量の少ないものもあれば(染料(3)および染料(5))分子量、分子鎖長共に大きい染料でC型機構を有する染料(染料(4))もある。このように分子量が大きく、分子鎖の長いものが必ず低い飽和吸着量を示し反対に分子量の小さい、分子鎖長の短い染料が必ず高い吸着量を示すとは限っていない。スルホン酸基の数のみにもよらないようであり結局、飽和吸着量はベンゼン環の数、スルホン酸基や水酸基の数およびその配位場所など、いろいろ

な要素の組合せによって決定されるものと思われる。

終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共に本実験に協力してくれた衣川孝子嬢に感謝する。

文 献

- 1) 高沢弘明, 黒木宣彦, 片山 明; 織学誌, 24, 185 (1968)
- 2) E. Atherton, D. A. Downey, R. H. Peters; *Text. Res. J.* 25, 977 (1955)
- 3) G. Back, H. Zollinger; *Chimia* 13, 100 (1959)
- 4) W. R. Remington, E. K. Gladding; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2553 (1950)
- 5) H. Zollinger, G. Back, B. Milicevic, A. N. Roseira; *Melliand Textilber.*, 42, 73 (1961)
- 6) C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith; *J.* 1960, 3973~3993
- 7) G. Back, H. Zollinger; *Melliand Textilber.*, 37, 1317 (1957); *Helv. Chim. Acta*, 41, 2242 (1958); *Helv. Chim. Acta*, 42, 1526, 1539, 1553 (1959)
- 8) O. Glenz, W. Beckmann; *Melliand Textilber.*, 38, 296, 783, 1152 (1957)