(昭和45年8月5日受理)

ナイロン6繊維の酸性モノアゾ染料溶液中における ζポテンシャル、表面染着性および染着に關与する表面積*

須 沢 利 郎・流 田 和
水 弘 洋 司
広島大学工学部

ζ-POTENTIAL SURFACE DYEABILITY AND SURFACE AREA COVERED BY ADSORBED DYE MOLECULES OF NYLON 6 FIBER IN MONOAZO ACID DYE SOLUTION

By Toshirō Suzawa, Kazu Nagareda and Yōji Mizuhiro

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima
University, Senda-machi, Hiroshima City, Hiroshima Prefecture, Japan)

In order to investigate the surface dyeability of the nylon 6 fiber in acid dye solution, the ζ-potential, the surface dye adsorption and the total dye adsorption of the nylon 6 fiber (undrawn) in an acidic solution (pH 4.0) of monoazo acid dyes — Orange II, I and N were determined. The isoelectric point of the fiber was pH 4.58. With increasing dye concentrations, the sign of the ζ-potential of the fiber in dye solution changes from positive to negative because of the electrostatic bonds between the NH_3^+ of the fiber and the dye anion, RSO_3^- . Then the ζ-potential approaches the saturated value. Both, the surface dye adsorption and the total dye adsorption increase with increasing dye concentrations. These dye adsorptions became smaller in the order of Orange N, I and II. This fact may be attributed to the formation of hydrogen bonds and to the van der Waals' forces between the fiber surface and the dye. Moreover, the surface dye adsorption vs. the total dye adsorption curve had a same linear relationship independent on the molecular structure of dyes. The surface area covered by the adsorbed dye molecules, which was calculated from the reciprocal of the slope of this straight line, $5.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g fiber}$.

(Received August 5, 1970)

1. 緒 言

酸性染料によるポリアミド系ナイロン繊維の染着機構については多くの研究があり、その結合様式に關しては、繊維中のアミノ末端基を対象とする静電結合のほか、水素結合および無極性ファンデルワールス力に基づく結合が重複しておくとされている¹⁻⁴⁾。また染料の化学構造と染着性についても飽和吸着量との関連でいくつかの研究がある⁵⁻⁹⁾。

しかし繊維表面におけるナイロン-酸性染料系の染着性については必ずしも十分な研究が行なわれていない。この点に關し著者は従来から酸性染料溶液中における

ナイロン6繊維のζポテンシャルを測定し、その値から繊維の単位表面積あたりの染着量を計算し⁹⁾、また同様の手段によって、紡糸、延伸および熱処理などの条件の異なる、ナイロン6繊維の表面染着性を検討してきた¹⁰⁻¹²⁾。

本報では化学構造の異なる酸性モノアゾ染料を用い、pH 4において従来と同様 ζポテンシャルその他の測定を行ない、上述との関連において主としてナイロン6繊維-酸性染料系の結合様式ならびに表面染着性の検討を行なうとともに、その際の染着に關与する表面積に及ぼす染料構造の影響についても調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

染料: Table 1 の3種類のモノアゾ酸性染料(市販等級品)を水あるいはエタノールで3回再結晶を行ない、

* この報文を「天然および合成繊維の染料溶液におけるζポテンシャルに關する研究(第22報) Studies on the ζ-Potential of Natural and Synthetic Fibers in Dye Solutions. (Part XXII)」とする。

Table 1. Dyes Used

C. I. No.	Name	Chemical structure	Molecular weight
Acid Orange 7	Orange II	<chem>NaO3S-C6H4-N=N-C6H4-C6H5</chem>	350
Acid Orange 20	Orange I	<chem>NaO3S-C6H4-N=N-C6H4-C6H4-OH</chem>	350
Acid Orange 5	Orange IV	<chem>NaO3S-C6H4-N=N-C6H4-NH-C6H5</chem>	375

Table 2. End Groups, Degree of Crystallinity, Birefringence and Number Average Molecular Weight of the Nylon 6 Fiber Used

End amino group (mol/g fiber) $\times 10^5$	End carboxylic group (mol/g fiber) $\times 10^5$	Degree of crystallinity %	Birefringence $\times 10^3$	Number average molecular weight $\bar{M}_n$
3.74	4.61	30.8	11.0	21,700

実験に供した。

繊維：未延伸，200 D/30 F，ブライトのナイロン6繊維（東レKK製）をエタノールで約24時間室温で抽出したのち，風乾し，水洗，風乾後さらに約24時間真空乾燥したものをを用いた。

2.2 実験方法

ζポテンシャル：従来と同様流動電位法により25℃で測定した^{9,11)}が，流動電位の測定には東亜電波製AD3型直流増幅器（高入力型）を用い，Helmholtz-Smoluchowskiの式を用いてζポテンシャルを算出した。pHの調節は，染料溶液の場合には塩酸によって行ない，pH4に調節し，等電点の決定の場合には塩酸-カセイソーダ系によって調節した。そしていずれの場合もイオン強度の影響を避けるため，食塩を加え，その濃度を 10^{-4} mol/lとした。なお測定は繊維を溶液に浸せき後，1時間ごとに行ない4時間目の値を採用した。

表面電荷密度および表面染着量の算出：表面電荷密度σは，従来と同様 Boltzmann の分布則および Gouy の理論から誘導された(1)式によって算出した¹³⁾。

$$\sigma = \pm (kTD/2\pi)^{1/2} \left[\sum_j n_j \{ \exp(-e_j \zeta / kT) - 1 \} \right]^{1/2} \quad (1)$$

k: Boltzmann 定数, T: 絶対温度, D: 誘電定数

n_j : 溶液内部の単位容積あたりのj-陽イオンまたは陰イオンの数

$e_j = ze$, e: 電子電荷, z_j : j-陽

イオンまたは陰イオンの価数

表面染着量は，染料の存在する系の表面電荷密度と存在しない系のその差Δσより求めた¹⁴⁾。

全染着量：ζポテンシャル測定後の染色繊維を25%ピリジン水溶液で脱着し，光電比色法により定量決定した^{11,14)}。

染色に関する表面積：上述の表面染着量と全染着量をプロットして得られる直線の勾配から，従来と同様にして求めた^{11,14)}。

結晶化度：島津自記X線回折装置VD-1型を用い，祖父江らの方法¹⁵⁾によって求めた。

複屈折：偏光顕微鏡法により，Na-D線でベレックコンペンセータを用いて測定。

末端基の定量：末端のアミノ基およびカルボキシル基の定量は，それぞれフェノール，エタノールおよび水よりなる混合溶媒中における電導

度滴定法およびベンジルアルコール中におけるカセイカリエタノール規定液による中和滴定法によって行なった¹⁶⁾。

数平均分子量 $\bar{M}_n$ ：文献¹⁶⁾記載の方法によって算出した。

3. 結果と考察

3.1 末端基，数平均分子量，結晶化度および複屈折 Table 2. に示した結果を得た。

3.2 等電点の決定

pHを変化させながら各繊維のζポテンシャルを測定し，Fig. 1の結果を得た。ζポテンシャルは，酸性より中性，さらにアルカリ性に移行するにしたがって，その符号は正から負に逆転した。ζポテンシャルが0を示すときのpH，すなわち等電点はpH 4.58であった。この値が既報¹¹⁾の未延伸糸の等電点pH 5.20より酸性側にずれるのは，後者の末端アミノ基量 (4.88×10^{-5} mol/g繊維) が前者のそれより多いことと関連しているものと思われる。

3.3 染料構造の相違と表面染着性

化学構造の相違する染料によるナイロン6繊維の染着性についてはすでに述べたようにいくつかの研究があるが，本項では分子量に大差のみられない3種のモノアゾ

Fig. 1. Influence of pH on ζ -potential of undrawn nylon 6 fiber.

Fig. 2. ζ -potential of the fibers with dye concentration.

—○— Orange II —□— Orange I —△— Orange IV

染料 Orange II, I および IV を用い, その構造の相違と繊維表面の染着性について検討した。すなわちこれらの染料のうち, 前 2 者はともに親水基として SO_3Na および OH をもつのにに対し, Orange IV は親水基として SO_3Na のみをもつ。また前 2 者がナフタリン核を有するのに対し Orange IV はジフェニルアミンを有する。そして前 2 者のうち, Orange II の OH 基はアゾ基に対してオルト位置にあり, 分子内水素結合の可能性があるのに対し, Orange I の OH 基はアゾ基に対してパラ位置にあり, 繊維との間の分子間水素結合の可能性がある。さ

らに分子長からみれば Orange IV が最も長い。以上のような染料の構造上の相違は当然表面染着性にも影響を及ぼすであろうと考えられる。

3.3.1 ζ ポテンシャルの変化

染料濃度による ζ ポテンシャルの変化を調べ, Fig. 2 の結果を得た。いずれの染料の場合も, その濃度の増加とともに繊維の ζ ポテンシャルは正から負にその符号を逆転し, その後漸次その値を増加し飽和値に収れんした。これは繊維の末端 NH_3^+ 基に染料陰イオンが静電的に結合したためと考えられる。そしてこの際の ζ ポテンシャルの増加率は Orange IV が最大で, ついで, Orange I, Orange II の順であった。この原因についてはつぎの表面染着量の場合に改めて考察を加える。

3.3.2 表面染着量の変化

前項で得られた ζ ポテンシャルの値から, 上述の算出法によって繊維の単位表面積あたりの染着量を求め, その染料濃度による変化を示したのが Fig. 3 である。

図示したように, 表面染着量はいずれの染料の場合も, 染料濃度の増加とともに増加した。そしてその値は Orange IV が最も大きく, ついで Orange I, Orange II の順で, 前項の ζ ポテンシャルの増加率の順序と全く同じ傾向を示した。これらの原因としては, いずれの染料の場合も前述したように, 末端 NH_3^+ 基に対する静電結合が考えられるほかに, この 3 種の染料の化学構造から考えて, Orange IV の有する疎水性のジェニルアミンの部分と繊維中の疎水性の炭化水素鎖間のファンデルワ

Fig. 3. Surface dye adsorption with dye concentration.

—○— Orange II —□— Orange I —△— Orange IV

Fig. 4. Total dye adsorption with dye concentration.
 -○- Orange II -□- Orange I -△- Orange IV

Fig. 5. Relation between surface dye adsorption, and total dye adsorption
 -○- Orange II -□- Orange I -△- Orange IV

ールス力による結合および Orange I における OH 基の位置に関連しての染料-繊維間の分子間水素結合の関与が考えられよう。Orange II の場合は OH 基に関して分子内水素結合を形成するため最も小さい表面染着量を示したと考えられる。

3.3.3 全染着量の変化

各染料についての染料濃度による全染着量の変化を、Fig. 4 に示す。

図示したように、全染着量は表面染着量と同様、染料濃度の増加とともに増加し、またその値は Orange IV

が最も大きく、ついで Orange I, Orange II の順であった。この結果も表面染着量の場合と同様、末端 NH_3^+ への静電結合のほかに、ファンデルワールス結合および水素結合の関与を示唆するものと考えられる。

3.4 染着に関与する表面積

前項までに得られた表面染着量と全染着量の図的關係を求めたのが Fig. 5 である。

図示したように、染料の化学構造が相違するにもかかわらず、よい同一の直線関係が得られた。この直線の勾配の逆数から求められた染着に関与する表面積は $5.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ 繊維であった。この染着に関与する表面積は、既報¹¹⁾の同じナイロン6繊維の未延伸糸についてのそれ ($4.40 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ 繊維) よりも大きい、それは本研究に用いた繊維の結晶化度のほうが既報の繊維のそれ (X線法で 37.5%) よりも小さいことが関与しているものと考えられる。

2. 結 論

分子量がほぼ同程度で化学構造の異なる3種の酸性モノアゾ染料 Orange II, I および IV を用いて、ナイロン6繊維 (未延伸糸) の表面染着性を調べるため、ポテンシャル、表面染着量および全染着量を求めた。その結果これらの値はいずれも染料濃度の増加とともに増加したが、その増加量は、Orange IV > Orange I > Orange II の順となった。このことからこれらの染料の繊維表面への染着に際して、繊維末端アミノ基を対象とする静電結合のほかに、水素結合およびファンデルワールス力による結合の関与があることが示唆された。またこれら3種の染料による表面染着量と全染着量の図的關係は、染料の化学構造の相違にもかかわらず、よい同一の直線性を示した。この直線の勾配から得られた染着に関与する表面積は $5.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ 繊維であった。

(昭和40年5月28日、第7回染色化学討論会講演)

終わりに試料繊維を提供され、複屈折の測定をしていただいた東レ株式会社に感謝する。

文 献

- 1) T. G. Meggy; *J. Soc. Dyers Colourists*, 66, 510 (1950)
- 2) 飯島, 関戸; 織学誌, 15, 911 (1959), 18, 153 (1962)
- 3) 古下, 下山; 織学誌, 19, 369 (1963)
- 4) 高沢, 黒木, 片山; 織学誌, 24, 186 (1968)
- 5) E. Atherton, D. A. Downey, R. H. Peters; *Textile Res. J.*, 25, 977 (1955)
- 6) W. R. Remington, E. K. Gladding; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2553 (1950)
- 7) H. Zollinger, G. Back, B. Milicevic, A. N. Roseria; *Melliand Textilber.*, 42, 73 (1961)

- 8) 高沢、黒木、片山；織学誌, 24, 430 (1968)
 9) 須沢；工化, 62, 473 (1959), 63, 151 (1960)
 10) 須沢、高橋；工化, 72, 906 (1969)
 11) T. Suzawa, T. Saito, H. Shinohara; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1596 (1967)
 12) T. Suzawa, T. Saito; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 539 (1968)
 13) 須沢；工化, 63, 148 (1960)
 14) 須沢；工化, 64, 573 (1961)
 15) 祖父江、橋本；工化, 65, 1886 (1962)
 16) 高分子学会編；高分子実験学講座（第6巻）高分子の重合度測定（共立出版）p. 224 (1964)

傳統と信用を誇る

帯電防止剤

合織用仕上剤 }
 紡績助剤 }

エリミナ
 ケミロン
 スペロール
 ベビナー
 ラブファスト

丸菱油化工業株式会社

本社工場	大阪市都島区友洲町3丁目7番12号	TEL06(928)0331~4
本部営業所	大阪市北区芝田町57(西阪急ビル5階)	TEL06(372)5431(大代表)
東京営業所	東京都千代田区丸の内3-2(新東京ビル5階)	TEL03(212)8866~8
名古屋営業所	名古屋市中村区笹島町1-221-2(トヨタビル6階)	TEL052(561)4251~4
福山営業所	広島県福山市昭和町6-27	TEL0849(22)3292