(昭和45年8月31日受理)

熱処理ナイロン6繊維に対するナフタレン・ファスト・オレンジ 2GS の MSP 法による拡散

大阪府立繊維工業指導所 森実弘司

繊維高分子材料研究所 須田昌男・中島富士雄

DIFFUSION OF NAPHTHALENE FAST ORANGE 2GS IN HEAT-TREATED NYLON 6 FIBRE BY MSP METHOD.

By Hiroshi Morizane*, Yoshio Suda** and Fujio Nakajima**

*(Textile Research Institute of Osaka Prefecture, Minamieguchi-cho,
Higashiyodogawa-ku, Osaka, Japan)**(Research Institute for Polymers and Textiles, Sawatari,
Kanagawa-ku, Yokohama, Japan)

The effect of heat-treatment on diffusion of Naphthalene Fast Orange 2GS in nylon 6 has been studied by means of microspectrophotometric (MSP) method.

While the apparent diffusion coefficient by Krämer's method $\bar{D}$ exhibits a maximum at 170°C, the concentration dependence of diffusion coefficient $D(c)$ decreases with rising temperature of dry-heat-treatment.

Dry-heat-treated nylon 6 adsorbs less dyes at equilibrium in the middle region of pH than untreated one does, corresponding with the change of the amount of amino end groups, but the amount of adsorption in the higher pH increases by treatment.

In the steam-heat treatment, both the $\bar{D}$ and the $D(c)$ increase, but the concentration dependence decreases. The higher the treating temperature becomes, the more remarkable these tendencies become.

The amount of the amino end groups does not change regardless of steam-heating.

A possible explanation on these results is discussed.

(Received August 31, 1970)

1. 緒 言

ナイロンの熱処理による染色性の変化については数多くの研究がある。これらの研究結果¹⁻⁹⁾を概括すると、拡散速度は乾熱、湿熱とも一定の処理温度までは低下し、これを越えると湿熱処理のほうが著しいが、いずれにしても両者とも拡散速度が増加している。このような拡散挙動については、たとえば鶴田、古下^{5-7,10,11)}、清水³⁾、金網⁹⁾らによってさまざまな観点から検討され、それぞれ興味ある見解が与えられているが、これらの研究はいずれも染料吸着量の時間的変化をもとにした Hill の方法¹²⁾によるか、あるいは、染料の浸透距離から見かけの拡散係数 $\bar{D}$ を求める Krämer の方法¹³⁾を用いたものである。しかしながら、酸性染料の拡散係数には濃度依存性がある¹⁴⁻¹⁷⁾ので、染料濃度分布あるいは拡散係数に対する熱処理の影響を明らかにするのも意義のある

ことと考えられる。

そこで本報では、前報¹⁸⁾と同様にミクロスペクトロフォトメータ法 (以下 MSP 法と略す) を用い、ナイロン6繊維中における、ナフタレン・ファスト・オレンジ 2GS の拡散係数に対する乾熱および蒸熱 (湿熱) 処理の影響を濃度分布、平衡吸着量をも考慮しながら検討する。

2. 実 験

2.1 供試繊維

前報¹⁸⁾で作製した3倍延伸ナイロン6モノフィラメントを未処理試料として用い、乾熱処理繊維は無緊張で、試作乾熱処理機中 (空気存在下) において、160°C、170°C および 180°C でそれぞれ 60 分間乾熱し、蒸熱処理繊維は無緊張で、試作蒸熱処理機中において、100°C、120°C および 140°C でそれぞれ 60 分間蒸熱することに

Table 1. Samples used

Nylon 6	Terminal amino groups content (eq/g-fibre)	Diameter (μ)
Dry-heat-treated 160°C	3.19×10^{-5}	630
170°C	3.52×10^{-5}	630
180°C	3.19×10^{-5}	650
Steam-heat-treated 100°C	4.17×10^{-5}	625
120°C	4.09×10^{-5}	630
140°C	4.04×10^{-5}	700
untreated (draw ratio 3.0)	4.17×10^{-5}	610

よって作製した。

これら熱処理繊維の末端アミノ基量を前報と同様に測定して得られた結果が第1表である。

2.2 供試染料

ナフタレン・ファスト・オレンジ 2GS は前報¹⁸⁾と同じものを用いたのでその詳細は省略する。

2.3 染色および測定

平衡吸着量の測定、拡散係数測定用試料の作製、MSP による測定法などは、いずれも前報と同様である。その詳細は省略する。

3. 結果および考察

3.1 乾熱処理繊維の平衡吸着量と見かけの拡散係数

無緊張乾熱処理繊維（以下乾熱試料と呼ぶ）におけるナフタレン・ファスト・オレンジ 2GS の pH～平衡吸着量の関係を第1図に示す。

未処理試料および 160°C、170°C 乾熱試料はいずれも pH 3～3.5 付近に屈曲点を有する S 字型曲線をとっているが、180°C 乾熱試料では、この屈曲点が明確ではなく、pH 2.5 付近までなだらかに上昇している。

ナイロンの酸性染料による吸着においては、イオン結合が重要な役割をはたしていること、他の吸着機構の寄与が小さければ pH～平衡吸着量の関係が平坦部を有する S 字型曲線になり、しかもこの平坦部の吸着量は末端アミノ基量に対応していること、などはよく知られた事実なので、第1図についてこの点を検討する。

図によると、pH が約4以下の領域では、平衡吸着量は繊維の乾熱処理温度が高くなるにつれ減少しており、特に pH 4～2.5 の間ではこの温度の影響が著しくあらわれている。曲線はいずれも完全な平坦部を示してはいないが、180°C 乾熱試料を除けば屈曲点を有するので、この屈曲点に相当し MSP 法にも供した pH 3.2 における値をみると、第2表のように、平衡吸着量の熱処理温度による変化は第1表の末端アミノ基量の変化と全く同

Table 2. Adsorption of Naphthalene Fast Orange 2GS by various heat-treated Nylon 6 at pH 3.2, 80°C

Nylon 6	Equilibrium dye adsorption (eq/g-fibre)
Dry-heat-treated 160°C	4.20×10^{-5}
170°C	3.85×10^{-5}
180°C	3.38×10^{-5}
Steam-heat-treated 100°C	4.54×10^{-5}
120°C	4.51×10^{-5}
140°C	4.55×10^{-5}
untreated (draw ratio 3.0)	4.49×10^{-5}

Fig. 1. Effects of dye bath pH value on the adsorption of Naphthalene Fast Orange 2GS by various dry-heat-treated Nylon 6 at 80°C.

じ傾向であり、しかも末端アミノ基量と平衡吸着量は近い値をとっている。このことは、このような pH では末端アミノ基と染料アニオンとのイオン吸着が支配的な因子となっていることを意味するもので予期どおりのものにほかならない。

しかしその反面、曲線の平坦部が不完全であり、特に 180°C 乾熱試料にいたっては屈曲点も明確でないことは、末端アミノ基によるイオン結合以外のものが関与していることを示すものであって、この pH 領域でアミド基の

Table 3. Apparent diffusion coefficients of Naphthalene Fast Orange 2GS in various heat-treated Nylon 6 at pH 3.2, 80°C

Nylon 6		Apparent diffusion coefficient $\bar{D}$ (mm ² /min)
Dry-heat-treated	160°C	3.2×10^{-5}
	170°C	2.6×10^{-5}
	180°C	3.9×10^{-5}
Steam-heat-treated	100°C	6.6×10^{-5}
	120°C	11.1×10^{-5}
	140°C	22.3×10^{-5}
untreated (draw ratio 3.0)		4.7×10^{-5}

解離が小さいことを勘案すると、吸着には非イオン性のものもかなりの影響を与えているものと考えられる。末端アミノ基の飽和度が1である根拠は何もないので、第1表と第2表の差から非イオン性吸着の寄与についての結論を得ることはできないが、ただ180°C 乾熱試料の吸着量が、pH 4 以上のところで160°C, 170°C のものよりかなり大きいことをも総括すると、この繊維での非イオン性吸着の寄与は他のものの場合よりも大きいことは間違いないであろう。

さて、前報¹⁰⁾と同様に Krmer の方法⁹⁾ によって見かけの拡散係数 $\bar{D}$ を求めると、第3表のように未処理から160°C, 170°C と処理温度の上昇とともに減少しているが、180°C になると逆に増大している。

このような $\bar{D}$ の変化は、鶴田、古下⁶⁾ の結果とほぼ一致しており、これ自体は何ら目新しいものではない。

熱処理による $\bar{D}$ の変化について、Peters ら¹⁹⁾ は、繊維の軟化点に近い高温では、中間領域で融解が起り、融解分子が安定な構造をとろうとするときの転移が配向を乱し染料の通過を容易にするとしており、鶴田ら⁶⁾ は結晶化度の増加に伴う非晶領域の減少と分子内再結合による Close packing に重点をおき、金網⁹⁾ は非晶部分のふくらみやすさ q_{maL} によって、それぞれ説明している。

これらのうち金網の考えは、拡散係数ばかりでなく平衡吸着量の変化をも明確かつ画一的に説明でき、しかも前報の延伸による効果に関してもよく適合できたので、これを前提として考えてみる。

金網は q_{maL} が乾熱処理温度が上昇するにつれ一旦減少するが、170°C を境に増大することを示し、ナイロン一分散染料系、すなわち非イオン性の吸着における $\bar{D}$ と平衡吸着量はともに q_{maL} と全く同じ挙動をすることを明らかにしている。

酸性染料においては、 $\bar{D}$ の物理的意味が必ずしも明ら

かではないので厳密な比較はできないが、それにしてもナフタレン・ファスト・オレンジ 2GS の $\bar{D}$ が、分散染料の場合と同様に q_{maL} と同じ傾向の変化を示していることは興味深い点である。

次に平衡吸着量を見ると、まず pH 4 以上の領域では熱処理温度の影響が q_{maL} に対するものと類似しており、この領域での吸着が繊維のふくらみやすさに対応していることを意味している。物理構造の1つのパラメータである q_{maL} には、親水性という面で末端アミノ基量も関与しているが、イオン結合は化学的構造により一義的に支配されるものである。したがって q_{maL} と平衡吸着量の対応性からみても、180°C 乾熱試料に対する非イオン性吸着の寄与は、他の繊維の場合よりも大きいことが理解できる。

pH 4 以下の領域では平衡吸着量が温度とともに減少する一方なので、一見 q_{maL} と矛盾するようであるが、この領域ではイオン結合の寄与が大きいことを考慮すれば特に問題はないものと思われる。

3.2 乾熱処理繊維中の染料濃度分布と拡散係数の濃度依存性

乾熱試料を MSP 法で測定して、前報と同様に整理すると第2図のような濃度分布曲線が得られる。この図は160°C 乾熱試料を例としたものであるが、いずれの試料の場合にも濃度分布はいわゆる box 型に近い曲線を呈している。ただ180°C 乾熱試料は、160°C, 170°C 乾熱試料および前報の延伸繊維とは異なり、やや Fick 型拡散に近い曲線を示しており、この繊維での拡散係数の濃度依存性が小さいことを予測させている。

これらの濃度分布曲線をもとに、Matano の方法^{20,21)}

Fig. 2. Diffusion of Naphthalene Fast Orange 2GS in 160°C-dry-heat-treated Nylon 6 filament at pH 3.2, 80°C. $C_{\infty} = 4.20 \times 10^{-5}$ eq/g-fibre.

Fig. 3. Relation between diffusion coefficient $D(c)$ and dye concentration C in various dry-heat-treated Nylon 6.

Fig. 4. Variation of relative diffusion coefficient $D(c)/D_0$ with relative concentration c . (Activity gradient equation of the dye anion)

で拡散係数 $D(c)$ を求め、これと染料濃度 c との関係を図示すると第3図になる。ここで Matano の方法の適用についての問題点は前報に述べたので省略する。

第3図において各試料いずれも染料濃度とともに拡散係数 $D(c)$ が増大している。180°C 乾熱試料での $D(c)$ は染料濃度が約 1.6×10^{-6} eq/g-fibre までは最も大きい、それ以上の濃度での増加があまり顕著ではなく、4者の中では濃度依存性が最も小さくなっている。この関

係を明らかにするために、第3図の濃度を0に外挿して得られる D_0 を用いて、 $D(c)/D_0$ と相対濃度 c の関係を求めると、第4図の各符号で示したような曲線が得られる。

この図によると、拡散係数の濃度依存性は未処理試料が最も大きく、次いで160°C、170°C、180°Cの各乾熱試料となっており、乾熱処理温度の上昇とともに非イオン性の吸着の寄与が大きくなることが推定される。このことは前述の pH ~ 平衡吸着量の関係などから得られた結果と互いによく裏付け合っている。

拡散の駆動力²³⁾が活動度勾配、化学ポテンシャル勾配のいずれによるかについては満足すべき結論は得られない。第4図の曲線は活動勾配をもとに画いたものであるが、これらの曲線と実測値との比較ならびに化学ポテンシャルについての同様の検討から明らかになるのは、末端アミノ基の飽和度 α は1ではなく、活動度勾配をもとにすると未処理の0.65を最高に180°C乾熱試料の0.2を最低とする範囲、化学ポテンシャルをもとにすると180°C乾熱試料の0.5を最低とするという程度のことであるが、濃度依存性の大きい未処理試料と160°C乾熱試料が活動度勾配、小さい170°C、180°Cの両乾熱試料が化学ポテンシャル勾配に比較的よく適合し、それぞれを支持しているのは興味深い。

Fig. 5. Effects of dye bath pH value on the adsorption of Naphthalene Fast Orange 2GS by various steam-heat-treated Nylon 6 at 80°C.

3.3 蒸熱処理繊維中の平衡吸着量と見かけの

拡散係数

無緊張蒸熱処理繊維（以下蒸熱試料と呼ぶ）における pH～平衡吸着量の関係を第5図に示す。

この図によると、pH が4以上では蒸熱処理により平衡吸着量は増大しており、しかもその効果は処理温度が高いほど顕著である。pH 4～3の領域になると、すべての試料の平衡吸着量はほとんど等しくなるが、これ以下の pH では試料相互の差がふたたび大きくなっていく。また曲線全体の形をみると、未処理繊維が pH 3～3.5 付近に屈曲点を有するS字型をなしているのに対し、蒸熱試料はいずれも屈曲点が不明確になっている。

第1表に示したように蒸熱試料の末端アミノ基量は、乾熱試料とは異なりほとんど一定であるし、また、第2表にあげた pH 3.2 での平衡吸着量にも試料の差が認められない。このことは Peters¹⁹⁾ らが、湿熱処理では酸性染料の平衡吸着量がほとんど変化しないとしていることと一致している。

しかし、第1表と第2表を比較すればわかるように、どの繊維の場合にも平衡吸着量は末端アミノ基量よりも大きくなっている。このことと、曲線の形の変化などを総括すると、吸着にはイオン結合が重要な役割をはたしていることはもちろんであるが、これ以外の非イオン性の結合も関与し、しかもその程度は蒸熱処理温度の上昇とともに増加していることが推定される。

非イオン性結合寄与の変化は、繊維の物理構造の変化に基づくものと見なすことができるが、湿熱処理の場合の構造変化についても鶴田⁶⁾、清水⁹⁾、金綱⁹⁾など多くの見解があり、それぞれの間には微妙な差があって、ここで得られた結果だけからどれが最も妥当であるかを判断することはできない。しかし 100～150°C の範囲内では q_{max} の値が蒸熱温度とともに増大している⁹⁾ことから、非晶部分のふくらみやすきが蒸熱によって著しくなり非イオン性の吸着が増大すると考えることは可能である。

なお、Krämer の浸透距離法によつて求めた見かけの拡散係数 $\bar{D}$ は第3表のとおりであり、これが蒸熱によって著しく増大していることが認められる。この温度範囲で蒸熱温度の上昇とともに $\bar{D}$ が増大することは、諸家の報告^{4,6)} などと一致しており、蒸熱による繊維の物理構造の変化が極めて大きいことを如実に反映している。

3.4 蒸熱処理繊維中の染料濃度分布と拡散係数の濃度依存性

100°C および 120°C 蒸熱試料中の染料濃度分布は、第6図の例で明らかのように box 型を呈しているが、第7

Fig. 6. Diffusion of Naphthalene Fast Orange 2GS in 100°C-seam-heat-treated Nylon 6 at pH 3.2, 80°C. $C_{\infty} = 4.54 \times 10^{-5}$ eq/g-fibre.

Fig. 7. Diffusion of Naphthalene Fast Orange 2GS in 140°C-seam-heat-treated Nylon 6 at pH 3.2, 80°C. $C_{\infty} = 4.55 \times 10^{-5}$ eq/g-fibre.

図の 140°C 蒸熱試料ではやや趣きを異にし、直接染料—セルロース系における濃度分布²⁸⁾と類似している。

ここで 100°C 蒸熱試料の 320 分、120°C 蒸熱試料で 160 分の測定値は、Matano の方法の適用限界にあるように見えるので、この測定値を除いたものについて拡散係数 $D(c)$ を求め、濃度 C との関係をみると第8図が得られる。

第8図からは、染料濃度にかかわらず $D(c)$ は前述した見かけの拡散係数 $\bar{D}$ と全く同様に、蒸熱処理温度の上昇とともに顕著な増大を示していることが明らかに認められる。また、染料濃度を 0 に外挿して得られる D_0 は、未処理試料が 0.75×10^{-9} cm²/sec であるのに対し、蒸熱試料では 100°C; 1.28×10^{-9} , 120°C; 2.50×10^{-9} , 140°C; 7.44×10^{-9} になり、前報の延伸繊維およ

Fig. 8. Relation between diffusion coefficient $D(c)$ and dye concentration c in various steam-heat-treated Nylon 6.

Fig. 9. Variation of relative diffusion coefficient $D(c)/D_0$ with relative concentration c . (Activity gradient equation of the dye anion)

び乾熱試料の場合にみられるよりも、試料相互の差ははるかに大きい。このことは、繊維構造に対する温度の影響は水の存在下で特に顕著なこと⁹⁾を裏付けている。

第9図によると、蒸熱処理温度の上昇につれて濃度依存性は著しく低下している。これは温度が高いほど非イ

オン性の吸着機構の関与が大きいこと、すなわち平衡吸着量から得られた推定が妥当なものであることを示している。

ところで第9図によると、蒸熱試料では延伸繊維や乾熱試料にくらべ活動度勾配による曲線への適合性がよくになっている。しかし、その理由が明らかではないので、この場合にもまた駆動力についての結論を得ることは困難である。

4. 総 括

ナイロン6の3倍延伸繊維を原料とし、酸性染料ナフタレン・ファスト・オレンジ2GSの拡散係数の濃度依存性に対する乾熱および蒸熱(湿熱)処理の影響を、前報¹⁸⁾と同様にMSP法によって求め、見かけの拡散係数や平衡吸着量などを比較、検討した。

(1) 乾熱処理の場合、見かけの拡散係数 $\bar{D}$ は170°Cに最大値をもつが、MSP法による拡散係数 $D(c)$ の濃度依存性は処理温度とともに次第に小さくなる。処理温度の上昇によってpHと平衡吸着量との関係図の屈曲点が不明確になり、しかも高pH領域では末端アミノ基量の少ない高温処理試料のほうが吸着量が多い。これらのことは、乾熱処理により、末端アミノ基に対応してイオン結合の寄与が減少するのとは逆に、ナイロンの物理構造の変化が非イオン性の結合の寄与を増大させていることを示している。

(2) 蒸熱処理の場合には、処理温度とともに $\bar{D}$, $D(c)$ のいずれもが著しく増大し、その反面拡散係数の濃度依存性は大幅に低下する。末端アミノ量は蒸熱によってもほとんど変化がなく、平衡吸着量もpH4~3ではほぼ一定であるが、このほかのpH領域では、蒸熱によりまたその温度の上昇により平衡吸着量は明らかに増大し、その結果pH~平衡吸着量の関係図における屈曲点が不明確になる。これらのことは、蒸熱温度の上昇とともに繊維の物理構造が変化し、非イオン性の結合の寄与が大きくなることにより説明される。

(3) 蒸熱処理と乾熱処理とを比較すると、相対的には前者は物理構造に対する、後者は化学構造(末端アミノ基)に対する影響がそれぞれ大きく、その結果として非イオン性の結合が関与する性質は蒸熱処理の影響をより顕著に受けるものと考えられる。

文 献

- 1) H. J. Palmer; *J. Soc. Dyers Colourists*, 63, 430 (1947)
- 2) 安田武, 佐藤吉宜; 繊維学誌, 13, 338 (1957)
- 3) 清水 融, 宮岡宇一郎; 同誌, 14, 563 (1958)
- 4) 同上; 同誌, 14, 637 (1958)
- 5) 鶴田基弘, 古下昭雄; 高化, 16, 271 (1959)

- 6) 同上, 同誌, 16, 274 (1959)
 - 7) 同上, 同誌, 16, 391 (1959)
 - 8) 安田武; 織学誌, 17, 55 (1961)
 - 9) 金網久明; 学位論文(東京工業大学, 1961)第8章
 - 10) 鶴田基弘, 古下昭雄; 織学誌, 16, 215 (1960)
 - 11) 同上; 同誌, 17, 916 (1961)
 - 12) A. V. Hill; *Proc. Roy. Soc.*, 104 B, 39 (1928)
 - 13) B. Krämer; *Melland Textilber.*, 35, 518 (1954)
 - 14) R. McGregor, R. H. Peters, J. H. Petropoulos; *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1054 (1962)
 - 15) R. H. Peters, J. H. Petropoulos, R. McGregor; *J. Soc. Dyers Colourists*, 77, 704 (1961)
 - 16) M. E. Hopper, R. McGregor, R. H. Peters; *ibid*, 77, 117 (1970)
 - 17) 関戸実, 飯島俊郎, 高橋晟; 工化, 68, 524 (1965)
 - 18) 森実弘司, 須田昌男, 代田忠; 織学誌, 27, 113 (1971)
 - 19) H. W. Peters, T. R. White; *J. Soc. Dyers Colourists*, 77, 601 (1961)
 - 20) J. Crank; *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, (1956) p. 232
 - 21) C. Matano; *Jap. J. Phys.*, 8, 109 (1932~3)
 - 22) E. Atherton, R. H. Peters; *Textile Res. J.*, 26, 497 (1956)
 - 23) R. McGregor, R. H. Peters, J. H. Petropoulos; *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1045 (1962)
-