ノ ー ト

(昭和47年8月26日受理)

末端アミノ基含量を異にするナイロン6に対する
アントラキノンスルホン酸類の吸着*グンゼ株式会社研究所 高 沢 弘 明
大阪府立大学工学部 片 山 明・黒 木 宣 彦STUDY ON ADSORPTION OF MONOBASIC DYES ON THREE KINDS OF NYLON 6
FIBERS HAVING DIFFERENT AMINO GROUP CONTENTS

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

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

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

The adsorption isotherms of nine monobasic dyes on three kinds of Nylon fibers at constant pH (4.0) have been determined at 90°C. The Nylon fibers, Nylon-1, -2 and -3 had amino group analyses of 25, 54 and 95 meq/kg, respectively. From the adsorption isotherms the saturation values of the dyes on each Nylon are calculated. For the dyes of high affinity, these values were found to be approximately equal to the amino group content. For the dyes of low affinity, however, the saturated values reduced, and the deviation from the stoichiometric uptake increased with a decrease in the affinity of the dye. The deviation was explained by assuming the presence of, (1) the electrical repulsion between carboxylate anion of Nylon and dye anion (2) the change in the affinity of dye with variations of the orientation of amorphous region.

(Received August 26, 1972)

1. 緒 論

ナイロンを酸性染料で染色した場合、その飽和吸着量は、一般にナイロン中のアミノ末端基含量と当量関係を有することはよく知られている¹⁾。

しかし、ある種の染料においては、当量関係を満足せず、飽和吸着量が末端アミノ基含量から期待されるものよりもかなり小さくなることが報告されている^{2~4)}。

その理由は明らかではないが E. Atherton, D. A. Downey, R. H. Peters ら⁴⁾は、多塩基性染料に当量関係を満足しないものがみられることに着目し、多塩基性染料においてはすべてのスルホン酸基がナイロン中の末端アミノ基と空間的にピッタリと適合することが不可能なためであるとしている。

本報においては、スルホン酸基の空間的適合性が問題とならない一塩基性モデル染料を用いてアミノ末端基含量の異なる3種のナイロン6繊維を染色し、これらの染料の飽和吸着量とナイロン中の末端アミノ基含量との間に当量関係が成り立つかないかを調べた。また、その結果から、E. Atherton ら⁴⁾の説の妥当性を検討するとともに当量関係からのずれの原因について若干の考察を行なった。

2. 実験方法

2.1 ナイロン6繊維

ナイロン6繊維は、紐状態で精練剤3g、ソーダ灰1gを1ℓの水に含む浴中で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繊維0.8~0.9gを精秤し、これをフェノール/メタノール=70/30の混合液100ccに加え、常温で溶解させた後チモールブルーを指示薬として0.05N

*この報文を「ナイロン6繊維の染色性に関する研究(第5報) Studies on the dyeing properties of Nylon 6 Fiber (part 5)」とする。

メタノール性塩酸溶液でpH滴定して求めた結果は、ナイロン(1)では $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ナイロン、ナイロン(2)では $5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ナイロン、ナイロンまたナイロン(3)では $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ナイロンであった。

また、染色中に加水分解を起してナイロン中の末端アミノ基含量に変化が生じたかどうかをチェックするため、ブランクテストを行なったがここで用いた染色条件下では末端アミノ基含量に何の変化も認められなかった。

2.2 使用染料

本実験には、第1表に示した7種類のアントラキノンモノスルホン酸および、その誘導体と2種類のアゾ化合物を用いた。染料1と8とは市販の試薬特級をそのまま使用し、染料2と3はいずれも染料1から合成し、水で再結晶を繰返して精製したものである。また、染料4と5、6、7および9はいずれも市販染料を精製して用いた。

Table 1 Model dyes used

Dye No.	chemical structure	Molecular Weight
1		310
2		325
3		341
4		372
5		428
6		473
7		434
8		284
9		299

2.3 染色方法と平衡吸着量の測定

染色は200 ccの三角フラスコにナイロン6を0.1g精秤し、浴比1000倍、染色温度90℃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値は平衡吸着量の低下を防ぐため緩衝溶液を用いることなく0.1N-HCl溶液を用いてpH=4.0に調製した。この場合、染浴pHが染色時間中に大きく変化しないように、一定時間毎に適当量の塩酸(予備試験にて決定した)を加えた初浴からのPH変動をいづれも0.5以内におさえた。

染色後は試料を取り出し50ccの冷水でよく水洗し乾燥した。また、ナイロンへの染料吸着量は染色物を一定量のギ酸に溶解させ、分光々度計(島津製作所QR-Ⅲ型)によって定量した。

3. 結果および考察

酸性染料のナイロンに対する平衡吸着量は、温度その他の条件を一定としても染浴pHおよび染浴染料濃度の2つに同時に依存する。そこで、まず、一定染浴染料濃度における“pH”吸着等温曲線を決定した。

3.1 “pH”吸着等温曲線

染料2、4および9のナイロン(2)に対する“pH”吸

Fig.1 Dye absorption isotherms of Nylon (2) fibers at pH 2.0~6.0
(dye concentration: $200 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$,
(Temp.: 90℃

着等温曲線を第1図に示した(染浴染料濃度: 200×10^{-5} mol/l, 温度: 90°C)

第1図から明らかなように平衡吸着量は同一染浴 pH においても染料の種類によって大きく異なる。また、いずれの染料においても平衡吸着量は低 pH 領域においては pH の低下とともに急激に増加するが、 $\text{pH} = 6 \sim 4$ の範囲においても漸増しており、第1図の結果から各染料の飽和吸着量を求めることは困難である。そこで染浴 pH を一定とし、染浴染料濃度を变化させた場合の吸着等温曲線を決定した。

3.2 一定染浴 pH における吸着等温曲線

第1図の結果からみると比較的高い pH 領域においてもすでに過染色が起っているものと考えられるが、 $\text{pH} 4$ 付近ではその寄与は比較的小さいと思われる。そこで染浴 pH 4 におけるナイロン(1), (2)および(3)に対する吸着等温曲線を染料 1~9 について 90°C で決定した。

第2表に吸着等温曲線の結果から求めた各染料の各種ナイロンに対する飽和吸着量を示した。

染料 5, 6 および 7 は L+C 型の吸着等温曲線を示したため、O. Glenz, W. Beckmann⁹⁾の方法に従って計算により飽和吸着量を求めた。他の染料はどれも L 型の吸着等温曲線を示したので飽和吸着量は図から直接求めた。第2表から明らかなように染料 5, 6, 7 および 9 の飽和吸着量は、いずれのナイロンにおいてもそれらの末端アミノ基含量にほぼ等しい。

一方、染料 1, 2, 3, 4 および 8 の飽和吸着量は、いずれのナイロンにおいてもそれらの末端アミノ基含量から期待されるものよりもかなり小さい。

第2図に染料 1 の吸着等温曲線を例として示した。第2図から明らかなように、これらの染料の吸着量はいずれのナイロンにおいてもそれらの末端アミノ基含量よりもかなり低いところで染浴濃度とは無関係に一定となり、ナイロン中にはなお吸着に関与していない末端アミノ基

Table 2 Saturation values for model dyes on Nylons.

Dye NO.	Dye absorbed in equilibrium/g NYLON		
	NYLON(1) 2.5×10^{-5} mol/g*	NYLON(2) 5.4×10^{-5} mol/g*	NYLON(3) 9.5×10^{-5} mol/g*
1	0.7×10^{-5} mol	1.8×10^{-5} mol	3.1×10^{-5} mol
2	1.3×10^{-5} "	3.0×10^{-5} "	5.0×10^{-5} "
3	1.6×10^{-5} "	3.6×10^{-5} "	5.6×10^{-5} "
4	1.8×10^{-5} "	3.8×10^{-5} "	6.6×10^{-5} "
5	2.5×10^{-5} "	5.5×10^{-5} "	9.8×10^{-5} "
6	3.0×10^{-5} "	5.3×10^{-5} "	8.7×10^{-5} "
7	3.6×10^{-5} "	5.9×10^{-5} "	8.3×10^{-5} "
8	1.8×10^{-5} "	3.8×10^{-5} "	6.7×10^{-5} "
9	2.3×10^{-5} "	5.4×10^{-5} "	9.4×10^{-5} "

* Amino end group contents.

Fig.2 Adsorption isotherms of Nylon tibers for dye 1 at pH 4.0

が存在するにもかかわらず吸着量は一定の限界に達する。すなわち、これらの染料においては飽和吸着量は末端アミノ基含量と当量関係を示さない。

このように一塩基性であるにもかかわらず当量関係からのずれを示す染料が存在するということは E. Atherton⁴⁾の説が再検討を必要とすることを意味する。そこで第2表の結果からすれば、分子量の大きな染料ほど当量関係からのずれが小さい傾向を示しているので染料の親和性と当量関係からのずれとの関係を調べた。

3.3 染料の親和性と当量関係からのずれとの関係

染料の親和性の尺度としては吸着等温曲線の染浴濃度ゼロにおける接線の勾配 A (g 繊維/l) を用いた。この A は第1番目の染料分子が吸着する際の結合定数、すなわち第1次結合定数¹⁾に相当するものである。また、当量関係からのずれを示す尺度として飽和吸着量 $(S)_0$ を繊維中の末端アミノ基含量 $(\text{NH}_2)_F$ で割ったものを用いて、両者の関係をプロットしたものが第3図である。この第3図から明らかなように、いずれのナイロンにおいても A と $(S)_0 / (\text{NH}_2)_F$ はほぼ直線関係を有し、染料の親和性が大きくなるにつれて当量関係からのずれは次第に小さくなる。

このような結果は pH 4 付近においては、ナイロン中のすべての末端アミノ基が吸着に関与するためには、用いる染料がナイロンに対して十分な親和性を有することが必要であることを示している。

したがって、E. Atherton⁴⁾が認めた多塩基性染料の飽和値が末端アミノ基含量よりも低くなるといふ事実はスルホン酸基の空間的適合性よりも、むしろ染料の親和性の小さいことに帰すべきものであろう。

(Arabic numerals in the graph express dye NO.)

Fig.3 The relation between the affinity and $[S]_D / [(NH_2)_F]$

3.4 当量関係からのずれに対する考察

親和性の小さな染料においては飽和吸着量がなぜ当量関係からずれるのかは現在のところ明らかでないが、定性的には一応つぎのようなことが考えられる。

須沢⁸⁾は、ナイロンの等電点は末端アミノ基モル分率と密接な関係を有することを指摘し、未処理および湿熱処理ナイロン6の等電点としてそれぞれpH 5.5および4.6の値を与えている。本報で用いたナイロン(2)は須沢の用いた試料とほぼ類似のものであるが、ナイロン(1)は末端アミノ基分率がより小さく、ナイロン(3)はより大きい。須沢の結果⁸⁾を参考にすれば、ナイロン(1)および(3)の等電点はナイロン(2)に比べてそれぞれ酸性側およびアルカリ側にずれると予想されるが、その範囲はせいぜい1 pH単位でいどと考えられる。したがって、pH 4付近においてはこれらナイロン中のカルボキシル基は完全にはプロトン化されておらず、なお多くのものがアニオンとして存在するものと思われる。そして、これらアニオンは染料アニオンに対して反発的に働き、そのナイロンへの吸着を妨害するであろう。

第1図の“pH”等温曲線の結果は、染浴pHの低下とともに染料吸着量は漸増することを示している。このような染料吸着量の漸増は、過染色およびカルボキシアニ

オンへのプロトン附加にもとづく反撥作用の減少という2つの因子に帰せられるべきものと思われる。

したがって、染料アニオンがpH 4付近においてナイロン中の末端アミノ基に吸着するためには、ナイロン高分子鎖と効果的な相互作用を行ない、まず反撥力に打ち勝つに十分なポテンシャルエネルギーを獲得することが必要と思われる。

染料分子とナイロン高分子鎖との相互作用は水素結合、ファンデルワールス結合などにもとづくものと思われ、その大きさは染料が異なればもちろん異なる。しかし、同一染料においても相互作用の大きさはナイロンの全非晶部分にわたって一様ではなく、非晶部の性質の変化に応じて変化するものと考えられる。

小林、岡島、福田ら⁸⁾は二色性を有する直接染料を用いて配向したセルロースおよびポリビニルアルコールを染色して二色性比を決定した。そして、吸着量がわずかな場合には、染料は高分子鎖中のより配向した領域に選択的に吸着し、吸着量が増すにつれてしだいに全非晶領域に均一に分布してゆくことを見出している。

このような結果は、染料と高分子鎖との相互作用の大きさは非晶部のラテラルオーダーの変化に応じて連続的に変化することを示すものと解釈される。すなわち、ラテラルオーダーの高い領域では相互作用は強く、低い領域では弱くなるものと考えられる。

ナイロンと酸性染料との系についての研究は見当たらないが、同様のことを類推することは無理ではないであろう。

いま、分子量が小さく、ナイロン高分子鎖との相互作用の比較的小さな低親和性染料を考える。このような染料が、非晶部の配向のよい領域において高分子鎖と効果的に相互作用を行ない、反撥力に打ち勝つに十分なポテンシャルエネルギーを獲得することができれば、この領域中の末端アミノ基に対しては吸着可能である。しかし、非晶部の配向が乱れるに仕掛けて相互作用はしだいに微弱となり、ついには反撥力に打ち勝つことができなくなるに違いない。その結果、このような配向の乱れた領域中の末端アミノ基に対しては吸着が困難となるため、吸着等温曲線は当量関係から負のずれを示すことになる。

一方、分子量が大きく、高分子鎖との相互作用の十分大きな高親和性の染料は非晶部のもっとも配向の乱れた領域においてさえ、反撥力に打ち勝つに十分なポテンシャルエネルギーを獲得するにちがいない。このような染料は、すべての末端アミノ基に対して吸着可能であり吸着等温曲線は当量関係を満足する。

このように考えれば、本質的に親和性の小さな染料がなぜナイロン中のすべての末端アミノ基を利用することができないかを説明することができる。しかし、その機

構を明確にするためには、より詳細な検討が必要である。

4. 結 論

スルホン酸基の空間的適合性が問題とならない9種類の一塩基性モデル染料を用いて、末端アミノ基含量の異なる3種のナイロン6を染色し、それらの染料の飽和吸着量とナイロン中の末端アミノ基含量との間の関係について検討した結果

(1) 染料親和性の尺度として吸着等温曲線の染料濃度ゼロにおける接線勾配を、また当量関係からのずれの尺度として飽和吸着量を繊維中の末端アミノ基含量で割った値を用いて、両者の関係を調べた結果、染料親和性が大きくなるにつれて、当量関係からのずれもしだいに小さくなることを認められた。

(2) 本実験には、すべて一塩基性染料を使用しているため当量関係からのずれの原因については、E. Athertonらの主張しているスルホン酸の空間的適合性は考えられず、むしろ染料の親和性の小さいことが主な理由と思われる。

(3) このように低親和性染料が、当量関係以下の小さな飽和吸着量を示した理由をナイロン中のカルボキシア

ニオンによる染料アニオンの反撥および非晶部のラテラルオーダーの変化にもとづく染料の親和性の変化を考慮して説明した。

文 献

- 1) 例えば P. H. Peters ; *J. Soc. Dyers Colouist*, **61**, 95 (1945) 飯島俊郎, 関戸 実 ; 織学誌, **18**, 153 (1962)
- 2) F. C. McGrew, A. K. Schneider ; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2547 (1950)
- 3) 唐沢幹雄, 関戸 実, 丁子敬子 ; 織学誌, **26**, 432 (1970)
- 4) E. Atherton, D. A. Downey, R. H. Peters ; *Textile Res. J.*, **25**, 977 (1955)
- 5) 小林治男 ; 合成樹脂工業技術 (第6巻) ポリアミド樹脂 (誠文堂新光社) p. 97 (1961)
- 6) O. Glenz, W. Beckmann ; *Melliand Textilber.*, **38**, 296, 783, 1152 (1957)
- 7) I. M. Klotz ; *Cold Spring Harbor Symposia Quant Biol.*, **14**, 97 (1950)
- 8) 須沢利郎 ; 工化, **74**, 2146 (1971)
- 9) Y. Kobayashi, S. Okajima, K. Fukuda ; 織学誌, **27**, 102 (1971)