文 献

- 1) K. Kanamaru, M. Sugiura; *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **194**, 110 (1964)
- 2) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **30**, T352(1974)
- 3) 羽賀敏雄, 石橋 博; 織学誌, **31**, T47(1975)
- 4) 岩堀英太郎, 飯島俊郎, 岡崎光雄; 織学誌, **24**, 118(1968)
- 5) K. V. Datye, S. C. Pitkar, U. M. Purao; *Textilveredlung*, **6**, 593 (1971)
- 6) 橋本 勇; 織機誌, **27**, T150(1974)
- 7) 関戸 実; 学振第120委員会年次報告, **12**, 195 (1960)
- 8) 橋本 勇; 織機誌, **27**, T158(1974)
- 9) 丁子敬子, 唐沢幹雄, 寒河江敏彦, 関戸 実; 織学誌, **29**, T301(1973)
- 10) 片山 明, 黒木宣彦, 北野靖典; 織学誌, **26**, 302 (1972)
- 11) 須田昌男, 李圭沢; 日化, **1975**, 1398
- 12) 橋本 勇; 織機誌, **28**, T126(1975)
- 13) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry; *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- 14) 藤野清久, 藤本典秀, 江藤国臣; 織機誌, **14**, 291 (1961)
- 15) 椿 茂雄, 喜多村一夫; 日化, **1972**, 204, 133
- 16) W. Ingamells, R. H. Peters, S. R. Thornton; *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3733 (1973)
- 17) J. Russell, R. G. van Kerpel; *J. Polym. Sci.*, **25**, 77 (1957)
- 18) L. Mandelkern, P. J. Flory; *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3206 (1951)
- 19) 中村孝一; 高化, **13**, 47(1956); 工化, **59**, 830(1956)
- 20) S. Rosenbaum; *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1225 (1963); *J. Polym. Sci.*, A-3, 1949 (1965)
- 21) タルクダール M. A. ホサイン, 前田弘邦, 飯島俊郎, 森田全三; 工化, **71**, 872(1968)
- 22) Gur-Arieh, W. Ingamells; *J. Soc. Dyers Colour.*, **90**, 8 (1974)
- 23) J. P. Bell; *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 627 (1968)
- 24) 喜多村一夫, 小林重信; 日化, 1972, 2127
- 25) 喜多村一夫; 織学誌, **30**, T471(1974)
- 26) たとえば, 河合弘道; 「高分子の構造と物性」(角戸正夫ほか編), 丸善, p.180(1963); 河合弘道「レオロジー入門」(岡小天編), 工業調査会, p.170(1976)
- 27) 森田全三, 石川新一郎, T. M. A. Hossain, 飯島俊郎 工化, **72**, 1540(1969)
- 28) 酒井豊子, 宮坂啓象, 石川欣造; 織学誌, **30**, T571(1974); **31**, T91(1975)
- 29) 宮坂啓象; 「新染色加工講座3」(浅原照三編), 共立, p.52(1972)
- 30) H. Fujita, A. Kishimoto; *J. Polym. Sci.*, **28**, 547 (1958)
- 31) R. H. Peters; "Textile Chemistry, Vol. III", Elsevier Scientific Publishing Comp., p.738 (1975)
- 32) F. Bueche; *J. Chem. Phys.*, **24**, 418 (1956)
- 33) 岡島三郎, 吉井 正, 佐久間信吉; 織学誌, **30**, T107(1974)
- 34) R. McGregor, R. H. Peters, C. R. Ramachandran; *J. Soc. Dyers Colour.*, **84**, 9 (1968)
- 35) T. G. Majury; *ibid.*, **70**, 445 (1954)

(昭和51年10月4日受理)

有機溶剤中でのジアセテートへの分散染料
の拡散速度*

京都工芸繊維大学工芸学部 橋本 勇

THE RATE OF DIFFUSION OF DISPERSE DYE
ON DIACETATE IN ORGANIC SOLVENT DYEING

By Isamu Hashimoto

(Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The purpose of this paper is to investigate the effects of solvents on the diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 17 in diacetate from a viewpoint of the Williams-Landel-Ferry equation. The diffusion coefficient was determined by the film-roll method, and following results were obtained:

(1) The relation between the diffusion coefficient and temperature in organic solvent dyeing are

* この報文を「溶剤染色に関する研究(第7報), Studies on Solvent Dyeing (part 7)とする。

expressed by the Williams-Landel-Ferry equation,

$$\log a_T = -\frac{3.52(T-T_s)}{67.6+T-T_s}$$

where a_T is a shift factor, and T_s the standard temperature.

(2) The diffusion coefficients are correlated with T_s of diacetate, and increase with decreasing T_s of diacetate.

(Received October 4, 1976)

1. 結 言

有機溶剤中でのジアセテートへの分散染料の平衡論的研究は White¹⁾, 須田²⁾によって詳細に行なわれているが、拡散に対する有機溶剤の影響についての研究は皆無である。

本報ではジアセテートへの分散染料の拡散係数に及ぼす温度および溶剤の影響を検討した。その結果、トリアセテートと同様、拡散係数の温度依存性は Williams, Landel, Ferry の式(WLF式)¹¹⁾に従うことが分った。またこれに関連して一二の興味ある結果についても報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料としてはジアセテートフィルム(ダイセルKK製, 厚さ70μ, 密度1.30)を使用した。フィルムは使用前にエーテルで洗浄し, 夾雑物を除去した後, 風乾し, デシケータ中に保存して使用した。

染料, 薬品は前報と同様である⁸⁾。

2.2 染色条件

トリアセテートと同様に染色し⁴⁾, 拡散係数は巻層法に関する関戸, 松井の方法に従って算出した⁸⁾。

2.3 密 度

トリアセテートと同様の方法で⁴⁾, 溶剤処理前後の密度変化を測定したが, 溶剤の種類に関係なく, 染色条件と同一の条件では明確な密度変化は認められない。

2.4 収縮率

前報と同様にして測定した⁸⁾。

3. 結果と考察

3.1 収縮開始温度

各種溶剤中での収縮率を各温度について求めると図1のようなである。また収縮率測定時の溶剤単独の代りに, 染料溶液(0.5g/1000ml)を用い溶比1000倍で, 各温度, 2時間の染色での染着量を求めると図2のようなである。

図1および図2から収縮開始温度およびみかけの染色

Fig. 1 Effect of temperature on shrinkage for diacetate. Dry (x), Water (O), m-Xylene (●), o-Dichlorobenzene (Δ), Chlorobenzene (▲), Methyl isobutyl ketone (□).

Fig. 2 Effect of temperature on dye absorption. m-Xylene (●), o-Dichlorobenzene (Δ), Chlorobenzene (▲), Methyl isobutyl ketone (O).

開始温度を求めると両者はよく一致する。また熱風中および水中での収縮開始温度は図1からそれぞれ 70℃ および 52℃ である。

ジアセテートの転移温度として 55℃ と 118℃⁷⁾, 60℃ と 120℃⁸⁾, ガラス転移温度として 69℃⁹⁾, 66℃¹⁰⁾ などが発表されている。このことから熱風中での収縮開始温度 70℃ はガラス転移温度にほぼ一致する。そして収縮開始温度がガラス転移温度に一致することから^{11), 12), 13)}, 図1でえられる各溶剤中での収縮開始温度は、各溶剤中でのジアセテートのガラス転移温度と考えられ、たとえば水で 52℃, m-キシレンで 51℃, o-ジクロロベンゼンで 36℃, メチルイソブチルケトンで 0℃, クロロベンゼンで 10℃ である。

3.2 拡散係数の温度依存性と WLF 式の適用

各種溶剤系での分散染料の拡散係数と温度との関係は図3のようである。この曲線の形から拡散係数の温度依存性は WLF 式¹⁴⁾で表わされる。

Fig. 3 Effect of temperature on diffusion coefficient for diacetate.

Water (○), 1-Butanol (●), 1-Pentanol (□), 2-Ethylhexanol (●), Chlorobenzene (■), o-Dichlorobenzene (○), Perchloroethylene (▲), m-Xylene (△), Ethylbenzene (⊕), Tetralin(+), Methyl isobutyl ketone (▼), n-Butyl acetate (▽), Isoamyl acetate (⊙).

WLF 式の基準温度として 3.1 項の収縮開始温度をとって、m-キシレンおよび o-ジクロロベンゼンについて $(T-T_g)/\log a_T$ と $T-T_g$ とをプロットすると図4がえられる。図の直線の勾配および切片から WLF 式の定数 C_1 および C_2 が算出でき、それぞれ 3.52 および 67.6 が

Fig. 4 $(T-T_g)/\log a_T$ vs $T-T_g$ for diacetate. o-Dichlorobenzene (○), m-Xylene (●).

えられる。

$$\log a_T = -\frac{3.52(T-T_g)}{67.6+T-T_g} \quad (1)$$

ここで a_T は移動因子で、基準温度 T_g , 任意の温度 T における拡散係数をそれぞれ D_g および D_T とすると、 D_g/D_T である。

各種の溶剤系に (1) 式を検討すると図5のようであり、水を含めてすべての溶剤が図中の実線で示した (1) 式の曲線に一致する。この図での各溶剤の基準温度は表1

Fig. 5 $\log a_T$ plotted against $T-T_g$ for diacetate. Solid curve, calculated from equation 1.

Table 1 Standard temperature (T_s), diffusion coefficient at T_s (D_s) and activation energy (E_d) at 100°C on diacetate.

Solvent	T_s (°C)	$\log D_s$ (cm ² /min.)	E_d (kcal/mol.)
Water	52	-8.20	11.3
1-Butanol	35	-7.80	8.6
1-Pentanol	27	-7.82	7.6
2-Ethylhexanol	50	-8.30	10.9
Chlorobenzene	30	-7.75	8.0
o-Dichlorobenzene	36	-7.90	8.7
Perchloroethylene	55	-7.90	11.9
m-Xylene	51	-8.10	11.1
Ethylbenzene	49	-7.90	10.7
Tetralin	75	-7.96	17.8
Methyl isobutyl ketone	2	-7.60	5.5
n-Butyl acetate	2	-7.60	5.5
Isoamyl acetate	20	-7.80	6.9

のようである。

表1と図1とから図1に示した溶剤については、基準温度は収縮開始温度に一致する。また収縮開始温度がガラス転移温度に一致するとされていることから^{(11), (12), (13)}, 基準温度は各溶剤系でのジアセテートのガラス転移温度を表わすと考えられる。

金丸らはジアセテートに対する1-ブタノールの拡散についての研究から、拡散転移温度が40°Cで、この温度がこの系でのジアセテートのガラス転移温度であるとしている⁽¹⁴⁾。本報での1-ブタノールの基準温度は35°Cで、金丸らの結果にほぼ一致する。

基準温度の低下に伴ない(1)式の関係から拡散係数の増加が考えられる。すなわち両者の間には図6の関係がある。図において破線は D_s 1.12×10^{-8} cm²/minとして

Fig. 6 Relation between diffusion coefficient at 100°C and standard temperature for diacetate. Dash curve, calculated curve.

(1)式からの計算値であり、 T_g の低い溶剤で計算値と実験値との差はやや大きい、一般に、実験値は計算値にほぼ一致する。

以上の結果から拡散係数の温度依存性はWLF式で表わせるが、前報で指摘したように、種々の程度に膨潤した高分子系に自由体積理論としてのWLF式を一概に適用できない⁽⁴⁾。むしろ膨潤したジアセテート系における染料の拡散係数を考える場合の経験則としてWLF式をみる方が妥当であろう。

水系でのジアセテートに対する分散染料の拡散係数の温度依存性についての詳細な研究は乏しい上^{(16), (19), (20)}, 温度範囲が狭いか、測定温度が少ない。この点で、Birdらの研究は温度範囲が40~80°Cに亘り、かつ拡散係数も時間遅れ式とフィック式とによって詳細に測定されており⁽¹⁶⁾, いずれの場合にも、拡散係数のアレニウスプロットは曲線となる。しかし使用試料についてはガラス転移温度などの記述はなく、WLF式への適合性は明確でないが、WLF型の温度依存性を示している。

なお有機溶剤が高分子に吸着し、高分子内部の分子鎖の弛緩ないし低オーダー領域の分子鎖の配向緩和が起れば高分子の収縮が起る^{(17), (18)}。したがって収縮率は主として配向が緩和された領域量と収縮前の配向度とによって定まり、同一試料については収縮率は配向が緩和された領域量に依存する^{(17), (18)}。そしてこの領域は分子鎖の配向緩和が起るほど活発にセグメント運動が起っており、この

Fig. 7 Relation between $\log D$ at 80°C and swelling or shrinkage at 85°C for diacetate.

運動は一面において収縮率として現われ、他面において拡散に寄与するとすれば、収縮率と拡散係数とは密接に関係すると考えられる。

図1および図3から、収縮率と拡散係数とは温度依存性に差違は認められるが、両者いずれも各温度について溶剤間に一応の対応性は認められる。ただ収縮開始温度付近では、収縮率と温度との関係において溶剤間の対応性に乱れがあるため、すべての溶剤の T_g 温度よりやや高い80~85℃で収縮率と拡散係数との関係を求める。

図7は収縮率および膨潤度と拡散係数との関係であり、拡散係数は両要素と密接に関係する。すなわち膨潤度との関係に関しては、溶剤がジアセテート分子に吸着し、吸着量ないし膨潤度に応じてガラス転移温度を低下させ、拡散係数に寄与すると考えられる。

拡散係数の温度依存性がWLF式に従う場合、拡散活性化エネルギーは温度と基準温度とで変化する¹⁹⁾。100℃での拡散活性化エネルギー (E_d) は表1のようであり、基準温度の低下に伴って大きく低下する。

4. 結 語

ジアセテートへの分散染料の拡散について、拡散係数に及ぼす温度および溶剤の影響を検討した。その結果、次のことが明確になった。

(1) 拡散係数の温度依存性はWLF式で表わされ、C. I. Disperse Red 17では C_1 3.52、 C_2 67.6 がえられた。また溶剤に関係なく C_1 および C_2 は一定である。

(2) 溶剤の種類による拡散係数の変化は、溶剤によるジアセテートの基準温度の変化によって起る。すなわちWLF式の基準温度が溶剤の種類によって変化するため拡散係数も溶剤によって変化する。

付記：本報の研究にあたり、ご指導ならびにご助言をいただいた大阪府立大学 黒木宣彦教授、片山明助教授

に衷心より深謝いたします。

文 献

- 1) C. Heit, M. Moncrief-Yeates, A. Palm, M. Stevens, H.J. White; *Text. Res. J.*, **29**, 6 (1959); H.J. White; *Text. Res. J.*, **30**, 329 (1960)
- 2) 須田; 織学誌, **19**, 136 (1963); 須田, 秋山; 日化, **1972**, 348; 須田; 繊維と工業, **4**, 290 (1971); 須田, 鈴木, 中島; 織学誌, **27**, 308 (1971) など
- 3) 橋本; 織機誌, **27**, T 158 (1974)
- 4) 橋本; 織学誌, 投稿中 (有機溶剤中でのトリアセートへの分散染料の拡散速度)
- 5) 関戸; 学振第120委員会年次報告, **12**, 195 (1960)
- 6) 橋本; 織機誌, **28**, T 126 (1975)
- 7) J. Russell, R. G. van Kerpel; *J. Polym. Sci.*, **25**, 77 (1957)
- 8) L. Mandelkern, P.J. Flory; *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3206 (1951)
- 9) R. F. Calsch, L. M. Rynkiewicz; *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 279 (1944)
- 10) ASTM Standards Part 6, P655, D616-52T (1952)
- 11) 藤野, 藤本, 江藤; 織機誌, **14**, 291 (1961)
- 12) 前田, 寺井, 河合; 工化, **63**, 1520 (1960)
- 13) 藤野, 黒田, 藤本; 織学誌, **21**, 573 (1965)
- 14) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry; *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- 15) C. L. Bird, F. Manchester, D. F. Scott; *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 49 (1956)
- 16) K. Kanamaru, M. Sugiura; *Koll-Z. Z. Polym.*, **194**, 110 (1964)
- 17) 椿, 喜多村; 日化, **1972**, 127, 133
- 18) D. Patterson, I. M. Ward; *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1516 (1957)
- 19) T. G. Majury; *J. Soc. Dyers Colour.*, **70**, 445 (1954)
- 20) R. McGregor, R. H. Peters, C. R. Ramachandran; *ibid.*, **84**, 9 (1968)