(昭和51年9月21日受理)

分散染料のナイロン6に対する染色性におよぼす ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの効果

東京工業大学工学部 安藤靖子・小見山二郎
飯島俊郎

EFFECT OF SODIUM POLY(STYRENE SULFONATE) ON THE DYEING PROPERTIES OF DISPERSE DYES TO NYLON 6

By Yasuko Ando, Jiro Komiyama, and Toshiro Iijima

(Department of Polymer Science, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152, Japan)

The diffusion behavior of *p*-aminoazobenzene (Dye I) and 4-N,N-di-hydroxyethyl aminoazobenzene (Dye II) in nylon 6 as sorbed from aqueous and aqueous sodium poly(styrene sulfonate) (PSSNa) solutions was examined. The addition of PSSNa in the dye bath causes a marked decrease in the equilibrium dye concentration on nylon 6. It is found that the proportionality holds between the equilibrium dye concentration, C_s , and the free dye concentration in the bath, C_f estimated from the solubility data. This indicates that the dye bound to PSSNa has no affinity to nylon 6. Further, the effect of rotation of the film roll on the equilibrium sorption of Dye I was examined.

(Received September 21, 1976)

1. 緒 言

染色のモデル系としての水溶性高分子と染料の相互作用についての研究は多い。既報で、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa) が水に難溶な非イオン性染料を可溶化する現象を調べた¹⁾。PSSNaはイオン交換樹脂のモデル化合物²⁾、高分子凝集剤³⁾、高分子触媒⁴⁾、化粧品への添加剤⁵⁾、リボゾームからの蛋白質の抽出分離剤⁶⁾および高分子緩染剤⁷⁾などに応用されている。特に、PSSNaの高分子緩染剤としての役割に興味がある。

高分子緩染剤は普通の緩染剤とちがって、繊維中に拡散しないため、繊維のelasticityを変えずに均染効果をあげることができる⁷⁾。

分散染料のナイロン6への染色性におよぼす界面活性剤⁸⁾および β -シクロデキストリン (β -CD)⁹⁾の影響についての研究によれば、いずれの場合も基質中の染料拡散係数には影響しないが、フィルム表面の染料濃度を低下させる。この結果は、染浴中にある界面活性剤または β -CDと結合している染料は吸着されず、自由な染料のみが吸着され、拡散するとして説明されている。

本報では、非イオン性染料モデルとして、*p*-アミノアゾベンゼン (Dye I) および 4-N,N-ジヒドロキシエ

チルアミノアゾベンゼン (Dye II) のナイロン6への染色性におよぼすPSSNaの効果を調べた。フィルム巻層法によるナイロン6中の染料の濃度分布曲線から推定されたフィルム表面の染料濃度の変化と、溶解度データから見積った染浴中の自由な染料濃度との関係を明らかにした。さらに上記の表面染料濃度に及ぼす巻層の回転の効果について検討した。

2. Dye I および II の溶解度

市販品を精製したDye I (m.p. 124-5°) およびアニリンのジアゾ化物にジヒドロキシエチルアニリンをカップリング¹⁰⁾し、精製して得たDye II (m.p. 135-6°) の純水およびスルホン化度 (D.S.) 100%のPSSNa (粘度平均分子量, $\bar{M}_v = 9.42 \times 10^4$ または 2.44×10^6) 水溶液 (10.3 g/l および 5 g/l) 中への飽和溶解度¹⁾を表1に示す。Dye IのPSSNa水溶液中への飽和溶解度 (S) は、PSSNaの濃度と共に直線的に増加¹⁾し、Dye IIも同様な可溶化を示した。

今、溶解度測定の場合と同じ濃度のPSSNaを添加した染浴中の全染料濃度を C_t とすると、次の関係式より、その染浴中の自由な染料濃度、 C_f を見積れる。

$$K = (S - S_0) / S_0 \{P\} = (C_t - C_f) / C_f \{P\}$$

Table 1 Solubility of Dye I and II in water and aqueous PSSNa solution

Dye No.	Temp. (°C)	S_0 (in water) (mol/kg)	C_{PSSNa}^a (g/l)	S^b (mol/kg)
I $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	35	$2.90_0 \times 10^{-4}$	10.3	$6.75_0 \times 10^{-4}$
	45	$3.96_0 \times 10^{-4}$	10.3	$9.07_0 \times 10^{-4}$
	60	$6.60_8 \times 10^{-4}$	10.3	$12.4_4 \times 10^{-4}$
II $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	35	$2.07_8 \times 10^{-4}$	5.0	$4.49_0 \times 10^{-4}$

^a) PSSNa (degree of sulfonation, D.S.=100%) was used.

^b) S is the solubility of dyes in aqueous PSSNa solution. That the increase of the solubility is independent of the molecular weight of PSSNa, has been reported elsewhere.¹⁾

よって $S/S_0 = C_t/C_f$ (1)

ここで、 $[P]$ はPSSNaの濃度 (base mol/l), 自由な染料濃度を純水中の染料の溶解度 (S_0) とし、結合染料濃度をPSSNaによる染料の可溶化量 ($S-S_0$) とする。

3. 染料の濃度分布

関戸・松井のフィルム巻層法¹¹⁾により、Dye Iおよび

Fig. 1 Concentration profile of Dye I and II in nylon 6. Experimental conditions

1. Dye I at 60°C: diffusion time (min); 60 (●), 90 (×), 120 (○) from aq. soln. (conc. of Dye I in the bath = 7.18×10^{-5} mol/kg) without rotation of the film roll, 150 (△) from aq. soln. (the dye conc. = 6.65×10^{-5} mol/kg) with the rotation and 150 (□) from aq. 10.3 g/l PSSNa soln. (the dye conc. = 6.42×10^{-5} mol/kg) with the rotation.
2. Dye II at 35°C: diffusion time (min); 980 (●), 1200 (×) from aq. soln. (the dye conc. = 2.48×10^{-5} mol/kg) and 1380 (□) from aq. 5 g/l PSSNa soln. (the dye conc. = 4.22×10^{-5} mol/kg) with the rotation.

Curve 1 and 2 are calculated by Fick's law by assuming $D = 1.52 \times 10^{-7}$ cm²/min, and $D = 0.52 \times 10^{-8}$ cm²/min, respectively.

IIの純水およびPSSNa (D.S. 100%, $\bar{M}_v = 5.34 \times 10^5$ または 2.44×10^6) 水溶液からナイロン6への拡散について調べ、染料の濃度分布曲線 (図1) を得た。なお、拡散実験前後の染浴中の染料濃度変化は1%以内であり、無限染浴条件が成り立つ。拡散係数 $D = 1.52 \times 10^{-7}$ および $D = 0.52 \times 10^{-8}$ としてFickの法則から計算した理論曲線1および2と、各拡散実験より得た染料濃度分布曲線とが平均4%偏差内で一致する。このことから、PSSNaの添加によって、(1) 拡散係数は変わらず、(2) 吸着に関与する染料はその溶液中の自由な染料であることが示される。

4. 回転効果

Dye Iの純水およびPSSNa水溶液から、ナイロン6への拡散において、巻層の回転の有無のフィルム表面の染料濃度 (C_s) への影響を調べた (図2)。20 rpmの回転により静止時の1.1~2倍に C_s の値は増加した。この値は135 rpmまで変らない。このわずかな回転による C_s の増加は、ナイロン膜表面と bulk 染浴との間になん

Fig. 2 Dependence on the film roll rotation rate of surface concentration, C_s , of Dye I on nylon 6.

□, △, ○; as sorbed from aqueous solution.
■, ▲, ●; as sorbed from aqueous 10.3 g/l PSSNa solution.

Temp. (°C); 35 (□, ■), 45 (△, ▲), 60 (○, ●)
Conc. of Dye I in the bath (mol/kg); 6.8×10^{-5} (□, ○, ●), 6.4×10^{-5} (■, ▲), 7.1×10^{-5} (△).

らかの境界層があることを示唆している。McGregor 等¹²⁾によれば、繊維表面と bulk 染浴との間には、水力学的境界層と拡散境界層があり、攪拌によって水力学的境界層はなくなり(拡散境界層はなくなるらない), bulk 層に 99% 近づくとされている。本研究の結果もこのことに対応する。

5. 表面染料濃度に対する PSSNa の効果

Dye I および II のナイロン 6 への染色性に対する染浴中への PSSNa の添加効果を図 3 に示す。巻層の回転の有無にかかわらず、 C_s は PSSNa の添加によって顕著に減少している。拡散実験(巻層の回転あり)の結果は表 2 にまとめた。図 4 には、PSSNa を不添加染浴中の染料濃度、 $C_t (=C_f)$ と C_s とをプロットした。この図から、 C_f と C_s との間に比例関係があることがわかる。PSSNa の添加染浴中の自由な染料濃度 C_f を(1)式から算出し、その染浴から得た C_s が図 4 の直線上にプロットされることを確かめた。従って、PSSNa の添加による C_s の減少を(1)式を使って定量的に説明できることがわかった。拡散実験から C_s を決定することによって、(1)式から PSSNa 水溶液中への染料の飽和溶解度、 S を見積ることもできるであろう。

Fig. 3 Effect of PSSNa on the dyeing properties of Dye I and II on nylon 6.

Experimental conditions

Dye I : 35° (□), 45° (△), 60° (○) without the rotation.

Conc. of Dye I in the bath; 6.50×10^{-5} mol/kg

Dye II : 35° (×) with the rotation.

Conc. of Dye II in the bath; 4.20×10^{-5} mol/kg

Table 2 Diffusion coefficients of Dye I and II in nylon 6 as sorbed from aqueous solution and aqueous PAANa solution^{a)}

Dye No.	C_{PSSNa} (g/l)	Temp. (°C)	$C_t \times 10^5$ (mol/kg)	$C_f \times 10^5$ (mol/kg)	$C_s \times 10^5$ (mol/kg)	$D \times 10^8$ (cm ² /min)	K' ^{c)}
I	0	35	6.74	6.74	3.70	1.85	549
		45	7.16	7.16	2.86	4.64	399
		50	6.58	6.58	2.48	7.89	374
		60	6.70	6.70	1.81	17.4	270
		60	3.62	3.62	1.01	19.4	279
I	10.3	35	6.44	2.77 ^{b)}	1.56	1.58	242
		45	6.40	2.79 ^{b)}	1.20	4.13	187
		50	6.50		1.21	7.28	185
		60	6.42	3.41 ^{b)}	1.04	15.2	162
		70	6.49		0.837	36.7	129
II	0	35	4.68	4.68	21.54	0.52	4600
		35	2.49	2.49	12.54	0.52	5020
		35	1.26	1.26	6.53	0.51	5200
II	5.0	35	4.22	1.95 ^{b)}	8.43	0.52	2000
		35	4.10	1.90 ^{b)}	8.36	0.52	2040

^{a)} The dyeing conditions

Dye I : diffusion time (min); 120 (60° and 70°), 150 (50°), 180 (45°), and 300 (35°) with rotation of the film roll (30–60 rpm).

Dye II: diffusion time (min); 960–1380 with the rotation (52 rpm).

Two kinds of PSSNa (D.S.=100%), $M_v = 5.34 \times 10^5$ for Dye I and 2.44×10^6 for Dye II, were used.

^{b)} Concentration of free dye in the dye bath, C_f was calculated from the solubility data.

^{c)} Apparent partition coefficient, $K' = C_s \times 1000 / C_t$

Fig. 4 Relationship between the equilibrium dye concentration, C_s and the concentration of free dye in the bath, C_f .

○: from aq. soln., ×: from aq. PSSNa soln. (10.3 g/l for Dye I and 5.0 g/l for Dye II)

— Dye I, --- Dye II

Fig. 5 Temperature dependence of the diffusion coefficient of Dye I in nylon 6 as sorbed from aqueous solution and aqueous PSSNa solution.

○: from aq. soln., and

□: from aq. PSSNa soln. (10.3 g/l)

Fig. 6 Temperature dependence of the apparent partition coefficient of Dye I, K' between nylon 6 and aqueous and aqueous PSSNa solution.

○: from aq. soln., $\Delta H^\circ = -5670$ cal/mol.

□: from aq. 10.3 g/l PSSNa soln., $\Delta H^\circ = -3600$ cal/mol.

Dye Iの水およびPSSNa水溶液からナイロン6への拡散係数(D)のArrhenius plots (図5)から、拡散の活性化エネルギー、 $\Delta E (=R[d \ln D/d(1/T)])$ を算出した。その値は18.5 kcal/molで、35°C以上での既報の値、17.9 kcal/mol¹⁸⁾とほぼ一致した。従って、PSSNaはナイロン中への染料の拡散には影響しないと考えられる⁷⁾。

さらに、ナイロン6へのDye Iのみかけの染色熱、 $\Delta H^\circ (=R[d \ln K'/d(1/T)])$ を表2の分配係数、 K' の対数と $1/T$ とのプロットから算出した(図6)。その値は各々-5670 cal/mol(水から)および-3600 cal/mol(10.3 g/l PSSNa水溶液から)であった。この染色熱の差(-2070 cal/mol)は、Dye Iの純水から10.3 g/l PSSNa水溶液への移行過程の熱量変化、 ΔH_{trans} (約-2200 cal/mol)¹⁾に相当する。

以上、PSSNaの高分子緩染剤としての作用機構を、染料の可溶性および基質中の拡散挙動から検討した。

文 献

- 1) 安藤靖子, 小川峰夫, 末永純一, 飯島俊郎; 日化(1976), 266

- 2) P. Chu and J. A. Marinsky; *J. Phys. Chem.*, **71**, 4352 (1967); *ibid.*, **76**, 1881 (1972)
- 3) 松本恒隆; 化学, **30**, 515 (1975)
- 4) 例えば, T. Okubo and N. Ise; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2293 (1973)
- 5) D. A. Krochock; U.S.P. 3,862,309 (21 Jan 1975), C.A. **83** (18), 152198x (1975)
- 6) D. L. Weller and R. S. Morgan; *Biochim. Biophys. Acta*, **149**, 553 (1967)
- 7) M. E. Dullaghan and A. J. Ultee; *Text. Res. J.*, **43**, 10 (1973)
- 8) 丁子敬子, 唐沢幹雄, 寒河江敏彦, 関戸 実; 織学誌, **29**, T301 (1973)
- 9) 沢沢崇男, 浜寄卓哉, 佐々木路登; 日化 (1975) 2171
- 10) 細田 豊; 「理論製造染料化学」技報堂 (1963)
- 11) 関戸 実, 松井健一; 織学誌, **20**, 778 (1964) 関戸 実, 森田全三; 染色工業, **13**, 103 (1965)
- 12) R. McGregor and R. H. Peters; *J. Soc. Dyers Colour.*, **81**, 393 (1965)
- 13) T. Shibusawa and T. Iijima; *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1553 (1970)

昭和52年5月号 (Vol.33-No.5) 予告

報 文

〔一般報文〕

- ポリエチレンテレフタレート有機溶剤中における結晶化 渡辺孝寛・三好政和・高橋利禎・辻本石雄
 ポリアクリロニトリル無配向フィルムの無定形領域の微細構造と
 染色性の相関性 中山暢三・上出健二・真鍋征一
 ポリアクリロニトリルの無定形領域における微細構造の延伸および
 延伸後熱処理による変化 中山暢三・上出健二・真鍋征一・坂本富男
 アクリル繊維の重合製糸条件と抗ビル性の関係について 青谷 寛・市村昭恵
 カバリング糸の直径を考慮したカバード糸の伸縮 吉村元一・新宅救徳・岩木信男
 ポリエステル繊維の高速紡糸 — 物性および構造における
 紡糸速度の依存性 清水二郎・鳥海浩一郎・玉井研一郎

〔ノ ー ト〕

- ガラス被覆熔融紡糸法による鉄繊維の透過電子顕微鏡観察 後藤共子

繊 維 と 工 業

- 〔ラポート〕 アクリルについて 相原英勝
 〔総 説〕 我が国における化学繊維研究の進歩 小林良生
 〔展 望〕 コーティング用ラテックスの諸問題 市川 厚
 〔展 望〕 顔料塗工紙の発展と技術的背景 高橋昭之介

編集担当理事: 清水二郎・池田佐喜男, 編集主任: 青木武久

昭和52年 4 月 5 日印刷 昭和52年 4 月 10 日発行 定価 1,200 円 送料 37 円

編集兼発行者	東京都品川区上大崎 3-3-9-208 号	青 鹿 一 朗
印刷所	東京都豊島区北大塚 1-16-6	技研プリント株式会社
印刷者	東京都豊島区北大塚 1-16-6	大 庭 修 敬
発行者	東京都品川区上大崎 3-3-9-208 号(〒141)	

社団法人 繊 維 学 会 電 話 (03) 441-5627 番

振替口座 東京 4-82890 番・取引銀行 三井銀行目黒支店