(昭和52年10月8日受理)

タンニン酸処理ナイロン中における アゾ系酸性染料拡散の温度依存性*

信州大学繊維学部 小笠原真次・石山正泰*²・黒岩茂隆

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIFFUSION OF MONOAZO ACID DYES IN NYLON 6 FILM TREATED WITH TANNIC ACID*¹

By Shinji Ogasawara, Masayasu Ishiyama*² and Shigetaka Kuroiwa

(Faculty of Textile, Shinshu University, Ueda City, Nagano Prefecture, Japan)

The effect of the change in the fine structure of nylon 6 film treated with tannic acid on the diffusion of monoazo acid dyes was investigated. Orange II (C.I. Acid Orange 7) and Diacid Supra Red 3B (C.I. Acid Red 35) were used.

The apparent diffusion coefficients of these dyes (D_{app}) in the nylon were measured by means of the steady diffusion method in the temperature range 40 to 85 °C.

The activation energy of the dye diffusion (E) evaluated from the slope of Arrhenius plot of D_{app} showed a break at a temperature (T_a) characterized by nature of the dye and tannic acid content in nylon 6.

For both dyes, D_{app} decreased and E increased as the tannic acid content in the nylon 6 was increased. These results were associated with retardation of the dye diffusion. However, while the glass transition temperature, T_g , was elevated, T_a was lowered as the tannic acid content was increased. This phenomenon was discussed in terms of the change in the fine structure of the amorphous region in the nylon 6.

(Received October 8, 1977)

1. 緒 言

タンニン酸後処理による、ナイロン中の染料固着機構を調べるため、前報¹⁾では、あらかじめタンニン酸処理をしたナイロン6フィルム中における、2種類のモノアゾ系酸性染料、Orange II (C.I. Acid Orange 7)およびDiacid Supra Red 3B (C.I. Acid Red 35)の拡散プロフィールを、フィルム巻層法によって求め、タンニン酸処

理が染料の拡散に及ぼす影響について検討した。その結果、これら染料の固着は主として、ナイロン基質に吸着したタンニン酸が、染料分子を静電的に反発すると共に、基質内の細隙を充填して染料の拡散を抑制することによるものであると推論した。

しかし、ナイロンのタンニン酸処理は、タンニン酸の吸着と並行してナイロン基質自体の膨潤再配列を生ずることが予想され、この基質構造の変化が染料拡散に及ぼす影響も無視できないものと思われる。本報告ではこの影響を調べるため、前報¹⁾と同じくあらかじめタンニン酸処理をしたナイロンフィルムを用い、このフィルム中における染料の拡散係数の値およびその温度依存性について検討を行った。

*¹ この報文を「染料の固着機構に関する研究(第5報) Studies on the Mechanism of Dye Fixation (V)」とする。

*² 現在の所属：山梨県立女子短期大学(甲府市)
Present address: Yamanashi Prefectural Junior College for Women (Kōfu City, Japan)

2. 実 験

2.1 試 料

モノアゾ酸性染料, Orange II (C.I. Acid Orange 7, M.W. = 350.3) および Diacid Supra Red 3 B (C.I. Acid Red 35, M.W. = 523.5), ならびにタンニン酸およびナイロン6フィルム(未延伸, 厚さ約 26 μm)は, いずれも前報¹⁾と同一の品を用いた。ナイロンフィルムはあらかじめタンニン酸処理をして実験に使用したが, その処理法および諸性質の測定法も前報¹⁾と全く同様であるので説明を省略する。

2.2 拡散実験

定常拡散の方法^{2,3)}によって行った。拡散装置の概略は図1のとおりで, 吉川ら²⁾が用いているものとはほぼ同じである。底部に試料フィルムを張ったセル中に濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, pH 6.5 の染料溶液を入れ, これをビーカー中の蒸留水に浸して, 恒温槽中所定の温度で染料拡散を行わせた。染料はフィルム内を拡散透過してセル外の蒸留水中に現われるが, フィルム内での濃度分布が定常状態に達した後は, 図2に示す例のようにセル外部の染料濃度 C が一定速度で増加するようになる。この直線部分の勾配から拡散速度 ds/dt を求め, これからさ

Fig. 1. Diffusion apparatus

Fig. 2. Diffusion of Orange II through film containing 0.95% tannic acid at varying temperatures.

らに次の Fick の式に従って, みかけの拡散係数 D_{app} を計算した。

$$\frac{ds}{dt} = -D_{app} A \frac{\Delta C}{l} \quad (1)$$

ここで A はフィルムの面積, ΔC はフィルムの両表面における染着濃度の差であり, l はフィルムの厚さである。

3. 結果および考察

表1に未処理およびタンニン酸処理フィルムの諸性質を示す。表1をみると, タンニン酸吸着量の増加に伴ってフィルムの結晶化度は増加し, ガラス転移点 T_g も上昇している。したがって吸水率は実質上ほとんど変化していないが, 基質内部の配列構造にはかなりの変化が生じているものと推定される。そこでこれらフィルム中における両染料のみかけの拡散係数 D_{app} を測定し, その温度依存から次の Arrhenius の式

$$D_{app} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

によって拡散の活性化エネルギー E を求めた。ここで D_0 はひん度因子, R は気体定数, T は絶対温度である。図3および図4は Arrhenius プロットの結果で, いずれも1つの屈曲点を持つ直線を得た。Orange II (図3) ではタンニン酸吸着量 4.46% の場合, Diacid Supra Red 3

Table 1. Physico-chemical characteristics of films.

Tannic acid content (%)	Crystallinity (%)	Water content (%)	T_g^* (°C)	Amino endgroup content (eq/g-film) $\times 10^5$	
				Conductometric titration	DNFB method
0	28.7	12.4	54	3.01	2.61
0.44	33.1	12.0	57	2.84	2.41
0.95	33.1	12.0	58	2.71	2.35
1.46	37.4	11.7	58	2.63	2.29
4.46	39.1	10.6	60	2.46	2.23

* Dry state

Fig. 3. Temperature dependences of apparent diffusion coefficient of Orange II in films containing various amount of tannic acid. (D_{app} : cm^2/min)

Tannic acid content (%)

Fig. 4. Temperature dependences of apparent diffusion coefficient of Diacid Supra Red 3B in films containing various amount of tannic acid. (D_{app} : cm^2/min)

Tannic acid content (%)

B (図4)では0.95%の場合屈曲点を認めることはできなかったが、これはそれぞれ染料の拡散速度が低温度になるほど極端に小さくなり、拡散実験が事実上不可能であったため、他からの類推で、これらの場合もさらに低い温度のところに屈曲点を示すものと予想される)。屈曲点の温度 T_a および活性化エネルギー E の値をまとめて表2に示す。

これらの結果をみると、フィルムのタンニン酸吸着量が増すにつれて両染料の拡散係数は小さくなり(図3, 図4)、それに応じて活性化エネルギーも増大していることがわかる(表2)。このように染料の拡散が抑制される原因としては、主としてタンニン酸による染料分子に対する静電的反発効果と、基質細隙充填効果とが考えられるが、このことについてはすでに前報¹⁾に詳述した。

Table 2. Values of T_a and E .

Tannic acid content of film (%)	Orange II		Diacid Supra Red 3B		
	T_a	$E(\text{kcal/mol})$	T_a	$E(\text{kcal/mol})$	
	($^{\circ}\text{C}$)	$T > T_a$	($^{\circ}\text{C}$)	$T > T_a$	$T < T_a$
0	60	13.1	15.8	65	13.5
0.44	57	14.4	18.3	60	15.3
0.95	55	15.1	19.2	—	26.7
1.46	53	16.4	20.2		
4.46	—	40.3	—		

一方、図3および図4にみられる屈曲点 T_a の存在は、その温度を境として高温側で活性化エネルギー E が低下し(表2)、染料の拡散がそれだけ容易になることを示している。彼沢ら⁴⁾によれば、この T_a はガラス転移点(湿潤ナイロンでは 0°C 付近)以上の温度になって急速に増加したポリマー中の自由体積が、染料拡散を充分容易にさせるだけの大きさに達する温度であるとみなされる。表2をみると、両染料に対する T_a はいずれもフィルムのタンニン酸吸着量の増加に伴って低下しており、これは結晶化度およびガラス転移点 T_g がタンニン酸の吸着に伴って上昇している事実(表1)と矛盾するようにみえる。しかしその際の吸水率の減少が極くわずかであることは、タンニン酸による充填にもかかわらず、基質内細隙の全容積があまり変化しないことを意味する。したがってこのことを考え合わせると、タンニン酸処理は、基質の中間的配列構造の部分を配列度のより高い部分(結晶部分)とより低い部分(よりルーズな非結晶部分)とに変化し、その結果むしろ非結晶領域は多少増加するものと考えられる。このような配列構造の変化はナイロンのフェノール収着に際しても生じ、結晶化度が増す一方で非結晶領域の配列度はさらに低下することが見出されている⁵⁾。タンニン酸も多くのフェノール性水酸基を有す

る(1分子中25個)ため、ナイロンに対してはフェノールと似た膨潤再配列の効果を示すものと考えられる。しかも酸性染料は主として非結晶領域中を拡散する。したがってこうした非結晶領域の増加が T_g の低下となつてあらわれたものと推定される。また同じ酸性染料でもOrange IIはDiacid Supra Red 3 Bに比べ分子量が小さいので、比較的小さな自由体積の形成で拡散が容易になるはずである。したがってOrange IIの場合、同じ条件下での T_g および E の値がDiacid Supra Red 3 Bに比べ小さいという表2の結果は、上述の推論をさらに実験的に裏付けているものとみることができる。以上タンニン酸処理に伴うナイロン基質の配列構造の変化が、染料拡散にも影響を及ぼすことが明らかにされた。

付記：染料およびナイロンフィルムを提供していただいた三菱化成工業株式会社および東レ株式会社に感謝す

る。この研究は第18回染色化学討論会(昭和51年5月、京都)で発表した。

文 献

- 1) 小笠原真次, 加藤敏男, 黒岩茂隆; 織学誌, **32**, T-121 (1976)
- 2) 吉川清兵衛, 山口史代; 第12回染色化学討論会要旨集, p.15 (1970)
- 3) C. L. Bird, F. Manchester, D. F. Scott; *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 49 (1956)
- 4) 渋谷崇男, 広瀬芳夫; 第14回染色化学討論会要旨集, p.61 (1972)
T. Shibusawa, T. Iijima; *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1553 (1970)
- 5) 金網久明; 織学誌, **14**, 434 (1958)