(昭和 54 年 8 月 17 日受理)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液中 での直接染料によるセルロースの染色*

大阪府立大学工学部 前川昌子・林 明代・南後 守
片山 明** 黒木宣彦

DYEING OF CELLULOSE BY A DIRECT DYE IN AQUEOUS SODIUM POLY(STYRENE SULFONATE) SOLUTION*

By Masako Maekawa, Akiyo Hayashi, Mamoru Nango,
Akira Katayama** and Nobuhiko Kuroki

(Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka, Japan)

In the previous paper, we have studied the dyeing of cellulose by Chrysophenine G (C.I. Direct Yellow 12) in aqueous sodium alginate solution and have concluded by the membrane equilibrium theory that the dye ion is concentrated into the internal solution of fiber due to the presence of sodium alginate in the bulk solution. Sodium alginate is subject to hydrolysis during the course of dyeing, which may make the interpretation somewhat dubious. In the present study we have chosen sodium polystyrene sulfonate (NaPSS) as a synthetic polyelectrolyte which is not subject to hydrolysis and have studied the dyeing of cellulose by Chrysophenine G in aqueous NaPSS solution. It is found that our model assumed in the previous paper explains the obtained results by assigning an appropriate degree of dissociation of sodium ion to NaPSS in solution.

(Received August 17, 1979)

1. 結 言

捺染などで糊剤として高分子電解質がよく用いられているが、その役割については十分に検討されていない。

先にわれわれは、その糊剤の役割を知る一つの手がかりとして、アルギン酸ナトリウム水溶液中において直接染料によるセルロースの染色を行ない、その化学的な役割とくに染料移行の際の役割について平衡論的に調べ

た^{1~4)}。その結果、アルギン酸ナトリウムがバルク溶液に存在することにより、膜平衡に従って繊維内への染料の濃縮現象が生じることを見出した。

しかしながら、アルギン酸ナトリウムはその構造も明確ではなく、染色条件下で加水分解が生じるなど複雑な要素が多かった。したがって、ここではこれらの複雑な要素が比較的少ない合成高分子電解質としてポリスチレンスルホン酸ナトリウムを選び、それらの水溶液中における直接染料によるセルロースの染色を行なった。そして、加水分解の影響および高分子電解質の役割についてさらに検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) はポリ

* この報文を「アルギン酸ナトリウム水溶液中での直接染料によるセルロースの染色(第5報), Dyeing of Cellulose by Direct Dye in Aqueous Sodium Alginate Solution (Part 5)」とする。

** 現在の所属: 京都女子大学家政学部

Present Address: (College of Living Science,
Kyoto Women's University, Kyoto, Japan)

チレンスルホン酸(市販品)の5%水溶液に過剰のNaOHを加えてNa塩とし、セルロース膜(Visking社製)を用いて透析して精製した。

分子量は、キャノンフェンスケ粘度計を用い、0.5M NaCl中25℃で、永沢ら⁶⁾の方法によって測定した。

$$[\eta] = 1.86 \times 10^{-4} M^{0.64}$$

$[\eta]$: 極限粘度 M : 分子量

その結果、分子量は22万であった。なお、粘度は染色と同じ条件の熱処理によってほとんど変化がなかった。したがって、染色条件下で加水分解は起こっていないと考えられる。

また、スルホン化率は、ポリスチレンスルホン酸をカチオン交換樹脂(IR 120分析用)を用いて完全に酸型に転換後、 $\frac{1}{10}$ N-NaOHを過剰に加えたのち $\frac{1}{10}$ N-HClで逆滴定して求めた。その結果77%であった。

Naイオンの解離度は、堀場イオンメーター/N-7(ION)を用いて25℃で測定した。その結果、本実験で取り扱う濃度範囲内ではNaPSSの濃度依存性及びNaCl混在によるNaPSSの解離への影響は認められず 0.40 ± 0.02 ではば一定であった。なお、これはDolarら⁶⁾およびAnderら⁷⁾の結果と近い値を示している。また、50℃においてもNaClを基準に測定した解離度は 0.40 ± 0.02 であった。したがって、本報ではNaPSSの解離度は90℃においても0.4として取り扱った。

直接染料としてはクリソフェニンG(C. I. Direct Yellow 12)を酢酸ソーダ法⁸⁾により精製して用いた。NaClは市販品特級をそのまま使用した¹⁾。

木綿及びセロハンは前報^{1,9)}と同様に精製したものを使用した。木綿及びセロハンのカルボキシル基含量は、ヨウ素滴定法⁹⁾及び中和滴定¹⁰⁾により決定した結果、それぞれ 4.0×10^{-3} eq/kg, 6.25×10^{-3} eq/kgであった。

また、水はイオン交換水をさらに蒸留したものを用いた。

2.2 染色実験

染色は次の条件で行なった。

木綿およびセロハン 0.1 g

浴 比 1:1000

染料濃度 $1.00 \times 10^{-5} \sim 2.00 \times 10^{-3}$ mol/l

NaCl濃度 $0 \sim 5.0 \times 10^{-2}$ mol/l

NaPSS濃度 $0 \sim 5.0 \times 10^{-2}$ base mol/l

(スルホン酸ナトリウム基あたりのモル濃度で示した)

温 度 $90 \pm 0.5^\circ\text{C}$

時 間 6 hr

なお、染色時間は予備実験から染色平衡に十分達することを確認した。

染色量は被染セルロースを水洗乾燥後、25%ピリジン

水溶液で抽出したのち分光光度法で決定した。

3. 結果および考察

図1に、NaPSS水溶液中および一定濃度のNaClを含むNaPSS水溶液中での木綿およびセロハンに対するクリソフェニンGの吸着等温線を示した。図1から明らかなように、NaPSS水溶液中で直接染料によるセルロースの染色を行なった結果は、NaClなどの無機電解質中で染色した場合と同様に、NaPSS濃度の増加と共に染着量の増大がみられた。これは先にアルギン酸ナトリウム水溶液中で染色した場合に認められたのと同じ傾向である^{1~8)}。

Fig. 1 Adsorption isotherms of Chrysophenine G on cotton in aqueous electrolyte solutions at 90°C .

	NaCl $\times 10^2$ (mol/l)	+ NaPSS $\times 10^2$ (base mol/l)
x :	0	2.5
O :	1.0	0
● :	1.0	2.5
Δ :	1.0	5.0

NaPSSの平均末端間距離は、極限粘度との関係式として広く用いられている(1)式に従って分子量22万として計算すると約490 Åである¹¹⁾。

$$[\eta] = \phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (1)$$

$[\eta]$: 極限粘度

ϕ : 普遍定数 0.90×10^{21} (ポリスチレン-*p*-スルホン酸カリウムで得た値)

h : 平均末端間距離

M : 分子量

そこでNaPSSは低分子無機電解質のようにセルロース間隙(40 Å)幅には入ることができないと考え、前報においてアルギン酸ナトリウムで取り扱ったモデルを用いてこの系でのNaPSSの作用について同様に検討する^{1~4)}。

すなわち、系は外部溶液Ⅰ(σ 相)、外部溶液Ⅱ(r 相)および内部溶液(i 相)からなるものと考え、各相間のドナン膜平衡条件および各相における電気的中性条件から、各相における染料イオン濃度およびナトリウムイオン濃度をそれぞれ算出し、さらに親和力($-\Delta\mu^\circ$)を求めた。なお、本実験の系で、 σ 相でのNaPSSの解離度は0.4として取扱った。

計算により求めた結果の一部を表1に示した。

表1のⅠに、NaCl、NaPSS水溶液中および電解質の存在しない水溶液中でのクリソフェニンGによる木綿の染色結果を示す。NaClおよびNaPSS水溶液中では、NaClおよびNaPSSの電解質効果を比較するためにNaPSSの解離度を0.4として、同一ナトリウムイオン濃度あたりの値を示した。なお、木綿中のカルボキシル基含量は少ないのでその影響は無視した。

表1のⅠから明らかなように、NaPSS存在下でのクリソフェニンGの親和力はNaCl存在下でのそれに比べて低い。これは前報¹⁾で述べたように、ポリアニオンはセルロース内に入ることができないため、 r 相および i 相が無塩染色条件となるためと考えられる。このことは、

表1のⅠ中、NaPSS存在下で r 相の染料濃度が無塩染色での σ 相の染料濃度にはほぼ相当する条件で染色した結果が、無塩染色のそれと一致することからも明らかである。

また、表1のⅠにおいてNaPSS存在下での $[D^-]_i$ の値が、NaCl存在下でのそれに比べて大きい。これは、前報¹⁾で述べたようにポリアニオンが i 相に存在しないためであり、 σ 相にNaPSSを添加することにより染料アニオンの i 相への濃縮現象が生じていると考えられる。

そこで、このことをより明らかにするために、一定濃度のNaCl存在下にNaPSSを添加した系での結果を表1のⅡ～Ⅴに示す。染料濃度を变化させた場合の計算結果を表1のⅡおよびⅢに、またNaPSS濃度を变化させた場合の計算結果を表1のⅣおよびⅤに示す。なお、セロハン中のカルボキシル基の解離度は、前報³⁾と同様に0.1として取り扱った。

表1のⅡおよびⅢから明らかなように、親和力は染料濃度の変化にもかかわらず木綿およびセロハンに対していずれも一定値を示した。

また、表1のⅣおよびⅤにおいて、一定濃度の染料お

Table 1 Affinities and equilibrium adsorptions of Chrysophenine G on cellulose in aqueous sodium polystyrene sulfonate solutions

	Substrate	Electrolyte		$[D^-]_\sigma$ mol/l $\times 10^4$	$[Na^+]_\sigma$ mol/l $\times 10^2$	$[D^-]_r$ mol/l $\times 10^5$	$[Na^+]_r$ mol/l $\times 10^2$	$[D^-]_i$ mol/l $\times 10^5$	$[Na^+]_i$ mol/l $\times 10^2$	$[D^-]_a$ mol/kg $\times 10^4$	$[D^-]_\phi$ mol/kg $\times 10^4$	$[Na^+]_\phi$ mol/kg $\times 10^3$	$-\Delta\mu^\circ$ kcal/mol
		NaCl mol/l $\times 10^2$	NaPSS* base mol/l $\times 10^2$										
I	cotton	1.00	0	5.00	1.10	—	—	13.6	2.11	17.1	17.4	4.63	2.93
		0	2.50	5.00	1.10	248	0.495	30.6	1.41	14.8	15.5	3.10	2.26
		0	0	26.4	0.528	—	—	28.9	1.60	16.9	17.6	3.51	2.39
II	cotton	1.00	2.50	0.50	2.01	9.91	1.43	5.99	1.84	8.03	8.16	4.04	2.98
				0.75	2.02	14.81	1.43	8.18	1.93	9.59	9.77	4.25	2.88
				1.00	2.02	19.68	1.44	9.82	2.04	11.29	11.51	4.48	2.87
				1.50	2.03	29.24	1.45	12.90	2.19	13.60	13.88	4.82	2.81
				2.00	2.04	38.62	1.47	14.86	2.37	16.23	16.56	5.21	2.83
III	cellophane	1.00	2.50	0.50	2.01	9.91	1.43	2.05	3.14	9.86	9.93	1.04	3.60
				1.00	2.02	19.68	1.44	3.48	3.43	15.44	15.55	1.13	3.54
				2.00	2.04	38.62	1.47	5.07	4.05	27.13	27.30	1.34	3.68
				5.00	2.10	92.43	1.54	8.69	5.04	44.69	44.98	1.66	3.65
				8.00	2.16	142.4	1.62	11.62	5.67	55.58	55.96	1.87	3.59
IV	cotton	1.00	0	1.00	1.02	—	—	4.98	1.45	8.06	8.17	3.19	3.11
		1.00	1.00	1.00	1.42	13.9	1.21	7.17	1.68	8.97	9.13	3.69	2.93
		1.00	2.50	1.00	2.02	19.7	1.44	9.82	2.04	11.29	11.51	4.48	2.87
		1.00	5.00	1.00	3.02	29.2	1.75	13.86	2.57	14.96	15.26	5.64	2.82
V	cellophane	1.00	0	1.00	1.02	—	—	1.37	2.76	8.10	8.15	9.10	3.75
		1.00	1.00	1.00	1.42	13.9	1.21	2.20	3.03	10.89	10.94	9.99	3.62
		1.00	2.50	1.00	2.02	19.7	1.44	3.52	3.41	15.11	15.19	11.24	3.52
		1.00	5.00	1.00	3.02	29.2	1.75	5.57	4.05	23.09	23.21	13.35	3.49

* sodium polystyrene sulfonate

よびNaCl存在下でNaPSS濃度を増加させた結果、木綿およびセロハンのいずれに対しても親和力はほぼ一定値を示した。

以上のことから、本実験の系でもイオン性基の解離度を補正することにより先に述べた取り扱いができることがわかった。

そして、表1のⅣおよびⅤにおいてNaPSS濃度の増加と共に $[D^-]_0$ の増大がみられ、このことからポリアニオンの存在により染料イオンの繊維内部溶液相への濃縮現象が生じているものと考えられた。

4. 結 論

アルギン酸ナトリウム水溶液中におけるセルロースの染色で、高分子電解質の染料移行の際の役割を説明するために用いたモデルが、合成高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液中においても成立した。このことから、高分子電解質を染色系に添加すると、ポリアニオンがバルク溶液中に存在することにより、繊維内部溶液相への染料イオンの濃縮現象が生じることが確認された。

付記：本研究は第8回繊維連合研究発表会、昭和53年11月、東京で発表した。

文 献

- 1) 南後 守, 前川昌子, 片山 明, 黒木宣彦; 織学誌, **35**, T-252(1979)
- 2) 南後 守, 前川昌子, 片山 明, 黒木宣彦; *J. Appl. Polym. Sci.*, 投稿中, 繊維学会昭和52年秋季研究発表会講演要旨集, p.91(1977)
- 3) 前川昌子, 南後 守, 片山 明, 黒木宣彦; 織学誌, **35**, T-303(1979)
- 4) 南後 守, 福島英二, 前川昌子, 片山 明, 黒木宣彦; 織学誌, **36**, T-44(1980)
- 5) M. Nagasawa and Y. Eguchi; *J. Phys. Chem.*, **71**, 2001 (1967)
- 6) D. Dolar, J. Span and S. Isokvic; *Biophys. Chem.*, **1**, 312 (1974)
- 7) M. Kowblansky and P. Ander; *J. Phys. Chem.*, **81**, 2024 (1977)
- 8) C. Robinson and H. Mills; *Proc. Roy. Soc.*, **A131**, 576 (1931)
- 9) G. Nabar, F. A. Sc., and C. Padmanabhan; *Proc. Indian Acad. Sci.*, **31a**, 371 (1950)
- 10) T. Hori; Dissertation of E.T.H. Zurich Univ. (1974)
- 11) T. A. Orofino and P. J. Flory; *J. Phys. Chem.*, **63**, 283 (1959)
- 12) T. Vickerstaff; "The Physical Chemistry of Dyeing" 2nd ed., Oliver and Boyd (1954)