一般報文

(平成 5 年 3 月 30 日受理)

アルキル鎖長の異なる酸性アゾ染料のナイロン染色性

実践女子大学 家政学部 軽部 幸恵・飯島 俊郎

Dyeing Behaviors of Acid Azo Dyes with Alkyl Groups of Different Carbon Number in Nylon

Yukie Karube and Toshiro Iijima

Faculty of Home Economics, Jissen Women's University, Oosakaue 4-1-1, Hino, 191 Tokyo

Abstract: Equilibrium sorption and diffusion rates of acid dyes in nylon dyeing were investigated. The dyes used have alkyl groups containing 0-12 carbon atoms. The sorption isotherms were analysed quantitatively by a dual sorption model, consisting of partition (P) and Langmuir (L) mechanism. With increase in the number of carbon atoms, the P type contribution increases equilibrium sorption. Dyes containing alkyl groups with less than 10 of carbon atoms were sorbed stoichiometrically by the L type mechanism at the charged amino end groups of nylon. On the other hand, when the groups contained 10 and 12 of carbon atoms, the dyes were sorbed in excess of the equivalent of charged amino end groups.

Diffusion profiles in the nylon substrate were determined by the cylindrical film roll method and the results were interpreted by the same dual model. The longer the alkyl group, the larger in the contribution of P type diffusion, but its contribution to total diffusion is small. The concentration dependence of the diffusion coefficient of the L type varied with the length of the alkyl chains.

(Received March 30, 1993)

1. 緒 言

さきに我々はアルキル鎖長の異なる(炭素数 0-12)酸性アゾ染料の水溶液中における会合挙動を化学量論的に調べ、平衡定数とアルキル鎖長との関係などを明らかにした[1]。

疎水性のアルキル基は染料の水溶性に影響を及ぼすが、同時に繊維への染色性に変化を与える。分子量の増大が染料の繊維に対する親和力を増大させることは、建築染料/セルロース繊維[2,3]、酸性染料/ナイロン繊維[4]などについての報告があるが、アルキル基のみについて、その炭素数の違いによって分子量を系統的に変えて染色性を調べた研究は見られない。Gilbert らは、二三の酸性染料についてメチル基 1 個、ベンゼン環 1 個の導入が親和力をそれぞれ、0.57, 1.34 Kcal/mol 増加させることを示した[5]。ここで親和力の増大は非イオンの相互作用に帰せられる[6]。一方で分子量の増大が繊維高分子基質内の染料の拡散を低下させることはよく知られている[7]。これらの親和力、拡散速度に関する

研究では、染料分子(またはイオン)が単一種として挙動して、基質内を拡散して平衡に至ると考えられている。例を酸性染料/ナイロン繊維系にとれば、標準親和力の表示に Gilbert-Rideal 理論、Donnan 理論があるが[8]、いずれも、単一種の染料イオンが静電相互作用のもとで染色するモデルに基づいている。また拡散の濃度依存性の解釈に濃度勾配モデル、化学ポテンシャル勾配モデルがあるが[9]、これらも単一種が拡散する機構である。

これに対して静電的なイオン結合による相互作用(ラングミュア型)と、非イオンの相互作用(分配型)との二元機構の想定は、モノアゾ染料 C. I. Acid Red 88, C. I. Acid Orange 7 などを用いた各種ナイロン(6, 8, 11, 66, 68, 610)の染色平衡の報告が始まりである[10]。次いでその理論化が行われ、収着平衡と拡散速度についての表式化がなされ、実験結果を統一的に説明した[11-13]。これら二元機構については二三の総説[14,15]に詳しい。

本研究は前報[1]に引き続き、アルキル鎖長の異なる一連の酸性モノアゾ染料のナイロン 6 に対する染色性を

収着平衡・拡散速度の両面から調べることを目的として行われたものである。

2. 実験

2.1 材料

染料は、既報[1]と同じく図1に示すアルキル鎖長の

Fig. 1 Dyes used.

異なる一連のモノアゾジスホン酸型酸性染料を用いた。以下、染料はアルキル鎖の炭素数によりC0-C12およびC4n, C4sと略記する。これらの染料のうちC12は、市販品 Suminol Brilliant Red BS (住友化学工業株) の提供を受けたもの、その他の染料は原料ジアゾ成分とカップリング成分より合成したものを、いずれもロビンソン・ミルス法により酢酸ナトリウムを用いて塩析を繰り返し、最後に酢酸ナトリウムをエタノールで還流抽出して得た精製品を用いた。精製染料は展開剤として水:n-ブタノール:酢酸混合溶液(混合容積比 2:4:1)を用いてペーパークロマト法により不純色素分が無視できる程度であることを確認した。

ナイロンはユニチカ(株)より提供を受けた6-ナイロンフィルム(厚さ15 μ m, 末端アミノ基量4.47 $\times 10^{-5}$ mol $\cdot$ g $^{-1}$ [13])を90 $^{\circ}$ Cの純水中で3時間の前処理を行った後、塩酸でpH3.0に調整した浴に一夜間(12時間)浸漬して平衡に至らせて実験に用いた。

水は、オートスティルモービルWA-32(ヤマト科学)により蒸留後イオン交換した純水(電導率0.1 μ S $\cdot$ cm $^{-1}$ 以下)を用いた。

2.2 方法

実験は、収着平衡、拡散速度ともに90 $^{\circ}$ C, pH3.0(塩酸性)で行った。

収着平衡実験は、染浴濃度 1×10^{-6} – 2×10^{-4} mol/Lの範囲で10–20水準とし、200 mLの染浴に専用ホルダーに固定したナイロンフィルム(6 $\times$ 8 cm)を入れ、回転ポット式染色試験機(テクサム技研 MINI COLOUR)を用いて30 $^{\circ}$ Cから90 $^{\circ}$ Cまで30分で昇温し、同温度で平衡到達まで8時間染色を行った。染着量は、染色フィル

ムの吸光度から求めて収着等温線を得た。

また、濃度 1×10^{-4} mol/Lの染浴500 mLの中で所定時間フィルム巻層の染色を行い、得られたナイロン基質中の染料濃度分布から、Boltzmann-Matano 式[16]を用いて拡散係数を計算した。

3. 結果と考察

得られた収着等温線を図2に例示する。酸性染料のナイロンに対する染色は、式1に示すように、また緒言の項で述べたようにラングミュア型(L型)と分配型(P型)の二元機構に基づく収着によって説明され、図中点線で示すように分離できる。

$$\bar{C} = \bar{C}_P + \bar{C}_L$$

$$= K_P C + \{K_L S C / Z (1 + K_L C)\} \quad (1)$$

式1の $\bar{C}$ は全染着量、 $\bar{C}_L$, $\bar{C}_P$ はそれぞれL型, P型の染着濃度、Cは染浴濃度を表し、 K_P , K_L はそれぞれP型とL型の平衡定数、SはL型の飽和染着座席数、Zは染料の価数を表す。ここで適当な K_P , K_L , Sを与え、曲線の最小二乗法によって実験点を最も良く再現する曲線をコンピューターを用いた計算によって求めた。得られた収着等温線をまとめて図3に示す。C0はL型のみで表されるが、アルキル基の導入により直線部分の傾きすなわちP型の寄与が大きくなり、二元機構が明瞭にな

Fig. 2 Sorption isotherm (C8, 90 $^{\circ}$ C, pH3.0).

Fig. 3 Sorption isotherms smoothed by computer calculation.

Fig. 4 Plots of K_p (○), K_L (●) and S (□) against carbon number of alkyl chain.

る。この傾向はアルキル基が長くなるにつれて大きくなるが、 $s\text{-C}_4\text{H}_9$ の導入は分配型の寄与を増大させず収着等温線に大きな影響を与えなかった。

これらの収着等温線から得られた二元収着パラメータを図4に示す。 K_p は、アルキル基炭素数の増加に伴い増大し、その傾向はC8までに比べてC10、C12で顕著に大きくなる。一方、会合定数はアルキル鎖長の増大に伴い増大し、会合数は、C8までは2、C10、C12では3となった[1]。このようにアルキル鎖長の K_p に及ぼす効果と集合性に及ぼす効果とがC10において変化するという点において類似傾向にあることは、会合と分配型によるナイロン染色機構がいずれも芳香環およびアルキル基とナイロンメチレン鎖部分による無極性ファンデルワールス力によるものであると考えて説明できる。また、 C_{4s} の K_p はC4nに比べて小さくC0と大きく変わらない。会合において、 C_{4s} 中の $s\text{-C}_4\text{H}_9$ 基のかさ高さが染料分子間の近接を妨げたのと同様に、ナイロン分子鎖への近接をも妨げたものと考えられる。 K_L は、C4nで極大値をとりC12で再び大きくなった。 K_L は、水溶液中の色素アニオン(DSO_3^-)と正荷電をもつナイロン分子鎖の末端アミノ基(NH_3^+)との間の静電的結合力に対応するが、

$-\text{NH}_3^+$ の荷電状態はほぼ一定であるとすれば、このような結果は、静電結合にアルキル鎖長が影響することを示唆している。 S は、C8まではほぼ一定となり、C10、C12でわずかに大きくなった。いずれも2価スルホン酸染料であり、ナイロンの末端アミノ基量が約 $4.5 \times 10^{-5} \text{ eq./g}$ であるから、染料の2価イオンが正に荷電した末端アミノ基2個を占めるとすれば、飽和染色座席数は化学量論的には約 $2.25 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ となる。この化学量論的關係がC0-C8ではほぼ成立し、C10、C12では成立しないことを示す。アルキル基が長くなると、C10でそのかさ高さのために染料一分子が2個のイオン座席を占められず、化学量論からのずれが生じ、C12ではさらに S が大きくなると考えられる。しかし、アルキル鎖長の増大に伴い連続的に一定の傾向で染料がかさ高くなるのであれば、 S は連続的に増大するはずである。したがって、C10から増大が始まるのは、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ に限界値を持つ立体障害があるか、あるいは、ナイロンフィルム中での染料分子の会合による多分子層吸着が起こるかによるものと考えられる。正荷電座席に化学量論的に静電結合で染色した染料分子の上に、もう一分子の染料が分子間相互作用で会合すれば、計4個のスルホン酸基は2個のイオン座席を占めるに過ぎないから、 S は2倍の値を示す。本研究では、ナイロンフィルム上の染料の二分子層吸着についての証拠はない。しかし、C12によって染色したナイロン布の反射率測定によって得られた散乱吸収スペクトルが、高染色量で変化することから、ナイロン基質中のC12の会合の可能性が示唆される[17]。

フィルム巻層法によって得られた染料の濃度分布(基質内染料濃度($\bar{C}$)—基質内距離(x))をC4nについて図5に例示する。時間経過とともに染料が内部に拡散する様子が明瞭に示される。これら染色時間(t)の異なる濃度分布を Boltzmann 変換し、 $x/2\sqrt{t}$ に対してプロットした曲線を平滑化した上で、 $t=240 \text{ min}$ の $\bar{C}$ —

Fig. 5 Diffusion profiles of C4n (90 °C, pH3.0).
●: 60 min, △: 90 min, ▲: 120 min.

Fig. 6 Diffusion profiles of dyes (90 °C, pH3.0, 240 min). ○ : C0, ● : C4n, △ : C8, ▲ : C10, ■ : C12.

Fig. 7 Separation of diffusion profile (C12, 90 °C, pH3.0, 240 min). (a) P type, (b) L type.

x のプロットを行った。C0, C4n, C8, C10, C12について得られた計算曲線をまとめて図6に示す。C0はL型の特徴をよく表し、C4n, C8, C10, C12とアルキル基の増大に伴い、P型の寄与が加わって表面濃度が高くなる。また、C0が最も内部まで染料が拡散しており、他の染料はアルキル鎖長が変わっても、拡散距離は大きく変わらない。巻層表面の濃度は平衡染色量に、表面からの拡散距離は拡散速度にそれぞれ依存している。染料分子中のアルキル基の増大に伴い平衡染色量が増大することは、結合定数を用いてすでに述べたとおりである。

次に図6に見られるP型、L型拡散の重なった濃度分布曲線の解析を試みた。解析の手順は、ナイロン中の直接染料の拡散に関する報告[9,18]の方法と同じである。図7は図6からC12の濃度分布曲線を抜き出し、P型とL型に図上で分離したものである。図に見られるようにC12のナイロン中の拡散においてさえP型の寄与はL型に比べてはるかに小さい。Fickの第2法則の拡散方程式(式2)は、拡散係数に濃度依存性のないP型拡散の場合、Laplace変換を用いて式3の解が得られる[19]。

Fig. 8 Theoretical diffusion profiles

($D_p \times 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$): 1;7.0, 2;6.0 3;5.0, 4;4.0.

● : values on the concentration profile of P type (Fig.7(a)).

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$$\bar{C}_P = \bar{C}_{P0} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_P t}} \quad (3)$$

ここで D_P は P 型拡散種の拡散係数、 $\bar{C}_P$ はナイロン基質中の P 型拡散種の濃度、 $\bar{C}_{P0}$ は $x = 0$ におけるその濃度である。C12について、式3を用いて相対濃度 ($\bar{C}_P / \bar{C}_{P0}$) と距離 x との関係 ($t = 240$ 分として) を拡散係数 D_P を変えて描くと図8の1~4の理論曲線が得られる。一方、図8中の●印は、図7におけるC12のP型の拡散濃度分布曲線(a)上の点である。●印で示される分布は完全に一つの理論曲線には乗らないが、理論曲線3に最も近く、C12のナイロン中のP型の拡散係数 D_P は $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ と得られる。同様の計算によってC10の D_P が $6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ と計算される。C8, C4nについて図6を見ると、分配型の寄与が明らかに見られるが、寄与割合が少なく D_P の計算はできない。

C12の拡散の濃度分布曲線からP型拡散を差し引いたL型拡散の分布(図7(b))についてMatano式(式4)によって拡散係数 $D_L(\bar{C}_L)$ を計算した。

$$D_L(\bar{C}_L) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{d\bar{C}_L} \int_0^{\bar{C}_L} x d\bar{C}_L$$

得られた $D_L(\bar{C}_L)$ を相対濃度 ($\bar{C}_L / \bar{C}_{L0}$) に対してプロットした結果を図9(□)に示す。拡散係数の濃度依存性が示され、 $\bar{C}_L / \bar{C}_{L0}$ を0に補外して $D_L(0) = 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ が得られる。同様にしてC8, C4n, C0の濃度分布曲線(図6)からそれぞれのL型拡散種の濃度分布曲線を得て濃度依存性のある拡散係数が求められる。C0については図6のままの曲線を用いて計算し

Fig. 9 Concentration dependence of diffusion coefficient of L type. ○ : C0, □ : C12.

Fig. 10 Plots of $D_{L(0)}$ against alkyl chain carbon number.

ロットした。 $D_{L(0)}$ と染料のアルキル鎖長との関係を図10に示す。アルキル基の増大に伴い拡散係数が小さくなる原因は次の二つと考えられる。①アルキル基の増大に伴い染料分子がかさ高くなって生じる立体障害と、②染料分子のナイロンに対する親和力の増大である。後者は前述のように K_F , K_L で評価され、増大する親和力によって染料がナイロンのイオン座席に強い力でトラップされて拡散しにくくなる。

4. 結 論

- 1) ナイロンフィルムに対する収着平衡は分配型とラングミュア型との二元機構によって説明でき、アルキル鎖が長くなると分配型の寄与が大きくなる。
- 2) 収着平衡から得られたラングミュア型の飽和座席数は、C0-C8では化学量論が成立するが、C10, C12では成立せず徐々に増加する傾向を示す。
- 3) 拡散の濃度分布はアルキル鎖の増大とともに分配型の寄与が増加することを示すが、拡散総量の中に占める分配型の寄与はラングミュア型に比べて少ない。

- 4) 全濃度分布を分配型、ラングミュア型の濃度分布に分離し、分配種の拡散係数 $5-6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ (C12, C10) が得られた。
- 5) ラングミュア型の濃度分布から Matano 法で求めた拡散係数の $\bar{C}_L = 0$ における値はアルキル基の増大に伴い小さくなる。

本研究の一部は、繊維学会平成3年度秋季研究発表会、平成3年10月、(京都) で発表した。

文 献

1. 須藤幸恵, 飯島俊郎, 繊維学誌, **48**, 481 (1992).
2. R. H. Peters and H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.*, **71**, 130 (1955).
3. T. Vickerstaff, *J. Soc. Dyers Colour.*, **69**, 2799 (1953).
4. 飯島俊郎, 関戸実, 繊維学誌, **18**, 153 (1962).
5. G. A. Gilbert, *Proc. Roy. Soc. A* **183**, 167 (1944).
6. H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Colour.*, **81**, 345 (1965).
7. 例えば C. L. Bird, F. Manchester, and D. F. Scott, *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 49 (1956).
8. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oliver and Boyd Pub. Co. (1954), 高島直一他訳, 「染色の物理化学」P.341, 丸善 (1957).
9. R. McGregor, R. H. Peters, and J. H. Petropoulos, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1054 (1962).
10. H. Zollinger, G. Back, B. Millicevic, and A. N. Roseira, *Melliand Textilber.*, **42**, 73 (1961).
11. J. Komiyama and T. Iijima, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1465 (1974).
12. T. Tak, J. Komiyama, and T. Iijima, *Sen'i Gakkaishi*, **37**, T262 (1981).
13. T. Tak, T. Sasaki, J. Komiyama, and T. Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3325 (1988).
14. W. R. Vieth, J. M. Howell, and J. H. Hsieh, *J. Memb. Sci.*, **1**, 177 (1976).
15. 飯島俊郎, 金在汶, 繊維学誌, **37**, 353 (1981).
16. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press, p.232 (1975).
17. 飯島俊郎, 須藤幸恵, 実践女子大学家政学部紀要第27号, 65 (1990).
18. 森田全三, 飯島俊郎, 吉田維夫, 関戸実, 工化誌, **70**, 180 (1967).
19. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press, p.20 (1975).