(1997年8月9日受付・1997年9月19日受理)

ミーリング酸性染料によるビニロン繊維の染色性に 及ぼすポリエチレングリコールの効果

琉球大学教育学部 福田典子

岡山女子短期大学 岡部瑞穂

広島大学教育学部 岩垂芳男

Effect of Poly(ethylene glycol) on Dyeing Properties of Vinyon Fiber with Milling Acid Dye

Noriko Fukuda^{*1}, Mizuho Okabe^{*2}, and Yoshio Iwadare^{*3}^{*1}College of Education, University of the Ryukyus, Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa, 903-0213 Japan^{*2}Okayama Women's Junior College, Aruki, Kurashiki, 710 Japan^{*3}Faculty of Education, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-hiroshima, 739 Japan

Abstract : The effect of poly (ethylene glycol) (PEG) on the dyeing properties of vinyon fiber with a milling acid dye, Kayanol Milling Red RS 125 (C.I. Acid Red 114), has been investigated in dye-PEG-sodium chloride aqueous solutions at 80 and 90°C. Each dyeing was made in a finite bath (liquor ratio 1 : 1,500) with 1×10^{-4} mol/L of the dye in the presence of 0.1 mol/L of sodium chloride. The reduced viscosities of dye-PEG (0.1g/dL) aqueous solutions increased with increasing dye concentrations and showed a maximum value. The absorption maximum ($\lambda_{\max}$) of the dye shifted to shorter wavelength and the equilibrium sorption of dye (C_{∞}) gradually decreased with an increase in the concentration and weight-average molecular weight ($\overline{M}_w$) of PEG. The results are attributed to dye-PEG complex formation. The Apparent diffusion coefficient (D) and apparent rate constant (K) of dyeing varied in an opposite tendency from C_{∞} .

(Received 9 August, 1997 ; Accepted 19 September, 1997)

1. 緒 言

多くの染色系では、通常染色助剤を添加することによって、染色プロセスが調節されている。染色助剤としては、酸、アルカリ、各種の塩類などのほかに界面活性剤が多く使用されている。これには、繊維親和性助剤[1,2]として繊維に対して染料と界面活性剤が競争吸着する場合や、染料親和性助剤[1,3]として、染料と界面活性剤がcomplexを形成し、染色性に影響を及ぼす場合などが知られているが、このような作用は界面活性剤ばかりではなく、水溶性高分子にもかなり期待できるものと推察される。

ところで、染色助剤として、水溶性高分子電解質を用いた研究はこれまでにいくつか報告されている。例えば、最近ではアルギン酸ナトリウム[4-9]、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム[8-10]、ポリアクリル酸ナトリウム[9]などの天然および合成高分子電解質がセルロース系またはポリアミド系繊維の染色系に適用され、そのメカニズムが詳細に検討されている。しかし、水中でイオンに解離しない水溶性高分子を染色助剤として繊維の染色に用いた報告は少なく[11]、ポリビニルアルコール系繊維とビニロンに適用した例は見当たらない。

そこで本研究では、水溶性高分子として、分子量の異なるポリエチレングリコール(PEG)を用い、ミーリング

酸性染料によるビニロン繊維の染色性に及ぼすPEGの効果、主として染色速度の面から検討した。

2. 実 験

2.1 ビニロン繊維

中尾フィルター工業株式会社より入手したビニロン繊維(布)(カナキン, 平織)を用いた。構成糸の織度は、タテおよびヨコ糸ともに30番手であった。打ち込み密度は、 27×22 本/cm, 平均の厚さは0.04cmであった。使用にあたり、繊維をエタノールおよび純水により精製し、乾燥した。

2.2 ミーリング酸性染料

Kayanol Milling Red RS 125 (C.I. Acid Red 114) (日本化薬株式会社製)を用いた。染料は既報[12]と同様、Robinson & Mills法[13]で精製した。染料の化学構造は図1に示した。

Fig. 1 Chemical structure of milling acid dye.

2.3 水溶性高分子

ポリエチレングリコール(PEG) (Scientific Polymer Products Inc. 製, New York)を用いた。表1には用いたPEGの重量平均分子量および重合度を示した。

Table 1 Weight-average Molecular Weight ($\bar{M}_w$) and Degree of Polymerization (n) of Poly (ethylene glycol) (PEG)

PEG	$\bar{M}_w$	n
PEG- 10	1,000	23
PEG- 15	1,500	34
PEG- 34	3,400	77
PEG- 68	6,800	150
PEG- 500	50,000	1,100
PEG-1000	100,000	2,300

2.4 無機塩

塩化ナトリウム(JIS特級)を用いた。その濃度は、0.1 mol/L一定とした。

2.5 染色方法

50mLネジロキャップ付き三角フラスコに一定濃度(1×10^{-4} mol/L)の染料水溶液25mLを入れ、染色温度(80または90°C)に調整された恒温振とう機M-100N型(タイテック

株式会社製)にセットし、振とう速度160rpmで所定の時間染色した。染色は常に浴比1:1,500(有限染浴)で行った。染着量は、繊維に吸着した染料を25%ピリジン水溶液で脱着し、日立ダブルビーム分光光度計100-60型で吸光度を測定し、求めた。

2.6 粘度測定

染料-PEG共存水溶液の粘度は、PEG濃度を0.1g/dL一定とし、染料濃度を变化させて、オストワルド型粘度計を用いて、30°Cで測定した。

3. 結果と考察

3.1 染料-PEG共存水溶液の粘度

染料-PEG共存水溶液の還元粘度(η_{red})が染料濃度およびPEGの分子量によりどのように変化するか検討したところ、図2のような結果が得られた。染料濃度が小さい場合には、 η_{red} にはほとんど変化が認められなかったが、染料濃度が大きくなるにつれて、その値は漸次増大し、一つの極大を示した。PEGの分子量が小さい場合には、このような極大は明瞭に認められなかった。また、 η_{red} はPEGの分子量とともに増大した。

Fig. 2 Reduced viscosities of dye-PEG (0.1g/dL) aqueous solutions at 30°C: PEG-68(●), PEG-500 (▲), and PEG-1000(■).

η_{red} が染料濃度の増加とともに漸次増大し、一つの極大を示すのは、染料とPEGの相互作用により、両者のcomplexが形成されることによるものと推察される。すなわち、PEGに対してアニオン性のミーリング酸性染料が結合することにより、PEG高分子鎖内に電気的反発力が生じ、糸まり状がほぐれ、高分子鎖の拡がりが増大するためと考えられる。さらにその後、染料濃度の比較的高い範囲において、染料濃度とともに η_{red} が逆に減少するのは、溶液中に過剰に存在する染料自身に由来するナトリウムカチオンによって、高分子鎖上の負の電荷が部分的に中和され、高分子鎖が再び収縮するためと考えられる。こ

のような η_{red} の変化については、ポリビニルアルコール(PVA)-直接染料系[14]、PVA-アニオン界面活性剤系[15-18]などにおいても認められている。

3.2 極大吸収波長(λ_{max})に及ぼすPEG濃度および分子量の効果

PEG濃度および分子量による水中における染料の λ_{max} の変化を図3に示した。染料濃度は 1×10^{-4} mol/Lとした。それは図2の結果より、PEGの分子量が大きい場合には、この濃度付近から η_{red} の変化が認められたためである。 λ_{max} はPEGの分子量が小さい場合には、PEG濃度による変化は小であったが、PEGの分子量が大となると、PEG濃度の増加とともに、いずれも短波長へシフトした。高分子と染料が相互作用することにより、 λ_{max} が短波長へシフトする現象は、ウシ血清アルブミンとメチルオレンジ[19]やポリビニルピロリドンとメチルオレンジ同族体[20]などの組合せにおいても認められている。高岸ら[20]は、短波長へのシフトは染料と高分子がcomplexを形成することにより、高分子鎖上で染料が会合するためであると述べている。しかし、高分子濃度が大となると、再分布が生じ、会合した染料分子がモノマー状態に戻る現象[20]も認められている。志和ら[21]はPEG濃度が高い(20wt%以上)場合には、直接染料(C.I. Direct Red 81)の吸収スペクトルにおいて、 λ_{max} よりも長波長域の吸収の肩に相当する吸光度が増大することから、染料の会合体が減少していくものと推察している。 λ_{max} の長波長へのシフトはPVPと直接染料の組合せにおいて、Schwuger[22]によっても認められている。本実験においては、用いたPEG濃度は低く、 λ_{max} の長波長へのシフトは認められなかった。

Fig. 3 Effect of concentration and $\bar{M}_w$ of PEG on absorption maxima(λ_{max}) of milling acid dye in aqueous solutions: PEG-10(O), PEG-68(Δ), and PEG-500($\bullet$). Dye concentration(mol/L): 1×10^{-4} .

3.3 染色速度曲線に及ぼすPEG濃度および分子量の効果

染色量(C_t)と染色時間(t)の関係(染色速度曲線)がPEG濃度によってどのように変化するかを一例として図4に示した。染色初期の曲線の立ち上がりおよび平衡時の染色量は、PEG濃度の増加とともに小となる傾向が認められた。このように染色量が低下する傾向は、非イオン界面活性剤を染色助剤として用いた場合[2]などによく認められている。しかし、この傾向はアルギン酸ナトリウムなどの高分子電解質を染色助剤として用いた場合の傾向[4-7,10]とは明らかに相違している。

染色速度曲線に及ぼすPEGの分子量の効果については、一例として図5に示した。染色初期の曲線の立ち上がりおよび平衡時の染色量はPEGの分子量の増加とともに小となる傾向が認められた。これらの結果から、PEG濃度お

Fig. 4 Effect of concentration of PEG on rates of dyeing of vinylon fiber with milling acid dye at 80°C: PEG-34 concentration(g/dL); 0($\bullet$), 0.001($\blacktriangle$), 0.003($\square$), 0.01($\circ$), and 0.1($\triangle$).

Fig. 5 Effect of $\bar{M}_w$ of PEG on rates of dyeing of vinylon fiber with milling acid dye at 80°C: $\bar{M}_w$; 1,000($\bullet$), 1,500(Δ), 3,400($\square$), and 100,000($\circ$). PEG concentration(g/dL): 0.003.

よび分子量が増加すると、染料とPEGとの相互作用が大となり、それが染着量に影響を及ぼしたものと推察される。

3.4 見かけの拡散係数(D)および見かけの染色速度定数(K)

見かけの拡散係数D値は、既報[12,23]と同様、染色初期の C_t - t の関係から、有限染浴より円筒状繊維への染料の拡散に対する次のWilsonの式[24]に基いて、Crank[25]により計算された数値の図的関係から求めた。

$$C_t/C_\infty = 1 - \frac{4a(1+a)}{4+4a+a^2q_1^2} e^{-q_1^2 D t / r^2} - \frac{4a(1+a)}{4+4a+a^2q_2^2} e^{-q_2^2 D t / r^2} \dots \dots (1)$$

ここで C_t : 各染色時間 t における染着量 (mol/g繊維)

C_∞ : 平衡染着量 (mol/g繊維)

r : 繊維半径 (cm)

a : $(100-E)/E$

E : 平衡吸尽率, q_1, q_2 : 平衡吸尽率の関数

見かけの染色速度定数K値は、D値の場合と同様に、染色初期の C_t - t の関係から、次式[26]を用いて算出した。

$$\frac{1}{A_\infty - A_t} = Kt + \frac{1}{A_\infty} \quad (2)$$

ここで A_t : 各染色時間 t における吸尽度

A_∞ : 平衡吸尽度

得られた結果を表2および3に示した。見かけのDおよびKは、PEG濃度および分子量が増加すると大となる傾向が認められた。これらの傾向はいずれも染着量の傾向と相違している。染料親和性助剤は染料の繊維表面への吸着を抑制する効果を示すが、染料の拡散性に対する影響は必ずしも同じ傾向ではなく、拡散係数が見かけ上減少する場合[27-29]や、ほとんど変化しない場合[30]などが知られている。しかし、拡散係数が見かけ上増加する例はほとんど知られていない。Schwuger[31]によれば、PEGは水中でそのエーテル型酸素がいくらか正に荷電するために、疎水基間の相互作用以外に、電気的な力でアニオン性分子との相互作用が可能であるという。一方、ビニロン繊維は、水中では通常負電荷を有する[32-34]ことから、PEGとビニロン繊維は疎水基間の相互作用以外にも、電気的な引力による相互作用が考えられる。また、PEGはその濃度と分子量の増加とともに、水の表面張力を低下させること[31,35]も知られている。したがって、水中ではPEGはビニロン繊維表面に容易に吸着し、繊維と溶液間の界面張力を低下させ繊維表面を濡れ易くするものと考えられ、そのことが染料分子の拡散を促進させる一因となったものと推察される。

次に表3の結果から、Arrheniusの式より拡散の活性化エネルギー(E_D)を求め表4に示した。 E_D は分子量の増加とともに漸次減少した。このことから、染料の拡散が

Table 2 Effect of Concentration of PEG on Apparent Diffusion Coefficient (D) and Apparent Rate Constant (K) of Dyeing at 80°C

$\bar{M}_w$	PEG	D	K
	Concn. (g/dL)	(cm^2/min) $\times 10^{10}$	(min^{-1}) $\times 10^3$
3,400	0.001	21.4	1.53
	0.003	23.2	1.66
	0.01	27.4	2.63
	0.1	32.2	3.80
100,000	0.001	22.0	1.69
	0.003	28.1	2.90
	0.01	29.9	4.47
	0.1	33.0	5.02

Table 3 Effect of $\bar{M}_w$ of PEG on Apparent Diffusion Coefficient (D) and Apparent Rate Constant (K) of Dyeing

$\bar{M}_w$ of PEG ^{a)}	D (cm^2/min) $\times 10^{10}$		K (min^{-1}) $\times 10^3$	
	80°C	90°C	80°C	90°C
1,000	14.1	19.8	0.837	1.22
1,500	17.4	22.5	1.02	1.39
3,400	23.2	29.6	1.66	2.14
100,000	28.1	31.3	2.90	3.33

^{a)} PEG concentration: 0.003 (g/dL)

Table 4 Effect of $\bar{M}_w$ of PEG on Activation Energy for Diffusion (E_D)

$\bar{M}_w$ of PEG ^{a)}	E_D (kJ/mol)
1,000	3.60
1,500	2.72
3,400	2.59
100,000	1.13

^{a)} PEG concentration: 0.003 (g/dL)

PEGの分子量とともに容易になることが示唆された。

以上の結果から、PEGはミーリング酸性染料と相互作用し、complexを形成すること、PEGが共存すると、ビニロン繊維に対する染料の染着量は減少するが、染色速度は増大することなどが明らかとなった。

[付記]終わりにミーリング酸性染料を提供していただいた日本化薬株式会社に心から感謝します。

文 献

1. 片山 明, 油化学, **26**, 669(1977).
2. 三石 賢, 織学誌, **41**, P-215(1985).

3. 根本嘉郎, 舟橋弘幸, 油化学, **23**, 75(1974).
4. 南郷 守, 前川昌子, 片山 明, 黒木宣彦, 織学誌, **35**, T-252(1979).
5. M. Nango, M. Maekawa, A. Katayama, N. Kuroki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2159(1980).
6. 前川昌子, 南郷 守, 片山 明, 黒木宣彦, 織学誌, **35**, T-303(1979).
7. M. Nango, E. Fukushima, M. Maekawa, A. Katayama, N. Kuroki, *Sen'i Gakkaishi*, **36**, T-44(1980).
8. 南郷 守, 前川昌子, 片山 明, 黒木宣彦, 日化誌, **1983**, 1792.
9. Y. Ihara, M. Nango, *Nippon Kasei Gakkaishi*, **39**, 589(1988).
10. 前川昌子, 林 明代, 南郷 守, 片山 明, 黒木宣彦, 織学誌, **36**, T-184(1980).
11. 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 楨, p.234(1966).
12. 岩垂芳男, 和泉裕子, 岡部瑞穂, 長山芳子, 織学誌, **36**, T-93(1980).
13. C. Robinson, H. A. T. Mills, *Proc. Roy. Soc.*, **A131**, 576(1931).
14. 須沢利郎, 江口 太, 工化誌, **70**, 241(1967).
15. 丸田 巖, 日化誌, **83**, 782(1962).
16. 伊藤浩一, 山下雄也, 油化学, **11**, 373(1962).
17. 須沢利郎, 島田俊郎, 工化誌, **72**, 903(1969).
18. 須沢利郎, 桑原信幸, 油化学, **27**, 523(1978).
19. I. M. Klotz, K. Shikama, *Arch. Biochem. Biophys.*, **123**, 551(1968).
20. T. Takagishi, S. Fujii, N. Kuroki, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 114(1983).
21. 志和新一, 佐藤弘次, 菅原駿吾, 村瀬 啓, 日化誌, **1982**, 870.
22. M. J. Schwuger, W. von Rybinski, *Tenside Detergents*, **23**, 200(1986).
23. 岩垂芳男, 岡部瑞穂, 長山芳子, 織学誌, **37**, T-335(1981).
24. A. H. Wilson, *Phil. Mag.*, **39**, 48(1948).
25. J. Crank, *Phil. Mag.*, **39**, 362(1948).
26. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing" (2nd Ed.), Oliver & Boyd, London, p.148(1954).
27. 関戸 実, 松井 健, 織学誌, **20**, 786(1964).
28. 高岡 昭, 関 淳次, 織学誌, **21**, 10(1965).
29. A. Datyner, M. J. Delaney, T. Iijima, *Textile Res. J.*, **43**, 48(1973).
30. 丁子敬子, 唐沢幹雄, 寒河江敏彦, 関戸 実, 織学誌, **29**, T-301(1973).
31. M. J. Schwuger, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 491(1973).
32. Y. Iwadare, T. Suzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2326(1970).
33. Y. Iwadare, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3364(1970).
34. 岩垂芳男, 佐々木雅彦, 須沢利郎, 工化誌, **73**, 1927(1970).
35. 錦織楨徳, 織消誌, **17**, 301(1976).