ナイロン6ならびにポリエステル中への染料の異方性拡散

Wan-Ling CHEN^{*1}・藤重 昇永^{*1}

(受付 1998 年 11 月 5 日・審査終了 1998 年 12 月 5 日)

要 旨 衣料用繊維と比較して著しく直径の大きなナイロン6フィラメントを用いて、この繊維軸方向ならびに繊維軸に直角方向から、非イオン性の構造が異なる2種類の分散染料を試料内に拡散させたときの染料の濃度分布が染浴温度やフィラメントの微細構造の異方性にどのように影響されるかを検証した。これらの実験に併せて、それぞれの温度で所定染色時間処理されたナイロン6フィラメントの撮影写真からその直径を読み取り、直径で近似した膨潤率が80℃では8%近くになることを実証した。また、それぞれの方向から試験片に染着した染料の濃度分布は顕微分光光度計により吸光度として読み取り、これを拡散プロファイルに整理して比較した。またこの挙動が酸性染料を拡散させる場合とどのように異なるかを明らかにした。さらに、アルカリ減量加工で表面組織を約30%削りとしたポリエチレンテレフタレート（PET）のフィラメントについても同様の染色を施し、ナイロン6について見られる挙動と比較した。

1 緒 言

高分子固体をマトリックスとして低分子が拡散する過程を追跡する研究は実用性との関連も深く、古くから数多くの研究者の注目を集めてきた¹⁾。

高分子膜構造による気体の選択分離機能や、衣料用繊維による吸湿や保温の性能や機能を定量的に評価するための実験法が工夫されているが、これまでのところ、プローブとする気体や水分子が高分子固体のどこまで拡散しているかを実験的に追跡する手だては知られていない。

これに比較して、染料分子をプローブとすることは高分子固体中への低分子プローブの拡散する過程を色相の変化として追跡することが可能となる利点に加えて、背景に染色技術の歴史があり、これまでに蓄積された多くの研究成果²⁾を活用できる利点を備えている。

ここでは高分子固体として、通常の繊維と比較して直径の著しく大きなナイロンならびにポリエステルのフィラメントを対象にして、大きさと化学構造の異なる2種類の染料分子の拡散する過程がマトリックスである高分子の微細構造、特に高分子が異方性構造をもつときの構造とどのように関係するかを明らかにしようとした。

これまで、実際に繊維や高分子フィラメントについて染料の拡散の研究を進める場合には、大別して次の二つ

のアプローチが採用されてきた^{2), 3)}。

その一つは、染色の機構を解明する目的で、染料の構造や性質を中心に進めるアプローチであり、この場合実験に供される試料は前処理されるなどしてあらかじめ試料のもつ微細構造の影響をできる限り少なくしておくか、あるいは均一な試料を用いるなどしてマトリックスを単純化しておかねばならない。従来この種の研究には関戸⁴⁾によって始められた巻層フィルム構造を用いる方法が基本とされているが、実用に近い繊維が試料とされる場合には、この試料の染料吸着の追跡はいったん試料に吸着した染料を脱着させてその濃度を分光光度計で求める方式が採用されてきた⁵⁾。

もう一方は、反対に、試料の微細構造の違いを検出するためのプローブとして染料を使用するアプローチである。この方法ではレーヨンやビニロン、キュブラなどの繊維の断面に観察されるスキン・コア構造⁶⁾や羊毛の断面に見られるオルソコルテックス・パラコルテックス構造⁷⁾のように、試料繊維に2種類以上の異なる構造が含まれる場合にそれぞれの組織に染着した染料の濃度差を光学顕微鏡観察で検出しているほか、直径の大きな試料を用いるときは顕微分光光度計の利用が容易になる⁸⁾。

ここでは直径の大きなフィラメント状の試料を用いることにより、所定の条件で染料が拡散したのちの試料については薄片に切り出し、顕微分光光度計により測定することで試料が染浴と接していた界面からの染料の濃度分布がどのように影響されるかを「吸光度-距離プロファイル」に整理して比較した。

^{*1} 東京家政大学大学院家政学研究科（☎173-8602 東京都板橋区加賀 1-18-1）

繊維の微細構造の異方性が染料の拡散過程にどのような影響を及ぼすかについては、レーヨンのようなセルロース系繊維の場合には用いた直接染料のコンゴーレッドは繊維組織の側面に相当する表面からのみ拡散可能で、断面方向からは拡散できないとされている⁹⁾。また、延伸倍率の高いナイロンフィラメントでは、ある酸性染料の拡散速度は断面方向からの拡散に比較して側面からの値が2倍速いとされている¹⁰⁾。

このような背景のもとで、筆者らは前報⁸⁾において直径の大きなナイロン6フィラメントを試料として構造が異なる2種類の分散染料を拡散させるときは、①フィラメントの側面から組織に浸透する拡散はフィラメントの断面から繊維軸方向への拡散に比較して3倍以上速く、アントラキノン系の染料はベンゼンアゾ系の染料に比較してその傾向は顕著である。②ナイロン6フィラメント中への非イオン性分散染料の拡散の過程は基質高分子のガラス状態に大きく影響される。③得られたそれぞれの拡散プロファイルにおいて、距離ゼロ、すなわち、試料が染浴と接する界面で吸光度が最高値とならず、表面から100~200 μm 内側で最高値が見られることを明らかにした。

本報では、この③の問題についてその現象の機構の解明を中心に考察する。初めにナイロン6が吸湿するときには吸湿した水分量に応じてガラス転移温度の著しい低下が知られているが、例えば Kettle¹¹⁾ は相対湿度 97% での平衡水分吸着量 10.33% を求めるためには粉末状にした試料をこの相対湿度の条件に6カ月保っている。染浴に浸された状態ではガラス転移温度が低下することに着目して、岡島らは水中に浸漬したナイロン繊維の荷重による長さの変化を実測し、これからガラス転移温度の低下、 ΔT_g を求めている¹²⁾。しかしながら、実際に染浴中に浸されたナイロン繊維が時間の経過とともに水分の収着によりどのように可塑化されるかについては知られていない。そこで筆者らはナイロン6フィラメントについて染色処理を施す際の試料の直径が温度、時間に関してどのように変化するかを追跡して、拡散プロファイルで得られた結果との対応を検討することにした。

さらに、ナイロン6フィラメントを分散染料で処理したときの拡散プロファイルについて距離ゼロで最高値が見られない点に関しては、試料が長時間染浴中に浸漬されて界面近くの組織が特に著しく可塑化された効果を考え、染色に化学結合が関与する酸性染料を使用するときにはこのような現象は見られないことを確認した。

2 実 験

2.1 試料繊維

本実験では、市販の直径が0.9 mmある魚釣り用ナイロン6フィラメントを試料とした。

2.2 染料ならびに染浴の調製

非イオン性の分散染料としては、Aldrich Chemicals社から購入したそれぞれベンゼンアゾ系の C.I. Disperse Red 1、アントラキノン系の C.I. Disperse Blue 3 をそのまま Blacker らの方法⁵⁾ にならって 0.2% ポリエチレングリコール ($n=25$) モノステアレートを含んだ水溶液中に分散させて、染料濃度 0.03% の染浴を調製した。対照に用いた酸性染料は C.I. Ponceau R で、東京化成(株)から購入したものをそれぞれ pH 4.01 および pH 5.0 の市販緩衝液に溶解して染料濃度 0.2% の染浴に調製した。

2.3 試料の染色方法

2.3.1 フィラメントの断面方向からの染料の拡散と検鏡用試料の調製 メタクリレート系のマトリックスに試料繊維を埋め込んだのち、剃刀の刃を使って切り出された薄片は Fig. 1 に見られるように、染浴に浮かべた状態に保たれてそれぞれ 40°C、60°C、あるいは 80°C で 24~120 時間染色処理された。所定時間処理されたそれぞれの試料を含む薄片は蒸留水で繰り返し洗浄し、最後はキシレンを用いて試料周辺のマトリックス成分を溶解除去したのち、剃刀の刃を用いて短冊状に切り、検鏡用に供した。

2.3.2 フィラメントの側面から中心部に向けての染料の拡散と検鏡用試料の調製 長さ約 3 cm に切ったナイロン6フィラメントは上記の染浴中に浸し、それぞれ 40°C、60°C、あるいは 80°C で 4~300 時間保たれて染色処理された。それぞれ所定時間染色された試料は、染浴から取り出し、蒸留水で繰り返し洗浄して表面に付着している染料を除いたのち、ただちに剃刀の刃を用いて厚

Fig. 1. Schematic diagram showing how to prepare embedded fibrous samples and how to keep the sliced sample specimens at the surface of a dye bath to allow dye molecules to penetrate at the interface of the cross-section of nylon 6 filaments.

さ約 20 μm の薄片に切り出した断面に関してその直径方向の膨潤している状態とリング状に拡散した染料の濃度分布を光学顕微鏡撮影により記録したのち、顕微分光光度計による吸光度測定を行った。

2.3.3 酸性染料によるナイロン6 フィラメントの側面から中心部に向けての拡散と検鏡用試料の調製 上記の分散染料による染色処理と同様に、それぞれ 40°C、60°C、あるいは 80°C において 55~168 時間染色処理された、それぞれ所定時間処理された試料は、上記と同様に薄片に切り出して断面に関してその直径方向の膨潤状態とリング状に拡散した染料の濃度分布を記録したのち、顕微分光光度計による吸光度測定を行った。

2.4 ポリエチレンテレフタレートフィラメントのアルカリ減量加工と分散染料による染色

ポリエチレンテレフタレート繊維については熔融紡糸の過程で形成されるスキン層に相当する部分を分解させて取り除く、いわゆる“アルカリ減量加工”の技術が完成されているので、これを利用することにより分散染料を拡散させて得られる拡散プロファイルとナイロン6 についての結果とを比較検討した。帝人(株)で特別に紡糸していただいた直径 1.6 mm のフィラメントを 80°C に保たれた水酸化ナトリウム 10% 水溶液中で 300 時間処理すると、表面から腐蝕が進行して直径 1.1 mm となった。このようにアルカリ減量加工した試料は未処理のフィラメントとともに上記に調製した2種類の分散染料の染浴中に浸し、加圧条件下で、120°C で3時間処理したのち、それぞれについて見られる染着挙動の差を顕微分光光度計で観測した。

2.5 光学顕微鏡観察と顕微分光光度計による吸光度の測定

上記の条件で処理された各試料については、スクアランを浸漬液として、前報⁷⁾に従ってオリンパスシステム BX-40 生物顕微鏡で観察し、顕微鏡写真撮影装置 Model PM-10M により撮影、記録した。顕微分光光度計のピンホールの大きさは 0.1 mm、したがってスポットサイズは直径 5 μm とした。それぞれの試料に見られる染料の濃度分布は用いた染料の特性最大吸収波長に注目して、吸光度の変化として検出した。

3 結果および考察

染料が試料の断面から繊維軸方向に沿って拡散していくときの色相の変化について、C.I. Disperse Red 1 の染浴を用いて 72 時間染色処理した場合の温度の影響を Fig. 2(a) および (b) に示す。フィラメントが円柱状であることから生じる複雑さを避けるためには、染色処理を終えた試料は写真に見られるようにそれぞれ短冊状に切り出したものを顕微分光光度計による吸光度測定を行った。また、染料が試料の側面 (= 表面) から通常の

(a)

(b)

Fig. 2. Typical examples of nylon 6 filaments showing a concentration gradient of Disperse Red 1 along the fiber axis starting at the sliced cross-section for 72 h (a) at 60°C and (b) at 80°C.

浸染処理によって中心部に向かって拡散したときに、薄片に切り出された断面に見られるリング状の各染料の濃度分布はそのまま顕微分光光度計により吸光度の変化として検出し、それぞれ染料が拡散した距離に関して吸光度をプロットして「拡散プロファイル」に整理することでそれぞれの挙動を特徴づけた。ここでは顕微分光光度計下で読み取った吸光度の値をそのまま距離に関してプロットしているので太い連続した曲線となってみられる。

併せて、この処理条件下で試料のナイロン6 フィラメ

ントの膨潤度がどのように変化するかについては、染色処理直後の試料の断面に関して写真撮影したものについてノギスにより直径を読み取り、未処理の試料の値に比較した直径の変化率を見かけの膨潤率、 $\Delta\%$ として処理条件の影響を比較した。相対湿度を広範囲に変えられる条件下で求めたナイロン繊維の膨潤率については試料の直径の変化で近似できるとされている¹³⁾。Fig. 3(a)については、2種類の分散染料を用いた染浴で処理されたときの $\Delta\%$ の平均値を示しているが、Fig. 3(b)についてはpH 4.01の緩衝液に溶解したC.I. Ponceau Rの染浴で処理されたときの値である。

Fig. 3(a)に見られるように、これらの結果から明らかになった第一の点は、染浴が中性の場合にナイロン6のフィラメントの膨潤は40℃ではゆっくりした膨潤が見られる一方、60℃以上の染浴中では浸漬して1時間程度ですでに平衡値に近い値にまで達している。これに対して、pH 4.01の染浴中では、このゆっくりした膨潤の傾向はさらに著しく、Fig. 3(b)に見られるように、40℃ではほぼ2%の増加分が長時間にわたって維持され、これと対照的に60℃以上では10~20時間で膨潤

Fig. 3. Average degrees of swelling of nylon 6 filaments during the course of dyeing in a dye bath (a) of disperse dyes and (b) of an acid dye in pH 4.01 buffer solution.

が最高となるが、それ以降では収縮が起こり、特に60℃では50時間以降で未処理のフィラメントの直径よりも低下している。

40℃で2%台の値が長時間維持されていることについては、これまでに知られている水中でのナイロン66、ナイロン6繊維の膨潤率2%³⁾と一致しているものの、

Fig. 4. Relative dye concentration-distance profiles along the fiber axis on nylon 6 filaments of Disperse Red 1 penetrated through the cross-section for 24 h, 72 h, and 120 h (a) at 40℃, (b) 60℃, and (c) 80℃, respectively.

60℃ ならびに 80℃ の染浴中でこれほど大きな膨潤が生じることは予想もされないことであった。特に pH が酸性側にある酸性染料の染浴を用いて得られた試料の直径は予想以上に大きな変化であり、これが時間の経過とともに収縮する傾向を呈していることはこの条件下で試料の内部で結晶化が進行したことを示唆していると考えら

れる。

これらの結果と対応させるために Fig. 4, Fig. 5 にはそれぞれの温度で処理された試料について読みとられた吸光度を距離に関してプロットし、得られた拡散プロファイルと比較した。40℃ では水分収着のために生じるガラス転移温度低下の効果も染浴に接する界面近傍に限られていることが明白であるが、Fig. 4(a) と Fig. 5 (a) とを比較するときは、同一の微細構造をもつナイロン 6 の組織中への分散染料の拡散はアゾベンゼン系の方がアントラキノン系よりも容易であることがわかる。また Fig. 4(b) と Fig. 5 (b) あるいは Fig. 4(c) と Fig. 5 (c) を比較するときは、染料がそれぞれに異なる構造であることを反映して特徴的なプロファイルを与えている。これに加えて、それぞれのプロファイルに見られるように染料の濃度分布を表す吸光度は距離ゼロ、すなわち、試料が染浴と接していた界面近傍で最高値とならず、多くの場合表面から 100~200 μm 内部に入ったところで最高値が観測されている。このような現象はこれまでに報告されている細い繊維を対象とした短時間で平衡に達する処理によっては見いだされなかった特徴的な挙動であり、これについては試料のフィラメントの断面から染料を拡散させた場合でもこの現象が見られることから構造の不均一性が原因となって生じたとは考えられない。むしろ試料が長時間にわたり高温の染浴中に保たれたことにより界面に近い部分の可塑化された効果が結合力の弱い分散染料の逆拡散をもたらすことになったと考えられる。したがってナイロン 6 に対して結合力の優る酸性染料を用いて同様な実験を繰り返すときは、Fig. 6 に見られるように分散染料を用いたときに見られた上述の異常な効果は見られなくなっている。

これに加えてスキン層を削り取る処理を施されたポリエステルフィラメントについては、ナイロン 6 と同一の分散染料を用いて通常の浸漬処理により染料をフィラメ

Fig. 5. Relative dye concentration-distance profiles along the fiber axis on nylon 6 filaments of Disperse Blue 3 penetrated through the cross-section for 24 h, 72 h, and 120 h (a) at 40℃, (b) 60℃, and (c) 80℃, respectively.

Fig. 6. Relative dye concentration-distance profiles of nylon 6 filaments stained with Ponceau R at 80℃ at pH 4.01 for 168 h and at pH 5.0 for 55 h.

Fig. 7. Relative dye concentration-distance profile of a PET filament stained with Disperse Blue 3 as compared to that of an alkali-treated PET filament.

ントの側面(=表面)から中心部に向かって拡散させた場合の拡散プロファイルは Fig. 7 となる。原試料について得られたプロファイルと比較して、アルカリ処理された試料のそれはむしろナイロン6のプロファイルで見いだされた異常な挙動に類似している。このようなプロファイルの得られた原因については、これまでも言われているように、ポリエステルフィラメントの表面がアルカリ処理により親水性を増している効果によるものと考えられている。

4 結 論

繊維状をした高分子に低分子が拡散する過程を追跡する方法の一つとして、実用繊維に比較して直径が著しく大きなナイロン6フィラメントを用いて、高分子の微細構造の異方性が染料の拡散挙動にどのように影響するかを調べた。

初めに、ここに採用した染色条件下でこのナイロン6フィラメントの膨潤度がどのように変化するかを直径の変化で近似して追跡した結果は、①分散染料を溶解した中性の染浴中と pH 4.01 の酸性染料の染浴中とは異なるが、②いずれの染浴中でも膨潤は顕著であり、浸漬後1時間程度で平衡値に到達し、その後は低下する傾向を示している。

40°C, 60°C, ならびに 80°C の染浴で処理された各試料について得られた拡散プロファイルと比較するときは、例えば 40°C では長時間経過しても、特にアゾベンゼン系の分散染料は高分子構造内部への拡散が制限されていて、水分収着の結果生じるガラス転移温度降下の効果も試料が染浴と接する界面近傍に限られている。また、いずれのプロファイルについてもナイロン6の組織内部への分散染料の拡散は染料の構造を反映してそれぞれに特徴的な挙動が見られる。

試料が染浴と接していた界面近傍で染料濃度が最高値

を示さない現象は処理時間の経過とともに顕著に見られるようになるが、①ナイロン6に対する染着の機構が異なる酸性染料で同様に処理した場合には見られないこと、②不均一構造の存在による効果が考えられない試料の断面方向から染料を拡散させた場合にも同様に現れることから、これらを総合すると、この現象の現れる原因は試料が長時間にわたり高温の染浴中に保たれたことにより界面に近い試料の構造が部分的に可塑化された効果を著しく受けた結果、高分子に対して結合力の弱い分散染料が逆方向にも拡散したことを反映していると考えた。

ポリエチレンテレフタレートフィラメントに対しては、ナイロン6の場合とは異なり、紡糸時に形成されるスキン層を削り取る加工法が確立されているのでこの加工を施した効果を比較したところ、アルカリ減量加工された試料についてはナイロン6の拡散プロファイルで見られたと同様の現象が観察されていて、この原因としては、これまでも言われているようにポリエチレンテレフタレートフィラメントの表面が処理されたことにより親水性を増した効果によるものと考えられる。

文 献

- 1) T. de V. Naylor, "Permeation Properties" in "Comprehensive Polymer Science", G. Allen and J. C. Bevington, Ed., Pergamon Press (1989); R. M. Barrer, "Diffusion in and through Solids", Cambridge Univ. Press (1955); J. Comyn, "Polymer Permeability", Elsevier Appl. Sci. (1985); 滝沢章, "コンピューターでみる高分子材料の物質移動", 講談社サイエンティフィック (1994); 辻田義治, 高分子, 47, 306 (1998); 戸井啓雄, 高分子, 47, 322 (1998).
- 2) T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Imperial Chemical Industries Ltd., London (1954); F. Jones, "Diffusion and Rates of Dyeing" in "The Theory of Coloration of Textiles", 2nd ed., A. Johnson, Ed., Society of Dyers and Colourists (1989).
- 3) W. C. Ingamells, "The Influence of Fiber Structure on Dyeing" in "The Theory of Coloration of Textiles", 2nd ed., A. Johnson, Ed., Society of Dyers and Colourists (1989).
- 4) 関戸 実, 博士論文, 東京工業大学 (1957); 関戸 実, 森田全治, 染色加工, 13, 41 (1965).
- 5) J. G. Blacker and D. Patterson, *J. Soc. Dyers and Colourists*, 85, 598 (1969).
- 6) W.-L. Chen, 山本良子, 川崎紀子, 金網久明, 藤重昇永, 繊維学会誌, 53, 305 (1997).
- 7) W.-L. Chen, 藤重昇永, 繊維学会誌, 52, 48 (1996).
- 8) W.-L. Chen, 山本良子, 金網久明, 藤重昇永, 繊維学会誌, 54, 415 (1998).
- 9) A. Frey-Wyssling, *J. Polym. Sci.*, 2, 314 (1947).
- 10) Y. Takagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3387 (1965).
- 11) G. J. Kettle, *Polymer*, 18, 742 (1977).
- 12) 岡島三郎, 菅沼恵子, 繊維学会誌, 33, 566 (1977).
- 13) J. B. Speakman and A. K. Saville, *J. Text. Inst.*, 37, P271 (1946).

Anisotropic Diffusion of Dye Molecules in Nylon 6 and Poly(ethylene terephthalate) FilamentsWan-Ling CHEN*¹ and Shoei FUJISHIGE*¹**¹The Graduate School of Tokyo Kasei University (1-18-1 Kaga, Itabashi-ku, Tokyo, 173-8602 Japan)*

Nylon filaments ($\phi=0.9$ mm) were dyed with two different disperse dyes, one of which is an azobenzene-based dye and the other is an anthraquinone-based dye, at 40°C, 60°C, and 80°C, and the concentration gradients of these dye molecules penetrated along and perpendicular to the fiber axis were measured by optical microscopy and microspectrophotometry. The concentration gradients thus obtained were plotted on a profile of relative dye concentration (=absorbance) as a function of penetrated distance attained by the dye molecules under given conditions and compared with each other. In parallel to the above, swelling behavior of nylon 6 filaments during the course of this dyeing process was also traced by measuring the change of diameter of the cross-sections of the filaments. The nylon 6 filament showed a remarkable swelling in the dye bath at 80°C, for example, as high as 8% increase in diameter. In the case of nylon 6-disperse dye systems, the profiles showed that the relative dye concentration at the periphery of the filament is lower than that of interior part of the same sample, and this tends to increase with increasing the time over a period examined. To elucidate this phenomenon, the same experimental procedures were applied to nylon 6-acid dye systems at 80°C and further to poly(ethylene terephthalate) filaments ($\phi=1.6$ mm and 1.1 mm)-disperse dye systems at 120°C.

KEY WORDS Nylon / Poly(ethylene terephthalate) / Microspectrophotometer / Glass Transition Temperature / Diffusion Profile /

(Received November 5, 1998; Accepted December 5, 1998)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 56(2), 102—108 (1999)]