混合溶剤中でのアクリル繊維へのカチオン染料の拡散速度

会 員 橋 本 勇*

1. 緒 言

単一溶剤中でのアクリル繊維へのカチオン染料の拡散挙動については既に報告した^{1),2)}。しかし混合溶剤中での各種繊維に対する染色挙動、なかんずく拡散挙動は単一溶剤中ほど単純ではなく、溶剤の組合わせ、混合割合および繊維の種類などで複雑に変わる^{3),4)}。また Gur-Arieh らは溶剤の希薄水溶液中でのアクリル繊維の膨潤性、ガラス転移温度および拡散速度について検討している。その結果、溶剤はアクリル繊維のキャリアとして働き、可溶性を高め、ガラス転移温度を低下させ、拡散速度を速めることを認めている^{5),6)}。彼らの研究は溶剤の希薄水溶液にとどまっており、また溶剤と水との組合わせのみが検討されている点から混合溶剤での理論的考察がし難い欠点がある。

そこで本報では、任意の濃度に混合できる溶剤を組合わせ、全濃度範囲での繊維物性の変化および拡散係数との関係を検討した結果、新しい知見をえると同時に、工業的にも注目できる成果がえられたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

繊維試料は、既報と同様²⁾、アクリル フィラメント (旭化成株, ピューロン, 150 d, 60 fil, 酸性基量 0.0551 mol/kg) で、室温, 5 min, 2 回, エーテル洗浄後、風乾し、デシケータ中に保存して使用した。エーテル洗浄は繊維中の夾雑物を除去する目的で行ったが、エーテル洗浄時の繊維構造変化は起らない²⁾。

The Rate of Diffusion of Cationic Dyes into Acrylic Fibers in Mixed Solvent Dyeing.

By Isamu Hashimoto,

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto.

In this paper, the effects of solvents are reported on the diffusion properties of acrylic fibers in the mixed solvent dyeing. Following results were obtained.

(1) A parameter of starting temperature of the shrinkage, T_1 , correlates to the combination and the molar fraction of the mixed solvents. The relations of the values of T_1 and the molar fraction were divided into two types, one constantly decreases or increases, and another reaches a minimum and then increases.

(2) The diffusion coefficients inversely correlate to the values of T_1 , and increase with decreasing of T_1 .

(3) The relations of the diffusion coefficients and the molar fraction are remarkably dependent on the combinations of the solvents.

(Received June 27, 1979)

薬品は特級試薬を使用した。

染料は Chrysoidine Y (C.I. Basic Orange 2) および Rhodamine 6G (C.I. Basic Red 1) をエタノールから再結晶して精製した¹⁾。

2.2 染色方法および拡散係数

染色方法および拡散係数の算出は既報¹⁾と同様である。

2.3 収縮率

収縮率および収縮開始温度の測定は既報²⁾と同様に行った。

3. 結果と考察

3.1 収縮開始温度と溶剤混合率との関係

収縮開始温度のパラメータとして、既報と同様⁷⁾、収縮率 1% を示す温度 T_1 をとり、各種の混合溶剤中での T_1 と混合率との関係を求めると図 1 ~ 図 3 のようである。図に示すように T_1 と混合率との関係は次のように 2 形式に分類される。

(1) 図 1 のような懸垂型

(2) 図 2 および図 3 のような一方向への減少型

すなわち懸垂型では、混合溶剤系での T_1 が単一溶剤系での T_1 よりも低く、 T_1 はある混合率で最小値を示す。この型の代表例は、図 1 のように水と低級アルコールとの混合系である。

*I. Hashimoto, Member. 京都工芸繊維大学 工芸学部 講師 (工博)

第1成分：水
第2成分：メタノール(●), エタノール(○), 1-プロパノール(△), エチレングリコール(▽), ホルムアミド(▲)

図1 混合溶剤の成分比と T_g との関係

第1成分：エタノール
第2成分：メタノール(●), 1-ペンタノール(○), 1-プロパノール(△), ホルムアミド(▲), 0-ジクロロベンゼン(○)

図2 混合溶剤の成分比と T_g との関係

第2の一方方向への減少型は、第2成分の増加に伴って T_g は直線的または曲線的に一方方向に増減する。この型の例は多く、極性溶剤同志または非極性溶剤同志を混合した場合がその代表例である。

3.2 拡散係数と溶剤混合率との関係

拡散係数と溶剤混合率との関係を種々の溶剤組合せについて求めると図4および図5のようである。この結果から拡散係数と溶剤混合率との間には次のような関係がある。

- (1) 拡散係数はある混合率で最大値となる。

第1成分 / 第2成分：n-オクタン / 1-ペンタノール(▼), ホルムアミド / 1-ペンタノール(▽), ベンジルアルコール / メタノール(▲), クロロベンゼン / エチルベンゼン(○), クロロベンゼン / 0-ジクロロベンゼン(○), クロロベンゼン / ニトロベンゼン(●)

図3 混合溶剤の成分比と T_g との関係

- (2) 拡散係数は第2成分の増加に伴って単調に増加または減少する。

- (3) 溶剤の組合せが同じならば、染料の種類に関係なく、同型の関係がえられる。

第1の例は水／メタノールおよび水／1-プロパノールである。これらの組合せの系ではナイロン6およびトリアセテートでも拡散係数は最大値をとる^{3),4)}。

第2の例は低級アルコール同志、o-ジクロロベンゼンとエタノールまたはクロロベンゼンとの組合せである。一般に、アルコール同志または非極性溶剤同志の混合液は理想溶液に近く、ナイロン6およびトリアセテートの場合にも一方方向に傾斜した直線または曲線となる^{3),4)}。

図1～図3と図4および図5とを対比した場合、混合液の組合せが同じならば、 T_g の低い混合液ほど拡散係数が大きくなることが分る。更に、 T_g と拡散係数との関係を示すと図6および図7のようである。この関係から T_g の低い混合液ほど拡散係数大きい。

以上の結果から、混合溶剤中でのアクリル繊維へのカチオン染料の拡散係数は、混合溶剤中でのアクリル繊維の T_g 、換言すればガラス転移温度に支配され、 T_g の低下に伴って拡散係数は増加する。

工業的立場から興味深いのは、図5に示すように、Rhodamine 6G (分子量 451) での水／メタノールの組合せであり、モル分率 0.5 での拡散係数は単一溶剤系での約100倍である。これに対して低分子量の Chrysoidine Y (分子量 249) の場合は、図4に示すように、水／メタノールの組合せでモル分率 0.5 での拡散

係数は単一溶剤系の約5～10倍にとどまる。このように拡散速度の遅い染料の場合、染色媒体の変化、なかんずく混合溶剤の利用によって拡散速度を著しく速めることができる。

第1成分/第2成分：水/1-プロパノール(□)，水/メタノール(■)，ベンジルアルコール/メタノール(●)，エタノール/1-プロパノール(○)

図4 混合溶剤の成分比と拡散係数(100℃)との関係。(染料; Chrysoidine Y)

第1成分/第2成分：水/メタノール(○)，水/1-プロパノール(●)，エタノール/1-プロパノール(△)，メタノール/エタノール(▲)。(以上100℃) 0-ジクロロベンゼン/エタノール(□)，0-ジクロロベンゼン/クロロベンゼン(■)。(以上130℃)

図5 混合溶剤の成分比と拡散係数(100℃または130℃)との関係(染料; Rhodamine 6G)

図6 拡散係数と T_g との関係(Chrysoidine Y, 100℃)

図7 拡散係数と T_g との関係(Rhodamine 6G, 100℃)

文 献

- 1) 橋本;繊維学誌, **33**, T561 (1977)
- 2) 橋本;繊維機誌, **32**, P116 (1979)
- 3) 橋本;繊維機誌, **32**, P162 (1979)
- 4) 橋本;繊維機誌, **32**, P229 (1979)
- 5) Z. Gur-Arieh, W. Ingamells, R.H. Peters; J. Soc. Dyers Col., **90**, 8, 12 (1974); **92**, 332 (1976); J. Appl. Poly. Sci., **20**, 41 (1976)
- 6) W. Ingamells, R.H. Peters, S.R. Thornton; J. Appl. Poly. Sci., **17**, 3733 (1973)
- 7) 橋本;繊維機誌, **28**, T126 (1975)

(昭和54年6月7日受理)