濃染剤の染色に及ぼす効果

(第1報) ポリエステル繊維への分散染料の拡散速度に及ぼす非イオン活性剤の影響

京都工芸繊維大学 工芸学部 橋 本 勇 (会員)

Effect of Dye Promoting Agents on Dyeing.

Part 1: Influence of Nonionic Surfactants on Rate of Diffusion of Disperse Dyes for Polyester Fibers.

Isamu Hashimoto,

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto.

Abstract

The effects of surfactants on the rate of diffusion of disperse dyes for polyethylene terephthalate (PET) in a nonionic surfactant system containing no water have been studied, and the following results were obtained.

(1) The coefficient of diffusion is different by the kind of nonionic surfactants. The rate of diffusion increases with decreasing the HLB of the surfactant. Surfactants, the solubility parameter of which is similar to that of PET, enhance of dyeing velocity.

(2) The temperature dependence of the coefficient of diffusion of C. I. Disperse Red 16 in a nonionic surfactant system obeys the Williams-Landel-Ferry (WLF) equation. The values of constants in the WLF equation, C_1 , C_2 , and D_s are the same values as those in the aqueous dyeing system. The effects of surfactants on the coefficient of diffusion can be explained in terms of the lowering of the standard temperature due to the lowering of the glass transition temperature of PET by the absorbed agents.

(Received January 27, 1981)

摘 要

目的 ポリエステル繊維のサーモゾル染色法における促染助剤, つまり濃染剤, の挙動を拡散速度の観点から実験的に検討する。

結果 ポリエステル繊維への分散染料の拡散速度に及ぼす非イオン活性剤の影響を検討した。その結果, 染料の拡散速度は非イオン活性剤の種類によって変化し, 非イオン活性剤のHLBが低く, 溶解度パラメータがポリエステル繊維の溶解度パラメータに近いものほど拡散速度を速める。またこの染色系では, 拡散係数の温度依存性はWilliams-Landel-Ferry式に従い, 拡散速度を速める活性剤系ほど繊維の基準温度が低い。

(昭和56年1月27日受理)

1. 緒 言

分散染料によるポリエステル繊維のサーモゾル染色法では, 一部の非イオン活性剤が促染効果をもつことがBeckmannらによってかなり以前に報告されている¹⁾。その後, これらの促染効果をもつ助剤を, 我国では濃染剤と呼び, サーモゾル染色法や過熱蒸気による染色法に使っている^{2), 3)}。

しかし濃染剤の作用機構に関する研究はまったく報告されていない。

そこで本報では, ポリエステル繊維に対する分散染料の拡散速度に及ぼす非イオン活性剤の影響を研究した。そしてサーモゾル染色法を想定した場合, 中間乾燥後の布には水分が含まれないため, 本研究では, 水を含まない非イオン活性剤を染色浴に使って研究した。その結果, 非イオン活性剤は, その種類によってポリエステル繊維

への分散染料の拡散速度にかなり大きく影響することがわかった。このことは濃染剤の染色的挙動を理解する上で重要であるばかりでなく, ポリエステル繊維と非イオン活性剤との組合せによる種々の繊維加工でも重要な意味をもち, 学術的ならびに技術的に興味深いので報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

繊維試料は, 既報と同様^{4), 5), 8)}, 市販のポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱樹脂製, 厚さ16 μ , 密度1.403 g/cm³, 以下PETとする)を使用した。フィルムは使用前にエーテルで洗浄し, 夾雑物を除去した後, 風乾し, デシケータ中に保存して使用した。

染料はC. I. Disperse Red 17およびC. I. Disperse Red 143をアセトンから数回再結晶して精製し, 使用し

た。前者は分子量344, 融点160℃, 後者は分子量497, 融点147℃である。

非イオン活性剤はポリエチレングリコール ノニルフェニルエーテル (第一工業製薬製, ノイゲンE A系) の各種を使用した。

2.2 拡散係数の測定

非イオン活性剤に染料を溶解し, 10 g/ℓの染料溶液とする。この溶液を所定温度とした後, PETを入れ, 所定時間染色した後取出し, 石鹼溶液で室温でよく洗い, ついで水洗する。染色量は染色フィルムを直接, 比色定量した。なお染料溶液1ℓに対して繊維試料は0.8gとする。染料の染色性が低いため染色時に染料溶液の濃度変化は起らない。また非イオン活性剤への染料の溶解度は極めて高いため, 10 g/ℓの染料溶液では不溶解物はまったく見られない。

拡散係数は, 無限浴での平板中の拡散式から算出した^{6,7)}。なお予備実験の結果から拡散係数の濃度依存性は認められない。

3. 結果および考察

3.1 拡散係数の温度依存性

各種の非イオン活性剤中での分散染料の染色速度曲線の一例は図1および図2のようであり, 図中の実線は2.2項で得た拡散係数からの計算値であり, 各点は実験値である。この結果からわかるように実験値は計算値と

図1 ノイゲンEA系染浴からのC.I. Disperse Red 17の染色速度 (130°C, 10 g/ℓ)
EA50(●), EA70(▲), EA120(□), EA140(×), EA160(■)

図2 ノイゲンEA系染浴からのC.I. Disperse Red 143の染色速度 (130°C, 10 g/ℓ)
EA50(●), EA70(▲), EA80(○), EA120(□), EA140(×), EA160(■)

よく一致する。

各種の非イオン活性剤中でのPETへの分散染料の拡散係数と温度との関係は図3および図4のようである。

図3 C.I. Disperse Red 17の拡散係数と温度との関係
ノイゲンEA50(×), EA70(■), EA120(□), EA140(△), EA160(●), 水(文献5)(○), 熱風(文献8)(○)

図4 C.I. Disperse Red 143の拡散係数と温度との関係
ノイゲン E A 50(×), E A 70(■), E A 80(▲),
E A 120(□), E A 140(△), E A 160(●)

これらの図からわかるように、拡散係数のアレニウスプロットは、いずれも直線ではなく、(1)式のWilliams-Landel-Ferry (WLF) 式で表わされる曲線となる。

$$\log a_T = -\frac{C_1(T-T_s)}{C_2+T-T_s} \quad \text{.....(1)}$$

ここで a_T は移動因子で、基準温度 T_s および温度 T における拡散係数をそれぞれ D_s および D_T とすると、 $a_T = D_s/D_T$ で与えられる。

既報において水を染色媒体とし、C. I. Disperse Red 17でPETを染色する場合、 C_1 3.94および C_2 26.0が得られている⁵¹。

また染料および繊維試料が同一であれば、染色媒体が水、水蒸気、乾燥加熱空気、有機溶剤などに変わっても(1)式の定数 C_1 および C_2 は変わらない^{51,8)}。

いま染料および繊維試料は既報^{51,8)}と同一のものを使用したため(1)式の定数 C_1 および C_2 は同値であると仮定して、非イオン活性剤系での染色について(1)式の適合性を検討する。

図5における実線は C_1 3.94, C_2 26.0とした場合の(1)式からの計算値である。そこで図3の結果から $\log D_T - T$ の関係図を作り、各曲線ごとに横軸(温度軸)に沿って曲線を移動させ、実線と重ね合わせた結果が図5の各点(実験値)である。計算値と実験値との良好な一致から各非イオン活性剤系からの染色においても定数 C_1 3.94, C_2 26.0とする(1)式が成立することがわかる。そして計算値と実験値との重ね合わせの時、 $\log a_T$ ゼロに対

図5 $\log a_T$ と $T-T_s$ との関係 (C. I. Disperse Red 17) 実線は(1)式からの計算値

応する $\log D_T - T$ 曲線の温度を基準温度とする^{51,12)}。

一般に、基準温度として染色媒体中での繊維の収縮開始温度^{51,13)}、または染着率-温度曲線の変曲点¹²⁾が使われるが、これらの温度はガラス転移温度に相当するか¹³⁾、またはガラス転移温度と密接に関係する温度であるとみなされている^{51,12)}。また上記の $\log D_T - T$ の関係図と計算値の重ね合わせから得られる基準温度は収縮開始温度または染着率-温度曲線の変曲点と一致する^{51,12)}。

これらの結果から染色媒体として水、空気および非イオン活性剤を使う場合、染料および繊維が同じであれば、染色媒体に関係なく、 C_1 , C_2 および D_s が一定な(1)式が成立する。このことから非イオン活性剤を染色媒体とする繊維内への染料の拡散速度は、水系や乾燥加熱空気系と同様、WLF式で表わされ、温度 $T(>T_s)$ での拡散速度の相違は染色媒体中での繊維の基準温度の相違によると考えられる。

種々の非イオン活性剤中でのPETの基準温度と基準温度での拡散係数 D_s を表示すると表1のようである。表からわかるように基準温度は非イオン活性剤の種類によって変るが、 D_s はほぼ一定値を示す。このことから基準温度でのセグメント運動の平均緩和時間は非イオン活性剤の種類に関係なく同一であり、また水系および乾熱系でのそれとも一致することがわかる。

3.2 拡散速度に与える界面活性剤の影響

図3および図4から、拡散速度に及ぼす非イオン活性剤の影響は次のようである。

(1) 非イオン活性剤系での拡散速度は、乾熱系と湿熱

系での拡散速度の中間である。

(2) 拡散速度は非イオン活性剤の種類によってかなり変化する。

(3) 非イオン活性剤のHLBが小さいほど拡散速度は速くなる。

すなわち図3からわかるように、非イオン活性剤を染色媒体とする場合には、分散染料の拡散速度は乾熱系と水を媒体とする湿熱系との中間に位置する。このことは非イオン活性剤とPETとの相互作用が、水とPETとの相互作用より弱いことを意味する。すなわち非イオン

表1 非イオン活性剤の特性とそれを染色媒体とした系でのPETの基準温度(T_s)および基準温度での拡散係数(D_s , cm^2/min)。染料はC.I. Disperse Red 17.

染色媒体	HLB	溶解度パラメータ* ($\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	$\log D_s$
ノイゲンEA 50	6	9.35	117	-9.30
ノイゲンEA 70	8	9.15	121	-9.30
ノイゲンEA 80	10	8.97	—	—
ノイゲンEA120	12	8.78	124	-9.35
ノイゲンEA140	14	8.59	125	-9.35
ノイゲンEA160	16	8.40	127	-9.40
熱風	—	—	130	-9.40
水	—	—	88	-9.47

注) *比重1.05と仮定して算出。

図6 ノイゲンEAのHLBおよび溶解度パラメータとそれぞれのノイゲンEA中でのPETの基準温度および拡散係数(C.I. Disperse Red 17, 130°C)の関係

- 拡散係数とHLBまたは溶解度パラメータとの関係
- 基準温度とHLBまたは溶解度パラメータとの関係

活性剤がPETに吸着し、膨潤ないし可溶化する程度は水より乏しいと考えられる。しかしその程度は非イオン活性剤の種類によって相違する。

表1および図6に示されるように、各種の非イオン活性剤中でのPETの基準温度は非イオン活性剤のHLBの低下に伴って低温に移行する。また非イオン活性剤の溶解度パラメータがPETの溶解度パラメータ $10.7 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ に近づくほど基準温度は低温になる。基準温度はガラス転移温度と密接に対応するため⁹⁾、基準温度の低下はガラス転移温度の低下を意味している。

これと類似の現象は染色媒体として溶剤を使う場合に認められる⁹⁾。すなわち染色媒体と繊維との溶解度パラメータが近づくほど、染色媒体としての溶剤の繊維に対する吸着量が増し、その結果、ガラス転移温度が低下する¹⁰⁾。

非イオン活性剤の場合、HLBが低く、溶解度パラメータが $10.7 \text{ cal}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ に近いほど活性剤はPETに吸着しやすく、PETのガラス転移温度をより大きく低下し、その結果、PETへの分散染料の拡散速度を速くすると考えられる。

一般に、非イオン活性剤の濃染効果はHLB 4~6の範囲のものが良好であるとされている¹¹⁾。この原因の1つは、上の結果から、拡散速度の増加効果と考えられる。

以上のように、一部の非イオン活性剤はPETへの分散染料の拡散速度を速める。しかし拡散係数と温度との関係がWLF式で表わされる場合、高温になるほど非イオン活性剤間の拡散係数の差は急速に小さくなる。たとえば $\log D_s$ として-9.40を仮定し、各温度でのノイゲンEA 160とノイゲンEA 50との拡散係数の比をとれば

図7 ノイゲンEA 50とノイゲンEA 160との拡散係数の比と温度との関係(C.I. Disperse Red 17)

図7のようである。図からわかるように、その比は130℃では約8であるが、200℃では約1.3となる。このことから非イオン活性剤による拡散速度の向上が濃染剤の作用機構として一つの重要な要因であることは確かであるが、通常のサーモゾル温度では拡散係数の増加効果が相対的に乏しくなるため、速度効果が濃染効果の上で一義的な要因とは考えにくい。

4. 結 論

非イオン活性剤系でのポリエステル繊維への分散染料の拡散挙動を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 拡散係数の温度依存性はWHF式で表わされる。
- (2) WLF式の基準温度は非イオン活性剤の種類によって変化する。
- (3) HLBの低い非イオン活性剤の系ほどPETの基準温度が低く、拡散速度は相対的に増加する。

文 献

- 1) W. Beckmann, W. Wunder: *Melliand Textilber.*, **42**, 198 (1961)
- 2) D. Kostadinov, R. Detscheva, M. Duscheva, R. Iltscheva: *ibid.*, **59**, 745 (1978)
- 3) たとえば、刈米孝夫: 染色工業, **27**, 343 (1979); 小川峰夫: 染色工業, **23**, 633 (1975); 野村正和, 山田与志夫: 染色工業, **24**, 639 (1976)
- 4) 橋本勇: 繊維誌, **27**, T158 (1974)
- 5) 橋本勇: 繊維学誌, **33**, T342 (1977)
- 6) 黒木宣彦: 染色理論化学, 108~109ページ (昭41)
- 7) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, p. 45 (1956)
- 8) 橋本勇: 繊維学誌, **34**, T225 (1978)
- 9) 橋本勇: 繊維誌, **28**, T126 (1975)
- 10) H. Fujita, A. Kishimoto: *J. Polymer Sci.*, **28**, 547 (1958)
- 11) 小濱和夫, 橋本昭, 田尾和夫: 染色工業, **26**, 593 (1978)
- 12) 椿茂雄, 喜多村一夫: 日化, 1972, 133; 喜多村一夫, 小林重信: 日化, 1972, 2127
- 13) W. Ingamells, R. H. Peters, S. R. Thornton: *J. Apply. Polymer Sci.*, **17**, 3733 (1973)