濃染剤の染色に及ぼす効果

(第2報) ポリエステル繊維への分散染料の染着性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 2: Influence of Nonionic Surfactants on Dyeability of Disperse Dyes for Polyester Fibers

Isamu Hashimoto,

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto.

Abstract

The effects of surfactants on the polyethylene terephthalate (PET) in a nonionic surfactant system without water have been studied, and the following results were obtained:

(1) The absorption isotherms are expressed by a formula according to Nernst's partition law. The partition coefficients are much smaller than those in an aqueous or organic solvent dyeing system.

(2) The solubilities of disperse dyes in a nonionic surfactant system are remarkably higher than those in an aqueous or organic solvent system.

(3) The dyeability at the saturated solution in a nonionic surfactant system, in which the saturation values are about the same as those dyed in the aqueous system, are considerably larger than that in an organic solvent system.

(4) The solubility, partition coefficient, and saturation value are correlated with the values of *HLB* of a nonionic surfactant.

(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濃染剤の挙動を染着性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染着性に及ぼす非イオン活性剤の影響を検討した。その結果、染料の非イオン活性剤への溶解性は極めて高く、そのため繊維への分配係数は非常に低い。しかし飽和染着量は大きく、ほぼ水を染色媒体とする場合に匹敵する。また等温吸着曲線は分配則に従う。捺染物のサーモゾル染色法での非イオン活性剤の挙動は、分配係数や飽和染着量に対する非イオン活性剤の挙動とよく対応している。(昭和56年1月27日受理)

1. 緒 言

濃染剤の作用機構を知るには動力学的および平衡論的研究が必要であるが、前者については前報で報告した¹⁾。すなわち非イオン活性剤はポリエステル繊維への分散染料の拡散速度を速めるが、その程度は非イオン活性剤の種類によって大きく相違する。

一方、濃染剤をサーモゾル染色法による固着法に使う場合は、浸染や捺染にかかわらず水の関与は皆無ないし僅少である。そのため水を含まない非イオン活性剤を染色媒体とする染色系からの染色挙動の検討が必要となる。

しかし非イオン活性剤は分散染料の可溶化剤として働くことは周知のことであるが、水を含まない非イオン活性剤への分散染料の可溶化についての報告はない。またかかる可溶化された染料の染着挙動についての報告もな

い。

そこで本報では平衡論的研究、つまり染着性に与える非イオン活性剤の影響について研究した。その結果、非イオン活性剤系におけるポリエステル繊維への分散染料の染着性に対して活性剤は非常に大きく影響することがわかった。このことは染色上の問題だけでなく、非イオン活性剤を繊維加工工程に利用している場合の問題としても、技術的および学術的に興味深いので報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

繊維試料としてポリエチレンテレフタレート フィルム (以下PETとする)、また染料としてC. I. Disperse Red 17およびC. I. Disperse Red 143の精製品および市販品を使ったが、これらは前報¹⁾と同じ試料である。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 (ノイゲン EA 50, EA 70, EA 80, EA 120, EA 140, EA 160), ポリエチレングリコール オクチルフェニルエーテル (ノイゲン EA 142), ポリエチレングリコールドデシルフェニルエーテル (ノイゲン EA 73, EA 143), ポリエチレングリコールアルキル アリルエーテル (ノイゲン EA 137) の各種を使用した。

2.2 飽和溶解度

各種の非イオン活性剤に C. I. Disperse Red 143 の精製品を過剰量加えて溶解し, 所定温度で飽和になったのち, 同温度の G 4 グラス フィルタつきピペットで濾液を重量法でとり, N, N-ジメチルホルムアミドで希釈し, 比色定量する。

2.3 染色方法

非イオン活性剤に所定量の精製染料を溶解し, 染料溶液とする。この溶液を所定温度とした後, PET を入れ, 平衡染着量に達したのち, 取出し, 石鹼溶液で室温でよく洗い, ついで水洗する。

PET の染着量は染色フィルムを直接比色定量するか, N, N-ジメチルホルムアミドで染料を抽出して比色定量する。

飽和染着量は飽和溶解度以上の過剰の染料を含む染料溶液で染色し, 平衡染着量に達した後, 取り出し, 上記と同様, 洗浄および比色定量する。

なお染料溶液 1 l に対して繊維試料は 0.8 g とする。

2.4 濃染効果の測定

厚さ 0.1 mm の試験用スクリーンを使い, ポリエステル タフタ (268 g/m²) にゴムべらで捺染糊を往復, 印捺し, 風乾後, 200℃, 20 min 乾熱し, 石鹼溶液 (2 g/l) で 70℃, 5 min 処理し, 乾す。この試料の表面濃度を染料の主波長での K/S 値として算出した。測色は日立 カラー アナライザ 307 によって行った。

捺染糊は元糊 9.3 g, 染料 0.5 g, 非イオン活性剤 0.2, クエン酸 0.03 g の処方で行なった。また元糊は市販のラメクリスタルガムを水に溶し, 300 g/l の濃度で使用した。元糊の粘度は, E 型粘度計で 0.5 rpm で測ると 743 P である。

濃染効果の測定は市販染料をそのまま使った。

3. 結果および考察

3.1 非イオン活性剤への染料の溶解度

各種非イオン活性剤中での C. I. Disperse Red 143 の飽和溶解度は図 1 のようであり, 極めて高い溶解度を示す。またいずれの温度でも HLB13 付近で溶解度は相対的に高い。

非イオン活性剤への分散染料の溶解度は 100℃ で約 100 g/l であるが, 分散染料を *n*-ブタノールやパークロルエチレンのような有機溶剤に溶解すると同温度で約

図1 ノイゲンEAのHLBと染料の溶解度との関係(C. I. Disperse Red 143); (ノイゲンEA 50, EA 70, EA 80, EA 120, EA 140, EA 160)

1~2 g/l 溶ける²⁾。この比較からもわかるように, 非イオン活性剤への分散染料の溶解度は非常に大きい。

いま溶解度と温度との関係から180℃での飽和溶解度の推定値を示すと図1の点線のようなのである。この図から, 通常のサーモゾル染色法の温度, たとえば180~200℃では非イオン活性剤の重量とほぼ同量の染料が活性剤に溶解すると推定できる。

このことは濃染剤の作用機構を考える場合, 重要な意味をもつ。すなわち繊維表面に拡がる非イオン活性剤の相に染料が極めて高い濃度に溶解し, その相から繊維相に染色が行われるため染着性の高い染色が可能となる。

なお溶解度と温度との関係から溶解熱を求めると表1のようであり, C. I. Disperse Red 143の非イオン活性剤への溶解熱は約11 kcal/mol である。

3.2 平衡染着量

非イオン活性剤を溶媒とした場合のPETに対する分散染料の等温吸着曲線は図2のようであり, 分配型となる。また本研究に使った染料および活性剤の組合わせでは, すべて分配型の等温吸着曲線を示す。

平衡染着量からみて, この系での特長は次のようである。

- (1) 分配係数が非常に低い。
- (2) 飽和染着量が非常に高い。

表1 非イオン活性剤へのC. I. Disperse Red 143の溶解熱

非イオン活性剤	溶解熱(kcal/mol)
ノイゲンEA 50	13.4
ノイゲンEA 70	11.4
ノイゲンEA 80	11.8
ノイゲンEA 120	11.7
ノイゲンEA 140	10.5
ノイゲンEA 160	9.9

図2 ノイゲンE A系染浴からのC. I. Disperse Red 143の等温吸着曲線(120℃)
ノイゲンE A 50(○), ノイゲンE A 160(●)

図4 ノイゲンE AのHLBとそれぞれのノイゲンE A中でのPETへの分配係数(160℃)およびK/S値(200℃)の関係(C. I. Disperse Red 17)
(符号は図3と同じ)

(3) 分配係数および飽和染着量はHLB軸に対して凹型, また染料溶解度はHLB軸に対して凸型となり, 両者は互にHLB軸を介して逆対応している。

C. I. Disperse Red 143の分配係数および飽和染着量は図3のようであり, 前者は0.13~0.17 l/kg, 後者は22~25 g/kgである。また図4のC. I. Disperse Red 17では分配係数は0.14~0.21 l/kgである。

これらの分配係数は, 水系でのPETへの分配係数の約 10^{-3} ~ 10^{-4} 倍, またn-ブタノールやパークロルエチレン系での約 10^{-1} 倍であり²⁾, 非常に小さい。この原因

図3 ノイゲンE AのHLBとそれぞれのノイゲンE A中でのPETへの分配係数(120℃), 飽和染着量(120℃)およびK/S値(200℃)の関係(C. I. Disperse Red 143) ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル(●, ○, ◎) 上記以外のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル(△, ▲)

は前項で明らかなように, 染料の溶解度が非イオン活性剤系で非常に大きいことによっている。一般に, 染色媒体への染料の溶解度が増せば, 繊維への親和力あるいは分配係数は低下する²⁾。このことは図1の溶解度と図3の分配係数とを対比すれば認められる。

一方, 飽和染着量は図3に示すように大きく, 水系からの値にほぼ匹敵し^{3), 4)}, 有機溶剤系からの値よりもかなり大きい²⁾。等温吸着曲線が分配則に従う場合, 飽和染着量は分配係数と飽和溶解度との積で与えられるため, 分配係数が小さくても飽和溶解度が非常に大きい場合には, 飽和染着量も大きくなる。

捺染時の染着量(K/S値)に与える非イオン活性剤の影響, つまり濃染効果, は図3および図4のようである。この場合, 非イオン活性剤を加えない時のK/S値は, C. I. Disperse Red 17では14.8, C. I. Disperse Red 143では9.5である。図からわかるように捺染系での非イオン活性剤の影響は, 浸染系での分配係数および飽和染着量に対する非イオン活性剤の影響に類似する。この原因は分散染料が非イオン活性剤に多量に溶解し, その高濃度溶液を染色媒体にして繊維相に染色すると仮定すれば説明できる。すなわちかかる系からの平衡染着量は分配係数と染料溶液濃度との積で表わされる⁵⁾。そのため染料溶液濃度が一定の場合は, 染着量は分配係数に比例し, また染料溶液が飽和濃度であれば, 分配係数は飽和染着量に比例する。

サーモゾル染色において非イオン活性剤が染色媒体として働く場合, 繊維重量に対する非イオン活性剤の重量, つまり浴比の非常に小さい系と考えられる。E. Brennerは吸尽率 F_t と浴比 f_b との間に次式が成立するとしている

る⁶⁾。

$$F_t = \frac{100 \cdot K}{K + f_v} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで K は分配係数、浴比は染色媒体の重量/繊維重量として表わす。

いま K を 0.15 と仮定して f_v と F_t との関係を求める と図 5 がえられる。図からわかるように非イオン活性剤の量が繊維重量に対して少なくなるほど、換言すれば浴比が小さくなるほど吸尽率は顕著に向上する。

図 5 E. Brenner の式 (1)式⁶⁾ による吸尽率と浴比との関係 (分配係数 $K=0.15$)

一般に、スクリーン捺染では印捺糊量は約 $50 \text{ cm}^2/\text{m}^2$ である⁶⁾。いま 2.4 項に示した糊で捺染するとすれば、布に対する非イオン活性剤の賦与量は $1 \text{ g}/\text{m}^2$ となり、布の性質や糊の浸透状態によっても大きく相違するが、極めて小さな浴比に相当する染色系がえられ、分配係数の低さにかかわらず吸尽率は大きくなる。

以上のことから、一方において分配係数の低さを低浴比によってカバーして染料の吸尽率あるいは固着率を高め、他方において溶解度の高さによって飽和染着量の高さをえている。このように 2 つの要因の相乗効果によって濃染効果が得られると考える。

3.3 印捺糊から布への染料移動に与える非イオン活性剤の影響

サーモゾル染色法では昇華した染料による染色が 1 つの重要な染色機構である。そこでかかる染色機構に対する非イオン活性剤の影響について検討する。

いま 2.4 項の捺染操作で、糊中の非イオン活性剤の量を変えて汙紙 (東洋汙紙 No. 2) に印捺し、風乾後、印捺紙とポリエステル布とを合せてスコーチ テスタで上下から加熱する。その場合、次の 2 方法で試験した。

- (1) 印捺紙と布との間に穴のあいた厚さ 1.1 mm の金属板を置いて両者を離す。
- (2) 印捺紙と布とを直接接触させる。

前者(1)では、印捺紙上の染料が昇華して布に移動染着する。後者(2)では、昇華染料による染色と非イオン活性剤を介しての染色とが同時に起る。

図 6 からわかるように、印捺紙と布とを離して置いた場合、昇華染料による染色は非イオン活性剤の存在によって大きく減少するが、活性剤が多いほど減少率は大きい。これに対して直接接触する場合には、昇華による染色と同時に、非イオン活性剤を介しての染色の可能性を示している。すなわち図 7 は非イオン活性剤を加えない時の K/S 値に対して、非イオン活性剤を加えた場合の K/S 値の比を示しているが、この図から印捺紙と布とを直接接触させた場合には、間隙を開けた場合よりも時間とともに比率は大きく増加し、場合によっては非イオン活性剤無添加より大きくなる。

このことより昇華染料による染色と非イオン活性剤を介しての染色との合計としての染着量に対する後者の染色機構の寄与が時間とともに増加することが分る。

しかし印捺紙と布とを接触させても、捺染時の糊と繊維との接触ほど直接的かつ密接ではない。この意味では、上記の結果は極めて定性的であり、更に詳細な検討が必要であるが、濃染剤の染色時の挙動として染料が非イオン活性剤を介して繊維に移動、染着することの重要性がわかる。

図 6 印捺紙からポリエステル布への染料の移動量 (C. I. Disperse Red 17, 190°C)
 — 印捺紙と布とを接触、--- 印捺紙と布とを離す
 印捺糊へのノイゲン E A 140 の添加量: 0 g/kg (●), 20 g/kg (○), 80 g/kg (Δ)

図7 印捺紙からポリエステル布への染料の相対的移動量。(ノイゲンE A 140無添加時のK/S値に対するノイゲンE A 140添加時のK/S値の比)。C. I. Disperse Red 17(190℃, 黒点), C. I. Disperse Red 143(200℃, 白点);印捺紙と布とを接触:ノイゲンE A量20g/kg(○, ●), 80g/kg(△, ▲);印捺紙と布とを離す:ノイゲンE A量20g/kg(□, ■), 80g/kg(▽, ▼)

4. 結 論

非イオン活性剤系でのポリエステル繊維に対する分散

染料の染着挙動を検討した結果, 次のことが明らかになった。

- (1) 染料の非イオン活性剤への溶解度は非常に大きい。
- (2) 等温吸着曲線は分配則に従う。そして分配係数はいずれも非常に小さい。
- (3) 飽和染着量は大きい。
- (4) 溶解度, 分配係数および飽和染着量は非イオン活性剤のHLBと密接に関係する。

付記:本研究にあたり, 試料の提供を頂いた第一工業製薬株式会社に謝意を表します。また研究にご協力をいただいた鈴木聖子さんに深謝いたします。

文 献

- 1) 橋本勇; 繊維誌, **34**, T172 (1981)
- 2) 橋本勇; 繊維誌, **27**, T150 (1974)
- 3) O. Glenz, W. Beckmann, W. Wunder; J Soc. Dyers Col., **75**, 141 (1959)
- 4) M. J. Schuler, W. R. Remington; Discussions Faraday Soc., No. 16, 201 (1954)
- 5) E. H. Daruwalla, H. A. Turner; J. Soc. Dyers Col., **69**, 240, 440 (1953)
- 6) E. Brenner; Textilver., **12**, 104 (1977)
- 7) 武部猛; 染色技術のすべて, 77ページ (昭54)