濃染剤の染色に及ぼす効果

(第4報) 非イオン活性剤の濃染効果に及ぼす水の影響

京都工芸繊維学 工芸学部 橋 本 勇 (会員)
 “ “ 今 井 義 彦

Effect of Dye Promoting Agents on Dyeing.

Part 4 : Effect of Water on the Dye Promoting Efficiency of Nonionic Surfactants.

Isamu Hashimoto and Yoshihiko Imai,

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto.

Abstract

The effects of water on the dye promoting efficiency of nonionic surfactants for polyethylene terephthalate dyeing with a disperse dye were studied, and the following results were obtained :

- (1) Comparing with the hot air treatment, superheated steaming at atmospheric pressure gave much more rapid and high levels of fixation at the same temperature.
- (2) Nonionic surfactants greatly accelerated the rate of dyeing and promoted the degree of fixation in both superheated steaming and hot air treatment.
- (3) The behavior of disperse dye in the nonionic surfactant system containing a little water closely correlated with the quantity of water involved. The rate of diffusion and the partition coefficient increased with increasing the quantity of water, but the solubilities of dye in nonionic surfactant decreased with increasing the quantity of water.

(Received April 13, 1983)

摘 要

目的 ポリエステル繊維の分散染料による染色における濃染剤の効果に及ぼす水の影響について実験的に検討する。

結果 染料の固着媒体として過熱水蒸気と乾燥加熱空気とを比較した場合、染着速度および平衡染着量とも前者が大きい。また濃染剤としての非イオン活性剤の効果は両固着法とも優れるが、特に前者の場合に大きい。つぎに非イオン活性剤を染色媒体として染色する場合、この系に水を添加すれば、その量の増加に伴って拡散係数および分配係数は増加するが、染料溶解度は低下する。

(昭和58年4月13日受理)

1. 緒 言

各種の染料による染色では、染料の固着媒体として飽和水蒸気、過熱水蒸気、乾燥加熱空気などが利用されているが、固着媒体中の水分量が減少するに伴って固着率が低下し、濃色がえにくくなる。たとえばポリエステル繊維の分散染料によるサーモゾル染色においても乾燥加熱空気法よりも過熱水蒸気法の方が固着率が高く、また固着速度が速い^{1,2)}。この原因については明確な理由は示されていないが、布の昇温速度は凝縮水量の多い過熱水蒸気法の方が乾燥加熱空気法よりも速く^{1,2)}、このことが原因の1つであると考えられる。

過熱水蒸気法での凝縮水量は、通常、時間とともに大

きく変化するため染着性に及ぼす凝縮水の影響を定量的に求めることは極めて困難である。

そこで本報では、過熱水蒸気法での非イオン活性剤の染色的挙動を乾燥加熱空気法と比較した後、両者における染着性の相違の原因を知るため非イオン活性剤に水を加え、活性剤の濃染効果に及ぼす水の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

繊維試料は、既報と同一の^{3)~5)}、ポリエステル タフタ (目付け 268 g/m²) および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) を使用した。フィルムは使用前にエーテルで洗浄し、夾

表1 非イオン活性剤の構造と試料名

化 学 構 造	試 料 名	H L B
ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル	エマルジェット100	18~20
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E A 70	8
	〃 E A 120	12
	〃 E A 140	14
	〃 E A 160	16
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E A 137	13
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E A 143	14
ポリエチレングリコールトリデシルエーテル	ノイゲンE T 120	12

雑物を除去したのち、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 143 の精製品および市販品を使ったが、これらは既報³⁾と同じ試料である。

非イオン活性剤は表1に示すものを使用した。必要に応じて105℃の恒温乾燥器で乾燥して使った。また含水量はカール フィッシャ法で測定した。

2.2 濃染効果の測定

捺染糊は元糊 9.27 g、市販の染料 0.5 g、非イオン活性剤 0.2 g、クエン酸 0.03 g の処方である。元糊は市販のラメクリスタル ガムを水に溶し、300 g/l の濃度で使った。これらの条件は既報と同様である^{4,5)}。

捺染糊は厚さ 0.1 mm の試験用スクリーン (100メッシュ) でポリエステル タフタにゴムべらで往復印捺し、風乾後、固着する。印捺量は湿潤時において布重量に対して62%である。固着後、石鹼溶液 (2 g/l) で70℃、5 min 処理し、水洗、乾燥する。

染色物の測色は日立カラーアナライザ307で行い、染色物の最大吸収波長での K/S 値を算出し、表面濃度とした。

2.3 固着装置

印捺後の染料固着はミニ スチーマ・“スチームベット” (市金工業社製) を用いる。この試験機は熱源として 9.6 kW の電気ヒータと 4 kg/cm² の乾き飽和水蒸気とが使われている。この試験機によって過熱水蒸気処理および乾燥加熱空気処理を行った。

2.4 拡散係数の測定

所要量の水を含む非イオン活性剤溶液に精製染料を溶解し、10 g/l の染料溶液とする。この溶液を反転式高温染色試験機 (東亜精機製) に入れ、ポリエチレンテレフタレート フィルム (以下 PET とする) を所定条件で染色後、取出し、石鹼溶液で室温でよく洗い、ついで水洗する。染着量は染色フィルムを直接、比色定量した。なお染料溶液 1 l に対して PET は 0.8 g とする。

染料の染着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みられない。

拡散係数は無限浴での平板中の拡散式から算出した⁶⁾。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。

2.5 平衡染着量の測定

2.4項に準じた方法で、各条件に対する平衡染着量を求める。すなわち所要量の水を含む非イオン活性剤溶液に染料を溶解し、反転式高温染色試験機で PET を染色して、それぞれの条件での平衡染着量を求める。

3. 結果と考察

3.1 過熱水蒸気法での非イオン活性剤の効果

過熱水蒸気法および乾燥加熱空気法での染着量に及ぼす非イオン活性剤の影響は図1～図5のようである。乾燥加熱空気法での非イオン活性剤の影響については既報で述べたが^{3)~5)}、実験装置が変わっても、その結果は同一傾向を示し、非イオン活性剤は顕著な促染効果 (濃染効果) を示す。

これらの図からつぎの結論がえられる。

(1) 過熱水蒸気法では、乾燥加熱空気法と同様、非イオン活性剤は促染効果がある。

(2) 過熱水蒸気法は、乾燥加熱空気法に比較して、染着速度および平衡染着量が大きい。

(3) 非イオン活性剤の促染効果は、その種類によって変わるが、それらの差は活性剤の有無による差ほど顕著ではない。

非イオン活性剤の促染効果の理由については既報で述べた^{3)~5)}。すなわち非イオン活性剤は分散染料の溶解力が極めて顕著であり、また非イオン活性剤の使用量が極めて少量であることから、非イオン活性剤に濃厚に溶けた染料が繊維相に有効かつ迅速に移行するため染着量が向上し、いわゆる濃染効果が得られる。

この現象は加熱媒体が過熱水蒸気でも乾燥加熱空気でも起こると考えられる。つまり両加熱媒体中の被染物は、吸湿度に差はあるが、いずれも乾いた状態での固着過程

図1 C. I. Disperse Red 143 の染着速度曲線（非イオン活性剤無添加）
乾燥加熱空気法（ $\odot$, $\triangle$, $\square$ ），過熱水蒸気法（ $\circ$, $\triangle$, $\square$ ）
温度：160℃（ $\circ$, $\odot$ ），180℃（ $\triangle$, Δ ），200℃（ $\square$, $\boxplus$ ）

図3 C. I. Disperse Red 143 の染着速度曲線（ノイゲン EA 120 添加）
（符号は図1と同じ）

図2 C. I. Disperse Red 143 の染着速度曲線（ノイゲン EA 70 添加）
（符号は図1と同じ）

図4 C. I. Disperse Red 143 の染着速度曲線（ノイゲン EA 160 添加）
（符号は図1と同じ）

図5 C. I. Disperse Red 143 の染着速度曲線 (エマルジット100添加)
(符号は図1と同じ)

であるため乾燥加熱空気法での非イオン活性剤の濃染効果は過熱水蒸気法でも起こると予測できる。

しかし過熱水蒸気法では、非イオン活性剤の有無にかかわらず、乾燥加熱空気法よりも染着速度および平衡染着量が常に大きい。

図1～図5に基づき、160℃での平衡染着量および半染時間を求めると表2のようである。表から分るように、非イオン活性剤がなければ両固着法とも平衡染着量および染着速度は非常に低いが、非イオン活性剤を加えれば両固着法とも平衡染着量および染着速度は増加する。特に過熱水蒸気法ではその効果が顕著である。このように過熱水蒸気法が乾燥加熱空気法に比べて、非イオン活性剤の有無にかかわらず、染色効果の優る理由としてつぎの点が指摘できる。

- (1) 過熱水蒸気からの被染物への凝縮水量は飽和水蒸

気の場合とはほぼ同量である¹⁰⁾。

(2) 水分凝縮による潜熱加熱時間の延長および凝縮水分の再蒸発による恒率乾燥時間の延長ができる^{7,8)}。

- (3) 過熱水蒸気の伝熱係数は空気より大きい⁹⁾。

すなわち過熱水蒸気からの凝縮水量は飽和水蒸気の場合とはほぼ同量で、飽和水蒸気温度が130℃、繊維の初めの温度が20℃であれば凝縮水量は繊維重量の約6%であることが指摘されている¹⁰⁾。また2.3項の“スチームベット”では飽和水蒸気温度が143℃(4 kg/cm²)であるが、過熱水蒸気温度を160°, 180°および200℃とすれば、20℃のポリエステル繊維への凝縮水量は、堀川の式から¹⁰⁾、それぞれ6.2, 6.1および5.9%となる。しかしこの凝縮水は極めて短時間のうちに気化するとされている¹⁰⁾。

水の凝縮に伴う潜熱加熱は大きく、被染物は迅速に昇温される^{7,8)}。また凝縮水分の再蒸発による恒率乾燥時間は凝縮水分の多いほど延長され、被染物は水を含んだ状態で恒率乾燥温度に保たれる。

これらのことから過熱水蒸気による固着では、その初期段階での被染物の昇温速度は乾燥加熱空気よりも速く、そのため染着速度の向上が考えられる。

また過熱水蒸気の伝熱係数 α を空気のそれ α^* と比較した場合、

$$\frac{\alpha}{\alpha^*} = \frac{\lambda}{\lambda^*} \cdot \left(\frac{a^*}{a} \right)^{0.78}$$

で表わされる⁹⁾。ここで λ および λ^* は熱伝導率、 a および a^* は温度伝導率、*印は空気を表わす。

上式から120°, 160°および200℃での α/α^* は1.13, 1.11および1.11であり、過熱水蒸気の伝熱係数は空気のそれより約10%増加する。このことからすべての温度について、被染物への伝熱性は過熱水蒸気法の方が乾燥加熱空気法よりも良好であり、その結果、染着速度の向上に寄与すると考えられる。

以上のように過熱水蒸気法は被染物の昇温速度の向上に寄与する点から、乾燥加熱空気法よりも染着速度の増加をもたらすが、これらの理由からは平衡染着量の増加

表2 C. I. Disperse Red 143 の染着性に及ぼす固着法および非イオン活性剤の影響(160℃)

非イオン活性剤	平衡染着量 (K/S 値)		半染時間 (min)	
	乾燥加熱空気法	過熱水蒸気法	乾燥加熱空気法	過熱水蒸気法
無添加	5.5	8.0	4.0	2.5
エマルジット100	14.0	15.2	2.1	1.2
ノイゲンE A 70	14.0	15.0	5.0	1.5
〃 E A 120	14.0	15.0	2.0	1.2
〃 E A 140	14.1	15.0	3.5	1.5
〃 E A 160	13.8	14.6	2.0	1.1
〃 E A 137	13.5	14.0	2.4	1.1
〃 E A 143	13.2	14.0	2.0	1.1
〃 E T 120	14.0	15.5	4.0	1.3

は説明できない。

ところで過熱水蒸気法と乾燥加熱空気法との1つの大きな相違点は被染物への凝縮水の有無であるが、過熱水蒸気法での水の凝縮は過渡的現象であり、そのため凝縮水量と染色性との関係を定量的に取扱うことは極めて困難である。そこで水の挙動を知るためには非イオン活性剤に一定量の水を添加し、非イオン活性剤の濃染効果に及ぼす水の影響を調べるのが1つの方法であると考え、次項以下でこのことを検討した。

3.2 非イオン活性剤系での拡散速度に及ぼす水の影響

非イオン活性剤としてノイゲン EA 120 を用い、PET への C. I. Disperse Red 143 の染色速度に及ぼす水分量の影響を求めると図6のようである。この結果から拡散係数を算出し、温度との関係を図7のようである。これらの結果からわかるように、水添加量の増加に伴って拡散係数は増加する。すなわち図8に示すように非イオン活性剤に対して水を 100 ml/l 加えれば拡散係数は水無添加の約2～3倍に増加するが、水添加量の増加に伴って拡散係数の増加効果は減少する傾向がみられる。

ポリエステル繊維への分散染料の拡散係数に及ぼす水の影響は、吸水量または吸湿量の増加によるガラス転移温度の低下およびそれに伴う染料の拡散係数の増加によ

図6 ノイゲン EA 120 染浴からの C. I. Disperse Red 143 の染色速度曲線 (染料濃度 10 g/l)
水添加量: 0 ml/l (○, ◐, ●), 100 ml/l (△, ◑, ▲), 200 ml/l (□, ◒, ■)
温度: 120°C (○, △, □), 140°C (●, ▲, ■), 150°C (◐, ◑, ◒)

図7 ノイゲン EA 120 染浴からの C. I. Disperse Red 143 の拡散係数と温度との関係
水添加量: 0 ml/l (○), 100 ml/l (◐), 200 ml/l (●)

図8 ノイゲン EA 120 染浴からの C. I. Disperse Red 143 の拡散係数に与える水添加量の影響
温度: 110°C (△), 120°C (◐), 130°C (○), 140°C (●)

って説明できる^{11,12)}。しかし本研究のように吸水量が非常に低いと思われる場合のガラス転移温度との関係については更に詳細な検討が必要である。

3.1 項で示した、過熱水蒸気法での染色速度が乾燥加熱空気法よりも常に大きい理由として、水の凝縮による潜熱加熱や伝熱係数の増加などによる昇温速度の増加のほかに、本項で示したように凝縮水または吸湿による水分が染料の繊維への拡散係数を増加して染色速度を速め

ることも考えられる。

3.3 非イオン活性剤系での平衡染着量に及ぼす水の影響

非イオン活性剤としてノイゲン EA 120 を用い、PET への C. I. Disperse Red 143 の平衡染着量に及ぼす水分量の影響は図 9 および図 10 のようである。また非イオン活性剤系での等温吸着曲線に及ぼす水の影響は図 11 のようである。これらの結果からつぎの結論がえられる。

(1) 染料濃度および温度が一定であれば、平衡染着量は水添加量の増加に伴って増加する。

(2) 等温吸着曲線は分配則に従う。その際、分配係数は水系に比べて非常に低いが、水添加量の増加に伴って増加する。

(3) 飽和染着量は温度および水添加量によって変化するが、一定温度での飽和染着量は水添加量の増加に伴って減少する。

(4) 溶解度は水添加量の増加に伴ってかなり大きく低下する。

等温吸着曲線が分配則に従う場合、分配係数と飽和染着量とがわかれば溶解度が算出できる。各条件での溶解度は表 3 のようであり、温度が一定の場合、溶解度は水添加量の増加に伴ってかなり大きく減少する。このように水添加による溶解度の減少は染料の繊維相への移行性を促進し、分配係数の増加をもたらす。このため図 13 および表 3 に示すように、分配係数は水添加量の増加に伴って増加するが、水系での分配係数に比べればいずれも非常に低い¹³⁾。

すなわち溶解度は水添加によって減少したとはいえ、

図 9 ノイゲン EA 120 染浴からの C. I. Disperse Red 143 の平衡染着量に与える水添加量の影響 (染料濃度 10 g/l)
温度: 120°C (●), 130°C (○), 140°C (▲), 150°C (△)

図 10 ノイゲン EA 120 染浴からの C. I. Disperse Red 143 の平衡染着量に与える温度の影響 (染料濃度 10 g/l)
水添加量: 0 ml/l (○), 100 ml/l (⊙), 200 ml/l (●)

図 11 ノイゲン EA 120 染浴からの C. I. Disperse Red 143 の等温吸着曲線
水添加量: 0 ml/l (□, ■), 100 ml/l (△, ▲), 200 ml/l (○, ●)
温度: 130°C (■, ▲, ●), 150°C (□, △, ○)

精製染料の水への溶解度に比べて、約 $10^2 \sim 10^4$ 倍であり¹³⁾、著しく大きい。このため水系での分配係数に比べて、水を含む非イオン活性剤での分配係数は非常に小さく、約 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 倍である¹³⁾。

一方、飽和染着量は水系でのそれにほぼ相当するが^{14,15)}、水添加量の増加に伴って表 3 のようにわずかに

表3 ノイゲンEA120染浴からの C.I.Disperse Red143 の PET への分配係数, 飽和染着量 および染浴での染料溶解度

諸 特 性	温度	水添加量 (ml/ℓ)		
		0	100	200
分 配 係 数(ℓ/kg)	130℃	0.196	0.260	0.364
	150℃	0.183	0.234	0.304
飽和染着量(g/kg)	130℃	38.8	35.3	32.2
	150℃	36.6	33.3	27.1
溶 解 度(g/ℓ)	130℃	198.0	135.8	88.5
	150℃	200.0	142.3	89.1

- (1) 過熱水蒸気法で固着する場合の染着速度および染着量は乾燥加熱空気法よりも大きい。
- (2) 過熱水蒸気法での非イオン活性剤の濃染効果は乾燥加熱空気法と同様に非常に大きい。
- (3) 非イオン活性剤系での PET への分散染料の拡散係数は、系への水添加量の増加に伴って増加する。
- (4) 非イオン活性剤系での PET への分散染料の等温吸着曲線は分配則に従う。そして分配係数は非常に小さいが、水添加量の増加に伴って増加する。
- (5) 非イオン活性剤系での分散染料の溶解度は非常に大きい、水添加量の増加に伴って減少する。
- (6) 飽和染着量は大きい、水添加量の影響は小さい。

文 献

1) P. Ulrich, H. P. Schaul; SVF-Fachorg, **20**, 711 (1965)
2) P. Ulrich, H. Niederer; Textilver., **1**, 228 (1966)
3) 橋本勇; 繊維誌, **34**, T172 (1981)
4) 橋本勇; 繊維誌, **34**, T194 (1981)
5) 橋本勇; 繊維誌, **34**, T209 (1981)
6) 黒木宣彦; 染色理論化学, 108~109ページ (昭41)
7) A. P. Lockett; J. Soc. Dyers Col., **83**, 6 (1967)
8) 脇田登美司; 織学誌, **30**, T319 (1974)
9) 村上文男; 基礎繊維工学 (V), 329ページ (昭46)
10) 堀川明; 日本繊維機械学会, 講演論文集, No. 21, 177ページ (昭43)
11) 喜多村一夫, 吉田三郎, 椿茂雄; 日化, 1972, 2219
12) 橋本勇; 織学誌, **34**, T225 (1978)
13) 橋本勇; 繊維誌, **27**, T150 (1974)
14) O. Glenz, W. Beckmann, W. Wunder; J. Soc. Dyers Col., **75**, 141 (1959)
15) M. J. Schuler, W. R. Remington; Discussion Faraday Soc., No. 16, 201 (1954)

減少する。

以上のことから非イオン活性剤系に水が少量含まれれば、非イオン活性剤への染料の溶解度が低下し、分配係数が向上する。また一定濃度での平衡染着量は分配係数の増加に応じて増加する。

3. 1 項で示した過熱水蒸気法での染着量が乾燥加熱空気法よりも常に大きい理由として、凝縮水または吸湿による水分が染料の繊維への移行に直接関与するか、非イオン活性剤に吸収された水分として上記の機構にもとづいて染着性を促進すると考えられる。ただ水分が染料の繊維への移行に直接関与する機構については更に詳細な検討が必要である。

4. 結 論

非イオン活性剤の促染（濃染）効果に及ぼす水の影響について検討した結果、つぎのことが結論できる。