

# ポリアミド繊維の染色性 (第6報)

平衡染着量におよぼす塩素イオンおよび他の  
アニオンの影響の相違について

清水 融\*・栗原孝文\*\*

## The Dyeing Property of Polyamide Fibre (VI) On the Differences in the Decreasing Effects of Dye Up-take as by causes Chloride and other Anions.

Toru SHIMIZU, Takabumi KURIHARA

In the dyeing of Amilan with levelling acid dyes, the amount of dye on fibre at equilibrium decreases when the anions other than dye ion are present. Chloride ion has a greater effect, which decreases the dye up-take, than other anions.

we have examined the influence of salts on the affinity at several temperatures, and observed that, in presence of sulphate or phosphate ions, the decrement of affinity with rising temperature is larger than that with chloride ion in the ordinary case.

We postulate, therefore, that the hydration of ions must be one of the causes of the decreasing effect on the dye up-take by anions.

### 1 序 言

筆者らは前報<sup>1)</sup>において各種塩類の添加で均染性酸性染料のアミランに対する平衡染着量の変化を研究した。そして塩アニオンは色素アニオンとアミランの正荷電座席をめぐって争い、平衡染着量を減少させる。このさい塩素イオン以外のアニオン、すなわち硫酸、リン酸、酢酸およびギ酸イオンは平衡染着量の減少効果が著しく少ないことを認めた。この原因については種々考えられるが<sup>1)2)</sup>、その一つとしてアニオンの水和が吸着にさいして妨害するのではないかと考えられる。そして羊毛に比べて疎水性であるポリアミド繊維ではこの影響は強調されるかも知れない。

アニオンの水和は温度上昇とともに減少する、したがってその原因が水和によるとすれば、染着量を減少させる効果の少ないアニオンでも高温の染色ではその効果を増大するであろう。かかる点に着目し、染色温度を変えることによって染着量に対する塩の効果が如何に変化するかを研究した。

### 2 実験試料および方法

実験に供した試料は前報<sup>1)</sup>と同一品を用いた。

染料：

- a) 1-(2'-オキシ1'-ナフチルアゾ) ベンゼン4-スルホン酸ソーダ (略名オレンジ II, C. I. 15510)
- b) 1-(2'-オキシ1'-ナフチルアゾ) ベンゼン 4,6'-ジスルホン酸ソーダ (略名サンセットエロー C. I. 15985)

繊維：アミラン 110 d/30 f ブライト糸

\* 教授      \*\* 元工学部事務員 (現在丸三染練株式会社)

染色方法は前報<sup>1)</sup>に記載した染浴交換法を用い、一定組成の染浴で平衡まで染色し、繊維上の染料を比色法で測定した。

### 3 実験結果および考察

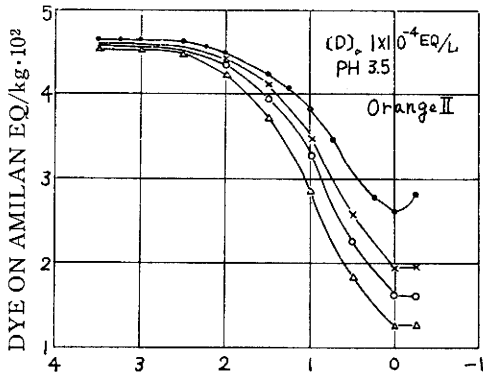


Fig. 1 Effect of temperature and concentration of sodium chloride on adsorption Orange II for Amilan  
Dyeing temp. ● 59°C × 70°C ○ 80°C △ 90°C

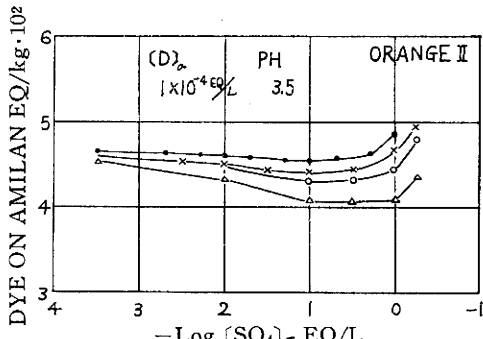


Fig. 2 Effect of temperature and concentration of sodium sulphate on adsorption Orange II for Amilan  
Dyeing temp. ● 59°C × 70°C ○ 80°C △ 90°C

オレンジ II 濃度  $1 \times 10^{-4}$  eq/l, 塩酸と食塩および硫酸と硫酸ソーダで pH 3.5, このさい塩素イオンおよび硫酸イオン濃度は  $3.16 \times 10^{-4} \sim 1.8$  eq/l の各種濃度に調整し染浴とした。この染浴を用い前記の染色方法で 59~90 °C で平衡染色し、異なる塩素および硫酸イオン濃度で染着量が如何に変化するかをしらべた。その結果は Fig. 1 および 2 に示した。染色温度が高くなると染着量は減少するが、硫酸ソーダによる染着量を低下させる効果は食塩に比べて著しく小さい。

この原因として筆者は先に<sup>1)</sup> 硫酸イオンの水和によるのではないかと推定した。すなわち塩素イオンの水和の程度は非常に小さく (水和数 = 0), これに対し硫酸イオン, リン酸イオン等は水和の程度が大き<sup>3)</sup>。もし水和がその原因であるなら硫酸ソーダの染着量を低下させる効果は高温で著しく増加するはずである。しかるに Fig. 1 および 2 ではこの点に関する明瞭な差は判明しない。それ故これらの実験結果から親和力を算出し、両者を比較検討することにした。

親和力は次式<sup>1)</sup> から算出できる,

荷電数

色素アニオン 塩アニオン

$$1 \quad 1 \quad -(\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_{Cl}^\circ) = RT \ln \frac{[D]_a}{([S] - x) - [D]} \cdot \frac{r_1 [Cl]_\sigma}{[D]_\sigma} \quad \dots\dots (1)$$

$$1 \quad 2 \quad -(\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_{SO_4}^\circ) - \Delta\psi F = RT \ln \frac{[D]_a}{([S] - x) - [D]_a} \cdot \frac{r_2 [SO_4]_\sigma}{[D]_\sigma} \quad \dots (2)$$

$$2 \quad 1 \quad -(\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_{Cl}^\circ) + \Delta\psi F = RT \ln \frac{2[D]_a}{([S] - x) - 2[D]_a} \cdot \frac{r_1 [Cl]_\sigma}{[D]_\sigma} \quad \dots (3)$$

$$2 \quad 2 \quad -(\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_{SO_4}^\circ) = RT \ln \frac{2[D]_a}{([S] - x) - 2[D]_a} \cdot \frac{r_2 [SO_4]_\sigma}{[D]_\sigma} \quad \dots\dots (4)$$

ここで  $\Delta\mu_D^\circ$ ,  $\Delta\mu_{Cl}^\circ$  および  $\Delta\mu_{SO_4}^\circ$  はそれぞれ色素イオン塩素イオンおよび硫酸イオンの親和力,  $[S]$ ,  $[D]_a$  および  $x$  はそれぞれアミラン中のアニオン吸着座席, (飽和値) 色素イオンの平衡吸着量およびアニオン未吸着の座席 mol/kg である。 $[D]_\sigma$ ,  $[Cl]_\sigma$  および  $[SO_4]_\sigma$  はそれぞれ染浴中の色素, 塩素および硫酸イオン濃度 mol/l,  $r_1$  および  $r_2$  は塩素および硫酸イオンの活量係数,  $\Delta\psi$  は表面層と外部溶液間の電位差,  $F$  はファラデーである。

(1) および (2) 式から 算出したそれぞれの 親和力と 塩濃度との関係は Fig. 3 および 4 に示

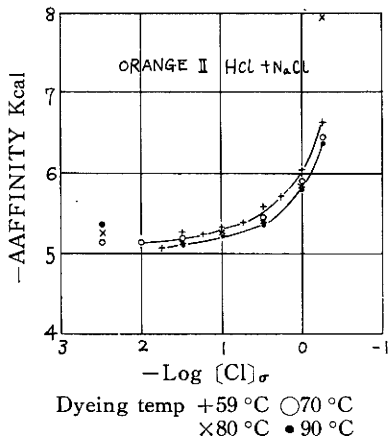


Fig.3 Effect of temperature and added sodium chloride on the Affinity of Orange II for Amilan

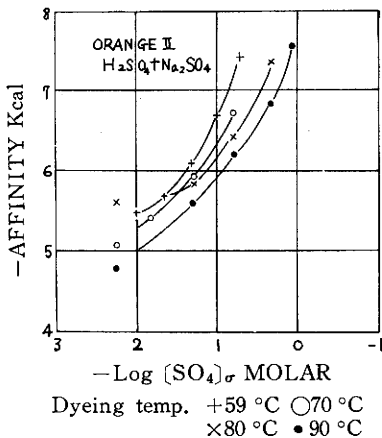


Fig.4 Effect of temperature and added sodium sulphate on the affinity of Orange II for Amilan

した。親和力は塩アニオンの増加とともに、増大することが認められる。これは中性塩濃度の増加にともない Donnan 膜平衡論による繊維内部溶液中の色素アニオン濃度の増加および繊維吸着表面の荷電に対するスクリーン効果により染着量の増加が起るためであり、モメンに対する直接染料の中性塩効果と全く同じ現象が生ずるためと考えられる。そしてこの親和力の増大現象の曲線は温度が高くなっても食塩の場合にはわずか低くなる程度で大きな変化はないが、一方硫酸ソーダの場合は温度上昇で明らかに低下することが認められる。両者の差異は塩素および硫酸イオンが受け持たねばならない。そして硫酸イオンの水和性が高温で減少し、色素アニオンとの座席を争う力を増すために染着量を減少させる効果が増大するためと考えて良いであろう。

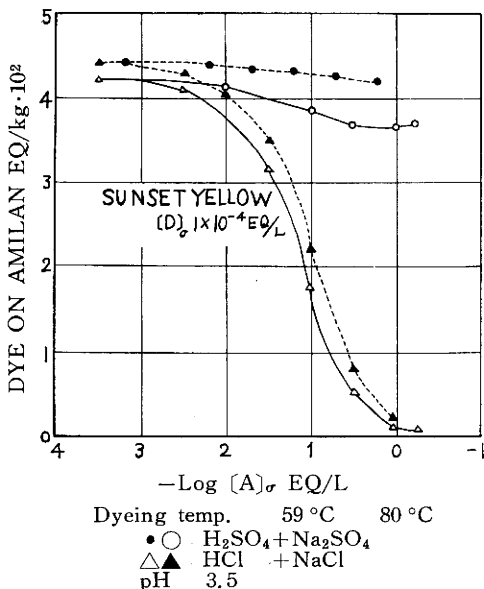


Fig.5 Effect of temperature and concentration of salt on adsorption of Sunset Yellow for Amilan

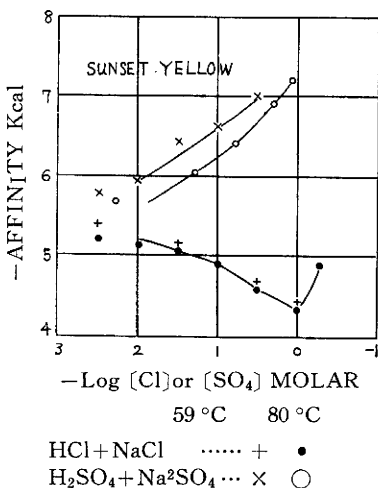


Fig.6 Effect of temperature and added sodium chloride or sodium sulphate on the affinity of Sunset yellow

次に同様な実験をサンセットエローについて行なった。サンセットエロー濃度  $1 \times 10^{-4}$  eq/l, pH3.5 での平衡染着量と塩素および硫酸イオン濃度との関係は Fig. 5 に示す。さらに (3) および (4) 式で算出した親和力と塩濃度との関係は Fig. 6 に示した。食塩の場合に濃度が増すと親和力が減少する傾向がみられるが、この点についての理由は明らかでない。しかし  $59^\circ\text{C}$  および  $80^\circ\text{C}$  の相異が塩素イオンでは殆んどないが、硫酸イオンで  $80^\circ\text{C}$  の親和力の低下は大きい。そしてこの染料に於てもオレンジⅡと同様に硫酸イオンの水和の寄与を認めることができた。

さらにオレンジⅡおよびサンセットエロー濃度  $1 \times 10^{-4}$  eq/l, リン酸および第1リン酸ソーダ Mol/1000~Mol/10 の混液で pH 3.5 に調整した溶液での染色結果は Fig. 7 に示した。この際  $59^\circ\text{C}$

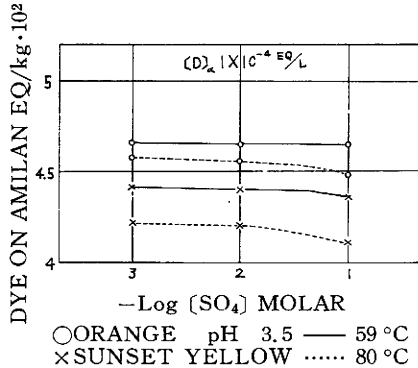


Fig.7 Variation of adsorption of Dyes on Amilan with added phosphate buffer

では殆んど平衡染着量に対する塩の影響が認められないのに対して、 $80^\circ\text{C}$  では Mol/10 で明らかな減少が認められる。リン酸緩衝液が平衡染着量に及ぼす影響が少ない理由の一つとしてリン酸イオンの水和も寄与していると認めて良いであろう。

以上の如き実験で筆者らは硫酸ソーダ、リン酸ソーダが食塩に比べて平衡染着量の減少効果が少ない理由として硫酸およびリン酸イオンは水和性が大であるためアミランの正荷電座席に対して色素イオンと争う能力が小さいことを一原因とし認めることができた。しかしその水和性による効果は予期に反して小さかった。したがってこの問題の解決はさらに他の原因についても追求しなければならない。

#### 4 結 論

アミランに対する均染性酸性染料の平衡染着量は染浴中の他に共存するアニオンによって減少するが、これは色素アニオンと他のアニオンとの吸着座席をめぐり争いを起すためである。このさい硫酸ソーダ、リン酸ソーダ等は食塩に比べて染着量の減少効果が著しく少ない。塩効果の染色温度による影響をしらべた結果、塩素イオンに比べて硫酸イオン、リン酸イオンは温度上昇による染着量の減少が大きいことを認めた。これは塩素イオンに比べて水和性の異なる硫酸あるいはリン酸イオンは高温で水和性が小さくなりアミランに対する親和性を増すためと考えることができる。そして硫酸、リン酸イオンの染着量減少効果が食塩に比べて小さい原因の一つとしてアニオンの水和性の差異を認めることができる。しかしながら水和性による塩効果の差異は原因の一部を占めているだけで、問題の解決にはさらに他の原因も追求しなければならない。

終りにのぞみ本研究に討議下さった工業技術院繊維工業試験所上平恒氏に感謝します。

#### 文 献

- 1) 清水, 白神, 高橋, 栗原: 福井大学工学部研究報告 **11**, 173 (1963)
- 2) E. Atherton, D.A. Downey and R.H. Peters: Text. Res. J., **25**, 977 (1955)
- 3) 上平恒: 織学誌 **15**, 308 (1959)

(受理年月日 昭和38年10月5日)