

タンニン酸処理ナイロンフィルム中における アゾ系酸性染料の定常拡散について

石 山 正 泰

1 緒 言

ナイロンの染色には、一般に酸性染料と分散染料とが使用されており、とりわけ前者はナイロンの染色において価格、染色工程等の経済面および、色数などの点で、分散染料その他の染料よりもすぐれている。

しかし、ナイロンに染着した酸性染料の洗タクおよび、水洗に対する堅ロウ度は、比較的弱く、通常これら堅ロウ度を向上させるために、タンニン酸後処理によって染料を固着させることが行われている。このタンニン酸による固着の作用機構は、明確には解明されていないが、主として、次に述べるような効果が個々に、あるいは相乗的に作用するものと考えられている。すなわち、

- ① タンニン酸と酸性染料とがナイロン基質中で相互作用し、結合体を形成する効果、
- ② タンニン酸処理に伴うナイロン基質の構造変化による効果、
- ③ ナイロン基質中に沈着したタンニン酸自体の充填効果、
- ④ そのタンニン酸分子のもつ負電荷と染料アニオンとの静電的反撥による電気的効果、などである。

黒岩らは、タンニン酸と酸性染料とが水溶液中で水素結合を形成することを報告し、両者間の水溶液中での相互作用の存在を明らかにした。しかし、タンニン酸前処理を施したナイロンフィルムを用いた平衡染着実験からは、タンニン酸前処理フィルムの染着量が、タンニン酸未処理フィルムのもものよりも低下するという結果も得られている。このことは、タンニン酸前処理フィルム中のタンニン酸が染料のナイロン

への染着を妨害することを示しており、上記の固着機構のうち、タンニン酸と酸性染料とがナイロン基質中で結合することによる効果①は、むしろ否定的である。また同時に、これらの結果は、タンニン酸による作用機構の本質を解明するには、速度論的な観点から検討を加えねばならないことをも示している。

そこで、黒岩らは、タンニン酸前処理ナイロンフィルムを用いたフィルム巻層法⁽⁵⁾による拡散実験によって、タンニン酸処理に伴うナイロン基質の構造変化および、タンニン酸自体が、フィルム内部での染料の拡散挙動におよぼす影響について検討し、タンニン酸処理による酸性染料の固着は、主としてタンニン酸自体による充填効果③および、電気的効果④が支配的であると判断している。

本報告では、この推論をさらに押し進めるために、タンニン酸前処理を施したナイロンフィルムを用いて酸性染料の定常拡散実験を行い、ナイロンフィルム中における染料の見かけの拡散係数に対するタンニン酸の影響について検討した。定常拡散実験には Barrer⁽⁶⁾ が提唱した拡散法を用い、time-lag 法⁽⁷⁾によって染料の見かけの拡散係数を求めた。

先に、黒岩らが用いたフィルム巻層法は、基質内部での染料の拡散挙動を知るのには大いに有効なものである。しかし、タンニン酸前処理フィルムを用いる場合には、フィルム巻層は、実際にはタンニン酸処理した繊維の表層部に相当するものと思われ、それらの繊維のモデルとして十分でない点もある。さらに、この方法から拡散係数を求めるには、多量のサンプルと時間が必要であるといった非能率的な一面もある。

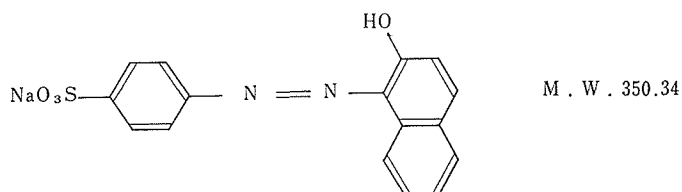
これに反して、本報におけるような、1枚のフィルムを用いる拡散法では、タンニン酸処理繊維中での、染料の拡散を現象論的にとらえることができるばかりでなく、実験装置および、実験操作が簡単で、しかも少量のサンプルから短時間に拡散係数を得ることができるなど利点も多い。このため、拡散係数の温度依存性、

pH 依存性などの、多くのデーターを必要とする研究においては、本拡散法はその有用性を発揮するものと思われる。

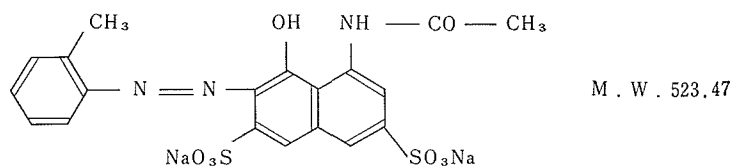
本報では、その意味で、拡散実験に用いるセルおよび装置の考案などの実験手段の確立に重点を置き、今後の研究を進めるための基礎とした。

酸性染料

Orange II (C. I. Acid Orange 7)



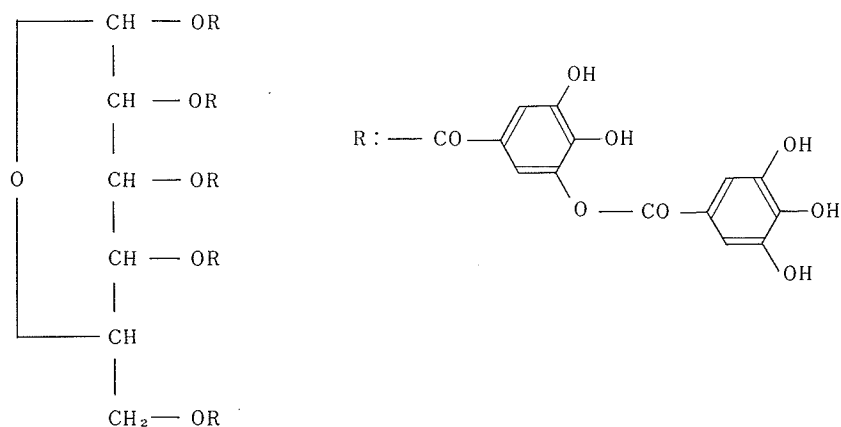
Diacid Supra Red 3B (C. I. Acid Red 35)



タンニン酸

Chinese gallotannin

(β -penta-O-m-digalloylglucose)



2 染料

2.1 酸性染料

染料としては、分子サイズおよびスルホン基の個数が異なる Orange II と Diacid Supra Red 3 B の 2 種類の酸性アゾ染料を使用した。以後これらをそれぞれ Or II および DSR と略記する。Or II は市販の一級試薬を、また DSR は三菱化成工業株式会社提供のものを、それぞれ塩析およびエタノールによる再結晶を行い、精製した。これらは、さらにシリカゲルを吸着剤とする薄層クロマトグラフにより純度を検定し実験に用いた。

2.2 タンニン酸と吐酒石

タンニン酸は日本薬局方⁽⁸⁾の市販品を、また吐酒石（酒石酸アンチモンカルキウム）は市販品を、それぞれそのまま使用した。

なお、このタンニン酸は Chinese gallotanin で、ブドウ糖 1 分子に没食子酸 8 ないし 10 分子がエステル結合したものの混合物とされているものである。

2.3 ナイロンフィルム

ナイロンフィルムは東レ株式会社から提供された厚さ約 26 μ の未延伸 6 ナイロンフィルムで、これを水とエタノールによって洗浄し使用した。

3 実験

3.1 フィルムのタンニン酸処理

フィルムのタンニン酸処理は表 1 に示した組成の処理浴で行った。まずフィルムを組成の異なる

なるタンニン酸処理浴でそれぞれ 80℃、30 分間処理した後、吐酒石処理浴で 80℃、20 分間処理し、吐酒石によるタンニン酸固着を行った。処理後は、フィルムを水洗し、室内で乾燥した。

実験に用いたフィルムは、タンニン酸処理を施さない未処理フィルム A、およびタンニン酸処理条件の異なる B、C、D および E（表 1）の 4 種類を作製した。

これらフィルムのタンニン酸含量は、それぞれ処理浴のタンニン酸初濃度から処理後浴中に残存するタンニン酸濃度を差引いて決定した。タンニン酸の濃度は、タンニン酸水溶液の最大吸収波長 276 nm における吸光度測定から求めた。

3.2 フィルムの諸性質

タンニン酸処理に伴うナイロン基質の構造変化を検討するため、上述の各フィルムのアミノ末端基量、結晶化度、ガラス転移温度および吸水率を測定した。

アミノ末端基量は、電導度滴定法⁽⁹⁾とジニトロフルオロベンゼンを用いた比色法⁽¹⁰⁾とによって決定した。結晶化度は、四塩化炭素と石油エーテルとの混合溶液を用いた浮沈法によって得た密度と、結晶領域および非結晶領域の密度（文献値⁽¹¹⁾）とから求めた。ガラス転移温度はディラトメーターを用いて測定したが、その実験は、0.5℃/min の温度上昇速度および 20℃ から 90℃ までの温度範囲で行った。また吸水率は、フィルムを蒸溜水中で膨潤平衡に到達させ、その時フィルムが含有する水分量の、乾燥フィルムに対する重量パーセントとして求めた。

表 1 各処理浴の浴組成

フィルム	タンニン酸処理浴			吐酒石処理浴		
	タンニン酸 (%) *	酢酸 (%) *	浴比 *	吐酒石 (%) *	酢酸 (%) *	浴比 *
B	1.0	1.0	1 : 100	0.5	1.5	1 : 100
C	1.5	1.5	〃	0.8	2.5	〃
D	2.0	2.0	〃	1.0	3.0	〃
E	3.0	3.0	〃	1.5	4.5	〃

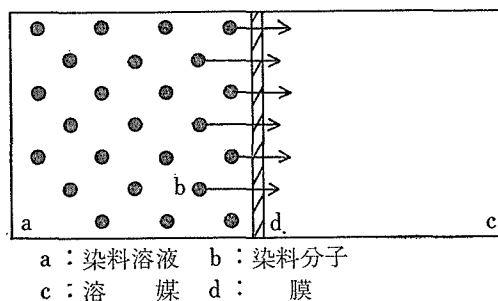
注) * 対フィルム重量パーセント, * フィルム重量 : 浴量

3.3 拡散実験

いわゆる Barrer の拡散法による定常拡散実験を行った。その原理は、図1に示したように、中央に膜を張った容器の両側にそれぞれ染料溶液と溶媒とをいれ、溶液側から溶媒側へと膜を透過する染料の量と時間との関係から拡散係数を求めるというものである。これまで、多くの研究者がこの方法を採用してきているが、使用された拡散セルおよび拡散装置は研究者によって異なっている。

そこで、本研究ではまず、拡散セルおよび拡散装置の設計から着手した。

図1 定常拡散実験の原理



cm) と真ちゅうリングとからできている。ガラス管と真ちゅう円筒の接着には耐水性および耐薬品性のある接着剤を使用し、またシリコンパッキングはシーリング剤（信越化学シーラントKE42）を厚さ 約1 mmの平坦な円板状に成型したものを、円筒のサイズにあわせて切りとったものである。実験では円筒側に1枚のパッキングを使用した。フィルムはパッキングとともに円筒に張り、リングで押えて固定するようにした。

このようにしてフィルムを張ったセルに内部溶液(染料溶液)をいれ、それを、図3に示したように、ビーカー内の外部溶液中に、両液面が一致するようにして固定し、実験を行った。

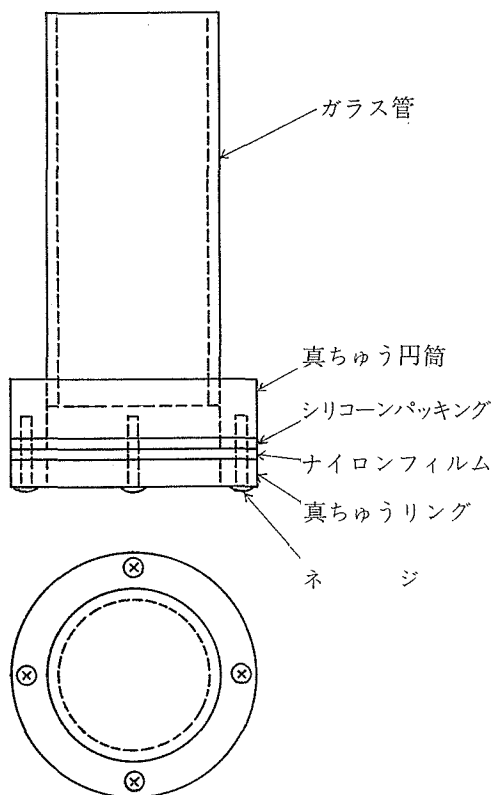
内部溶液の染料濃度は非常に大きく、フィルム表面には常に新しい染料分子が供給されているものと思われるので、装置内での攪拌は外部溶液についてのみガラス製攪拌棒で行った。

なお拡散実験の際の温度調節は、装置全体を恒温槽につけ、装置内を所定の温度に保って実験を行った。

3.3.2 拡散係数の求め方

この実験では、外部溶液として蒸留水を使用した。初めセル内に蒸留水をいれ、所定の実験温度のもとでフィルムを水に十分なじませた後、セル内の蒸留水をあらかじめ同温度に保った所定濃度の染料水溶液と入れ替えて拡散を開始する。

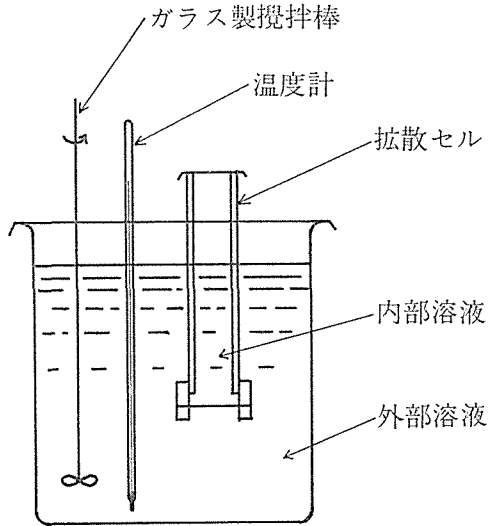
図2 拡散セル



3.3.1 拡散セルおよび拡散装置

拡散セルは、図2に示すように、硬質ガラス管(外径 4.7cm, 長さ約20cm)を接着固定した真ちゅう円筒(内径 4.8cm, 肉厚1cm, 高さ2

図3 拡散装置



染料は、拡散を始めてからフィルム中の拡散に必要な時間おくれの後に、外部溶液中にあらわれ始め、フィルム内の染料の濃度勾配が定常状態に達すると、拡散速度一定の定常拡散をするようになるので、外部溶液中の染料濃度は時間に比例して直線的に増加する。

染料が定常拡散する部分、すなわち外部溶液の染料濃度と時間の関係が直線となる部分を濃度ゼロに外そうし、拡散に必要な時間おくれ L (min) を図から求めると、

その値から、次式

$$D = \frac{\ell^2}{6L}$$

によって、見かけの拡散係数 D (cm^2/min) を求めることができる。ここで ℓ (cm) はフィルムの厚さである。

実験は65℃で行い、フィルムは Or. II については前述のフィルム A, B, C, D, E の5種類を、また DSR については A, B, D, E の4種類を用いた。

セルの内部溶液としては、両染料とも $0.01 \text{ mol}/\ell$ の染料水溶液を使用した。

染料濃度は、それぞれの染料水溶液の可

表2 タンニン酸含量と見かけの拡散係数 D

フィルム	タンニン酸含量 [g/100g-フィルム]	$D \times 10^8$ [cm^2/min]	
		Or. II	D S R
A	0	8.9	3.5
B	0.85	6.4	2.0
C	1.40	4.4	—
D	1.80	3.7	1.0
E	2.40	3.1	—

表3 フィルムの物性

タンニン酸含量 [g/100g-フィルム]	結晶化度 [%]	T_g [℃]	吸水率 [%]	アミノ末端基量 [eq/g-フィルム] $\times 10^5$	
				電導度滴定法	DNFB法
0	28.7	54	12.4	3.01	2.61
0.44	33.1	57	12.0	2.84	2.41
0.95	33.1	58	12.0	2.71	2.35
1.46	37.4	58	11.7	2.63	2.29
4.46	39.1	60	10.6	2.46	2.23

視部での最大吸収波長485nmおよび540nmにおける吸光度測定から決定した。ただし、タンニン酸処理フィルムによる実験においては、フィルムからのタンニン酸の溶出による影響も考えられるが、その量は、分光光学的に検知しえないほどのものであることをあらかじめ確めた。

3.3.3 フィルムの厚さの測定

フィルムの厚さは、拡散実験終了後、湿潤状態にあるフィルムについて、マイクロメーターを用いて顕微鏡によって直接測定した。各フィルムとも10ヶ所の測定を行い、その算術平均をとってそのフィルムの厚さとした。

4 結果および考察

4.1 フィルムのタンニン酸含量およびフィルムの物性

上述のタンニン酸処理によってフィルムに吸着されたタンニン酸量は表2に示すとおりである。この表からわかるように、その値はそれぞれ

れの処理浴のタンニン酸濃度にほぼ比例して増加しており、組成の異なる処理浴を用いた意図は十分に達成されたものと思われる。

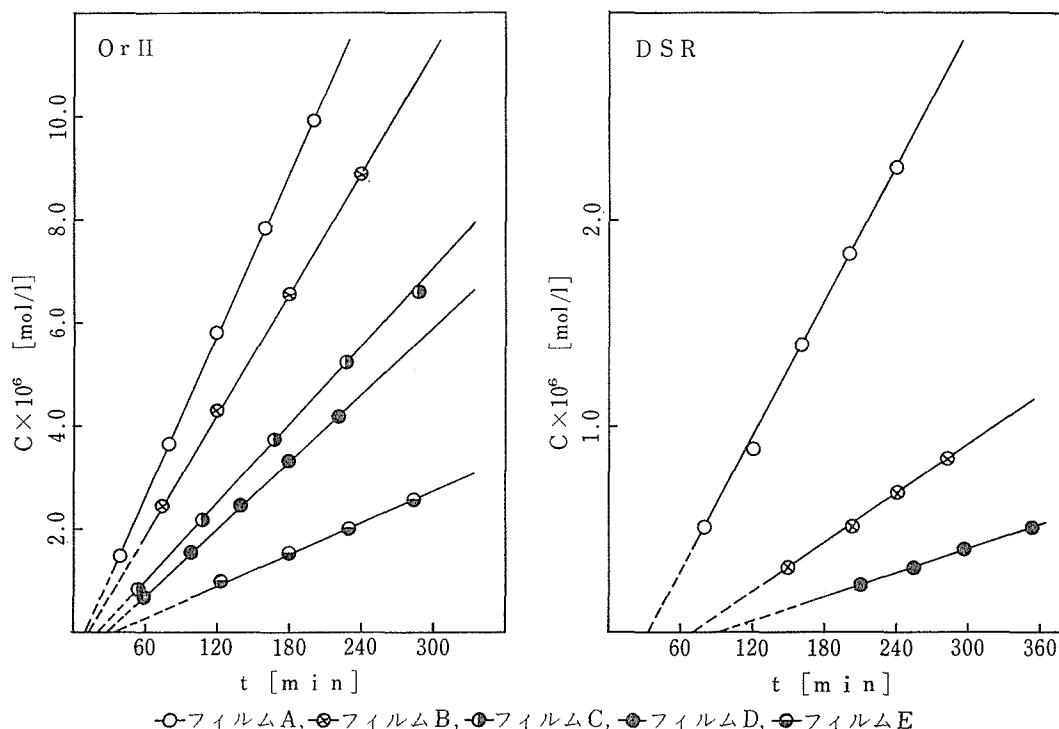
タンニン酸処理に伴うナイロン基質の構造変化は、黒岩らがすでに報告している。その結果は、表3に示すように、タンニン酸処理によって結晶化度が増加するとともに、ガラス転移温度 T_g も上昇するが、一方、吸水率の減少はわずかなものである。これらの結果からみて、タンニン酸処理は、ナイロン基質内部の中間領域を配列度のより高い領域（結晶領域）とより低い領域（よりルーズな非結晶領域）とに変化させるだけであり、空隙の容積はあまり変化しないものと推論される。

また、タンニン酸処理によるフィルム基質中のアミノ末端基量の減少は、電導度滴定法および比色法（DNFB法）による結果ともわずかで1割から2割程度のものである。

4.2 拡散実験の結果

図4は、Or II およびDSRについて、上述

図4 外部溶液の染料濃度（C）と時間（t）の関係



のようにして得られた拡散実験の結果である。この図をみると、染料濃度 C と時間 t の関係が直線となる部分を濃度ゼロに外そうして得られる拡散に必要な時間 ok の値は、両染料について、ともにフィルムのタンニン酸含量の増加につれて大きくなっている。

また、これら直線の勾配は、定常拡散における染料の拡散速度を示すが、それは、フィルムのタンニン酸含量の増加とともにゆるやかになっている。これらのことから、タンニン酸処理フィルム中での染料の拡散は、タンニン酸未処理のフィルムにおけるものよりかなり遅いことがわかる。

4.3 染料の見かけの拡散係数

time-lag 法によって求めた Or II および DSR の各フィルム中での拡散係数 D を、それぞれのフィルムのタンニン酸含量とともに表 2 に示した。また、この両者の関係を図 5 に図示した。これらの図表からわかるように、両染料の見かけの拡散係数は、フィルムのタンニン酸含量が増加するにつれてともに小さくなってい

る。特に、DSR では、タンニン酸を全く含まない未処理フィルム A とタンニン酸含量が最も少ないフィルム B との間で、また Or II では、同じくフィルム A とフィルム B またはフィルム C との間で大きく減少している。

次に、同一フィルムにおける両染料の拡散係数を比較すると、分子サイズが大きく、またスルホン基を 2 個持つ DSR の拡散係数は、いずれのフィルムにおいても、分子サイズが小さくしかもスルホン基を 1 個しか持たない Or II の値より小さくなっている。また、DSR では、タンニン酸含量の最も多いフィルム E に対する膜透過量は、拡散係数を計算しえないほどわずかなものであった。

以上の結果は、タンニン酸処理によって、フィルム中での染料拡散が何らかの妨害を受けること、並びにその効果は DSR に対して顕著にあらわれることを示している。

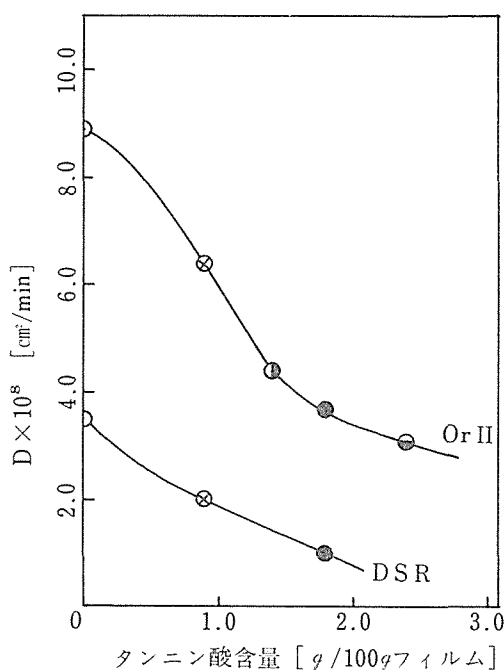
一般に、ナイロン基質中での酸性染料の拡散は、非結晶領域のアミノ末端基に沿って行われ、したがって、ナイロン基質中の空隙の大きさおよびアミノ末端基量が、染料拡散に影響をおよぼすものとされている。しかし、表 3 の結果によれば、タンニン酸処理は、ナイロン基質中の空隙の容積並びにアミノ末端基量をあまり変化させず、したがってタンニン酸処理による染料の拡散係数の急激な減少は、タンニン酸処理に伴う基質の構造変化による効果(上記②)だけでなく、先に黒岩らが推論したように、ナイロン基質中の空隙に沈着したタンニン酸自体の充填効果(上記③)およびそのタンニン酸がもつ負電荷による電気的效果(上記④)によるものがむしろ主たるものと判断される。

5 総 括

Barrer の定常拡散実験の方法が、ここで扱ったナイロン基質—タンニン酸—染料系に対し十分適用できることが明らかとなった。

タンニン酸処理フィルム中での染料拡散は、主に、基質中にはいりこんだタンニン

図 5 タンニン酸含量と見かけの拡散係数の関係



酸自体の充填効果と，そのタンニン酸分子中のフェノール性水酸基が解離して生じた負電荷による静電的反撥効果とによって妨害されるものと判断される。したがって，染色した繊維にタンニン酸後処理を施した場合，繊維表層部に吸着したタンニン酸自体のこれらの効果が繊維内部からの染料の拡散を妨害し，染料の脱着を防ぐことによって固着効果を発揮するものと考えられる。

今後，酸性アントラキノン染料を用いた実験を行い，染料の拡散係数の温度依存性並びにpH 依存性等の追究によってタンニン酸の作用機構にさらに詳細な検討が加えられるであろう。

終りに，本研究について種々の御指導をいただきました信州大学繊維学部黒岩茂隆教授並びに小笠原真次講師に感謝申し上げます。なお，フィルム物性測定に協力して頂きました加藤敏男氏にお礼申し上げます。

また，染料およびナイロンフィルムを提供していただいた三菱化成工業株式会社および東レ株式会社に感謝する。

文 献

- (1) 小笠原真次，黒岩茂隆；繊維誌，26，221(1970)
- (2) 小笠原真次，黒岩茂隆；繊維誌，29，T-211，(1973)
- (3) 小笠原真次，関隆夫，黒岩茂隆；繊維誌，31，T-131 (1975)
- (4) 小笠原真次，加藤敏男，黒岩茂隆；繊維誌，32，T-121 (1976)
- (5) 関戸実，唐沢幹雄，丁子敬子；繊維学会・日本化学会，第13回染色化学討論会要旨集，P.23 (1971)
- (6) R.M.Barrer；Trans. Faraday Soc.，35，628 (1936)
R.M.Barrer；Diffusion in and through Solid, (the University Press, Cambridge) P.413 (1941)
- (7) Wright；Faraday Soc. Discussion, No.16, P.58 (1954)
- (8) 日本公定書協会編；第7改正日本薬局方第1部解説書（広川書店），C—928，(1961)

- (9) 渡辺正元，向山鋭次；高分子化学，7，251 (1950)
- (10) H.Zahn, P.Rathgeber；Melliand Textilber.，34，749 (1953)
- (11) 仁田勇，田所宏行；高分子，5，345 (1956)
- (12) C.L.Bird, F.Manchester, D.F.Scott；J.SOC. Dyers Colourists，72，49 (1956)
- (13) D.Balmforth, C.L.Bird；J.Soc. Dyers Colourists，80，534 (1964)
- (14) 吉川清兵衛，山口史代；繊維学会・日本化学会，第12回染色化学討論会要旨集，P.15 (1970)
- (15) J.Crank；Mathematics of Diffusion, Second Edition (the University Press, Oxford)，P.51 (1975)