

## ナイロン6の超音波照射による染色挙動の影響

山本良子・清水義雄

(昭和61年9月30日受理)

### Effects of Ultrasonic Waves on the Dyeing of Nylon 6

Ryoko YAMAMOTO and Yoshio SHIMIZU

(Received September 30, 1986)

#### 1. 序

一般に繊維高分子は複雑な高次構造を有しており、この構造の差異は様々な物性に著しい影響を与えると考えられている。特に繊維高分子がナイロンやポリエステルのように結晶性のもの場合には、結晶領域と非晶領域の存在により高次構造が一層複雑なものとなっている。われわれは、被服材料として非常に重要な役割を果しているナイロン6の高次構造と染色性との関係を明らかにするために、超音波照射下でのナイロン6の染色性について調べた。

超音波は周波数の高い疎密波であるので、ナイロン6のような結晶および非晶の混在した物質中を染料分子が拡散する現象に影響を与えると予測されるが、このような報告はほとんどみられない。繊維高分子物質中を染料分子が拡散するのは、その非晶領域を通して行われると考えられる<sup>1)</sup>が、非晶領域の分子鎖の運動性およびその領域内での染料分子の運動性に超音波がどのような影響を与えるかは、非常に興味深い問題である。われわれは以上のような考え方に立脚して、各種染料の各種温度下でのナイロン6への拡散挙動について、超音波照射下で実験を行うことにより、いくつかの実験結果を得たので報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料の調製

ナイロン6は、K.Kユニチカから提供された非晶性無配向ナイロンフィルムを1%非イオン界面活性剤水溶液中(25°C)で15分間超音波洗浄した後、水で十分洗浄

衣料管理研究室

後乾燥し用いた。フィルムは4.4cm×1.2cmの大きさに形どりし、可視吸収スペクトルにより染料吸着量の測定ができるようにした。

##### 2.2 染料

染料は、分散染料、酸性染料、金属錯塩酸性染料および反応性染料を取り上げた。分散染料は Disperse Red17 C.I.11210 Kayalon Fast Red R〔化業〕を用いた。酸性染料は Acid Orange 7 C.I.15510 Acid Orange II〔高岡〕pH 6.5を用いた。金属錯塩酸性染料はイルガラン Red 2 GL〔誠和〕を用いた。反応性染料は Reaction Red 8〔誠和〕を用いた。

##### 2.3 染料濃度および実験方法

染料濃度は各染料とも0.05wt%水溶液とし、浴比は無限染浴と考えられる条件で行った。

染色温度は20, 40, 60°Cの各温度で行った。染色時間は30, 90, 180, 270, 420分とした。この染色時間の異なる試料は、同一のフィルムを各時間毎に取り出し測定に用いた。これらの条件それぞれについて、超音波を照射した場合と照射しない場合について実験を行った。超音波照射装置は古野電気K.K.製で発振周波数は27KHZ、出力は300Wである。

染色されたフィルムの吸光度は、分光光度計(日立323型自記分光光度計)を用いて測定した。各染料の吸光度測定は、分散染料510nm、酸性染料490nm、金属錯塩酸性染料495nm、反応染料505nmの各波長で測定した。試料フィルムを試料側測定光路に表面の染液を注意深く取り去って設定し、対照側測定光路に基準フィルム(未染色フィルム)を設定し、差分として吸光度を測定した。

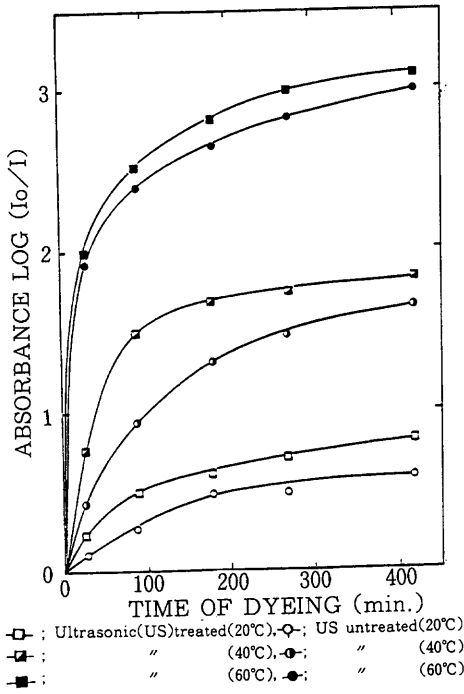


Fig. 1 Time Dependence of Absorbance of Disperse Red 17 at various Temperature in Nylon 6 Films

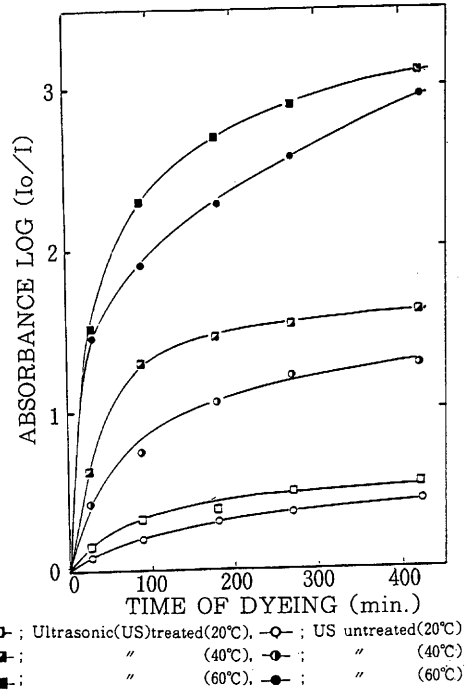


Fig. 3 Time Dependence of Absorbance of イルガラン Red 2GL at various Temperature in Nylon 6 Films

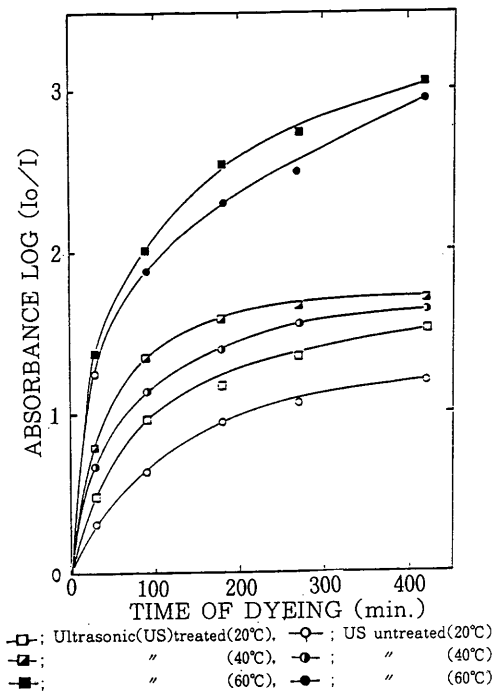


Fig. 2 Time Dependence of Absorbance of Acid Orange 7 at various Temperature in Nylon 6 Films

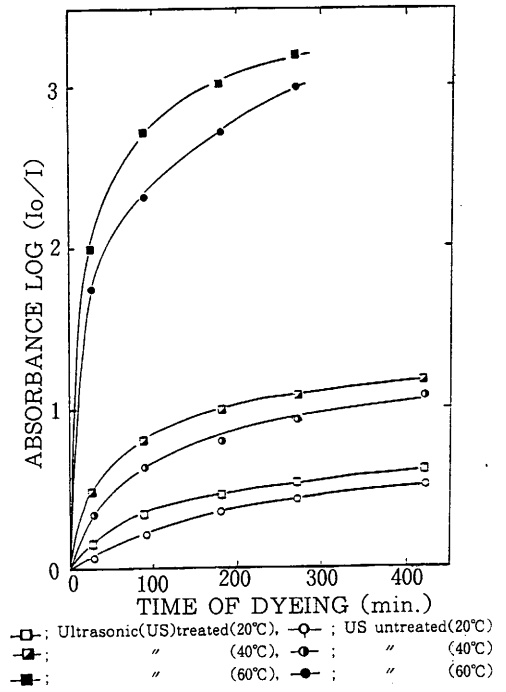


Fig. 4 Time Dependence of Absorbance of Reaction Red 8 at various Temperature in Nylon 6 Films

3. 実験結果および考察

3.1 超音波照射による染色挙動

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 は、ナイロン6をそれぞれ、分散染料、酸性染料、金属錯塩酸性染料および反応性染料で染色したときの吸光度-時間曲線である。このようなフィルムの吸光度曲線から、各種濃度の染料水溶液の吸光度より各フィルムの染料濃度さらには染色量を求めることができる。Fig. 5 は各種染料の水溶液の吸光度の濃度依存性（検量線）を示したもので

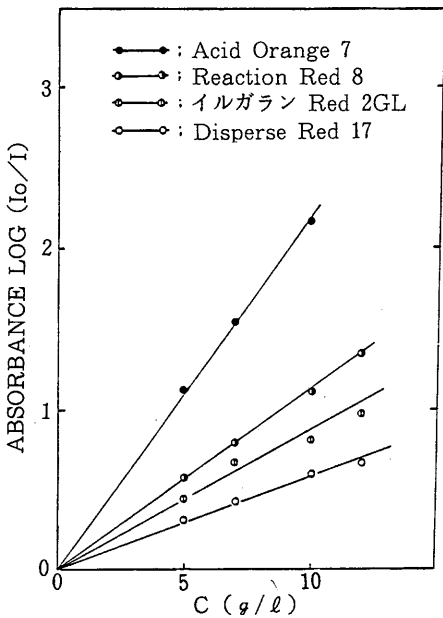


Fig. 5 Concentration Dependence of Absorbance of various Dyes

ある。Fig. 5 は吸光度と染料濃度は実験の範囲においては、直線関係にあることを示しており、吸光度はフィルムの染料の吸着量と線形関係にあることがわかる。従ってわれわれは吸光度を染色量の目安として用いることにする。

Fig. 1 から Fig. 4 は、いずれの染料も超音波照射により、ナイロン6フィルムへの染色量が增大することを示している。この現象は染色温度が20℃、40℃、60℃の各温度についてもみられる。本実験での染色時間の範囲においては、超音波照射、未照射のいずれの染色条件においても、100分を境として急激に染料の拡散速度が減

少した。

3.2 染料の拡散の活性化エネルギー

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 の吸光度曲線の初期の勾配より、みかけの拡散係数  $D_a$  を求めた。

$$\frac{ds}{dt} = -D_a A \frac{\Delta C}{l} \quad (1)$$

ここで、 $ds/dt$  は吸光度曲線の初期の勾配より求められる。A および  $\Delta C/l$  は一定とする。

$D_a$  の温度依存性から、次式により染料の拡散の活性化エネルギーを求めた。

$$D_a = D_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここで、 $D_0$  はひん度因子、R は気体定数、T は絶対温度である。

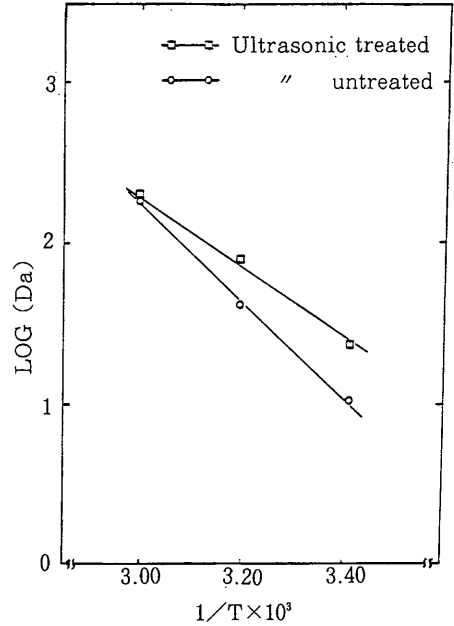


Fig. 6 Temperature dependence of apparent diffusion coefficient of Disperse Red 17 in Nylon 6 Films

Fig. 6 は、Fig. 1 から求めた分散染料のナイロン6に対するみかけの拡散係数  $D_a$  の Arrhenius プロットの結果である。この図より超音波未照射の活性化エネルギーは3.03Kcal/mol であるが、超音波照射により活性化エネルギーが2.13Kcal/mol に減少することがわかる。このように超音波照射は染料の拡散に有効に作用している。表1には各種染料のナイロン6に対する拡

## 4. 結 言

表1 ナイロン6に対する各種染料のみかけの拡散  
活性化エネルギー (Kcal/mol)

| 染料<br>超音波 | Disperse<br>Red 17 | Acid<br>Orange7 | イルガラン<br>Red 2GL | Reaction<br>Red 8 |
|-----------|--------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| 未 照 射     | 3.03               | 1.72            | 2.82             | 3.39              |
| 照 射       | 2.13               | 1.20            | 2.26             | 3.00              |

散の活性化エネルギーがまとめて示してある。活性化エネルギーを大きい順にあげると、反応性染料、分散染料、金属錯塩酸性染料、酸性染料の順である。いずれの染料も超音波照射により活性化エネルギーは減少するが、減少の割合は分散染料と酸性染料が比較的大きい。反応性染料は減少の割合が最も小さい。

以上の結果から、超音波の照射は反応性染料のように化学結合が関与する染料の拡散よりも、分散力が大きく影響するような染料の拡散に効果が大いことがわかる。

超音波照射による染料の拡散挙動を非晶性ナイロン6フィルムを用いて検討した。その結果、20, 40, 60℃の染色温度で、超音波の照射により染料の拡散が増大することが確かめられた。実験の範囲では、反応染料よりも分散染料の方が超音波の影響を強く受けることがわかった。

今後は、ナイロンフィルムの結晶化度や高次構造の変化と超音波照射の影響を調べることにより、高次構造の特徴抽出や染料の拡散メカニズムを検討したいと考えている。さらにはポリエチレンテレフタレートのような繊維についても同様な実験を試みたいと思っている。

## 謝 辞

本実験を行うにあたり、様々な御助言、御助力をいただいた古野電気株式会社に感謝する。また、ナイロン6フィルムを提供していただいた株式会社ユニチカに感謝する。

## 引用文献

- 1) 松本喜代一, 黒木俊之, 今村力造: 織学誌, 30, T-495 (1974)