(昭和45年10月6日受理)

分散染料によるポリエチレンテレフタレート繊維の 染色における染着領域量の推定

帝人KK 繊維加工研究所 喜多村一夫・松井 健
京都大学工学部合成化学科 吉田 善一

THE ESTIMATION OF THE AMOUNT OF THE ABSORPTION REGION FOR DISPERSE DYES IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRE

By Kazuo Kitamura*, Taheshi Matsui* and Zen-ichi Yoshida**

*(Fibre and Textile Research Institute, Teijin Ltd., Ibaraki City, Osaka, Japan)

** (Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University, Sakyo-kw Kyoto Japan)

The weight fraction of polyethylene terephthalate (PET) fibres available for the absorption of disperse dyes was estimated. The fibres used were a commercial brand of staple fibre of PET (regular Tetoron), and a more dyeable one (Tetron T-89, Teijin Ltd.). The apparent solubilities (mg dye/g fibre) of the three azo dyes and the contractions in the dyeing process were determined at 100°C, 110°C, 120°C and 130°C, on the fibres. The absorption isotherms of phenol and the contractions accompanying the absorption were also determined at 70°C. The contractions in the dyeing process depended only on the dyeing temperature for both fibres. The contractions and the apparent solubilities at each dyeing temperature and the contractions and phenol absorbed at the same phenol concentration were much higher for T-89 than for the regular Tetoron.

The weight fraction of polymer available for the absorption of phenol was estimated from the concentrations, at which the same contraction was observed for the dyeing at each temperature, using the method described in the previous paper. It is reasonably assumed that this value is equal to the weight fraction of the polymer available for the absorption of dyes. The true solubilities were calculated by dividing the apparent solubilities by the corresponding weight fraction. For the three dyes, the same values were obtained for the true solubilities of these fibres. This indicates the validity of the estimation of dye absorption region.

In the estimation of dye absorption region mentioned above, it is assumed that the contraction in the dyeing process is caused by the same mechanism as for the absorption of phenol. The mechanism of the contraction, in relation to the fine structure, is also discussed in detail.

(Received October 6, 1970)

1. 緒 言

分散染料による疎水性繊維の染色では、標準親和力は次式であらわされる¹⁾。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{[D_f]}{[D_s]} \cdot \frac{1}{V}$$

ここで、 $\Delta\mu^\circ$, R , T , $[D_f]$ および $[D_s]$ は、それぞれ標準親和力、ガス定数、絶対温度および平衡時における、繊維中および染浴中の染料濃度であり、 V は染着有

効容積である。

トリアセテート繊維の染色では、結晶化度から染着有効容積を算出し、さらに、線膨張係数から求めた膨潤時の比容を用いてこれを修正する方法が提案されている²⁾。しかし、ポリエステル繊維の場合には、単に結晶化度から求めた V を用いるか、平衡染着量の比から相対的な V の値が計算されている³⁾程度で、詳細な研究は行なわれていない。

そこで、染色時の収縮率とフェノール水溶液中の収縮

率とを比較することによって染色領域量を推定する方法について検討し、興味ある結果を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

繊維：市販のテトロンおよびテトロンT89短繊維（帝人株式会社）を、試料として用いた。テトロンは通常のポリエチレンテレフタレート（PET）繊維であり、またテトロンT 89 は易染性 PET 繊維である。試料の主な性質は、第1表に示した。

染料：第2表に示した染料を用いた。染料ⅠおよびⅢは、市販染料をアセトンおよびベンゼンで数回再結晶することにより精製した。また、染料Ⅱは、*p*-ニトロアニリンとジエチルアニリンから通常の方法で合成し、アセトンおよびベンゼンで精製した。

2.2 飽和染色量（繊維に対するみかけの溶解度）の測定

東亜製機製タンブレット型高圧試験染色機を用いた。試験機の概略を第1図に示す。染色管に、過剰の染料を含む100ccの染浴（浴比約 1 : 200 に相当する）と、繊維を入れ、染色温度まで昇温した。次いで、染料の溶解を十分にするため、その温度で4時間放置した後、管を反転し染色を開始した。染色時間は、予備試験の結果、第3表の条件で十分であることを確かめた。染色後は、還元洗浄を行なって繊維表面の染料を除去し、染色量を測定した。なお、染色量は、*o*-クロルフェノールに染色繊維を溶解し、その光学密度を測定する方法によって求めた。

2.3 収縮率の測定

ばねではさみやすくするため、繊維の両端にアルミは

Table 1. Properties of fibres used

	denier	density, d_{4}^{25}	Δn	X-ray orientation	X-ray crystallinity
Tetoron	2.88	1.382	0.153	87.0%	42%
Tetron T 89	3.18	1.380	0.138	87.4%	36%

Table 2. Properties of purified dyestuffs

formula	melting point (°C) () : literature value ⁴⁾	elementary analysis (%)			wave length of absorption max. (m μ), <i>o</i> -chlorophenol
		() : theoretical value	C	H	N
I $O_2N-\text{C}_6H_4-N=N-\text{C}_6H_4-NH_2$	215 (215)	59.8 (59.5)	4.44 (4.14)	22.8 (23.2)	420
II $O_2N-\text{C}_6H_4-N=N-\text{C}_6H_4-N(C_2H_5)_2$	149 (151)	64.5 (64.5)	6.12 (6.45)	18.9 (18.8)	525
III $O_2N-\text{C}_6H_4-N=N-\text{C}_6H_4-N(C_2H_4OH)_2$	207 (206~207)	56.4 (58.2)	5.40 (5.49)	16.9 (17.0)	500

Fig. 1. Apparatus for high pressure dyeing.

- a : Fibre to be dyed
- b : Separating plate
- c : Dye liquor
- d : Lifting lever to tumble dyeing vessel for the start of dyeing

Table 3. Dyeing time required for equilibrium

	100°C	110°C	120°C	130°C
Tetoron		24 hr	14 hr	7 hr
Tetoron T 89	16 hr	8 hr	4 hr	2 hr

くを接着し、また、耐水性マークペンで測定長をマークした。次いで、第2-a図のように、上端を固定し、300 mg（約 0.1 g/d に相当、繊維の1次降伏点は 1 g/d 以上）の特製のばねで下端を荷重することにより、原長 l_0 をカセットメータで測定した。次いで、第2-b図に示したように、アルミはくの部分を収縮実験用装置のばねに固定し、所定の条件で収縮させた。収縮長 l は、原長と同一の条件で測定し、次式か

Fig. 2-a. Measurement of fibre length.

A: Fibre to be measured

a: Aluminium thin layer fixed on fibre to make the use of spring easier

b: Mark for the length to be measured

c: Spring for weighing specially designed (300mg)

g: Reading microscope

Fig. 2-b. Apparatus for contraction

d: Spring holder (needle)

e: Column made of silicon rubber

f: Protective frame for fibre during experiment

Fig. 2. Measurement of contraction

ら収縮率 s (%) を計算した。

$$s = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100$$

なお、試料数は 20 とした。

2.4 フェノールの収着等温線

前報⁵⁾の方法に準じて求めた。

2.5 密度、複屈折および配向度

密度は、 n -ヘプタン、四塩化炭素による密度勾配管を用い、25°C で測定した。

複屈折は、ナトリウム光源を用い、偏光顕微鏡の光路にペレックコンペンセータを挿入して、トリクレジルホスフェート中で測定した。

結晶配向度 f_c は、(100) 干涉環上パラトロップ強度分布曲線の半価幅 H° から、次式により計算した。

$$f_c = \frac{180^\circ - H^\circ}{180^\circ}$$

また、非晶配向度 f_a は

$$f_a = \frac{\Delta n / \Delta n^\circ - X f_c}{1 - X} \quad (1)$$

から求めた。ここで、 Δn 、 Δn° および X は、それぞれ、試料の複屈折、完全に結晶化した試料が完全配向時に示す複屈折および次式であらわされる結晶化度である。

$$X = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

またここで、 d 、 d_a および d_c は、それぞれ、試料、非

晶および結晶の密度である。 Δn° 、 d_a および d_c としてそれぞれ、0.216⁶⁾、1.335 および 1.455 を用いた。

3. 結果および考察

3.1 染色に関与する高分子の重量分率 (染色領域量) の推定

3.1.1 染色モデル

イオン染料の水溶液から染色する場合には、繊維内部に染料溶液で満たされた種々の大きさの間げきが存在するものと仮定し、そして染料は間げきの表面で吸着されるものと考えられている^{7,8)}。しかし、このモデルは、吸水量が極端に低いポリエステル繊維の、しかも非イオン性染料による染色の場合にもあてはまるかどうかは疑問である。

たとえば、100% RH 中における収着水の容積より、飽和染色時の染料の容積のほうが大きくなることを計算した例もみられる⁹⁾。また、分散染料は蒸気相からも染色され、多くの場合染色等温線が直線であること、繊維中で染料は単分子の状態で存在すると考えられること¹⁰⁾

Fig. 3. Absorption isotherms of phenol on Tetonon and Tetonon T 89.

●: Tetonon

○: Tetonon T 89

Fig. 4. Contractions on dyeing and phenol absorption

● : Tetoron
○ : Tetoron T 89

拡散係数に濃度依存性がないこと¹¹⁾などを考慮すると、ポリエステル繊維の分散染料による染色は、高分子と染料分子とが何らかの形で混合することによって行なわれるものとするのが妥当であろう。

そこで、非対称理想基準系を用い、繊維中の染料の化学ポテンシャルを次式であらわすことにする。

$$\mu_f = \mu_f^* + RT \ln r_f m_f \frac{1}{V^*}$$

ここで、 μ_f 、 μ_f^* 、 r_f および m_f は、それぞれ、繊維中の染料の化学ポテンシャル、繊維中の染料の標準状態における化学ポテンシャル、活量係数および平衡時の染料のみかけの重量モル濃度（繊維 1 kg あたりの染料のモル数）であり、 V^* は、繊維 1 kg あたりの、染料分子との混合に用いられる高分子の重量である。

3.1.2 染色およびフェノール収着時の収縮率と染着領域量の推定

70°C におけるフェノールの収着等温線を第 3 図に、また、染色時およびフェノール収着時の収縮率を第 4 図に示した。染色時の収縮率には染料による差はみられなかった。また、フェノールの収着等温線の形から判断すると、収着領域量はフェノールの濃度とともに増大しているが⁵⁾、これに対応した形で、フェノール収着時の収縮率も増大した。したがって、染色の場合にも、染着領域量と染色時の収縮率との間には、何らかの対応のあることが期待される。そこで、次に収縮について検討する。

延伸繊維は分子鎖が延ばされた状態で分子鎖間の 2 次結合により固定されているが（もちろんこのなかには、種々の安定度の凝集状態が含

まれている）、フェノールの収着によって、その濃度と温度に対応する安定度以下の凝集状態が非晶化され分子鎖間の 2 次結合が切断されると⁵⁾、鎖状分子はコイルしてエントロピー的に安定な状態へ移行しようとするため収縮するものと考えられる。事実、未延伸糸の状態で染色してから延伸した PET 繊維を、熱水中で収縮させる場合、結晶配向度は変わらず、2 色性比だけが低下することが見い出されている¹²⁾。後でふたたび検討するが、ここで問題にする収縮については、この機構だけを考える。

いま、繊維の長さは、配向が緩和された非晶領域とそれ以外の領域の、繊維軸方向の長さの和であらわされるものとする、収縮率は、収縮後における非晶領域の割合と、その領域の収縮前の配向度とによって、主として定まるものと考えられる。そこで、式(1)であらわされる非晶配向度 f_a が異なる試料について、フェノール水溶液中における収縮率と、フェノールの収着量から前報⁵⁾の方法で求めた非晶領域の重量分率との関係を検討した。結果を第 5 図に示した。第 5 図で、収縮率は、収縮後の非晶領域の重量分率とともに増大し、また、収縮後の非晶領域の重量分率が等しい場合を比較すると、収縮前の f_a が大なる試料ほど大なる収縮率を示した。これらの結果は、上に示した収縮機構と矛盾しない。

Fig. 5. Contraction as a function of weight fraction of absorption region on phenol absorption

○ : untreated filament described in previous paper
● : Tetoron T 89
● : Tetoron

一方、染色時の収縮率についても、染色温度が高くなるにしたがって、より安定な凝集状態の分子鎖間の2次結合が切断されるため、収縮率が增大するものと考えられる。同一繊維は、ある一定の凝集状態と配向度の分布をもっているから、収縮機構が同一である限り、収縮後の非晶領域の重量分率と収縮率とは1:1に対応する。したがって、染色した後の非晶領域の重量分率は、染色時の収縮率とフェノール収着時の収縮率とを比較することにより、フェノールの収着量から前報⁵⁾の方法で推定できる。また、 V^* は非晶領域の重量分率に相当するものとみなされるから、ここに示した方法で V^* を求めることができる。

この方法で求めた、テトロンおよびテトロンT 89の V^* の値を第4表に示した。なお、表の値は第4図の収縮率と第3図の収着等温線とから計算した。

ところで、Dismore と Statton は、ナイロン66 延伸

Table 4. The fraction of dye absorption region (wt %)

Fibre	Dyeing temperature (°C)			
	100	110	120	130
Tetoron		9.2	11.7	13.8
Tetron T 89	10.0	12.5	15.1	17.3

糸の熱収縮について、配向緩和以外に、収縮に対するChain foldingの寄与が存在することを見い出している¹³⁾。PET 繊維についても、160°C以上では収縮に対するChain foldingの寄与を考慮しなければならないものと思われるが¹⁴⁾、いま問題にしているのは130°C以下の温度であるから、収縮は、ここで仮定したような配向緩和の寄与だけによるものと考えてよいであろう。

3.2 飽和染着量と染着領域量の検討

テトロンおよびテトロンT 89に対する、3種の分散染料のみかけの溶解度および第4表の V^* で補正した真の溶解度を、それぞれ、第6図に示した。みかけの溶解度は、いずれの染料についても、テトロンよりテトロンT 89のほうが大であったが、補正した真の溶解度は、ほぼ等しくなった。

飽和溶解度が測定される条件では、固体染料、水に溶解した染料および染着した染料の間には、平衡関係が存在するから、その化学ポテンシャルは等しい。そこで、固体染料の分子エンタルピー h を標準にとり、PETに対する無限希釈における分子溶解熱および相対的の微分子エンタルピーを、それぞれ、 l_s および l とすると

$$l_s = h_f^\circ - h$$

$$l = h_f - h_f^\circ$$

ここで、 h_f および h_f° は、それぞれ、繊維中における

Fig. 6. Log (solubility in fibre) vs. reciprocal of absolute temperature
 ● : Tetoron a : uncorrected (apparent solubilities)
 ○ : Tetron T 89 b : corrected by fraction of dye absorption region (true solubilities)

染料の微分分子エンタルピーおよび無限希釈における微分分子エンタルピーである。また、溶解度の温度変化は

$$\frac{\partial \ln(m_f/V^*)}{\partial T} = \frac{l_s + l}{RT^2}$$

で与えられる。

いま、ある染料の、テトロンとテトロンT 89 に対する溶解度を比較する場合、両繊維はともに PET であるから、 $l_s + l$ は同一とみなすのが妥当であろう。したがって、第6図より、ここで提案した方法によって求めた V^* でみかけの溶解度を補正すると、真の溶解度とその温度変化が等しくなるという妥当な結果が得られることが明らかとなった。このことはみかたを逆にすれば、ここで提案した V^* の妥当性を立証するものとみなされる。

文 献

- 1) たとえば、黒木宣彦；染色理論化学（槇書店），p. 92（1966）
- 2) 岩堀英太郎，飯島俊郎，岡崎光雄；織学誌，24，300（1968）
- 3) W. McDowell, R. Weingarten；*Melliand Textilber.*, 50, 814（1969）
- 4) C. L. Bird；*J. Soc. Dyers Colourists*, 70, 68（1954）
- 5) 喜多村一夫，小林重信，吉田善一；織学誌投稿中（前報）No. 2976
- 6) 栗山 将，富板和夫，白樺侃；織学誌，20，431（1964）
- 7) たとえば
H. A. Standing, J. O. Warwicker, H. E. Willis；*J. Textile Inst.*, 38, T 335（1947）
J. Crak；*J. Soc. Dyers Colourists*, 63 412（1947）
66, 360（1950）
J. O. Warwicker；*J. Polymer Sci.*, A 1 3105（1963）
- 8) M. E. Hopper, R. McGregor；*J. Soc. Dyers Colourists*, 86 116（1970）
- 9) 鶴岡信三，小島弘；織学誌，24，35（1968）
- 10) K. Hoffman, W. McDowell, R. Weingarten；*J. Soc. Dyers Colourists*, 84, 306（1968）；85, 418（1969）
- 11) たとえば，関戸 実，小島 弘；織学誌，21，644（1965）
- 12) 岡島三郎，矢尾欣次；*ibid.*, 22, 17（1966）
- 13) P. F. Dismore, W. O. Statton；*J. Polymer Sci.*, C, No. 13, 133（1966）
- 14) 上田伸夫，温品恭彦；高化，21，337（1964）