(昭和46年10月25日受理)

パークロルエチレンからの分散染料 によるポリエステル染色

大阪府立大学工学部 片山 明・黒木 宣彦
KK大和川染工所 北野 靖典

DYEING OF POLYESTER WITH DISPERSE DYES FROM PERCHLOROETHYLENE

By Akira Katayama*, Yasunori Kitano** and Nobuhiko Kuroki*

* (Department of Applied chemistry, University of Osaka Prefecture,
Sakai City, Osaka, Japan)

** (Yamatogawa Senkoshyo Co., Ltd., Sakai City, Osaka, Japan)

The purpose of this work is to obtain the information on the dyeing behavior of polyester with disperse dyes from a perchloroethylene solution. The absorption isotherms for C.I. Disperse Red 88, azo-type, (I) and C.I. Disperse Red 60, anthraquinone-type, (II) were determined at 5°C intervals from 100° to 120°C, using polyester film. The absorption isotherms obtained were linear for all dyes. From the absorption isotherms, the partition coefficient and the heat of dyeing were calculated. The partition coefficient ranged from 8–14 for dye (I) to 0.6–0.7 for dye (II). These values are much smaller than for aqueous dyeing at the same temperature. The heats of dyeing for dye (I) and dye (II) were –7 and –2 kcal, respectively. These values are larger ca. 4 kcal than for aqueous dyeing. The diffusion coefficient in the substrate for dye (I) and dye (II) were determined at various temperatures by means of film roll method. The polyester film used was pretreated in a blank dyebath at 120°C. The diffusion coefficients thus obtained did not show any dependency on the concentration of the absorbed dye in the film. The diffusion coefficient ranged from 2.56×10^{-9} – 2.74×10^{-8} for dye (I) to 1.87×10^{-8} – 5.91×10^{-8} cm²/min for dye (II). These diffusion coefficient are much larger than for aqueous dyeing. From the temperature dependence of diffusion coefficient, the activation energies for diffusion were calculated for dye (I) and dye (II). They were 32 and 17 kcal, respectively, which are smaller than for aqueous dyeing. From the results obtained in this work, a schematic drawing for swollen polyester in perchloroethylene was obtained.

(Received October 25, 1971)

1. 緒 言

本報においては、パークロルエチレンを溶剤として用いた場合の分散染料の染色挙動を、水を用いた場合のそれと比較検討した。

最近水のかわりにパークロルエチレンを溶剤として用いる、いわゆる溶剤染色が多く関心を集めている。

本研究の目的の1つは溶剤染色に関する基礎的知見を得ることである。

また、水は分子間水素結合に基づく強い集合性を有するのに対し、パークロルエチレンはこのような特異的集

合性をもたないため、その溶液の挙動は水の場合に比べてはるかに簡単であり、理想溶液のそれに近いことが期待される。本研究の目的の他の一つは、このようなより簡単な系についての染色挙動を調べ、染色現象を明らかにする一つの手がかりとすることである。

パークロルエチレン–ポリエステル系の染色挙動については、すでに2, 3の報告¹⁻³⁾があるが、それらはいずれも種々の溶剤および基質の組み合わせの中の一つとして取り上げられたものである。本報においては、対象をパークロルエチレン–ポリエステル系のみにかぎり、この系についてより詳細な検討を行なうこととした。

すなわち、2種の分散染料を用いて、水系およびパークロルエチレン系でのポリエステル染色平衡および染料の基質内拡散を調べ、その結果を染料分子の溶剤に対する親和性および染料分子の大きさを考慮して考察を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

基質としてはマイラーフィルム（厚さ約6 μ ）を用い、水系の場合には水浴で130 $^{\circ}$ 、30分間、パークロルエチレン系の場合にはパークロルエチレン浴で120 $^{\circ}$ 、30分間処理を行なった。なお、熱処理は、処理中にフィルムに折れ目がつくことをさけるため、フィルムをガラス棒にゆるく巻きつけた状態で行なった。

フィルムの厚さは、McDowell, Weingartin⁴⁾の方法にしたがい、400~700 m μ の波長の光を用いてフィルムの透過度を測定し、次式により計算によって求めた。

$$\frac{2d + \lambda_m}{2d} = \frac{\lambda_m}{\lambda_{m+2}} \quad (1)$$

ここで、 d はフィルムの厚さ、 λ_m および λ_{m+2} はそれぞれ m 番目および $m+2$ 番目の谷の波長である。

染料としてはC.I. Disperse Red 88およびC.I. Disperse Red 60の2種を選んだ。前者は、アゾ系分散染料であり、分子の形が比較的大きく、比較的親水性の染料である。一方、後者は、アントラキノン系分散染料であり、分子の形が比較的小さく、比較的疎水性の染料である。前者は、水-メタノール（1:1容量）混合溶液から、後者はメタノールから数回再結晶を行ない、ペーパークロマトグラム法で純品と思われるものを使用した。

Red 88およびRed 60の分子量、融点およびパークロルエチレンに対する溶解度（100 $^{\circ}$ ）を第1表に示した。なお、用いた染料の構造式は未公表であるので表中には示さなかった。

また、パークロルエチレン（東亜合成）は、染色期間中の変質をさけるため、安定剤を含んだまま使用に供した。

2.2 実験方法

平衡染色量……熱処理を行なったマイラーフィルム約50 mgを精秤し、所定温度で所定時間、無限大染浴とし

て取り扱うに十分な量の染液を含む染浴から染色した。染料濃度としては飽和溶解度以下の濃度を選び、恒温槽としてはグリセリン浴を用いた（温度精度 $\pm 0.5^{\circ}$ ）。

水系の場合は、内容1000 mlの耐圧ガラスビンを用い、115 $^{\circ}$ から130 $^{\circ}$ まで5 $^{\circ}$ 間隔で染色を行なった。

染色フィルムは水洗後、還元洗浄（NaOH: 0.7 g, ハイドロサルファイト: 1 g, スコアロール 900: 1 g/500 ml, 90 $^{\circ}$, 30分間）、ふたたび水洗して乾燥した。

パークロルエチレン系の場合には、冷却器付き試験管（6 cm $\times$ 25 cm）を用い、100 $^{\circ}$ から120 $^{\circ}$ まで5 $^{\circ}$ 間隔で染色を行なった。染色フィルムは、パークロルエチレン浴中、常温で3分間洗浄する操作を2回くり返し、乾燥した。

染色平衡に到達するに要する時間は、水系で5時間、パークロルエチレン系で3時間で十分であった。

染色量は、乾燥した染色フィルムを熱モノクロルベンゼンで抽出し、適当な濃度に希釈して分光学的方法によって決定した。

拡散係数……染料の基質内拡散係数の決定はフィルム巻層法⁵⁾によった。染色条件としては、無限浴から半無限体への拡散が成立する条件を、また拡散時間は、巻層の層の6~8吸光度が0.1以上（パークロルエチレン-Red 60系においては0.06以上）となるように選んだ。染料濃度は、パークロルエチレン系では飽和溶解度以上、水系では染料を0.5 gデモール1300 ml水中に分散させたものとした。関戸、唐沢ら⁶⁾によれば、界面活性剤の添加はマイラーフィルム中の分散染料の拡散にほとんど影響を与えない。

水系の場合は、あらかじめ熱処理した4 cm $\times$ 50 cmのマイラーフィルムを、0.1 g スコアロール 900/500 ml水中から直径約1 cmのガラス棒に巻き上げ、平衡染色の場合と同じ耐圧ガラスビンを用いて拡散実験を行なっ

Fig. 1. Dyeing apparatus for aqueous dyeing.

Table 1. Properties of the dye

Dye	m. p. [$^{\circ}$ C]	M. W.	Solubility in perch- loroethylene at 100 $^{\circ}$ C [g/kg]
C.I. Disperse Red 88	202—204	428	0.23
C.I. Disperse Red 60	182	331	74

た。

この場合、第1図に示すように、巻層フィルムははじめ染浴と接しない状態に保持しておき、染浴が温度および溶解平衡に達したのち容器を倒立させて拡散を開始した。

また、拡散の停止は、容器をもとの状態にもどして巻層が染浴と接しない状態とし、しばらく放冷したのち容器を水中に入れて急冷することによって行なった。

パークロルエチレン系の場合は、パークロルエチレン浴からフィルムを巻き上げ、平衡染着のときと同じ容器を用いて行なった。この場合も、はじめフィルム巻層を冷却管を通したガラス棒によって染浴と接しない状態に保持しておき、染浴が温度および溶解平衡に達したのちガラス棒を押し下げて拡散を開始させるようにした。

また、拡散の停止は、ガラス棒を引き上げて巻層を染浴から取り出すことによって行なった。

測定温度は、水、パークロルエチレンいずれの場合もそれぞれ平衡実験の場合と同様とした。また、フィルムの洗浄も平衡実験の場合と同様な条件で行なったが、第1層に付着した染料を完全に除去することが困難であったので、拡散係数の計算は第1層を除外し、第2層以下についてのみ行なった。

なお、平衡および拡散いずれの実験も、光によるパークロルエチレンおよび染料の分解をさけるため、光を遮断したドラフト中で行なった。

3. 結 果

3.1 染着等温曲線

Fig. 2. Absorption isotherms of polyester film for Red 88 in perchloroethylene.

Fig. 3. Absorption isotherms of polyester film for Red 88 in water.

Red 88 について得られた染着等温曲線の結果を第2および3図に示した。第2図は水系に、第3図はパークロルエチレン系に対応する。Red 60 についても第2および3図と同様な結果が得られた。

これらの図から明らかなように、水、パークロルエチレンいずれの系においても、得られる染着等温曲線は分配型であり、両者の間に本質的な差違は認められない。

このような結果は、他の研究者によって指摘されているとおりである^{1,2,3)}。

得られた染着等温曲線の結果から計算した Red 88 および Red 60 の分配係数、 K の値を第2表に示した。

ただし、分配係数は次式によって計算したものである。

$$K = [D]_F / [D]_S \quad (2)$$

(2) 式において、 $[D]_F$ および $[D]_S$ は、それぞれフ

Table 2. Partition coefficients of Red 88 and Red 60 in polyester-perchloroethylene and -water systems.

Temp. (°C)	Red 88		Red 60	
	Water	Perchloroethylene	Water	Perchloroethylene
100		13.8		0.693
105		12.4		
110		10.9		0.644
115	668	9.61	5000	
120	588	8.45	4520	0.602
125	502		4100	
130	406		3730	

Table 3. Diffusion coefficients of Red 88 and Red 60 in polyester-perchloroethylene and -water system (cm²/min)

Temp. (°C)	Red 88		Red 60	
	Water	Perchloroethylene	Water	Perchloroethylene
100		2.56×10^{-9}		1.87×10^{-8}
105		4.27		2.74
110		7.57		3.05
115	2.02×10^{-10}	1.16×10^{-8}	1.97×10^{-9}	3.65
120	4.19	2.74	3.94	5.91
125	7.78		7.01	
130	1.19×10^{-9}		1.49×10^{-8}	

フィルム中 (g 染料/kg フィルム) および染浴中 (g 染料/kg 溶液) の染料濃度である。

第2表にみられるように、いずれの染料においてもパークロルエチレン系の分配係数は水系のそれに比べていちじるしく小さい。このような結果は他の研究者のそれと一致している¹⁻³⁾。

そしてこの場合、疎水性の Red 60 においてこのような傾向はとくに顕著に現われるが、このことは水およびパークロルエチレンに対する染料の溶解性を考慮すれば現象的にはうなづけることである。

3.2 拡散係数

実験によって得られた各層の濃度から、関戸—松井の方法⁷⁾によって各温度における拡散係数を計算した。Red 88 および Red 60 の結果を第3表に示した。

水系はもちろん、パークロルエチレン系においても拡散係数の濃度依存性は認められなかったので、染料の基質内拡散は Fick 型であると考えられる。このことは森田、内村³⁾によって指摘されている。

第3表から明らかなように、パークロルエチレン系の拡散係数は水系のそれに比べてかなり大きい。

このような結果も他の研究者のそれと一致している¹⁻³⁾。

第3表の結果を用いて計算した拡散の活性化エネルギー

Table 4. Activation energy, activation entropy, heat of dyeing and energy required to make a hole through which dye molecule diffuses in substrate of Red 88 and Red 60 in polyester-perchloroethylene and -water systems.

	Red 88		Red 60	
	Water	Perchloroethylene	Water	Perchloroethylene
Activation energy (kcal/mol)	42	32	39	17
Activation entropy (e. u.)	115	108	125	84
Heat of dyeing (kcal/mol)	11	7	6	2
Energy to make a hole (kcal/mol)	31	25	33	15

一の値を第4表中に示した。

パークロルエチレン系の拡散の活性化エネルギーは、水系のそれに比べてかなり小さく、10~20 kcal ていど小さな値となっている。橋本、山岸²⁾は、溶媒の種類によって拡散の活性化エネルギーはあまり変化しないとしているが、森田、内村³⁾は著者らと同様な結果を得ている。

4. 考 察

4.1 平 衡

パークロルエチレン系における染料の分配係数は、水系のそれと比べていちじるしく小さいことは3.7節においてすでに述べた。120° の値で比較すると、Red 88 の場合は約70分の1、Red 60 の場合には約7500分の1にすぎない。

このような事実は、主として染料のパークロルエチレンに対する溶解性が大きいことに基づくものと考えられるが、その原因についていまだ少し詳細に考えてみよう。

まず、水をパークロルエチレンで置き換えた場合のポリエステルに染着有効体積の変化について考える。

本報においては、平衡実験によってフィルムの飽和染着量を決定することは行なっていないので、その結果から染着有効体積についての考察を行なうことは不可能である。しかし、本報の場合、染料の拡散係数の濃度依存性は認められていないので、2層以下の巻層内の濃度分布から巻層表面濃度を計算によって求めることは理論的に可能である⁵⁾。計算によって求めた巻層表面濃度は、パークロルエチレン系の場合、水系の場合のほぼ2.5分の1にすぎなかった。

しかし、パークロルエチレン系においても、水系においてもともに染浴には飽和溶解度以上の染料が含まれているので、いずれの場合も溶液中の染料の活動量は固体染料のそれと等しい。したがって、基質の染着有効体積に差がないかぎり、いずれの系においても表面濃度は等しくなることが期待される。

以上のことを考慮すると、上述の表面濃度の差は染

着有効体積の差を示すものと考えられ、パークロルエチレン系での基質の染着有効体積は、水系でのそれに比べて小さく、2.5分の1でいどと推定される。

したがって、パークロルエチレン系の染料の分配係数が水系のそれに比べていちじるしく小さくなる原因の一部は染着有効体積の減少が関与しているものと考えられる。ただし、以上の考察においては、パーク

ロールエチレン系、水系いずれの場合にも染色状態に変化はないものと仮定した。いずれの系から染色しても、染色フィルムの吸収スペクトルに差違は認められず、染色状態がいちじるしく異なるとする根拠はないようである。

つぎに、エネルギー的因子について考察するため、第2表の結果を用いてパークロールエチレン系および水系についての染色熱を計算すると第4表のような結果となる。

第4表から明らかなように、Red 88, Red 60 いずれの場合もパークロールエチレン系の染色熱は水系のそれに比べて4 kcal/teido小さい。このことは、パークロールエチレン系での分配係数が水系のそれに比べていちじるしく小さい原因としてエネルギー的因子が大きな役割を演じていることを意味する。

ここで、パークロールエチレン系および水系の染色熱の差違について考えておくことは興味がある。

なぜなら、染料-基質間の結合力を考えるかぎり、パークロエチレン系の染色熱が水系のそれに比べて小さくならなければならない理由が見当たらないからである。

たとえば、染料分子-基質間の水素結合を考えると、水系においては両者の間に水素結合が形成されるためには、まず染料分子および基質の水素結合形成能基と結合している水分子を切断することが必要である。一方、パークロールエチレン系においてはこのような必要はないので水素結合の形成ははるかに容易なはずである。

したがって、水系において染色熱が大きく現われる理由は、染料-基質間相互作用が大きいためではなく、むしろ染料疎水部によって切断されていた水分子間水素結合が染料の基質内への移行によって回復するためと考えるのが妥当であろう。120°ていどの温度においても水分子がなお水素結合によって連結されていることはLuck⁹⁾の研究結果などから明らかである。

このように、水系での染色においては、水自身の大きな分子間相互作用が重要な役割を演じているのに対し、パークロールエチレン系のそれにおいてはこのような寄与は無視しうるほど小さいものと考えられる。

なお、分配係数におよぼすエントロピー的因子の寄与は興味ある問題であるが、本報の範囲内ではパークロールエチレン系および水系における染色有効体積を正しく見積ることができないのでふれない。

4.2 拡散

3.2節において、パークロールエチレン系の拡散係数は水系のそれに比べてかなり大きく、拡散の活性化エネルギーはかなり小さいことを述べた。

吉田⁹⁾が指摘しているように、拡散の活性化エネルギー

は(I)染料分子を基質高分子鎖から引き離すに要するエネルギーと(II)基質高分子鎖間に染料分子の通過するに十分な大きさの空隙を作るに要するエネルギーの和と考えることができる。

このうち、(I)のエネルギーは、親水性繊維においては染色熱と等しいと近似することができる。しかし、疎水性繊維においてはこのような近似は必ずしも妥当ではない。その理由は次のとおりである。

染色熱は、染浴中において完全に溶媒和された染料分子のポテンシャルエネルギーと基質中に吸着された染料分子のそれとの差に等しい。一方、(I)のエネルギーは、染料分子を基質高分子鎖から引き離すに要するエネルギーであり、疎水性繊維中においては高分子鎖から引き離された染料分子が染浴中におけると同様に完全に溶媒和されているかいないかについては疑問がある。

しかし、本報においては、ごく粗い近似として(I)のエネルギーを染色熱をもって代用し、活性化エネルギーからそれぞれ対応する染色熱を差し引くことによって(II)のエネルギーを見積ることとした。第4表中にその結果を示した。

パークロールエチレン系の(I)のエネルギーが水系のそれに比べて小さいことは染色熱の結果から推定することができるが、第7表の結果によれば(II)のエネルギーもかなり小さい。

すなわち、水をパークロールエチレンで置き換えることによって、Red 88で約6 kcal, Red 60で約18 kcal(II)のエネルギーは小となる。

この場合、染料分子が比較的小さいRed 60において(II)のエネルギーの減少が顕著であることは興味がある。

なお、第7表の結果によれば、分子の大きなRed 88の水系における(II)のエネルギーは分子の小さなRed 60のそれに比べて小となっている。このような結果は説明困難である。

しかし、その差は2 kcal/molていどであり、活性化エネルギーおよび染色熱の誤差範囲を大きく越えるものではない。このような結果が、実験誤差によるものか、あるいはさきに述べた(II)のエネルギーを染色熱で近似したことに基づくものか、さらにはその他の原因によるものかは明らかでない。

つぎに、次式¹⁰⁾により拡散の活性化エントロピーを計算してみると第4表のようになる。

$$D = e\lambda^2 \frac{hT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-E/R T} \quad (3)$$

(3)式において、 ΔS^* および E はそれぞれ拡散の活性化エントロピーおよび活性化エネルギー、 h はボルツマ

Fig. 4. Schematic drawing of swollen state of polyester in water and in perchloroethylene.

ン定数, h はプランク定数である。また, λ は拡散物質の飛躍距離であるが, 本報の場合それを正しく見積ることが困難であるため λ は活性化エントロピーの中に含めた。

第4表から明らかなように, 活性化エントロピーはいずれの系においてもすべて正であるが, パークロルエチレン系のそれは水系のそれに比べて明らかに小さい。

このことは, パークロルエチレン系の拡散係数が水系のそれに比べて大きいのは活性化エネルギーの寄与によるものであることを意味する。

それでは, パークロルエチレン系の活性化エネルギーが水系のそれに比べて小さくなるのはどのような理由によるのであろうか。

拡散の活性化エネルギーのうち, (I) についてはすでに考察したので, ここでは (II) についてのみ考える。

まず, 第一に考えられるのは, パークロルエチレン系と水系における基質の膨潤度の差違である。

しかし, ポリエステル織布をパークロルエチレン中および水中で処理したときの収縮率の結果¹¹⁾を検討してみると (この結果は非常に定性的なものではあるが), パークロルエチレン中での基質の膨潤がとくに顕著であるとは考えにくく, むしろ大差ないと考えるのが妥当なようである。

そこで, 1. パークロルエチレン系, 水系いずれの場合にも基質の膨潤度には大差がない, 2. パークロルエチレン系での基質の染着有効体積は水系でのそれに比べて小さい, 3. 染料分子が比較的小さい場合, パークロ

ルエチレン系での拡散の活性化エネルギーの減少が顕著に現われる, ことなどを考慮すると, 水系およびパークロルエチレン系での基質の膨潤状態として第4図のような模式図を想定することができる。

第4図, a) に示すように, 基質は結晶領域, 中間領域および非晶領域の3つの部分からなるものとする。

第4図, b) は, 水系における膨潤状態を示すものである。水分子は小さな分子であるので基質の非晶領域のみならず中間領域の一部をも膨潤させるが, 基質が疎水性であるためいずれの領域をも大きく膨潤させることはない。

第4図, c) はパークロルエチレン系における膨潤状態を示すものである。パークロルエチレン分子は大きな分子であるため基質の非晶領域のみしか膨潤しないが, 基質が疎水性であるためこの領域を大きく膨潤させる。

以上のような模式図を想定すれば, 上述の 1, 2, 3 いずれの事実をも矛盾なく説明することが可能である。すなわち, 第4図, b) および c) の比較から, たとえ基質全体としての膨潤度は同じであってもパークロルエチレン系の染着有効体積が水系のそれに比べて小さいこと, また染料分子が小さいほどパークロルエチレン系の (II) のエネルギーが水系のそれに比べていちじるしく小さくなることが理解される。

しかし, 第4図の模式図は, あくまで本報の実験範囲内での推定によるものであり, 今後より直接的方法での検討が望まれる。

文 献

- 1) Milicévić; *Textilvredlung*, 4, 213 (1969)
 - 2) 橋本, 山岸; 第5回繊維連合講演会, 大阪(1969)
 - 3) 森田, 内村; 日本化学会第24年会, 大阪(1971)
 - 4) McDowell, Weingarten; *J. Soc. Dyers & Colourists*, 85, 589 (1969)
 - 5) 関戸, 森田; 染色工業, 13, 103 (1965)
 - 6) 関戸, 唐沢, 寒河江, 丁子; 私信
 - 7) 関戸, 松井; 織学誌, 20, 778 (1965)
 - 8) Luck; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 69, 626(1965)
 - 9) 吉田; 染色工業, 8, 389 (1960)
 - 10) Laidler, Eyring; "The Theory of Rate Process" McGraw-Hill, 516 (1941)
 - 11) バイエルジャパン技術部; 染色工業, 19, 72(1971)
-