技術報文

(昭和47年3月6日受理)

ポリエチレンテレフタレート繊維の硫酸化および生成物のカチオン染料による染色

鳥取大学教育学部 曾根 健夫
京都工芸繊維大学繊維学部 山崎 隆・相宅省吾
平安女学院短期大学 村岡 雅一郎

SULFATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBERS AND ITS DYEING WITH CATIONIC DYES

By Takeo Sone*, Takashi Yamazaki**, Seigo Oya**, and Yoichiro Muraoka***

*(Faculty of Education, Tottori University: Koyama-Cho, Tottori City, Japan)

**(Kyoto University of Industrial Art and Textile Fibers: Sakyo-Ku, Kyoto City, Japan)

*** (Heian Jyogakuin Junior College: Kamikyo-Ku, Kyoto City, Japan)

In the previous studies it was pointed out that vinylon acetalized with highly concentrated sulfuric acid as a catalyst had good dyeing properties with a cationic dyes because of introduction of acid groups into polyvinylalcohol.

Attempt was made to treat PET fibers with sulfuric acid as in the case of vinylon.

The treatment was carried out with sulfuric acid of 72 ~ 73 % at 95°C for 1.5 ~ 2hrs and neutralized with bases such as ammonia.

The fiber thus prepared has remarkable advantage in high yields of colours and good washing fastness when dyed with cationic or disperse dyes. The tensile strength of fiber is as high as that of untreated fibers.

(Received March 6, 1972)

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は、衣料用材料として、他の合成繊維よりも多くのすぐれた性質を持っている。しかしその分子の化学的および物理的構造上極めて難染色性であり、現今においてもこの問題は十分解決されたとはいえず、染色には高度の技術が要求されている。特に色相の鮮明な塩基性染料 (カチオン染料を含む) による染色は試みられているが、広く工業化されるに到っていない。この目的に対して数多くの研究が発表されている。繊維の化学的改質による方法としては、第三成分との共重合による方法¹⁾、あるいは取扱いに困難を伴うような化学的活性な薬品による処理²⁾、ま

たは第三成分を添加したうえで硫酸処理を行なう方法³⁾などが発表されている。われわれは第三成分を含まないホモポリマーでも、適当な硫酸処理条件を選ぶことにより、カチオン染料または分散染料により、良好な染色が可能であることを見出した。この場合繊維強度の低下も実用範囲内であり、各種の堅ろう度も良好であった。今般はカチオン染料による染色について報告する。

2. 実験方法

2.1 PET繊維の硫酸化

実験に用いたPET繊維は共重合成分を含まないもので、織度約9.5デニール、延伸倍率5.4~5.5、20本のマルチフィラメントであった。なお繊維は京都工芸繊維大学相宅研究室の熔融紡糸機を用いて紡糸したものである。なお反応に供する前に、非イオン系洗剤 (ノイゲンXY-500) の0.5%水溶液によりよく洗浄し、後水洗乾燥した。

この報文を「合成繊維の改質による染色性改良に関する研究 (第6報)」, Studies on the Improved Dyeing of Synthetic Fibers by Reforming (Part 6) とする。

硫酸は市販の一級試薬を用いた。その濃度は比重から求めたところ 95 % であった。

反応は所定温度の恒温槽中に還流冷却器を付した反応容器をつけ、硫酸溶液が所定温度に到達してから PET 繊維をその中に投入し、ときどき繊維をかきまぜながら所定の時間反応を行なった。浴比は約 1 : 20 である。

反応終了後ただちに流水によりよく洗浄し、その後約 2 % のアンモニア水により 70℃ において約 30 分間処理し、さらに流水により水洗し後乾燥した。

2.2 反応物の堅ろう度試験

“染色”

染料：各種カチオンおよび塩基性染料

染料濃度：2～5 % O. W. F

染色温度：98℃

染色時間：100 分

ソーピング：マルセル石ケンおよび市販高級アルコール系洗剤の 0.5 % 溶液により、約 60℃ においてかきまぜながら、ときどき液を取換えて洗浄した。

耐光堅ろう度試験は前報と同じ方法⁴⁾によった。洗たく堅ろう度試験は下記方法により行なった。

JIS L-1045, MC-3, マルセル石ケン 0.5 %, 炭酸ソーダー 0.2 %, 70℃ ± 2℃ において 45 分間処理した。添付布として絹とアクリルを用いた。判定は変色用グレースケールと比較した。

染料吸着量の測定も前報と同様の方法⁴⁾によった。

2.3 繊維の強伸度測定

繊維測定には旭光精工製自動振動式繊維測定器 D-25-D 型を用い、測定本数 20 本の平均値で表わした。強伸度測定も前報と同様の方法⁴⁾によった。

2.4 反応物中のイオウの定量

定量方法は Schöniger 法⁵⁾によった。500 ml のフラスコを用い、試料は約 30 mg について測定した。なお 5 回測定した平均値をとった。

2.5 反応物の赤外線吸収スペクトル分析

測定試料の作成にあたり、出来るだけ反応量を多くする目的で、未延伸糸を用いた。71 % の硫酸により、90℃ において 50 分間反応を行ない、反応後流水により十分水洗し、乾燥後フェノールおよびテトラクロールエタン 1 : 1 の混合溶剤に溶解し、それをメタノール中に投入して再沈殿を行ない、この操作を 2 回繰返して精製した。未反応 PET の試料も同様の方法をとった。

測定は錠剤法によった。使用機器は日立製作所製 EP I-S2 型であった。

3. 実験結果および考察

3.1 PET 繊維の硫酸化反応および反応物の染色性

第 1 図に、硫酸化反応時間が一定の場合、反応温度および硫酸濃度と反応物の染料吸着量との関係を示した。図に示されるように、反応温度が高いほど、また硫酸濃度が高いほど、染料吸着量が多く、特に硫酸濃度が 71～72 % において急激に増大することがわかった。これらの結果は染料吸着量が、硫酸濃度に大きく依存するこ

Fig.1 Relation between concentration of sulfuric acid and amount of dye adsorbed by PET fiber at various temperatures.

Treated for 90 min. and dyed at 98℃ for 100 min, with Malachite Green.

とを示すものである。硫酸濃度が 71～72 % において、PET 繊維の急激な膨潤が起こり、反応が進みやすくなったものと思われる。

第 2 図に硫酸化反応温度が一定の場合、硫酸濃度および反応時間と、反応物の染料吸着量との関係を示した。図に示されるように、測定した時間の範囲内では、硫酸濃度が高くなるほど、直線および曲線の傾きは大きく、また短時間で、染料吸着活性点の発生が平衡に到達することを示すものと思われる。

第 3 図は硫酸化 PET のイオウ含有量と染料吸着量との関係を示したものである。図に示されるように、両者の間に相関関係はみられるが、比例関係はみられず、この結果から、染色活性点は硫酸化により生じたと思われる硫酸エステル部のみではないことがわかった。

第 4 図は反応生成物の染料吸着等温線を表わす。この曲線は Langmuir 型ともみられるような吸着曲線であり、染料が繊維の染色活性点に染色することを示すものと思われる。染色活性点として考えられるものは、加水分解により生じるカルボキシル基と硫酸エステル部であ

Fig. 2 Relation between reaction time and amount of dye adsorbed when treated with variously concentrated sulfuric acid.

Treated at 90°C. Used dyestuff was Malachite Green.

ろう。ただ染料はカルボキシル基と硫酸エステル部が共存するとき吸着されるものと思われる。それはPETを20%の水酸化ナトリウムにより、90°Cにおいて約0.5時間反応させ、繊維強度が相当低下した状態で反応させても、マラカイトグリーンによりほとんど染色されないことからいえる。したがって硫酸により部分加水分解されたPETが良好な染色性を示す理由は、単に加水分解により、カルボキシル基が多く生成したことによるのではなく、水酸基の硫酸エステル化などが行なわれ、塩基性染料が強い力で繊維に引寄せられることと、繊維の親水性化が行なわれ、表面電位に変化が起こったなどの理由により、カルボキシル基や硫酸エステル部に染色しやすくなったものと思われる。

硫酸化PETのマラカイトグリーンによる染色速度を染料吸着量により測定した結果を第5図に示した。図に示すように、極めて速度が早いことがわかる。これは相当強い吸引力によるものであり、硫酸エステル部の強酸性基の作用によるものと考えられる。

3.2 硫酸化反応および反応物の引張り強度

反応温度および硫酸濃度と、繊維の引張り強度との関係を第6図に示した。図に示すように、反応温度が高いほど、また硫酸濃度も高いほど繊維強度は低下することが明らかであった。さらに反応温度は95°C、硫酸濃度は72%を境界として、それ以上では低下が急激に大きくなることがわかった。

第1図では硫酸濃度が71%から72%に増加した場合

Fig. 3 Relation between content of sulfure and amount of dye adsorbed.

PET fibers were treated with variously concentrated sulfuric acid for 90 min. at 90°C.

Fig. 4 Adsorption isotherm of dye.

Treated RET fiber was dyed with Malachite Green for 3 hrs at 98°C in liquor ratio 1:80.

Fig. 5 Rate of dyeing of treated fiber is shown by relation between amount of dye adsorbed and dyeing time.

Fiber was treated with 72% sulfuric acid at 95°C for 90 min and dyed with Malachite Green.

に、染色量が急激に増加したが、この引張り強度では、それほど低下していないことになり、加水分解による分子の切断と、染色性とは直接関係しないことを示すものと思われる。

第7図に反応時間および硫酸濃度と、引張り強度との関係を示した。図から硫酸濃度が高いほど、反応時間が長いほど、強度低下が大きく、とくに72%以上の場合には反応開始後30分間に急激に強度低下が起ることがわかった。

第8図に反応時間および反応温度と、引張り強度との関係を示した。図からわかるように反応温度が高いほど強度低下が短時間に進むことが明らかにされた。第7図の結果とあわせて考えると、引張り強度は硫酸濃度と反応温度に大きく左右され、反応時間には終局的にはあまり影響されないことがわかった。

3.3 硫酸化PETの赤外線吸収スペクトル

PETの硫酸化反応の機構を確認する目的で、未処理および硫酸化PETのIRスペクトルをとり、水酸基の量を比較検討した。

水酸基の吸収はやや問題を含むが、同一条件による処理であることと、文献⁶⁾上からも適当な吸収が見当たらないことから、 3400 cm^{-1} の吸収を対象とした。硫酸化により変化を受けないと思われる官能基としてメチレン基を選び、そのうち最も吸収の大きい 1410 cm^{-1} を基準とした。未処理および硫酸化物それぞれについて、ベースライン法により求めた CH_2 基とOH基の吸光度の比を比較することにより、OH基の量の変化を判定した。

未処理および硫酸化物のIRスペクトルを第9図に、 CH_2 基とOH基の吸光度の比較を第1表に示した。表に示されるように、未処理の場合には、 CH_2 とOHの吸光度の比の値は0.467であるが、硫酸化物の方は、0.260で約56%に低下しており、加水分解により増加するはずの水酸基が、約半分に減少したことを示している。し

Fig. 6 Relation between tensile strength and concentration of sulfuric acid. PET fibers was treated for 90 min.

たがって、PETを硫酸により処理を行なった場合、OH基の硫酸エステル化が同時に行なわれているものと考えられる。なお測定に用いた反応物試料のイオウ含有率は2.58%であった。

3.4 反応物の耐光および耐洗たく堅ろう度

染色物の耐光および耐洗たく堅ろう度試験の結果を第2表に示した。表にあげた染料の中には比較的高い耐光堅ろう度を示すものがあったが、ビニロンの場合⁷⁾に比べて、一般に低い値を示した。PETの場合には表面染

Fig. 7 Relation between tensile strength and reaction time. Reacted at 90°C .

Fig. 8 Relation between reaction time and tensile strength of fiber at various temperatures. Reacted with 71% sulfuric acid.

Table 1 Optical density of CH_2 and OH groups in IR spectra of treated and untreated PET.

Groups	untreated		treated	
	CH_2	OH	CH_2	OH
wave number cm^{-1}	1410	3400	1410	3400
optical density	0.0941	0.0440	0.2237	0.0580
ratio of optical density OH/ CH_2	0.467		0.260

Fig.9 INFRARED SPECTRA OF TREATED AND UNTREATED PET.

Table.2 Fastness to light and washing of dyed fibers.

Dyestuff	Fastness to light	Fastness to washing	
		change in colour	staining
Sevron Brill. Red 2B	1		
Red GL	5 ~	4	5
Blue B	1	5	5
Yellow L	5 ~	5	5
Brown YL	3 ~ 4	4 ~ 5	
Green B		4	5
Astrazon Blue 5GL	2	3	5
Blue 3RL	3 ~ 4	4 ~ 5	5
Blue FGL	1		
Yellow 3G	4	4	5
Red Violet FRR	1	4 ~ 5	5
Pink FG		3 ~ 4	5
Dlorlene Fast Red CBL	4	4 ~ 5	5
Fast Yellow 4RL	5		
Fast Blue CBL	1		
Green JJO		4 ~ 5	5
Deacryl Supra Red CBL		4 ~ 5	5
Supra Red GRL	4 ~ 5		
Supra Blue 5GL	1		
Supra Brill. Yellow 2G	4 ~ 5	4 ~ 5	5
Aizen cathilon Black BH		4 ~ 5	5
Yellow GLH		5	5

着であり、その影響があるいは他の原因によるものとも考えられる。

洗たく堅ろう度の測定結果は、表に示されているように変退色、汚染とも十分な堅ろう度を示し、実用に耐えるものと思われる。

4. 結 論

以上の実験結果から、第三成分などを含まないPET繊維でも、適当な条件で硫酸化することにより、カチオン染料で常圧下、濃厚、鮮明な色相に染色が可能であることが判明した。染色物の耐光堅ろう度は、実用上不十分な点があり、この解決は今後の課題であるが、引張り強度および洗たく堅ろう度は十分実用に耐え得るものと思われる。

硫酸化PETに対する塩基性染料の染着機構は、次のように考えられる。すなわちPETが硫酸により部分加水分解され、カルボキシル基が増加したうえに、生じた水酸基が硫酸によりエステル化され、その強い酸性基の作用により、染料分子がPETに引寄せられ、より親水性の増加と表面電位の変化の関係と相まって、酸性基にイオン結合的に染着するものと思われる。

付記：この報告は昭和46年10月28日繊維学会秋期研究発表会（京都工芸繊維大学 繊維学部）において発表した内容に、一部その後の研究を追加したものである。

IRスペクトル分析に協力いただいた日立化成工業K K 曾根康夫博士および各種試験に協力いただいた平安女学院短期大学 本田正子氏に感謝致します。

文 献

- 1) 横内 滯；織学誌，繊維と工業，**21**，S.22，
(1965)
- 2) D. R. P 970581，E. P 855446 など
- 3) 特許出願公告，昭和- 43 - 16901
- 4) 曾根健夫，山崎 隆，相宅省吾，村岡雍一郎；織学誌，**27**，411(1971)
- 5) 上野景平；化学の領域，**12**，942(1958)
- 6) R. G. J. Millier, H. A. Willis ;
Trans, Farady Soc, **49**, 437(1953)
A. Miyake ; *J. Polymer Sci*, **38**, 501(1959)
- 7) 曾根健夫，山崎 隆，相宅省吾，村岡雍一郎；織学誌，**27**，416(1971)