(昭和49年2月4日受理)

ポリエステル中の分散染料の拡散に対する Williams—Landel—Ferry式の適用

帝人株式会社・繊維加工研究所 喜多村一夫

APPLICATION OF WILLIAMS - LANDEL - FERRY EQUATION TO THE DIFFUSION OF DISPERSE DYES IN POLYESTER

By Kazuo Kitamura

(Fiber and Textile Research Institute, Teijin Ltd.,
Ibaraki-Shi, Osaka-Fu, Japan)

1. The applicability of equation (1), obtained by the author, to the diffusion of many disperse dyes in the aqueous dyeing of polyester rolled film was investigated using the data published in literature.

$$\log a_T = \log \frac{D_s}{D} = - \frac{c_1 (T - T_s)}{c_2 + T - T_s} \quad (1)$$

$$(c_1 = 5.99, \quad c_2 = 57.5)$$

where a_T , D and T are shift factors, diffusion coefficient and absolute temperature, respectively. The subscript s indicates the values at a reference temperature. The square of the diffusion layer, l , was used in place of the diffusion coefficient. It was found that eq. (1) is applicable to the diffusion of many dyes practically used, and that $\log l_s^2$ decreases with the increase in the molecular size of the dyes.

2. Eq. (1) was also found to be applicable to the dyeing of polyester in tetrachloroethylene (TCE) as it was in aqueous dyeing. The increase in the diffusion coefficient and the smaller dependence on temperature in the TCE dyeing than in the aqueous dyeing were explained by the lowering of T_s due to the lowering of the glass transition point of the polyester in TCE.

(Received February 4, 1974)

1. 緒 言

最近、ポリエステル繊維の染色分野では、合理的に染色条件を設定することによって、染色時間を短縮しようとする研究が活発に行なわれている。

従来は、染色初期の段階では多少の不均染が生じても、マイグレーションによってこれを改良すればよいという考え方がとられていたので¹⁾、マイグレーションに必要な時間を見込んだ、かなり長時間の染色条件が採用されていた。これに対し、最近、用いる染色機の均染能力に応じて、不均染にならないように染色速度を設定すれば、最初から均染が得られるから、マイグレーションの必要がなく、全体として染色時間が短縮される、という

考え方に変わっている。たとえばBayer社のResolin-S法²⁾では、昇温時に染色速度が増加しはじめる温度(吸収開始温度)から最高染色温度(吸収開始温度 + 25℃)までを染料の吸収域とみなし、吸収域における昇温速度を制御することによって、染色速度を調節しようとする方法がとられており、染色機の機種別に、その均染能力に応じた昇温速度表が与えられている。したがって、染色技術者は、染色しようとする繊維の染色性の難易、使用染料の種類および濃度、キャリア使用の有無などの条件に応じ、標準化された方法で吸収開始温度だけを決定すれば、あとは自動的に昇温条件が設定できるようになっている。

一方、著者らは、ポリエステル中における分散染料の

拡散係数の温度依存性は、Williams-Landel-Ferry式(以後WLF式と略記する)の形に整理できることを見出し、数種のアゾ染料について次式を得た³⁾。

$$\log a_T = \log \frac{D_s}{D} = - \frac{c_1(T-T_s)}{c_2+T-T_s} \quad (1)$$

$c_1=5.99, c_2=57.5$

ここで、 T_s は基準温度で、染着率—温度曲線の変曲点に相当するが³⁾、これはまた、ガラス転移温度、 T_g とも対応のあることが確かめられている^{3),4)}。また、 a_T 、 D および T はそれぞれ移動因子、拡散係数および絶対温度で、添字 s は基準温度における値であることを示す。そして、(1)染料の違いは $\log D_s$ に現われ、これは染料の分子面積とともに減少すること、(2)染料以外の、たとえば繊維の染色性の難易、拡散時の相対湿度、キャリア使用の有無およびその濃度など T_g に影響するような因子は、すべて T_s の違いとして整理できること、などを明らかにした^{3~5)}。

ところで、標準化された方法で簡単に染色条件を設定するためには、Resolin-S法のように、与えられた条件に応じて吸収開始温度だけを決定すれば、あとは染色機の機種別に定められた共通の昇温速度をとるのが非常に便利であるが、これは、繊維、染料、キャリアその他の染色速度に影響を与える因子の違いに関係なく、吸収開始温度以上における染色速度の温度依存性が一定である、という前提のもとに成り立っているものと考えられる。一方、式(1)が成立することは、 T_s だけを定めることによって拡散速度の温度依存性が規定されることを意味する。したがって、現在、一般に用いられているほとんどの染料についても式(1)が成立するかどうかは、実用的な染色条件を設定する場合の基礎知見として興味ある問題である。そこで、多数の染料の拡散に対する式(1)の適用性を、文献値⁶⁾により検討した⁷⁾。

また最近、テトラクロロエチレン(以後TCEと略記する)からの染色が公害防止の面から注目されている。TCEから染色する場合には、水からの染色に比し、拡散係数が増加するとともにその温度依存性が減少する⁸⁾。これは、自由体積理論の立場からみると、 T_g に対応する T_s の低下から説明できるものと思われる。そこでこれを確かめるため、水およびTCEからの染色に関する文献値⁸⁾についても、あわせて式(1)の適用性を検討し⁷⁾、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

TCEから染色する場合と、水から染色する場合との T_g の差を推定するため、種々の温度で、TCEおよび水中における繊維の収縮率を測定した。

試料：20 dのポリエチレンテレフタレート(以後PETと略記する)モノ・フィラメントを用いた。試料の複屈折度および密度は、それぞれ、0.166および1.3890(d_4^{25})であった。また、TCEは東亜合成のものを用い、使用中の変質を避けるため、安定剤を含んだまま実験に供した。

収縮率の測定：約1 mの試料を、所定温度の溶媒中に1時間浸漬して収縮させた。また、収縮率は、10 mg/dの荷重をかけて、試料の収縮前後の長さを実測することにより、次式から求めた。

$$\text{収縮率} = \frac{\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}}{\text{収縮前の長さ}} \times 100 (\%)$$

3. 結果および考察

3.1 多数の分散染料の拡散に対する式(1)の適用性

最近、フィルム巻層法によって、水から染色する場合の43種のバニール染料の拡散挙動が検討され、拡散層数、 l の温度依存性が報告されている⁹⁾。そこで、 l^2 は拡散係数に比例するものと考え⁹⁾、原報の第6~第13図(l と温度との関係)を、 $\log l^2$ vs. T としてプロットしなおし、その一部を図1に示した。煩雑になるのを避けるため、ここではColour Indexに記載されている染料のプロットだけを示すにとどめたが、全染料について、 $\log l^2$ と T の間には、図にみられるように、ほぼ平行する直線関係が得られた。また、詳細に観察すると、図中に同時に示してある式(1)をあらわす曲線と同方向にわん曲している染料が多い。

従来、測定温度範囲の狭い実験からは、 $\log D$ と $1/T$ (または T)との間には、直線関係が報告されている。し

Fig. 1-A

Fig. 1-B

Fig. 1-C

Fig. 1-D

Fig. 1-E

Fig. 1-F

Fig. 1-G

Fig. 1 $\log l^2$ vs. temperature⁶⁾ and $\log a_T$ vs. $(T - T_s)$ in the aqueous dyeing of Hostaphan film. The curve showing the relation of $\log a_T - (T - T_s)$ is derived from equation (1).

かし、温度範囲が広がると、 $\log D-1/T$ (または T) プロットはもはや 1 本の直線ではあわせなくなる。これに対し、WLF 式と同じ形の式 (1) が適用されることはすでに指摘したとおりである⁹⁾。そこで、図 1 のプロットも式 (1) であらわされる曲線の一部で、染料に係なく式 (1) が適用できるものと仮定すると、これらのプロットは、同一フィルムに関するものであるから、全染料について一定量の横軸方向の移動と、各染料ごとの、適当量の縦軸方向の移動とによって、図中に任意に引いた式 (1) をあらわす曲線に適合しなければならない⁸⁻⁹⁾。そこで、この方法で適合性を調べた結果を同時に図 1 に示した。図からわかるように、ほぼ満足すべき適合性が得られたので、次に、それぞれ、縦および横軸方向の移動量から求めた $\log l_s^2$ および T_g の妥当性について検討する。

T_g : この実験では、Kalle 社のホストファン・フィルムが用いられている。その詳細が明らかでないので、正確には論じられないが、ここで得られた T_g 、98°C は、(1) 微細構造が異なる PET 繊維の T_g として 90~113°C が得られていること⁹⁾、(2) あとで述べるように、マイラー・フィルム (DuPont 社製) の T_g は 88~92°C と考えられること、(3) RH 100% 時のダイアボイル・フィルム (三菱化成製) の T_g が 95°C であること⁹⁾、などから、ほぼ妥当な値とみられる。

$\log l_s^2$: $-0.65 \sim 0.25$ の範囲にあり、染料による大きい違いはみられなかった。また、構造がわかっている染料について、 $\log l_s^2$ と分子面積との関係を、前に著者らが得た $\log D_s$ と分子面積との関係⁹⁾ とともに図 2 に示した。この中には同一染料が 3 種含まれている。そこで、これらの染料のプロットを実線で結んで示した。またそのうち、図でその位置が比較よく一致している 2 染料を仲介とし、かつ D と l_s^2 が比例関係にあることを利用して、 $\log D_s$ と $\log l_s^2$ 目盛りの相対的な位置を調整した。その結果、 $\log D_s$ と $\log l_s^2$ のいずれも測定されているアゾ染料について、 $\log D_s$ および $\log l_s^2$ と分子面積との関係はほぼ一致することがわかった。これは、あとで考察するように、ここで得られた $\log l_s^2$ の妥当性を示すひとつの根拠になるものと思われる。なお、アントラキノン染料については、アゾ染料とは別の関係が得られた。その理由は明らかでないが、分子面積と拡散係数との関係が染料種属によって異なるという結果は関戸らによっても得られている¹⁰⁾。

ところで、無定形高分子中における簡単な有機化合物の拡散は藤田らの式〔式 (2)〕でよく説明される¹¹⁾。

$$\frac{D}{RT} = A_d \exp\left(-\frac{B_d}{f}\right) \quad (2)$$

Fig. 2 $\log D_s$ and $\log l_s^2$ vs. molecular size of dyes. The product of the longest diameter of a Stuart molecular model and the diameter perpendicular to it was used as the molecular size. In the figure, the points of same dyes are connected with vertical lines. The location of $\log l_s^2$ scale was adjusted to $\log D_s$ scale by using the linear relation between D_s and l_s^2 and shifting $\log l_s^2$ scale so that the points of same dyes on both scales become as close as possible. (In this case, two dyes, of which the points on both scales are near in the figure, were used.) White and black dots indicate azo and anthraquinone dye, respectively.

ここで、 D 、 R および f は、それぞれ、熱力学的拡散係数、ガス定数および平均自由体積分率である。また、 A_d および B_d は拡散分子—高分子系に固有の定数であるが、とくに A_d は拡散分子の形や大きさに関係し、また B_d は WLF 式の誘導過程¹²⁾における係数 B と類似の性質をもつ。

ポリエステル中の分散染料の拡散に式 (2) を適用しようとする場合には、拡散係数に濃度依存性がないので¹⁰⁾、熱力学的拡散係数のかわりに相互拡散係数がそのまま用いられる。そこで、 f の温度依存性が、

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (3)$$

であらわされるものとし、また対象とする温度差が小さいので、 RT 項を省略すると、式 (2) から式 (1) に相当する関係が得られる。したがって、 B_d は式 (1) の係数 c_1 に対応するものとみなされるが、一方、Bueche¹³⁾ および Cohen, Turnbull¹⁴⁾ らによると、これは、拡散に必要な大きさのホールを形成するために共同運動を必要とするセグメント数、したがってホールの大きさに関係するから、元来は、拡散分子の大きさとともに増加する性質をもつものと考えられる¹⁰⁾。なお、ここで f_g および α_f は、それぞれ、 T_g における平均自由体積分率および平均自由体積分率の熱膨張係数である。

ところで、藤田らによると、ポリアクリル酸メチル中

におけるアルキルアセテート類の拡散では、 A_d は拡散分子の大きさによって変わるけれども B_d は一定である、という結果が得られている¹¹⁾。また、メタノール-ポリアクリル酸メチル、ベンゼン-ゴム系などの B_d も、アルキルアセテート-ポリアクリル酸メチル系のそれとほとんど変わらない。一方、Dumbletonらは、PET中の分散染料の拡散に式(2)が適用されることを示したが、この場合は、非晶配向度が大きく変わると B_d が変化する¹⁰⁾。

したがって、これまでに著者らが報告した結果³⁻⁵⁾も含め、繊維、フィルムなどの試料や染料の違いに関係なく近似的に式(1)が適用される点については、試料の非晶配向度や染料の大きさなどにそれほど大きい違いがなく、また f の温度依存性も一定とみなされるため⁴⁾と解釈される。また、 $\log D_s$ あるいは $\log l_s^2$ が染料により変化するのは、もちろん、 A_d の変化に対応する。これらが染料の分子面積とともに減少するのは当然であろう。

以上から、ここで検討した染料(現在実用に供されている染料の大半になるものと思われる)の拡散には、実用的には式(1)が適用されるものと考えられる。

3.2 TCEからの染色に対する式(1)の適用性

最近、水およびTCEから染色する場合の、マイラー・フィルム中における分散染料の拡散係数の温度変化が報告されている⁸⁾。そこで、これらのデータについて、3.1と類似の方法で式(1)の適用性を検討した。

まず、マイラーを水から染色するときの T_g を推定するため、 $\log D_s$ ⁸⁾およびマイラー中の拡散係数¹⁰⁾が測定されている染料について、 $\log D$ - T プロットを行なった。結果を図3に示す。試料が違っても同一染料については $\log D_s$ は一定と考えられるから、染料ごとに $\log D_s$ に対応する温度を求めると、図に示したようにほぼ一致する値が得られた。そこでその平均値をとると、マイラーを

Fig. 3 $\log D$ vs. temperature in the aqueous dyeing of Mylar film.
 T_g of Mylar film on aqueous dyeing was assumed to be the mean value of the temperatures at which $\log D$ is equal to $\log D_s^3$ already known for each dye.
 Dye —
 A: Orange 3, B: Red 1, C: Yellow 3

水から染色するときの T_g として88℃が得られる。

つぎに、水およびTCE中における T_g の差を知るため、各溶媒中における収縮率を測定した。その結果を図4に示す。収縮開始温度付近における収縮率は、測定条件からみると、必ずしも平衡値には達していないが、誘導期間が一般に短いので¹⁷⁾、収縮開始温度自体は、これから十分推定できるものと思われる。一方、収縮開始温度は T_g に相当するものとみなされるから¹⁷⁻¹⁹⁾、図4の収縮開始温度の差から、両溶媒中における T_g の差を推定すると約34℃となる。

Fig. 4 Shrinkage of polyester fiber as a function of treating temperature in solvents.
 Starting temperature of shrinkage was used for the estimation of glass transition temperature of the fiber in each solvent.

以上から、水から染色するときの T_g 、水およびTCE中におけるPET繊維の T_g の差などに関する知見が得られたので、次に、Red 60およびRed 88に関する文献値⁸⁾について $\log D$ - T プロットを行なった。これを図5に示す。いま、溶媒に関係なく式(1)が適用できるものと仮定すると、溶媒ごとに一定量の横軸方向の移動と、染料ごとに一定量の縦軸方向の移動とによって、図中に任意に引いた式(1)をあらわす曲線に適合しなければならない。図5に示したように、Red 60の場合には良好な適合性が得られたが、Red 88の場合には式(1)が適用されず、式(1)の係数 c_1 を20%だけ大きくした式に適合することがわかった。またこの場合、 T_g は、水：92℃、TCE：57℃であった。水から染色する場合の T_g 、92℃は、さきに推定した T_g 、88℃ともほぼ一致する。また、両溶媒中における T_g の差35℃は、PET繊維について求めた T_g の差とよく一致している。水およびTCE中における T_g はもちろん試料によって異なる。しかし、微細構造の異なる繊維について求められた、RH 0%と100%中との間の T_g の差には、微細構造の影響がほとんどみられないこと¹⁹⁾などから、両溶媒中における T_g の差にも試料

Fig. 5 $\log D$ vs. temperature⁸⁾ and $\log a_T$ vs. $(T-T_g)$ in the dyeing of Mylar film.

Curves a and b are derived from equation (1) and the modified equation in which $1.2c_1$ is used instead of c_1 in equation (1), respectively.

による大きい違いがないものと仮定すると、ここで得られたTCE中の T_g は妥当な値と考えられる。また、Red 60 (1.5 ジメチルアミノ-4.8-ジオキシアントラキノ)の $\log D_g = -10.35$ は、図2に示した、アントラキノ染料の $\log l_g^2$ と分子面積との関係ともよく一致しており、この染料の場合、式(1)が適用できるものと考えられる。

これに対し、Red 88の場合には係数 c_1 を20%だけ大きくした式に適合した。この染料は分子量(428)だけしか報告されておらず、構造は不明であるが、分子量から推察すると、分子が非常に大きくなっているものと思われる。したがって、いままで検討してきた程度の大きさの染料の拡散に必要なホールを形成するために要する数のセグメントの共同運動によっては、この染料の拡散に必要な大きさのホールが形成できないため、係数 c_1 が増加したものと解釈される。ちなみに、この染料の $\log D_g = -11.65$ は図2からみても、非常に小さい値である。

以上から、TCEから染色する場合にも、拡散係数の温度依存性はWLF式の形に整理できること、また水から染色する場合に比し、TCEから染色する場合の方が同一温度における拡散係数が増加し、その温度依存性が減少するのは、TCE中における T_g の低下に対応する T_g の低下と、それに伴う $(T-T_g)$ 項の増加から説明される

ことなどがわかった。しかし、拡散係数の増加や T_g の低下に関する構造論的解釈などについては、別の観点からの取り扱いが必要で、すでに興味ある報告がみられる⁹⁾。

4. 総括

高分子中における低分子の拡散については、一般に、活性化エネルギーの概念からの取り扱いと、自由体積の観点からの研究とが行なわれているが¹⁰⁾、ここでは、後者の立場に立ち、著者らがすでに得た式(1)の文献値に対する適用性を検討した。その結果

- (1) 現在通常用いられている多数の染料の拡散に式(1)が適用でき、 $\log D_g$ または $\log l_g^2$ は染料の分子面積とともに減少すること。
- (2) TCEから染色する場合にも、非常に大きい染料以外、式(1)が適用され、水と比較した場合の染色溶媒としてのTCEの影響は、 T_g の低下から説明されること、などを確かめた。

文 献

- 1) U. Lerch; *Melliand Textilber.*, **42**, 540 (1961)
- 2) たとえば W. Beckmann, 末次正彦; 染色工業, **19**, 660 (1971); **20**, 673 (1972)
- 3) 椿 茂雄, 喜多村一夫; 日化, **1972**, 133
- 4) 喜多村一夫, 小林重信; 日化, **1972**, 2127
- 5) 喜多村一夫, 吉田三郎, 椿 茂雄; 日化, **1972**, 2219
- 6) M. Hammoudeh, E. Schönphlug; *Melliand Textilber.*, **52**, 1063 (1971)
- 7) 喜多村一夫; 京都大学提出学位論文(1973)
- 8) 片山 明, 北野靖典, 黒木宣彦; 織学誌, **28**, 302 (1972)
- 9) 関戸 実, 小島 弘; 織学誌, **21**, 644 (1965)
- 10) 関戸 実, 小島 弘; 織学誌, **22**, 33 (1966)
- 11) H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto; *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 424 (1960)
- 12) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry; *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- 13) F. Bueche; *J. Chem. Phys.*, **24**, 418 (1956)
- 14) M. H. Cohen, D. Turnbull; *ibid.*, **31**, 1164 (1959)
- 15) C. A. Kumins; *Difusion in Polymer*, Academic Press, Chap. 4 (1968)
- 16) J. H. Dumbleton, J. P. Bell, T. Murayama; *J. Applied Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968)
- 17) A. S. Ribnick, H. D. Weigmann, L. Rebenfeld; *Textile Res. J.*, **73**, 176 (1973)
- 18) 藤野清久, 藤本典秀, 江藤国臣; 織機誌, **14**, 291 (1961) (1961)
- 19) P. R. Pinnock, I. M. Ward; *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 521 (1966)