(昭和51年5月24日受理)

ポリプロピレンおよびポリスチレンの染料脱着挙動

京都工芸繊維大学繊維学部 清 造 剛・藤 原 暁

DYE DESORPTION BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE AND POLYSTYRENE

By Tsuyoshi Kiyotsukuri and Satoru Fuziwara

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The following samples of polypropylene and polystyrene were prepared. Disperse dye (1,4-diamino anthraquinone) was sandwiched between two films and hot-pressed, and then quenched (quenched film) or cooled gradually (annealed film). Quenched film was heat-treated at 150°C for 5 hr (heat-treated film). The dye desorption in boiling water for above samples was measured.

For polystyrene, the desorption rate was very low, and slightly differed by the dye content, the hot-pressed temperature and the hot-pressed time. The crystallization of dye molecule was recognized by X-ray measurement for heat-treated film and annealed film, and the desorption rate of these films increased. For polypropylene, dye content available for desorption increased and the desorption rate decreased by increasing the hot-pressed time and the hot-pressed temperature. By annealing, the crystallinity measured by density method increased and the desorption rate decreased. The value of the diffusion constant in desorption for polypropylene is 200 times larger than that for polystyrene, and is nearly half of that in absorption for polypropylene. Some discussion was made on these dye desorption behaviors.

(Received May 24, 1976)

1. 結 言

ポリプロピレン繊維の染色性に関しては、その実用的な必要性から種々の研究が行なわれている¹⁾。しかしポリプロピレン繊維は高度に結晶性であり、さらに有力な染着座席がないために、そのままでは原液着色以外に高濃度に染色することは極めて困難である。それだけに原液着色された染料の存在状態やその脱着挙動は、ポリプロピレン繊維の難染色性や低堅ろう度の原因とも関連して興味を持たれる。ところがポリプロピレン繊維の染料脱着挙動に関する研究は、実用的な洗たく堅ろう度の測定を目的とした比較的低温での脱着以外は検討されていないようである。しかし低温では染料の脱着量が少なく、また繊維の結晶化度の相違が染料の拡散挙動に影響し、染料の存在状態が脱着挙動に適確に反映しない懸念がある。

そこで本研究では、ポリプロピレンおよびそれと比較する目的で同様に有力な染着座席を有しないがしかし非晶性であるポリスチレンを供試して、分散染料を試料中にホットプレスにより溶融下に封入し、封入染料量、ホ

ットプレス時の溶融条件、ならびにその後の熱処理が沸とう水中での染料脱着挙動に及ぼす影響を、試料の微細構造や染料の存在状態と関連させて検討した。

その結果、ポリスチレンでは脱着速度は非常に遅いが、染料の溶解度が大きく、染料量や溶融条件により脱着速度は相違しなかった。また熱処理により染料が結晶化し、脱着速度が速くなるという興味ある現象が観察された。一方、ポリプロピレンでは染料の溶解度が小さく、溶融時間や溶融温度を増加させると脱着に關する染料量が増加し、脱着速度が遅くなる傾向が認められた。またホットプレス後徐冷すると密度法結晶化度が顕著に増加し、染料脱着率が顕著に低下することが観察された。ポリプロピレンの脱着実験より求めた拡散係数の値はポリスチレンのその200倍大きく、またそれはポリプロピレンの染色実験より求めた拡散係数の値のほぼ半分であった。これらの諸結果に関して以下に報告する。

2. 実 験 法

2.1 染料封入試料の調製

分散染料は1,4-ジアミノアントラキノン(C.I. Dis-

perse Violet 1)の市販特級試薬を用いた。この染料のDTA法で測定した融点は 270°C (文献値 262°C ²⁾, 266°C ³⁾)であった。試料重合体のポリスチレンは市販のチップ(昭電*4)をホットプレスして製膜し、ポリプロピレンはTダイ法製膜した未延伸未配向フィルム($m_p=170^{\circ}\text{C}$, $M.I.=2.0$, 厚さ $=150\mu$)を入手して用いた。これらのフィルムに少量のアセトンで溶解した所要量の染料を均一に塗布して乾燥させた後、もう1枚のフィルムでサンドウィッチし、中央部をくり抜いた厚さ 100μ のアルミ板をスペーサーとして用いてアルミ箔の間にはさんでホットプレスを行ない、染料封入試料を調製した。標準の試料調製条件は、染料封入量 12 mg/g film とし、ポリスチレンでは 260°C 、ポリプロピレンでは 200°C で3 min 予熱したのち、 100 kg/cm^2 で加圧・徐圧を3回繰返して脱泡し、最後に 200 kg/cm^2 に加圧し、ホットプレスに入れてから5 min 後に水中で急冷したものであり、以下本文あるいは図表中に特に条件の記載のない場合はこの条件によったものである。

2.2 熱処理条件

試料をアルミ板の間にはさんでホットプレスに入れ、 $20\sim 30\text{ kg/cm}^2$ の加圧下に 150°C で5 hr 熱処理を行ない、水中で急冷して熱処理試料を調製した。またホットプレスで製膜後水中で急冷した急冷試料(上記の染料封入試料)のほかに、ホットプレス中でそのまま放冷した徐冷によるアニール試料も調製した。この場合 100°C 付近まで降温するのにポリスチレンでは約2 hr、ポリプロピレンでは約1.5 hr を要した。

2.3 染料脱着法

Patterson⁴⁾がPET繊維の拡散係数測定に用いた方法に準じて行なった。すなわち、試料を沸とう水中に浴比1:1000で保持し、所定時間ごとに脱着した染料量を比色定量した。脱着率は封入染料量に対する%で示した。

2.4 密度測定法

ポリスチレンでは ZnSO_4 水溶液、ポリプロピレンではイソプロピルアルコール/水系の密度勾配管を用い、 30°C で測定した。ポリプロピレンの結晶化度は $\rho_c=0.85\text{ g/cm}^3$, $\rho_a=0.936\text{ g/cm}^3$ ⁵⁾を用いて算出した。

2.5 X線測定法

東芝自記X線回折装置ADG-301型を使用し、Niでフィルターした $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、反射法によって干渉強度曲線を作製した。ポリプロピレンの結晶化度算出には $2\theta=10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ を使用した。

3. 結果と考察

3.1 染料吸着挙動

まずポリスチレンとポリプロピレンの染料吸着速度を測定した。図1に過飽和染料溶液($1\text{ g}/300\text{ ml}$)中で沸とう下に1,4-ジアミノアントラキノンを用いて染色した場合の染色速度曲線を示す。なお吸着量はポリスチレンではモノクロルベンゼンで溶解し、ポリプロピレンではモノクロルベンゼンで抽出し、比色定量した。この図で、ポリプロピレンは比較的染色速度が速く、2 hr 後にはかなり平衡に近づいているが、その吸着量は20 hr 後でも 0.47 mg/g であり、比較のため同一条件で染色したナイロン6とPETの10 hr 後の吸着量がそれぞれ 6.5 mg/g と 11.35 mg/g であるのに比べると極端に少ない。一方ポリスチレンは染色速度が遅く、20 hr 後でもまだ吸着量は直線的に増加しているが、その吸着量は20 hr 後で 0.83 mg/g であり、ポリプロピレンに比較すると多いが、ナイロン6やPETに比較するとやはり非常に少ない。

3.2 結晶化度と密度

染料封入試料および染料を使用せずにそれらと同一の処理を行なったcontrol試料について、密度測定およびX線測定を行なった。得られた結果をポリスチレンについて表1に、ポリプロピレンについて表2に示す。ポリスチレンでは、X線的には結晶の存在は全く認められなかったが、封入試料では熱処理により密度が若干増加しており、染料の存在により分子鎖の充てん性が若干向上するようである。一方ポリプロピレンでは熱処理により結晶化度がかなり増加しており、特に封入試料の密度法結晶化度が顕著に高いことが特徴的である。熱処理によりX線法結晶化度に比べて密度法結晶化度が高くなる現象は、熱処理によるパラクリスタルオーダーの微結晶

Fig. 1 Dyeing rate curves for polystyrene and polypropylene at boiling temperature.

Table 1 Effect of heat-treatment on density of polystyrene.

Heat-treatment	Density (g/cm ³)	
	Control	Sample
Quenched	1.051	1.052
Annealed	1.050	1.056
150°C h.t.	1.050	1.063

Table 2 Effect of heat-treatment on crystallinity of polypropylene.

Heat-treatment	Crystallinity (%)			
	by X-ray method		by density method	
	Control	Sample	Control	Sample
Quenched	27.8	29.6	51.5	65.6
Annealed	42.9	46.4	70.6	91.5
150°C h.t.	44.4	44.9	75.7	85.5

の増加を意味するが、control 試料に比べて封入試料の密度法結晶化度が高くなることから、染料分子の存在がパクリスタルの発生を助長することが示唆される。

3.3 ポリスチレンの染料脱着挙動

図2に280°Cでホットプレスした試料の封入染料量を変化させた場合の脱着速度曲線を示す。ポリスチレンは染料の吸着と同様に、脱着においても速度が非常に遅く、脱着量は非常に少ない。しかし染料量による脱着速度の差異はほとんど認められず、これは染料濃度と脱着量が比例しており、これらの染料濃度の範囲では拡散係数が一定で濃度依存性のないことを意味しよう。このように分散染料の拡散係数がポリマー中の染料濃度に無関係であることは一般に認められているところである⁹⁾。

図3および図4にそれぞれ熔融温度および熔融時間を変化させた場合の脱着速度曲線を示す。この場合も熔融温度や熔融時間による差異はほとんど認められない。この現象は後述するポリプロピレンの場合と相違しており、

Fig. 2 Effect of dye content on desorption rate curves for polystyrene hot-pressed at 280°C.

Fig. 3 Effect of hot-pressed temperature on desorption rate curves for polystyrene.

Fig. 4 Effect of hot-pressed time on desorption rate curves for polystyrene.

ポリスチレン中では染料が260°C、5minの熔融でその分散状態が均一で十分平衡に達していることを示唆する。

図5に熱処理による脱着速度曲線の変化を示す。急冷試料、徐冷によるアニール試料、150°C熱処理試料の順に脱着速度が速くなっている。この結果は、表1の密度測定で分子鎖の充てん性が熱処理で若干向上しており、染料分子がより拡散しにくくなるであろうとの予想と逆であり、注目される。この挙動の原因としては、熱処理中に染料分子がフィルム表面へmigrationを起こして脱着し易くなることが考えられる。そこでフィルム断面の顕微鏡観察を行ってみたが、断面における染色むらは認められなかった。また、これによる原因とするなら、脱着速度が初期に顕著に増加すると考えられるが、脱着速度曲線にはそのような傾向は認められない。

図6にこれらの試料および染料のX線回折強度曲線を示す。150°C熱処理試料およびアニール試料には $2\theta = 11.2^\circ$ 付近に染料の結晶の回折ピークが認められる。こ

Fig. 5 Effect of heat-treatment on desorption rate curves for polystyrene.

Fig. 6 Effect of heat-treatment on X-ray diffraction intensity curves for polystyrene.

れより、染料分子は熱処理により集合して結晶化することが判明した。繊維中における染料集合体の存在に関しては若干の研究が報告されており⁷⁾、またX線回折による染料の結晶化の確認は Valko⁸⁾によるセルロース中のバット染料についての報告などがある。

この染料集合体の形成がこれらの熱処理試料の脱着速度に影響したのではないかと考えられるが、この現象の原因に関してはさらに検討を要しよう。

3.4 ポリプロピレンの染料脱着挙動

ポリプロピレンは分散染料の溶解性が悪く、270°Cまでのホットプレス温度では、封入試料は均一に着色したフィルム中に小さな粒状の未溶解染料が分散した状態で得られた。したがって脱着に有効な染料量が不明であるため一応縦軸に一定面積当りの染料脱着量 (mg) を取って脱着時間に対するプロットを示した。

図7および図8にそれぞれ溶融時間および溶融温度による脱着挙動の変化を示す。溶融時間を長くし、また溶

Fig. 7 Effect of hot-pressed time on desorption rate curves for polypropylene.

Fig. 8 Effect of hot-pressed temperature on desorption rate curves for polypropylene.

融温度を高くすると、染料の脱着量は増加している。これらの挙動から、より長時間およびより高温で溶融するほど染料の溶解性が向上し、脱着に参与する染料濃度が増加することが推定される。なお、脱着後のフィルムは、均一着色部分が脱色され、粒状の未溶解染料が残存した状態で得られた。

そこで、溶融時間および溶融温度を変化させることによって、染料溶解量がどれほど変化するかを求めた。すなわち、図7および図8の脱着速度曲線に、時間 t と染料吸着量 A との関係を与える Vickerstaff の式⁹⁾

$$\frac{A}{t} = k \cdot A_{\infty}^2 - k \cdot A_{\infty} \cdot A \quad (1)$$

を適用し、これより平衡脱着量 (A_{∞}) を求め、この値が脱着に関する染料溶解量に一致すると仮定した。この式を適用した根拠は、吸着と脱着が同じ染料拡散過程であること、および脱着量が少ないため脱着染料の再吸着を無視できる無限浴での脱着実験とみなせることによる。一例として、図8の1hr以降の測定値による(1)式のプロットを図9に示す。このプロットから、最小二乗法で算出した x 軸の切片の値が A_{∞} である。このようにして求めた推定平衡脱着量の溶融時間による変化を図10に、溶融温度による変化を図11に示す。溶融時間を長くし、溶融温度を高くすると、脱着に関する染料量が顕著に増加することがわかる。これを試料フィルムの重さに当りに換算すると、溶融温度270°C溶融時間5minでは推定溶解量は約7mg/gとなり、12mgの封入染料

Fig. 9 A/t versus A plot for polypropylene.

Fig. 10 Effect of hot-pressed time on estimated equilibrium dye desorption.

の約60%が脱着に関与すると推定される。そこで、この方法による推定溶解量に対して染料脱着率(%)を求めて図7および図8より脱着速度曲線に書き直したものが図12および図13である。これらの図を先のポリスチレンの図3や図4と比較すると、まず注目されるのはポリプロピレンの染料脱着速度がポリスチレンのそれに比較して顕著に速いことである。ポリプロピレンは沸とう水からの吸着量が図1から推定されるようになりに少ない

Fig. 11 Effect of hot-pressed temperature on estimated equilibrium dye desorption.

Fig. 12 Effect of hot-pressed time on desorption rate curves for polypropylene.

Fig. 13 Effect of hot-pressed temperature on desorption rate curves for polypropylene.

Fig. 14 Effect of dye content on desorption rate curves for polypropylene hot-pressed at 270°C.

にもかかわらず、ホットプレスによる溶融下に溶解した多量の染料が比較的容易に脱着することは注目されよう。つぎに、溶融時間が短いほど、また溶融温度が低いほど、脱着速度が若干速い傾向が認められる。この挙動の原因としては、溶解が不十分である、すなわち封入した染料の結晶が溶解してしだいに細分化し分子分散する過程が十分進行しないと、染料は集合状態で存在する比率が大となると考えられるので、前述したポリスチレンの熱処理の場合と同様に、染料の集合が脱着速度に反映したと解されよう。

図 14 に 270°C でホットプレスした試料の染料量を変化させた場合の脱着速度曲線を示す。染料量が増加すると脱着速度が若干速くなる傾向が認められる。この場合も、染料量が大なるほど染料の溶解が不十分となり、それが脱着速度曲線に反映したと考えられる。

図 15 に熱処理条件が脱着速度曲線に与える影響を示す。ただし推定平衡脱着量はいずれも急冷試料の値を用いた。この図で、アニール試料の脱着速度が顕著に低下していることが注目される。この原因としては、先に表 2 より推定した熱処理により増加したバラクリスタルが網目の役目をして非晶領域中の分子鎖の運動性を阻害することによる染料分子の拡散阻害効果がまず挙げられる。ところが、同様にバラクリスタルが増加している 150°C 熱処理試料の脱着速度があまり低下していないことから、この原因をバラクリスタルによる拡散阻害効果のみに帰することはできない。そこでこの原因をつぎのように推

Fig. 15 Effect of heat-treatment on desorption rate curves for polypropylene.

定した。すなわち、アニール試料では染料が結晶化の核として球晶中にとり込まれるなどの原因で脱出不能となり、脱着に関与する染料量が減少した。そのため急冷試料の染料溶解量をもとにして算出した脱着率は見掛け上低下した。この仮定にしたがってアニール試料の脱着速

度曲線にVickerstaffの(1)式を適用して脱着に関する染料量を求め、それをもとにして脱着速度曲線を描くと、図中に点線で示したようになり、アニール試料の脱着速度は急冷試料のそれよりも速くなる。したがってポリスチレンの場合と同様に熱処理中に染料の集合や結晶化が起こった可能性も推定されるが、ポリプロピレンの封入試料には未溶解染料が共存するため、染料の結晶化をX線的に確認することはできなかった。

3.5 拡散係数の比較

図1のポリプロピレンの染色速度曲線に下記のBell¹⁰⁾の式を適用して求めた拡散係数を表3に示した。

Table 3 Diffusion constant.

Polymer	Diffusion constant (cm ² /sec)	
	Absorption	Desorption
Polystyrene	—	0.25×10 ⁻⁹
Polypropylene	1.25×10 ⁻⁷	0.54×10 ⁻⁷

$$D = (K/C_{\infty}^2) (M/S)^2 (1/t) \quad (2)$$

ここで D は拡散係数 (cm²/sec), K は比例定数 (22.2), C_{∞} は単位体積 (cm³) 当りの飽和吸分量 (g), M は時間 t での染料吸着量 (g/cm³), S は試料の表面積 (cm²) である。なお, C_{∞} はVickerstaffの(1)式から求めた値を用いたが, ポリスチレンは染色速度が遅く(1)式が適用できなかったため拡散係数は示さなかった。

つぎに図4のポリスチレンの脱着速度曲線および図13のポリプロピレンの200℃の熔融試料の脱着速度曲線に(2)式を適用して脱着時の拡散係数を求め、表3に示した。

表3で、ポリプロピレンの脱着実験より求めた拡散係数の値はポリスチレンのその200倍であり、両者の拡

散係数の顕著な相違が注目される。この原因は、両者のガラス転移温度の大きな差異に帰されよう。すなわち、ポリスチレンはガラス転移温度が高く、沸とう水の温度では無定形領域中の分子鎖が十分な易動性を有しておらず、染料分子の拡散が容易でないと考えられる。つぎに、ポリプロピレンの脱着時の拡散係数の値が吸着時の拡散係数の値のほぼ半分であることが注目される。吸着と脱着が同じ染料拡散過程であるのに、両者の拡散係数が相違したことは興味を持たれる。

付記：本研究にご援助いただいた京都工芸繊維大学繊維学部内海暢生教授、松本喜代一博士に感謝します。

文 献

- 1) 総説的なものとしてたとえば
中井章能；織学誌，17，878 (1961)
黒木宣彦；染色理論化学，p.597，横書店 (1966)
高瀬福己；新染色加工講座，4，p.217，共立出版 (1971)
- 2) S. Bird; *J. Soc. Dyers Colourists*, 70, 68 (1954)
- 3) 関戸 実，小島 弘；織学誌，21，644 (1965)
- 4) D. Patterson, R. P. Sheldon; *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1254 (1959)
- 5) 繊維学会編；繊維便覧原料編，p.187，丸善 (1968)
- 6) たとえば，
C. L. Bird, M. Manchester, D. F. Scott; *J. Soc. Dyers Colourists*, 72, 49 (1956)
R. H. Peters, J. H. Petropoulos, R. McGregor; *J. Soc. Dyers Colourists*, 77, 704 (1961)
- 7) たとえば，森田全三；織学誌，29，P-55 (1973)
- 8) E. I. Valko; *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1433 (1941)
- 9) T. Vickerstaff; *J. Soc. Dyers Colourists*, 59, 92 (1943)
- 10) J. P. Bell; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 627 (1968)