(昭和51年11月1日受理)

有機溶剤中でのポリエチレンテレフタレート への分散染料の拡散速度*

京都工芸繊維大学工芸学部 橋 本 勇

THE RATE OF DIFFUSION OF DISPERSE DYE ON POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) IN ORGANIC SOLVENT DYEING

By Isamu Hashimoto

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

The diffusion coefficients of C.I. Disperse Red 17 in poly(ethylene terephthalate) were measured in various solvents by the film-roll method. The effect of temperature on the diffusion coefficient was discussed from a viewpoint of Williams-Landel-Ferry equation, and the following results were obtained.

(1) The temperature dependence of the diffusion coefficients of C.I. Disperse Red 17 in organic solvent dyeing obey the Williams-Landel-Ferry equation,

$$\log a_T = - \frac{3.94 (T - T_g)}{26.0 + T - T_g}$$

where a_T is shift factor, and T_g the standard temperature.

(2) The effect of solvents on the diffusion coefficient are explained in terms of the lowering of T_g due to the decrease of the glass transition temperature of the polyester by absorbing the relevant solvent.

(Received November 1, 1976)

1. 緒 言

有機溶剤中でのポリエチレンテレフタレートの染色挙動については、最近、多くの報告がある。すなわち有機溶剤の吸収およびそれに伴う物性変化^{1~4)}、有機溶剤系での分散染料の平衡染着挙動^{4~8)}および動力学的挙動^{6~9)}などの研究がある。

動力学的挙動の大半はパークロルエチレン系での研究であり^{6,7,9)}、それ以外の溶剤として1-ブタノールなど二、三のものが使われている^{4,8,10)}。このように数少ない溶剤系からの知見のみでは、動力学的挙動に及ぼす溶媒の影響は分らない。

そこで本報では11種の溶剤系での拡散挙動を広い温度範囲に亘って検討した結果、拡散係数の温度依存性は、Williams, Landel, Ferryの式(以下WLF式とする)¹¹⁾に従い、同時に、溶剤の違いによる拡散係数の相違は溶剤による基準温度の相違として説明できる。更に水をも

* この報文を「溶剤染色に関する研究(第8報)」[Studies on Solvent Dyeing (part 8)]とする。

含めたすべての溶剤系での拡散は一つのWLF式で統一できることがわかった。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料としてはポリエチレンテレフタレート・フィルム(三菱樹脂製、厚さ16μ、密度1.403)を使用した。フィルムは使用前にエーテルで洗浄し、夾雑物を除去した後、風乾し、デシケータ中に保存して使用した。

染料(C.I. Disperse Red 17の精製品)、薬品は前報と同様である¹²⁾。

2.2 染色条件

染色はトリアセテートの場合と同様に巻層法で行う¹³⁾。また染色条件も前報と同じである¹²⁾。拡散係数は巻層法に関する関戸、松井の方法に従って算出した¹³⁾。

2.3 密 度

溶剤処理前後の密度変化を、トリアセテートの場合と同様の方法で¹²⁾で測定したが、溶剤の種類に関係なく、染色条件の範囲では明確な変化は認められない。

2.4 収縮率

前報¹⁴⁾と同様にして測定した。

3. 結果と考察

3.1 拡散係数の温度依存性とWLF式の適用

各種溶剤系での分散染料の拡散係数と温度との関係は図1および図2のように曲線関係を示す。そして曲線の形から拡散係数の温度依存性はWLF式で表わされると考えられる。

一般に、WLF式の基準温度として収縮開始温度が使われているが^{15,16)}、その理由は収縮開始温度がガラス転移温度に対応することによって^{17,18)}。

いま、水、*o*-ジクロロベンゼンおよびエチルベンゼン中での収縮開始温度は図3からそれぞれ、88, 64および85°Cである。そこでこれらを基準温度にとり $(T - T_g)/\log a_T$ と $T - T_g$ とをプロットすると図4が得られ、その直線の勾配および切片から式(1)のWLF式によって定数 C_1 および C_2 が算出でき、それぞれ3.94および26.0である。

$$\log a_T = - \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (1)$$

ここで a_T は移動因子で、基準温度 T_g および温度 T における拡散係数をそれぞれ D_g および D_T とすると、

Fig. 1 Effect of temperature on diffusion coefficient for poly(ethylene terephthalate). Water (○), 1-Pentanol (○), Perchloroethylene (●), *o*-Dichlorobenzene (●), Chlorobenzene (●), Nitrobenzene (△).

Fig. 2 Effect of temperature on diffusion coefficient for poly(ethylene terephthalate). Ethylbenzene (●), *m*-Xylene (○), Butylacetate (▲), Methyl isobutyl ketone (△), α -Methyl naphthalene (●).

Fig. 3 Effect of temperature on shrinkage of poly(ethylene terephthalate). Water (×), *o*-Dichlorobenzene (○), Ethylbenzene (●).

Fig. 4 Plot of $(T - T_s) / \log a_T$ vs $T - T_s$ for poly(ethylene terephthalate).
Ethylbenzene (○), Water (◐),
o-Dichlorobenzene (●)

Fig. 5 $\log a_T$ plotted against $T - T_s$ for poly(ethylene terephthalate).
Solid curve, calculated from equation 1.

$$a_T = \frac{D_s}{D_T}$$

で与えられる。

すべての溶剤系について式(1)を検討すると図5のようであり、図中の実線は式(1)からの計算値であり、また各点はこの曲線に適合するように基準温度を選んでプロットした実験値である。図からわかるように基準温度を選べばすべての溶剤系での拡散係数の温度依存性は計算値に一致する。

各種溶剤の基準温度は表1のようである。そしてこの基準温度は、前報¹⁴⁾および予備実験の結果、すべての溶剤について収縮開始温度に一致する。また基準温度は、藤野¹⁸⁾がポリエチレンテレフタレート繊維についてえた有機溶剤中での収縮開始温度の結果ともよく対応する。

Ribnickらは等温収縮および動的収縮の挙動を研究し、平衡収縮の温度依存性から収縮率ゼロの温度(T_0)を求め、 T_0 がガラス転移温度であると考えている²⁾。本報での T_s および前報での T_1 ¹⁴⁾とRibnickらの T_0 との関係を両研究に共通な溶剤について求めると図6のようであり、使用試料の違いにも拘らずこれらの間には良好な対応性がある。ただRibnickらの T_0 値は T_1 および T_s に比較してかなり低温である。

本来、高分子物質のガラス転移温度はセグメントの拡散速度が測定タイムスケールと同程度になる温度であるため、タイムスケールの相違はガラス転移温度を変化させる¹⁹⁾。前田らは平衡収縮の温度依存性から求めた T_0 値はこの系のガラス転移温度よりかなり低い、一方、有限の時間系から求めた収縮開始温度は他の方法で求めたガラス転移温度にほぼ一致するとしており、その理由をガラス転移温度の速度論的因子、つまりタイムスケール

Table 1. Standard temperature (T_s), diffusion coefficient at T_s (D_s) and activation energy at 100°C (E_d) on poly(ethylene terephthalate).

Solvent	T_s (°C)	$\log D_s$ (cm ² /min.)	E_d (kcal/mol.)
Water	88	-9.47	44.5
1-Pentanol	83	-9.30	34.8
Chlorobenzene	54	-9.10	12.4
o-Dichlorobenzene	64	-9.30	16.7
Perchloroethylene	81	-9.10	31.8
m-Xylene	86	-8.90	40.2
Ethylbenzene	85	-9.25	38.3
Nitrobenzene	40	-8.80	8.7
n-Butyl acetate	82	-9.00	33.2
Methyl isobutyl ketone	83	-9.00	34.8
α -Methyl naphthalene	67	-8.85	18.5

Fig. 6 Relation between T_1 or T_s and T_0 by Ribnick et al.²⁾.

T_0 vs T_1 (○), T_0 vs T_s (□).

1. Dry, 2. Water, 3. Perchloroethylene,
4. 1-Butanol, 5. Chlorobenzene,
6. Nitromethan, 7. Nitrobenzene,
8. 1,4-Dioxane.

ルに求めている²⁰⁾。前田らの考え方は T_0 と T_1 および T_s の相違にも適用できる。

染色時間を一定にした場合、染色率と温度との間には S 字型曲線がえられ^{15, 21)}、その変曲点は収縮開始温度に非常に近い^{15, 22)}。金丸はこの変曲点が高分子の α' 分散域に現れ、また拡散転移温度 (T_d) に近いことから、拡散のための孔形成のセグメント運動に最も関連の深い温度域としている^{1, 23, 24)}。また Thompson-Wood は分散域 α' および β はそれぞれ芳香族核部分およびエチレンオキシド結合の回転的拡散運動に対応して現れるとしている²²⁾。これらのことから溶剤吸着によって分散域 α' を低温に移行させ、その結果、これと関連のある温度、たとえば基準温度、収縮開始温度¹⁴⁾、拡散転移温度¹⁾などを低温側に移動させると考えられる。

また図 1 および図 2 から 1-ペンタノール、エチルベンゼンおよび *m*-キシレンなどを溶媒とした時の拡散係数は基準温度付近で大きく変化する。これと類似の現象はトリアセートについてもみられる¹²⁾。そしてこの変曲点が基準温度で現れる理由は上記の金丸の理論によって説明できる^{1, 23, 24)}。

基準温度の低下に伴い、式 (1) の関係から拡散係数の増加が考えられる。すなわち基準温度と拡散係数との間には図 7 の関係がある。基準温度での拡散係数は表 1 に示すように、 $\log D_s$ が -9.1 ± 0.3 であり、いま $\log D_s$ を -9.1 として式 (1) から T_s と $\log D_T$ との関係を示すと図 7 の実線のように実験結果とよく一致する。

Fig. 7 Relation between diffusion coefficient at 90°C and standard temperature for poly(ethylene terephthalate).

Solid curve, calculated curve.

拡散係数の温度依存性が WLF 式に従う場合、拡散活性化エネルギーは T_s と T とで変化する¹¹⁾。100°C での拡散活性化エネルギーは表 1 のようであり、 T_s の低下に伴い大きく低下することがわかる。

3.2 水系での分散染料の拡散係数に対する WLF 式の適用

ポリエチレンテレフタレートへの分散染料の拡散について、水系およびキャリアー染色系に WLF 式が適用できることは椿ら^{16, 25)}、Ingamells ら¹⁸⁾によって報告されている。また酒井らは分散染料の昇華拡散に WLF 式を適用している²⁶⁾。

Patterson らは繊維構造の相違する 3 種の繊維について拡散係数を測定している²⁷⁾。彼等の結果から、拡散係数と温度との関係は、同一染料については、3 種の繊維相互に類似した曲線を示す。そこで N-タイプを基準にして、それぞれの染料について S-タイプおよび F-タイプの曲線を温度軸に沿って低温側に平行移動させ、重ね合わせた合成曲線が図 8 である。温度移動量は C.I. Disperse Red 1 では S-タイプについて 6°C、また C.I. Disperse Red 15 では S-タイプで 6°C、F-タイプで 4°C である。

図 8 の合成曲線はその型から WLF 式 ((1) 式) で表わされることが考えられる。そしてこの合成曲線のデータから WLF 式定数 C_1 および C_2 を決めるにはかなりの任意性が

Fig. 8 Composite curves of $\log D$ - temperature relations obtained by shifting the curves cited along the temperature axis. Data by Patterson and coworkers²³⁾.

Curve 1: C.I. Disperse Red 1,

Curve 2: C.I. Disperse Red 15.

N-type fibre (●), F-type fibre (○),

Staple fibre (▲).

認められている²⁶⁾。特に基準温度の選定はガラス転移温度などの特性値が与えられている場合以外では任意性があり、また基準温度を変えた場合のWLF式定数の換算も容易である²⁶⁾。そこで図8において基準温度を70°Cに仮定すれば、(1)式の C_1 および C_2 はC.I. Disperse Red 1では6.45および38.0、またC.I. Disperse Red 15では8.0および28.0となる。

F-タイプはN-タイプを延伸した繊維であり、S-タイプはN-タイプを140°Cで熱セットした短繊維である。このように履歴の相違する繊維種に、曲線の重ね合わせを行い、WLF式を適用することは椿ら、酒井らによっても報告されている^{15, 26, 26)}。酒井らは熱履歴の差による結晶化度のちがいの影響を $\log D$ 軸での移動量として表わしている²⁶⁾。

森田らは繊維試料を一定にして5種の染料について拡散係数の温度依存性を詳細に検討している²⁶⁾。いまパラニトロアニリンを基準にして他の4種の染料の曲線を温度軸に沿って低温側に平行移動して合成曲線を作ると図9がえられる。この場合の移動量はパラミノアゾベン

Fig. 9 Composite curve of $\log D$ - temperature relation obtained by shifting curves cited along the temperature axis. Data by Morita et al²⁵⁾.

p-Nitroaniline (●), p-Aminoazobenzene (○),

C.I. Disperse Violet 1 (+),

C.I. Disperse Violet 8 (▲),

C.I. Disperse Orange 13 (△).

ゼンで13°C, C.I. Disperse Violet 1で23°C, C.I. Disperse Violet 8で30°C, C.I. Disperse Orange 13で33°Cであり、移動量は染料の分子量の増加に伴って直線的に増加する。移動量と染料分子量との直線関係は酒井らによって昇華拡散の場合に認められている²⁶⁾。

森田らの研究では、数種の転移点が指摘されているが²⁶⁾、この転移点が存在するとしても、転移点を含めて重ね合わせが可能である。しかしC.I. Disperse Violet 1は115.8°Cより高温側で、合成曲線から大きくずれる。

図9の合成曲線は、基準温度を70°Cに仮定すれば、 C_1 5.88, C_2 41.2のWLF式で表せる。

伊藤らの研究でも、昇華拡散の際、数種の転移点が認められているが²⁶⁾、椿ら¹⁵⁾および酒井ら²⁶⁾は伊藤らの結果について転移点を含めて曲線の重ね合わせが可能であり、合成曲線はWLF式に従うとしている。

4. 結 語

ポリエチレンテレフタレートへの分散染料の拡散について、拡散係数に及ぼす温度および溶剤の影響を検討し

た。その結果、次のことがわかった。

(1) 拡散係数の温度依存性はWLF式で表わされ、C. I. Disperse Red 17 では C_1 3.94, C_2 26.0 がえられた。また溶剤に関係なく C_1 , C_2 は一定である。

(2) 溶剤の種類による拡散係数の変化は、溶剤によるポリエチレンテレフタレートの基準温度の変化によって起る。基準温度の低下に伴い、任意の温度での拡散係数は増加し、拡散活性化エネルギーは低下する。

付記：本研究に際し、ご懇切なご指導ならびにご助言をいただいた大阪府立大学、黒木宣彦教授ならびに京都女子大学、片山明教授に深謝いたします。

文 献

- 1) K. Kanamaru, M. Sugiura; *Koll-Z. Z. Polym.*, **178**, 1 (1961); **194**, 110 (1964)
- 2) A.S. Ribnick, H.D. Weigmann, L. Rebenfeld; *Text. Res. J.*, **42**, 720 (1972); **43**, 176 (1973); A.S. Ribnick, H. D. Weigmann; *Text. Res. J.*, **43**, 316 (1973), **44**, 165 (1974); B. H. Knox, H. D. Weigmann, M. G. Scott; *Text. Res. J.*, **45**, 203 (1975); H. D. Weigmann, M. G. Scott; *Text. Res. J.*, **45**, 554 (1975)
- 3) 羽賀, 石橋; 織学誌, **29**, T251, T489 (1973)
- 4) 清水, 木村; 学振第120委員会年報, **23**, 81 (1971), **24**, 102 (1972), **25**, 153 (1973)
- 5) 鶴岡, 小島; 織学誌, **24**, 35 (1968)
- 6) K.V. Datye, S.C. Pitkar, U.M. Puro; *Textilveredlung*, **6**, 593 (1971)
- 7) 片山, 北野, 黒木; 織学誌, **28**, 302 (1972)
- 8) 小島; 工化, **70**, 183 (1967)
- 9) Z. Morita, R. Kobayashi, K. Uchimura, H. Motomura; *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1095 (1975)
- 10) W. S. Perkins, D. M. Hall; *Text. Res. J.*, **43**, 115 (1975)
- 11) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry; *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- 12) 橋本; 織学誌, **33**, T123 (1977)
- 13) 関戸; 学振第120委員会年次報告, **12**, 195 (1960)
- 14) 橋本; 織機誌, **28**, T126 (1975)
- 15) 椿, 喜多村; 日化, 1972, 127, 133, 204
- 16) W. Ingamells, R.H. Peters, S.R. Thornton; *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3733 (1973)
- 17) 藤野, 藤本, 江藤; 織機誌, **14**, 291 (1961)
- 18) 藤野, 黒田, 藤本; 織学誌, **21**, 573 (1965)
- 19) 植松; 「実験化学講座(8), 高分子化学(下)」, 丸善, p.83~115 (1957)
- 20) 前田, 寺井, 河合; 工化, **63**, 1520 (1960)
- 21) B. Kramrisch; *J. Soc. Dyers Colour.*, **73**, 85 (1957)
- 22) A.B. Thompson, D.W. Woods; *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1383 (1956)
- 23) 金丸; 工化, **63**, 1503 (1960)
- 24) 金丸; 「高分子物性工学」, 地人書館, p.283~320 (1968)
- 25) 喜多村, 小林; 日化, 1972, 2127 (1972); 喜多村, 吉田, 椿; 日化, 1972, 2219 (1972)
- 26) 酒井, 宮坂, 石川; 織学誌, **30**, T571 (1974), **31**, T91 (1975)
- 27) D. Patterson, R. P. Sheldon; *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1254 (1959)
- 28) 森田, 小山, 飯島; 日化, 1972, 1522 (1972)
- 29) I. Ito, S. Okajima, F. Shibata; *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 551 (1970)