報 文

一般報文

(昭和 54 年 10 月 11 日受理)

ポリエステル繊維の微細組織中における ジエチレングリコール成分の分布

株式会社クラレ中央研究所 赤羽健志・中保治郎・梶谷浩一

DISTRIBUTION OF DIETHYLENE GLYCOL COMPONENT IN THE FINE TEXTURE OF POLYESTER FIBERS

By Takeshi Akahane, Haruo Nakayasu and Koichi Kajitani

(Central Research Laboratories, Kuraray Co. Ltd.,
2045-1, Aoeyama, Sakazu, Kurashiki, 710 Japan)

Distribution of diethylene glycol (DEG) component in the fine texture of polyester fibers has been investigated by measuring the concentrations of DEG in the decomposed and the residual portions obtained by heterogeneous aminolysis of the fibers using monomethylamine. The result shows that the region having higher DEG content decomposes more easily in both fibers of polyethylene terephthalate (PET) and copolyester having DEG as one glycol component.

The tendency becomes remarkable as the temperature of the heat treatment of the fibers prior to the aminolysis is increased. From the analyses of the data obtained by gel permeation chromatography of the residual portion and of the crystallinity by X-ray and infrared spectroscopy, it is shown that aminolysis proceeds successively from the amorphous region where amine can easily pass into. Even in the heat treatment of PET fibers, crystallization occurs by squeezing the DEG rich portion out to the amorphous region, resulting in the increase of DEG concentration in the amorphous region. The change in the dyeing behavior of fibers by heat treatment can be reasonably explained by taking account of the quality change of the amorphous region due to the increase of DEG.

(Received October 11, 1979)

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート(PET)を製造する場合、副反応によるジエチレングリコール(DEG)成分を絶無にすることは困難であり、市販のPET繊維には通常2モル%前後のDEG成分が存在する¹⁾。このようなPET繊維を熱処理すると、非晶領域にDEG成分に富む部分が濃縮されるといった一種の分別結晶化が起これば、非晶領域にDEGがより多く分布し、その程度は熱処理条件で異なることが期待される。また、微細組織におけるこのようなDEG濃度の分布が生じるならば、それは繊維の物性、特に染色性などに影響を与えるものと予想される。

そこで通常のPET繊維だけでなく、グリコール成分の一つとしてDEGを積極的に共縮合させて得たポリエステル(PES)繊維について、熱処理温度を変え、モノメチルアミン水溶液で処理して分解液および分解残渣中のDEGを定量することにより、まずDEG成分の分布の測定を試みた。その結果、アミン分解の初期に重量減少する、アミンが浸透し易い領域にDEGがより多く存在することを認めたので報告する。また、このようなDEGの分布が繊維の染色性に与える影響についても論じる。

PET繊維のアミン処理については、非晶領域を取り除き結晶領域を分離する目的で、熱履歴の異なる繊維をモノメチルアミン水溶液で処理した結果がFarrowら²⁾によって最初に報告された。彼らはアミン分解の初期には、アミンの浸透し易い非晶領域から分解が進むと考えた。しかし、アミン分解がかなり進んでもX線的に求めた結晶化度が72%以上に増大しないことなどから、非晶領域と結晶領域との分離は明確にはできなかったとしている。その後栗田³⁾は非晶領域と結晶領域との分離をさらによくする目的で、モノエチルアミンの70%水溶液でPET繊維を処理して研究した。この方法はその後関根ら^{4,5)}によってPETフィルムの構造研究に適用された。

本研究で用いたモノメチルアミン水溶液によるアミン分解の性格についても、分解残渣のgel permeation chromatography, X線法および赤外法による結晶性などで検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

酸化チタンを添加せずに、通常の溶融紡糸法で得た繊維を水浴2段(75℃および98℃)で延伸した試料を用いた。 $[\eta]$ の測定はフェノール-テトラクロロエタン(50/50, w/w)の系で30℃で行ない、単位はdl/gである。

i) **PET繊維**: 4倍延伸した、 $[\eta]=0.57$ で、DEGを1.9モル%含有するものである。その強度は3.5 g/d、伸度は45%であった。

ii) **PES繊維**(DEG共縮合): 4.4倍延伸した、 $[\eta]=0.50$ で、DEGを11モル%含有し、その強度は3.7 g/d、伸度は41%であった。

これらの繊維の熱処理は、真空乾燥試料を定長下にシリコンオイル中で30分間行ない、*n*-ヘキサンでソックスレー抽出して付着オイルを除去した。

2.2 アミン処理条件の選定

モノメチルアミンの濃度および処理温度を変え、繊維の50%重量減少に要する時間を目安に、浴比50:1で検討した。分解残渣はガラスフィルターNo.4で濾し取り水洗した後、約100℃のエチレングリコールで抽出処理し、さらに水洗、乾燥して秤量した。

分解速度はアミン濃度に著しく依存し、濃度が2倍になれば分解速度は約3倍に達した。室温付近で処理温度が10℃上昇すると分解速度は約2倍になった。これらの結果から、150 g/lの濃度で30℃で処理するのがよいと判断した。

2.3 分解液および分解残渣中のDEGの定量

アミン分解液中のDEGは上澄液を直接水素イオン化ガスクロマトグラフにより、エチレングリコールのピー

クと対比して測定した。分解残渣についてはさらにヒドラジン水溶液で分解してから、同様にガスクロマトグラフで測定した⁶⁾。

2.4 GPC(Gel Permeation Chromatography)

Waters社製のGPC装置を用い、DMF(ジメチルホルムアミド)を溶媒として、130℃で測定した。

2.5 赤外およびX線測定

赤外吸収スペクトルはKBr錠剤法で測定し、赤外法による結晶性の尺度⁷⁾とされている D_{972}/D_{796} (D_{972} 、および D_{796} はそれぞれ972および795カイザーの吸収ピークの光学密度)を算出した。

X線測定は理学電機製X線回折装置を用い、常法により行なった。X線法による結晶化度、 α_c 、は $2\theta=8\sim 40^\circ$ で、回転試料台を用いて繊維状試料の配向の影響を平均化し、Farrowら⁸⁾の方法に従って算出した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 アミン分解の進行にともなうDEG濃度の変化

熱処理温度を変えた一連の繊維試料について、150 g/lのモノメチルアミン水溶液を用い、30℃で時間を変えて処理し、溶液中および分解残渣中の総アルコール成分に対するDEG成分のモル濃度を測定した。その結果、PETおよびPES繊維の場合ともに、アミン分解の進行とともに残渣中のDEG成分は減少し、その傾向は熱処理温度が高いほど顕著であることを認めた。なお、分解液中のDEG濃度は、分解残渣中の濃度より逆算される値とよく一致した。

一連のアミン処理時間を変えた実験についての測定結果を用いて、順次、次の処理時間までの間に重量減少した部分のDEG濃度の平均値を算出した。熱処理温度の異なる二、三のPET繊維についての結果を図1に、またPES繊維の場合を図2に示す。いずれの場合も、アミン分解の初期に脱落する部分ほどDEG濃度が高いことがわかる。その傾向は熱処理温度が高いほど明瞭である。240℃で熱処理したPETおよび220℃で熱処理したPES繊維の場合には、ともに最初の重量減少部分には平均値の二倍以上のDEGが存在し、最後の分解残渣中のDEG濃度は平均値の約半分になっていることがわかる。

これらの結果から、DEGの分布の様子はDEGの平均の値にはあまり関係なく、主として熱処理の温度によって変わることがわかる。

3.2 モノメチルアミンによる繊維の分解挙動

本実験条件でのモノメチルアミンによる分解の性格について、3.1で得た結果の解釈とも関連するので、主と

Fig. 1. DEG concentration (mol%) in successive fraction of loss in weight of PET fibers during aminolysis, (a) unheated fiber, (b) fiber heated at 200°C, (c) fiber heated at 240°C.

Fig. 2. DEG concentration (mol%) in successive fraction of loss in weight of PES fibers during aminolysis, (a) unheated fiber, (b) fiber heated at 150°C, (c) fiber heated at 220°C.

してPES繊維の場合を例示して以下に論ずる。

3.2.1 分解残渣のGPC

PETおよびPESのアミン処理時間を変えた一連の試料についてGPCを測定した。200°Cで熱処理した、 $[\eta] = 0.48$ のPES繊維と、それを24時間アミン処理して45.1%重量減少した分解残渣($[\eta] = 0.11$)についての結果を図3に示す。

図3からわかるように、分解残渣のGPC曲線は未分解物のそれに比べてピークの形状が鋭く、ピークの位置

Fig. 3. A result of gel permeation chromatography measurements on two samples; (a) PES fiber heated at 200°C, (b) the fiber degraded for 24 hours.

は著しく低分子量(高カウント数)側へ移動している。このピークの位置は分子鎖長で約90Å(重合度では約9)に相当する⁹⁾。この値は、分解前の試料についての結晶の長さの尺度とされる($\bar{I}05$)のX線回折の広がりから算出された $D_{(\bar{I}05)} = 74\text{Å}$ と、結晶領域と非晶領域の長さの和の尺度とされる、X線小角散乱より求められたLP(長周期) $= 114\text{Å}$ との中間の値を示している。この結果は、この試料の場合には非晶領域の分解がほぼ終了し、分解残渣中の分子鎖長は結晶の分子鎖方向の長さにはほぼ対応した、分布の鋭いものになったことを示すと考えられる。これは、メチルアミンによる分解も、分解の初期には、エチルアミンによる場合と同様にアミンの浸透し易い非晶領域から順次進行することを示すものと推察される。

なお、図は省略するが、200°Cで熱処理したPET繊維($[\eta] = 0.56$)を48時間アミン処理して、重量減少が47.8%みられた分解残渣($[\eta] = 0.14$)については、ピークの位置が重合度約10に相当するGPC曲線を得た。PET繊維の場合の方が分解速度はかなり小さいが、PES繊維の場合と同様にアミン分解が進行すると考えられる。

3.2.2 分解残渣の結晶性

アミン分解の性格をさらに明らかにするために、分解にともなう結晶性の変化をX線法と赤外法とで調べて対比した。結果の一部を表1に示す。いずれの試料についても重量減少が大きいほど α_c および D_{072}/D_{705} の値はともに増大していることがわかる。

アミン処理前の熱処理温度を変えたPES繊維の α_c と D_{072}/D_{705} との関係を図4に○印で示す。対応する範囲はややせまいが、図に示したように両者の関係はややわ

Table 1. Change in degree of crystallinity (α_c) measured by X-ray method and D_{972}/D_{795} of infrared absorption during aminolysis of the PES fibers heated at different temperatures for 30 minutes.

Heat treatment temperature (°C)	Time of aminolysis (hrs.)	Loss in weight (%)	Degree of crystallinity (%)	D_{972}/D_{795}
unheated	0	—	23.9	0.41
	24	6.2	35.3	0.62
	31	67.5	46.8	1.0
	36	80.6	50.1	1.1
150	0	—	40.5	0.53
	24	5.5	47.3	0.71
	36	60.3	50.8	1.3
	48	85.0	62.0	1.4
180	0	—	42.5	0.65
	16	3.3	49.3	0.75
	24	18.6	53.5	1.0
	36	85.0	65.1	2.5
220	0	—	48.1	0.72
	8	7.9	50.1	0.95
	16	37.8	58.4	1.6
	24	57.4	63.5	2.3
	36	78.0	70.0	2.6

Fig. 4. Relationship between the crystallinity (α_c) measured by X-ray method and D_{972}/D_{795} of PES fibers (○) heated at different temperatures and of degraded residues of the fibers (△).

ん曲した実線で近似できそうである。一方、分解残渣についての結果を同じく図4に△印で示した。△印の点はややばらついているが、この場合はほぼ点線のように近似でき、点線の勾配は実線の場合よりもかなり小さいこ

とがわかる。分解が進むとX線法と赤外法との値に系統的な差が生じたものと推察される。

図4で実線と点線の差が生じた原因の一つは、アミン分解がある程度進行した場合には、分解残渣の結晶化度を測定したX線回折のチャートを見ると、回折ピークの半幅幅は明らかに増大しているの、分解残渣中の結晶粒径は小さくなり、また結晶領域でも部分的に分解をうけて格子欠陥等が増大していると考えられ、そのためにX線法による α_c の測定の際、 $2\theta=19.5^\circ$ では結晶による回折の寄与がないとするFarrowら⁸⁾の仮定が次第に成立しなくなり、分解が進むほど α_c は実際よりも

小さめに算出されたためと思われる。Farrowら⁸⁾のモノメチルアミンによるPET繊維の処理の場合に、分解残渣の α_c が72% (本実験のPES繊維の場合には70%) 以上にならなかったのは、一つには上述したように α_c の算出の仮定に問題が生じたためであろう。

一方、モノエチルアミンを用いた栗田⁹⁾の研究においても、Farrowら⁸⁾の場合と同様の仮定でX線的に求めた α_c は、アミン処理前に31および34%のものが、アミン処理が進んでもそれぞれ54および51%を越えなかったと報告されている。この場合も分解残渣の α_c は、上述した理由により実際よりも低目に算出されていると推察されるが、このDataに関する限りモノエチルアミンによる分解の方が、モノメチルアミンを用いる場合よりも非晶領域と結晶領域との分離が良好であったとは考え難いように思われる。

そのようになった原因の一つは、モノエチルアミンはsteric factorのために同一濃度で比較すれば反応速度はモノメチルアミンの場合に比べて確かに約1/8と小さいが、70%という高濃度を用いているために、初期の重量減少速度は150 g/lのモノメチルアミンを用いた場合よりもむしろ大きくなったためであろう。70%のモノエチルアミンを用いてPETフィルムを処理した関根ら⁴⁾の報告では、処理フィルムの表面に結晶-非晶といったオーダーよりもはるかに大きい、数十 μ mの亀裂状のエッチング・パターンが形成され、表面層はブロック的に脱

落する場合があることも観察されている。

いずれにしてもアミン分解反応ではポリエステル結晶相と非結晶相とを理想的に分離することは困難と思われるが、率直に考えて、アミンが浸透し易い領域、すなわち非晶領域や結晶領域でも微細な部分あるいは欠陥部分に DEG 成分が多く存在し易いという本実験の結論には変わりがないであろう。

3.2.3 重量減少速度と分解残渣の $[\eta]$

熱処理温度を変えた繊維試料について、時間を変えてアミン処理し、処理時間と重量減少率との関係図を得て、それを図上微分して重量減少速度と処理時間との関係を求めた。PES 繊維の場合を図 5 に示す。重量減少には誘導期がみられ、220℃での熱処理の場合を除いて、8 時間のアミン処理では重量減少は微々たるものであった。

図 5 からわかるように、熱処理を施した繊維の重量減少速度が最大を示すアミン処理時間は、熱処理温度が高いほど短時間側にずれ、ピークの高さは減少する傾向にある。220℃で熱処理した場合には、特にピークの広がりが大きく、非対称に長時間側にすそを引いている。図 5 のような、分解速度の熱処理温度による変化の傾向は、PET 繊維の場合にも同様に認められた。

表 1 に示したように、繊維の結晶化度は熱処理温度が高いほど大きくなっている。しかるに図 5 から明らかなように、未熱処理試料の場合は別として、熱処理温度が高いほどアミン処理の初期の重量減少速度は大きくなっ

ている。これは、熱処理により結晶化度の増大の効果を上まわって、アミンの浸透に有利になるような微細構造の変化が起こったことを示している。

アミン処理による分解残渣の $[\eta]$ の低下(図 6)は、既に指摘^{2,3)}されているように、重量減少のほとんどみられない短時間の処理でも顕著で、重量減少で認められた誘導期は、分解反応が起こらないためではなく、初期の分子鎖の切断は重量減少に寄与しにくいためであることを示している。これは PET 繊維の NaOH 水溶液による処理¹⁰⁾では重量減少がかなり進行しても、残留物の $[\eta]$ はほとんど低下しないと対照的である。

図 6 で、220℃熱処理試料では、同じ重量減少率で他の場合と比べると、分解残渣の $[\eta]$ が高いことがわかる。これは、220℃のような高温の熱処理では、格子欠陥などがより少なくなり、アミンの浸透し得ない結晶領域の大きさが増大する、特に分子鎖軸方向で増大するためと推察される。

3.3 熱処理温度を変えた繊維の染着性

分散染料を用いて熱処理繊維の染着量を測定し、熱処理温度との関係を調べた。PET 繊維の場合を図 7 に、また PES 繊維の場合を図 8 に示す。

PET 繊維の熱処理温度と染着量の関係は、処理温度が低い間は温度とともに染着量は低下して極小値をとり、その後反転して処理温度が 220℃を越えるような高温になると増大することが知られている^{11~13)}。図 7 もそういった傾向を示しているが、DEG を共縮合した図 8 の場合には、染着量が増大し始める処理温度はかなり低く、

Fig. 5. Rate of loss in weight vs. time of aminolysis of PES fibers.

○; unheated ●; heated at 180℃
△; heated at 120℃ ▲; heated at 200℃
□; heated at 150℃ ■; heated at 220℃

Fig. 6. Decrease in $[\eta]$ of PES fibers by aminolysis ($[\eta]$ vs. loss in weight).

○; unheated ▲; heated at 200℃
■; heated at 220℃

Fig. 7. Dye on fiber (D_f) vs. heating temperature

curves for the PET fiber, dyed at 98.5°C.

(a) Dispersol fast orange B

(b) Eastman polyester red B.

Fig. 8. Dye on fiber (D_f) vs. heating temperature

curves for the PES fiber dyed at 98.5°C.

(a) Dispersol fast orange B

(b) Eastman polyester red B.

180°Cの処理で明らかに増大に転じていることがわかる。

先に示したように、PETおよびPESともに熱処理温度が高いほど結晶化度は増大しているので、既に指摘されているように^{12,13)}、処理温度が低い領域で染着量が低下するのは染着座席の減少として理解できるであろう。一方、処理温度が更に高くなると染着量が反転して増大することについては、X線測定のData ($LP-D_{(106)}$)から個々の非晶領域の長さが増大し、粘弾性の測定結果から処理温度が高くなると非晶領域の分子鎖の運動性が増大することがわかり、単位の非晶領域あたりの染着量が増

大して、全体では非晶分率の減少の効果を上まわるためと考えられている^{12~14)}。

本実験でかなり低温の熱処理で染着量の増大がみられたPES繊維の場合について、いわゆる非晶の長さの尺度とされる $LP-D_{(106)}$ を算出したところ、180°Cあるいは200°Cの熱処理でいくぶん増大の傾向にはあるが、150°Cあるいは120°Cでの処理の場合と大差は認められなかった。しかるに図8で染着量をみれば、200°Cの熱処理で顕著に増大しており、これは単に非晶の長さだけでは説明できないことを示している。

高温の熱処理による染着量の増大は、非晶の長さだけでなく、3.1で示したように非晶領域にDEG成分に富む部分が濃縮されることによる非晶の質の変化をも考えることによって、よりよく説明できるであろう。非晶部分にDEG成分に富む部分が濃縮されると、非晶部分の分子鎖の熱運動性が増大することは当然予想されるところである。

五十嵐¹⁴⁾はPETおよびメトキシポリエチレングリコール(MPEG)共縮合ポリエステル繊維に対する分散染料の染着挙動を詳しく研究し、MPEG共縮合量の増大は染色熱、親和力および拡散係数の増大とエントロピー変化および拡散のための活性化エネルギーの減少をもたらすことを認めた。またPET繊維についても高温の熱処理は、MPEG共縮合量の増大の場合と同様な効果をもたらすことを認めている。このような熱処理による染着挙動の変化は、非晶領域にDEG成分が濃縮されるような非晶の質の変化を合せ考えることによって、より明確な説明ができるものと考えられる。

4. 結 言

不均一系アミン分解反応を利用して、ポリエステル繊維中のDEG成分が、アミンの浸透し易い非晶領域により多く分布し、その程度は高温で熱処理するほど顕著になることを示した。このような微細組織におけるDEG成分の分布が、繊維の染着性に与える影響についても論じた。このようなDEG成分の分布が生じるような微細構造の変化は、染着性以外の繊維物性にもなんらかの影響を与えるものと推察され、今後の検討がまたれる。

付記：本研究の一部は第17回高分子討論会(松山、1968)で発表した。染着量の測定で協力を頂いた五十嵐良一氏に感謝する。

文 献

- 1) J. R. Winfield; *Text. Res. J.*, 23, 289 (1953)
- 2) G. Farrow, D. A. S. Ravens, I. M. Ward; *Polymer*, 3, 17 (1962)

- 3) 栗田利雄; 高分子化学, **26**, 551 (1969)
 - 4) 関根 哲, 山本雄三, 斉藤安史, 木下茂武; 織学誌, **31**, T-203 (1975)
 - 5) 斉藤安史, 関根 哲, 山本雄三, 木下茂武; 織学誌, **32**, T-135 (1976)
 - 6) 上総雄二郎, 岡 昌也; 未発表
 - 7) W. H. Cobbs, Jr., R. L. Burton; *J. Polymer Sci.*, **10**, 275 (1953)
 - 8) G. Farrow, D. Preston; *Brit. J. Appl. Phys.*, **11**, 353 (1960)
 - 9) 梶谷浩一, 上田 実; 第 21 回高分子学会年次大会, 23E24 (1972)
 - 10) 橋本 健; 織学誌, **14**, 510 (1958)
 - 11) D. N. Marvin; *J. Soc. Dyers Colour.*, **70**, 16 (1954)
 - 12) E. Merian, J. Carbonell, U. Lerch, V. Sanahuja; *J. Soc. Dyers Colour.*, **79**, 505 (1963)
 - 13) 三石幸夫, 土浪 平; 織学誌, **20**, 140 (1964)
 - 14) 五十嵐良一; 織学誌, **27**, 267 (1971)
-