(昭和 56 年 7 月 9 日受理)

ポリエステル捺染過熱蒸気スチーミング における非イオン活性剤の作用*

京都工芸繊維大学工学学部 脇 田 登美司

EFFECT OF NONIONIC SURFACTANT ON POLYESTER PRINTING BY SUPER HEAT STEAMING*

By Tomiji Wakida

(Department of Dyeing, Kyoto University of Industrial Arts and
Textile Fibers, Matsugasaki, Sakyo-Ku, Kyoto-City, Japan)

It is known that nonionic surfactant is an effective dyeing accelerator in polyester printing by super heat steaming. In this paper, 4 mol ethylene oxide addition of orthophenyl phenol (OPP-(EO)₄) was used as a model compound of dyeing accelerator, and the dyeing behavior was compared with those of OPP and urea. OPP-(EO)₄ was more effective than urea to accelerate the polyester printing by super heat steaming, however, it was quite ineffective in aqueous dyeing. An addition of OPP-(EO)₄ in dyeing solution was found to decrease the dyeing properties, because the partition coefficient decreased by the increase of the solubility of dye.

Furthermore, change of the fine structure of polyester fiber treated with OPP-(EO)₄ and OPP was investigated by X-ray diffractometry and dynamic viscoelastic measurement. The fine structure of the fiber was changed markedly by OPP treatment. On the contrary, the change was scarcely observed by OPP-(EO)₄.

From these results, the effect of OPP-(EO)₄ on the dyeing improvement in polyester printing can be considered to increase the dye solubilization and the dye transfer in printing paste during super heat steaming.

(Received July 9, 1981)

1. 緒 言

ポリエステル繊維の捺染発色法として、高圧スチーミングおよびサーモゾル法が行われてきた。しかしサーモゾル法では十分濃色が得られない欠点があり、また高圧スチーミングもバッチ式で能率が低いために、現在はもっぱら過熱蒸気を利用する連続法が工業的に実施されている。過熱蒸気は 100℃の飽和蒸気をさらに常圧で 100℃以上に加熱したもので、過熱度が高くなるほど蒸気密度が低くなるために、サーモゾル法に似た挙動を示すと

考えられている。したがって過熱蒸気によるポリエステル捺染の発色には、染着促進助剤が不可欠で、一般に非イオン活性剤系化合物が有効であるといわれている¹⁾。

本報では、ポリエステル捺染の過熱蒸気スチーミングにおける染着促進助剤のモデル化合物として、オルトフェニルフェノールの 4 モルエチレンオキシサイド付加化合物(以下、OPP-(EO)₄)の作用をスチーミング過程における染着挙動、OPP-(EO)₄ 処理ポリエステル繊維およびフィルムの X 線回折、動的粘弾性測定の結果をもとにして考察し、また従来のキャリアー染色におけるオルトフェニルフェノール(以下、OPP)の作用と比較した。

* この報文を「捺染のスチーミングに関する研究(第 3 報)」、Studies on the Steaming in Textile Printing (Part 3)」とする。

2. 実験方法

2.1 捺染糊の調製と印捺、発色

捺染糊として、表1に示す市販糊剤を使用し、それぞれ10%の元糊を準備した。また染着促進助剤には尿素、OPP、OPP-(EO)₄を使用した。さらにこれらの糊剤や助剤とSamaron Blue GSL (CI Disperse Blue 165)で、表2に示すような色糊をつくり、約10000 cpsとなるように粘度を調整した。これを辻井染機試験用捺染機を使って、ポリエステル織物(サテン、東レ・シルック)に一定条件で印捺、乾燥したあと、市金試験用過熱蒸気スチーマで175°Cで15 sから5 min スチーミングした。また同じ温度、時間で乾熱によってサーモゾル発色させた。発色後、ソーピング、還元洗浄を行い、東京光電濃度計T-82で染色布の透過濃度を直接測定した。

Table 1 Thickening used in this experiment.

Type of thickening	Commercial name
Rocast bean gum	Rame print A 100N (Gruenau)
Etherfied starch	Solvitose C-5 (Scholten)
Carboxy methyl cellulose	Sanrose PNO5A (Sanyo Kokusaku Pulp CO)
Sodium alginate	Duckalgin NSPLL (Kamogawa Kasei CO)

Table 2 Preparation of printing paste.

Stock paste	65 parts
Dye (Samaron Blue GSL)	1-2 parts
Dyeing accelerator	3 parts
Water	x parts
Total	100 parts

2.2 染色

染着促進助剤として、OPP、OPP-(EO)₄、尿素を5 g/l 使用し、CI Disperse Blue 165 1 g/l、分散剤としてネオコールSWC(第一工業製薬) 0.5 g/l 加えた浴比1:300の染浴で、未処理ポリエステル繊維を100°Cで5~60 min 染色した。そのあと還元洗浄を行い、前項と同様に透過濃度を測定して、みかけの初期染着速度をもとめた。

2.3 X線回折

OPP、OPP-(EO)₄の5 g/l 水溶液、浴比1:300の浴で、100°Cで5 hr 前処理したポリエステル繊維を前報²⁾と同様に、理学電機X線回折装置でX線回折写真をとった。

2.4 動的粘弾性

4倍一軸延伸したポリエステルフィルムを前項と同様に前処理したあと、アセトンと水で繰返し洗浄した。これを岩本製作所ジュニアスペクトロメータを使用し、前

前³⁾と同様に損失正接 $\tan \delta$ の温度分散を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 過熱蒸気による捺染の発色

糊剤および染着促進助剤を変えて、ポリエステル織物に印捺後、サーモゾルおよび過熱蒸気スチーミングによって発色させた場合のみかけの染着速度を図1、図2、図3に示した。図1から明らかなように、染料と糊剤だけの色糊ではいちじるしく染着濃度が低い。過熱蒸気スチーミングとサーモゾルのみかけの染着濃度は5 min でほぼ等しくなるが、初期の染着濃度にいちじるしい差がある。過熱蒸気はサーモゾルに近い挙動を示すといわれるが、過熱蒸気スチーミングにおいては再蒸発過程の凝縮水分が発色に大きく影響していると考えられる。染着促進助剤を含まない場合はとくに水分の影響が大きい。

染着促進助剤として尿素を加えると、過熱蒸気スチーミング、サーモゾルともに染着量が増大し、染料と糊剤だけの場合よりもスチーミング初期における両者の染着濃度差が少なくなる傾向にある。尿素

- Etherfied starch
- ⊙⊙ Rocast bean gum
- Sodium alginate
- △▲ Carboxy methyl cellulose
- Super heat steaming
- Thermosol

Each printing paste contains dye (CI Disperse Blue 165) and thickener. Super heat steaming and thermosol were carried out at 175°C varying the time.

Fig. 1 Dependence of super heat steaming and thermosol on apparent dye uptake in polyester printing with various thickeners.

- Etherified starch
 ○● Rocast bean gum
 □■ Sodium alginate
 △▲ Carboxy methyl cellulose
 — Super heat steaming
 --- Thermosol

Each printing paste contains dye (CI Disperse Blue 165), urea and thickener. Super heat steaming and thermosol were carried out at 175°C varying the time.

Fig. 2 Effect of urea on apparent dye uptake in polyester printing by super heat steaming and thermosol.

はヒドロトロブ剤として染料の可溶化を促進し、捺染およびサーモゾル染色に古くから利用されてきた。しかし昇華による事故や十分濃色が得られない欠点がある。また糊剤の選択も染着濃度にいちじるしく影響し、過熱蒸気スチーミングにおいては従来より指摘されているように、デンプン系糊剤がもっともすぐれている。

ポリエステル捺染の過熱蒸気スチーミングにおいて、非イオン活性剤系化合物がすぐれた染着促進効果を発揮することはよく知られており、工業的にも広く使用されているようである。図3に示すように、非イオン活性剤系のモデル化合物として、OPP-(EO)₄を加えた場合は尿素に比べてさらに染着濃度が増大し、1~2 minではほぼ平衡に達する。しかも過熱蒸気スチーミングとサーモゾルの染着初期における濃度差が一層少なくなり、サーモゾルによっても十分濃色が得られる。すなわちOPP-(EO)₄のような非イオン活性剤系化合物を加えると、スチーミング過程での水分量が少なくても、十分分散染料の可溶化が促進され、過熱蒸気スチーミング過程での凝縮水分の影響が少なくなると考えられる。

- Etherified starch
 ○● Rocast bean gum
 □■ Sodium alginate
 △▲ Carboxy methyl cellulose
 — Super heat steaming
 --- Thermosol

Each printing paste contains dye (CI Disperse Blue 165), OPP-(EO)₄ and thickener. Super heat steaming and thermosol were carried out at 175°C varying the time.

Fig. 3 Effect of OPP-(EO)₄ on apparent dye uptake in polyester printing by super heat steaming and thermosol.

3.2 染色および捺染におけるOPPとOPP-(EO)₄の挙動

ポリエステル捺染の過熱蒸気スチーミングにおける染着促進剤として、OPP、OPP-(EO)₄および尿素を加えた場合のみかけの染着速度を図4に、また水系で染色に使用した場合の結果を図5に示した。ポリエステル繊維のキャリアー染色におけるOPPの染着促進機構については、いろいろな説が提出されており、染料可溶化のほかに繊維構造を弛緩することもよく知られている^{3,4)}。OPPは水溶液系でのキャリアー染色において、いちじるしく染着量を増大するが、捺染に使用した場合は全く染着を促進しないことがわかる。これとは反対に、OPP-(EO)₄は過熱蒸気スチーミングによる捺染ではいちじるしく染着を促進するが、水系での染色では全く染着促進効果が認められない。図5の結果では、むしろ染色初期における染着濃度を低下させる傾向にある。OPP-(EO)₄は分散染料の溶媒として染料の可溶化を促進し、その結果染料の分配係数を低下させ、染色初期における染着濃度を低下すると考えられる。

Each printing paste contains 65 parts (13% etherified starch), 1 part dye (CI Disperse Blue 165) and dyeing accelerator 3 parts. Super heat steaming was carried out at 175°C varying the time.

Fig. 4 Effect of OPP, OPP-(EO)₄ and urea on apparent dye uptake in polyester printing by super heat steaming.

Each dyeing solutions contain 5 g/l accelerator and 0.5 g/l dispersing agent. Dyeing was carried out for 5 hrs at 100°C varying time. Liquor ratio 1:300.

Fig. 5 Effect of OPP, OPP-(EO)₄ and urea on dye uptake in polyester dyeing.

ポリエステル繊維に対するOPP-(EO)₄の作用についてはあとで考察するが、OPP-(EO)₄はOPPのように繊維に吸着されて、繊維の内部構造をいちじるしく弛緩させる作用は少ない。それにもかかわらず、捺染においてはすぐれた染色促進効果を示すことから、過熱蒸気による分散染料のポリエステル捺染においては、繊維の内部構造の変化が染色に本質的な役割を果しているとは考えられない⁶⁾。

これらの結果から、過熱蒸気スチーミングによるポリエステル捺染において、OPP-(EO)₄の染色促進効果はスチーミング過程における糊中での染料の挙動がもっとも重要な因子であると思われる。OPPもOPP-(EO)₄と同様に分散染料を可溶化するが、OPP-(EO)₄に比べて親水性が低いためにスチーミング過程でOPP-(EO)₄のように色糊中を自由に移動できないので、十分な染色促進効果が得られないのであろう。

3.3 ポリエステル繊維に対するOPP-(EO)₄の作用

過熱蒸気スチーミングによる捺染の染色促進助剤としての非イオン活性剤系化合物の作用を知る手掛りとして、OPP-(EO)₄およびOPPで処理したポリエステル繊維のX線回折図を図6に示した。OPP処理によって、非晶領域と同時に結晶領域もいちじるしく変化することを前報²⁾で報告した。100°Cで5hr、OPP-(EO)₄で処理

Treatment was carried out for 5 hrs at 100°C with a solution containing 5 g/l accelerator.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of polyester fiber treated with OPP and OPP-(EO)₄.

した場合は熱水処理の場合と全く同じX線回折図を示している。OPP-(EO)₄処理はOPP処理に比べて結晶成長は非常に少ないと考えられる。OPP処理による結晶の成長は同時に非晶領域の構造弛緩も促進するので、OPP-(EO)₄処理した場合の非晶領域はOPPのように大きく変化していないと思われる。しかしX線回折強度からもとめた(100)面方向の微結晶粒子の大きさは未処理28 Å, 熱水処理29 Å, OPP-(EO)₄処理32 Å, OPP処理37 Åで、また同じ前処理繊維のC I Disperse Blue 165 飽和染色量もOPP-(EO)₄処理した場合はOPP前処理よりいちじるしく低いが、熱水処理した場合に比べて明らかに増大している。OPP-(EO)₄もわずかながら構造弛緩作用をもっていると考えられる。

またポリエステル繊維の染色に関与する非晶領域の構造変化の目安として、OPP, OPP-(EO)₄および尿素水溶液で処理したポリエステルフィルムの動的粘弾性を測定し、主鎖の熱運動性に対するOPP-(EO)₄処理の効果を調べた。 $\tan \delta$ 温度分散を図7に示した。OPP処理フィルムの $\tan \delta_{\max}$ 温度は約120°Cで、未処理フィルムの155°Cに比べていちじるしく低下しており、しかも低温側の吸収強度がかなり増大している。これに対してOPP-(EO)₄, 尿素および熱水処理した場合は未処理と

ほぼ同じ温度分散を示している。

ポリエステル繊維をOPP処理した場合はガラス転移温度が低下し、非晶領域のいちじるしい構造弛緩によってセグメントが一層動き易くなり、染色性増大に大きく寄与していると考えられる。しかしOPP-(EO)₄で処理した場合の非晶領域のセグメントの熱運動性は未処理と比べてほとんど差がみとめられないことから、OPP-(EO)₄はOPPのように、繊維のガラス転移温度の低下や内部構造の弛緩をおこすことはない。したがって図5からも明らかなように、水系で染色した場合の染色性が未処理と比べて大きく変化することがないと考えられる。

これらの結果から、ポリエステル繊維の過熱蒸気スチーミングによる捺染において、染色促進剤としてすぐれた効果を発揮するOPP-(EO)₄は水系染色におけるOPPのように、繊維に吸着されて非晶領域の構造を弛緩させるのではなく、ヒドロトロブ剤としてスチーミング過程で糊の膨潤と染料の可溶化を促進し、その結果捺染糊中での分散染料の移動がおり易くなると考えられる。ポリエステル捺染における分散染料の染色については前報⁹⁾においても指摘したように、スチーミング過程での糊中の染料の挙動が重要な役割を果たすと考えられる。

付記：本研究を実施するにあたり、全面的な協力をいただいた東海染工株式会社商品開発室およびOPP-(EO)₄を提供いただいた明成化学株式会社に感謝します。またフィルム延伸装置使用の便宜を与えられた京都工芸繊維大学松本喜代一博士、X線回折装置使用の便宜を与えられた伊藤泰輔教授、植月徹助教授に感謝します。なお本研究は第20回染色化学討論会(昭和53年、京都堀川会館、京都)で発表した。

文 献

- 1) 小濱和夫, 橋本 昭, 田尾和夫; 染色工業, **26**, 593(1978)
- 2) 脇田登美司, 加古 武; 織学誌, **37**, T-85(1981)
- 3) 脇田登美司; 織学誌, **37**, T-181(1981)
- 4) A. Würz; *Melliand Textilber.*, **42**, 913 (1961)
- 5) 脇田登美司; 織学誌, **37**, T-128(1981)
- 6) 脇田登美司, 崔 錫哲; 第9回繊維連合講演会発表, 大阪(1981)

Treatment was carried out for 5 hrs at 100°C with a solution containing 5 g/l accelerator.

Fig. 7 $\tan \delta$ dispersion of polyester films treated with an aqueous solution of OPP and OPP-(EO)₄.