ノ ー ト

(昭和 57 年 4 月 5 日受理)

ポリエステル繊維の塩素化炭化水素／水および水／塩素化炭化水素エマルジョン処理による微細構造の変化と染色性

京都工芸繊維大学工学部 脇田登美司

大阪府立大学工学部 高岸 徹・金 公朱^{*3}・黒木宣彦CHANGE IN FINE STRUCTURE AND DYEING BEHAVIOR OF
POLYESTER FIBER TREATED IN CHLORINATED HYDROCARBON/WATER
AND WATER/CHLORINATED HYDROCARBON EMULSIONS*By Tomiji Wakida^{*1}, Toru Takagishi^{*2}, Gong Ju Kim^{*2,*3},
and Nobuhiko Kuroki^{*2}*^{*1} (Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
Sakyo-ku, Kyoto-City, Japan)^{*2} (University of Osaka Prefecture, Sakai-City, Japan)

Polyester fiber has been treated in chlorinated hydrocarbon/water or water/chlorinated hydrocarbon emulsion. The chlorinated hydrocarbons used were 1,1,2,2-tetrachloroethylene and 1,1,2,2-tetrachloroethane. The changes in dyeing behavior, shrinkage, density, and X-ray diffraction of the fiber were studied as measures of amorphous and crystalline regions. Pretreatment in the emulsion led to greater dye uptake and rate of dye absorption. Moreover, dyeing in the presence of the emulsified tetrachloroethylene was found to increase significantly the rate of dye absorption relative to that in the absence of tetrachloroethylene or that of the fiber pretreated in the emulsion of the same composition. This appears to be due to solvent-induced structural changes of the fiber and carrier action of residual tetrachloroethylene adsorbed on the fiber.

(Received April 5, 1982)

1. 緒 言

ポリエステル繊維の有機溶媒染色に関しては、すでに多くの研究が行われている¹⁾。本研究は、非水系染色加工の代表的な溶媒である塩素化炭化水素(テトラクロロエチレン、テトラクロロエタン)を用い、これらの水エマルジョンでポリエステル繊維を前処理した場合の、繊維

の微細構造および染色性の変化について調べた。また、水に少量の塩素化炭化水素を添加したエマルジョン系からの染色についても考察し、エマルジョン染色とエマルジョン前処理繊維の染色性を、繊維の微細構造変化およびキャリアー効果などの観点から検討した。

2. 実験方法

2.1 塩素化炭化水素／水および水／塩素化炭化水素エマルジョン前処理

75 デニール、24 フィラメントのポリエステル系(日本エステル)を、1,1,2,2-テトラクロロエチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン(半井化学、試薬特級)と水との混合

^{*3} 現在の所属：全北大学校工科大学，全州市，大韓民国

Present address: Textile Department, Engineering College, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

比が容量%で0, 0.5, 1.0, 99.0, 99.5, 100%のエマルジョン中で浴比1:100で前処理した。処理温度は、テトラクロロエチレン系では140℃, テトラクロロエタン系では100℃で、それぞれ2時間前処理した。恒温槽はポリエチレングリコール浴を用い、前処理および染色はタンブレット型染色器を用いて行った。処理後、アセトンで繰り返し洗浄し、減圧乾燥した。エマルジョンの乳化剤には、ネオコールSWC (スルホコハク酸エステルナトリウム塩, 第一工業製薬)の固形分を0.5%加えた。なお、この乳化剤は繊維の微細構造に影響を及ぼさないことを確かめている。

2.2 染色

上述の前処理ポリエステル繊維を、市販のMiketon Fast Red Violet R (C. I. Disperse Violet 1) 0.6 g/l水溶液で、浴比1:300, 105℃で5時間染色して飽和染色量を求めた。また、同じ条件で5分から60分染色し、初期染色速度($C_t/C_\infty \sim$ 時間曲線, ここで、 C_t は時間 t における染色量、 C_∞ は平衡染色量)を求めた。染色後、前報の方法²⁾にしたがって還元洗浄を行い、モノクロロベンゼンで抽出して比色定量によって染色量を決定した。

2.3 塩素化炭化水素/水エマルジョン染色

水に1%の塩素化炭化水素を乳化させたエマルジョン中で染色した。乳化剤および染色は2.1項と同じ方法で行った。

2.4 収縮率

収縮率の測定は染色に用いた同じ繊維で実験することが困難なため、前処理による構造変化の目安を得る目的で、フィルムを用いて行った。

4倍延伸した幅1mmのポリエステルフィルム(ユニチカ社の未延伸フィルムを90℃で4倍に一軸延伸し、110℃でアンニーリング)を繊維の場合と同様に、種々の混合比の塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョン中で処理した後、アセトンで繰り返し洗浄し、乾燥後収縮率を求めた。

2.5 結晶化度, X線回折

前報の方法²⁾によって測定した。

3. 結果および考察

3.1 塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョン処理ポリエステルの収縮率

熱処理、溶媒処理による繊維の収縮は、繊維の内部構造の変化を反映することはよく知られている。ポリエステル繊維の有機溶媒処理による収縮挙動については、Ribnickら³⁾の詳細な研究があり、溶解度パラメータ δ

(cal/cm^3)^{1/2}をもとにして考察している。

ポリエステルフィルムを種々の混合比の塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョンで処理した場合の収縮率を図1に示す。図1から明らかなように、塩素化炭化水素中に0.5, 1.0%の水を添加することによって収縮率が增大し、とくにテトラクロロエタン系では少量の水の添加によって収縮率がいちじるしく増大する。一方、水に少量の塩素化炭化水素を添加した場合も収縮率が增大し、とくにテトラクロロエタンを添加した場合の収縮効果が大きい。

Fig. 1 Shrinkage of polyester film treated in chlorinated hydrocarbon/water or water/chlorinated hydrocarbon emulsion. The emulsions were as follows:

○ : Treatment in tetrachloroethylene/water or water/tetrachloroethylene emulsion for 2 hr at 140°C

● : Treatment in tetrachloroethane/water or water/tetrachloroethane emulsion for 2 hr at 100°C

Polyester film used was drawn four times uniaxially.

塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョン処理では、それぞれの単独溶媒処理よりも明らかに収縮率が增大する。ポリエステル繊維をベンジルアルコール/水混合溶媒系で処理した場合と同様に²⁾、塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョンで処理した場合も、それぞれの単独溶媒による処理よりも繊維の内部構造の変化が一層促進され、とくにテトラクロロエタン系では構造弛緩作用が大きいものと考えられる。

3.2 塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョン処理ポリエステルの結晶化度, X線回折

前報²⁾のベンジルアルコール/水、*n*-ブタノール/

水、ジメチルホルムアミド/水混合溶媒処理においても報告したように、塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョン処理によるポリエステル繊維の内部構造の変化は、繊維の非晶領域と同時に結晶領域にお

いても起こるものと考えられる。

エマルジョン処理したポリエステル繊維の、密度測定から得られた結晶化度を表 1 に、また X 線回折図を図 2 (テトラクロロエチレン系) および図 3 (テトラクロロエ

Table 1 Density, crystallinity, and saturation value for C. I. Disperse Violet 1 of polyester fiber treated in chlorinated hydrocarbon/water or water/chlorinated hydrocarbon emulsion.

Emulsion	Density (g/cm ³)	Crystallinity (%)	Saturation value* ¹ ×10 ⁶ (mol/g fiber)
Water * ²	1.390	53.0	3.46
0.5% Tetrachloroethylene/99.5% Water * ²	1.393	55.5	6.47
1.0% Tetrachloroethylene/99.0% Water * ²	1.394	56.3	7.99
1.0% Water/99.0% Tetrachloroethylene * ²	1.396	57.9	8.00
0.5% Water/99.5% Tetrachloroethylene * ²	1.393	55.5	7.99
Tetrachloroethylene * ²	1.391	53.8	6.77
Water * ³	1.381	45.6	3.96
0.5% Tetrachloroethane/99.5% Water * ³	1.387	50.6	5.69
1.0% Tetrachloroethane/99.0% Water * ³	1.397	58.7	5.89
1.0% Water/99.0% Tetrachloroethane * ³	1.428	83.2	8.83
0.5% Water/99.5% Tetrachloroethane * ³	1.427	82.5	8.80
Tetrachloroethane * ³	1.421	77.8	8.37
Untreated	1.374	39.8	4.35

*¹ C. I. Disperse Violet 1, 105°C.

*² Treated for 2 hr at 140°C.

*³ Treated for 2 hr at 100°C.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of polyester fiber treated in tetrachloroethylene/water or water/tetrachloroethylene emulsion for 2 hr at 140°C.

The emulsions were as follows:

- 1 Untreated
- 2 Tetrachloroethylene
- 3 0.5% Water/99.5% Tetrachloroethylene
- 4 1.0% Water/99.0% Tetrachloroethylene
- 5 1.0% Tetrachloroethylene/99.0% Water
- 6 0.5% Tetrachloroethylene/99.5% Water
- 7 Water

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of polyester fiber treated in tetrachloroethane/water or water/tetrachloroethane emulsion for 2 hr at 100°C. The emulsions were as follows:

- 1 Tetrachloroethane
- 2 0.5% Water/99.5% Tetrachloroethane
- 3 1.0% Water/99.0% Tetrachloroethane
- 4 1.0% Tetrachloroethane/99.0% Water
- 5 0.5% Tetrachloroethane/99.5% Water
- 6 Water

タン系)に示した。テトラクロロエチレンで140℃、2時間処理することによって、未処理繊維よりも明らかに結晶化度および粒子が成長しており、さらにテトラクロロエチレンに0.5、1.0%の水を添加したエマルジョン処理では(010), ($\bar{1}$ 10), (100)面の鮮明な反射が得られることから、さらに結晶粒子が成長し結晶配向の低下も進んでいることは明らかである。また、140℃、2時間熱水処理によっても結晶は成長しているが、水に0.5、1.0%テトラクロロエチレンを添加した場合も、わずかながらに結晶の成長が認められる。

テトラクロロエタン系エマルジョン処理の場合も、テトラクロロエチレン系の場合と全く同じ傾向を示すが、前者の方が後者よりも結晶化度、結晶粒子の成長が促進され、配向度の低下が大きくなる。したがって、前者はポリエステル繊維の内部構造を一層弛緩することは明らかである。

3.3 塩素化炭化水素/水および水/塩素化炭化水素エマルジョン処理ポリエステル繊維の飽和染着量、初期染色速度

エマルジョン処理し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、C. I. Disperse Violet 1を用いて、105℃、5時間染色した場合の飽和染着量を表1に示した。塩素化炭化水素に少量の水、ま

たは水に少量の塩素化炭化水素を添加したエマルジョン前処理によって、飽和染着量は顕著に増大することがわかる。また、テトラクロロエタン系エマルジョン処理(とくにテトラクロロエタン含量の多い系)では140℃で繊維の一部溶解現象が観察される(テトラクロロエチレン系では見られない)ことから、この系での前処理は繊維に対する構造弛緩効果は大きいものと考えられる。表1の飽和染着量の結果からも明らかなように、テトラクロロエタン含量の多い場合、すなわち99.0、99.5、100%の系では、処理温度が100℃と低い(140℃では上述の理由で測定できない)にもかかわらず、対応するテトラクロロエチレン系(140℃)よりも飽和染着量が増大している。しかし水に少量の塩素化炭化水素を添加した系では、テトラクロロエチレン系の方が処理温度が高い(140℃)のために、構造弛緩効果は大きくなり、飽和染着量は増大するようである。

つぎに、エマルジョン前処理したポリエステル繊維の初期染色速度曲線の一例を図4に示す(テトラクロロエタン系)。エマルジョン

処理では、繊維の非晶領域の膨潤、可塑性が一層促進され、分子鎖の運動が容易になり、再結晶化による結晶領域への分子鎖のたぐり寄せと同時に非晶領域の乱れも大きくなる。その結果、染色に関与する内部有効容積が増大し、飽和染着量を増大する。また、非晶領域の構造の乱れによってガラス転移温度が低下し、前報⁴⁾の有機溶媒/水処理ポリエステルフィルムの動的粘弾性の結果からも明らかなように、より低温で繊維高分子鎖の熱運動が起こる。したがって、低温でも染料の繊維内拡散が容易になり初期染色速度が増大する。

トリクロロベンゼン、*p*-ジブロモベンゼンなどのハロゲン化ベンゼンはポリエステル繊維の常圧染色用のキャリアーとして作用することは周知のことである。ポリエステル繊維のテトラクロロエチレン系およびテトラクロロエタン系エマルジョン処理による結晶領域および非晶領域の微細構造の変化は、前報のベンジルアルコール/水、*n*-ブタノール/水などのアルコール/水混合溶媒処理³⁾、さらに o -フェニルフェノール、サリチル酸メチルなどのキャリアーを分散させたエマルジョン処理⁶⁾の場合と同様の挙動を示すことがわかる。

テトラクロロエチレンなどの塩素化炭化水素による溶媒染色に関連して、テトラクロロエチレンに少量の水を添加した場合のエマルジョン染色において、染色性が増

Fig. 4 Rate of dyeing of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in water at 105°C. C_t is the amount of dye taken up by the fiber in time t and C_∞ the amount taken up at equilibrium. Initial concentration of dyebath was 0.6 g/l and liquor ratio was 1:300. Polyester fiber was pretreated in tetrachloroethane/water or water/tetrachloroethane emulsion for 2 hr at 100°C. The emulsions were as follows:

- : Untreated
- : Tetrachloroethane
- ◐ : 0.5% Water/99.5% Tetrachloroethane
- ◑ : 1.0% Tetrachloroethane/99.0% Water
- ◒ : Water

大することはすでに知られており、分配平衡などの観点から説明されている⁶⁾。

一方、水に少量(1%)のテトラクロロエチレンを添加したエマルジョン系から染色した場合およびエマルジョン前処理した場合の、初期染色速度の結果を図5に示す。エマルジョン系から染色した場合の初期染色速度は、エマルジョン前処理の場合のそれに比べて著しく大きいことがわかる。エマルジョン染色においてはほぼ10分で飽和染着量に達する。飽和染着量はエマルジョン染色の場合には 7.50×10^{-5} mol/g fiber であり、エマルジョン前処理の場合は表1に示すように 7.99×10^{-5} mol/g fiber である。したがって、飽和染着量にはほとんど差はみられない。エマルジョン前処理による繊維の可塑化とそれに伴う染色速度の増大についてはすでに考察したが、エマルジョン染色における大きな染色速度は、上で考察した可塑化の因子以外の因子も同時に存在していることを示唆している。これらの結果はキャリアー染色

Fig. 5 Rate of dyeing of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber at 105°C. C_t is the amount of dye taken up by the fiber in time t and C_∞ the amount taken up at equilibrium. Initial concentration of dyebath was 0.6 g/l and liquor ratio was 1:300.

- : Dyeing in tetrachloroethylene/water (1/99) emulsion
- : Dyeing in water. Fiber was pretreated in tetrachloroethylene/water (1/99) emulsion for 2 hr at 140°C.

とも関連して、その因子として染浴中に存在するテトラクロロエチレンがポリエステル繊維に吸尽または吸着され、そこで染料の溶解が容易となり、繊維中または繊維表面に染料の濃厚層が形成され、染料の濃度勾配が大きくなり染色速度が増大する可能性が推定される。繊維中または繊維表面に残存する有機溶媒が染色性に大きな影響を及ぼす例として、最近Moore, Weigmannら⁷⁾は、ビフェニル/メチレンクロリドで、21°C、45 sec 前処理し、その後染色すると染色速度が著しく増大することを明らかにした。これは前処理による繊維の微細構造変化および繊維中に残存するメチレンクロリドが大きく寄与するためであると説明している。テトラクロロエタン/水エマルジョン系から染色した場合、テトラクロロエチレン/水エマルジョン系から染色した場合よりも染料は繊維に非常に短時間に濃く吸尽されるが、還元洗浄またはアセトン洗浄によって容易に脱落する現象がみられた。これは、テトラクロロエタンはテトラクロロエチレンよりも容易に繊維に吸尽され、テトラクロロエタン層に染料がすみやかに溶解し、短時間に見かけ上濃色に染

色されたようにみえるが、このような染料は実際には繊維に染色されておらず、還元洗浄によって容易に脱落するためであると考えられる。

付記：本研究に協力された竹俣幸夫君に感謝します。
またポリエステル繊維を提供された日本エステル株式会社、ポリエステルフィルムを提供されたユニチカ株式会社、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線回折測定の便宜を与えられた有本肇教授、植月徹助教授に感謝します。

文 献

- 1) 例えば、高岸 徹；繊維誌，**36**，P-401(1980)中の引用文献
 - 2) 高岸 徹、脇田登美司、黒木宣彦；繊維誌，**34**，T-536 (1978)
 - 3) A. S. Ribnick and H.-D. Weigmann; *Text. Res. J.*, **43**, 316 (1973)
 - 4) 脇田登美司；繊維誌，**37**，T-181 (1981)
 - 5) 脇田登美司、加古 武；繊維誌，**37**，T-85 (1981)
 - 6) K. Gebert; *J. Soc. Dyers & Colour.*, **87**, 509 (1971)
 - 7) R. A. F. Moore and H.-D. Weigmann; *Textile Chemist and Colorist*, **13**, 34 (1981)
-