一般報文

(昭和60年3月22日受理)

アミン処理によるポリエステル繊維
の親水化について^{*1}富山大学教育学部 松川三郎・島 康子・石原ミキ
福井大学工学部 桜井謙資AMINOLYSIS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS
TO IMPART THE HYDROPHILICITY^{*1}By Saburo Matsukawa, Yasuko Shima, Kensuke Sakurai^{*2}
and Miki Ishihara(Faculty of Education, Toyama University, Gofuku,
Toyama-shi, Toyama, Japan)^{*2} (Faculty of Engineering, Fukui University, Bunkyo,
Fukui-shi, Fukui, Japan)

Polyester fabrics were aminolyzed with hydrazine hydrate. It was confirmed that the hydrazine reacted with polyesters from the dyeing test using an acid dye. The moisture regain of aminolyzed fibers increased with increasing the crystallinity of fibers. It was suggested that the aminolysis-reaction mainly took place in the intermediate region surrounding the crystallites, and in the disordered portion of crystal. This leads to increase the accessibility of moisture to the surfaces of crystallites; bringing about the increase of moisture regain.

(Received March 22, 1985)

1. 緒 言

ポリエステル繊維が衣服に使用されるとき最大の欠点は、その親水性が小さいことにあることは周知の事実である。合成繊維に吸湿性、吸水性を付与する方法は荒井¹⁾の分類のようにポリマー自体の親水化、後加工による繊維表面の親水化、および繊維自身を多孔質にする方法の三つの方法によるものであろう。

和田ら²⁾はポリエステル繊維を多孔質にした場合の吸水性の変化と衣服の着心地との関係を調べている。一方、現在非常に多く行われている後加工の一つにポリエステルのアルカリ減量加工がある。この加工に関連して山崎ら^{3,4)}はポリエステル繊維のアミン処理^{5,6)}について詳細に研究し、アミンの種類によって微細構造中の反応にあ

ずかる領域に差異のあることを示した。また、アミン処理が現在は繊維の構造研究の手段に用いられているが、将来さらに実用的な使用に発展するであろうことを示唆した⁴⁾。ここで、アミン処理がポリエステル繊維の内部にまで浸透することと、アミン分解反応物にアミノ基が付与されることから、繊維内部まで親水化されたポリエステル繊維を得ることが期待される。

本研究では、湿潤時の衣服の保温性に関する研究の一環として、織物の組織に大きな変化を与えずに親水性を大きく変える処理の一つとしてこのアミン処理を用いた。さらにこの場合、繊維の親水化機構を明らかにするために微細構造の変化に関する情報を得ようとした。

2. 実験方法

2.1 試料布および試薬

試料布はポリエステルタフタ75d×75d/210×191(5 cm)の実験用白生地(関西衣生活研究所)を用いた。アミ

^{*1} この報文を「湿潤衣服の保温性に関する研究(第1報), Studies on the thermal insulation of the wet clothes (Part 1)」とする。

ン分解にはヒドラジンヒドラーの一般試薬を、また、溶媒には水およびメタノールの一般試薬を用いた。処理布の酸性染料による染色にはC.I. Acid Blue 3の市販品を用いた。

2.2 処理方法および測定方法

2.2.1 アミン処理方法

ポリエステルタフタ 30 cm×30 cm 1枚につき所定濃度のヒドラジン水溶液またはメタノール溶液 1 l を用意し、20±0.5℃の恒温室内で所定時間浸漬し、その後流水で3時間洗浄、さらにエタノールで数回洗浄して風乾した。

2.2.2 染色方法

上記の酸性染料を用い、対物濃度3%、芒硝20%、35%酢酸5%を含む浴比1:50の染浴を作製し、50℃から徐々に昇温し、85~90℃で30分間染色した。染色後充分水洗し、60℃で乾燥した。

2.2.3 水分率測定

65±2% R.H., 20±0.5℃の恒温恒湿室内に48時間静置した試料の絶乾重量に対する重量増加分を65% R.H.における水分率(%)とした。また、95% R.H.での水分率測定のためにはリン酸水素二ナトリウム飽和水溶液を入れたデシケーターを準備し、20±0.5℃の恒温室内で65% R.H.の場合と同様にして測定した。なお、絶乾重量としては、105±2℃で2時間乾燥したものの重量を用いた。

2.2.4 透湿率測定

直径が大略等しい200mlのビーカーに上縁から約1cmまでの水を入れ、測定用試料布で覆って、上記恒温恒湿室内に24時間静置した後、水の重量減をパーセントで表した。

2.2.5 反射率測定

染色されたアミン処理布の染色濃度を比較する目的で染色布の反射率を測定した。測定には光電反射計(日立製作所製、SPR-2型)を用い、表・裏各3回の測定値の平均をもって試料布の反射率とした。

2.2.6 比重測定および結晶化度の算出

四塩化炭素と*n*-ヘプタンの混合液を用い、30±0.5℃で浮沈法⁷⁾により測定した。用いた四塩化炭素の比重は1.598~1.608 g/cm³、*n*-ヘプタンの比重は0.683~0.685 g/cm³であった。なお、試料の比重と同一となった混合液の比重はピクノメーターにより別途測定した。結晶化度 x は密度 d から次式によって算出した。

$$1/d = x/d_c + (1-x)/d_a$$

ここで、 $d_c=1.455$ 、 $d_a=1.335$ はそれぞれポリエステルの結晶および非晶の密度である⁸⁾。

2.2.7 X線測定

広角X線回折強度曲線は理学電機製D-1A型X線発生装置、ゴニオメーター、試料台、シンチレーションカウンタを用いて得た。照射X線は40 kV, 20 mA, Ni フィルターを過 CuK α 線を用いた。赤道および子午線上の強度曲線を測定した。結晶の間隔(d)はBraggの式から、また、結晶サイズ(D)はSherrerの式から求めた。

3. 結果と考察

3.1 重量減少と比重・結晶化度の変化

ポリエステル繊維はヒドラジンによりアミン分解され、低分子量になった部分から溶解し、系外に除かれる。処理条件と重量減少率の関係を表1に示した。ヒドラジンのメタノール溶液は水溶液に比べて分解速度が著しく速いことは山崎ら⁹⁾の報告にもみられた通りである。しかも、分解時間または、アミン濃度の増加による重量の減少率は一定時間または一定濃度で急激に増加する傾向がみられた。これについては、後の染色試験の項で検討する。つぎにアミン処理による比重の変化を表2に示した。いずれの場合も未処理試料より高い密度を示している。メタノール溶液と水溶液では処理により同程度の重量減少を示す試料でもメタノール溶液処理の方が比重の増加が大きいという傾向がみられる。メタノール溶液が水溶

Table 1 Weight loss of PET-fibers by the treatment with hydrazine hydrate

Solvent ; Treating time (hr)	Concentration of H.H. (%)		
	10	30	50
Methanol	1	0.02	0.41
	2	—	0.24
	3	0.61	0.35
Water	18	0.02	0.05
	30	0.43	0.46
	42	0.29	—
			24.29

Table 2 Changes in density of PET-fibers treated with hydrazine hydrate

Solvent ; Treating time (hr)	Concentration of H.H. (%)		
	10	30	50
Methanol	1	1.4010	1.4088
	2	1.4053	1.4072
	3	1.4066	1.4149
Water	18	1.4003	1.4038
	30	1.4008	1.4058
	42	1.4053	1.4091
			1.4151

(untreated, 1.3974)

Table 3 Changes in crystallinity of PET-fibers treated with hydrazine hydrate

Solvent ;		Concentration of H.H. (%)		
Treating time (hr)		10	30	50
Methanol	1	0.57	0.64	0.65
	2	0.61	0.62	0.70
	3	0.62	0.68	0.82
Water	18	0.57	0.59	0.64
	30	0.57	0.61	0.67
	42	0.61	0.64	0.71

(untreated, 0.54)

液よりもより内部に浸透し、より高オーダーの領域で分解反応が行われることの他に、溶液中での再結晶や不完全結晶領域の分解による結晶の完全化も考えられる。表3は比重測定値から求めた結晶化度の値である。前表で見られた傾向はさらに明瞭に現われている。

3.2 吸湿性および透湿性

相対湿度 65% および 95% での処理試料の水分率を結晶化度に対してプロットしたものが図1、図2である。両図とも結晶化度の増加につれて水分率が増加するという現象がみられ、図2に示されたように水分率の大きなものでは6%に近いものが得られた。このことは、一般に認められている非晶領域での水分吸着のみでは説明出来ず、中間領域や結晶表面への吸着が増加すると考えることが合理的と思われる。つぎに、吸湿性に関連した透湿性の測定結果を図3に示した。結晶化度の増加につれて透湿性が増加する傾向がみられ、先きの吸湿性の変化と良好に一致する結果が得られた。

この原因はむしろ巨視的な繊維形態の変化の結果と考えられる。Baker⁵⁾はポリエステル延伸フィルムにつ

Fig. 1 Changes in moisture regain of polyester fabrics with crystallinities (at 65% R.H.)

- untreated
- treated with amine in water
- treated with amine in methanol

Fig. 2 Changes in moisture regain of polyester fabrics with crystallinities (at 95% R.H.)

- untreated
- treated with amine in water
- treated with amine in methanol

Fig. 3 Changes in water vapor permeability of polyester fabrics with crystallinities

- untreated
- treated with amine in water
- treated with amine in methanol

いて、また山崎ら⁹⁾はポリエステル繊維についてアミン処理により内部までクラックが形成されることを観察している。すなわち、透湿性の増加に対しては、織物の若干の収縮を伴う繊維の細化ならびに、この様なクラックの形成などの影響が考えられる。

3.3 染色性の変化

染色布の反射率で表わした染色性の変化を図4に示した。反射率が小さい程濃色に染色されていることを示すものであるが、結晶化度との関係は水分率の変化のような直線的なものでなく、結晶化度の増加に対し染色量の

Fig. 4 Changes in reflectance of polyester fabrics with crystallinities

- untreated
- treated with amine in water
- treated with amine in methanol

不連続な増加がみられる。水分率の項で考察したように、アミン処理によって中間領域および結晶表面への吸着が増加すると考えれば、染料の場合は中間領域の分解がかなり進行した時に結晶表面への吸着が始まるものと推定出来る。

3.4 結晶領域の変化

図5に(010), ($\bar{1}10$)および(100)面のX線回折強度曲線を示した。波形分離して求めた各面のピーク散乱角と半価幅から面間隔(d)および結晶サイズ(D)を計算した結果を表4に示した。興味あることはピーク散乱角(すなわち面間隔)にはほとんど変化がみられないのに対し、(010)面および(100)面の結晶サイズがメタノール溶液処理により増大している点である。この傾向は表4に同時に示されている繊維軸方向の結晶サイズ D_{105} でも同様に現われた。半価幅の減少は結晶の完全化を反映するものである。メタノール中のアミン処理は繊維内部の中間領域での反応と同時に、結晶中のみだれた部分までも分解除去し、結晶の完全化をうながすものと考察し得る。また、($\bar{1}10$)面の半価幅の増大については、この面に垂直な方向からのアミン分解が前三者に比べて容易であれば結晶自体の浸食による細化とも考えられ、このことは水溶液での非常に長時間の反応でも起り得ると考えられるが、全体にかなり微妙な変化であるので、本実験の範囲内では先の(010), (100)および($\bar{1}05$)面での傾向をとらえた程度にとどまる。

4. 結 論

ヒドラジンヒドラートをを用いてポリエステル繊維のアミン処理を行い、繊維の親水性の変化を微細構造の変化に関連づけて検討した。得られた結果はつぎのごとく

Fig. 5 Wide-angle X-ray diffraction curves of untreated- and amine-treated polyester fabrics. — untreated; - - - - - treated with amine at concentration of 50% in methanol for 3 hrs; - · - · - · - treated with amine at concentration of 50% in water for 42 hrs

Table 4 The spacing and crystallite size in polyester treated with amine at concentration of 50%: in methanol for 3 hrs, in water for 42 hrs.

Plane ; Solvent	Scattering angle 2θ , degree	Spacing d , Å	Half-value width $B(\text{rad}) \times 100$	Crystallite size D , Å
(010)				
untreated	17.46	5.07	3.057	47.9
methanol	17.58	5.04	2.857	51.3
water	17.67	5.01	3.107	47.1
(reference)*	(17.42)	(5.08)		
($\bar{1}10$)				
untreated	22.50	3.95	3.978	37.1
methanol	22.52	3.94	4.195	35.2
water	22.62	3.93	4.186	35.3
(reference)*	(22.54)	(3.94)		
(100)				
untreated	25.60	3.48	3.835	38.7
methanol	25.84	3.44	3.768	39.4
water	25.93	3.43	3.892	38.2
(reference)*	(25.57)	(3.48)		
($\bar{1}05$)				
untreated	43.0	2.10	2.271	68.5
methanol	43.0	2.10	2.206	70.5
water	43.1	2.10	2.260	68.9
(reference)*	(42.54)	(2.12)		

* : Daubeny's value ⁸⁾

である。

1) アミン分解反応は生成するアミノ基末端への酸性染料の染色によって確認し得た。

2) 処理されたポリエステル繊維の吸湿性が処理による結晶化度の増加に伴って増加するという現象を認めた。

3) アミン分解反応が主として結晶周辺の間隙領域と結晶のみだれた部分で行われ、結晶表面への水分のアクセシビリティが増加すると考察された。

付 記：本研究は昭和 59 年繊維機械学会北陸支部研究発表会(59. 12, 金沢)にて発表した。

文 献

- 1) 荒井賢治, 繊維学誌, **36**, P-33 (1983)
- 2) 和田 脩, 高寺由和, 繊維学誌, **36**, P-42 (1983)
- 3) 山崎 昇, 砺波宏明, 繊維学誌, **30**, T-485 (1974)
山崎 昇, 砺波宏明, 繊維学誌, **31**, T-241 (1975)
山崎 昇, 砺波宏明, 繊維学誌, **31**, T-395 (1975)
山崎 昇, 砺波宏明, 繊維学誌, **32**, T-317 (1976)
- 4) 砺波宏明, 染色工業, **25**, 337 (1977)
- 5) W. P. Baker, Jr., *J. Polym. Sci.*, **57**, 993 (1962)
- 6) G. Farrow, D. A. S. Ravens and I. M. Ward, *Polymer*, **3**, 17 (1962)
- 7) 石川欣造編, 「被服材料実験書」, 同文書院, p. 45 (1982)
- 8) P. de P. Daubeny, C. W. Bunn and C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A226**, 53 (1954)