一般報文

(平成元年 1 月 20 日受理)

ポリエステル繊維のエチレンジアミン水溶液中での処理

京都工芸繊維大学繊維学部 成田 宏・松好 邦明

ETHYLENEDIAMINE TREATMENT OF POLYESTER FIBER
IN THE AQUEOUS SOLUTION

By Hiroshi Narita and Kuniaki Matsuyoshi

(Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Tech-
nology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606, Japan)

ABSTRACT

Polyester fiber was treated in the aqueous solution of ethylenediamine at 90°C, and the change of the properties of the fiber was investigated as well as that of the molecular weight and the amount of end groups. By the treatment, the weight of the fiber was lost, the strength and the elongation were diminished, and the moisture regain increased. The molecular weight was considerably reduced by this treatment. During the reaction, the increment of hydroxyl end groups were about the same as that of carboxyl end groups. It was considered that the scission of polyester chains took place at the middle of the polymer, and both hydroxyl and carboxyl groups were produced.

(Received January 20, 1989)

1. 緒 言

ポリエステル繊維は天然繊維にはない性能を持っているために、木綿とこの繊維を混紡してしわにならない織物が作られ、またアルカリ減量加工によりソフトな（シルキーな）風合いを持った織物が作られている。この繊維は吸湿性が少ないという欠点があるが、微多孔化することによって吸水性を持たせた繊維も開発されている¹⁾。繊維を化学的処理して吸湿性をより大きくすることも可能となるが、こうした研究を進めるには、導入される官能基、この場合では末端基の数、すなわち密度を知ることが重要である。

前報²⁾では、ポリエステル繊維の水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ処理を行い、吸湿性が向上すること、また、水酸基の密度が減り、カルボキシル基の密度が増加することを報告した。

今回は、エチレンジアミンの水溶液中で処理を行い、繊維の性能の変化、分子量、末端基の密度、吸湿性の変化などをしらべた。そして、末端基の密度は水酸基と、カルボキシル基の密度はほぼ同量増加しており、水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ処理を行ったと

きと差がみられた。これらのことについて報告する。

2. 試 料

2.1 ポリエステル繊維

試料には異形断面のポリエステル糸を用いた（単繊維の繊度2.03d）。これを2g/lのマルセル石鹼と、2g/lの炭酸ナトリウムの入った水溶液で、65°C、25分間洗浄、水洗して、デシケターの中で乾燥した。そして、これを0.5gづつ“かせ”に取って用いた。

2.2 試 薬

エチレンジアミンは市販の特級試薬を蒸留して用いた（bp. 116.5°C）。末端基の定量に用いたニトロベンゼン（bp. 82.0°C/8mmHg）、ベンジルアルコール（bp. 94.0°C/11mmHg）、クロロホルム（bp. 61.5°C）、粘度測定用に用いたフェノール（bp. 79.5°C/16mmHg）、1,1,2,2-テトラクロロエタン（bp. 52.0°C/25mmHg）は前報²⁾と同じように精製した。フェニルイソシアナート、2-ナトリウム、亜硝酸ナトリウムは市販品をそのまま用いた。

2.3 アルカリ処理

重さおよそ、0.5gのポリエステル繊維の“かせ”を、水の入ったフラスコに入れ減圧、脱泡して、繊維を

Table 1 Characterization of the treated fiber.

No.	Treatment Condition ¹⁾			Weight Loss (%)	Load (g)	Fine- ness (d)	Tensile Strength (g/d)	Elonga- tion (%)	Density (g/cm ³)	Degree of Crystallinity (%)
	Conc. (mol/l)	Temp. (°C)	Time (min)							
1 ²⁾	—	—	—	0.0	9.18	2.03	4.52	28.06	1.387	45.4
2	5	90	100	3.0	2.09	2.00	1.05	3.26	1.387	45.4
3	5	90	110	4.3	1.54	1.74	0.78	1.74	1.386	44.6
4	5	90	120	6.7	0.90	1.94	0.46	1.45	1.389	47.1
5	5	90	130	8.4	—	—	—	—	1.389	47.1
6	5	90	140	10.3	0.75	1.83	0.41	1.19	1.388	46.3
7	6	90	60	1.5	2.84	2.00	1.42	6.48	1.387	45.4
8	6	90	70	2.5	2.08	1.99	1.05	2.09	1.386	44.6
9	6	90	80	14.1	1.70	1.88	0.90	1.62	1.389	47.1
10	6	90	90	27.4	0.80	1.87	0.43	0.90	1.390	48.0
11	6	90	100	43.1	0.53	—	—	0.97	1.390	48.0

1) Aqueous solution of ethylenediamine.

2) Untreated.

水になじませた。このものを、25mlのエチレンジアミンの水溶液に浸し、所定の条件で反応した。反応後、1%の塩酸水溶液で洗い、水洗いをして、水をメチルアルコールに置き換えて乾燥した。

2.4 分子量、末端基の定量、結晶化度の測定および、繊維試験

前報²⁾と同様の方法で粘度法と、末端基法を用いて分子量を求めた、また結晶化度の測定、繊維試験も同様な方法で行った。

なお、末端基の定量法を簡単に述べると次のようである。水酸基の定量はニトロベンゼン中でフェニルイソシアナートと反応する。このものを加水分解してアニリンとし、これをジアゾ化して2-ナフトールと反応、赤色の染料として定量した。カルボキシル基はベンジルアルコールで溶解してから、クロロホルムに加え、水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で滴定した。

3. 結果ならびに考察

3.1 繊維の性能の変化

ポリエステル繊維とエチレンジアミン水溶液との反応も、エチレンジアミン濃度、反応時間を変えて行った。この結果をTable 1に示した。

処理により繊維の重量は、反応時間に従って減少した。そして、エチレンジアミンの6mol/l水溶液を用い、90°Cで100分間処理したとき(No.11)重量減少は43%に達した。

繊度については、反応の始めには繊維の太さは2.03dであったが、反応時間と共に細くなり、No.10の処理で

は1.87dに、No.6の処理では1.83dになった。この場合の繊度の低下はおよそ10%である。前報²⁾で報告した水酸化ナトリウム水溶液での反応のときには、3Mの水酸化ナトリウム水溶液で、95°C、60分反応したとき、繊度は30%ほど低下したので、この処理では水酸化ナトリウム水溶液の場合より繊度の低下は少なかった。

エチレンジアミン水溶液による処理の結果強度は著しく低下した。未処理の試料での強度は4.52g/dあったが、No.10の処理では0.43g/dとなった。No.11の処理での強度は空欄になっているが、繊度が測定できなかったため、強度はより低下していると思われる。

伸度は未処理では28.1%あったが、No.7の処理での伸度6.5%の値を最大にして、処理により著しく低下した。

このように処理により重量減少があり、また、強度や伸度の低下が起こるが、繊維の密度は少し増加する。それで、結晶化度は僅かに増加した。

これらの強度と伸度における著しい変化は前報²⁾の水酸化ナトリウム水溶液による処理と比較して大きい差異となっているが、これはポリエステル繊維への反応性の違いによる。

3.2 末端基密度の変化

ポリエステル繊維を構成するポリエチレンテレフタレート合成では、高温で縮合反応を行うために副反応を起こし、分子の末端には一部カルボキシル基を含んでいる³⁾。本研究に用いたこの試料では、すでに繊維1g当りのカルボキシル基の数、すなわち密度は 9.4×10^{-6} mol/gであった(Table 2)。ここで、エチレンジア

Table 2 Chemical properties of treated fibers.

No.	Treatment Condition ¹⁾			Content of End Group×10 ⁶					Molecular Weight		
	Conc. Temp. Time			[—OH]	Δ[—OH] ²⁾	[—COOH]	Δ[—COOH] ²⁾	Δ[—COOH]	Viscosity	End Group	
	(mol/l)	(°C)	(min)	(mol/g fiber)			Δ[—OH]	(Mean)			
1 ³⁾	—	—	—	75.6		9.4				19100	23500
2	5	90	100	128.1	52.5	52.6	43.2	0.82		16200	11200
3	5	90	110	153.4	77.8	75.5	66.1	0.85		14100	8800
4	5	90	120	173.5	97.9	86.5	77.1	0.79		13500	7700
5	5	90	130	214.6	139.0	97.4	88.0	0.63		12900	9500
6	5	90	140	216.9	141.3	111.0	101.6	0.72	(0.76)	12600	6100
7	6	90	60	112.6	37.0	52.4	43.0	1.16		17400	12100
8	6	90	70	118.0	42.4	70.4	61.0	1.44		15200	10600
9	6	90	80	140.7	65.1	83.4	74.0	1.14		12000	8900
10	6	90	90	170.6	95.0	114.8	105.4	1.11		11000	7000
11	6	90	100	228.0	152.4	176.7	167.3	1.10	(1.13)	8700	5000

1) Aqueous solution of ethylenediamine.

2) Increase of the amount of end groups.

3) Untreated.

ミン水溶液を用いて処理すると、カルボキシル基の密度は時間と共に増加し、No. 6 の処理では $111.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 、また、No.11 の処理では $176.7 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ と著しく増加した。

また、水酸基は未処理の繊維では $75.6 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ あったが、No. 6 の処理では $216.9 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 、No. 11 の処理では $228.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ となり、およそ 3 倍程に増加した。

未反応の繊維と、反応後の繊維との水酸基とカルボキシル基の密度の値の差から、それぞれの反応での密度の増加を求め、これらから水酸基の増加とカルボキシル基の増加との比を求めた。これらの値の平均値はエチレンジアミン水溶液の濃度が 5 M と、6 M との場合で、それぞれ 0.76 と、1.13 となった。(この計算には No. 8 の値を除いた。) ここで、この二つの値は異なっているが、それぞれの反応をした濃度条件の中では、反応時間にかかわらず値は一定している。これは、水酸基とカルボキシル基とが同数生成しているとみられる。

このことは前報²⁾での水酸化ナトリウム水溶液での反応で処理時間と共に水酸基の数は減少し、カルボキシル基の数が増加したのとは違っている。

水酸化ナトリウム水溶液での反応では、反応はポリエステル分子の末端で起こり、生成するエチレングリコールのような、低分子のアルコール成分は反応液中に溶失する。このため、ポリエステル分子の末端にはカルボキシル基が残る、それでカルボキシル基の数は増加すると説明できる。しかし、このエチレンジアミン水溶液での反応では、反応はむしろ分子鎖の中央部で起こり、溶失

するような低分子が生成しないので、水酸基とカルボキシル基とが同数生成すると考えられる。

このことにはエチレンジアミンによるポリエステル繊維への浸透が関係しているかも知れない。Ribnick ら⁴⁾ は、26 種類の溶媒中でポリエステル繊維の強伸度を測定した。そして、溶解度パラメーターが、特に 9～10 と 11.5～13 の溶媒で、繊維の初期弾性率が著しく低下すると述べている。繊維の収縮も大きい。この報告の中にはエチレンジアミンは含まれていないので、蒸発熱 (E) の値に、 11.2kcal/mol (20°C)、密度 (d) に 0.898g/cm^3 (20°C)、分子量 (MW) に 60.1 を用いて (1) 式で計算すると、エチレンジアミンの溶解度パラメーターの値 (δ) は 12.9 となる。V は分子容である。

$$\delta = (E/V)^{1/2} \quad (1)$$

$$V = \text{MW}/d \quad (2)$$

この値は先に示された範囲の中に入る。また、ポリエステル繊維の値 10.7 にも近い。それで、エチレンジアミンはポリエステル繊維への溶解度は大きいとみられる。ちなみに水は溶解度パラメーターの値は 23.8 となるので、ポリエステル繊維の値 10.7 とは大きな差があり、溶解度は小さいといえる。このことからエチレンジアミンはポリエステル繊維の内部に浸透して、繊維の内部で反応が進行したと考えられる。

ポリエステル分子をアルカリ処理する際に、水酸化ナトリウム水溶液を用いると、カルボキシル基の生成が優先し、また、エチレンジアミン水溶液で反応すると、水酸基とカルボキシル基の両方の数を共に増加させることができるということは興味深い。

3.3 分子量の変化

ポリエステル分子はエチレンジアミンにより加水分解反応を受けて、分子量は低下する。末端基の定量から求めた分子量と、粘度法により測定した分子量とはばらつきがあるが、大体合っていた。未処理では分子量は19100であったが、No. 6 の処理によって分子量は12600に、また、No. 11 の処理では8700となり、この反応で分子量は非常に大きく低下した。

この処理で繊維の著しい強度低下があったが、これはこのようなポリエステル分子の大きな分子量低下がもたらしたものと考えられる。

Fig. 1 Relation between the molecular weight of polyester and the weight loss by the treatment of the fiber.

○ : aqueous solution of ethylenediamine at 90°C,
● : aqueous solution of sodium hydroxide at 95°C²⁾.

また、繊維の重量減少と分子量の関係は、Fig 1 のようになった。このグラフには水酸化ナトリウム水溶液での反応の結果²⁾を加えた。水酸化ナトリウム水溶液での反応と比べて、エチレンジアミン水溶液では分子量の低下が著しい。これは、減量を伴わない分子量の低下が起こっているといえる。一般にアルカリ処理では、水酸化ナトリウム水溶液を用いると繊維の表面で反応し、アミン水溶液では、繊維の内部にまで浸入して反応するといわれている⁵⁾。アミンによる反応では、繊維の内部で反応が起こり、流出して失われない低分子量のポリエステル分子を生成するため、繊維の分子量は大きく低下したと思われる。

3.3 繊維の吸湿性

繊維を水を入れたデシケーター中に放置し、乾燥したときの重量との差をはかり、増量をしらべると、未処理

Fig. 2 Relation between the moisture regain and the content of carboxyl group.

の繊維では吸湿率は0.6%であった。種々の条件で反応して、これら繊維の吸湿率とカルボキシル基の密度との関係を求めると Fig. 2 のようになった。測定値のばらつきは大きい、繊維に含まれているカルボキシル基の密度の増加と共に吸湿率は増加した。この反応で生成したカルボキシル基は繊維の吸湿性の向上に関係していると思われる。

4. 結 語

ポリエステル繊維をエチレンジアミン水溶液を用いて処理し、繊維の性能の変化、分子量、末端基の密度、吸湿性の変化などから処理の効果をしらべた。処理により、繊維の重量は減少し、また、繊維の強度、伸度は著しく低下した。そして、ポリエステル分子の末端基の測定を行うと、水酸基の密度も、カルボキシル基の密度も共に増加し、ほぼ同量増加していた。そして、分子量は著しく低下した。このような結果から、この反応でポリエステル分子は分子鎖の中央部で切断され、同数の水酸基と、カルボキシル基が生成したことが示唆された。

文 献

- 1) 鈴木 東義, 和田 脩, 繊維学誌, 41, P-401, (1985)
- 2) 成田 宏, 奥田善正, 繊維学誌, 44, 137, (1988)
- 3) 鎌谷博善, 小長谷重次, 高分子論文集, 35, 787 (1978)
- 4) A. S. Ribnick, H.-D. Weigmann, L. Rebenfeld, *Textile Res. J.*, 42, 720 (1972)
- 5) ルーデビッヒ著, 横内 滯, 中村 至 訳, 「ポリエステル繊維」p. 247, (1970) コロナ社