(平成 6 年 6 月 3 日受理)

アラミド繊維の有機溶媒処理による染色挙動

京都工芸繊維大学工芸学部 小林 重信・伊藤 泰輔
帝人(株)繊維研究所 佐々木良幸

Dyeing Behavior of Aramid Fibers Treated with Organic Solvents

Shigenobu Kobayashi^{*1}, Taisuke Ito^{*1}, and Yoshiyuki Sasaki^{*2}^{*1} Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606 Japan^{*2} Fiber and Textile Research Laboratories, Teijin Ltd., 3-4-1, Minohara, Ibaraki, Osaka 567, Japan

Abstract: Dyeing behavior of Technora[®], a p-aramid fiber, after treatment with organic solvents was studied. By treating with dimethyl sulfoxide (DMSO), the fiber shrinkage increased as a result of disorientation of the chains in amorphous region. Appreciable effects were not found with other solvents such as dimethyl formamide (DMF) and dimethyl acetamide (DMAC). Disperse dye (C. I. Disperse Red 60) uptake on Technora[®] was markedly increased by treating with DMSO under free length. Under constant length treatment, the increase in the dye uptake was much reduced. Dichroism of the dyed Technora[®] decreased from 0.6 to 0.33 when the fiber was treated with DMSO under free length at the temperatures 80 to 140 °C. From the above results, it is concluded that fiber orientation in the amorphous region of Technora[®] is markedly relaxed by treatment with DMSO.

(Received June 3, 1994)

1. はじめに

パラ型アラミド繊維は分子鎖が剛直で熱運動性が低く、このため染色が困難であるが、前報[1]では染色温度を高めることにより分散染料による染色が可能であり、染色した染料分子は結晶の成長軸に平行方向の分子軸を繊維の高分子鎖に平行に染色していると推論した。一方、有機溶媒を用いて繊維の染色性の改善を検討した研究例が、ナイロンやポリエステルに見られる[2-4]。アラミド繊維では、メタ型アラミド繊維において有機溶媒処理による染色性改善の検討がされている[5-6]。本報告では、パラ型アラミド繊維について有機溶媒処理による繊維構造の変化、分散染料による染色性および染色状態について検討した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 繊維試料

前報[1]と同様に帝人(株)によって製造されたテクノラ[®]の1500デニール/1000フィラメント糸を試料に用いた。自由長状態での有機溶媒処理に供した試料は、張力がかからないようにゆるく紐(かせ)に巻き、また定長

状態処理に供した試料は金属棒に遊びが生じないようにきっちり巻いて固定した。いずれも50 °Cのポリオキシエチレンオレイルエーテルの0.3 g/Lの水溶液中で10 min 超音波洗浄を行った後十分に水洗し、80 °Cの空気恒温槽において48 h 乾燥後、シリカゲルデシケータ中に保存して試料とした。

2.2 有機溶媒

有機溶媒としてジメチルスルホキシド(以下、DMSOと呼ぶ)、ジメチルホルムアミド(DMF)およびジメチルアセトアミド(DMAC)の試薬1級(キシダ化学(株)製)をそのまま用いた。

2.3 有機溶媒処理

オイルバスで所定の温度に調整した有機溶媒処理浴に試料を浸して60 min 処理し、その後95 °Cの熱水中で30 min 洗浄し、次いで60-70 °Cの温水で60 min オーバーフロー湯洗した。風乾後シリカゲルデシケータ中に保存して試料とした。

2.4 染料

分散染料としてアントラキノン系のC. I. Disperse Red 60(以下、Red 60と呼ぶ)を前報[1]と同様の方法で精製して用いた。

2.5 繊維密度

四塩化炭素/*n*-ヘプタン混合溶液により作製した密度勾配管を用いて20℃で測定した。

2.6 広角X線写真

理学電機(株)製ロータフレックス Ru-300型により、管電圧50 kV、管電流200 mA、ニッケルハクロ過の条件で得たCuK α 線を用い、カメラ距離50 mm、露出時間2 minの条件で平板カメラにより通常の繊維図を撮影した。

2.7 収縮率の測定

2.1項で得た糸を糸の遊びが生じないように1デニール当たり0.033 g (総デニールの1/30)の荷重を掛けて長さ(L_0)を測定し、2.3項による有機溶媒処理後に再度長さ(L)を測定した。収縮率(S)は式1により求めた。

$$S = (L_0 - L) / L_0 \quad (1)$$

2.8 染料分散液の作製

染色に用いた染料分散液は前報[1]と同様にして作製した。

2.9 染色

ミニカラー染色機を用いて染料濃度を繊維重量に対して2%，浴比を1：100，容器を45 rpmで回転させながら室温からの昇温速度2℃/minの条件により昇温し、180℃[1]において60 min染色した。染色後、表面に付着している染料をより完全に除去するために、NaOH、ハイドロサルファイトおよび高級アルキルアミン(C₁₆₋₁₈)のエチレンオキシド付加物の30%水溶液を各々2 g/Lの濃度になるように調整した水液中で、浴比1：100，室温からの昇温速度2℃/minの条件により80℃まで昇温し、80℃で20 minの還元洗浄を4回行った後風乾した。

2.10 染着量の定量

前報[1]と同様に測定した。

2.11 2色性値の測定

前報[1]と同様に測定した。

3. 結果および考察

3.1 有機溶媒処理による繊維の収縮挙動

所定の温度に保った有機溶媒中に試料を糸の状態60 min浸漬して自由長処理し、糸のまま95℃の熱水中で30 min洗浄して溶媒を除去した試料について、収縮率を測定した結果を図1に示した。用いた有機溶媒のうち、DMSOで処理した試料は60℃では全く収縮しないが、60℃を越えると急激に収縮を始め、140℃では収縮率は約50%になった。一方、DMFおよびDMACで処理した場合には、繊維はほとんど収縮しなかった。これらの

Fig. 1 Influence of temperature of treatment on shrinkage of Technora® treated with DMSO(△), DMF (○), and DMAC (□) under free length.

Fig. 2 Fiber diagram of Technora® treated with DMF at various temperatures under free length.

結果より、DMSO処理によりテクノーラ®の微細構造が大きく変化したと考えられる。

3.2 有機溶媒処理による繊維構造の変化

有機溶媒中自由長処理した試料のX線繊維図を観察した。テクノーラ®の繊維図は未処理では図2に示すように赤道上に強い一対の反射が得られるが(結晶構造解析

Fig. 3 Fiber diagram of Technora® treated with DMAC at various temperatures under free length.

Fig. 5 Fiber diagram of Technora® treated with DMSO at various temperatures under constant length.

Fig. 4 Fiber diagram of Technora® treated with DMSO at various temperatures under free length.

がまだ報告されていないので反射の指数付けはできない), どの反射も散漫でその数も少なく, 結晶領域における構造の規則性が低いことがわかる[1]。DMF および DMAC による処理では60℃から140℃までの範囲で

繊維図は未処理試料に比べてほとんど変化が認められなかった(図2, 3)。これに対し, DMSO による処理では, 60℃における処理では未処理の場合と比較して変化が見られないが, 80℃では図4に示すように, 未処理試料に見られる赤道上の強いスポット状の反射が2個に分離する傾向を示し, 同時に方位角方向の幅が広がる。またこの変化は処理温度の上昇(140℃まで)と共にいっそう強まることがわかる(図4)。一方, DMSO による定長処理では図5のように繊維図には未処理糸に比べて全く変化が認められなかった。また, 前報[1]では, 195℃, 30 min の水中自由長熱処理によりテクノラ®の結晶性および配向に変化がみられないことを報告した。以上から, テクノラ®をDMSO中で自由長熱処理すると, 80℃より高温においては, 繊維軸に垂直方向の結晶構造の規則性が向上し(赤道反射の分離), 結晶領域の繊維軸の配向が低下する(方位角方向の反射幅の増加)ことがわかった。ここに得られた結晶構造の規則性が向上する効果については, 他の著者によりナイロン, ポリエステルなどについて既に認められている効果[2-4]に一致する。繊維軸の配向の低下に関しては, 前項に述べた収縮率の結果と合わせて, 非結晶領域における分子鎖の配向が, 未処理糸における超配向の状態からDMSOとの相互作用による潤滑効果のために緩和したことにより誘起されたと考えられる。また, このような配向緩和は繊維長を固定すると起こらない。なお, DMF,

Fig. 6 Influence of temperature of treatment on density of Technora® untreated (●), treated with DMSO (---△---), DMF (---○---), DMAC (---□---), and water (---●---) under free length, and treated with DMSO (---▲---) under constant length.

Fig. 7 Influence of temperature of treatment on dye uptake of Technora® untreated (●), treated with DMSO (---△---), DMF (---○---), DMAC (---□---), and water (---●---) under free length, and treated with DMSO (---▲---) under constant length. Dye: C.I. Disperse Red 60.

DMAC および DMSO のうち、DMSO のみが上述のようにテクノラ® の分子鎖との間に大きな相互作用が見出された理由は十分に明らかではない。いずれも非プロトン性の極性溶媒であるが、双極子モーメントの大きさは DMF, DMAC および DMSO の順にそれぞれ、3.86 D, 3.72 D および 4.3 D であり〔7〕, DMSO の極性が最も大きく、他の 2 者との差は 10~15% である。したがってテクノラ® 分子の極性基アミド基との双極子-双極子相互作用が DMSO において最も大きいことが上の理由であるとしてすることができるが、このことは他の 2 者の相互作用が DMSO に比べて極端に弱いことを説明するにはなお不十分である。

3.3 繊維密度の変化

繊維密度においては、図 6 のように、DMSO により、処理温度（以下では断らない場合には自由長処理を意味するものとする）が 60 °C を越えると密度が未処理系の値 1.398 g/cm³ から顕著に低下し、80 °C 以上ではほぼ一定の値 1.365 g/cm³ を示すことがわかった。DMF および DMAC 処理においても 1.385 g/cm³ (DMF) ~ 1.38 g/cm³ (DMAC) まで繊維密度が低下することが認められる。DMF および DMAC による処理では収縮率（図 1）および繊維図（図 2, 図 3）に変化が認められなかったことを考慮すると、繊維構造の緩和を表す点では、繊維密度が収縮率および X 線繊維図よりも鋭敏であることがわかる。DMSO 処理において、定長処理では繊維図に変化が認められなかったが（図 5）、密度には若干の低下が認められた。

3.4 有機溶媒処理による染色性の変化

3.4.1 染色量に対する有機溶媒処理の影響

図 7 に有機溶媒処理によるテクノラ® の Red 60 の染色量に対する影響を示した。未処理系における染色量 5.5 mg/g に対し、DMSO により 60 °C で処理した試料では 6.9 mg/g であり未処理系よりいくぶん増加するが、60 °C を越えると染色量が急に増し、80 °C では 15.2 mg/g であって未処理系の 2.8 倍に達する。処理温度が 80 °C を越えると染色量はほぼ一定となり、140 °C 処理では 15.4 mg/g であった。DMF および DMAC による処理では熱水処理に比べて染色量の変化は認められず、これら 3 つの媒体中での熱処理によるテクノラ® に対する染色量増加の効果は互いに同じ程度に小さい。DMSO 中での熱処理においては、繊維図および密度の変化から、非結晶領域の分子鎖の配向が超配向の状態から緩和し、分子鎖の充填がゆるみ、その結果染色有効容積が増加したことにより染色量が増加したものと考えられる。これらの効果は定長処理において配向緩和による分子鎖の収縮が機械的に禁止されるといづれも顕著に減少する。

3.4.2 染色 2 色性解析と染色状態

染色したテクノラ® について、染色 2 色性解析を行った。前報〔1〕において、水系から 190 °C で Red 60 により染色したテクノラ® が、Red 60 の針状結晶について求めた染料固有の 2 色性値 0.63 に近い 0.6 程度の 2 色性値 (f_D) を示し、このことからテクノラ® に染色した Red 60 分子は Z 軸と名付けた固有軸〔1〕を分子鎖にはほぼ平行にしながら染色していると推定した。前述のように、DMSO 処理によりテクノラ® の Red 60 染色量が顕著に増加することおよび X 線繊維図や繊維密度の変化から推定した非結晶領域の配向緩和は、上述の染色

Fig. 8 f_D values of dyed Technora® untreated (○), treated (before dyeing) with DMSO (---△---), DMF (---○---), DMAC (---□---), and water (—●—) under free length, and treated (before dyeing) with DMSO (---▲---) under constant length.

2色性にも密接に反映されると予想される。図8には有機溶媒で前処理したテクノラ®を繊維重量に対し2%のRed 60により染色した場合の f_D が有機溶媒処理の温度により変化する様子を示した。図8から、上述のように未処理糸の f_D はほぼ0.6であるが、DMF、DMACおよび熱水処理においては処理温度にかかわらず f_D 値は未処理糸の値から有意の変化を示さないのに対し、DMSO処理においては、処理温度70℃付近から f_D 値は未処理糸の0.6から急に減少し、80℃において0.33となり、この値は80℃以上では変化せず一定の値となることがわかる。定長下DMSO処理では f_D に対する効果はほとんど認められない。このようにDMSO処理糸の f_D 値が、処理温度80℃以上において、Red 60針状結晶の固有値0.63に近い0.6から0.33にまで低下したことは、Z軸と分子鎖セグメントの軸との平行関係は保存されるとして、DMSO処理により、テクノラ®を構成する分子鎖セグメント軸の繊維中心軸に対する配向が著しく低下したことを意味する。セグメント軸と繊維中心軸とのなす角度の平均値 α を式2〔8〕から見積もると、 $\alpha = 36^\circ$ が得られる。

$$f_D = 0.63 (3 \cos^2 \alpha - 1) / 2 \quad (2)$$

以上において、DMSO処理温度に対する f_D の変化の挙動は、前述した繊維図の変化、密度の変化および染色量の変化のいずれとの間にも一致が見られるが、図1の収縮率の変化とは十分に一致しないことがわかる。すな

わち、収縮率の変化を見ると、処理温度が70℃から140℃にかけて収縮率が30%から50%まで直線的に変化するのに対して、 f_D 値は80℃以上の温度では変化せず一定であった。 f_D が変化しないにもかかわらず繊維が収縮をつづけるという結果は、図1に示したテクノラ®の収縮の70℃より高温の直線領域において、60℃から70℃へかけての直線の勾配に比べて約1/9の勾配に相当するような、分子鎖セグメントの配向緩和(f_D の低下)以外の理由によるなんらかの残余の繊維収縮の機構がはたらいていることを意味する。

4. 結 論

パラ系アラミド繊維としてのテクノラ®に対する有機溶媒による熱処理の効果を、繊維収縮率、X線繊維図、繊維密度、Red 60で染色した場合の染色量および2色性値の挙動を測定することにより検討した。有機溶媒としてDMSO、DMFおよびDMACを用い、また参考として(熱)水を用いた。これらの溶媒の中、DMSOだけが顕著な効果を示した。すなわち、DMSO処理により繊維の収縮率が顕著に増加し、さらに繊維密度の低下、染色量の増加、2色性値の減少が観察された。最も高い処理温度の140℃まで収縮率が直線的に増加するのに対し、密度の低下、染色量の増加、2色性の減少は80℃以上で飽和する傾向が見られた。これらの結果からDMSO処理によりテクノラ®の分子鎖の配向が顕著に緩和し、繊維における分子鎖の充填がゆるみ、密度が低下し、染色の内部体積が増加したために染色量が増加したと説明される。

文 献

1. 小林重信, 伊藤泰輔, 村瀬泰弘, 繊維学誌, **50**, 229 (1994).
2. 脇田登美司, 高岸 徹, 片山 明, 黒木宣彦, 繊維学誌, **32**, T-172 (1976).
3. 高岸 徹, 黒木宣彦, 脇田登美司, 繊維学誌, **34**, T-30 (1978).
4. 高岸 徹, 脇田登美司, 黒木宣彦, 繊維学誌, **34**, T-536 (1978).
5. S. P. McCarthy, L. Rebenfeld, and H.-D. Weigmann, *Text. Res. J.*, **51**, 323 (1981).
6. R. A. F. Moore and H.-D. Weigmann, *Text. Res. J.*, **56**, 254 (1986).
7. 講談社サイエンティフィック編, 「溶剤ハンドブック」, 講談社, p.734, 744, 765 (1976).
8. Y. Kobayashi, S. Okajima, and K. Nakayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2507 (1967).