ポリエチレンテレフタレート繊維に対する キャリアの作用*

(昭和35年7月8日受理) 会 員 藤 野 清 久**
" 藤 本 典 秀
" 江 藤 国 臣

——→ 摘 要 ←——

目 的

疎水性合成繊維の染色法の1つであるキャリア染色において、キャリアの作用を具体的に知る目的である。キャリアの作用を繊維に対する直接作用と考え、繊維のガラス転位温度の変化を求めた。

成 果

ガラス転移温度を繊維の収縮開始温度として捕えた。繊維の収縮率の温度依存性を測定した。収縮率は収縮開始温度以後温度に対し直線的に増加する。

一方キャリアの繊維に対する収着等温線を求めた。

種々の濃度にキャリアを収着した繊維の収縮開始温度と収着量の関係を求めた結果、収縮開始温度はキャリアの収着量の増加とともに直線的に低下することがわかった。このことはキャリアの作用がプラスチックに対する可塑剤の効果と類似である。さらにゴムにおける加硫とガラス転位温度との関係とも類似している。

1. 結 言

合成繊維は一般に難染性であり、種々の新しい染色技術が用いられている。ポリエチレンテレフタレート(以下PETPと略称)繊維も同様で、特に疎水性であり、融点が高いことが繊維の特質である。一方染色および仕上加工にはこれらの性質のため従来とは異なった多くの方法が用いられるようになった。経験的に多くの有機化合物が染色速度を増加させることができ、それがいわゆるキャリアと称せられているが、本報ではPETP繊維の染色に用いられるキャリア染色において、キャリアの作用について研究した。

染色におけるキャリアの作用を次に大別すると²⁾

(1) 染色浴中の染料の分散度を増大させ(染料の会合を崩壊させる^{3,4,5)}、染料の有効濃度を増加させる。

(2) キャリアは染料の良溶剤と考えられ、キャリアに染料が高濃度で溶解する。繊維表面にキャリアが選択的に吸着され、したがって繊維表面に高濃度の染料の溶液層ができるため繊維内との染料の濃度こう配が大きくなり染色速度が増大する^{6,7)}。

(3) キャリアが繊維に収着されると繊維内部の分子鎖を弛緩せしめるため、染料分子がより拡散しやすくなる^{8,9,10)}。

(1) の効果は分光学的に否定的な結果が得られており、(2) も支持される実験結果に乏しい¹¹⁾。キャリア染色についての広範な詳細な研究が行なわれているが、キャリアを収着した繊維の物性については研究結果も乏しい¹²⁾ので、われわれは上記の分類中(3)についてキャリアを収着した繊維の物性の研究から具体的な知見を得ようと試みた。

キャリアを収着した繊維分子鎖の弛緩を知る1つの方法としてわれわれは高分子物質におけるセグメント運動の開始温度すなわちガラス転移温度に着目した。従来からもガラス転移温度を境にして染色挙動に変化があると報告されている¹³⁾。

2. 試 料

PETP 繊維は I. C. I. 製の 120 d (5 d × 24 fil) 長繊維を用いた。キャリアとしては acetophenone, aniline, benzylalcohol, methylbenzoate, phenol, o-phenylphe-

* Mechanism of Carrier action for Polyethylene-terephthalate Fibers.

** K. Fujino, N. Fujimoto, K. Eto, Member. 京都大学工学部

nol, toluene, 1, 2, 4-trichlorobenzene を用いた。希釈剤としては、キャリアの均一溶液を得る目的で、また PETP 繊維にはキャリア作用を持たない iso-octane を用い、比較のためにのみ水を使用した。

3. 処理条件

PETP 繊維は 0.167 g/d の張力下で、長さ 15 cm のガラス製の枠に繊維が重ね合わないよう巻き取る。所定の濃度のキャリア溶液をあらかじめ 95°C に保ち、この浴（浴比 1:1000）に上記繊維を浸せし、5 hr 処理する。（収着平衡に十分達している）同様にキャリアを含まない iso-octane のみで処理した繊維を control とした。処理繊維は処理直後表面を iso-octane および ethanol で洗条し、2~7 日風乾後測定に用いた。

4. 測定法

ガラス転位温度の決定は主として繊維の熱収縮を測定し、収縮開始温度を定めることにより求めた。これは流動パラフィン中で 0.5 mg/d の荷重下で熱収縮を行ないカセットメータにより長さを測定した。

ヒステリシスループ法¹⁴⁾ (2.4×10^{-2} c. p. s.) を用い、複素動的弾性係数の実数部 (E_1)、虚数部 (E_2) と $\tan \delta$ を求め、 $\tan \delta$ の極大値からガラス転位温度を定めた。

キャリアの収着量は減圧下 (2~3 mm Hg), 150°C で恒量になるまで乾燥し、揮発分をキャリアの量とした。iso-octane のみで処理した繊維は上記の乾燥で重量減を認めなかった。さらに処理繊維を 0.5 hr 風乾後重量増加を測定したが、誤差範囲内であった。

5. 予備実験

まず収縮開始温度とガラス転移温度とに相関があるか否かを知るため以下の実験を行った。用いたキャリアおよび処理条件は第 1 表の通りであるが、処理繊維 (10 cm) を荷重下 (0.5 mg/d) で 1°C/min の昇温速度で流動パラフィン中 20°C~190°C の範囲で収縮量を連続的に測定し、第 1 図を得た。

(No. 2, 6 は省略)

動的測定は静的方法にできるだけ合致するように周波数の低い場合について行ない、昇温速度も 1°C/min である。得られた結果を

第 2, 3 図に示す。

第 1 表から収縮開始温度とガラス転移温度とはかなり

(第 1 図) キャリアで処理したポリエチレンテレフタレート繊維の収縮率の温度依存性(連続測定)

(第 2 図) 複素弾性係数の実数部 (E_1) の温度依存性

(第 3 図) $\tan \delta$ の温度依存性

(第1表) 予備実験に用いた処理条件および結果

No. キャリヤ	処理浴中の キャリヤ濃度 (%) (w.t.)	収 着 量		収縮開始 温度 (°C)	動的測定 によるガ ラス転位 温度(°C)
		(%)	(mol/kg)		
1 な し	—	—	—	94	98
2 Acetophenone	12.0	1.82	0.151	78	—
3 Methylbenzoate	29.9	3.32	0.245	70	68
4 o-Phenylphenol	6.8	1.19	0.070	84	86
5 Benzylalcohol	10.8	3.65	0.336	68	72
6 1,2,4-Trichlorobenzene	52.6	4.01	0.221	75	78

よく一致するが、Schuler¹⁰⁾の得たような浴中のキャリヤ濃度と収着量との関係は得られなかった。(上述のキャリヤ濃度で処理するとキャリヤの収縮量は等しくなる)

収縮—温度曲線は始め徐々に収縮し始め、ある温度から急激に収縮が起り、以後温度の上昇につれてほとんど直線的に収縮する。しかしキャリヤを含んだ繊維は高温になるにつれて徐々に収縮が緩慢になり、130°C以上ではいずれの繊維も収縮率に差が見られなくなる。

複素弾性係数の実数部 (E_1) は低温部ではあまり変化は見られないが、80°C 前後でキャリヤを含んだものは E_1 の値が control に比して小さく、約 150°C で E_1 の値はいずれの場合もほぼ等しくなる。このことは繊維内部のキャリヤがほとんど失われたことおよびキャリヤは主に非晶部に収着されていることを意味すると思われる。

$\tan \delta$ の測定結果でも第1表に示したような温度領域で極大または shoulder が現われる。control の繊維の場合に現われる shoulder の位置は文献値⁵⁾より高温側にありまた種々の方法で得られたガラス転位温度よりも高温であるのは張力下で温度処理をしたため分子鎖に張力がかかり、セグメント運動が束縛されるためと考えられる。

$\tan \delta$ の極大は高温部においてより明瞭に現われるが前述のごとくキャリヤが繊維内部から失われていると思われるので議論の対称とし難い。しかし control に現われる 120°C 付近の極大はおそらく微結晶の融解開始温度と思われるので、高温高圧染色が 125°C~130°C で行なわれる場合を考えると、染色速度のみでなく平衡染色量の増大がもたらされるものと思われる。

以上でガラス転位温度と収縮開始温度とがよく対応していることがわかったので、次に所定温度でキャリヤができるだけ失われない状態で収縮量を測定し、キャリヤの収着量と収縮開始温度との関連を追求するため以下の実験を行なった。

6. 実験結果と考察

(1) PETP 繊維の収縮開始温度におよぼす熱処理条件の影響

種々の熱処理条件で処理した繊維を予備実験の場合のように連続的に収縮量を測定せず各温度の流動パラフィン中に 1 min 間浸せきして後収縮率を測定し

た。測定結果を第4図および第2表に示す。

(第2表) 熱処理条件と収縮開始温度

熱処理温度(°C)	時間 (min)	収縮開始温度(°C)
無 処 理	—	74
80	60	82
95	300	94
120	5	94
150	5	94
175	5	77
204	5	77

(第4図) 熱処理温度を変えて処理した繊維の収縮率—温度関係

上記のように 95~150°C では収縮開始温度が同一となることから control の収縮開始温度が熱処理条件のみを反映しているものでなく、かなり固有の値と見なしてさしつかえない。また 175°C 以上の熱処理ではかえって収縮開始温度が低下するのは植松¹⁰⁾が主張するように低温での熱処理では同じ結晶化度でも結晶の数が多く、無定形部分の内部ひずみがそのまま固定されているが、高温熱処理では無定形部分の内部ひずみが除かれ結晶部分の影響をあまり受けないため、収縮開始温度が逆に低下するものと思われる。

(第5図) ポリエチレンテレフタレート繊維によるキャリアの収着等温曲線 (95°C)

(2) 等温収着曲線

phenol, o-phenylphenol, benzylalcohol, 1, 2, 4-trichlorobenzene の iso-octane 溶液について行なったが, phenol は 70 % (w.t.) 以上の濃度では PETP 繊維は溶解した. o-phenylphenol, benzylalcohol と trichlorobenzene について得られた等温曲線を第5図に示す. o-phenylphenol と benzylalcohol は飽和値を示す Langmuir 型の収着曲線であり, trichlorobenzene はある濃度以上は分配型収着を示すが, 低濃度ではおそらく飽和値を示す曲線からなるものと思われる.¹⁸⁾

aniline は iso-octane にほとんど溶解しないので溶媒として toluene を用いたが, toluene も PETP 繊維に収着され (後述のようにキャリア作用を示す), 本報告に用いたように揮発量からはいずれか一方の収着量を知ることとはできない.

(3) 収縮開始温度におよぼす収着量の影響

95°C, 5 hr でキャリアの種々の濃度の溶液により処理後風乾し試料長を約 10 cm に取り, 所定温度の流動パラフィン中に 1 min 浸せき後の収縮率を測定した. (浸せき時間を 1 min としたのは予備実験において連続測定の場合昇温速度を 1°C/min としたためと, キャリアの脱着を無視するためである)

o-phenylphenol と trichlorobenzene との場合をそれぞれ第6図に示すが, この図からわかるように収縮開始後ある温度範囲では収縮率—温度関係は直線になり, それ以上の温度ではさらに急激に収縮が起る. phenol, benzylalcohol および toluene-aniline の場合も傾向は同じであるので図は省略する.¹⁹⁾

キャリアの含有量の多い繊維の収縮率—温度関係は, 収縮開始温度が低温側に移行するが, 温度軸に対するこの配はゆるやかになる. このことは収縮に寄与する非晶部分の network の分子鎖の長さの分布がキャリアを収着していない場合は比較的鋭いが, キャリアの収着によ

(第6図 a) キャリアを種々の量含んだポリエチレンテレフタレート繊維の収縮率—温度関係 (Ts: 収縮開始温度)

(第6図 b)

り network の切断が起り, network 間分子鎖の長さの分布が広がるためと考えられるが定量的な研究は今後に残された問題である. 第6図から明らかなように, キャリアの収着量の増加にしたがって繊維の収縮開始温度が低温側に移行する. そこでキャリアの収着量と収縮開始温度とを第7図に示す. 図から明らかなように収縮開始温度と収着量とは直線的であり, これは共重合物質においてその共重合組成とガラス転位温度との関係と同じ現象を表わしている. このことはキャリアと繊維とが均一系で混合していると見なせる. もし不均一系であれば, 高分子—可塑剤系において可塑剤が高分子と混和しない場合であるが, 上記のような直線関係は得られない. 一方 network の切断がキャリアの収着により起ると考える場合, ちょうどゴムの加硫度および高分子の架橋度と

(第 7 図 a)

収縮開始温度—キャリアの収着量との関係

(第 7 図 b)

収縮開始温度—キャリアの収着量との関係 (ゴム弾性理論との対応のため容量分率で表わした)

ガラス転位温度との関係に対応する。すなわち架橋が増大するとガラス転位温度は一般に高温側に移動するが、架橋度と転位温度とは上述のような明瞭な関係は得られていないようである。

以上のことからキャリアは PETP 繊維の非晶部に均一混合と同じ形態で収着されており、network の切断に寄与していると思われる。

キャリアの種類によるキャリア効果の相違は第 6 図により分るように収着されやすさという点 (等温収着曲線参照) を除外して、収着量と収縮開始温度とより考察すると (aniline) > o-phenylphenol > 1, 2, 4-trichlorobenzene > (toluene) > phenol > benzylalcohol (括弧は測定点が少ない—第 8 図参照) の順にキャリア効果がある。

キャリアの収着量 (aniline + toluene) (w. t. %)

(第 8 図) 収縮開始温度とキャリアの収着量との関係 (aniline と toluene の混合溶液で処理)

これは収着量が同一であるとキャリアの種類にかかわらず作用は同じであるという Schuler の結果とは異な¹⁰⁾った。toluene の場合処理直後と 1 昼夜放置後とは収縮開始温度が高温側に移行する。(59°→62°C) これは繊維内部の toluene が一部失われたものと思われる。また分散染料である 1-amino-4-hydroxyanthraquinone で 125°C, 5 hr 染色したものはかなり濃色であったが、収縮開始温度は低下しなかった。(染着量 0.08 mol/kg) しかしさらに高濃度では収縮開始温度に変化が起り得るだろう。さらに第 6 図の破線は、通常用いるキャリア浴 (o-phenylphenol を水に分散させ、同量の NaOH で溶解後、キャリアの 35% 量の氷酢酸、同量の diammoniumphosphate を添加した水溶液) で 95°C, 1 hr 処理したものの収縮率—温度関係である。これから分るように水を媒体に用いた場合非常にいいキャリア効果を示すことがわかる。しかし水のみで 95°C, 5 hr 処理したものはこの測定方法ではほとんどキャリア効果は認めなかった。(処理後アルコール、エーテルで表面洗条後直ちに測定、含水量 0.21%, 0.12 mol/kg)

7. 結 論

以上ポリエチレンテレフタレート繊維に対する種々のキャリアの作用を述べたが、主としてキャリアが繊維に収着された場合、その繊維が粘弾性的にどのように変化するかを測定し、その結果からキャリアの繊維に対する作用の一面を考察した。これは主にキャリア染色を運動論的な立場すなわち染色速度の増大する基因を繊維の物理的状态から考察したものである。もちろんキャリア染色は染色速度のみでなく染色平衡すなわち平衡染着量の問題としても取り上げねばならないと思われる。

文 献

- 1) P. L. Meunier; Amer. Dyest. Rep., **40**, 51 (1951), Anon; du Pont Technical Bull., **8**, 69 (1952)
- 2) B. Kramer; Reyon Zellw., **10**, 682 (1955)
- 3) P. Alexander, K. A. Stracey; J. Soc. Dyers Col., **72**, 241 (1956)
- 4) C. L. Zimmerman; Amer. Dyest. Rep., **44**, 301 (1954)
- 5) E. Waters; J. Soc. Dyers Col., **66**, 609 (1950)
- 6) P. Choguet; Text. Res. J., **24**, 387 (1954)
- 7) A. S. Fern, H. R. Hadfield; J. Soc. Dyers Col., **71**, 840 (1955)

- 8) T. Vickerstaff; *Hexagon Digest*, No. 26, p. 17 (1954-10)
- 9) F. Fortess; *Amer. Dyest. Rep.*, **44**, 526 (1955)
- 10) M. J. Schuler; *Text. Res. J.*, **27**, 352 (1957)
- 11) D. P. Hallada; *Amer. Dyest. Rep.*, **47**, No. 22, 23 (1958-12)
- 12) Piemont Section; *Amer. Dyest. Rep.*, **48**, No. 22, 23, **48**, No. 23, 37 (1959-11)
- 13) 金丸; *化学と工業*, **12**, 89 (1959)
藤野, 藤本; *染色工業*, 775 (1959-10)
- 14) 藤野, 宮本, 堀野, 河合; *高化*, **15**, 713 (1958)
- 15) 野原; *高化*, **15**, 1 (1958)
- 16) 植松; *高化*, **17**, 222 (1960), *高分子実験学講座* 3 等
- 17) A. B. Thompson, D. W. Wood; *Farad. Soc.*, **52**, T 1383 (1956), D. W. Wood; *Nature*, **174**, 753 (1954)
川口; *J. Polymer Sci.*, **32**, 417 (1958)
- 18) 藤野, 藤本; *織学誌*, **15**, 138 (1959), 片山, 黒木, 小西; *織学誌*, **16**, 324 (1960), Glenz, Beckmann; *Mell. Textilber.*, **38**, 206 (1957) 等
- 19) 前田, 寺井, 村田, 河合; 第9回高分子学会年次大会 (大阪) (1960-5)
- 20) L. E. Nielsen, R. E. Pollard, E. McIntyre; *J. Polymer Sci.*, **6**, 661 (1951)
- 21) W. R. Richard, P. A. S. Smith; *J. Chem. Phys.*, **18**, 230 (1950), L. E. Nielsen, R. Buchdahl, Rita Levreault; *J. Appl. Phys.*, **21**, 607 (1950)
- 22) R. Buchdahl, L. E. Nielsen; *J. Appl. Phys.*, **21**, 482 (1950)
- 23) 野原; *高化*, **12**, 47 (1955)
- 24) T. G. Fox, S. Loshaek; *J. Polymer Sci.*, **15**, 371 (1955), S. Loshaek; *J. Polymer Sci.*, **15**, 391 (1955), Überreiter, G. Kanig; *J. Chem. Phys.*, **18**, 399 (1950)
- 25) 前田, 松本, 奥村, 笹野; *纖維学会年次大会* (京都) 1960-5, 要旨集, p. 16