溶剤染色に関する研究

(第4報) 有機溶剤中での高分子の収縮挙動

京都工芸繊維大学

橋 本

勇 (会員)

Studies on Solvent Dyeing.

Part4: Shrinking Behavior of various Polymer Films in Organic Solvents.

Isamu Hashimoto,

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto.

Abstract

In this paper is reported the shrinking behavior of various polymer films (e.g. nylon 6, polyester, triacetate and polypropylene) in about thirty kinds of organic solvents.

Supposing T_1 as a parameter of starting temperature of the shrinkage, following results are obtained.

(1) T_1 is related closely with the solubility parameter δ of the solvents. T_1 becomes minimum with solvents δ whose solubility parameters are similar to these of polymers.

(2) T_1 is correlated with the rate of diffusion. The diffusion coefficients increase with the decrease T_1 , but the slope and the position of the lines are dependant upon combinations of polymers and solvents.

(Received May 12, 1975)

摘 要

目 的 有機溶剤中でのナイロン6, ポリエチレンテレフタレート (PET), トリアセート, ポリプロピレン フィルムの収縮挙動およびそれと拡散速度との関係を実験的に検討する。

結 果 各種高分子フィルムの有機溶剤中での収縮挙動を検討し, 収縮開始温度のパラメータとして T_1 を選び, T_1 と溶解度パラメータ δ および拡散係数との関係を考察した。その結果,

(1) T_1 は高分子試料の溶解度パラメータに近づくほど低下する。

(2) T_1 の低下が大きい溶剤ほど, その系での分散染料の拡散速度を大きくする。

このことから上記高分子フィルムは有機溶剤を吸着すると共に収縮し, 同時に高分子のガラス転移温度や主分散域を低下させ, その結果, 拡散速度を速くする効果が現れる。

(昭和50年5月12日受理)

1. 緒 言

繊維の収縮挙動は空気あるいは溶剤など各種媒体中で研究されているが, 有機溶剤中での収縮挙動はキャリヤ染色との関連で考察されていることが多く^{1)~6)}, 繊維としてもポリエステル繊維がほとんどである。

筆者は前報までにおいて有機溶剤中での各種高分子試料の膨潤性およびこれと関連する諸種の物性変化と溶解度パラメータとの関係について主として考察した^{10), 11), 12)}。そして高分子と溶剤との相容性のパラメータとしての溶解度パラメータが高分子の膨潤性およびこれに伴って起る諸物性の変化を規定する重要な要因であることを明

らかにすると同時に、膨潤性は拡散速度と密接に関係するという意味で、拡散速度は溶解度パラメータとも密接に関係することを指摘した^{10,11)}。

ところで高分子に収着された溶剤が高分子の可そ剤として働くことすれば近似式として次式が成立する⁷⁾。

$$T_g = T_g^0 - (\beta/\alpha_2) \cdot C$$

ここで T_g^0 、 T_g は溶剤収着量ゼロおよび C でのガラス転移温度、 α_2 はガラス転移温度の上下での熱膨張係数の差、 β は自由体積の増加を規定するパラメータである。

すなわち溶剤の収着量に応じてガラス転移点が低下する。

また有機溶剤が高分子に収着され、高分子内部の分子鎖の弛緩ないしは低オーダー領域の分子鎖の配向緩和が起れば高分子の収縮が起るとされている^{4), 5)}。

これらのことから高分子の膨潤、換言すれば高分子による溶剤の収着に伴ってガラス転移温度が低下し、同時に、分子鎖の弛緩や配向緩和がより低温から起ると考えられる。またこれらの変化はいずれも高分子への染料の拡散をより速くする要因として働く。

そこで本報では各種高分子フィルムについて約 30 種の有機溶剤中での収縮挙動から、収縮開始温度を測り、それと溶解度パラメータや拡散速度との関係を考察する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料としては前報^{10, 11), 12)}と同様、二軸延伸ナイロン 6 フィルム、二軸延伸ポリエステル フィルム、二軸延伸ポリプロピレン フィルムのほかトリアセートフィルム(富士フィルム社製、キャスト法、20 μ 、比重 1.30g/cm³)を使用した。これらはエーテルで洗浄した後、風乾し、デシケータ中に保存して使用する。なおエーテル洗浄はフィルム中の夾雑物を除去する目的で行ったが、エーテル洗浄したフィルムの密度および複屈折度はエーテル洗浄せずに 20°C、3 日間真空乾燥したものと同一である。このことからエーテル洗浄によってフィルムの構造変化は起らないと考えられる。

薬品試薬は前報と同じ^{11), 12)}。

2.2 収縮率

所定の温度の溶剤中に無荷重でフィルムを入れ、2 時間後に取り出し、長さをノギスで測定する。収縮率 S は次式によって計算する。

$$S = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100$$

ここで l_0 、 l は溶剤処理前後での長さであり、原則として l_0 は 20cm、幅は 2.5cm とする。またフィルム長さの方向に試料長さを合わせて切断した。

3. 結果および考察

温度と収縮率との関係を例示すれば図 1～図 4 のようである。この図より収縮率 1% を示す温度をいま収縮開始温度のパラメータ T_1 と仮定する。各種溶剤中での高分子フィルムの T_1 は表 1 のようである(68 ページ参照)。

ところで図 1～図 4 の関係をもとにして本報で使ったすべての溶剤の収縮曲線の屈折点および主要点をもとにして、各溶剤の T_1 を基準にして、温度依存性のマスタ曲線を描けば図 5～図 8 のようである。これらの図からナイロン 6 およびポリプロピレンには明確に 2 つの屈折点が現れるが、PET では一直線で表わされ、低温部に 3 つの屈折点が現れる。またトリアセートでは高温部に数種の屈折点が現れる。

これらのことから収縮開始温度として収縮ゼロの温度を外挿して求めるよりも一定の収縮率を得るに必要な温度を収縮開始温度のパラメータとして選ぶ方がより便利なが場合が多い。本報で収縮率 1% を選んだ理由として、

図 1 ナイロン 6 の収縮率と温度との関係
(図中の番号は表 1 の番号)

図 2 PET の収縮率と温度との関係
(図中の番号は表 1 の番号)

図3 トリアセートの収縮率と温度との関係
(図中の番号は表1の番号)

図4 ポリプロピレンの収縮率と温度との関係
(図中の番号は表1の番号)

図5 マスタ収縮曲線 (ナイロン6)
(図中の番号は表1の番号)

図6 マスタ収縮曲線 (PET)

図7 マスタ収縮曲線 (トリアセート)

図8 マスタ収縮曲線 (ポリプロピレン)

この収縮率はナイロン6、ポリプロピレンおよびPETの低温部の屈折点にほぼ一致し、トリアセートの屈折点にも近いことによっている。第二の理由としてフィルムを試料として使用し、長さ変化から収縮率を求めるには1%以下では誤差が大きくなる。

表1 溶剤中での各種高分子フィルムの T_1 (°C)

番 号	使 用 薬 品	T_1			
		ナイロン6	ポリエステル	トリアセテート	ポリプロピレン
1	水	62	115	60	90
2	n-ブタノール	70	100	54	75
3	1-ペンタノール	90	90	50	65
4	2-エチルヘキサノール	110	100	45	72
5	シクロヘキサノール	90	130	53	72
6	プロピレングリコール	64	110	—	87
7	エチレングリコール	70	120	53	90
8	アニリン	80	70	S	70
9	ホルムアミド	105	110	—	90
10	ジメチルホルムアミド	83	70	S	72
11	シクロヘキシルアミン	120	S	10	50
12	モルホリン	100	S	S	62
13	クロルベンゼン	110	87	30	28
14	0-ジクロルベンゼン	100	88	40	42
15	パークロルエチレン	130	110	42	29
16	m-キシレン	100	110	32	43
17	エチルベンゼン	130	120	42	38
18	スチレン	—	—	—	—
19	テトラリン	110	130	40	40
20	ニトロメタン	90	78	S	77
21	ニトロプロパン	120	80	S	70
22	ニトロベンゼン	85	57	S	70
23	ジアセトンアルコール	85	110	S	90
24	メチルイソブチルケトン	130以上	100	15	63
25	ジイソブチルケトン	118	124	49	66
26	シクロヘキサノン	117	105	S	53
27	n-ブチルアセテート	116	115	0	60
28	イソアミルアセテート	120	138	28	60
29	1,4-ジオキサン	109	58	S	60
30	ジクロルジエチルエーテル	120	90	S	70
31	n-ヘプタン	—	—	—	54
32	シクロヘキサン	—	—	—	30
33	メチルシクロヘキサン	—	—	—	40
34	シリコン油	120	130	104	100

(S: 溶解)

各種溶剤について T_1 と溶解度パラメータ δ との関係を求めると図9～図12のようであり、各試料についてその溶解度パラメータにおいて T_1 は最低値を示す。

図9 溶解度パラメータと T_1 との関係(ナイロン6)

図10 溶解度パラメータと T_1 との関係(PET)

図11 溶解度パラメータと T_1 との関係(トリアセート)

図12 溶解度パラメータと T_1 との関係(ポリプロピレン)

藤田らは希釈剤を含むポリマについて(1)式の関係から近似式として(2)式を導いている⁷⁾。

$$f(T, C) = f(T_g^0, 0) + \alpha_2 (T - T_g) \cdots \cdots (1)$$

ここで $f(T, C)$ は温度 T 、希釈剤濃度 C のときの系の自由体積分率、 $f(T_g^0, 0)$ は純高分子のガラス転移温度 T_g^0 での系の自由体積分率、 T_g は希釈剤を含む高分子のガラス転移温度、 α_2 はガラス転移温度の上下での熱膨張係数の差である。

$$T_g = T_g^0 - (\beta / \alpha_2) \cdot C \cdots \cdots (2)$$

ここで β は自由体積の増加を規定するパラメータである。

(2)式の C の代りに希釈剤を含む高分子での希釈剤の体積分率 v および容積膨潤度 $Q(\%)$ をとれば(3)および(4)式が得られる。

$$T_g = T_g^0 - (\beta' / \alpha_2) \cdot v \cdots \cdots (3)$$

$$T_g = T_g^0 - (\beta' / \alpha_2) \cdot (Q/100) \cdots \cdots (4)$$

これらのことから $(T_g^0 - T_g)$ は高分子による溶剤の吸着量または膨潤度と β' とで決まることから、一般に、膨潤度の大きい溶剤または自由体積の増加の大きい溶剤は $T_g^0 - T_g$ が大きい。また膨潤度の代りに溶解度パラメータをとれば、高分子の溶解度パラメータに近づくほど $T_g^0 - T_g$ への溶剤の効果は大きい。

Ribnickらはポリエステル繊維のガラス転移温度が溶剤の溶解度パラメータと密接に関連しながら変化するとしており⁶⁾、上記の結果と一致する。

しかしGur-Ariehらはアクリランについて溶剤の溶解度パラメータとガラス転移温度との相関性を否定しているが¹⁴⁾、この論文には多くの疑問点がある。すなわち溶剤の0.1 mole/lの水溶液中でのガラス転移温度や膨潤度の変化を考えるには、当然、この水溶液組成での溶解度パラメータを対比すべきであろう。しかしこの論文では溶剤自体の溶解度パラメータと対比するという誤りを侵している。またたとえ水溶液の溶解度パラメータが測定

または計算できたとしても、水溶液では水および溶剤は繊維に対して同じ親和性をもたないことから液相と繊維相での液組成および溶液の溶解度パラメータは相違すると思われる。この2点からこの論文の結論には大きな疑問が残る。

ところで既報¹²⁾でも示したように膨潤度と収縮率とは対応しながら増減することから Q , v , β^* を大きくする系および溶剤は T_1 を大きく低下させるのも当然であろう。

以上の結果から、高分子と溶剤との溶解度パラメータが類似するほど両者の相容性がよく、高分子に対する溶剤の吸着量、つまり膨潤度が高まる。この吸着した溶剤は高分子に溶媒和し、一種の可塑化剤として働くため高分子の相互作用を緩和し、その凝集構造を弛解する。その結果、高分子のガラス転移温度、換言すれば T_1 を低下すると同時に、より低温で収縮が始まる。

金丸は高分子に対する有機溶剤の吸着挙動から高分子組織内への物質の吸着、拡散などに有効に寄与する分子鎖運動は主分散域 α' を中心に現れるが、ポリエチレンでは結晶核の存在に関係のある α_c が吸着、拡散のためのセグメント運動の起点に関与するとしている⁹⁾。Prevorsekらはアイソタクチックポリプロピレンのような高結晶熱可塑性繊維は結晶融点近くの温度で収縮が始まるとしている¹³⁾。

それぞれの高分子フィルムの収縮開始温度を求めるためシリコンオイル中での収縮率0%の温度を外挿で求めると、ナイロン6で80℃、ポリエステルで90℃、トリアセテートで70℃、ポリプロピレンで65℃である。前二者は金丸の示した α' 値にほぼ相当するが、ポリプロピレンは α_c に近い値を示し、 T_g よりも著しく高い。

○アルコール, ○炭化水素・塩素化炭化水素, △ニトロ, □アセテート, ○エーテル, △ケトン, ×アミン, ◇アミド, ⊕水

図14 PETへのC.I. Disperse Red 17の拡散係数と T_1 との関係

膨潤または溶剤吸着に伴う分散域またはガラス転移温度の低下は染料の拡散速度に有利に働くと考えられる。既報¹¹⁾で得た溶剤系での分散染料のナイロン6およびPETへの拡散係数と T_1 との関係は図13, 図14のようであり、 T_1 の低下に伴って拡散速度が速くなることがわかる。

そしてナイロン6, PETいずれもアルコール類, 炭化水素類および塩素化炭化水素類が一つの直線で、またアセテート類, エーテル類およびアミド類が他の直線で表わされる。なおニトロ化合物はPETの T_1 を大きく低下する割に拡散速度への寄与が乏しい。

4. 結 語

各種高分子フィルムの有機溶剤中での収縮挙動を検討し、収縮開始温度のパラメータとして T_1 を選び、 T_1 と溶解度パラメータ δ および拡散係数との関係を考察した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) T_1 は高分子フィルムの溶解度パラメータに近づくほど低下する。このことから T_1 は溶剤による高分子フィルムの膨潤度や収縮率が増加するほど大きく低下する。
- (2) T_1 は高分子フィルムへの分散染料の拡散係数と密接に関係し、 T_1 が低下するほど拡散係数への溶剤の効果は大きい。

文 献

- 1) F. M. Rawicz, D. M. Cates, H. A. Rutherford; Amer. Dyest. Rep., **50**, 320 (1961)
- 2) C. R. Jin, D. M. Cates; ibid., **53**, P64 (1964)
- 3) J. H. Lemons, S. K. Kakar, D. M. Cates; ibid., **55**, 76 (1966)

○アルコール, ○炭化水素・塩素化炭化水素, △ニトロ, □アセテート, ○エーテル, △ケトン, ×アミン, ◇アミド, ⊕水

図13 ナイロン6へのC.I. Disperse Red 17の拡散係数と T_1 との関係

- 4) 藤野, 黒田, 藤本; 織学誌, **21**, 573 (1965)
 5) 椿, 喜多村; 日化, 1972, 204
 6) A. S. Ribnick, H. D. Weigmann, L. Rebenfeld ;
 Text. Res. J., **42**, 720 (1972) ; **43**, 176, 316
 (1973) ; **44**, 165 (1974)
 7) H. Fujita, A. Kishimoto ; J. Polym. Sci., **28**, 547
 (1958)
 8) 藤野, 藤本, 江藤; 織機誌, **14**, 291 (1961)
 9) 金丸; 工化, **63**, 1503 (1960)
 10) 橋本; 織機誌, **27**, T150 (1974)
 11) 橋本; 織機誌, **27**, T158 (1974)
 12) 橋本, 竹中; 織機誌, **28**, T93 (1975)
 13) D. Prevorsek, A. V. Tobolsky ; Text. Res. J., **33**,
 795 (1963)
 14) Zeev Gur-Arie, W. C. Ingamells ; J. Soc. Dyers
 Col., **90**, 8, 12 (1974)

正 誤 表

本誌, Vol. 27, No. 10 (1974), T150~T164「溶剤染色に関する研究 (第1報), (第2報)」のうち
 下記諸点訂正いたします。

・ T151右, ↓ 3	アクトン→アセトン
・ T152, 図2 横軸	染着量 (g / ℓ) → 染着量 (g/kg)
・ T152, 表 3	Orang→Orange
・ T153, 表 5	$-\Delta^{\circ} \rightarrow -\Delta u^{\circ}$
・ T154, 表 6	温号→温度
・ T154, 表 6	モノクロルエチレン→モノクロルベンゼン
・ T154, 表 6, ナイロン
6 の部分	$7.85 \times 10^{-11} \rightarrow 7.85 \times 10^{-10}$
・ T156, 図11	δ_{sd} となる→ δ_{sd}
・ T162, (7)式	$\kappa = \frac{V}{RT}(\delta_1 - \delta_2) \rightarrow \kappa = \frac{V}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$
・ T163, 図12	～は図8と同じ, ～→～は図10と同じ, ～
・ T163, 図11	符号は図8と同じ→符号は図10と同じ
・ T163, 図11	$\log D_{PET} (\text{cm}^2 / \text{min}) \rightarrow \log D_{PET} (\text{cm}^2 / \text{min})$
・ T164, 図13 }
・ T164, 図14 }	符号は図8と同じ→符号は図10と同じ