ポリエチレンテレフタレート繊維の染色性を支配する構造因子*

旭化成工業 繊維基礎研究所 栗 木 登 美 男 (会員)
 “ “ 上 出 健 二 (“)

Structural Factors Governing Dyeability of Poly (ethylene terephthalate) Fibers*

by Tomio Kuriki and Kenji Kamide

Fundamental Research Laboratory of Fibers and Fiber-Forming

Polymers, Asahi Chemical Industry Co. Ltd.,

11-7 Hacchonawate, Takatsuki, Osaka

Abstract

An attempt was made for poly (ethylene terephthalate) (PET) fibers to correlate the amorphous supermolecular structure with the dyeability by disperse dye. For this purpose, the amorphous molecular packing density (n) distribution $F'(n)$, which can be evaluated from dynamic mechanical loss tangent $\tan \delta$ vs. temperature curve in α -dispersion region using the Manabe and Kamide theory, was chosen as an adequate parameter, representing the supermolecular structure. Five PET fibers (75d/36f) having a wide variety of $F'(n)$ were prepared by choosing adequate spinning velocity and annealing conditions. The fibers were dyed with Resolin Blue FBL at dyeing temperature T_d ranging 90 to 130°C for time t_d from 30 to 360 min. The dye uptake W for dyed PET fibers was determined. The upper limit of n , n_u , of the dye molecule penetration into the fiber solid was determined so as to hold the relation: $W = \int_{-\infty}^{n_u} F'(n) dn$ (k : the proportional coefficient). The n_u increased with an increase in T_d or t_d and k was found to be almost constant, regardless of the PET samples used, and the dyeing conditions. This strongly suggests that the dyeability of PET fibers is unambiguously determined by $G(n_u) (= \int_{-\infty}^{n_u} F'(n) dn)$. (Received Nov. 27, 1985)

*Part 8 of "Study on Regulation of Supermolecular Structure and Improvement of Dyeability under Atmospheric Pressure of Poly (ethylene terephthalate) Fibers Spun at High Wind-Up Speed"

摘 要

PET 繊維の無定形領域における超高分子構造のパラメーターとして、分子鎖の充填密度分布関数 $F'(n)$ を利用し、分散染料による染色性との関連を、より定量的に評価することを目的とする。紡速及び熱処理条件を適切に選ぶことによって、 $F'(n)$ を広い範囲に変化させた5種のPET繊維に対する分散染料 Resolin Blue FEL の染色温度 T_d : 90~130°C、染色時間 t_d : 30~360 min における染色量 W を測定した。 W と、染料の拡散し得る最高の分子鎖充填密度 n_u 以下の弾性率分率 $G(n_u) = \int_{-\infty}^{n_u} F'(n) dn$ との間に $W = kG(n_u)$ なる関係が成立すると仮定して、各 T_d , t_d における n_u を求めた。その結果、 T_d , t_d が增大するほど n_u は大きくなり、染色の拡散し得る領域は充填密度の高い部分へと拡大する。又、各 T_d , t_d において求めた $G(n_u)$ とそれに対応する各試料の W を結ぶ直線の勾配はほぼ一定値 (265~280) である。従って、 $G(n_u)$ と W の相関は非常に高く、PET 繊維の染色性は、本研究の試料調製と染色条件の範囲においては $G(n_u)$ により、ほぼ一義的に決定できる。

(昭和60年11月27日受理)

*本研究を「高速紡糸ポリエチレンテレフタレート繊維の超分子構造の制御と常圧可染化の研究」第8報とする。

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は、よく知られているように、キャリヤ (PET 繊維の内部構造を弛緩し、染料の拡散を助長する化合物で、例えば、*p*-フェニルフェノール、*o*-フェニルフェノール等のフェノール類、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、ジメチルナフタレン、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル等のアルキル化芳香族化合物などである) を利用しないと、分散染料による実用的な染着濃度を得るためには、120℃以上の高温高压下での染色を必要とする。

PET 繊維を含めて、染着速度、飽和染着量などの染色性を支配する繊維の構造因子については、未だ系統的な研究例はない。

最近、結晶化度^{1,2)}及び複屈折²⁾などのパラメータが染色性と関連性が高いことが指摘された。これらの研究では、結晶化度が増加するに伴い複屈折は増大し、それらの値が大きくなるほど、染色性が低下すると報告されている。しかし、熱処理した PET 繊維及び高速で紡糸した PET 繊維では、結晶化度、複屈折が増大するにもかかわらず、分散染料の染着量が増加する。現象が見出されている³⁻⁶⁾。この事実は、PET 繊維の染色性が、単に (1-結晶領域量) で表わされる無定形領域量のみで決定されるのではなく、無定形領域における分子鎖の凝集状態に分布があり、その分布状態により PET 繊維の染色性が支配されることを示唆している。

喜多村ら⁷⁾は、熱処理した PET 繊維について、繊維の小角 X 線散乱強度が大きいほど、又、無定形領域内のエチレングリコール残基のゴーシュ成分が多いほど、繊維内部への分散染料分子の浸透係数が増大することを見出した。

Yonetake ら⁸⁾は、ポリプロピレンフィルムが、ある温度以上での熱処理により、染料の染着量が増加し、それとともに X 線回折法によって評価した結晶化度及び結晶サイズ、特に分子鎖方向の結晶サイズが増加することを見出した。これらの事実から、モザイクブロックモデルを適用して、ラメラ晶表面の上下に存在する無定形領域に、ラメラ晶側面に存在する無定形領域よりも多くの染料が染着すると結論した。

しかし、上記の研究は、無定形領域の超分子構造を直接評価したものではない。

一方、中山、上出、真鍋⁹⁾は、ポリアクリロニトリルフィルムへの分散染料の染着量が、無定形領域

における分子鎖の充填密度分布と強い相関があることを明らかにした。

第 6 報¹⁰⁾において、PET 繊維の結晶化度、結晶配向度が染色性と全く関連性がなく、動的粘弾性—温度特性より決定される力学的損失正接 $\tan \delta$ のピーク値 $(\tan \delta)_{\max}$ とピーク温度 $T_{\max}$ が染色性と相関が高いことを明らかにした。すなわち、 $(\tan \delta)_{\max}$ が大なるほど無定形領域量が多く、 $T_{\max}$ が低いほど無定形領域における分子鎖の凝集状態が疎である。従って、 $(\tan \delta)_{\max}$ が大きく、しかも $T_{\max}$ が低い繊維ほど染色性は良い。特に、 $(\tan \delta)_{\max}$ が 0.130 以上で、 $T_{\max}$ が 105℃以下の PET 繊維は常圧可染性であると結論した。しかし、上記の染色性と、 $(\tan \delta)_{\max}$ 、 $T_{\max}$ との相関も実験的事実ではあるが、厳密には定量性に欠ける。

本論文においては、無定形領域の超分子構造を表わすパラメータとして、分子鎖の充填密度分布関数 $F'(n)$ を用いることにより、染色性と超分子構造のより定量的な相関を明確にすることを試みた。

2. 実 験

2.1 試料調製

A. ポリマー

第 1 報¹¹⁾と同じく、テレフタル酸とエチレングリコールを連続法で重縮合した。このポリマーのオリゴマー含有量は 1.3%，末端カルボキシル基は 30 meq/kg、Kamide ら¹²⁾の方法で求めた粘度平均分子量 M_v は 4.4×10^4 である。

B. PET 繊維

2.1.A のポリマーを用いて、第 1 報と同様の方法で、巻取速度が 4, 5, 7 及び 8 km/min で同一織度 (75 d/36 f) の as-spun 繊維を作成した。また、同時に紡速 1.5 km/min の巻取速度で採取した 293 d/36 f の as-spun 繊維を、延伸比 3.9、延伸温度 130℃ (ピン加熱方式) の条件で延伸し、75 d/36 f の延伸繊維を作製した。

C. 熱 処 理

2.1.B で紡糸した PET 繊維を、第 3 報¹³⁾と同じ装置を利用して、表 1 に示す熱処理温度 T_a 、熱処理時間 t_a で定長熱処理した。

表 1 に示す No. 1 ~ 5 の試料は、無定形領域中の分子鎖充填密度分布¹⁴⁻¹⁹⁾が幅広く異なる。

2.2 測 定

A. 動的粘弾性

第 1 報¹¹⁾と同様に、東洋ボールドウィン社製

表1 染色性, 構造測定試料

試料 No.	紡 速 (m/min)	熱処理 (℃/sec)	延伸比
1	4,000	250/1	—
2	8,000	250/1	—
3	7,000	170/1	—
4	5,000	170/1	—
5	1,500	—	3.9

Rheovibron DDV-II c 型を用い, 測定周波数 110 Hz, 昇温速度 10℃/min, 乾燥空气中で力学的損失正接 ($\tan \delta$) の温度 (T) 依存性を測定した. 得られた $\tan \delta$ - T 曲線を真鍋, 上出ら¹⁴⁻¹⁹⁾の方法で解析し, 無定形領域における分子鎖の充填密度分布関数 $F'(n)$ を求めた. 真鍋, 上出ら¹⁴⁻¹⁹⁾は, 実在の結晶性高分子の無定形領域は, 充填密度を異にする分子鎖群の集団であることを示した. その場合, 実測の $\tan \delta$ 及び Rouse-Tobolsky-Aklonis (R-T-A) 理論から計算される $\tan \delta_R(n)$ と, 無定形領域について規格化された充填密度分布関数 $F(n)$ との間に(1)式の関係が成立する.

$$\tan \delta = \int_{-\infty}^{\infty} F(n) \tan \delta_R(n) dn \cdots \cdots (1)$$

ここで, n は分子鎖の充填密度を表わすパラメータで(2)式

$$n = (T'_{\max} - T_{\max}) / (\Delta T'_{1/2})_R \cdots \cdots (2)$$

($T'_{\max}$ はある要素に対応する $\tan \delta$ のピーク温度, $\Delta T'_{1/2}$ は R-T-A 理論に基づいて計算された半価幅) で定義される. n が小さいほど分子鎖は疎に充填されている. (1)式を利用すると, $F(n)$ を決定できる. $F(n)$ を結晶領域を含めた試料全域に対して規格化し, これを $F'(n)$ とすると次の関係が成立する.

$$F'(n) = f_c F(n) \cdots \cdots (3)$$

ここで f_c は真鍋-上出理論より求めた無定形領域の弾性率分率である.

B. 染料染着量

0.5 g の各繊維試料を, 長さ約 1 cm に細断し, 第2報¹⁶⁾で使用した分散染料 Resolin Blue FBL 1.2 g/l, 浴比200倍, pH 6 の染浴中において, 染色温度 T_d : 90, 100, 110及び130℃, 染色時間 t_d : 30, 60, 120, 180, 240及び360 min の条件下で染色した. 染色した試料を取出し, 20℃の蒸留水 100 ml 中で 1 min, よく攪拌して水洗を2回繰返した. 次いで風乾後, 真空乾燥機中で, 40℃, 755 mmHg の条件下で 48 h 乾燥した. 乾燥試料の 0.1 g をとり,

N,N -ジメチルホルムアミド 100 ml 中で 65℃ にて 3 h, 試料に染色した染料の抽出を行い, 同じ操作を3回繰返した. これらの抽出液は混合し, 全量を N,N -ジメチルホルムアミドにて 500 ml に稀釈した. この染料溶液を島津製作所製ダブルビーム分光光度計 UV-360 型にて比色し, 染料染着量 W を決定した.

3. 実験結果及び考察

図1に各試料の $\tan \delta$ - T 曲線を示す. 図1に示す $\tan \delta$ - T 曲線を, 真鍋, 上出ら¹⁴⁻¹⁹⁾の方法により解析して求めた $F'(n)$ を図2に示す. なおここで充

図1 各試料の $\tan \delta$ - T 曲線 図2 各試料の分子鎖充填密度分布関数 $F'(n)$

填密度 n が 0 となる要素として試料 5 の $T_{\max} = 128^\circ\text{C}$ をとった.

図2にみるように試料 1~5 の $F'(n)$ は幅広く変化している. 図1及び図2より, 紡速 4 km/min で紡糸した as-spun 繊維を, 25℃, 1 sec の条件での熱処理した試料 1 は, 他の試料と比べて, $(\tan \delta)_{\max}$ が大きく $T_{\max}$ は低い. すなわち, 充填密度 n の小なる領域を多く含むため染料染着量の多いことが予想される. 他の試料についても, 熱処理温度 T_d が, 250℃ のものは 170℃ よりものより n の小なる領域, すなわち分子鎖充填密度の小さな無定形領域が多い.

無定形領域における分子鎖充填密度 n の特定値 n_u 以下の弾性率分率を $G(n_u)$ とすると,

$$G(n_u) = \int_{-\infty}^{n_u} F'(n) dn \cdots \cdots (1)$$

で定義される.

図3 各試料についての特定の充填密度 n_u 以下の弾性率分率 $G(n_u)$

図3に、各試料について $G(n_u)$ と n_u の関係を示す。 $n_u < -0.3$ の領域では、試料1～5の順に $G(n_u)$ は大きい値を示すが、 $n_u = -0.1$ で試料3と4の $G(n_u)$ は逆転し、 $n_u = 0.07$ で試料2と4の $G(n_u)$ が、 $n_u = 0.95$ で試料2と3の $G(n_u)$ がそれぞれ逆転する。

図4(a)～(d)にそれぞれ、 $T_d: 90, 100, 110$ 及び 130°C における染料染着量 W の t_d 依存性を示す。 T_d が高いほど、 t_d が長いほど W は増加する。各試料間で W を比較すると、 $T_d \leq 110^\circ\text{C}$ では、試料1～5の順に W の値は大きい。しかし、 $T_d = 130^\circ\text{C}$ においては、 $t_d \geq 120 \text{ min}$ で試料3と4の W は逆転し、 $t_d \geq 150 \text{ min}$ で試料2と4の W は逆転する。この傾向は、図3に示した各試料の $G(n_u)$ のそれと一致する。

図4 各試料の染料染着量 W の染色時間 t_d 依存性

いま、(1)無定形領域だけに染料分子が拡散し、(2)染着量 W と染色前の試料の $G(n_u)$ との間に $n_u = n_u^*$ のときに限って比例関係

$$W = kG(n_u^*) \dots\dots\dots(2)$$

が成立すると考える (k は比例定数)。

(2)式では、各試料の $G(n_u^*)$ が染色過程で変化しないこと、 k が定数であることを仮定している。

第3報¹³⁾で示したように、染色過程において、as-spun 繊維の $F'(n)$ は変化し、 n の大なる領域が多くなるが、熱処理物については、 100°C における染色過程の $F'(n)$ の変化は無視できる。従って、本論文において使用した試料については染色過程の $G(n_u)$ の変化はないといえる。

しかし、 k が定数であるという仮定は厳密には成立しないであろう。例えば、分子鎖の凝集状態が疎なほど染着量 W が多く、密な凝集状態の領域ほど W は少ないと考えられる。すなわち、分子鎖の凝集状態の密な領域は染料の通過を許すくらいの大きさの空孔(自由体積)を生じにくい。一方、疎な領域は、そのような空孔を数多く生成し得る。いいかえると、(2)式の k は定数でなく n の関数となる。従って(2)式は

$$W = \int_{-\infty}^{n_u^*} k(n) F'(n) dn \dots\dots\dots(3)$$

と書ける。

(3)式では $k(n)$ が既知でなければ計算できない。そこで本論文では、

$$\left. \begin{aligned} k(n) &= k, \quad n \leq n_u^* \\ k(n) &= 0, \quad n > n_u^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

とおいた。ここで、 n_u^* は染料分子が拡散できる超分子構造の n の上限である。

図5(a)～(d)に W と $G(n_u)$ の関係を、積分の上限値 n_u を変化させて示す。

W と $G(n_u)$ の比例関係が成立するとき、すなわち、(2)式が成立するときの n_u が求める真の n_u^* である。

本論文では、実験的には、 n_u^* は図5のプロットした各直線の勾配の正接 $\tan \alpha$ と、 $W = 0$ となるとき $G(n_u)$ の絶対値 $|\lim_{W \rightarrow 0} G(n_u)|$ との積 $\tan \alpha \cdot |\lim_{W \rightarrow 0} G(n_u)|$ が最小となるとき n_u の値を採用した。

図6(a)～(d)に図5(a)～(d)に対応する $\tan \alpha \cdot |\lim_{W \rightarrow 0} G(n_u)|$ と n_u との関係を示す。図6より、 $\tan \alpha \cdot |\lim_{W \rightarrow 0} G(n_u)|$ の最小点を与える n_u を求め n_u^* を決定できる。

図5 W と $G(n_u)$ との関係

- (a) T_d : 90°C, t_d : 360 min
 (b) T_d : 100°C, t_d : 360 min
 (c) T_d : 100°C, t_d : 240 min
 (d) T_d : 130°C, t_d : 120 min

図6 $\tan \alpha \cdot \left| \lim_{W \rightarrow 0} G(n_u) \right|$ との関係

図6より評価した n_u^* の t_d 依存性を図7に, T_d 依存性を図8に示す. 染料分子はまず無定形領域のルーズな部分より拡散し, t_d が経過するほど, T_d

図7 分散染料の拡散し得る最高の充填密度 n_u^* の染色時間 t_d 依存性 図8 n_u^* の染色温度 T_d 依存性

が高くなるほど, 分子鎖の充填密度の高い領域に拡散する.

又, このようにして得た各 T_d , t_d における n_u^* を用いて, $G(n_u^*)$ に対応する各試料の W を結ぶ直線を描くと, それらの勾配は, ほぼ一定値 (265~280) を示す (例えば, 図5(a)~(d)の白丸を結ぶ直線).

従って, $G(n_u^*)$ と W の相関は非常に高く, PET 繊維の染色性は, 本研究の試料調製と染色条件の範囲においては, $G(n_u^*)$ により, ほぼ一義的に決定できる.

謝辞

本論文の染色実験の一部を担当して頂いた, 武庫川女子大学家政学部学生二階堂宏子, 羽岡余志美の両氏に感謝します.

引用文献

- 1) R. H. Peters : Colour Age, Nov. 4, p. 3 (1982)
- 2) R. A. Moore and H.D. Weigmann : Text. Chem. Colour., 15, 197 (1983)
- 3) 増子徹 : 繊維誌, 36, P 41 (1980)
- 4) 清水二郎, 奥居徳昌, 鞠谷雄士 : 繊維誌, 37, T135 (1981)
- 5) 上出健二, 栗木登美男, 真鍋征一, 岩田道隆 : 繊維誌, 38, T93 (1985)
- 6) 栗木登美男, 上出健二, 真鍋征一, 岩田道隆 : 繊維誌, 38, T150 (1985)

- 7) 喜多村一夫, 柴田二三男, 吉田善一 ; 織学誌, **27**, 359 (1971)
- 8) K. Yonetake, T. Masuko, T. Shimanuki and M. Karasawa ; J. Appl. Polym. Sci., **28**, 3049 (1983)
- 9) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一 ; 織学誌, **33**, T192 (1977)
- 10) 栗木登美男, 上出健二, 小松義也 ; 織機誌, **38**, T192 (1985)
- 11) 上出健二, 栗木登美男, 真鍋征一, 岩田道隆 ; 織機誌, **38**, T85 (1985)
- 12) K. Kamide, Y. Miyazaki and H. Kobayashi ; Polym. J., **9**, 317 (1985)
- 13) 栗木登美男, 上出健二, 真鍋征一, 岩田道隆 ; ; 織機誌, **38**, T45 (1985)
- 14) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三 ; ; 織機誌, **30**, T45 (1977)
- 15) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三 ; ; 織機誌, **30**, T55 (1977)
- 16) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三 ; ; 織機誌, **30**, T66 (1977)
- 17) 真鍋征一, 上出健二, 中山暢三, 小林茂子 ; ; 織機誌, **30**, T85 (1977)
- 18) 上出健二, 真鍋征一, 原正勝, 中山暢三 ; ; 織機誌, **31**, T1 (1978)
- 19) S. Manabe, and K. Kamide ; Polym. J., **16**, 375 (1985)