

分散染料で染色したポリプロピレン繊維の物性変化

田村 奈巳, 酒井 哲也, 酒井 豊子*

(共立女子大学家政学部, *放送大学教養学部)

平成6年8月11日受理

Changes in the Physical Properties of Polypropylene Fibers Dyed with Disperse Dye

Nami TAMURA, Tetsuya SAKAI and Toyoko SAKAI*

*Faculty of Home Economics, Kyoritsu Womens University, Chiyoda-ku, Tokyo 101*** The Faculty of Liberal Arts, University of the Air, Chiba 261*

The effects of dyeing on the physical property of polypropylene fibers have been studied.

From the results of stress-strain measurements, the dyed fibers generally show a lower initial slope compared to the blank dyed reference fiber. This trend is much clearer in the case of fiber specimens with a higher draw ratio. Dyeing causes a higher fiber shrinkage than the blank dyeing. Therefore, the lower initial slope of the dyed fibers may be due to the higher degree of shrinkage. The data further suggests that the dye molecules accelerate the relaxation of molecular orientation in the amorphous region of fiber structure during the dyeing process.

As for the secondary yield stress and breaking strain, on the other hand, the dyed fiber shows a larger value than the reference respectively, regardless of the draw ratio. The α_c peak of dynamic loss modulus, E'' for dyed fiber shifts to a higher temperature. This probably means that the number of crystalline defects decrease during the dyeing procedure. Thus the increases of the secondary yield stress and the breaking strain for the dyed fiber can be interpreted as a result of dyeing process inducing more perfect crystalline state.

However, considering that those changes, mentioned above, take place with a very small dye take-up in fiber, it seems more reasonable to think that a lower initial slope, a higher secondary yield stress and higher breaking strain for the dyed fibers are not solely due to the existence of dye molecule in fiber structure, but also to the structural changes in the amorphous and crystalline regions which are induced during the dyeing process.

(Received August 11, 1994)

Keywords: polypropylene ポリプロピレン, stress-strain curve 強伸度曲線, disperse dye 分散染料, yield point 降伏点, crystalline defect 結晶欠陥, structural change 構造変化.

1. 緒 言

一般に、衣料用繊維材料は染色された状態で使用される。したがって、染色処理が繊維特性に及ぼす影響についての検討はきわめて重要と考えられるが、必ずしも系統的に行われているとは言い難い。

これまでの研究は、大別して微視的な特性変化に注目しているものと、巨視的な特性変化を検討しているものがある。前者についてはたとえば飯島ら¹⁾、戸田ら²⁾の研究が、後者については菅沼³⁾、Gulrajani

ら^{4) 5)}の研究などが挙げられる。微視的な要素からの研究においては一般に染色処理の影響をガラス転移あるいは側鎖の分子運動などの変化に注目し、低分子物質の存在による基質の応力緩和、弾性率の低下¹⁾、基質分子の側鎖運動の活性化²⁾等の観測結果から、基質に対する染料分子の可塑化効果を想定することが多い。巨視的な挙動に注目した菅沼³⁾、Gulrajaniら^{4) 5)}は染色により強伸度曲線における降伏強度の上昇を指摘し、染料分子が基質の引張変形時における分子運動を

阻害すると解釈した。このような染料分子の作用に関する、一見矛盾する二つの推論をどのように総合し、理解するかが今後の課題と考えられる。

また後者の研究における降伏点上昇について菅沼とGulrajaniらはそれぞれ異なる原因を挙げている。菅沼はナイロン6モノフィラメント糸を、酸性染料で染色すると、分散染料染色した場合よりも降伏点強度が大きくなるとの実験結果から、酸性染料の方が繊維との結合力が大きく、アミド結合の回転をより妨げるためと解釈している。Gulrajaniらはナイロン6、PETのコマーシャル糸を分散染料、酸性染料、および反応染料で種々の濃度に染色して、強伸度挙動を測定し、降伏強度の増加量は染料の種類によらず染色濃度によって一意的に定まるとしている。すなわち、染料の効果は、繊維との相互作用によるものではなく、染料分子が繊維分子鎖の運動を物理的に妨害するためであると結論づけている。

菅沼とGulrajaniらの研究を詳細に比較すると、降伏点上昇の程度にも違いが見られ、Gulrajaniらのでた降伏点上昇と染色濃度の直線関係は、菅沼の結果には適用できない。また両者の用いた試料を比較すると、一方は実験用に調製されたモノフィラメント糸、もう

一方は市販のマルチフィラメント糸であり、強伸度曲線の形にも両試料間にかなりの相違がある。すなわち、両者の実験結果の差は使用染料の違いだけでなく、使用繊維の微細構造の違いが影響していると考えられる。

以上の省察を踏まえ、筆者らは実験用に調製された数種の合成繊維を用い、繊維特性に及ぼす染料の影響を系統的に検討することを試みた。本報ではまず、基質分子が染料と強い相互作用を持たないと考えられるポリプロピレン(PP)について、延伸倍率を変えて調製した繊維に関する実験結果を報告する。

2. 実験方法

(1) 試料の調製

試料は、延伸ポリプロピレン(PP)繊維(昭和電工(株)提供)を使用した。延伸倍率は4~7倍である。試料の結晶化度は水-エタノール混合液を用いた浮遊法より算出した。結晶および非晶の密度はそれぞれ0.938, 0.860 g/cm³ の値を採用した。

染色には分散染料のKayalon Fast Orange GR(日本化薬(株)製)からC.I. Disperse Orange 3をエタノールで再結晶させることにより精製したものをを用いた。染色に際しては、アセトンに溶解させた染料を濾紙に吸着させ、アセトンを蒸発させた後、染色用濾紙として繊維と共に水中に入れ、飽和と考えられる染浴中で90℃、3時間の処理を行った。染色量は、ジメチルホルムアミドを用いて染色試料から染料を抽出し、比色法にて定量した。なお、対照用として、染色処理と同じ温度・時間条件で熱水処理を施した試料を作製した。

(2) 測定

引張試験は、オリエンテック社製テンシロンSTM-

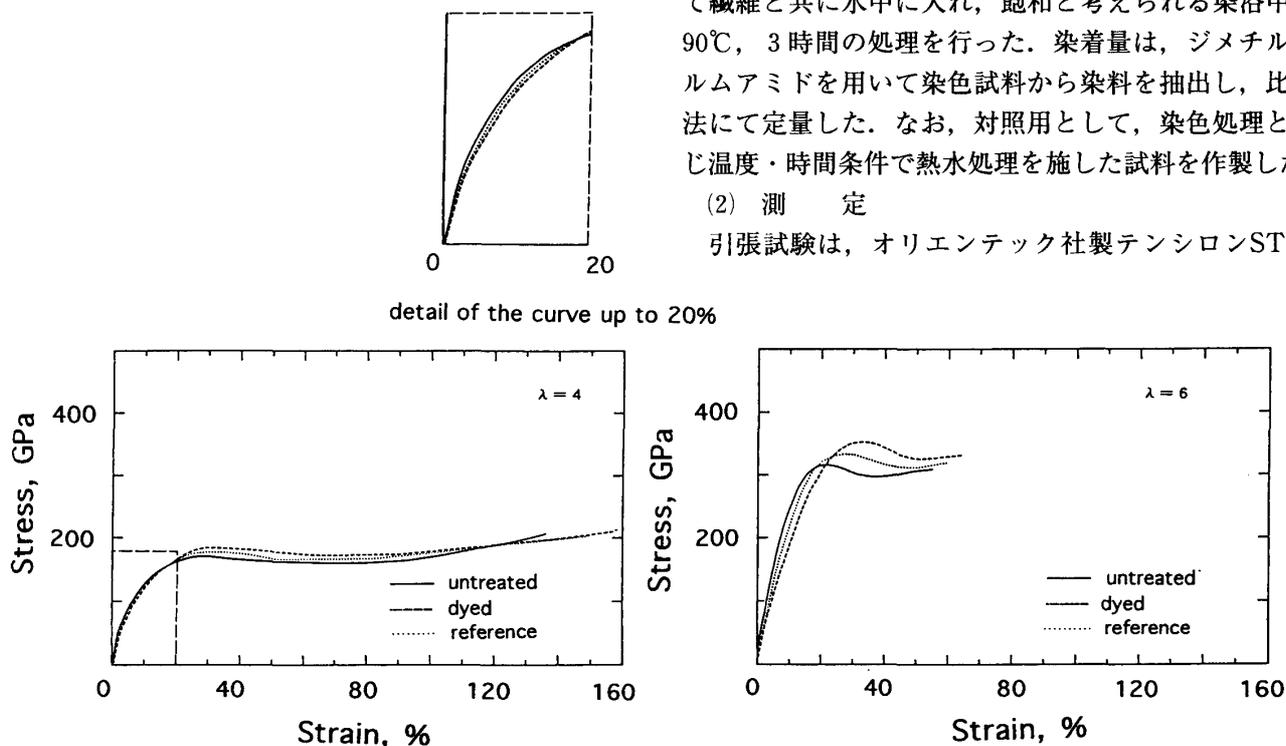


Fig. 1. Stress-strain curve of PP fiber

分散染料で染色したポリプロピレン繊維の物性変化

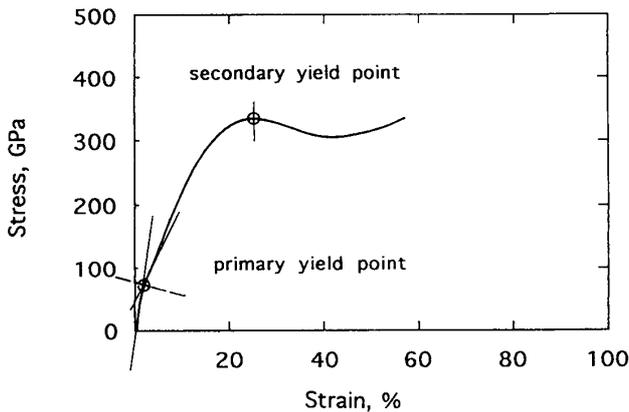


Fig. 2. Schema of yield point

T-50PBを用い、引張速度10 mm/minにて行った。動的粘弾性測定は、オリエンテック社製Rheovibron DDV-II型により、周波数11Hz、昇温速度2℃/min、測定温度範囲-150～約180℃の条件で、窒素雰囲気中にて行った。DSC測定には、Perkin-Elmer DSC 7を使用し、試料を開放型アルミパン中にパッキングした後、昇温速度10℃/minで、ヘリウム気流中にて測定を行った。

3. 結果・考察

(1) 強伸度挙動に及ぼす染色処理の影響

Fig. 1は4倍、6倍延伸試料の染色処理による強伸度曲線の変化を示す。いずれの強伸度曲線にも伸長初期および、破断点近傍に降伏点と見られる屈曲点が観察されるが、本報では伸長初期部分に見られる直線領域に続く屈曲部分を第1降伏点、高伸長側に現れる降伏領域のうち、最大強度を示す位置を第2降伏点とする。各降伏点はFig. 2に示す方法で求めた。

Fig. 1に明らかなように、4倍延伸試料では対照試料および染色試料とも未処理試料との差は顕著ではないが、カーブの初期勾配すなわち初期弾性率は、未処理試料、対照試料、染色試料の順に低下する傾向が認められる。第2降伏点強度や切断伸度は処理によってやや大きな差を生じ、対照試料に比して染色試料の第2降伏点強度は4.8%上昇し、切断伸度は4.9%増加する。6倍延伸試料では熱水処理および染色処理による初期弾性率の低下、第2降伏点強度・伸度の増加ならびに破断強度・伸度の増加とも4倍延伸試料の場合より顕著に認められる。

染色PP繊維における強伸度曲線の変化には、当然染料分子の影響があると考えられるが、PP繊維に対する染着量は、4倍延伸試料で 2.36×10^{-3} mol/kg、

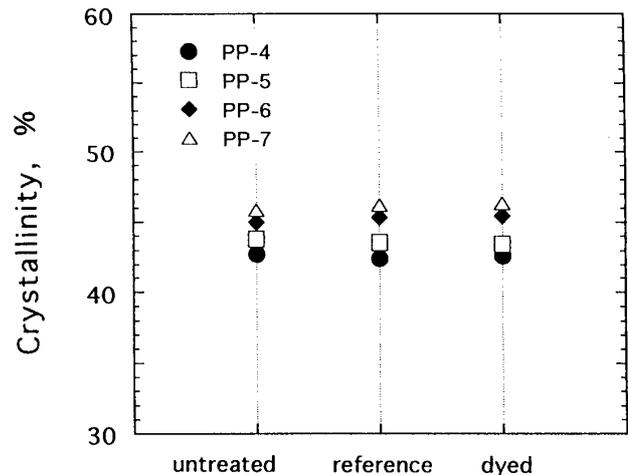


Fig. 3. Crystallinity of PP fibers

●, $\lambda = 4$; □, $\lambda = 5$; ◆, $\lambda = 6$; △, $\lambda = 7$.

モノマー単位で約6,100個に染料分子1個、6倍延伸試料で 1.78×10^{-3} mol/kg、モノマー単位約8,000個に1個と極めて少量であり、菅沼、Gulrajaniらの指摘している染料分子が伸長時の分子鎖の変形を阻害するという説は本実験結果を説明するには無理があるように思われる。Gulrajaniらが第1降伏点について求めた染料濃度-降伏強度上昇の関係によれば、降伏強度が5%上昇するためには約 2.4×10^2 mol/kgの染着量が必要であるが、本研究における染着量はこの値と比較しても5桁ほど小さく、上述の変化を染料分子の阻害効果にのみ起因させることはやはり困難であろう。むしろ、原糸の延伸倍率の違いにより処理試料の降伏点上昇程度が異なることなどを考えあわせると、これらの降伏点上昇の原因は、繊維構造中に存在する染料によるものではなく、湿式処理中による微細構造に際し、染料の存在が影響を及ぼすためと考えるのが妥当と思われる。

強伸度曲線における初期弾性率に現れた変化については、非晶域の分子配向および結晶化度の変化を考慮する必要がある。Fig. 3は試料の結晶化度を示すが、熱水あるいは染色処理による結晶化度の増加は統計処理による有意差が見られないほど小さい。一方、Fig. 4に示すように染色による試料の収縮は熱水処理による収縮よりさらに大きい。したがって、処理試料における初期弾性率の低下は、いずれもそれぞれの処理による収縮に基づく分子配向の低下の結果であり、染色試料の初期弾性率が対照試料のそれより小さい値をとることから、染料の侵入が非晶域の分子配向をより大きく緩和するように働くのではないかと推論される。

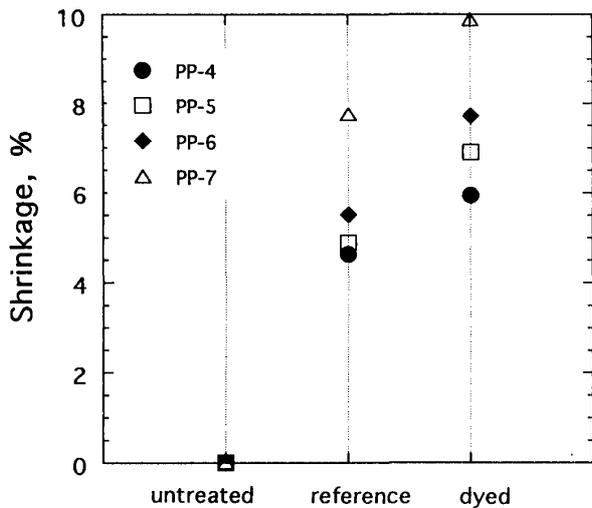


Fig. 4. Changes in shrinkage of PP fibers by dyeing.

●, $\lambda = 4$; □, $\lambda = 5$; ◆, $\lambda = 6$; △, $\lambda = 7$.

(2) 動的粘弾性に及ぼす染色の影響

Fig. 5 はPP繊維の粘弾性測定の結果を示す。10℃付近に見られる E'' ピークは、ガラス転移に相当する α_s 分散であるが、また、従来報告されている値よりも低めではあるが、80℃付近に見られるピークは、結晶内の分子運動による α_c 分散⁷⁾ に相当するものと考えられる。

染色あるいは熱水処理した4倍延伸試料については、 α_s 分散はピーク強度が上昇し(矢印1)、 α_c 分散のピーク位置が高温側にシフトする傾向が見られる(矢印2)。この傾向は熱水処理試料より、染色処理試料において

強い。6倍延伸試料の未処理試料ではほとんど α_s ピークがみられないが、対照試料、染色処理試料の順に大きい α_s ピーク(矢印1)を生じ、同時に α_c ピークの高温側へのシフト(矢印2)が観察される。ガラス転移領域の α_s ピークが高延伸試料において不明瞭になるのは、延伸により非晶域の分子配向度が上昇し、分子間の拘束が強まる結果と考えられる。したがって、4倍、6倍延伸試料いずれにおいても熱水処理よりも染色試料によって α_s ピークがより大きく現れるという事実は、前節で指摘したように、染料存在下での熱水処理が非晶域の配向緩和をより促進することを示唆するものといえよう。

上述の考察は、Fig. 5 の E' 曲線の結果からも支持される。静的な引張試験から得られる初期弾性率の変化から考えると、動的弾性率の絶対値もサンプル間でかなり変動する可能性がある。従って、検討に当たって絶対値の比較より曲線の特徴の違いに注目すると、4倍延伸試料では染色処理による影響がほとんど見られず、強伸度曲線に染色処理の影響が大きくは認められなかったことに対応する。一方、6倍延伸試料では、染色試料の方がガラス転移領域の E' の低下が急激になり、この結果は E'' の α_s ピークが顕著になること、強伸度曲線の初期勾配が低下することなどと対応する現象で、染色処理試料の非晶領域が未処理および対照試料のそれらに比べ、いっそう緩和しているとする前述の推論を重ねて支持するものと思われる。

結晶分散ピークは結晶化度が高いほど大きく、結晶

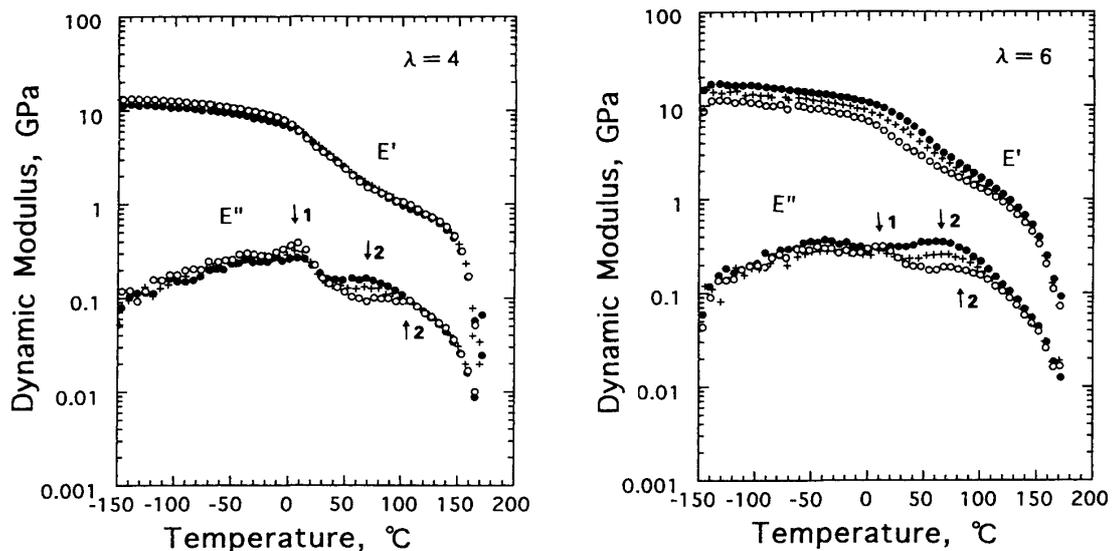
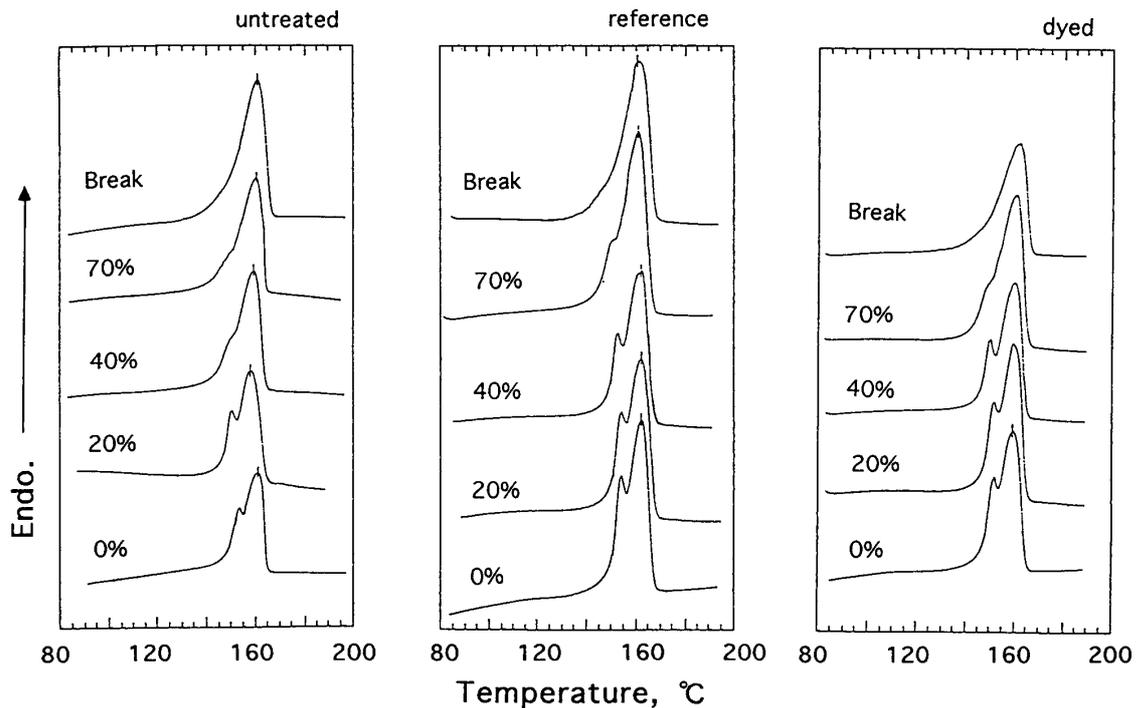


Fig. 5. Effects of dyeing on the dynamic modulus as a function of temperature for PP fibers

●, untreated; ○, dyed; +, reference.

分散染料で染色したポリプロピレン繊維の物性変化

Fig. 6. DSC thermograms of stretched PP fibers ($\lambda = 4$)

が不完全であるほど低温にあらわれるとされている⁸⁾。Fig. 3に見るように、試料の結晶化度は染色処理によって特には変化しない。したがって、 a_c ピークの高温側への移動は結晶化度の上昇によるものではなく、結晶がより完全になったことによると解釈できる。すなわち、対照試料に比べ、染色試料における a_c の高温側の大きなシフトは、染料の侵入が単なる熱水処理に比べ、結晶の不完全性をいっそう減少させるような構造変化をもたらしたであろうことを示唆している。このような解釈は、染色試料の第2降伏点の高伸度・高強度側への移動とも対応していると思われる。もし、第2降伏点の出現が、ネットワークの結節点として働く微結晶の滑り変形を伴う現象と仮定できるならば、結晶欠陥の減少により、滑り変形の発生までは大きな力を必要とするため、降伏位置が高伸度・高強度側へ移動し、滑り変形を生じるとそれ自体は円滑に進行しうするため、破断点が高伸度・高強度側へ移動するのではないかと推論される。

(3) 試料のDSC曲線

前節までに示された第2降伏点強度上昇と結晶領域の関係をさらに確認するため、種々の程度に伸長した未処理・処理試料のDSC曲線を求め、降伏前あるいは降伏後の伸長に伴う結晶領域の変化を検討した。伸長した試料とは、引張試験と同条件で所定の伸度まで

伸長し、除重したものである。

Fig. 6は4倍伸長試料の伸長試料のDSC曲線を示す。未伸長試料にみられる150°C付近のピークは、六方晶系の結晶に起因するもの⁸⁾、160°C付近に見られるピークは単斜晶の結晶融解に伴うものと思われる。6倍伸長試料における六方晶ピークの融解熱は単斜晶の融解ピークの肩として観察されるが、その面積は4倍試料のそれより小さい。延伸倍率を5, 6, 7と増すにしたがって六方晶ピークは減少し、7倍伸長試料ではDSC曲線上で観測するのは困難な程度となり、高延伸繊維ほど六方晶含量の減少が認められた。

4倍伸長試料の伸長試料に対するDSC曲線において、未処理試料では20%伸長まで六方晶ピークに変化がなく、第2降伏点に対応する40%伸長ではピークが消失し始め、その後破断点に至るまでにほとんど消失する。すなわち、ピークの消失は、第2降伏点位置から始まり、降伏点を越えて伸長することにより、六方晶領域の破壊を伴うことが推定される。対照試料および染色試料についても未処理試料と同様に降伏点を越える伸長によって六方晶の破壊が見られるが、これらの試料の場合降伏点の強度、伸度が増大していることから、ピーク消失位置も高伸長側へ移動している。この事実は熱水処理あるいは染色処理によって結晶欠陥の減少を惹起し、六方晶の完全度も向上する結果、そ

の破壊と対応する降伏点が、高強度・高伸度側に移動することを示唆し、前説での推論を改めて支持するものと考えられる。

4. 結 論

本研究では延伸倍率を変えて調製したポリプロピレン繊維を分散染料 (C.I. Disperse Orange 3) によって染色した場合の物性変化を強伸度挙動、粘弾性測定、示差熱分析などによって検討した。染色繊維と対照 (熱水処理) 繊維を比較し、次のような結果を得た。

(1) 染色繊維の初期弾性率の低下が大きく、染色処理により非晶域の配向低下が促進されたためと考えられた。

(2) 染色繊維では第2降伏点の降伏強度が増大し、染色処理により結晶域の不完全性が減少した結果と考えられた。

このような結果は染色処理が非晶域をより緩和させ、結晶域をより完全にする、いわば繊維の微細構造を2極化するような働きをもつことを示唆する。したがって、従来の研究にみられる相互に矛盾した結論は2極化された構造に基づくそれぞれ異なった効果を測定し

たことによると解釈できよう。この点についてはさらに繊維、染料の種類を変えて検討をすすめる予定である。

終わりに本研究を進めるにあたり、示差熱分析にご協力いただいた東京工業大学工学部橋本寿正博士、動的粘弾性測定にご協力いただいた物質工学工業技術研究所中山和郎博士、ならびに試料を提供していただいた昭和電工株式会社川崎樹脂研究所の高橋哲也氏に心よりお礼申しあげる。

引 用 文 献

- 1) Iijima, T. and Chang, D. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 663~665 (1973)
- 2) 戸田玉子, 吉田博久, 飛田満彦: *繊維学誌*, **48**, 84~89 (1992)
- 3) Suganuma, K.: *Text. Res. J.*, **49**, 536~539 (1979)
- 4) Gulrajani, M. L., Saxena, R. K. and Sengupta, A. E.: *Text. Res. J.*, **49**, 474~476 (1979)
- 5) Gulrajani, M. L., Saxena, R. K. and Sengupta, A. E.: *Text. Res. J.*, **50**, 486~490 (1980)
- 6) 田畑米穂: *高分子*, **9**, 889~898 (1960)
- 7) 高柳素夫, 帆足興次: *材料試験*, **11**, 319~324 (1962)
- 8) 栗屋 裕: *日化誌*, **83**, 865~869 (1962)