

論文

PTTにより改質したPET繊維の常圧染色適合性の解明

許 琛 (シュイ チェン) *¹⁾ 池田 善光*¹⁾ 吉田 弥生*¹⁾

Study on Normal Pressure Dyeability of Poly (ethylene terephthalate) Modified by Poly (trimethylene terephthalate)

Chen Xu*¹⁾, Yoshimitsu Ikeda*¹⁾, Yayoi Yoshida*¹⁾

The dyeing process of poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber is generally performed at high temperature around 130 °C and under high pressure. It consequently consumes a huge amount of energy, and makes it difficult for PET fiber to be dyed with those natural fibers that are high-temperature unendurable. Meanwhile, poly(trimethylene terephthalate) (PTT) has been drawing more and more attention to its good dyeability under atmospheric pressure. In the present study, the fibers manufactured by blending PTT pellets to PET pellets in the melt spinning process at ratio by weight of PET/PTT=100/0, 85/15, 50/50, 0/100 were dyed at 100 °C under atmospheric pressure. The pure fibers and modified fibers were investigated by applying a spectrophotometer, a differential scanning calorimeter (DSC), and a wide-angle X-ray diffractometer (WAXD), etc. It was found that the K/S value, which can be considered as an indication of dye concentration, of modified fibers was not only higher than that of PET fiber, but also higher than that of PTT fiber, suggesting improved dyeability of the modified PET fibers.

キーワード：ポリエチレンテレフタレート, PET, ポリトリメチレンテレフタレート, PTT, 常圧染色, K/S, 結晶化度, 非結晶領域

Keywords : PET, PTT, normal pressure dyeing, K/S, crystallinity, amorphous region

1. 緒言

昨今, 石油資源問題やエネルギー問題等社会情勢が深刻化しつつある中, 最も汎用的な合成繊維であるポリエチレンテレフタレート (PET) (分子鎖は表1に示す) の染色は, 通常高温 (120~130 °C) 高圧で行うため, エネルギーの消費量が膨大で, 高温に耐えない天然素材との同時染色も困難であることから, その低温常圧染色の実現が喫緊の課題となり, 様々なアプローチが試みられた。⁽¹⁾

一方, PET と同様に芳香族ポリエステルに属しているポリトリメチレンテレフタレート (PTT) (分子鎖は表1に示す) 繊維は, 原料のプロパンジオール (PDO) が植物から製造できるだけではなく, 優れた伸張回復性や低温染色性等から注目を集めている。⁽²⁾ これまで, PET と PTT の特長を両方生かすために, 交織, 交捻, 混紡による繊維製品や, side-by-side 型の複合繊維等が多岐に渡り開発されたが, これらの物理的な混合手法では, PET 成分と PTT 成分の染色濃度差の課題が残っている。^{(3) (4)}

それに対して, 熔融状態でのブレンドにより, PET と PTT はお互いの分子鎖の一部を交換する, エステル交換反応が起こり, 表1に示す分子鎖を持つコポリマーが生成し, PET と PTT の相溶性が促進されることが報告されている。⁽²⁾ この

ような分子レベルでのブレンドにより, PET/PTT 繊維の染色均一性の向上が期待される。

表1. PET, PTT, 及びPET/PTT コポリマーの分子鎖

PET	$\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-}$  $\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$
PTT	$\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-}$  $\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$
コポリマー	$\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-}$  $\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$

そこで本研究では, この熔融ブレンドの手法で PTT を導入した改質 PET 繊維に対し, その染色性が常圧染色でも十分な染色濃度が得られるほど改善されたかについて調べることを通し, 改質 PET 繊維の常圧染色性に影響する要因を, 熔融ブレンドによる繊維構造変化の視点から検討した。

2. 実験

2.1 繊維試料 高速熔融紡糸装置を用いて吐出量 5 g/min, 紡糸速度 5 km/min, ブレンド比 (重量比) PET/PTT = 100/0, 85/15, 50/50, 0/100 でそれぞれ作製した直径 32 μm の繊維試料は, 東京工業大学から提供されたものを使用した。熔融ブレンドによる PET と PTT の間のエステル交換反

*¹⁾ 繊維・化学グループ

応の程度及びコポリマーの存在を確認するために、前報に記載した炭素 13 核磁気共鳴分光測定 ($^{13}\text{C-NMR}$) を行った。

(5) また、PET と PTT の相溶性の調べるために、示差走査熱量計 (DSC) を用いて昇温速度を $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。(5)

2.2 染色条件 常圧染色実験は、高速熔融紡糸で作製した 4 種類の繊維試料 (PET/PTT=100/0, 85/15, 50/50, 0/100) に対し、ミニカラー染色機 (MINI-COLOUR 12 株式会社研製) にて、汎用分散染料の三原色 (住化ケムテックス 株式会社製) を併用し、表 2 に示す染色条件に基づき行った。染色温度プログラムは図 1 に示す。常圧染色後の還元洗浄は通常の方法で行った。

表 2. 常圧染色条件

分散染料及び濃度	Sk.Yellow SE-RPD (0.33% o.w.f) Sk.Red SE-RPD (0.33% o.w.f) Sk.Blue SE-RPD(B) (0.33 % o.w.f)
合計染色濃度	$0.33 \times 3 = 0.99\%$ o.w.f
浴比	1 : 100
染色温度	$100\text{ }^\circ\text{C}$ (常圧)
染色時間	60 min

o.w.f : on weight of fiber

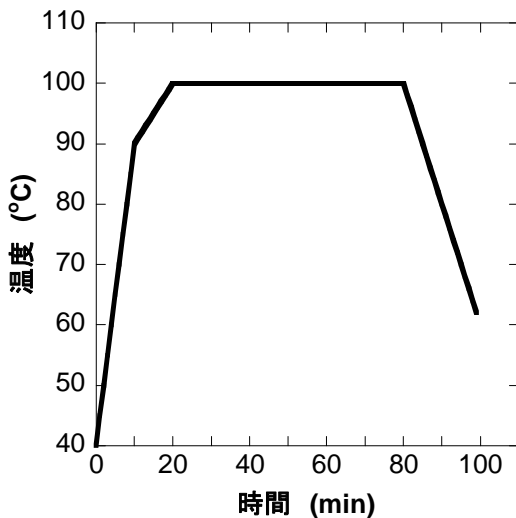


図 1. 常圧染色温度プログラム

2.3 測色 染色後の PET, PTT 及び熔融ブレンド繊維の表面染色濃度 (K/S) を調べるために、分光光度計 (Color-Eye 7000A, x-rite 社製) を用いて D_{65} 光源, 10 度視野の条件で繊維表面の反射率を測定し、式 (1) より求めた。

$$K/S = (R-1)^2 / 2R \quad (1)$$

R : 繊維表面反射率

2.4 染色堅ろう度評価 JIS に規定されている試験方法に基づき、常圧染色後の PET, PTT 及び熔融ブレンド繊維の染色堅ろう度評価を行った。紫外線カーボンアーク灯試験は JIS L 0842:2004 (U48AU スガ試験機株式会社製) ; 洗濯試験は JIS L 0844:2005 A-2 号 (L-TYPE LAUNDRY NETER 株式会社大栄科学器具製作所製) ; 水試験は JIS L 0846:2004 ; 汗試験は JIS L 0848:2004 ; 昇華試験は JIS L 0854:2001 ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 80 min) ; 摩擦試験は JIS L 0849:2004 (摩擦試験機 II 形) ; ホットプレッシング試験は JIS L 0850:1994 A-1 号 (乾熱試験機 FIXOTEST DH-1 スガ試験機株式会社製) により試験した。

2.5 繊維強度測定 常圧染色後の PET, PTT 及び熔融ブレンド繊維の強度調べるために、それぞれの単繊維を用いて引張試験機 (Tensilon UTM-4L 東洋測器株式会社製) にて引張実験を行った。つかみ間隔は 20mm, 引張速度は $20\text{ mm}/\text{min}$ に制御した。

2.6 広角 X 線回折 染色過程における繊維構造の変化を調べるために、染色前及び染色後の PET, PTT 及び熔融ブレンド繊維に対し、CuK α 線 (ニッケルフィルター使用) 広角 X 線回折装置 (WAXD) (4036A2 株式会社理学電機製) を用いて解析した。

2.7 密度測定 繊維の結晶化度を調べるために、染色前及び染色後の PET, PTT 及び熔融ブレンド繊維試料をマルチフィラメントの状態で四塩化炭素と n-ヘプタンから作製した密度勾配管を用いて $25\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。得られた繊維試料の密度, また, PET 繊維と PTT 繊維それぞれの結晶密度, 非結晶密度の文献値を用いて式 (2) に基づき体積分率結晶化度を算出した。(6) (7)

$$\chi_c = \rho - \rho_a / \rho_c - \rho_a \quad (2)$$

χ_c : 体積分率結晶化度

ρ : 繊維試料の密度

ρ_a : 非結晶密度

$$\rho_{aPET} = 1.335 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3,$$

$$\rho_{aPTT} = 1.314 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$$

ρ_c : 結晶密度

$$\rho_{cPET} = 1.455 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3,$$

$$\rho_{cPTT} = 1.431 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$$

3. 結果及び考察

3.1 エステル交換及びコポリマーの生成 本研究で用いた PET/PTT 熔融ブレンド繊維の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを図 2 に示す。PET 及び PTT 分子鎖の特徴ピークの両側に、コポリマーの存在を示唆する特徴ピークが、ブレンド比 PET/PTT=85/15, 50/50 両方において観測され、熔融ブレンド繊維の中に、表 1 で示す PET, PTT, PET と PTT のコポリマー, この 3 種類の分子鎖が共存していることが確認された。一般に、コポリマーの結晶化は困難で、また、PET と

PTTの結晶化を抑制するため、コポリマーの存在が非結晶領域の構造形成を促進し、繊維の染色性の向上につながると推察できる。(1)(2)

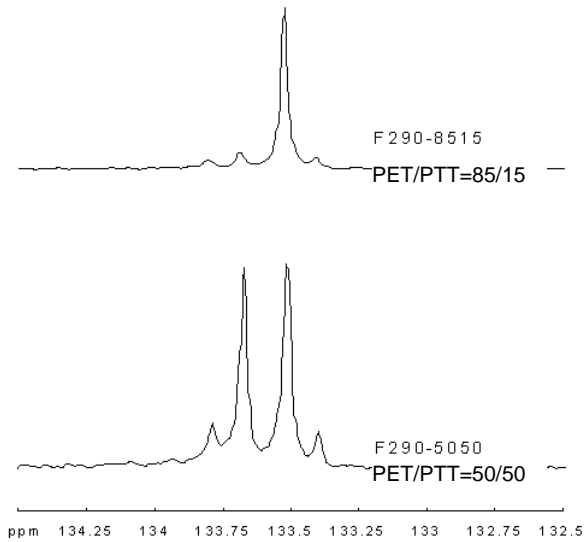


図2. PET/PTT=85/15, 50/50 溶融ブレンド繊維の¹³C-NMR スペクトル

3.2 ガラス転移温度及び繊維の非結晶領域 一般に、ポリエステル繊維の染色に用いる汎用分散染料は、染液の温度の上昇とともに繊維内部の分子鎖が動き始めてから、繊維内部の非結晶の部分に拡散して染着する。PET 繊維は構造が緻密のため、120~130 °C 以上での高温高压染色技術が確立している。(1) 非結晶領域の分子鎖が流動性を得られたことは、DSC による昇温過程におけるガラス転移現象として現れる。(2)

本研究で用いた繊維試料に対する DSC 分析の結果、PET/PTT 溶融ブレンド繊維は、1つのガラス転移温度 (T_g) を示し、PET と PTT は繊維内部の非結晶領域で相溶していることがわかった。(2)(5) PET/PTT = 100/0, 85/15, 50/50, 0/100 の順に、 T_g はそれぞれ 80 °C, 72 °C, 60 °C, 44 °C にて観測された。これは PTT を PET に導入することにより、ガラス転移温度が低下し、より低温から分散染料の繊維内部への拡散が可能になることを示唆している。

3.3 染色性・染色堅ろう度評価及び繊維強度評価 分光光度計による分析の結果、図3で示すように、PTT 繊維は PET 繊維より高い K/S 値を示し、染色濃度が高いことがわかった。一方、PET/PTT=85/15 溶融ブレンド繊維は、PET 繊維だけではなく、PTT 繊維よりも高い K/S 値を示した。しかし、PET/PTT=50/50 溶融ブレンド繊維に関して、繊維束の表面部分と中心部分の染色濃度差が見られ、測色が不可能なため、ここでは記載しない。

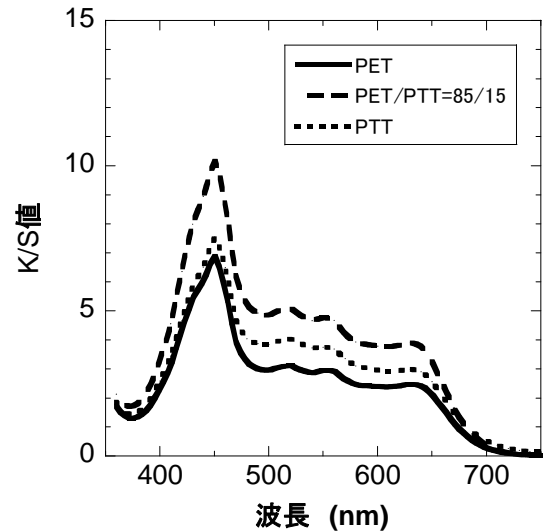


図3. 繊維表面染色濃度

染色堅ろう度評価について、PET/PTT=85/15 溶融ブレンド繊維は PET 繊維及び PTT 繊維と同様、耐光試験 4 級以上；摩擦（乾燥、湿潤）試験それぞれ 4 級；水、ホットプレッシング試験に関して、変退色・汚染（綿、ポリエステル）ともに 5 級；汗（酸性）試験に関して、変退色・汚染（ポリエステル）ともに 5 級で汚染（綿）は 4-5 級；昇華試験は変退色・汚染（綿、ポリエステル）ともに 4-5 級の結果が得られた。また、引張試験の結果、PET 繊維 380 Mpa, PET/PTT=85/15 溶融ブレンド繊維 350 Mpa であり、繊維強度の低下は少なく、実用レベルの繊維強度が得られた。

3.4 繊維構造 図4で示す染色前の PET/PTT 溶融ブレンド繊維の密度は、PET 繊維と PTT 繊維それぞれの密度及びブレンド比から推測できる範囲よりも低く、また、染色後の密度の上昇が大きいことから、結晶構造が発達していないことがわかった。(5) これは、コポリマーの結晶化が困難で、また、紡糸過程において、コポリマーの存在が PET と PTT の結晶化を抑制したことに加え、PET と PTT がお互いの構造形成に影響したことによるものと考えられる。

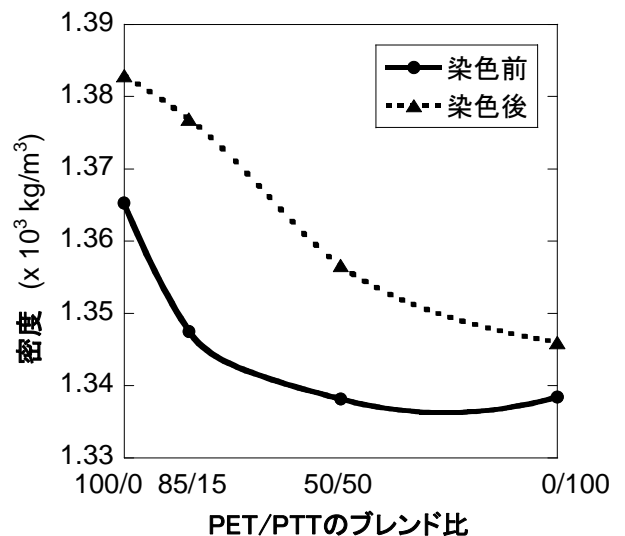


図4. 常圧染色前後の繊維密度の変化

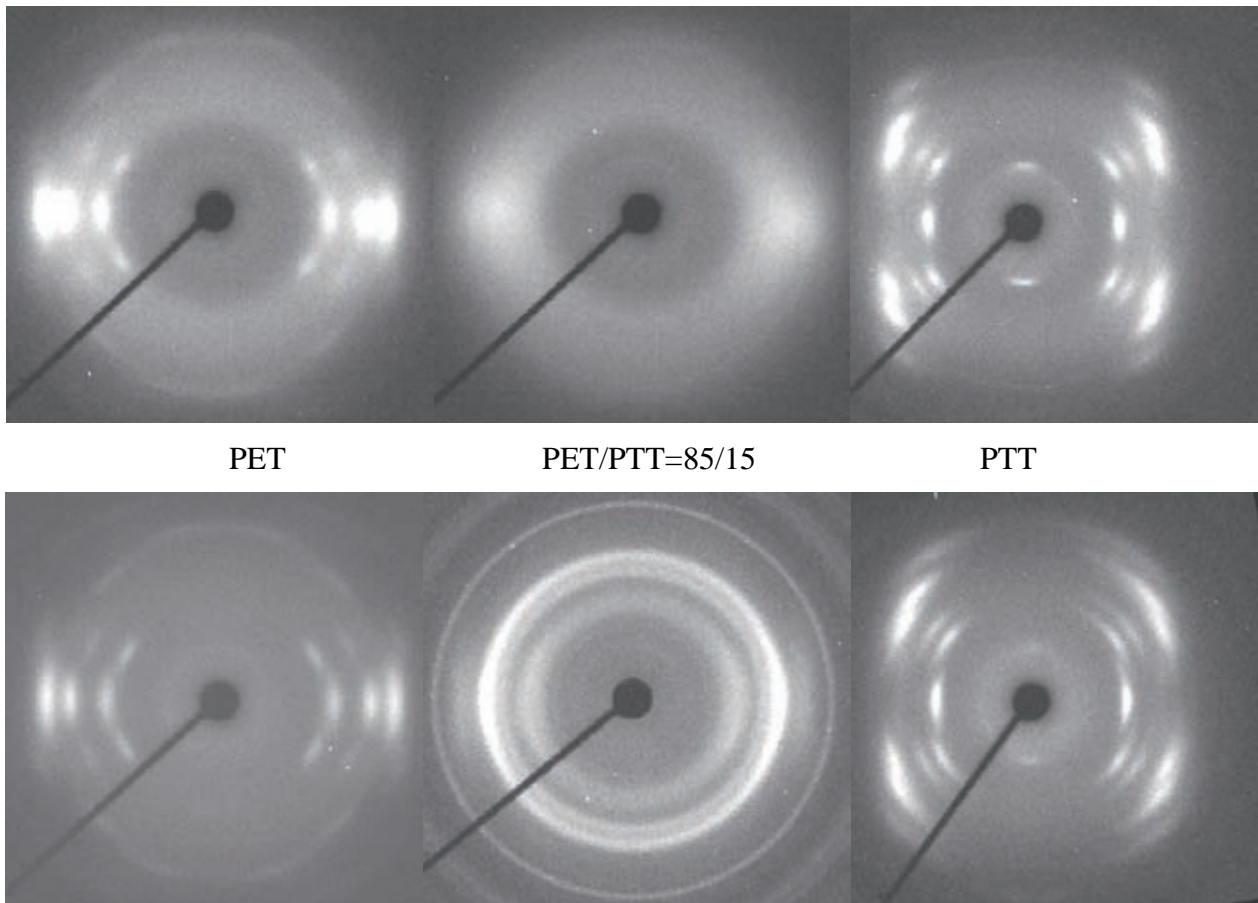


図 5. 常圧染色前後の WAXD 像 (上段：染色前, 下段：染色後)

また、繊維密度から計算した体積分率結晶化度に関して、染色前の PET 繊維と PTT 繊維の結晶化度が 20% 以上に対し、PET/PTT=85/15 溶融ブレンド繊維の結晶化度が 15% に過ぎない。非結晶領域の割合が多いという特徴は、溶融ブレンド繊維の、PET 繊維だけではなく PTT 繊維よりも優れた染色性に大きく寄与したと考えられる。

更に、図 5 で示す WAXD 像も、結晶化度の結果と同じ傾向を示した。PET/PTT=85/15 溶融ブレンド繊維において、PTT の明確な結晶ピークが観測されず、PTT の分子鎖は殆ど繊維内部の非結晶領域に存在することがわかった。この繊維構造上の特徴も染色性の改善には有利であると考えられる。

4. 結言

溶融ブレンドの手法で改質した PET 繊維は、純粋な PET 繊維及び PTT 繊維両方を超えた高い染色性を有することを見出した。これは、PTT を PET に導入することにより、ガラス転移温度が低下し、より低温から分散染料の繊維内部への拡散が始まることに起因し、また、改質 PET 繊維の結晶化度が低いことも染色性の改善に寄与したと考えられる。更に、PET/PTT のブレンド比 (重量比) が 85/15 でも十分な染色濃度が得られることが分かった。また、PET/PTT=85/15 溶融ブレンド繊維において、PET 繊維及び PTT 繊維と同程度の高い染色堅ろう度と、実用レベルの繊維強度も有している。

PTT の導入は、PET 繊維に、汎用分散染料による常圧染色の可能性をもたらし、省エネルギーにつながると同時に、原料の一部が植物由来に代替できることから、石油資源の節約も期待できる。通常高温 (130 °C) 高压の染色条件でしか十分な染色濃度が得られない PET 繊維を、100 °C、常圧の染色条件でも十分染まるまで改質するには、特殊な触媒や装置の改造を必要としない、溶融ブレンドという手法でも可能であることが明らかになった。

(平成 22 年 6 月 30 日受付, 平成 22 年 10 月 8 日再受付)

文 献

- (1) 高岸 徹：「染色のこれまでとこれから Dyeing : Its Past and Future」, 繊維と工業, Vol.60, No.11, pp.513-518 (2004)
- (2) Tae Won Son, Kwang Ii Kim, Nam Hun Kim, Min Gi Jeong and Young Hun Kim : "Thermal properties of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) melt blends", *Fibers and Polymers*, Vol.4, No.1, pp.20-26 (2003)
- (3) Yiqi Yang, Shiqi Li, Houston Brown, Paul Casey : "Dyeing of PTT/PET blends", *AATCC Review*, pp.54-59 (2002)
- (4) 東レ株式会社
- (5) Chen Xu : "Fiber structure development in high-speed melt spinning of modified poly(ethylene terephthalate)" *Doctoral Thesis* (2005)
- (6) G Farrow, J. Bagley, "Text. Res. J.", No.32, pp.587 (1962)
- (7) 渋谷文雄, 伊藤浩志, 鞠谷雄士 : 「高速溶融紡糸ポリトリメチレンテレフタレート繊維の構造と応力下の変形挙動」, 平成 16 年度プラスチック成形加工学会年次大会(2004)