

ポリオレフィン染色の研究

第1報 フッ素化ポリプロピレン繊維の染色性について

麓 泉

STUDIES ON DYEING OF POLYOLEFINS. (I) DYEING PROPERTIES OF FLUORINATED POLYPROPYLENE FIBRE.

By Izumi Fumoto

(Osaka Joshigakuen Junior College, Tennoji-kü, Osaka, Japan)

Polypropylene fibre was fluorinated in nitrogen atmosphere with fluorine gas at 25°C. The effects of fluorination on the dyeing, physical and chemical properties of polypropylene fibre were investigated.

The infra-red spectrum of fluorinated fibre contains a broad and intense absorption over the 1040~1340 cm^{-1} range. This absorption is very characteristic for fluorinated fibre, may be due to C-F linkage. The infra-red spectrum of fluorinated fibre treated with hot alkaline aqueous solution no longer displays the absorption over the 1040~1340 cm^{-1} range and a new absorption at 3400 cm^{-1} , presumably arising from C-OH linkage. The results indicate that the C-F linkage in the fluorinated fibre is hydrolyzed by the treatment with alkaline solution. The infra-red spectrum of the fluorinated fibre treated with hot water is virtually identical with that of original fluorinated fibre, and it might be concluded that the C-F linkage in the fluorinated fibre is stable to hot water. By the treatment with hot water, however, the fluorine content of the fluorinated fibre is clearly reduced. This means that not all of the fluorine atoms in the fluorinated fibre are chemically bonded with the fibre, but some of them are merely adsorbed physically on the internal surfaces of the fibre, presumably in the form of HF.

An examination of X-ray diagrams of polypropylene fibre, fluorinated poly-

propylene fibre and polypropylene fibre fluorinated and then treated with hot water shows that fluorination causes a decrease in the crystallinity of polypropylene fibre, and with hot water treatment an increase in that of fluorinated fibre.

Fluorination has a pronounced effect on the dyeing properties of polypropylene fibre for cationic dyes. The fluorinated fibre could be easily dyed with cationic dyes from neutral or slightly alkaline dyebath at 100°C. Under the acidic condition, however, the penetration of cationic dyes into the fluorinated fibre could not be attained even at 100°C. A probable mechanism involving the ion-dipole interaction between positively charged dyes and C-F groups in the fluorinated fibre suggest to explain the dyeing behavior of cationic dyes. The dyeing properties for disperse dyes are scarcely affected by fluorination.

1. 緒 言

ポリオレフィン系繊維の塩素および臭素前処理による染色は、相宅、麓、山崎によって試みられ、それが可能であることはすでに報告されている¹⁾。しかし染色の基礎的な問題点たとえばハロゲン化度と染着度との相関関係とか染着機構などについてはまだ充分明らかにされていない。また、フッ素化による染色も可能であることが明らかにされているが、その機構は全く不明とされている²⁾。

したがって本報ではこのようなポリオレフィンの前処理または改質による染色の基礎的研究の一環として、まずフッ素化されたポリプロピレン繊維の性状を検討し、ついで塩基性染料および分散染料に対する染着性を調べ若干の考察を行なった。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

ポリプロピレン（以下PPと略）のマルチフィラメント 200 d/40 F（住友化学）をポリ4フッ化エチエン製のかせわくに重ならないように巻きつけ、これ

を鉄製容器中に入れて糸が器壁に触れないように封入し、容器内の空気を真空吸引とフッ素ガス吹き込みの繰り返しによって排除したのち、フッ素ガスで適当に希釈したフッ素ガスを徐々に通入して、一定流量を保ちながら25°Cで1～2時間処理されたものをフッ素化試料とした。この際フッ素ガスの希釈度および処理時間を変えると Table 1 に示すような種々のフッ素化度の PP 繊維が得られた。試料中のフッ素の定量は Schöniger の方法³⁾ によって行ない試

Table 1. Properties of fluorinated polypropylene fibres.

Average fluorine content. %	Denier	Melting point °C	Tensile strength (dry) g/d
0*	4.9	154~157	7.0
1	5.0		5.5
2	5.0	166	5.4
5	5.2	170	5.1
6	5.3	169	4.9
8	5.4	171~173	5.0
12	5.7	175	4.3

* Unfluorinated

料に対するフッ素の重量率であらわした。これらの試料は1年以上室温で保存したのち実験に用いた。使用時の乾強度は処理直後のものとほとんど差がなくまたフッ素化度の低下率は10%以内である。

2.2 試料の熱処理

染色は普通熱操作をとまなうので試料を加熱することによる脱フッ素の状況、その他の性状変化を知ることが必要である。したがってフッ素化された PP について熱水処理、および熱アルカリ浴による処理をおこなった。熱水処理は蒸留水を用いて 95~100°C 30時間とし、浴比を 1: 500 とした。また熱アルカリ浴による処理は pH 13, 100°C, 8時間とし、その後蒸留水で8時間沸とう処理を行なって繊維中にアルカリが残らないように注意した。これらの処理によって得た試料は、もとのフッ素化試料および未フッ素化の試料と比較す

るために以下にのべる測定に用いた。

2・3 赤外吸収スペクトルの測定

試料繊維をできるだけ小さく切断し，KBrの圧縮錠剤法により，日立赤外線分光光度計および日本分光工業赤外分光光度計を用い赤外吸収スペクトルを測定した。

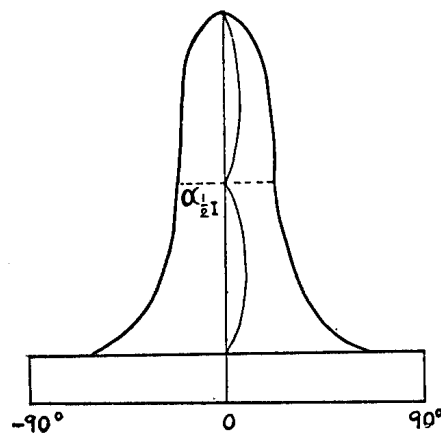


Fig. 1. Schematic azimuthal intensity curve.

2・4 X線回折

試料のX線回折は島津自記X線分析装置GX-2B型を用い，Cu, $K\alpha$, radiationの単色化はNiフィルターによった。

2.4. a 配向度

110面の反射の弧にそって散乱強度を測定し，その強度が極大値の半分になる方向の角度 $\alpha_{1/2I}$ を用いて次式により算出した。

$$\text{配向度} = \frac{180 - 2\alpha_{1/2I}}{180} \times 100 (\%)$$

2・4, b 結晶化度

試料を回転して平均散乱強度を求めて赤道干涉強度曲線を描き，積分強度を測定して次式により算出した。

$$\text{結晶化度} = \frac{1}{1 + k \cdot \frac{S_{am}}{S_{cr}}} \times 100 (\%)$$

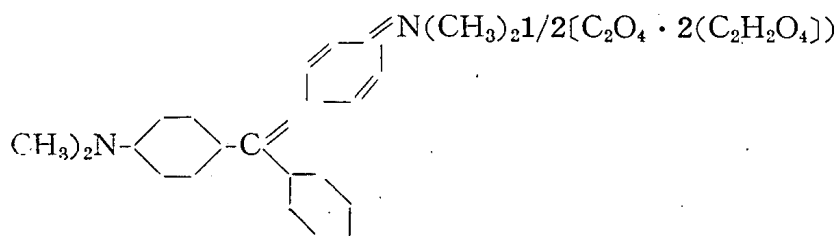
ここで $k=1.297$, S_{am} と S_{cr} はそれぞれ非晶部, 結晶部による干渉面積 (積分強度) である。

2.5 染色方法

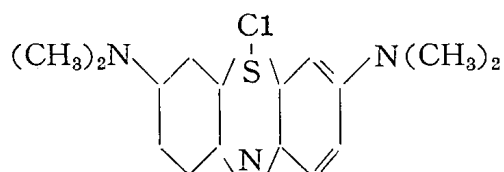
2.5 a 塩基性染料

Triphenyl Methane の系染料モデルとして Malachite Green をえらび, そのしゅう酸塩を水溶液より再結晶して純粋と思われるものを使用した。

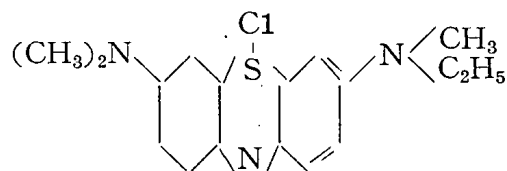
また Thiazine 系染料としては Methylene Blue および Basic Blue G O を用い, 水およびアルコール溶液から再結晶して使用した。



Malachite Green (Oxalate), 1/2 mol
(C.I. Basic Green 4)



Methylene Blue
(C.I. Basic Blue 9)

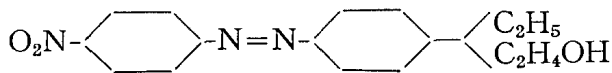


Basic Blue GO
(C.I. Basic Blue 25)

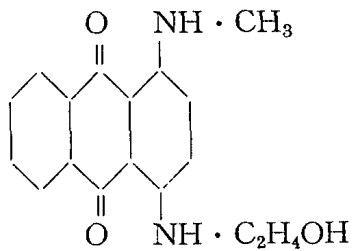
染色は, 染浴の pH および温度をかえて行ない, 染着状況を顕微鏡下で試料横断面を観察して調べた。また表面色の表示は Munsell Book of Colour⁴⁾ によって行ない ISCC-NBS⁵⁾ に準じて名づけた。

2.5.b 分散染料

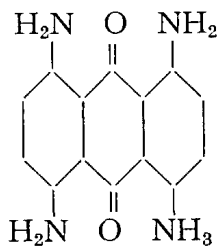
分散染料はさきに PPを塩素および臭素処理した場合によく染まったと報告されている¹⁾もののなかからえらび、アゾ系染料のモデルとして Celliton Scarlet Bを、アントラキノン系染料としては Celliton Fast Blue FFR および Celliton Blue extra を用い、染料は精製することなく市販品をそのまま使用した。なお染色は分散剤を加えることなく、浴の pH を管理しながら 100°Cで行ない、2.5.a の場合と同様にして染着状況の観察および表面色の表示を行なった。



Celliton Scarlet B
(CI. Disperse Red 1)



Celliton Fast Blue FFR
(CI. Disperse Blue 3)



Celliton Blue extra
(CI. Disperse Blue 1)

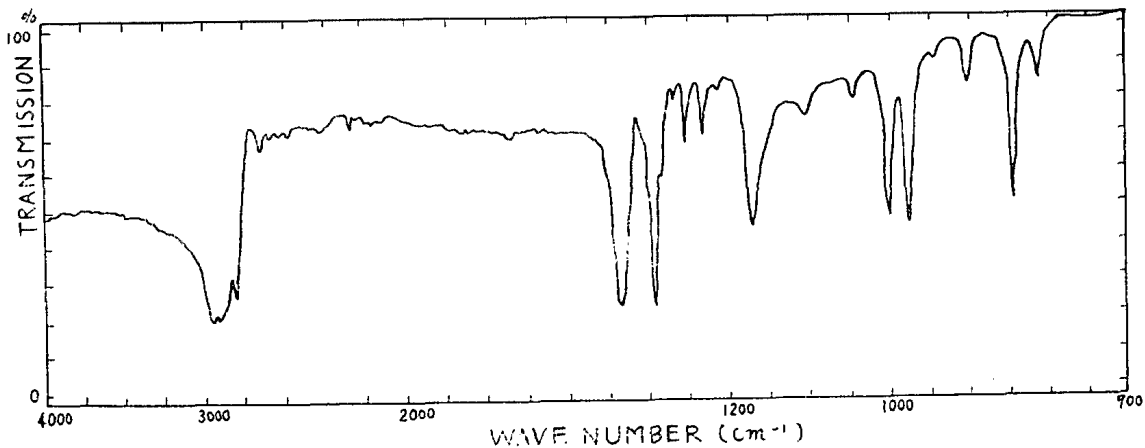


Fig. 2(a) IR absorption spectrum of the untreated specimen. (NaCl Prism)

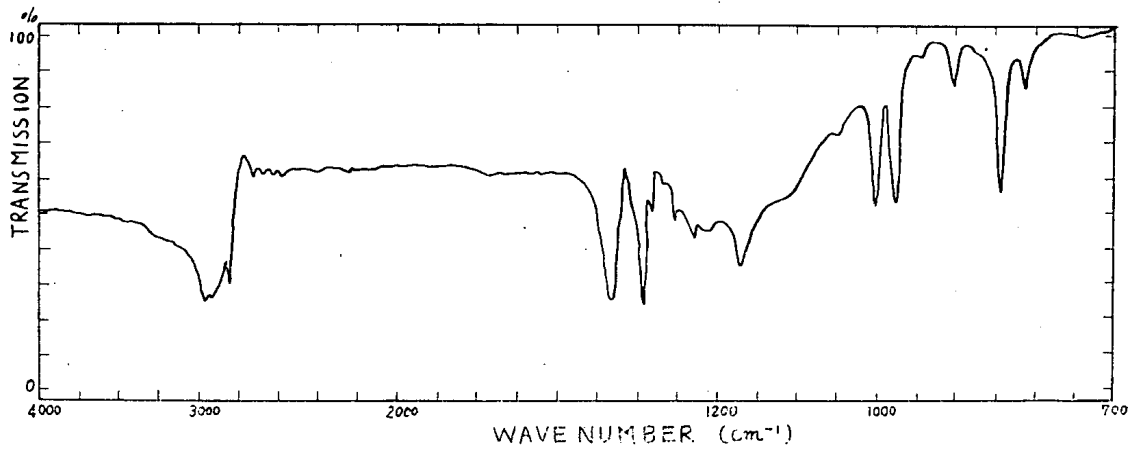


Fig. 2(b) IR absorption spectrum of the fluorinated specimen. (NaCl Prism)

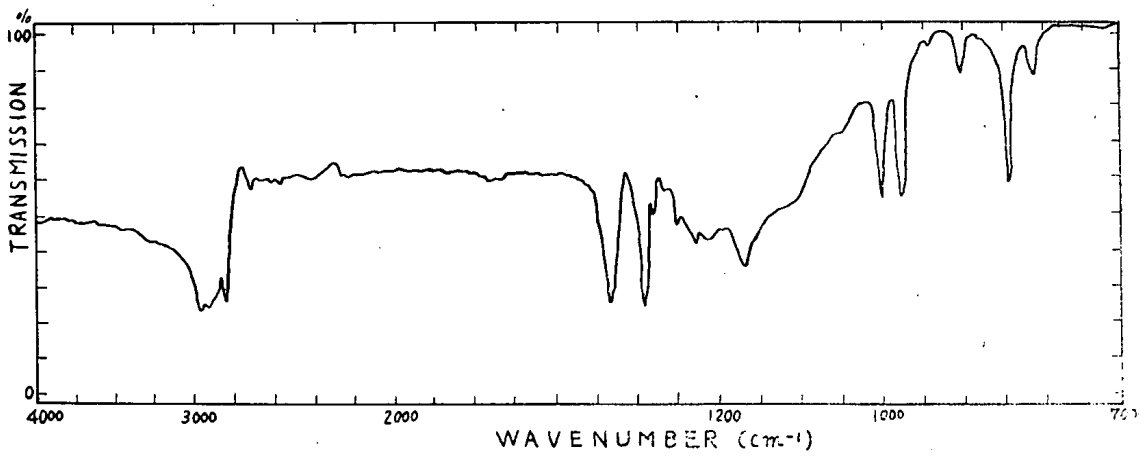


Fig.2(c) IR absorption spectrum of the fluorinated specimen treated with hot water. (NaCl Prism)

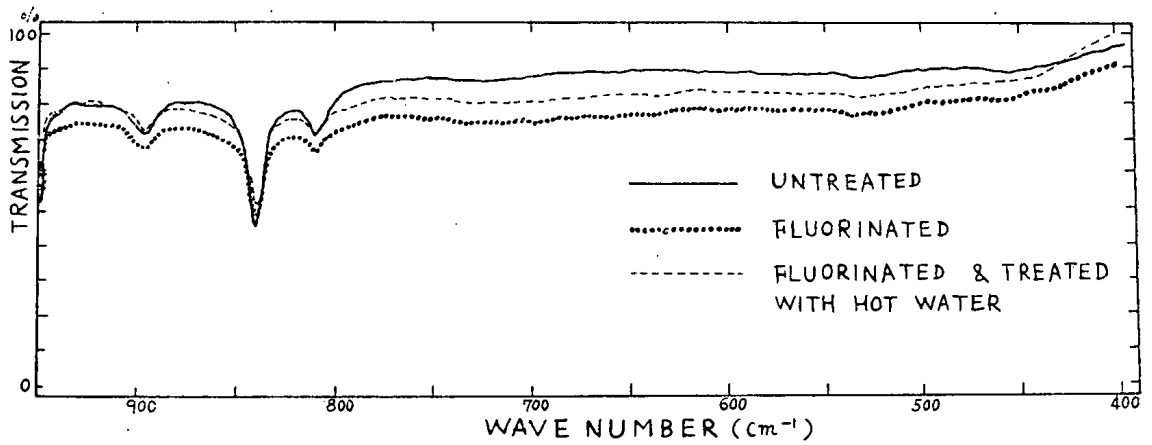


Fig.2(d) IR absorptin specimens. KBr Prism)

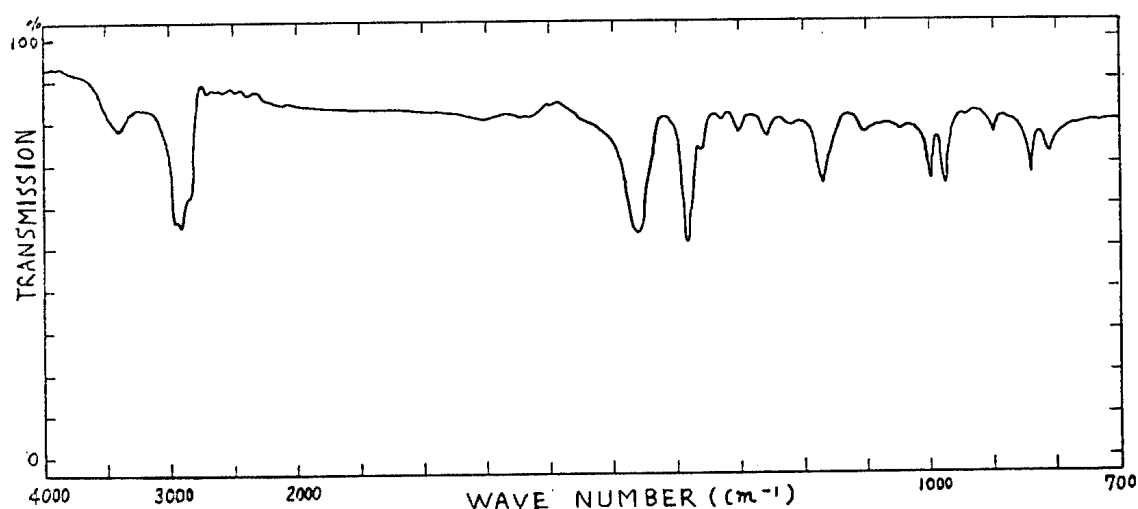


Fig.2(e) IR absorption spectrum of the fluorinated specimen treated with hot alkaline solution

染浴の pH 調製は酸性側では主として酢酸・酢酸ソーダ, pH 6.0 以上はリン酸塩, ホウ酸による緩衝液を用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 繊維の赤外吸収スペクトル

未フッ素化 PP と平均フッ素化度 8 % および同フッ素化度 PP の熱水処理したものについて, NaCl プリズムを用いて赤外吸光分析をおこなった場合の吸収スペクトルを Fig. 2(a). (b). (c). に示し Fig. 2(d) にはこれら 3 つの試料の KBr プリズム領域の吸収スペクトルを示した。また Fig. 2(e) にはフッ素化後熱アルカリ浴処理した PP の NaCl プリズム領域における吸収スペクトルを示した。

(a) および (b) 図の比較から明らかなように, PP 繊維をフッ素処理することによって $1040\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ に新しい Broad な吸収が生ずる。この吸収帯は C-F 結合の特性吸収にもとづくものと考えられ, フッ素処理によって繊維-フッ素間に化学結合が形成されたと推定される。しかしその他にたとえば $-\text{COOH}$, $=\text{CO}$ などにもとづく特性吸収は認められず, フッ素化時の同時酸

化、およびその後の経時的な酸化反応のようなものもほとんどおこらないものと考えられる。

(c) 図に示したようにフッ素化繊維の熱水処理をおこなっても前述の ν_{C-F} の吸収帯にはほとんど変化がなく、他の領域にも新しい吸収帯の出現は認められない。しかしその処理浴は酸性を示し (pH 4.1 以下)、浴中にはフッ素が検出され、また処理後の試料は、Schöniger 法の分析によると、処理前のものに比べて10%程度のフッ素量の低下が認められる。したがって、C-F 結合以外の形で繊維中に存在したフッ素が熱水処理によって浴中に脱落したことは確かである。

次に (e) 図から、フッ素化試料を熱強アルカリ浴で処理すれば ν_{C-F} に相当するとみられる吸収帯が消失して、かわりに 3400 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯が生じ、これは ν_{C-OH} によるものと推定される。未フッ素化の PP をアルカリ処理しても、このような吸収帯は生じなかったため、C-F 結合がアルカリによって水酸基と置換され、C-OH に変じたものと解釈される。

3・2 フッ素化 PP の熱水処理について

3・1 で述べたようにフッ素化 PP は熱水処理をしてもその赤外吸収スペクトルに変化は認められないが、処理浴の pH はかなり低下し繊維中のフッ素含量は明らかに減少する。このことに関し、その現象をさらに明らかにするために 60°C および 95°C の水浴中に平均8%フッ素化試料を入れ、時間と浴の pH との関係調べた。結果は Fig. 3(a) および 3(b) に示した。図から明らかなように、 60°C においても浴の pH はかなり急速に低下し、 95°C においてはさらに急激に低下するが熱水処理を2回繰り返せば浴の pH にはほとんど変化が認められなくなる。

これらの事実は、熱水処理によって容易に繊維中から脱離するフッ素のあることを示すが、C-F 結合の加水分解は前節の赤外吸収スペクトルの結果および C-F の結合の強さなどからみて考えられない。したがって、フッ素化繊維中のす

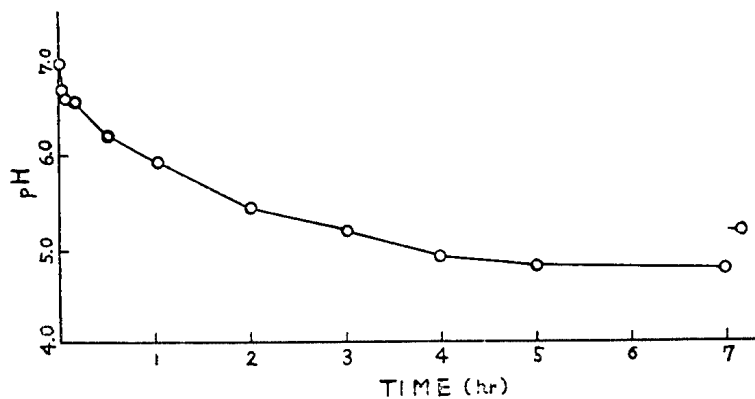


Fig. 3 (a) pH variation of fluorinated polypropylene with wet heating (60°C) time.

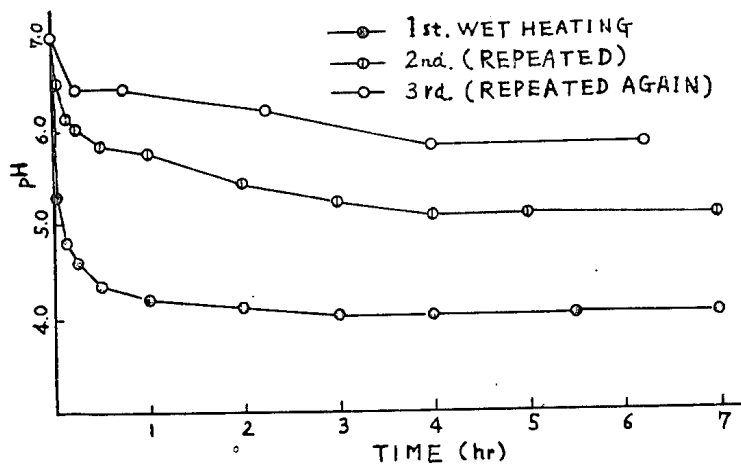


Fig. 3 (b) pH variation of fluorinated polypropylene fibre with wet heating (95°C) time.

すべてのフッ素が繊維と化学的に結合しているわけではなく、その1部は単に繊維の内部表面に物理的に吸着されたような状態で存在しているものと推定される。またフッ素化繊維を室温で1年間放置するだけでそのフッ素含量は約10%程度低下することは2・1節で述べたが、これらのことを合せ考えると1部のフッ素が物理的に吸着された状態で存在していることはまず間違いなく、これらのフッ素はおそらくHFの形で存在しているものと思われるが実験的証拠は得られていない。

3・3 繊維のX線回折

Table 2 には末フッ素化 PP, 平均 8% フッ素化 PP, およびフッ素化後熱水処理した PP 試料について, X線回析による測定結果を示し, Fig. 4 にはそれらの X線写真を示した。

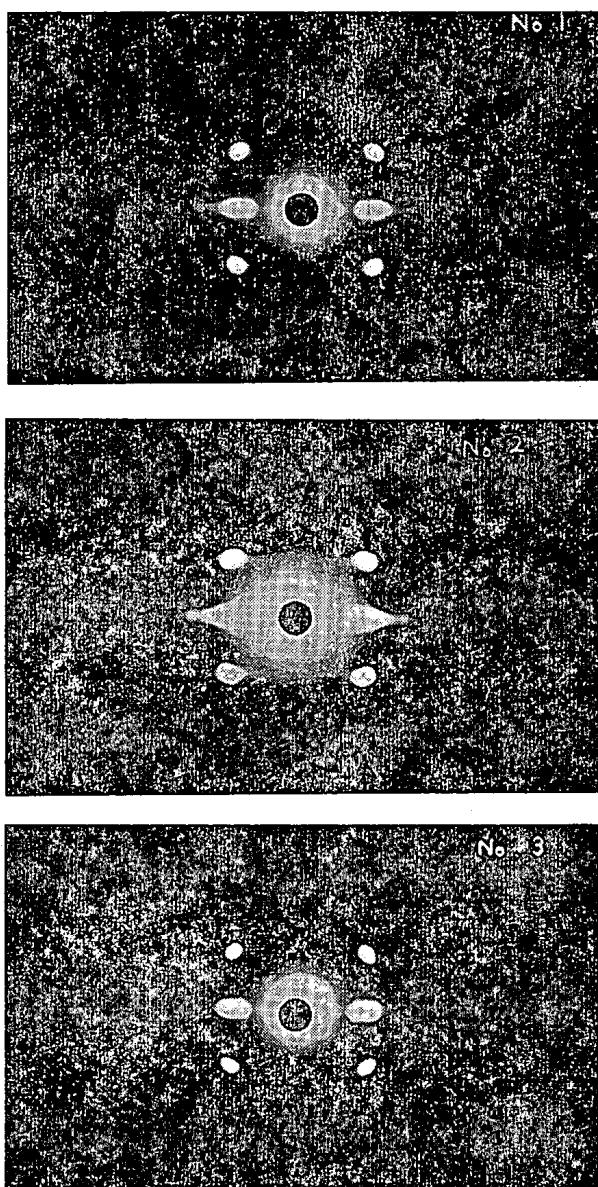


Fig. 4. X-ray diagrams of the specimens.

(No. 1) Untreated (No. 2) Fluorinated (No. 3) Fluorinated
and after-treated with hot water.

Table 2 から明らかなように PP 繊維の結晶化度はフッ素化によって若干低下するがその後熱水処理することによって末処理のそれに近い値まで増加す

Table 2. Data of X-ray diffraction.

	Crystallinity %	Orientation
Untreated polypropylene	30.0	93.5
8 % Fluorinated polypropylene	24.4	93.1
Fluorinated polypropylene treated with hot water	28.4	93.3

る。熱水処理によって失なわれたフッ素，すなわち物理的に繊維に吸着されているフッ素は全フッ素量の約10%とわづかであったが，繊維の結晶化度に大きな役割を果していると思われる。しかしその詳細は明らかでない。

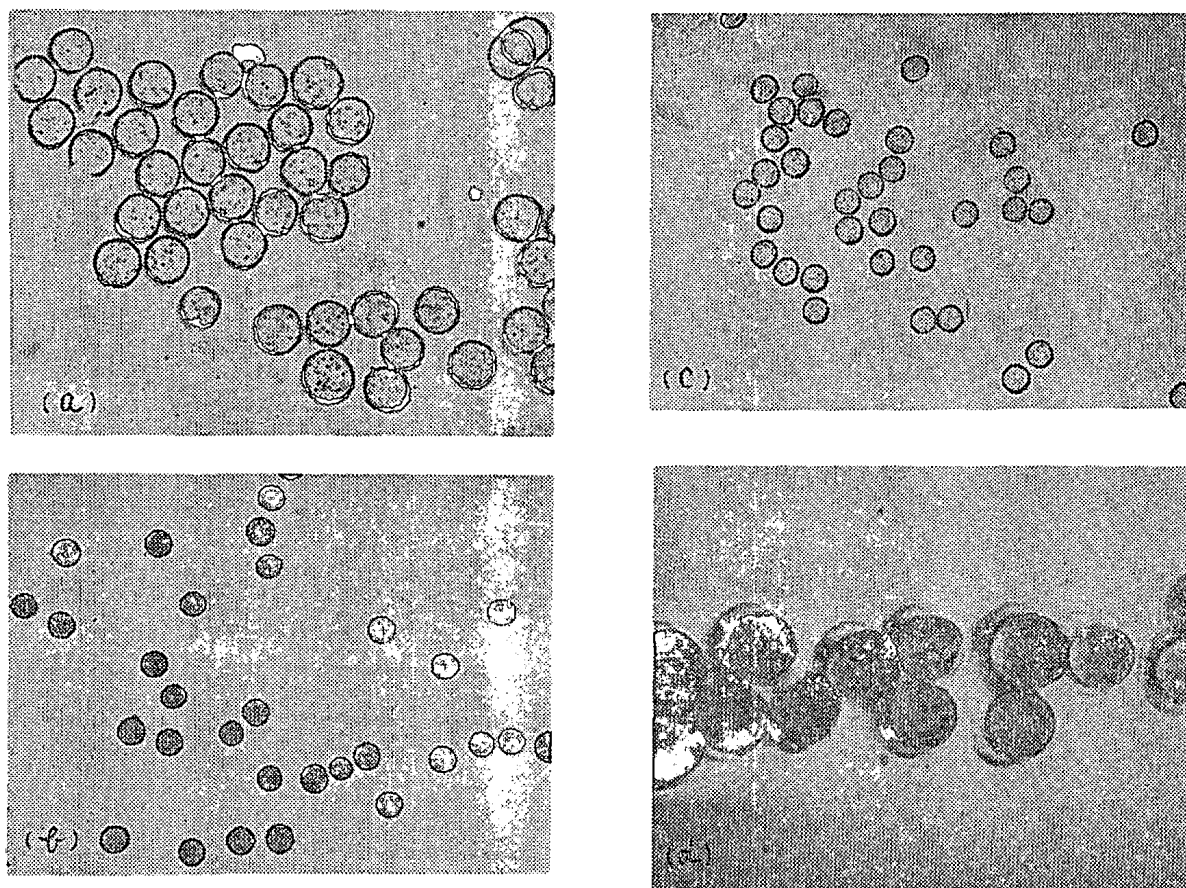


Fig. 5. Cross-section of fluorinated polypropylene fibres ;

- (a) Dyed with Malachite Green for 24 hrs. (pH 4.2, 90°C)
- (b) Dyed with Basic Blue GO for 7 hrs. (pH 7.4, 100°C)

- (c) Dyed with Basic Blue GO for 7hrs. (pH 4.2, 100°C)
- (d) Dyed with Celliton Blue extra for 7hrs (pH 6.0, 100°C)

3.4 染色結果

3.4.a 塩基性染料による染色

i) 酸性染色

フッ素化試料を Malachite Green で染色を試みて、その残浴をしらべたところ、90℃, pH 4.0, 15時間の染色では染料の吸尽率は未フッ素化PPよりも25倍も多いが熱水処理すると約6倍程度まで減少する。ただしこのような条件では24時間染色を行なっても Fig. 5 (a) に示したように、ミクロ観察をおこなうと染料は繊維内部に浸透しておらず、単に表面吸着しているにすぎないことが認められ、前節で述べたフッ素化およびフッ素化後熱水処理の結晶化度の差を染料の親和性と結びつけて考えることはできない。このようなフッ素化にともなうカチオン染料の表面吸着量の増大は繊維の ζ ポテンシャルに関係しているものと思われるが今後の検討を要する。

ii) 中性および弱アルカリ染色

Methylene Blue, Basic Blue GO などの Thiazine 系染料は弱アルカリ浴でも染料を損わずに染色することができ、pH 7.4 で 100℃、4~5時間染色することにより、Fig. 5 (b) に示したように、すでに染料は完全に繊維内部まで浸透している。(ただし Malachite Greenでも少々の染料損失をいとわないならば同様な浸透効果を得ることができる) 表面色 (Table 3) についてみてもこの pH では酸性浴より濃い染色物が得られることをあらわしている。用いた繊維はフッ素化後熱水処理を行なったものであり、このような染色条件では染色前後における繊維のフッ素含量には変化が認められず、また染浴の pH 変化も認められないので染料とフッ素との置換反応が染着の機構になるとは考えられない。したがって、染料カチオンとC-F結合との間のイオン双極子相互作用などの寄与によって染着が起こるものと考えられるが詳細は今後の

Table 3. Surface colors of dyed polypropylene fibres (prefluorinated or unfluorinated)

Average fluorine content of fibres %	Dyestuffs	Dyeing condition		Munsell notation		Colour names
		Temp °C	pH	Hue Value/ Chroma		
1	(undyed)	—	—	5Y	9/1	yellowish white
0*	Basic Blue GO	100	7.4	2.5 PB	7.5/5	very pale blue
1	Basic Blue GO	100	4.2	2.5 PB	3/6	moderate blue
1	Basic Blue GO	100	7.3	7.5 PB	2/6	dark purplish blue
1	Methylene Blue	100	4.2	2.5 PB	3/6	moderate blue
1	Methylene Blue	100	7.3	10 PB	2/6	dark violet
0*	Malachite Green	90	6.0	10 BG	7.5/4	light blueish green
1	Malachite Green	100	7.4	10 BG	3/6	dark blueish green
2	Malachite Green	100	7.4	10 BG	3/6	dark blueish green
8	Malachite Green	90	4.0	10 BG	3/6	dark blueish green
0*	Celliton Scarlet B	100	6~8	7.5 YR	9/2	pale yellowish pink
1	Celliton Scarlet B	100	6~8	7.5 R	6/8	moderate reddish orange
0*	Celliton Brill. Blue FFB	100	6~8	2.5 PB	9/2	very pale blue
1	Celliton Brill. Blue FFB	100	6~8	10 B	7/2	light blueish grey
1	Celliton Blue extra	100	6~8	10 PB	5/4	pale violet

* unfluorinated

検討にゆずる。

3.4 (b) 分散染料による染色

たとえば Fig. 5 (d) に示したように分散染料の試料内部への拡散浸透は容易である。しかし着色の程度は一般にうすく、Table 3 にもみられるように表面色もともにもうすくフッ素化による顕著な染着性の変化は認められない。

4. 総 括

PP繊維をフッ素、チッ素の混合ガス中で25℃で処理することによってフッ素化し繊維の染色性と物理・化学的特性とにおよぼす効果について研究した。

(1) フッ素化PPの赤外吸収スペクトルには C-F 結合の特性吸収によるためとおもわれる $1040\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ の新しい Broad な吸収が生じる。この吸収帯は熱アルカリ水で処理すると消失し、 3400 cm^{-1} 付近に C-OH のためと思われる新しい特性吸収が生じるので、フッ素化PPの C-F 結合はアルカリにて加水分解され、C-OH に変わると推定される。

(2) フッ素化 PP を熱水で処理すると、赤外吸収スペクトルには変化がないが繊維中のフッ素含量が明らかに減少し、処理浴の pH が下る。したがってフッ素化PP中のフッ素は1部分 HF のかたちで繊維の内部表面に物理的に吸着しているものと推定される。

(3) X線回析によると、PP繊維の結晶化度はフッ素化によって減少し、熱水処理によって再び増加する。

(4) フッ素化 PP はカチオン染料によって、いちじるしく濃色に染着される。おそらく染料の陽電荷とC-F基との間にはたらくイオン-双極子相互作用の寄与によるものと考えられる。とくに中性・弱アルカリ染浴からは100℃で完全な浸透染色が得られる。

(5) 分散染料による染着性には、フッ素化によっても顕著な変化があらわれない。

〔謝 辞〕

本報の研究をおこなうにあたり、種々便宜を賜わった大阪府立大小西謙三教授京工織大相宅省吾教授、細部にわたって終始研究上の御助言御指導をいただいた大阪府立大黒木宣彦助教授、片山明博士に心から感謝の意を表するとともに、試料のフッ素化でお世話になったダイキン工業（株）および同社総合研の杉野正彦氏に併せて謝意を表します。

文 献

- 1) 相宅, 麓, 山崎ら; 樹脂加工, 7, 361(1962), 繊維学会研究発表 (昭和36年10月, 昭和37年6月, 11月, 昭和38年11月)
- 2) 特公 昭39—3976, 3977
- 3) 上野; 化学の領域, 12, 942 (1958)
Schöniger, W; *Mikrochim. Acta.*, 1956, 869
- 4) Munsell Book of Colour, Munsell Colour Co., (1963)
- 5) National Bureau of Standards Circular 553; The ISCC-NBS Method of Designating Colours and a Dictionary of Colour Names, U.S. Department of Commerce, p. 15 (1955)