(昭和29年7月17日受理)

ポリビニルアルコールのホルマール化物の染着性について

第1報 PVA水溶液及び未熱処理PVA繊維のホルマール化物

第2報 熱処理PVA繊維のホルマール化物

倉敷レイヨン株式会社倉敷工場 田邊健一・森本修

ON DYEABILITY OF FORMALIZED PRODUCTS OF POLYVINYL ALCOHOL

By Kenichi Tanabe and Osamu Morimoto

(I) FORMALIZED PRODUCTS FROM AQUEOUS SOLUTION OF POLYVINYL ALCOHOL AND FROM UNHEAT-TREATED POLYVINYL ALCOHOL FIBER

Dye-absorptions with a direct color (C. I. No. 325) are determined for formalized powders obtained by formalizing polyvinyl alcohol in aqueous solution and for formalized fibers obtained by formalization of unheat-treated polyvinyl alcohol fiber. For the powders the relation between dye-absorption and degree of formalization is expressed by a single curve, which begins to decline rapidly at about 80 mole % of degree of formalization, and tends to become almost an undyeable state at about 90 mole %, without dependence on conditions of reaction. For fibers these degrees of formalization are shifted to lower degree of formalization by 10-20 mole % than those of powders respectively. When the powders and the fibers are swollen by dipping in aqueous phenol solution, it is indicated that accessible hydroxyl groups of the latter are increased clearly by the treatment, but for the former no appreciable change in them is recognized.

These results suggest that the formalized powders have fairly homogeneous distribution of formal groups and almost all remaining hydroxyl groups are accessible, whereas the fibers are more heterogeneously substituted, some of the remaining hydroxyl groups are in-accessible, and by swelling a part of them becomes accessible.

(II) FORMALIZED PRODUCTS FROM HEAT-TREATED POLYVINYL ALCOHOL FIBER.

Heat-treated polyvinyl alcohol fiber is formalized under various conditions of reaction and the properties particularly dyeabilities with direct colors of the obtained fiber are examined. As formalization proceeds the dye-absorption is generally found to increase initially and then decrease through a maximum. The better dyeability at the same degree of formalization and the higher degree of formalization at maximum dye-absorption are obtained, the more swellable to fiber the condition of reaction. These results suggest that the effect of increasing dye-accessible regions due to swelling overcomes that of blocking hydroxyl groups due to formalization in the range of low substitution, whereas the effect of the latter prevails as substitution further proceeds. It is shown that dyeability of Vinyon is improved up to extent comparable with that of cotton or viscose rayon by employing more swellable conditions of formalization than usual.

(Received 17. 7. 1954)

緒言

紡糸後熱処理及びホルマール化(F A化)を行つて製造されたビニロンの染色性に影響を及ぼす因子としては種々のものが考えられるが特に大きい影響を與え

るものは熱処理及びF A化であろう。ビニロンの染色性に及ぼすこれ等の影響について研究された報告は比較的少ない^{1) 2) 3)}。

一方化學的置換を行つた高分子固体の物理的及び化學的性質はその置換度の外に置換基の分布によつて非

常に異なることが知られており、PVAのFA化に関しては櫻田及び吉崎兩氏⁴⁾により比重及び膨潤性について興味ある研究が報告されている。

われわれはビニロンの染色性に及ぼす熱処理及びFA化の影響を調べる目的で本報では先ずFA化結合が比較的均一に分布していると思われるPVA水溶液から出発したFA化PVA粉末及び熱処理を行わないPVA繊維のFA化物について直接染料染着量とFA化度の関係について研究した。

実験方法

(1) PVA水溶液のFA化

PVA ($\bar{P} \approx 1600$) 水溶液に所定の反応浴組成になる様調整した [$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ホルムアルデヒド (FA)}$] 水溶液を共に豫め反応温度に加熱して加えこの時を反応の開始点とした。反応条件中PVA濃度3.2%, FA濃度5%, 温度50°Cを一定とし, H_2SO_4 濃度を變化した。 H_2SO_4 35~15%では数秒~十数分後に白濁し次いでゲル化するが適当な攪拌を行うことによって微細な粉末状となつてその後の反応が進行する。粉末状のものは容易に濾別, 水洗することができるが, ゲル化

以前のものはアセトン又は水中に投じて沈澱させ洗滌した。 H_2SO_4 40~50%では終始透明な溶液状で反応し50%の場合反応液は黄色に着色した。これらは水中に投じて白色の沈澱を得た。

微粉末状のFA化物は次の条件で染色しその後染浴を約15分で約20°Cに冷却し染色試料を染浴から取出し約20°Cの蒸留水で洗滌液が殆んど着色しなくなる迄十數回洗滌し, 洗滌液は染色殘液に加え更に試料に對し1000倍以上の一定容積迄水で稀釋し, これについてプルフリッヒ光度計で吸光度を測定し染着量(mg・染料/g・繊維)を求めた。

染料 Nippon Fast Violet BB conc.

(C. I. No. 325) 2%

Na_2SO_4 12.5%

浴比 1:50, 70°C, 1時間

(2) 未熱処理PVA繊維のFA化

PVA ($\bar{P} \approx 1600$) 水溶液を濃厚芒硝水溶液中に濕式紡糸して得た4dr×600fil×10 錘のトウを定長下で乾燥しこれを常温の水中に無緊張下で浸漬後軽く絞つたものを用いた。FA化は($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FA}$)水溶液中で無緊張下で行つた。反応条件中FA5%,

第1表 PVA水溶液のFA化

(PVA 3.2%, FA 5%, 50°C)

H_2SO_4	時 間(時)	* $\frac{1}{12}$	* $\frac{1}{6}$	** $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$3\frac{1}{6}$	7	25	50	
15%	FA化度(モル%)	34.8	48.3	56.0	60.6	68.5	75.8	80.3	84.0	83.2	
	染 着 量(mg/g)	—	—	—	—	2.8	9.4	12.5	5.8	3.7	
H_2SO_4	時 間(時)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	5	8	25	70	96 $\frac{1}{2}$	137	
20%	FA化度(モル%)	65.9	66.8	75.5	79.9	82.2	83.7	86.4	87.6	88.5	
	染 着 量(mg/g)	—	—	—	9.0	7.1	3.2	2.0	1.8	2.0	
H_2SO_4	時 間(時)	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	3	8	25	50 $\frac{1}{2}$	75	120
30%	FA化度(モル%)	73.8	82.0	83.8	85.5	88.3	89.5	89.8	89.3	91.7	89.2
	染 着 量(mg/g)	4.0	9.6	8.4	4.4	3.0	1.6	1.4	1.7	1.5	1.0
H_2SO_4	時 間(時)	$\frac{1}{2}$									
35%	FA化度(モル%)	86.7									
	染 着 量(mg/g)	4.4									
H_2SO_4	時 間(時)	** $\frac{1}{6}$	** $\frac{1}{2}$	** 1	** 5	** 16	** 24 $\frac{1}{2}$	** 50			
40%	FA化度(モル%)	84.9	84.1	81.6	84.5	82.8	84.7	84.3			
H_2SO_4	時 間(時)	** 3	** 25	** 96							
50%	FA化度(モル%)	77.0	78.4	79.1							

* : アセトンで沈澱

** : 水で沈澱

浴比 1:30, 温度 50°C を一定とした。水浸を行うこと
によつてこれを行わない場合に比しより高い F A 化度
まで膠着の少ない良好な状態の F A 化繊維を得ること
ができた。染着量の測定は(1)と同様に行つた。

実験結果並びに考察

FIG. 1 FORMALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL
IN AQUEOUS SOLUTION.

FIG. 2 RELATION BETWEEN DYE-ABSORPTION AND DEGREE
OF FORMALIZATION FOR FORMALIZED POLYVINYL
ALCOHOL POWDERS.

(1) PVA 水溶液の F A 化

実験結果は第 1 表, 第 1 圖及び第 2 圖に示した。

H_2SO_4 20% では 100 時間附近でも平衡に達してい
ない様であるが H_2SO_4 30% では 10 時間附近ではほぼ平
衡に達しておりその F A 化度は約 90 モル% で Flory が
この種の反應で統計的に求めた理論的最高値 86.5 モル
% を若干越えている様である。 H_2SO_4 35% ではやは
り粉末状に沈澱してくるが 40% 以上では, 反應は終始
均一系で行われその平衡値は H_2SO_4 30% の場合より
反つて低く且つ H_2SO_4 濃度が高い程低い様である。
これ等 F A 化物の一部について結合硫酸を測定した所
 H_2SO_4 20%, 96.5 時間では 0.03 モル% (半エステル
として計算), H_2SO_4 30%, 25 時間では 0.25 モル%,
 H_2SO_4 50%, 25 時間では 1.03 モル% であつた。 H_2SO_4
濃度がある程度以上になると硫酸エステル化反應も認
められこれが平衡 F A 化度低下の一因をなしていると
考えられる。

第 2 圖に H_2SO_4 15~35% 系の微粉末状 F A 化物の
染着量—F A 化度曲線を示した。F A 化度 70 數モル%
以下では染料の吸収は殆んど完全に行われているが染
色後の水洗で染料の脱出が多いため低い染着量を示し
ている。これ等の試料は膨潤性に富み常温の水中でも
著しく膨潤して染料の脱出が大となつたと考えられる。
より高い F A 化物では膨潤性が小で染料の脱出も少な
い。染着量は F A 化度 80 モル% 附近から急激に低下
し 90 モル% 附近では殆んど染らなくなる。 H_2SO_4 濃
度の高い方が同一 F A 化度における染着量は僅かに高
い様であるが先ず 1 本の曲線で表わされる。

(2) 未熟處理 PVA 繊維の F A 化

先ず芒硝を添加しない F A 化浴で F A 化した。繊維
は反應初期に溶解し以後 (1) の場合と同様に進行する。
その結果は第 2 表に示す如く反應速度, 染着量共 (1)
の場合と殆んど同様である。

第 2 表 未熟處理 PVA 繊維の無芒硝系 F A 化
(H_2SO_4 15% + F A 5%, 浴比 1:30, 50°C)

反 應 時 間 (時)	1	5	16	41
F A 化 度 (モル%)	67.2	77.7	82.2	83.8
染 着 量 (mg/g)	—	10.8	9.6	5.0
F A 化物の性状	塊 状	粉末状	粉末状	粉末状

次に反應を繊維状で行うため Na_2SO_4 25% 系で F A
化した。その結果を第 3 表, 第 3 圖及び第 4 圖に示す。

第3表 未熱処理PVA繊維の芒硝系FA化
(Na_2SO_4 25%+FA 5%, 浴比 1:30, 50°C)

試料	水 浸 17 時 間				前FA化*	
H ₂ SO ₄ (%)	15		22.5			
時間 (時)	FA化度 (モル%)	染着量 (mg/g)	FA化度 (モル%)	染着量 (mg/g)	FA化度 (モル%)	染着量 (mg/g)
1/12	25.4	1.2	52.8	15.3	66.4	13.2
1/4	39.1	3.4	62.4	17.9	—	—
1/2	44.8	8.6	—	—	70.8	15.9
1	51.4	14.8	63.8	10.7	71.3	13.7
3	56.7	18.4	62.0	3.8	—	—
5	60.5	16.0	67.6	2.3	—	—
7	—	—	—	—	80.5	4.8
8	60.3	14.0	—	—	—	—
25	65.0	6.7	68.4	1.2	79.9	2.3
50	67.0	5.6	—	—	—	—
75	67.0	4.8	—	—	—	—

*; 紡糸後(未水浸) → H_2SO_4 10% + FA 5% + Na_2SO_4 25%, 浴比 1:30, 50°C, 5分反應, FA化度 6.9 モル%

第3圖より水浸17時間のもので H_2SO_4 15% 及び

FIG. 3 FORMALIZATION OF UNHEAT-TREATED POLYVINYL ALCOHOL FIBER.

22.5%の兩者を比較すると初期の反應速度に相當の差があるが到達FA化度は大差がない様でありその値は60數モル%である。第1段FA化で約7モル%FA化したものを H_2SO_4 22.5%系で第2段FA化した場合到達FA化度は80モル%に達し1段のみで行つたものより約10モル%高い。

第4圖の染着量—FA化度曲線をみるに1段FA化

FIG. 4 RELATION BETWEEN DYE-ABSORPTION AND DEGREE OF FORMALIZATION FOR FORMALIZED PRODUCTS OF UNHEAT-TREATED POLYVINYL ALCOHOL FIBER.

の場合には H_2SO_4 15% 及び 22.5% 共1本の曲線で表わされその染着量は約60モル%から急激に低下し、約70モル%で殆んど染らなくなっている。一方2段FA化の場合はその染着量—FA化度曲線は約10モル%高FA化度側へずれている。低FA化度領域で染着量が低いのは(1)と同じ理由による。

(3) FA化物のフェノール処理

上述の實驗で得られた粉末状FA化物及び未熱処理繊維のFA化物をフェノール水溶液中で膨潤処理を行い充分水洗後染着量の測定を行い一方フェノール処理前後の試料をそれぞれ再FA化しそのFA化度及び染着量を測定した。その結果を第4表に示す。比較のため熱処理繊維の一例をも示した。

第4表の結果よりPVA水溶液のFA化物はフェノール処理なしに再FA化してもフェノール処理後再FA化してもそのFA化度に先ず大差はないが繊維状でかなり高度にFA化した物は熱処理の有無に關せずフェノール処理後再FA化した方がフェノール処理なしに再FA化したものよりFA化度が明瞭に大となつている。又染着量をみるに粉末の場合はフェノール処理によつてその染着量に大差はないが繊維状の場合はフェノール処理によつて染着量は顯著に増加しており再FA化するとその染着量は低下している。なおこの場合粉末状、繊維状共フェノール処理によつて見掛上明らかな膨潤が認められた。PVA水溶液のFA化においてはFA化度數十モル%までは均一系で反應しその後粉末状となり不均一系の反應となるが残留OH基の

第4表 F A 化物のフェノール処理

(フェノール処理; フェノール5%, 浴比1:100, 20°C, 30分浸漬後水洗)
(再F A 化; それぞれ原試と同一F A 化浴で50°C, 25時間F A 化)

試料	F A 化浴組成 (%)			F A 化度 (モル%)			染着量 (mg/g)			
	H ₂ SO ₄ : Na ₂ SO ₄ : FA			原試	再FA化	フェノール処理 ↓ 再FA化	原試	フェノール処理	再FA化	フェノール処理 ↓ 再FA化
粉末	20	0	10	75.0	89.9	83.1	—	—	1.8	2.5
	20	0	5	82.2	84.6*	84.2*	7.1	6.1	3.1*	2.7*
	同上			86.4	86.3*	86.3*	2.0	1.6	1.3*	2.5*
	30	0	5	89.3	92.5	93.1	1.7	1.6	2.4	1.6
	再40	0	5							
未熱処理 繊維	15	25	5	54.4	63.9	68.6	17.0	16.5	3.6	5.1
	同上			64.6	68.1	79.7	3.9	15.2	4.6	4.3
	22.5	25	5	73.6	77.6	83.5	2.8	17.2	2.1	1.6
	同上			74.7	76.7*	83.6*	—	15.6	2.4*	1.5*
	同上**			79.9	—	—	2.3	12.6	—	—
熱処理*** 繊維	20	0	5	49.5	51.4	63.2	0.2	14.5	1.3	1.4

*: 再F A 化時間45時間, **: 第3表2段F A 化試料, ***: 220°C, 5分間定長熱処理

不活性化は實質上殆んど起つていないと考えられ、従つてF A 化結合の分布はかなり均一なものと思われる。従つてフェノール膨潤処理を行つても新しい活性OH基の増加は實質上殆んどなく再F A 化におけるF A 化度の増加に及ぼすフェノール処理の効果はみられず、又フェノール処理による染着量の増加も認められない。一方繊維状のF A 化に於いては未熱処理繊維の場合でもF A 化結合の分布は相當不均一と考えられ、フェノール膨潤処理によつて不活性OH基の活性化が起り再F A 化後のF A 化度はフェノール処理によつて増加し又染着量はフェノール処理によつて著しく増大したものと考えられる。熱処理繊維の場合も同様である。

結 論

(PVA+H₂SO₄+FA)水溶液中でPVAをF A 化し適当な條件で得られた微細な粉末状F A 化物及び未熱処理PVA繊維を(H₂SO₄+Na₂SO₄+FA)水溶液中でF A 化して得られた繊維状F A 化物について直接染料(C. I. No. 325)による染着量を測定した。前者では反應條件に関係なく、その染着量はF A 化度約80モル%から急激に低下し約90モル%で殆んど染まらなくなる様なほぼ1本の曲線で表わされるが、後者では反應條件によつて若干異なる染着量—F A 化度曲線を示しその染着量は約60~70モル%から急激に低下し、

約70~80モル%で殆んど染らなくなる。これ等粉末状及び繊維状F A 化物についてフェノール膨潤処理を行つた所粉末の場合は膨潤処理で活性OH基の増加は認め難いが後者では明瞭な増加が認められた。

従つてPVA水溶液から出發した粉末状F A 化物ではF A 化結合がほぼ均一に分布し、かなり高度にF A 化したものの殘存OH基の不活性化は實質上殆んど起つていないと考えられるが、未熱処理PVA繊維の繊維状F A 化物ではF A 化結合は前者に比してかなり不均一に分布し、高度F A 化物でも若干のOH基は不活性化されておりその一部は膨潤処理によつて活性化されるものと推論される。

本研究に際し御指導を賜つた當工場合成部長大杉鐵郎博士に深く感謝する。なお本研究の概要は日本化學會第7年會(昭和29年4月)で發表した。

文 献

- 1) 矢澤將英, 矢島稔; 合成纖維研究, 第1卷, 574 (昭17)
- 2) 吉武春男; ビニロンの染色加工, 41~46頁, 60~62頁 (昭26)
- 3) 尾澤敏男, 芥利夫, 助川茂; 本誌, 8, 378 (昭27)
- 4) 櫻田一郎, 吉崎修; 高分化, 10, 306, 310, 315, (昭28)

第2報 熱処理 P V A 繊維のホルマル化物

緒 言

一般に繊維状を保ちつつ化学反応を行う場合、生成物の性質はその反応度のみでなく繊維の履歴及び反応

条件によつても影響されることが知られている¹⁾。

熱処理 P V A 繊維を種々の条件でホルマル化 (FA 化) したものの耐熱水性、強伸度等と FA 化度の関係については比較的研究された例が多いが FA 化

第 1 表 硫酸濃度の影響 (50°C)

反 應 時 間 (時)	1/60	1/12	1/6	1/4	1/2	1	3	5	10 (8)	25	50 (48)	100
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 5%+Na ₂ SO ₄ 0%+FA 5%											
FA 化 度 (モ ル %)					6.9	11.1	20.4		(27.7)		37.5	39.6
100°C 水中収縮率(%)					63	60	43		(9.5)		5.2	4.4
乾 燥 強 度 (g/d)					2.14	—	2.50		—		2.34	—
乾 燥 伸 度 (%)					25.4	—	21.7		—		18.9	—
染 着 量 (mg/g)					8.6	9.8	10.0		(7.3)		1.5	0.9
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 15%+Na ₂ SO ₄ 0%+FA 5%											
FA 化 度 (モ ル %)		8.6	13.0	16.7	22.8	27.8	35.1	37.0	40.1	43.7	45.5	
100°C 水中収縮率(%)		64	56	43	5.0	7.5	5.5	4.0	6.8	7.7	8.5	
乾 熱 軟 化 点 (°C)		—	216	—	—	214	—	215	—	—	—	
乾 燥 強 度 (g/d)		—	2.49	—	2.66	—	—	—	2.63	—	—	
乾 燥 伸 度 (%)		—	28.6	—	21.4	—	—	—	19.7	—	—	
染 着 量 (mg/g)		9.0	10.4	11.3	10.7	8.3	3.6	2.6	1.6	0.8	0.4	
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 20%+Na ₂ SO ₄ 0%+FA 5%											
FA 化 度 (モ ル %)	3.8	19.9	26.7	29.4	34.8	38.1		45.3	46.6*		49.5	
100°C 水中収縮率(%)	61	64	19	10	5.2	7.9		8.0	7.4*		9.4	
乾 燥 強 度 (g/d)	2.09	2.14	—	—	2.10	—		2.14	—		—	
乾 燥 伸 度 (%)	26.0	21.8	—	—	15.9	—		17.9	—		—	
染 着 量 (mg/g)	9.8	15.0	14.5	12.6	9.0	4.8		0.7	0.4*		0.2	
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 15%+Na ₂ SO ₄ 15%+FA 5%											
FA 化 度 (モ ル %)		5.7	8.4	16.3	22.9	27.5		36.0		41.5	(43.4)	
100°C 水中収縮率(%)		60	60	60	8.5	1.3		1.5		3.8	(2.5)	
乾 燥 強 度 (g/d)		—	3.39	—	2.84	—		—		3.10	—	
乾 燥 伸 度 (%)		—	22.9	—	27.2	—		—		23.2	—	
染 着 量 (mg/g)		6.0	5.9	5.4	3.3	1.5		0.5		0.3	(0.3)	
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 20%+Na ₂ SO ₄ 15%+FA 5%											
FA 化 度 (モ ル %)		22.4		30.7	35.1			44.2		44.1		
100°C 水中収縮率(%)		4.5		2.5	1.9			1.0		2.2		
染 着 量 (mg/g)		8.4		5.1	2.7			0.9		0.9		

* 反應時間 9 時間

熱処理後 (水洗乾燥) 繊維; 水中軟化点 (10%収縮温度) 91°C, 水中溶解点 95°C, 乾燥軟化点 215°C, 染着量 5.9mg/g, 乾燥強度 2.60g/d, 乾燥伸度 30.6%

条件が染色性に及ぼす影響については殆んど報告されていない。

前報に引続き本報では熱処理 PVA 繊維を種々の条件で FA 化しその染着量と FA 化度の関係を検討した結果、FA 化物の染着量は FA 化度のみでなく反応条件によつても顯著に影響され従来用いられているよりも比較的膨潤性に富む反応条件を用いることによりビニロンの染色性を木綿乃至ビスコース繊維程度にまで高め得ることを示した⁽¹⁾⁽²⁾。

実験方法

前報⁽²⁾に用いた乾燥後のトウを定長下で、220°C、5分熱処理しこれを種々の条件で無緊張下で FA 化した。FA 化は $[H_2SO_4 + (Na_2SO_4) + \text{ホルムアルデヒド (FA)}]$ 水溶液中で浴比 1:30 一定で行った。染着量の測定は前報と同様である。繊維の耐熱水性、耐熱性、強伸度等の測定は本誌、10、172 (昭29) 記載の方法に従った。

実験結果並びに考察

(1) 硫酸濃度の濃度

実験結果は第1表及び第1圖に示した。

FIG. 1 EFFECT OF CONCENTRATION OF SULFURIC ACID.

第1報の粉末状 FA 化物及び未熱処理繊維の FA 化物の場合は硫酸濃度が異なつても染着量-FA 化度曲線はそれぞれほぼ1本の曲線となつたが熱処理繊維

では硫酸濃度によりかなり異つた曲線となり硫酸濃度が高くなるにつれて染着性は向上する。これを第1報の第2圖及び第4圖と比較すれば FA 化結合の分布が染着性に顯著な影響を與えていることが分る。染着量はある FA 化度で極大を示し且つ染着量極大を示す FA 化度は膨潤性に富む反応条件程高 FA 化度側へずれている。熱処理繊維の場合染着量は染色後の水洗の有無により殆んど差がなく水洗の有無に關せず FA 化初期における染着量の増加が認められる。これは低 FA 化度領域では反應中の膨潤による染料に accessible な領域の増加の効果が FA 化による OH 基の blocking の効果に打勝つているのに對し、染着量極大を示す FA 化度以上では OH 基の blocking の効果が大きく現われたためと考えられる。Na₂SO₄ 15% の系では FA 化初期における染着量の増加は僅少であり Na₂SO₄ 0% の系に比して染着性は不良で FA 化中の膨潤効果が僅少であることを示している。この傾向は耐熱水性及び強度の値にも現われており、H₂SO₄ 20%、Na₂SO₄ 0% の系は他の系に比し 100°C 水中収縮率 10% 以下となる最低 FA 化度が大であり又強度がやや低くなつてゐる。伸度に關しては本例では餘り明瞭ではないが⁽²⁾の例ではやや大となる傾向がみられる。

(2) 芒硝濃度の影響

実験結果は第1, 2表及び第2圖に示した。

FIG. 2 EFFECT OF CONCENTRATION OF SODIUM SULFATE.

染着量—FA 化度曲線は Na_2SO_4 濃度によつて(1)の場合と同様それぞれ異つた曲線となり Na_2SO_4 濃度の低下により染着性の顕著な向上がみられる。又 FA 5 % と 10 % の系を比較すると特に Na_2SO_4 濃度の低い場合後者の方が染着性がすぐれている。FA 10 % でも Na_2SO_4 15 % の系は染着性は餘り良好でない。耐熱

水性、強伸度等に関しては前述の傾向がみられる。同一染色条件における木綿及びビスコーススフの染着量はそれぞれ 9.0 及び 11.5mg/g であり 100°C 水中に耐えるもので FA 5 %, Na_2SO_4 0 % の系は木綿に又 FA 10 %, Na_2SO_4 0 % の系ではビスコーススフに充分匹敵する染着性を示す。

第 2 表 芒 硝 濃 度 の 影 響 (50°C)

反 應 時 間 (時)	1/20	1/12	1/6	1/4	1/2	1	3	5	10	25	50 (48)	100
浴 組 成	H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 5% + FA 5%											
FA 化 度 (モル%)		10.7		18.8	24.6	29.6		39.1		43.4		
100°C 水中收縮率(%)		58		59	43	2.4		2.8		2.6		
染 着 量 (mg/g)		8.8		9.6	7.5	6.0		1.9		0.8		
浴 組 成	H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 10% + FA 5%											
FA 化 度 (モル%)		9.8		18.4	25.2	29.1		37.7				
100°C 水中收縮率(%)		57		7.2	2.1	1.7		0.9				
染 着 量 (mg/g)		7.9		7.5	4.9	2.4		0.9				
浴 組 成	H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 25% + FA 5%											
FA 化 度 (モル%)		2.6	7.8	9.9	17.0	20.4	28.6	31.4	33.9	35.4	37.0	39.3
100°C 水中收縮率(%)		65	63	55	52	54	47	5.0	4.2	2.2	4.4	—
乾 熱 軟 化 点 (°C)		222		216	—	211	—	225	—	—	—	216
乾 燥 強 度 (g/d)		—	2.72	—	—	3.12	—	3.20	—	—	—	—
乾 燥 伸 度 (%)		—	20.4	—	—	17.3	—	15.0	—	—	—	—
染 着 量 (mg/g)		5.9	6.4	5.7	4.6	2.1	0.8	0.8	0.6	0.6		—
浴 組 成	H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 0% + FA 10%											
FA 化 度 (モル%)		18.8	26.1	29.8	36.4	41.6	46.3		48.6	53.5	54.7	
100°C 水中收縮率(%)		61	54	12	7.7	9.2	8.5		7.3	10	9.5	
乾 燥 強 度 (g/d)		2.36	—	2.20	—	2.15	—		—	2.60	—	
乾 燥 伸 度 (%)		31.6	—	26.4	—	20.8	—		—	27.1	—	
染 着 量 (mg/g)		13.8	15.2	15.7	13.8	10.5	4.4		1.0	0.5	0.4	
浴 組 成	H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 5% + FA 10%											
FA 化 度 (モル%)	15.3			29.3	34.6	36.7				48.5		
100°C 水中收縮率(%)	35			2.6	5.5	3.5				3.9		
染 着 量 (mg/g)	12.7			11.2	9.0	3.8				0.5		
浴 組 成	H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 15% + FA 10%											
FA 化 度 (モル%)	3.7		17.5	20.1	28.4	33.2		38.7			(45.8)	
100°C 水中收縮率(%)	64		65	9.0	2.3	1.6		—			(5.0)	
乾 燥 強 度 (g/d)	—		3.41	—	2.92	—		—			(3.02)	
乾 燥 伸 度 (%)	—		24.0	—	19.8	—		—			(18.7)	
染 着 量 (mg/g)	5.5		5.4	4.1	2.3	1.1		0.2			(0.1)	

(3) ホルムアルデヒド濃度及び温度の影響

実験結果は第 2, 3 表及び第 3 圖に示した。

第 3 表 ホルムアルデヒド濃度及び温度の影響

反 應 時 間 (時)	1/60	1/20	1/12	1/4	1/2	1	3	5	8	25	50	75
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 15%+Na ₂ SO ₄ 0%+FA 1%, 50°C											
FA 化 度 (モル%)				5.5		13.6		25.7	28.1		37.6	37.5
100°C 水中収縮率(%)				57		62		6.5	8.3		5.5	7.0
乾 燥 強 度 (g/d)				2.22		2.06		2.66	—		2.38	—
乾 燥 伸 度 (%)				36.4		33.0		23.8	—		25.6	—
染 着 量 (mg/g)				8.6		10.2		6.4	3.7		1.5	—
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 15%+Na ₂ SO ₄ 0%+FA 5%, 30°C											
FA 化 度 (モル%)					5.3	9.1	18.4		25.6	31.8	35.3	
100°C 水中収縮率(%)					58	66	60		7.2	5.0	6.8	
乾 燥 強 度 (g/d)					3.21	—	3.46		3.06	—	2.88	
乾 燥 伸 度 (%)					23.6	—	20.6		22.0	—	23.0	
染 着 量 (mg/g)					9.6	10.4	10.8		8.7	4.4	2.1	
浴 組 成	H ₂ SO ₄ 15%+Na ₂ SO ₄ 0%+FA 5%, 70°C											
FA 化 度 (モル%)	15.3	25.1	28.7	36.0	40.3	43.0		50.0				
100°C 水中収縮率(%)	57	57	8.2	8.0	8.5	7.8		19.0				
乾 燥 強 度 (g/d)	2.48	—	2.31	2.63	—	—		2.32				
乾 燥 伸 度 (%)	25.8	—	28.6	17.7	—	—		19.2				
染 着 量 (mg/g)	13.2	13.4	13.5	8.1	5.4	2.2		0.8

FIG. 3 EFFECT OF CONCENTRATION OF FORMALDEHYDE AND TEMPERATURE.

FIG. 4 EFFECT OF METHYL ALCOHOL, FORMIC ACID AND ACETIC ACID ADDED TO FORMALIZING BATH.

FA 濃度の高い程又温度の高い程染着性は良好であ

る。耐熱水性、強伸度等に関しては前述と同様の傾向

がみられる。

(4) 反應浴に添加したメタノールの影響

實驗結果は第4表及び第4圖に示した。

反應速度はメタノール濃度の増加と共に低下する。

染色性はメタノール濃度の増加と共に低下し Na_2SO_4 25%の系はメタノール55%の系より更に僅かに劣っている。

(5) 反應浴に添加した有機酸の影響

第4表 メタノール添加の影響 (H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 0% + FA 5%, 50°C)

CH ₃ OH (%)	5			30			55		
反應時間 (時)	1	5	20	1	5	20	1	5	20
FA 化度 (モル%)	25.7	35.0	42.0	9.3	22.3	30.2	3.4	11.9	22.5
100°C 水中収縮率 (%)	4.4	6.0	5.0	36	58	5.5	25	29	35
染着量 (mg/g)	7.6	2.1	0.8	8.8	5.7	2.8	7.4	7.2	3.1

第5表 酢酸添加の影響 (H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 0% + FA 5%, 50°C)

CH ₃ COOH (%)	5	10								15	20
反應時間 (時)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1	3	8	20	1/2	1/2
FA 化度 (モル%)	23.8	13.4	20.2	23.2	28.1	34.7	40.4	45.1	50.2	31.7	41.7
100°C 水中収縮率 (%)	5.5	52	60	50	13	3.8	6.4	8.5	7.4	3.8	12
染着量 (mg/g)	11.3	13.0	14.6	14.1	13.0	10.9	4.8	1.6	0.9	14.3	14.5

實驗結果は第5表及び第4圖に示した。

これより反應浴に酢酸又は蟻酸を添加すると反應速度を促進し染着性を向上することが分る。

(6) セリトン染料による染着量

(H_2SO_4 15% + FA 10%) の系 (第2表), (H_2SO_4 15% + FA 5%) の系 (第1表) 及び (H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 25% + FA 5%) の系 (第2表) の各一部について Celliton Fast Blue FFR による染着量を測定した。染浴は染料 2%, ロート油 0.2% でその他の染色条件及び染着量測定方法は直接染料の場合と同様である。その結果は第5圖に示した。

本染料の場合にも反應条件の差は明瞭に現われており膨潤性の大きい条件程染着性は良好である。なお市販酢酸人絹の染着量は 14.5 mg/g であり (H_2SO_4 15% + FA 10%) の系では充分匹敵するものも得られる。

(7) 捲縮熱處理纖維について

以上定長熱處理纖維について FA 化反應条件により染着性が顯著に異なることを明らかにしたので次に捲縮熱處理纖維について有芒硝系及び無芒硝系 FA 化による染着性の差を数種の直接染料及び1種のセリトン染料と比較した。捲縮熱處理試料としては當社製造中間物(昭26)を用いた。FA 化は(H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 0% + FA 5%) 及び (H_2SO_4 15% + Na_2SO_4 25% + FA

FIG. 5 EFFECT OF FORMALIZING CONDITIONS ON DYE-ABSORPTION WITH CELLITON FAST BLUE FFR AND NIPPON FAST VIOLET BB CONC.

5%) の浴を用いそれぞれ浴比 1:30 で 50°C で時間を變化して種々の FA 化度の纖維を得た。染料はすべて市販品をそのまま用い染色条件及び染着量の測定は前述に従った。その結果は第 6—8 圖に示した。な

お比較のため直接染料による木綿、ビスコーススフ、セリトン染料による酢酸人絹の染着量を併記した。高芒硝系及び無芒硝系の差異は顯著である。なお兩系共 FA 化度 16 モル%以上で 100°C 水中に耐える。

結 論

熱處理 PVA 繊維の FA 化條件が得られた FA 化繊維の性質特に染着性に及ぼす影響について研究した。

FIG. 6 EFFECT OF SODIUM SULFATE IN FORMALIZING BATH ON DYE-ABSORPTION WITH VARIOUS DYES. (1); 1. BENZOPURPURINE 4BKK CONC. (C.I. NO. 448) 2%, 2. DIRECT ORANGE GG(478) 2%, 3. CHRYSOPHENINE (365) 2%.

FIG. 7 EFFECT OF SODIUM SULFATE IN FORMALIZING BATH ON DYE-ABSORPTION WITH VARIOUS DYES. (2); 4. DIRECT GREEN BC(593) 2%, 5. DIRECT SKY BLUE 5B(520) 2%, 6. NIPPON FAST VIOLET BB CONC. (325) 2%.

種々の反應條件についてそれぞれ時間を変化して FA 化度の異なるつた繊維を得、これらについて主として直接染料染着量を測定した。染着量—FA 化度曲線は反應條件の異なるにつれてそれぞれ異つた曲線となり前報で述べた FA 化物特に粉末状 FA 化物とは異なつ

FIG. 8 EFFECT OF SODIUM SULFATE IN FORMALIZING BATH ON DYE-ABSORPTION WITH VARIOUS DYES. (3); 7. DIRECT BROWN M(420) 2%, 8. NIPPON DEEP BLACK EXTRA CONC. (581) 5%, 9. CELLITON FAST BLUE FFR 2%.

た挙動を示した。FA 化初期においては FA 化の進行と共に染着量は上昇し、ある FA 化度で染着量は極大値を示しその後は FA 化度の増加と共に低下する。膨潤性に富む反應條件同一 FA 化度の染着性はすぐれており且つ染着量極大を示す FA 化度は高 FA 化度側へずれる。これは FA 化初期においては膨潤による染料に accessible な領域の増加の効果が FA 化による OH 基の blocking の効果が打勝っているのに対し、染着量極大を示す FA 化度をこえると後者の影響が大きく現われるためと考えられる。ビニロンの染着性向上のためには従来知られているよりも芒硝濃度を大きく低下させるのが有利であり、これによつて耐熱水性、耐熱性、強伸度を著しく低下させることなく木綿又はビスコーススフに匹敵する染色性を與え得る。

本研究に際し御指導を賜つた當工場合成部長大杉鐵郎博士に深く感謝する。なお本研究の概要は日本化学會第 7 年會 (昭和 29 年 4 月) で發表した。

文 献

- 1) 例えば C.F. Goldthwait; *Text. Res. J.*, 21, 55 (1951); C. F. Goldthwait, E. M. Buras, Jr., & A. S. Cooper; *Text. Res. J.*, 21, 831 (1951)
- 2) 日本特許, 203,779
- 3) 日本特許公告, 昭 29—1767