(昭和 33 年 10 月 15 日受理)

ビスコース繊維の染色性の研究

第 3 報 染色性におよぼす紡糸条件効果に関する 2, 3 の考察

京都大学農芸化学教室 中 井 章 能

STUDIES ON THE DYEING PROPERTIES OF VISCOSE FIBERS (III) SOME SUGGESTIONS RESPECTING THE EFFECTS OF SPINNING CONDITIONS ON DYEING PROPERTIES

by Akiyoshi Nakai

(Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto, Japan)

Analysing the rate of dyeing curves of fibres spun with sulphuric acid or sulphuric acid-sodium sulphate baths by means of the method presented in Part I, some essential effects of spinning conditions on dyeing properties were discussed. And the following results were obtained.

In general, the dyeing ability of the fibre goes down and the surface color of dyed fibre becomes light and bright owing to its poor tendency to ring-dyeing by varying the spinning conditions as follows: (1) increasing the age of the viscose; (2) increasing the acid concentration; and (3) increasing the salt (sodium sulphate) concentration. (Received October 15, 1958)

1. 緒 言

前報^{1,2)}までにおいて、ビスコース繊維の实在構造が skin core 分化以上のこまかい層状組織であるという観点に立つてその構造の不均質性が染色性におよぼす本質的な影響について吟味を加え、特に繊維表面の薄い表皮膜層の存在が直接的な大きい役割を果たすことを明らかにして、繊維構造と染色性との関係について一つの見解を提示した。

ビスコース繊維の紡糸条件と染色性との関係については、従来多数の研究が行われて種々の知見が与えられている。この問題を上述の観点から再び吟味することによつて、さらに新たな知見が明らかにされるものと期待される。この目的に沿つて、本報では 2, 3 の基本的な紡糸条件効果について検討を加えた。以下その結果の概要を説明する。

2. 実験並びに考察

(1) 試料繊維の作成

繊維の染色性におよぼす紡糸条件の基本的効果を直接把握するには、試料繊維はできるだけ単純な組織構造のものが望ましい。たとえば試料に Müller 浴紡糸繊維のごとき多層組織の繊維を用いる場合には、多くの複雑な要素が介入してくるので、その実験データを直接結果に結び付けることは相当煩雑になる。従つて本実験で

は、さしあたつて硫酸浴あるいは硫酸・硫酸ソーダ浴紡糸繊維のごとく、低結晶性の粗な組織 (α 型組織) の薄い表皮膜層と高結晶性の密な組織 (β 型組織) の内層とから構成される 2 層組織構造の繊維タイプの範囲内において³⁾、紡糸条件の効果を 2, 3 基礎的に検討することにした。

すなわち、試料繊維の紡糸条件は次の通りである。

ビスコース : セルロース 7.8%, アルカリ 5.9%,
Hottenroth 価 18~14

ビスコース吐出量 : 4g/min

紡糸ノズル : 0.08mm ϕ ×30H

紡糸 1 浴 : H₂SO₄ および H₂SO₄-Na₂SO₄, 45°C,
浸浴長 50cm

第 1 ローラー捲取速度 : 26m/min

紡糸ドラフト : 1.10

紡糸 2 浴 : 90°C 熱湯, 浸浴長 30cm

第 2 ローラー捲取速度 : 30m/min

紡糸浴緊張率 : 15%

紡糸後、一定条件で精練、風乾した。これら試作繊維はすべて先にのべたように 2 層分化組織タイプの構造を示し、断面形状はほぼ円形である。

(2) ビスコース熟成度の影響

各段階の熟成度のビスコースを 45g/l 硫酸浴にて紡糸して作成した試料繊維を前報¹⁾にのべた方法で染色し、その結果を第 1 図並びに第 1 表に示した。

Fig. 1 Diffusion of Japanol Bailliant Blue 6BKX into regenerated cellulose fibres spun into acid bath at various degrees of ripeness of viscose.

第1表 染色性に及ぼすビスコース熟成度の効果

紡糸時のビス コース熟成度 (Hottenroth 値)	初期染色 量 Q_{corr} mg·dye/ 100g·cellulose	平衡染色 量 Q_{∞} mg·dye/ 100g·cellulose	$\frac{Q_{corr}}{Q_{\infty}} \times 100$ (%)	内層組織内 の染料拡散 恒数 $D(\text{cm}^2/\text{sec})$
18	68	238	28.6	2.58×10^{-11}
11	48	228	21.1	1.91×10^{-11}
6	38	220	17.3	1.72×10^{-11}
4	27	202	13.4	1.39×10^{-11}

上表に見られるように、熟成が進んだビスコースから紡糸された繊維ほど、初期染色量並びに内層組織の染料拡散速度ともに減少して染色性は低下する。すなわち、熟成ビスコースを用いるときほど、表皮膜層組織並びに内層組織が緻密でしかも両組織層の間の不均質性の小さい繊維組織が形成される。このようなビスコース熟成度の影響は既報⁴⁾の基礎実験で得られた知見から次のように解釈することができる。熟成が進むに伴って、ビスコース溶液中でいわゆる構造化 (structuralization) が拡がっているため、脱水凝固に際して強固なゲル組織が形成され、さらに凝固と同時に加えられる緊張による延

第2表 繊維軸方向配向度に及ぼすビスコース熟成度の効果

紡糸時のビスコース熟成度 (Hottenroth 値)	複屈折度*
18	16.4×10^{-3}
11	21.6×10^{-3}
6	23.5×10^{-3}
4	22.8×10^{-3}

* Berek コンペンセーターを用いて Beck 法によつて 65%RH にて測定。

伸効果の固定が十分に行われる結果、緻密なしかも配向度の高い (第2表参照) セルロース組織に発展するものと考えられる。

また、藤井等⁵⁾は再生セルロース皮膜表面を電子顕微鏡で観察し、熟成の進んだビスコースからのセルロース皮膜ほどその表面は荒れが少なく平滑になることと明らかにしている。この観察結果は熟成が進むに伴って表皮膜層組織が緻密になるという本実験所見と一致するように思う。

結局、ビスコースの熟成が進むほど、その紡糸繊維の染色性は低く染め上がり濃度は比較的うすいけれども、環状染色化の程度が弱いので染め上がり色相は鮮明性において勝るものと解釈される。

(3) 紡糸浴組成の影響

一定の熟成度 (Hottenroth 値 11) のビスコースを2, 3 の浴組成にて紡糸し、それら繊維の染色実験結果を第2図並びに第3表に示した。

Fig. 2 Diffusion of Japanol Brilliant Blue 6BKX into regenerated cellulose fibres spun into baths of various compositions.

第3表 染色性に及ぼす紡糸浴組成の効果

紡糸浴組成	Q_{corr} mg·dye/ 100g·cellulose	Q_{∞} mg·dye/ 100g·cellulose	$\frac{Q_{corr}}{Q_{\infty}} \times 100$ (%)	D (cm^2/sec)
45g/lH ₂ SO ₄	48	228	21.1	1.91×10^{-11}
65g/lH ₂ SO ₄	38	229	16.2	1.62×10^{-11}
85g/lH ₂ SO ₄	24	225	10.7	1.07×10^{-11}
45g/lH ₂ SO ₄ · 200g/lNa ₂ SO ₄	17	210	8.1	0.68×10^{-11}

第3表に見られるように、高濃度硫酸浴紡糸あるいは塩類含有硫酸浴紡糸による繊維ほど、初期染色量並びに内層組織の染料拡散速度ともに減少して染色性は低下し

ている。このような浴組成の影響は既報^{4,6)}の基礎実験の知見から次のように解釈することができる。緊張凝固の過程においては、浴の凝固能が増大するほど、その強力な脱水凝固に伴って収縮が強くなり起るとともに固体化が十分に進む結果、一定のドラフトにおいても実際にはより大きい緊張をうけるとともに緊張による延伸効果の固定が十分に行われる。すなわち、緊張凝固時においては凝固能の大きい浴によるほど延伸効果は強く発揮される訳になる⁶⁾。従つて硫酸浴の濃度を増加したりあるいは硫酸浴に塩類を添加したりして浴の凝固能を増大させるときには、上にのべた紡糸時の緊張に基ずく延伸効果の影響が発揮されるものと考えられる。その結果、繊維軸方向の配向度が向上すると同時に（第4表参照）、紡糸過程で収縮がより強く起つた状態で緊張が加えられるからセルロース分子鎖の充填度が増大して緻密なゲル組織に発展し、そのために染着性が全般的に低下するものと考えられる。

第4表 繊維軸方向配向度に及ぼす紡糸浴組成の効果

紡糸浴組成	複屈折度*
45g/l H ₂ SO ₄	21.6×10^{-3}
65g/l H ₂ SO ₄	24.2×10^{-3}
85g/l H ₂ SO ₄	24.1×10^{-3}
45g/l H ₂ SO ₄ ・200g/l Na ₂ SO ₄	26.3×10^{-3}

* Berek コンペンセーターを用いて Becke 法によつて 65%RH にて測定。

また、藤井等⁵⁾の再生セルロース皮膜表面の電子顕微鏡写真において、浴の硫酸濃度あるいは硫酸ソーダ濃度が増加するに伴つて皮膜の表面は平滑になつて緻密化していることが観察され、本実験から得られた推察とよく一致しているように思う。

結局、浴組成の影響については硫酸濃度が増加するほど、あるいは硫酸浴の硫酸ソーダ濃度を増加するほど、染着性が低下して、しかも環状染色化の傾向が弱くなる結果、染め上がり濃度はうすいけれども鮮明な色相を呈するものと解釈することができる。

次に、高濃度硫酸浴紡糸繊維および低濃度硫酸浴紡糸繊維の代表的な例として、BX 繊維と新虎木綿との染色性を比較してみよう。それらの染着曲線を第3図に、また解析結果を第5表に示した。なお、参考までに Müller 浴紡糸の市販普通スフのデーターを併示した。

上表に見られるように、新虎木綿の初期染着性が非常に高いのに対して、BX 繊維のそれのはるかに低いことが特徴的な相違として指摘される。すなわち、BX 繊維は新虎木綿に比べて一般に染着性が低い、環状染色化の傾向が少ないので染め上がり色相はうすいけれども鮮

Fig. 3 Diffusion of Japanol Brilliant Blue 6BKX into high tenacity and ordinary rayons.

第5表 市販レーヨンの染着性

	Q_{corr} mg-dye/100g- cellulose	Q_{∞}	$\frac{Q_{corr}}{Q_{\infty}} \times 100$ (%)	D (cm ² /sec)
BX 繊維 (0.43d)	10	222	4.5	0.27×10^{-11}
新虎木綿 (1.31d)	39	218	17.9	0.70×10^{-11}
新虎木綿 (1.35d)	51	221	23.1	0.95×10^{-11}
普通スフ (1.5d)	38	224	17.0	1.24×10^{-11}
普通スフ (3.0d)	21	220	9.5	1.61×10^{-11}

明さにおいてすぐれると推定される。内部構造的には、新虎木綿は表皮膜層組織がかなり粗で内層組織との間の粗密の差が大きく不均質性の著しい構造を示すに対して、BX 繊維は表皮膜層組織が密で内層組織との間の粗密の差が小さく比較的均質な構造を示すと解釈される。このような構造の相違はもちろんビスコース原液の性質や紡糸方法などの多くの因子の総合効果に基づいている訳であるが、前述の硫酸浴濃度の本質的な効果が大きく介入しているものと考えられる。

従来、新虎木綿が配向度の高い緻密な組織を有するにもかかわらず、普通レーヨンと同程度あるいはそれ以上の染着性を示す事実に対して二、三の推論が試みられているが、満足な説明は見当たらない。すでに明らかにしたように⁷⁾、この種のタイプの繊維には低結晶性の粗な表皮膜層と高結晶性の密な内層との2層組織分化が存在するという筆者の層状構造説の観点から、上述の新虎木綿の染着性は前報⁷⁾および本報の研究結果によつて十分理解することができる。すなわち、新虎木綿の高い染着性は表皮膜層組織が非常に粗であるために生ずる顕著な初期染着性に基づいたものであると解釈される。

3. 総括

(1) 紡糸浴に硫酸浴および硫酸・硫酸ソーダ浴を用いて試作した繊維の染着性を前報の解釈を用いて検討した。

(2) 紡糸時において、i) ビスコース熟成度が進むほど、ii) 硫酸浴濃度が増加するほど、iii) 硫酸浴中の硫酸ソーダ濃度を増加するほど、紡糸繊維の染着性は低下し、しかも環状染着化の傾向が減少する結果、染め上がり色相はうすいけれども鮮明性に富むことを認めた。

(3) 硫酸浴紡糸の高強力レーヨンの染着性について検討し、特に新虎木綿の染着性が高いことに対して説明を試みた。

(付記) 本研究に当り始終御鞭撻を賜った京都大学館

勇教授に深甚なる謝意を表します。なお本研究は昭和33年11月繊維学会秋期研究発表大会で報告したものである。

文 献

- 1) 中井; 織学誌, 14, 972, (昭 33).
- 2) 中井; 織学誌, 14, (昭 33).
- 3) 中井; 織学誌, 投稿 (昭 32 年 5 月, 繊維連合講演会で発表).
- 4) 中井; 織学誌, 15, 166 (1959).
- 5) 藤井, 大野; 織学誌, 12, 83 (昭 31).
- 6) 中井; 織学誌, 15, 266 (1959).
- 7) 中井; 織学誌投稿 (昭 32 年 5 月, 繊維連合講演会で発表).

報 文 投 稿 者 へ の 御 注 意

- (1) 本学会誌に報文を投稿する場合は必ず本学会所定の原稿用紙をお使い下さい。お申越により実費 (100 枚つづり 1 冊送料とも 100 円) でお頒ちします。
- (2) 報文には必ず内容のわかる程度の英文抄録 (約 200 語) およびその和文をつけて下さい。文字はなるべくタイプライターで 1 行おきに書いて下さい。手で書く場合はブロックレターで 1 行おきに書くこと。
- (3) 報文に添付する図面は白紙 (淡青色の方眼紙に限り差支えない) にていねいに濃くすみ書きして下さい。

図面の大きさはなるべく左右 6 厘または 12 厘に縮尺できるようにこの倍位 (左右 12 厘または 24 厘) に線の太さおよび文字の大きさを考えて書いて下さい。細い線で書いた小さな図面に太い大きな文字, または太い線で書いた大きい図面に細い小さい文字は縮尺できませんから十分御注意下さい。

図面の書き方は右記の例に従って下さい。(字体に注意) なお小さい図面は紛失のおそれがありますから白紙 (原稿用紙大) の裏側に貼付けて下さい。

図面の書き方の見本

Fig. 7. Orientation-elongation relationships (wet) for experimental rayons (31)