(昭和35年1月25日受理)

ナイロン6繊維の乾熱および蒸熱処理による染色性の変化について

武庫川女子大学 安 田 武

ON VARIATION OF DYEING PROPERTY BY DRY HEAT SETTING AND
WET HEAT SETTING OF NYLON 6 FIBER

By Takeshi Yasuda

(Mukogawa Women's University, Ikebiraki, Nishinomiya City, Hyogo Prefecture, Japan)

There are two methods of heat setting of nylon fabrics, i.e. dry heat setting and wet heat setting (steam setting). As a result of comparative examination, in respect of dyeing property, of the materials treated by those two methods, it was proved that diffusion velocity is higher, and absorbed quantity is larger in the materials treated by wet heat setting than in those processed by dry heat setting, even if those materials are equal in density. It was presumed that in the method of wet heat setting, due to the presence of water molecule, locomotion of molecule segment in amorphous region is easy, the growth of crystallite is conspicuous, the gaps between crystallites become large, and that in the method of dry heat setting crystallite increases in number rather than in volume, crystallites that are smaller than those in the method of wet heat setting are scattered in places, and gaps between crystallites become smaller. (Received January 25, 1960)

1. 緒 言

ナイロン繊維の熱固定工程が染色に影響をおよぼすことは、興味ある問題である。熱処理によつて結晶性の変化することは容易に想像される。その結果起こる染色性の変化についてナイロンのアニオン染料および分散性染料の染色において、結晶化度の大きい程またクリスタリットの配列度の大きい程、染色速度は遅くなるが、平衡染着量はこれら微細構造の影響を受けない¹⁾という考えがあつた。著者²⁾はナイロン6の乾熱処理によつて酸性および分散性染料の染色性が変化するの、結晶領域の拡大が起こり、その結果、非結晶領域に露出していた染色活性のアミノ末端基やアミド基が結晶領域に包埋されると共に非結晶領域の分子間空隙が小さくなり、染料の拡散が困難になるためであるとし、平衡染着量も拡散速度も共に減少することを明らかにした。その後、この考えは清水、宮岡³⁾によつても支持された。しかし著者もその緒言で述べたように、乾熱処理と蒸(湿)熱処理とは区別しなければならない。すなわち、乾熱処理と蒸熱処理とは熱固定効果は類似するにもかかわらず、染色性におよぼす影響ははなはだ相異し、むしろ染色性は増大する傾向があるといわれていた⁴⁾。またこのことは、ナイロンの撚止め、ウーリー加工に蒸熱が用いられ、その結果起こる染色性の変化が、繊維の乾熱固定による染色性の変化と必ずしも一致しないということから、実際

によつて早くから深い関心が払われていた。この問題についてまず清水、宮岡³⁾は蒸熱処理によつて結晶化が起こるが、同時に配向性の低下を伴うために染料拡散速度が大となり、結局拡散が律速過程である工業的染色においては染着が良好となるのであると説明した。これに対して鶴田、古下⁵⁾は、広範な研究を行なつて配列度の低下によるものでないということを強く主張し、蒸熱の場合には加圧下で充分水分子が繊維内部に充満し、分子間水素結合を非常に多く切断した状態から減圧冷却時に水分子が分子間の再結合を妨げ、分子間隙の広がつた loose packing 状態を与えるという考えを明らかにした。著者もこの問題に興味をもつて実験を行なつていたので上記の諸説に啓発されることはなほ多かったが、説明にやや不十分な点もあると思われるので、以下に実験事実を述べ説明をしたい。

2. 試 料

ナイロン6繊維(アミラン, 210d/15, 3/4 S, タイプ100, 油剤処理なし, 撚止熱処理なし, ブライト)を用い、乾熱処理の場合には原糸をスコアロール #400, 2 g/l + 第二燐酸ソーダ, 2 g/l で 40°C, 30 分洗い、蒸留水で洗つて風乾し、金属製の枠に巻いて電気乾燥器を用いて熱処理し、その後再び同様の洗浄を行なつた。蒸熱処理の場合には原糸を金属製の枠に巻いてオートクレーブ中に釣り、約 10 分で昇温し、所定の温度で 10 分間処理し

た後、ブローして約5分で取り出し、その後上記の如く洗淨を行なつた。なお、各試料の強伸度は第1表の如くであつた。

試料はシリカゲルデシケーター中に貯え、実験に供した。

第1表 試料繊維の強伸度

	強度 g/den	伸 度 %
blank	5.5	10.1
乾 138°C	5.8	12.2
乾 178°C	5.6	9.2
蒸 110°C	5.8	10.3
蒸 120°C	5.7	9.6

3. 実験方法および結果

(1) 残留収縮の変化

工業的な熱固定は乾・蒸熱共に残留収縮の減少を主目的としている。先に著者⁷⁾は残留収縮におよぼす熱処理の効果を調べ、特に適度の水分の存在が効果的であることを見出し、水分子が膨潤剤として働き、分子のより安定な再配置を助けるものと考えたが、乾・蒸熱処理を比較した報告は見られないので、まず各試料について熱空気中および熱水中での収縮率を測定した。測定方法は下記の方法によつた。

(A) 糸を約15cmとり、10cmの間隔にマークをつけ、絹布に両端をゆつたりと縫いつけ、30分間 boil し、風乾後糸の収縮率を測定する。

(B) Aと同様のマークした糸に0.11g/210dの荷重をかけ、ピーカー中で boil し、風乾後収縮率を測定する。

(C) Aと同様のマークした糸に、Bと同じ荷重をかけ、100、170、200°Cの電気乾燥器中に30分入れ、冷却後収縮率を測定する。

いずれの場合も原長を a 、収縮後の長さを b とすると
 残留収縮率 $= (a-b)/a \times 100 (\%)$

とした。測定結果は第2表の如くである。

第2表 熱処理による残留収縮率の変化

熱 処 理	A 法	B 法	C 法		
			100°C	170°C	200°C
原 糸	6.7	6.5	0.1	5.6	12.7
乾 138°C	5.0	6.1	-0.7	5.7	13.9
乾 178°C	0.0	3.9	-0.3	3.7	12.2
蒸 110°C	0.0	0.8	-0.6	4.0	13.3
蒸 120°C	0.0	0.0	-0.4	3.6	7.6

この結果を見ると蒸熱処理の場合には乾熱処理に比して低い温度でも大きい効果を示している。

(2) 密度の変化

各試料について、木下⁸⁾の方法に準じて密度を測定した。すなわち、糸を約3mmに切断し、五酸化燐デシケーター中で2週間乾燥したものを試料とし、ニトロベンゼンとベンゼンの各種の比の混合液に入れ、 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で観察し、浮きも沈みもしない混合液が見出されたならば、これをオストワルド(木下改良)型の比重計に移し 25°C の水に対する比重を求め、 4°C の水に対する値を算出した。その結果を第3表に示す。

第3表 熱処理による密度の変化

熱 処 理	密 度
原 糸	1.1411
乾 138°C	1.1418
乾 178°C	1.1469
蒸 110°C	1.1432
蒸 120°C	1.1490

がわかる。

Fig.1. Density-residual shrinkage.
(by dry heat set and wet heat set)

(3) 染色実験の方法

Acit Orange II, Celliton Fast Blue B, Azine Brilliant Blue 6B, を用いた。酸性および直接染料は酢酸ソーダを用いて塩析し、分散性染料はアルコールを用いて再結晶して精製した。染色は内径35mmの試験管に空気冷却管をつけたゴム栓をし、その中心を通してステンレス線をさし入れ、その先にステンレス線製のバスケットをつらし、その中に繊維を入れて染料液中を2cmの振幅で毎分約75回の周期で上下に機械的に振動させた。加温には $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に保つた恒温水槽を用いた。

染色量は残浴を適当にうすめ、分散染料の場合には3倍量のアセトンを加え、光電比色計で濃度を測定した。

なお Celliton Fast Blue B の精製品は分散性が悪いので工業品にアルコールで再結晶して精製したエマル # 10 を等量加えて染色し、精製染料について作製した検量線によつて濃度を決定した。

これら染料の構造を第2図に示す。

第2図 染料の構造式

Acid Orange II.

Celliton Fast Blue B.

Azine Brilliant Blue 6 B.

(4) 平衡染着量の変化

(A) Orange II 2.5, 4.0, 6.0, 7.5, 10.0, 12.5 各 mg/25 cc/0.5 g 繊維の条件で 80°C, 5 時間の染色を行なった。得られた値について浴濃度 C_0 と染着量 C_f の関係を見ると, C_0 がほぼ 0.03 mg/cc 以上においては C_f は飽和に達しているその範囲の C_f の平均値をとつた。

(B) Celliton Fast Blue B 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 mg/25 cc/0.5 g 繊維の条件で 80°C, 10 時間の染色を行なった。 $C_0 \sim C_f$ 図を画くと平衡を示さず, また分配の場合の如く原点を通る直線にもならない。Glenz と Beckman⁹⁾ がアクリル繊維の染色について行なつた実験の場合の如く, 分配と Langmuir 型の吸着が合成されたものと考え, $C_0 \sim C_f$ 線が C_f 軸を切る点の値を近似的に飽和値とした。

(C) Azine Brilliant Blue 6 B 7.0 mg/25 cc/0.5 g 繊維の条件で 90°C, 9 時間の染色を行なつて平衡値を求めた。

これらの結果を第4表に示す。

第4表 平衡染着量 mg/g

染料 熱処理	Orange II	Celliton Fast Blue B	Azine Brilliant Blue 6B
原糸	10.73	2.68	8.72
乾 138°C	10.40	2.56	8.26
乾 178°C	10.26	1.96	6.18
蒸 110°C	10.67	2.52	8.44
蒸 120°C	10.59	2.33	8.20

この結果を見ると, 熱処理によつて平衡染着量は減少することがうかがわれる。乾熱処理と蒸熱処理の違いについては密度に対して比較してみるのが便利だと思われるので第3図に示した。これを見ると, 乾熱処理は蒸熱処理に比べて平衡染着量の減少が著しい。

Fig.3. Density-due absorption.

(5) 拡散係数の変化

Crank によつて示された有限染浴による円柱状繊維物質の染色に対する速度式の図的解法を用いて, 拡散係数を求めた。すなわち Crank の与えている図表¹⁰⁾において, 染色初期には繊維表面に一定濃度の層が形成され, 無限染浴に近い状態とみなせるので, 吸尽率 $E=0$ の曲線について, 5 分間の染着量 C_t と平衡染着量 C_∞ から

拡散係数 D を計算した。繊維の半径 r はデニールの実測値より求め、 $r^2 = 434.5 \times 10^{-8}$ とした。染色条件は、Orange II 20 mg/50 cc/g (氷酢 0.02 cc/100 cc) 80°C $C_\infty = 5$ hr, Celliton Fast Blue B 20 mg/50 cc/g 80°C $C_\infty = 10$ hr, Azine Brilliant Blue 6 B 4 mg/50 cc/0.5 g (氷酢 0.005 cc/100 cc) 90°C $C_\infty = 9$ hr を用いた。その結果を第5表に示す。

この結果を密度に対して図示すると第4図の如くな

第5表 拡散係数 cm^2/min

染料	Orange II	Celliton Fast Blue B	Azine Brilliant Blue 6B
熱処理			
原糸	7.01×10^{-8}	3.37×10^{-8}	0.60×10^{-8}
乾 138°C	5.61	3.20	0.06
乾 178°C	2.17	2.57	0.16
蒸 110°C	5.34	2.45	0.67
蒸 120°C	5.34	3.04	0.82

る。乾熱処理によつて拡散係数は著しく小さくなるが、蒸熱処理の場合にはあまり小さくならない。むしろ大きくなる場合もある。

Fig. 4. Density-due diffusion velocity.

4. 実験結果の考察

第3表に明らかなように、同じ温度で比較すると乾熱処理より蒸熱処理の方が密度の増加が著しい。これは水が存在した方が膨潤作用によつてセグメントの移動が容易でクリスタリットの生長拡大が起こりやすいのであると思われる。また残留収縮の減少も著しいが、これも水の存在によつて一層容易にセグメントが不安定位置の水素結合を脱して安定位置に移動し、再び水素結合を生成して安定化するのであらうと考えられる。

ところで同じ密度について比較してみても、乾熱処理と蒸熱処理で残留収縮や染色性は著しい差がある。これは明らかに両方法によつて起こる微細構造変化に相異のあることを示しているものと考えねばならない。以下にこの相異について考察を進めよう。

すなわち実験事実によれば同じ密度でも

(1) 残留収縮は蒸熱処理の方が小さい。(第1図参照) これは同じ密度でも蒸熱処理の方が不安定位置にあるセグメントが少く、結晶領域のまとまりがよいのに対して乾熱処理では不安定位置のセグメントの多い、まとまりの悪い結晶構造を持つているものと思われる。

(2) 同じ密度でも平衡染着量は蒸熱処理の方が大きい。(第3図参照) これは蒸熱処理の方が染料の侵入し得る領域に露出している染着座席が多いことを示している。しかし密度が等しいのであるから非結晶領域が多いということではなくて、非結晶領域のポアサイズ分布⁽¹⁾が蒸熱処理では大きい方に偏在していると考えねばならない。更に染料の侵入し得る領域は染料分子の大きさによつて相異すると考えられるから、分子の小さい時には乾熱処理でもかなり内部まで侵入し得るので蒸熱処理との差はあまり著しくないが、分子が大きいと乾熱処理が染料分子の侵入が著しく困難となるので蒸熱処理との差は大きくなると思われる。染料の種類が異なるので染着機構が同じでないから、厳密な比較はできないが、分子の大きい Azine Brilliant Blue 6 B が最も大きい平衡染着量の差を示しているのは興味がある。

(3) 同じ密度でも拡散係数は蒸熱処理の方が大きい。(第4図参照) これは非結晶領域のポアサイズが大きいことを示していると考えられる。Azine Brilliant Blue 6 B の場合その差が最も著しく、蒸熱処理により原糸よりも大きくなっていることから、染料分子の大きさとポアサイズとの関連が考えられる。すなわち小さい染料では孔隙の大きさがあまり問題にならずむしろその数が問題になるが、大きい染料では孔隙の大きさが拡散を支配すると考えられる。ポアサイズは原糸より蒸熱処理の方が大きいとすると、比較的大きい染料分子は原糸では拡散困難であり、蒸熱処理によつて拡散は容易にな

る傾向を示す。しかし、比較的小さい染料分子ではその傾向を示さぬのは、原糸でも拡散はかなり容易であり、しかも蒸熱処理によつて生じる孔隙が例えば染料2分子以上が並列して通過し得る位に巨大なものでない限り、その数の影響を受けるが非結晶領域全体は量的に変化がないとすると結局孔隙の数は減少していることになり、その影響を受けて拡散係数は若干低下するのであらうと思われる。蒸熱処理の場合 Azine Brilliant Blue 6B の拡散係数は原糸より大きいのに平衡染着量が原糸より低いのも侵入可能の空洞の数が少ないというように考えれば一応うなずける。

以上の考察から次のような微細構造変化が考えられる。すなわち、分子鎖員の運動は結晶領域中よりも非結晶領域の方が一層自由であるから、本実験のような熱処理によつて既存の結晶部分の分散はあまり起こらないものとし非結晶領域に存在する分子鎖員の移動が主として起こるとする。乾熱処理と蒸熱処理の最も大きい相異

BLANK

DRY SETTING

WET SETTING

Fig. 5. Representation of structures in the fibre.

は水の存在という点であり、水の存在による分子間凝集内部エネルギーの低下によつて非結晶領域の分子鎖員はより容易に滑動し得ると考えると、見かけ上等しい密度のものでも乾熱処理による場合には比較的局所的なクリスタリットの発生および生長に止まり、繊維内部には多数の小規模な結晶領域が散在し(微晶構造)非結晶領域のセグメントはかなりもつれた構造となるのに対して、蒸熱処理の場合には比較的大規模なクリスタリットが塊状に配置され(巨晶構造)非結晶領域の不安定な位置のセグメントはかなり大きく移動して安定位置におちついた構造となるであらうと思われる。実際に染色の行なわれる非結晶領域のみに着目すれば微晶的变化の場合には非結晶領域が少なくなり孔隙の大きさも小さく数も少くなるのに対して、巨晶的变化の場合には非結晶領域の数は少くなるが、分子鎖員の一個の非結晶領域の大きさは大きく分布は粗でその分子間隙はむしろ大きくなると考えられるのである。第5図はこの考えを模型的に示したものである。

金網¹²⁾は6ナイロンのフェノール収着によるラテラルオーダー (L.O.) 分布の推定を行ない、蒸熱処理によつてL.O. の中間の領域が消失し、高結晶領域と非晶領域との境界が比較的画然とするという極めて興味ある結果を得ている。また鶴田、古下¹³⁾は小角散乱の実験から蒸熱処理によつて著しく結晶化度およびクリスタリットが大きくなることを認めている。これらの結果は染色性の変化から推論したところと大体一致する。

5. 結 論

ナイロン6を乾熱処理した時と蒸熱処理した時とで染色性の変化は同じでない。一般に蒸熱処理の方が染料の拡散係数と平衡染着量は大きく、残留収縮は小さい。これらのことから蒸熱処理では水分子の存在によつて非結晶領域の分子セグメントの移動が容易で結晶の成長が著しく、結晶間隙が大きい構造となるのに対して、乾熱処理の場合には結晶の成長は比較的少く、蒸熱処理の場合

より小さい結晶が各所に散在し結晶間隙が小さい構造となつているものと考えられる。

本研究について有益な御助言を賜つた東工大前田弘邦教授並びに福井大清水融助教授、日本レイヨン古下昭雄氏および本研究に用いたナイロン試料を御恵

与下さいました東洋レーヨン中央研究所吉田皆蔵氏に対し心から御礼を申し上げます。

文 献

- 1) Munden, Palmer; *J. Soc. Dyers & Col.*, 63, 430 (1947)
- 2) 安田武, 佐藤吉宜; 織学誌, 13, 338 (1957)
- 3) 清水融, 宮岡宇一郎; 織学誌, 14, 563 (1958)
- 4) Lyle, Jannarone & Thomas; *Ame. Dyes. Rept.*, 40, 585 (1951)
- 5) 清水融, 宮岡宇一郎; 織学誌, 14, 637 (1958)
- 6) 鶴田基弘, 古下昭雄; 高分化, 16, 274 (1957)
- 7) 安田武; 織学誌, 10, 186 (1954)
- 8) 木下幸夫; 洋レ, 9, 1 (1954)
- 9) O. Glenz, W. Beckmann; *Mell. Textilber.*, 38, 296 (1957)
- 10) J. Crank; *The Mathematics of Diffusion*, p. 71 (1956)
- 11) 前田弘邦, 大園正樹; 第5回東京化繊研究会講演集 p. 14 (1959)
- 12) 金網久明, 織学誌; 14, 442 (1958)
- 13) 鶴田基弘, 古下昭雄; 高分化, 16, 391 (1959)