(昭和 36 年 3 月 17 日受理)

アクリル系合成繊維に関する研究

(V) アクリル酸メチル共重合繊維の染色性について

武庫川女子大学 安 田 武・田 中 宮 子

STUDIES ON SYNTHETIC FIBERS PRODUCED FROM ACRYLONITRILE (5)
ON DYEING PROPERTY OF ACRYLONITRILE-METHYLACRYLATE COPOLYMERIC FIBER

By Takeshi Yasuda and Miyako Tanaka

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

Synthetic fibers were produced, in the laboratory work, from varieties of copolymer with methylacrylate 0-8 mol%. Concerning these fibers, the following facts were observed.

- (1) In fibers rich with methylacrylate the diffusion velocity of dispersed dye and cationic dye are large. The equilibrium value of the dispersed dye increases, and that of cationic dye does not increase conspicuously.
- (2) It is concluded that the width of dye molecule has a great influence on the diffusion of dyes.
- (3) It is also concluded that the cationic dye can be combined with the end group of fiber molecule.
- (4) Temperature has a great effect on dyeing, and the temperature at which dyeing property increases rapidly corresponds to the second order transition temperature.
- (5) It is estimated that the pore size of the amorphous portion in dyeing is probably 8-15Å.

(Received March 17, 1961)

1. 緒 言

アクリル系繊維は分散性染料、塩基性染料などによって染まるが、このうち分散性染料についてはニトリル基がアセテート、テリレン、ナイロンの中にあるカルボニル基と似ており、N原子に分散染料の水素供給基が水素結合するものと考えられている¹⁾。また塩基性染料については Würz²⁾ はニトリル基の電子吸引性のために α 位の水素原子が H^+ として解離しやすくなり、染料の塩基性基とイオンの結合すると述べ、さらに Glenz と Beckman³⁾ は等温染色曲線が飽和値を示し、種々の塩基性染料に対する繊維当量の等しいところから繊維中には条件によって中和することのできる活性な酸性基が存在し、それは末端酸性基であると考えている。

これらの説はまだ実験の根拠が充分ではないが、ポリアクリロニトリルは染色座席にとぼしいとは考えられていない。一般に難染色の合成繊維には2つの種類があり、その1つは染料を吸着する明確な座席を持たぬものであり、他の一つは染料を吸着する座席を持っているが、ち密な物理的構造を持つているので繊維内での染料の拡

散の甚だしく遅いものである。ポリアクリロニトリル繊維は後者に属するとされている⁴⁾。これはニトリル基が強い極性を持ち、しかもディメンションが小さいので、分子鎖間に強固な凝着が行なわれるのによるものである。そこでこれに対して比較的ディメンションの大きいメチルエステル側鎖を入れればその立体障害によって分子鎖相互の接近がまたげられるので、非結晶領域を増しその結果染料の拡散速度が大きくなるとともに染料がいままで到達できなかった部分にも拡散侵入して染着量が増す可能性がある。

もとより非結晶領域における染料分子の通路となり染着の場所となる分子鎖間隙は固定されたものではなく、温度が上昇すれば分子セグメントの熱運動が盛んとなるから染料分子の通過または侵入し得る孔隙の造られる確率を増し拡散速度は大きくなり、また染料の到達できる活性の染着座席が増して平衡染着量の増大も予想される。この場合分子セグメントの動きやすさの変化に関係するいわゆる2次転移点の出現が期待されるが、その温度は共重合により若干低下すると思われる。これらの点に興味をもったので以下の実験を行なった。

2. 試料および実験方法

染色試料は前報⁹⁾に記載の方法で実験室的に製造した。重合条件は前報と同様である。原液は 15% ジメチルホルムアミド溶液を用い、ノズルはステンレス 0.1 mm 50 孔で、紡糸圧力 0.3 kg/cm²、凝固浴はブタノールで浴長 120 cm、ガイド角 39 度、第 2 浴 110°C グリセリン、浴長 40 cm、捲取速度 16 m/min、なお 2-G と 4-G は第 1 浴と第 2 浴の間に 5.4 m/min のゴデットを入れた。紡糸後、120°C 60 min 熱処理を行ない、スコアロール #400、2 g/L で 30 min 洗浄し、水洗、風乾後シリカゲルデシケータ中に保存した。第 1 表にその強伸度などを示す。

第 1 表 試料の諸性質

試料番号	仕込 mol %		平均重合度 $\bar{P}$ (powder)	繊度 d	引張強度 g/d	引張伸度 %
	A. N.	M. A.				
1—S	100	0	987	101	1.64	17.6
2—S	98	2	993	190	1.03	24.5
3—S	96	4	1040	132	1.43	22.5
4—S	94	6	1040	97	1.70	19.8
5—S	92	8	1160	84	1.43	21.2
2—G	98	2	993	85	2.09	23.8
4—G	94	6	1040	71	2.14	15.4

染料は分散性染料 2 種と塩基性染料 2 種を用いた。分散性染料は工業品を用いたが、濃度の測定にあたってはエチルアルコールで再結晶した精製品を用いて画いた検量線によつて純品としての濃度を測定した。塩基性はエチルアルコールで再結晶した精製品を用いた。染色実験は内径 35 mm の試験管に繊維 0.5 g と染液 25 c. c. を入れゴム栓をしたものを恒温槽に入れ時々振とうした。が拡散速度を求める場合にはゴム栓の中央に内径 3 mm、長さ 20 cm のガラス管をつけ、その中心を通してステンレス線を入れ、その先端につけたステンレス製のバスケットに繊維を入れて、60 回/min、振幅 2 cm の上下運動をさせた。分散性染料の場合、染色終了後繊維を取り出して冷水で洗い、残浴と洗浄液を合わせて 500 c. c. にして、これを適当にうすめてその一部をとり、3 倍量のアセトンを加えて光電比色計で濃度を測定した。塩基性染料の場合は残浴と洗浄液を合わせて適当にうすめて光電比色計で濃度を測定した。なおセルはエマールおよびエチルアルコールで十分に洗浄した。

3. 染色性におよぼす共重合比および染料分子の大きさの影響

まず 2-G と 4-G について、平衡 染着量と拡散係数を求めた。染色条件は分散性染料の場合は、染料 25 mg/25 c. c./0.5 g で、染料と同量の分散剤を加え、塩基性染料の場合は、染料 20 mg/25 c. c./0.5 g で染浴 100 c. c. あたり氷酢酸 0.02 c. c. を含ませた。温度は 100°C である。拡散係数は 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図的解法¹⁾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_5 と平衡染着量 C_∞ から拡散係数 D を求めた。繊維の半径 r は繊維の断面を仮に円と見なし、比重の測定値を用いてデニールから算出した。比重は繊維を 2~3 mm に切断し、五酸化磷デシケータ中で乾燥したものを試料とし、ベンゼンと四塩化炭素の各種の比の混合液を用いて浮沈法により求めた。

第 2 表に初期および平衡染着量を、第 3 表に比重を、第 4 表に拡散係数を示す。なお C_∞ は分散性染料は 1560 分、塩基性染料は 3210 分の値である。

第 2 表 初期および平衡染着量 mg/g

試料 染料	2G		4G	
	C_5	C_∞	C_5	C_∞
Celliton Fast Blue B	0.16	2.46	0.97	4.52
Celliton Fast Orange GR	0.64	2.92	5.40	6.90
Rhodamine BH	0.85	13.20	2.00	12.76
Malachite Green	3.40	39.30	5.50	39.10

第 3 表 試料繊維の比重

試料	比重
2—G	1.204
4—G	1.164

第 4 表 拡散係数 D cm²/min

試料 染料	2—G	4—G
Celliton Fast Blue B	0.010×10^{-8}	0.097×10^{-8}
Celliton Fast Orange GR	0.118	1.892
Rhodamine BH	0.010	0.052
Malachite Green	0.017	0.102

以上の実験結果について、まず第 4 表をみると、2-G にくらべて 4G の方が染料の D が著しく大きいことが

わかる。また、染料別にみると Celliton Fast Orange GR の D が著しく大きく他の染料は大凡同じ程度である。また、第2表の C_{∞} をみると分散性染料の場合には 2G より 4G の方が増加している。しかし塩基性染料では 2-G と 4-G とで大差がない。

これらの結果について理由を明らかにすることは今後の問題であるが、一応以上の実験結果から説明をつけてみると次のようなことが考えられる。

(1) 2-G に比べて 4-G ではエステル側鎖の数が増加しているから、その空間障害効果によつて分子鎖相互の平行配列はかなりさまたげられ、その結果各所に結晶化の進まないいわゆる非結晶領域をより多く残していると思われる。このことは密度の値からもうなずける。このような非結晶領域は染料の拡散通路となるものであるから、2-G にくらべて 4-G の方が染料の D が大きいのは当然であると考えられる。

(2) Celliton Fast Orange GR が著しく D が大きく、他の染料が種類が異なるにもかかわらず D が大体同じ程度である理由については染料の大きさに着目したい。第5表はこれら染料の大きさを示している。ただしファンデルワールス半径を考えに入れた分子模型から測定した値である。繊維の非結晶領域の分子鎖間隙、すなわち分子鎖の熱運動によつて形成される孔隙を模型的に円孔と見なし、そこを通過する染料分子を板状長方体と見なせば、この円孔の直径と染料分子の幅との関係は非常に重大な筈である。もし第5表の幅に相当する直径の円孔があれば染料分子はかろうじて通過できるが、これより小さい直径の円孔には染料分子の方向をいかにしても通過させることはできない。なお染料分子の厚さはほぼ同様であり、しかも幅に対して小さいので染料の通過する孔隙を円形と見なす場合には無視できる。このように考えると、第5表において Celliton Fast Orange GR が長さについては他の染料と大差がないにもかかわらず、幅が他の染料に比べて著しく小さいので、 D が他の染料の D よりも著しく大きいのではないと思われる。また他の3種の染料の幅が大差ないことは、 D も大差ない理由ではないかと考えられる。もとより、染料の種類も異なり、また染料の拡散の起動力となるものは繊維中（媒体中）の染料の化学ポテンシャルの勾配であるから、染料の大きさのみが拡散を支配しているとはいえないであろうが、後記する温度効果について考えてみてもわかるように、この繊維の場合には分子鎖員の熱運動によつて作られる孔隙を染料がようやく通過し得るかどうかが、律速段階となり染色を殆ど支配していると考えられるから上記のような推察も可能だと思われる。なお、Malachite Green が Rhodamine BH より D が大きいのは幅はほ

ぼ等しいが長さが小さいためだと思われる。

第5表 染料分子の大きさ

染料	大きさ	分子量	長さ Å	幅 Å
Celliton Fast Blue B		266.2	19.3	13.6
Celliton Fast Orange GR		242.1	20.4	8.7
Rhodamine BH		443.3	28.6	14.7
Malachite Green		329.2	19.45	15.0

(3) 平衡染色量が分散性染料において、2-G に比して 4-G の方が大きい理由については、共重合によつて非結晶領域が多くなるので、非結晶領域に露出した染色活性の染色基が増加し、その結果 C_{∞} が増大したものと思われる。この場合、分散性染料はエステル側鎖のカルボニル基にも染色するだろうから、共重合によつて染色基の総数には変化がなく、もつぱら非結晶領域の拡大によつて染色座席が増した結果であると考えられる。塩基性染料の場合には、もし CN 基に染色するとすればエステル側鎖は親和性を示さないから 2-G に比べて 4-G は染色基が約 4% 少ないわけである。またエステル側鎖のほとんどは非結晶領域に存在すると思われるので、非結晶領域に限定して考えれば、共重合比の増加による染色活性の CN 基の存在割合の減少は無視できないと思われるが、分散染料の染色結果から推察すれば非結晶領域の染色活性表面はほぼ 2 倍になっていることになるから、当然塩基性染料の C_{∞} もかなり増加するはずである。しかし第2表の実験結果によれば、2-G と 4-G でほとんど大差が認められない。従つて CN 基に染色すると言う考えはこの場合疑わしい。

そこで次に塩基性染料は末端基に染色すると考えてみることにする。末端基の所在を考えるとディメンジョンの大きい酸性末端基の存在する部分は多くの場合非結晶領域となるであろうから、そのほとんどは非結晶領域に存在すると思われる。もとより繊維内部に染料の侵入し得ない結晶領域と染料の侵入し得る非結晶領域とが明白な境界をもつて存在するなどということは考えられないことで、いわゆる結晶領域がすべて完全な結晶格子であると考えるのは無理であり、ある程度結晶格子が乱れて末端基が包蔵されているが、染料分子のような大きいものはとても侵入不可能であるという程度の結晶領域が実際には存在するわけである。ナイロンのアミノ末端基のようなものはかなりそのような領域に存在する可能性がある。しかしこの場合、レドックス触媒の切片による酸性末端基は大きいのでそのほとんどは染料の侵入可能な非結晶領域に存在すると考えてよいと思われる。従つてさらにエステル側鎖の存在によつて非結晶領域を増加しても染色活性の（露出した）末端基がさらに増加すると

は考え難い。このように、共重合比の増加によつて C_0 の増加しない事実は、塩基性染料が酸性末端基に染着すると考えれば説明できる。

次に各種の共重合比の試料について、上記と同様の染料濃度で温度および時間を工業的条件に近い 90°C 、2 時間として染色を行ない第 1 図、第 2 図の結果を得た。

Fig. 1. Effect of monomer ratio on dispersed dye uptake.

Fig. 2. Effect of monomer ratio on cationic dye uptake.

共重合比の増大とともに染着量は著しく増大し、特に 4mol% 以上ではほとんど直線的に増大している。この場合、染色時間が短いいわゆる拡散過程であるから平衡染着量よりも拡散係数の影響を大きく受けていると思わ

れるので、各染料ともに共重合比の増加によつて染着量の増大しているのはうなづける。Celliton Fast Orange GR が Celliton Fast Blue B より、Malachite Green が Rhodamine BH より、染着量が多いのも主として拡散係数の差によるものと思われる。

なお塩基性染料の場合 1-S が著しく染着量が多いがこれについては別に検討しているので追つて報告したい。

次に全く同様の方法でナイロン 6 (グリロン 210 d. BL), テトロン (6d ステープル), カネカロン (3d ステープル) を染色した。その結果は第 6 表の如くである。

第 6 表 他種繊維との染着性の比較 (吸尽%)

試料	Celliton Fast Blue B	Celliton Fast Orange GR
ナイロン 6	34.49	63.75
テトロン	1.89	7.93
カネカロン	12.02	19.84

第 6 表によれば 1-S の染着性はテトロンにほぼ等しく 6% 程度の共重合によつてカネカロンの程度に増大する。カネカロンにおける塩化ビニルの共重合比が大きい (ほぼ 60wt%) に対して、アクリル酸メチルは少量 (5~7mol%) の共重合によつて同じ程度の染着性を示すのは、塩化ビニル側鎖がニトリル基と略同じ程度の大きさであるのに対して、メチルエステル基が甚だ大きいためであろうと思われ、側鎖の立体的な効果が染色性に大きい影響をおよぼすことがうかがわれる。

4. 染色性におよぼす温度の効果

1-S, 5-S, および 4-S を試料として工業的条件に近い条件で温度のみを変えて染色を行なつた。すなわち、分散性染料は染料 25mg/25c.c./0.5g で、塩基性染料は染料 20mg/25c.c./0.5g で 90 分間染色した。その結果第 3 図、第 4 図、第 5 図を得た。

これを見ると例えば 5-S では 70°C 以下では染着は極めておそく、それ以上の温度上昇によつてはじめて染着が急に増大している、この結果は Kramrish⁷⁾ がオーロン 42, アクリランなどについて Cibacet Sapphire Blue LG を用いて行なつた実験結果と極めてよく似ている。一般に温度が上昇すれば染色速度の増すのは当然としても、このように急激に変化するのは何故であろうか。繊維の構造があまり密でなく、比較的染料分子の拡散の容易な場合には温度効果はそれ程著しくないであろうけれども、高分子鎖間隙の大きさと染料分子の大きさが接近していて染料分子の通過が不可能または極めて困難な場合には高分子鎖の熱運動によつて間隙の拡大され

Fig. 3. Effect of dyeing temperature on dispersed dye uptake. (polyacrylonitrile fiber)

Fig. 4. Effect of dyeing temperature on dispersed dye uptake. (Acrylonitrile-methylacrylate copolymer fiber)

る機会の増大するにおよんではじめて染料は拡散が可能となるはずである。従つてこのような染着性の急に増大する温度は非結晶領域の高分子セグメントの動きやすさに関連したいわゆる2次転移点とおおよそ一致してはならない。染料分子が比較的大きい Celliton Fast Blue B で1-Sを染めた第3図についてみると染着曲線が急に上昇するのは100°C付近でありポリアクリロニトリルについて求められた2次転移点100°C⁹⁾、87°C⁹⁾、90~

Fig. 5. Effect of dyeing temperature on cationic dye uptake. (Acrylonitrile-methylacrylate copolymer fiber)

100°C¹⁰⁾におおよそ一致している。同様に、4-S および5-Sでは80および70°C付近に2次転移点があると思われる。アクリル酸メチルの共重合によつて結晶化度が低下し同時に分子間凝集力が低下する結果ポリアクリロニトリルに比べて低い温度で非結晶領域の高分子セグメントの熱振動がはげしくなるから2次転移点が低下することは予想される。なお一般に温度-染着曲線の立上りの早い染料は同じ温度について比較すると染着量も大きいのは興味がある。これはおそらく小さい染料ほど低い温度の高分子鎖熱振動によつてできる高分子鎖間隙を通過侵入しうる確率が大きく従つて拡散速度も大きいことを示すものである。またこれに関連して例えば分子の大きさの著しく異つた染料を混合して染色すると例えば第3図において90~100°C付近のように主として分子の小さい染料だけが染まつて分子の大きいものは染まらないという現象の起こる可能性がある。なお以上の考察から分子間隙のおおよその大きさを推定してみよう。仮に間隙の径が29Å程度以上とすると実験に用いた染料はいかなる方向からでも通過が容易であり、実験結果から考えたところと矛盾する。8Å程度以下とするとどの染料も通過不可能である。20~29Åの範囲では長さの影響が現われるはずである。15~20Åの範囲では幅の影響があまり著しく現れないのではないかと思われる。従つておそらく例えば Celliton Fast Orange GR が染まりはじめ、他の染料は未だ拡散が困難だという70°C付近の温度域では、分子鎖間隙は8~15Åの程度ではな

いかと推察される。もとより熱振動によつて瞬間的に生成される分子鎖間隙に対して固定したディメンションを考えることはできないからこれは平均的な値を示すものである。なお一般に、染料の拡散に対して染料分子の分子量や分子の大きさ（長さ）が論じられているようであるけれども上記の実験結果は分子の幅が重要であることを示しているのは興味がある。繊維内部の拡散は分子鎖間隙を通過して行なわれるから染料分子の幅が支配的であることは当然であろう。また非結晶領域の分子鎖間隙を模型的にスリット状のものと考えると染料分子はほぼ同じ厚さの板状の構造を持つているので実験結果をうまく説明できない。従つて円孔に近い孔隙を考えるのが適当であると考えられる。

5. 結 論

アクリロニトリルとアクリル酸メチルの共重合繊維について、

(1) アクリル酸メチル 2 (mol)% のものと 6% のものとを比較したところ、後者は前者に比して、分散性染料および塩基性染料の拡散係数が大きい。平衡染着量は分散性染料のとき増大し、塩基性染料では著しい差が認められない。

(2) 染料の拡散に対して染料分子の幅が大きく支配している。

(3) 塩基性染料は末端基に染着するものと考えられる。

(4) 工業的条件ではアクリル酸メチル共重合比の増

大する程、染着量が増大する。

(5) 染色におよぼす温度の効果は著しく、ポリアクリロニトリル繊維およびアクリル酸メチル 8% 共重合繊維の染色性が急に増大し始めるのは、それぞれ 100°C および 70°C 付近で、これは 2 次転移点に対応するものと思われる。

(2) 染色温度 70°C 付近の温度域における非結晶領域の分子鎖間隙は 8~15 Å の程度ではないかと推察される。

■本研究について有益な御助言を賜りました東京工大 関戸実博士、並びに東洋レーヨン株式会社 吉田皆蔵氏に対して深く謝意を表します。

文 献

- 1) R. Hill; *Fibers From Synthetic Polymers.*, p. 531 (1953)
- 2) A. Würz; *Mell. Textilber.*, 37, 83 (1956)
- 3) O. Glenz, W. Beckmann; *Mell. Textilber.*, 38, 296 (1957)
- 4) T. Vickerstaff; *The Physical Chemistry of Dyeing.*, p. 484 (1954)
- 5) 安田武; 織学誌, 17, 27 (1961)
- 6) 関戸実; 染色加工講座, 2, p. 132 (1958)
- 7) B. Kramrish; *J. Soc. Dyers & Col.*, 73, 85 (1957)
- 8) F. Wurstlin; *Kolloid. Z.*, 120, 184 (1951)
- 9) H. J. Kolb, E. F. Izard; *J. App. Phys.*, 20, 564 (1949)
- 10) 片山将道, 神原周; 織学誌, 9, 337 (1953)