総 括

分散染料のモデル染料を用いて、ホルマール化ビニロンに対する分散染料の染色機構をアセテートレーヨンと比較検討した。

(1) ホルマール化ビニロンの染色においてモデル染料の等温染色曲線はアセテートレーヨンの場合と同様に直線で表わされることから、ホルマール化ビニロンに対する分散染料の染色機構はアセテートレーヨンの場合と同じく染料の繊維に対する溶解現象によるものと思われる。

(2) ビニロンのホルマール化度の増加に従つてモデル染料溶液と繊維間における分配率が著しく増大することから、分散染料はホルマール基を有する基質に対して染色するものと考えられ、このような現象から、ホルマール化ビニロンは分散染料に対して一種の混合溶媒的な挙動を示すものと思われる。

(3) ホルマール化ビニロンに対する分散染料の親和力を求める式としては Majury がアセテートフィルムに用いた式にさらにホルマール化度の函数として表わされる補正項を導入した式によつて計算することができる。

(4) ホルマール化ビニロンに対するモデル染料の親和力はホルマール化度の増加にともなつて増大する傾向にあるが、一方染色熱およびエントロピー変化はモデル染料によつて増加あるいは減少することを認めた。

(5) ホルマール化度約 35mol % 以上のビニロンに対するパラミノアゾベンゼン、パラニトロアニリンおよびパラニトロジメチルアニリンの親和力はアセテートレーヨンに対する値と同程度かやや大きく、染色熱もアセテートレーヨンの場合にほぼ匹敵する値を示した。

(6) 非極性なアゾベンゼンのホルマール化ビニロン

に対する親和力および染色熱はアセテートレーヨンの場合に比して劣り、エントロピー変化は負の値であるなどの異常性を示し、水素結合以外の力でホルマール化ビニロンに染色するものと考えられる。

付記 本研究に際しご指導を賜つた田辺健一博士に深く感謝する。なお本研究の概要は昭和 35 年 5 月の繊維学会春期研究発表会において報告した。

文 献

- 1) G. H. Ellis; *J. Soc. Dyers. Col.*, 40, 285 (1924)
- 2) K. H. Meyer, C. Schuster, M. Bülow; *Melliand Textilber.*, 6, 737 (1925) 7, 29 (1926)
- 3) V. Kartaschoff, G. Farine; *Helv. Chim. Acta*, 11, 813 (1928)
- 4) T. Vickerstaff, E. Waters; *J. Soc. Dyers. Col.*, 58, 116 (1942)
- 5) Idem; "The Physical Chemistry of Dyeing", 2nd ed., 324, 328, 442, 484 (1954)
- 6) C. L. Bird, F. Manchester, P. Harris; *Discussion Faraday Soc.*, 1954, No. 16, 85
- 7) M. J. Schuler, W. R. Remington; *Ibid.*, 1954, No. 16, 201
- 8) E. H. Daruwalla, H. A. Turner; *J. Soc. Dyers. Col.*, 69, 240, 440 (1953)
- 9) T. G. Majury; *Ibid.*, 70, 442 (1954)
- 10) C. L. Bird, F. Manchester; *Ibid.*, 71, 604 (1955); 73, 199 (1957)
- 11) 吉武春男; 有機合成協会誌, 14, 26 (1956)
- 12) A. G. Stromberg; *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 962 (1949)
[C. A., 44, 407 i (1950) より]
- 13) 桜田一郎, 吉崎修; 高分子化学, 10, 306 (1955)
- 14) 関集三; 化学と工業, 6, 219 (1958)
- 15) M. St. C. Flett; *J. Soc. Dyers. Col.*, 68, 59 (1952)

(昭和 38 年 2 月 16 日受理)

ビニロンの染色性に関する研究

第 6 報 染色濃度および色彩的性質におよぼすホルマール化の影響

倉敷レイヨン株式会社 那須野 昭 文・田 辺 健 一
研 究 所

STUDIES ON THE DYEABILITY OF VINYLON. (VI) THE EFFECT OF
FORMALIZATION OF VINYLON ON THE COLOR-DEPTH AND COLOR-
SHADE OF DYEINGS.

By Akifumi Nasuno and Kenichi Tanabe

(Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., Ltd. Kurashiki City, Japan)

Further experiment were carried out on the effects of formalization of vinylon under the various conditions of reaction, on the color-depths and color-shades of dyeings.

Heat-treated polyvinyl alcohol fiber is formalized under various conditions of reaction and the color depths and the color-shades of dyeings, and dyed with direct-color and disperse-color were measured with the following results:

As formalization proceeds the color-depths and color-shades of dyeings, dyed with direct-color, is generally found to increase initially and then decrease through maximum, on the other hand in the case the color-depth and color-shades of dyeings, dyed with disperse color, is improved with increase in degree of formalization.

The better color-depths and color-shades at the same degree of formalization of dyeings, dyed with direct-color, are obtained, the more swellable to fiber the condition of reaction with the formalization without sodium sulfate. On the other hand, the color-depths and color-shades of dyeings, dyed with disperse-color, are unrelated to the condition of formalization.

These results suggest that the deterioration of dyeing sites in the fiber decreases the degree of the color-depths and color-shades of the dyeing. This may be due to the variation in the existing state of dye in the fiber.

(Received February 16, 1963)

緒 言

繊維状で種々の化学反応を行なった場合生成物の各種性質はその反応度のみでなく繊維の履歴およ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⁾。熱処理後のポリビニールアルコール (PVA) 皮膜あるいは繊維を種々の条件でホルマル化 (FA 化) した場合の比重、膨潤度、耐熱水性、強伸度などの物理的性質と FA 化の関係について研究された例は比較的多いが、FA 化の条件あるいは FA 化度と染色性の関係について研究された例は比較的少なく二、三の報告^{2,3)}がみられる程度で、しかもそれらはいずれも繊維によつて吸収された染料の量に関するものであり、FA 化条件あるいは FA 化度と染色物の染色濃度あるいは色彩的性質に関する定量的研究が報告された例はないようである。本報では乾式および湿式紡糸 PVA 繊維を空气中で熱処理し、さらにボウ硝含有浴あるいは無ボウ硝浴で種々の程度に FA 化したビニロン繊維を直接染料 (Congo Red) および分散染料 (Diacelliton Fast Brill. Blue BF) で染色し、それらの染色物の染色濃度および色彩的性質におよぼす FA 化条件および FA 化度の影響を検討した結果について述べる。

実 験 方 法

(1) 試料繊維

試料としては常法により湿式紡糸した PVA 繊維を空气中で熱処理し、さらにホルムアルデヒド 5%, 硫酸 15%, 硫酸ナトリウム 15% (ボウ硝含有浴) または 0% (無ボウ硝浴) を含有する FA 化浴を用い、浴比 50:1 で 60°C で種々の時間 FA 化したビニロンを用いた。なおそれぞれの試料は前報⁵⁾と同様の方法で洗浄、脱水、減圧乾燥した。第 1 表に実験に用いた湿式および乾式紡糸 PVA 繊維の熱処理条件および熱処理後の性質を示した。

(2) 染料および染色条件

直接染料として Congo Red (C.I. Direct Red 28) をまた分散染料としては Diacelliton Fast Brill. Blue BF (C.I. Disperse Blue 3) を選び、染色は湿度 80°C 一定で、その他はいずれも前報⁵⁾と同様にして行なった。

(3) 染着量 (D_f , mg 染料/g 繊維) の測定

Congo Red の場合は標準染料着量測定法の染色残液の比色法により (第 1 報⁶⁾参照) または Diacelliton Fast Brill. Blue BF の場合は染色残液の酢酸エチル抽出液の比色法により測定した。(第 2 報⁷⁾参照)

第 1 表 湿式および乾式紡糸ポリビニールアルコール繊維の熱処理後の性質

試 料	熱 処 理 条 件 (温度°C, 時間 sec)	繊 度 (d)	乾 強 度 (g/d)	乾 伸 度 (%)	100°C 水中収縮率 (%)
[A] 湿式紡糸ポリビニールアルコール繊維	定 長 熱 処 理 (235, 180)	3.70	3.55	37.8	34.7
[B] 乾式紡糸ポリビニールアルコール繊維	乾熱延伸 400% (227, 3) 乾熱収縮 15% (230, 3)	1.60	3.48	25.6	42.5

(4) 染色濃度および色彩的性質

標準の染色濃度および色彩的性質の測定法に従つて測定した。(第1, 2報参照)

実験結果および考察

(1) 試料繊維の FA 化条件および性質

湿式あるいは乾式紡糸後空气中で熱処理した PVA 繊維をボウ硝含有 FA 化浴あるいは無ボウ硝 FA 化浴で、反応時間のみを変化して種々の程度に FA 化した。FA 化条件および得られた繊維の性質を第2, 3表に示した。

(2) 直接染料染色物の染色濃度および色彩的性質におよぼす FA 化の影響

(i) ボウ硝含有浴 FA 化ビニロン

第2表 ボウ硝含有浴 FA 化ビニロンの性質

試料		F A 化				性 質				
		ホルムアルデヒド (%)	硫酸 (%)	硫酸ナトリウム (%)	温度(°C), 時間 (min)	FA 化度 (モル%)	100°C 水中収縮率 (%)	繊 度 (d)	乾強度 (g/d)	乾伸度 (%)
湿式紡糸ビニロン	2-A-0	—	—	—	—	—	34.7	3.70	3.55	37.8
	2-A-I	5	15	15	60, 3	13.2	12.0	3.69	3.60	38.0
	2-A-II	"	"	"	60, 7.5	21.1	3.9	3.69	3.62	36.2
	2-A-III	"	"	"	60, 22	28.0	5.0	3.71	3.58	35.4
	2-A-IV	"	"	"	60, 100	34.9	4.0	3.72	3.56	32.0
	2-A-V	"	"	"	60, 240	38.9	5.4	3.71	3.64	24.8
乾式紡糸ビニロン	2-B-0	—	—	—	—	—	42.5	1.60	3.48	25.6
	2-B-I	5	15	15	60, 25	12.0	57.0	1.62	3.52	23.5
	2-B-II	"	"	"	60, 5	19.5	11.0	1.63	3.44	21.0
	2-B-III	"	"	"	60, 20	29.9	5.0	1.60	3.62	20.3
	2-B-IV	"	"	"	60, 40	32.6	6.0	1.59	3.70	19.9
	2-B-V	"	"	"	60, 120	37.9	3.8	1.61	3.83	19.2

第3表 無ボウ硝浴 FA 化ビニロンの性質

試料		F A 化				性 質				
		ホルムアルデヒド (%)	硫酸 (%)	硫酸ナトリウム (%)	温度(°C), 時間 (min)	FA 化度 (モル%)	100°C 水中収縮率 (%)	繊 度 (d)	乾強度 (g/d)	乾伸度 (%)
湿式紡糸ビニロン	3-A-0	—	—	—	—	—	34.7	3.70	3.55	37.8
	3-A-I	5	15	0	60, 3	14.4	10.0	3.71	3.54	37.8
	3-A-II	"	"	"	60, 7.5	22.3	3.0	3.70	3.53	36.8
	3-A-III	"	"	"	60, 22	31.8	8.5	3.69	3.62	34.0
	3-A-IV	"	"	"	60, 100	38.1	5.0	3.68	3.65	38.1
	3-A-V	"	"	"	60, 240	42.6	3.7	3.72	3.69	29.0
乾式紡糸ビニロン	3-B-0	—	—	—	—	—	42.5	1.60	3.48	25.6
	3-B-I	5	15	0	60, 2.5	14.6	50.0	1.61	3.46	21.5
	3-B-II	"	"	"	60, 5	21.6	18.0	1.60	3.55	22.5
	3-B-III	"	"	"	60, 20	33.0	12.5	1.62	3.32	23.4
	3-B-IV	"	"	"	60, 40	36.4	8.0	1.60	3.40	25.0
	3-B-V	"	"	"	60, 120	42.8	9.0	1.62	3.45	24.3

湿式紡糸 PVA 繊維をボウ硝含有浴で種々の程度に FA 化したビニロンの染色濃度および色彩的性質を第1 2図に, また乾式紡糸ビニロンの染色濃度を第3図に示した。

(ii) 無ボウ硝浴 FA 化ビニロン

湿式紡糸 PVA 繊維を無ボウ硝浴で種々の程度に FA 化したビニロンの染色濃度および色彩的性質を第4, 5 図に, また乾式紡糸ビニロンの染色濃度を第6図に示した。

(iii) ボウ硝含有浴 FA 化および無ボウ硝浴 FA ビニロンの染色濃度

湿式および乾式紡糸 PVA 繊維をボウ硝含有浴あるいは無ボウ硝浴でそれぞれの程度に FA 化したビニロンの

Fig. 1. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Congo Red of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate containing bath.

Fig. 2. Effects of degree of formalization on relation between Y and P_e in dyeing with Congo Red of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate containing bath.

同一染色量 (10 mg/g) における染色濃度 $\{(K/S)D_f = 10\}$ と FA 化度の関係を第 7, 8 図に示した。

前記 (i), (ii) の結果から湿式および乾式紡糸 FA 化ビニロンの直接染料の染色物における染色濃度および色彩的性質は FA 化浴のボウ硝の有無に関係なく軽度 FA 化によって熱処理後より一たん向の上し, その後さらに FA 化度が高くなるにつれて再び低下し, 高 FA 化度では著

Fig. 3. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Congo Red of dry spun vinylon formalized in sodium sulfate containing bath.

Fig. 4. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Congo Red of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate uncontainig bath.

しく不良になる傾向が認められた。また (iii) の結果からボウ硝含有浴で FA 化したビニロンと無ボウ硝浴で FA 化したビニロンの同一 FA 化度における染色濃度は後者が常に大きく, また軽度の FA 化によって得られる最高染色濃度も後者が大きい。これらの傾向は FA 化ビニロ

Fig. 5. Effects of degree of formalization on relation between Y and P_e in dyeing with Congo Red of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate unctaining bath.

Fig. 6. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Congo Red of dry spun vinylon formalized in sodium sulfate unctaining bath.

ンの直接染料染色物の染色量と FA 化度の関係³⁾とよく類似している。これらの原因に関してはすでに第 3 報³⁾で一部述べたように、ビニロン繊維の直接染料に対する染色座席としては、主として非晶領域の水酸基が考えられ、ホルマル化度の増加はそれらの水酸基量を減少し、従つて繊維中の染色座席量を低下するために同一染色量における染料の繊維内分布がより不均一となり染色

Fig. 7. Relation between $(K/S)_{D_f=10}$ and degree of formalization in dyeing with Congo Red of wet spun vinylon.

Fig. 8. Relation between $(K/S)_{D_f=10}$ and degree of formalization in dyeing with Congo Red of dry spun vinylon.

濃度が低下したものと考えられる。なお軽度のホルマル化によつて熱処理後の繊維よりもすぐれた染色濃度を示す現象については、FA 化の初期において繊維の膨潤による染料に accessible な水酸基の増加の効果が、FA 化によるそれらの blocking の効果に打勝っているためと考えられる。また同一 FA 化度において、無ボウ硝浴で FA 化したビニロンの染色濃度がボウ硝含有浴で FA 化したビニロンのそれよりもすぐれている原因は、FA 化反応中における繊維の膨潤効果は前者が後者より大きく、同一 FA 化度における染料に accessible な水酸基の割合も前者に多いことが予想され、さらに繊維中におけるホルマル基の分布状態について考えると前者では反応中における繊維の膨潤が大きいために FA 化度の分布が後者に比較してより均一であり、従つて FA 化され

Fig. 9. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate containing bath.

Fig. 10. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate containing bath.

ずに残存する水質基の分布も均一となり、従つて染料分布もより均一となり、そのために染色濃度が向上した効

Fig. 11. Effects of degree of formalization on relation between Y and P_e in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of dry spun vinylon formalized in sodium sulfate containing bath.

Fig. 12. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of wet spun vinylon formalized in sodium sulfate uncontain-bath.

果も付加されているものと考えられる。なお湿式紡糸繊維と乾式紡糸繊維ではこれらの現象に対する相違はほとんど認められない。

(3) 分散染料染色物の染色濃度および色彩的性質におよぼす FA 化の影響

Fig. 13. Effects of degree of formalization on relation between K/S and D_f in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of dry spun vinylon formalized in sodium sulfate uncontainig bath.

Fig. 14. Effects of degree of formalization on relation between Y and P_e in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of dry spun vinylon formalized in sodium sulfate uncontainig bath.

(i) ボウ硝含有浴 FA 化ビニロン

湿式紡糸 PVA 繊維をボウ有浴で種々の程度に FA 化したビニロンの染色濃度を第 9 図に、また乾式紡糸ビニロンの染色濃度および色彩的性質を第 10, 11 図に示した。

(ii) 無ボウ硝浴 FA 化ビニロン

湿式紡糸 PVA 繊維を無ボウ硝浴で種々の程度に FA 化したビニロンの染色濃度を第 12 図に、また乾式紡糸ビニロンの染色濃度および色彩的性質を第 13, 14 図に示した。

(iii) ボウ硝含有浴 FA 化および無ボウ硝浴 FA 化ビニロンの染色濃度の比較

湿式および乾式紡糸 PVA 繊維をボウ硝含有浴あるいは無ボウ硝浴でそれぞれ種々の程度に FA 化したビニロンの同一染色量 (10mg/g) における染色濃度 $\{K/S\}_{D_f=10}$ と FA 化度の関係を第 15, 16 図に示した。

前記 (i), (ii) の結果から湿式および乾式紡糸 FA 化ビニロンのいずれの場合にも分散染料による染色物の染

Fig. 15. Relation between $(K/S)_{D_f=10}$ and degree of formalization in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of wet spun vinylon.

Fig. 16. Relation between $(K/S)_{D_f=10}$ and degree of formalization in dyeing with Diacelliton Fast Brill. Blue BF of dry spun vinylon.

色濃度および色彩的性質はFA化浴のボウ硝の有無に関係なく、熱処理後が最も劣り、ホルマル化度の上昇とともに最初やや急激に向上し、一定ホルマル化度(約35%)に達するとその後はあまり変化しなくなる。また(iii)の結果からFA化浴のボウ硝の有無が染色濃度におよぼす影響は直接染料の場合と異なり僅少で、乾式紡糸ビニロンの場合にわずかの差がみられる程度である。この原因については、分散染料のホルマル化ビニロンに対する染色性は主として繊維中のホルマル基に支配され、ホルマル化度の増大は当然分散染料の染着座席を増加し、その分布も均一化され、従つて同一染着量における染料の分布はFA化度の高い繊維ほどより均一となり、これが染色濃度の向上に寄与しているものと考えられる。またFA化の際のボウ硝の有無が染色濃度にほとんど影響しない原因については、ホルマル化ビニロンのホルマル基は総て非晶部分に存在し、染料に対してaccessibleな状態にあり、前述の水酸基の場合のようにFA化の条件によつて、よりaccessibleな状態に変化する可能性がないためと考えられる。なおFA化度が約35%以上で染色濃度が変化しなくなる理由は、本実験条件で得られる最高染着量の染料がそのFA化度で十分均一に分布し、より以上のホルマル化度を必要としないためと考えられる。なお湿式紡糸繊維と乾式紡糸繊維のこれらの現象に対する相違は直接染料の場合と同様ほとんど認められなかつた。

総 括

染色物の染色濃度および色彩的性質におよぼすFA化条件およびFA化度の影響を熱処理後の湿式および乾式紡糸PVA繊維について検討した。これらの繊維をボウ硝含有FA化浴あるいは無ボウ硝FA化浴で反応時間を変化してFA化しFA化度の異なつた試料を作り、これらを直接染料および分散染料で染色し、染色濃度および色彩的性質を測定した。湿式および乾式紡糸ホルマル化ビニロンの直接染料染色物における染色濃度および色彩的性質は、FA化の初期においてFA化度の増加とともに向上し、その後極大を経て低下し、さらに高FA化度では著しく不良となる。一方分散染料染色物のそれらの性質は熱処理後が最も劣り、FA化度の増加とともに最初やや急激に向上し、一定のFA化度(約35%)に達するとその後はあまり変化しなくなる。またFA化浴中におけるボウ硝の有無は直接染料の場合は膨潤性に富む反応条件でFA化した繊維、すなわち無ボウ硝浴FA化繊維は同一FA化度のボウ硝含有浴FA化繊維に比較して、同一染色条件における染着量および同一染着量における染色濃度がともに大きく、一方分散染料の場合

FA化浴のボウ硝の有無にはほとんど関係なく、単にFA化度のみによつて支配されている。これらの現象は一応次のように説明される。

FA化ビニロンの直接染料に対する染着座席としては、繊維中の主として非晶領域に存在する水酸基が、また分散染料に対しては同様にホルマル基が考えられ、FA化度の増加は当然直接染料に親和性を示す水酸基を減少し、分散染料に親和性を与えるホルマル基を増大する。従つて同一染着量における染料の繊維内分布はFA化度の増加によつて、直接染料の場合はその染着座席が減少するためにより不均一となり、分散染料の場合はその染着座席の増加によつて均一となる。このために前者では染色濃度が低下し、後者では逆に向上したものと考えられる。なお直接染料の場合FA化の初期において染色濃度がFA化度とともに一たん増加し、その後極大を経て低下する現象はFA化の初期では繊維の膨潤による染料にaccessibleな水酸基の増加の効果が、FA化による水酸基のblockingの效果に打勝つているためであると考えられる。また膨潤性に富むボウ硝浴FA化繊維が同一FA化度のボウ硝含有浴FA化繊維に比較して同一染色条件下における染着量が大きく、また同一染着量における染色濃度がすぐれている理由も上述の場合と同様に膨潤によるaccessibleな水酸基の増加の效果によつて説明できると思われる。なお分散染料の場合にこのような膨潤効果による異常性がほとんど認められない理由は、本染料は繊維の水酸基よりはホルマル基に対してより大きい親和性を有し、かつホルマル基はその生成過程およびその分子構造あるいは染料の染着機構⁴⁾などから考えてそれらの総ては繊維の非晶部分のみに存在し、染料に対し常にaccessibleな状態にあるため、膨潤によつてそれらの割合が変化する可能性がないためと考えられる。

本研究に際しご指導をいただいた当社取締役研究部長大杉鉄郎博士に深く感謝する。なお本研究の概要の一部は昭和33年11月第2回PVA討論会で発表した。

文 献

- 1) 例えば C. F. Goldthwait; *Text. Res. J.*, 21, 55 (1951); C. F. Goldthwait, E. M. Buras, Jr. A. S. Copper; *ibid.*, 21, 831 (1951)
- 2) 吉武春男; ビニロンの染色加工, 7 (1951)
- 3) 田辺健一, 森本脩; 織学誌, 11, 96 (1955)
- 4) 那須野昭文, 五十嵐良一; 織学誌, 投稿中
- 5) 那須野昭文, 田辺健一; 織学誌, 18, 1011 (1962)
- 6) 那須野昭文, 田辺健一; 織学誌, 16, 235 (1960)
- 7) 那須野昭文, 田辺健一; 織学誌, 16, 241 (1960)
- 8) 那須野昭文, 田辺健一; 織学誌, 17, 263 (1961)