(昭和47年3月23日受理)

分散染料によるナイロン仮より加工糸の 染色性に関するモデル的検討

* 大阪府立繊維工業指導所 森実弘司

** 繊維高分子材料研究社所 須田昌男・中島富士雄

A STUDY ON THE DYEING BEHAVIOUR OF A MODEL FIBRE FOR A FALSE TWISTED NYLON YARN WITH A DISPERSE DYE

By Hiroshi Morizane, Yoshio Suda** and Fujio Nakajima****(Textile Research Institute of Osaka Prefecture,
Minamieguchi-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka City)**(Research Institute for Polymers and Textiles,
Sawatari, Kanagawa-ku, Yokohama City)

In order to obtain some fundamental data on the dyeing of a false twisted nylon yarn (dry heated) with disperse dyes, the diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 7 into a model fibre and the surface dye concentration have been studied by microspectrophotometric (MSP) method.

The model fibre, prepared by twisting and dry heating of nylon fibre drawn-3 times, has its cross section of a chestnut-like shape, which comprises a part of a near triangle and an arc.

The diffusion coefficients on the arc part of the model fibre are much smaller than that for the fibre prepared by dry heating under no tension, and the former values correspond to that for the fibre obtained under the tension of 0.75g/d. The diffusion coefficients on the triangle part are much larger than those at the arc part.

Similar tendencies are found in the case of the surface dye concentration.

These results are explained by the tension in the preparation process of the model fibre for the arc part and the compression for the triangle part. Micro irregular dyeing of a false twisted nylon yarn may be partly due to the above mentioned mechanism.

The usefulness of the present method in the studies of dyeing of conjugated and textured yarns is suggested.

(Received March 23, 1972)

1. 緒 言

ここ数年来急速に発展してきた合繊加工糸は、たとえば仮より加工糸1つをみても、その製造工程における張力、温度、より数などの処理条件の調節制御が十分に行なわれた場合でも、繊維断面の特殊形態に基づく内部のひずみや熱処理効果などの不均一性を完全に除くことは極めて困難であり、その結果として繊維内部でのミクロな染めむらが発生する。

このような加工糸の染色に関して 古下、田川¹⁾は、湿熱処理によるナイロン加工糸における処理条件の影響を基礎(繊維の比重、酸性染料の染着量など)、実用(染料のカバリング性、堅ろう性など)の両面から研究し興味ある結果を報告している。しかしこの報告はあくまでも繊維全体をマクロに扱ったもので繊維内部の染着状態を対象としたものではないし、このほかにも内部的観察

により検討を加えたものは全く見あたらない。

ところで、著者らはこれまでに延伸および熱処理をほどこしたナイロン6繊維に対する酸性染料や分散染料の拡散挙動をミクросペクトロホトメータ(MSP)法により検討してきた^{2)~4)}が、この方法は繊維内部の染料分布を観察する有力な手段であった。

そこでこれまでの処理条件と染色性についての研究の一環として本報では、ナイロン加工糸として最も代表的で生産量も多い乾熱処理による仮より加工糸の染色の基礎資料を得るために、ナイロン6モノフィラメントを用いてモデル的な加工糸を作製し、この特殊な断面形態をもつモデル繊維に対する分散染料(C. I. Disperse Red 7)の拡散挙動をMSP法で求めるとともに、前報¹⁾の結果をも含めて若干の考察を加える。

2. 実 験

2.1 仮より加工糸のモデル繊維の作製

実際の仮より加工糸は、マルチフィラメントによりをかけた状態で加熱し、繊維断面を可塑的に変形することによって得られる。このときの断面の変化は模式的には第1図に示すとおりである⁹⁾。この図では、加工によって外側のフィラメントは栗型状に、内部のものは六角形に変形しているが、実際の仮より加工糸でもこのような形態のものが混在している。

Fig. 1 The change of the cross-section of a multifilament by continuous twist-crimp method.

そこでこのような変形をできるだけ忠実にあらわし、しかも再現性よく得られる条件を予備的に検討した結果、次の方法でモデル繊維を作製した。

すなわち、ナイロン6未延伸モノフィラメントを原繊維として作製した²⁾ 3倍延伸モノフィラメントを10 cmに切断し、これを3本合わせて手動より処理器に取り付け、試作乾熱処理機（空気存在下）中で1 cmあたり2回のよりをかけ、そのままの状態で温度160℃で60分間乾熱してモデル繊維とした。このようにして得られた繊維の横断面を写真1^{*1}に示す。この横断面は一見して明らかなように、第1図（右）における外側のフィラメントに類似しており、その三角部分は内部の六角形のフィラメントの一部となっている。

2.2 乾熱緊張処理繊維の作製

モデル繊維には、より処理に際して局所的な緊張作用と局所的な圧縮作用が与えられている。そこでこのような作用の影響をみるための比較試料として乾熱緊張処理繊維を作製した。

すなわち、3倍延伸繊維10 cmを手動延伸器に取り付け、デニールあたり0.5 gあるいは1.0 gの緊張を与えた状態で乾熱処理機中で160℃、60分間の乾熱処理を行った。ここで所定の緊張状態は、あらかじめインストロンで求めた強伸度曲線をもとにして設定、調節した。

2.3 染色

Photo. 1 The Microphotograph of the cross-section of a model fibre. ($\times$ ca. 120)

染料としては前報⁴⁾と同じエタノールで精製したC. I. Disperse Red 7（ダイアセリトン・ファスト・スカーレットR）を用い、染料濃度55 mg/l、浴比1:2000、温度80℃の条件で80~2880分の範囲内で所定時間染色した。この染色操作に関する留意事項などはすべて前報と同じなので、その詳細は省略する。

2.4 MSPによる測定

所定時間染色したモデル繊維を厚さ20 μ に切断して得た写真1の形態の横断面切片について、第2図のA~Jの各点からの繊維内方向への染料濃度分布を測定した。ここでCDBは半径約300 μ の半円であり、EFとGHはいずれもCD間を4等分するようにCDに直角に引いた直線である。

モデル繊維および比較繊維の染色後の包埋、MSP測定などに関するこれ以外の条件は、すべて前報⁴⁾と同様なのでその詳細も省略する。

3. 結 果

モデル繊維の横断面における濃度分布曲線は、染色時間320分と640分の場合に第3図および第4図のようになる。第3図は測定チャートの例として第2図でのAからBへ方向の結果をあげたもので、このような曲線のnoiseを除いて各個所からの濃度分布曲線を一括して示したのが第4図である。第4図中、G~H、E~F線上の濃度分布は拡散係数の算出には何らの意味も持たないが、内部濃度分布を明確にするために後掲の第6図のような等濃度曲線を書くときに利用できるものである。また、同図に付記した染色時間2880分の曲線は、平衡染色状態における濃度分布を示している。

第4図から明らかなように、モデル繊維の三角形部分にあるA、IおよびE（G）部では、これらに対応して

*1 カラー写真から転写したので不鮮明であるが、断面形態は理解できると考えられる。

Fig. 2 The cross-section of a model fibre and measuring directions in MSP method.

Left: The cross-section, immediately after cutting.

Right: Measured parts and directions.

distance(μ)

A~B: 573, C~D: 620, E~F: 457
G~H: 459, I~J: 564

Fig. 3 Diffusion profiles for C. I. Disperse Red 7 at the part A of the cross-section. (Numbers on graphs indicate the time of dyeing in min.)

いる円弧部分のB、J、F(H)部よりも染料の浸透距離が大きく、表面染料濃度も高い。

この繊維は特殊な断面形態をもっており、しかも第4図の2880分での曲線だけでも推定されるような内部構造の不均一性があるにもかかわらず、この図の濃度分布曲線はいずれも、一見、Fick型拡散の様相を呈している。そこで各個所からの濃度分布曲線を、常法^{2)~4)}によって相対濃度 c と $x/2\sqrt{t}$ との関係図としてプロットすると、円弧部の各測定点では、染色時間640分までは時間に関係なくそれぞれほぼ1本の曲線であらわされる。これに対し三角形部のAとI、とくにAからの分布は320分までは1本の曲線であらわされているが、640分になると第5図のように大きくずれてくる。

前報¹⁾と全く同様の考えで、濃度分布曲線の距離方向を 16.8μ の層に等分割し関戸、松井⁵⁾の方法を適用、拡散係数を算出するとその結果の一部はたとえば第1表のようになる。

この表によると、円弧部のBでは320分、640分とも各層の値がほぼ一定値を示しており、しかも両時間の差もほとんど認められない。一方、Aでは第5図から予想されるように、320分では各層の値はほぼ一定であるが、640分では非常にばらつきが大きく、しかも値そのものも320分の場合に比べるとはるかに大きくなっている。C、D、J部の挙動はBと極めて類似しており、I部はAに似た傾向をとっている。円弧部の各点については640分までの値を、三角形部については320分までの値をそれぞれ総平均し、これを各個所での拡散係数として表示すると第2表の下段のようになる。

また、比較試料としての 0.5 g/d 、 1.0 g/d の両乾熱緊張処理繊維は、円弧部と同様に640分までほぼ一定の拡散係数が算出されるので、それぞれの総平均値を未処理繊維(3倍延伸繊維)、 160°C 無緊張乾熱処理繊維の

Fig. 4 Diffusion profiles for C. I. Disperse Red 7 at various parts of the cross-section. (Numbers on graphs indicate the time of dyeing in min.)

Fig. 5 Relation between relative concentration and $x/2\sqrt{t}$ value in diffusion of C. I. Disperse Red 7 at the part A of the cross-section. Dyeing time: ○ = 320 min, ● = 640 min. Curve: calculated from Fick's law ($D = 6.59 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$.)

Table. 1 Diffusion coefficients ($D \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{min}$) of C. I. Disperse Red 7 at the parts A and B of the cross-section.

measured part	dyeing time (min)	number of layer										
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A →	320	6.45	6.80	6.47	6.81	6.40	6.60	—	—	—	—	—
	640	8.34	10.6	11.5	10.0	12.9	14.9	14.9	11.3	13.6	10.7	13.1
B →	320	3.26	3.06	3.24	2.85	3.00	—	—	—	—	—	—
	640	3.23	3.05	3.60	3.22	3.31	—	—	—	—	—	—

Table. 2 Diffusion coefficients ($D \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{min}$) of C. I. Disperse Red 7 at the various parts of the cross-section.

model fibre and comparative samples	Diffusion Coeff. (total average)	
untreated nylon 6 fibre (draw ratio: 3.0)	7.04	
160°C-dry-Heat-treated (draw ratio: 3.0)	no tension	6.36
	0.5 g/d "	4.24
	1.0 g/d "	2.72
measured part in cross-section of model fibre	A →	6.59
	I →	7.51
	C → (= D →)	3.33
	B →	3.18
	J →	3.24

値⁴⁾とともに第2表の上～中段に示した。

なお前報と同じ方法で求めた分配係数は、未処理繊維

の667, 160°Cの無緊張乾熱処理繊維の445⁴⁾に対し、モデル繊維では481, 0.5 g/d, 1.0 g/d 乾熱緊張処理繊維で423, 414となっている。

4. 考 察

4.1 緊張処理の影響

第2表によると、乾熱処理に際しての緊張状態は拡散挙動を大きく支配しており、張力が0から0.5 g/d, 1.0 g/dと増大するにともない、拡散係数は6.36, 4.24, 2.72と著しく減少している。

このような緊張処理がナイロン6の染色性に与える影響については、清水、宮岡⁷⁾と鶴田、古下⁸⁾の研究があるが、前者は常温、常湿下での結果であって本報のように熱処理を施す場合は全く条件を異にしている。これに対し鶴田ら⁸⁾は、湿熱、乾熱の両処理における張力が増大するにつれ、処理繊維中の分散染料 Dispersol Orange G(市販品)の拡散係数が減少することを Kramerの方法⁹⁾により明らかにしており、本報の結果もこれによく対応している。

一方、前項で示したように分配係数は拡散係数ほど顕著ではないが、やはり張力の増大とともに減少する傾向が認められる。

これらの拡散、分配の両者の受ける影響は、緊張処理(乾熱)に基づく繊維の微細構造の変化によることはもちろんであるが、この構造変化

がどのようなものであるかは断定できない。しかし緊張処理による拡散係数と分配係数の変化が、延伸、乾熱、蒸熱の各処理繊維での両係数が処理条件の如何によらず一義的な関係にあったこと⁴⁾によく対応しているのは非常に興味深いものである。

4.2 モデル繊維の円形部

直径が600～900 μの各種ナイロン・フィラメントにおいては、繊維表面から半径方向に約200 μぐらいまでは、測定点から中心部へ向けての拡散に対する他の方向からの拡散の影響は誤差範囲内で無視できるものであった。^{2)～4)} モデル繊維の円形部では、染料の浸透距離は測定点により若干異なるが、第2図のように染色時間640分で140～170 μ程度になっている。すでに述べたように、この染色時間では濃度分布曲線の各層での拡散係

数がほぼ一定となっているので、この範囲内においては形態の影響はほとんど無視できることになり、既報の結果と類似している。このことはまた、拡散に関するかぎりは表面から140～170 μ までは繊維の構造に大きな差がないことを意味している。

ところが第4図の平衡状態での染料濃度は、この程度の距離範囲においても表面から中心に向かうにしたがい僅かではあるが低下する傾向を示し、平衡状態からみた場合には内部構造の不均一性を推定させている。平衡状態での染料濃度は、本報のような無限染浴条件では分配係数に比例しており、しかもこの分配係数は拡散係数と一義的な関係にあるので、このような2つの事実はやや矛盾しているようにも思われる。この矛盾の原因は明らかではないが、平衡状態での濃度の差も僅かなので、誤差を考慮するとこの距離内における構造の不均一性はさほど大きなものは考えられない。

次に円弧上の各測定点での値をみると、第2表のように拡散係数は $3.18 \sim 3.33 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ の範囲にあり、 0.5 g/d と 1.0 g/d の両乾熱緊張処理繊維のほぼ中間の値になっている。第2表によると、図は省略するが、張力と拡散係数とは直線関係にあるので、円弧上の拡散係数に相当する張力を求めると約 0.75 g/d の値が得られる。この結果は、予期されるようにモデル繊維の作製にあたって円形部はより処理による緊張作用を強く受けること、ならびに、この作用は方向が異なるが繊維軸方向の張力に換算するとこの程度の値になることを示している。

なお、より厳密には緊張作用の強さはB, J, C(D)それぞれで異なるはずであり、圧縮作用を受ける三角形部から最も離れているBが最も強く、三角形部に近づくにつれ弱くなると推定される。しかし拡散係数の値が $B < J < C(D)$ の順になっているとはいえ、それぞれの差はほとんど誤差範囲内であるし、また、円形部が完全に近い半円の形態を保っていることからみると、本報の範囲内では円弧上の位置による差は明らかではない。

第6図のように、光学密度であらわした表面濃度はB; 0.75, J; 0.77, C(D); 0.80であって、拡散係数に比べると差が大きい。乾熱緊張処理繊維の例によると張力の影響は拡散係数のほうに著しくあらわれているので、この差を緊張作用の差に基づくことは困難である。

ところで、仮より加工糸の場合に、繊維構造の不均一性は緊張-圧縮作用のほか、熱処理効果の不均一性によってもたらされる。断面積が大きいとはいえ僅か3本をより合わせただけで、しかも熱処理時間も60分と極めて長い本報のモデル繊維ではこの影響は考えにくい。円

弧上の各点の差が拡散係数よりも表面濃度で著しいことが、前報⁴⁾の乾熱処理の効果と同じである点には一応注目しておきたい。

4.3 モデル繊維の三角形部

三角形部のAおよびIに関しては、640分の濃度分布曲線を拡散係数の算出に用いることはできなかった。しかし、この時間での浸透距離は第4図のようにAで250 μ 、Iで約230 μ で、モデル繊維の中心点(A, Iからそれぞれ約260 μ 、約250 μ の位置)に極めて近く、他の方向からの拡散の影響があらわれたと考えれば当然のことである。一方、320分の結果では、浸透距離は150～160 μ 程度で円弧上の測定点の640分の場合とほとんど等しく、拡散係数を算出できる範囲という点では、形態が円形であるか三角形であるかの差は認められない。また、繊維の中心へ向けての繊維構造の変化を明らかにできないことも円形部の場合と同様である。

さて、この三角形部はより処理によるフィラメントどうしの強い圧縮作用を受けて形成された部分と考えられる。

拡散係数はAで $6.59 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、Iで $7.51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ であって、円弧部よりはもちろんのこと、無緊張乾熱繊維での値よりもなお若干大きくなっている。緊張作用が拡散係数を低下させることから、円弧部との差は十分に納得できるものであるし、また、繊維構造に対して圧縮作用が緊張作用の逆の効果を与えるとすれば、三角形部が無緊張繊維よりも拡散し易くなっているも何ら問題はない。事実、Biglerの偏光顕微鏡による観察結果⁵⁾では、三角形部の表面付近においては、圧縮も緊張も受けない繊維の中心部に比べて繊維構造が著しく乱れていることが認められている。しかも、このような繊維構造の乱れは三角形部の中でもEからIへかけてとくに顕著であるとされており、AとIとの拡散係数の差によく対応している。

表面濃度は、三角形部では円形部よりもかなり大きくなっており、拡散係数と分配係数の一義的關係から推定されるとおりである。三角形部中ではE付近を最大としていることも、Biglerの構造に関する観察結果と一致している。

4.4 モデル繊維横断面の等温度曲線

MSPによって、繊維横断面の濃度分布曲線をさまざまな測定点あるいは方向について求め、各曲線の所定濃度の位置を横断面図の上にプロットすると、等濃度曲線ともいべき図が得られる。

第4図の染色時間640分の場合を例として、このような曲線を書いたものが第6図である。

この図を一見すれば、これまで述べてきたような、緊

Fig. 6 The concentration distribution diagram of the cross-section, dyed with C. I. Disperse Red 7 for 640 min. Numbers on the periphery show optical densities and those on the inner part mean as below.

Number	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$-\log T$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8

張作用を受けている円形部と圧縮作用を受けている三角形部との差が歴然と認められる。すなわち、表面濃度は、円形部で0.75～0.80程度であるのに対し、三角形部では0.9以上になっているし、浸透距離も三角形部のほうがはるかに大きく、形態の差の影響はあるにしても染料の浸透が容易な構造をとっていることをうかがわせている。

以上の結果から、平衡論的、速度論的いずれの観点からみても、このようなモデル繊維では三角形部のほうが染色性が良いことが結論できるばかりではなく、実際の仮より加工糸でミクロな染めむらが生ずる現象もよく理解できるようになる。

5. 結 語

ナイロン6繊維の各種処理と染色性に関する研究の一

環として、乾熱法による仮より加工糸を取り上げ、その製造条件が十分に調節制御されている場合を想定したモデル繊維を作製し、この繊維に対する分散染料C. I. Disperse Red 7の拡散係数ならびに表面濃度をMSP法によって検討した。

(1) このモデル繊維は円形部と三角形部を組み合わせた、栗型に近い特殊な断面形態をとっている。

(2) 緊張作用を大きく受けると考えられる三角形部の拡散係数は、無緊張処理繊維よりはるかに小さく0.75 g/d程度の緊張処理を受けたのとはほぼ匹敵する値をとっている。

(3) 圧縮変形された三角形部の拡散係数は円形部よりはるかに大きく、しかも無緊張処理繊維よりもなお大きい傾向がみられる。

(4) 分配係数に対比できる表面濃度も、拡散係数に似た挙動を示している。

(5) これらの事実、平衡論、速度論のいずれからみても、三角形部のほうが円形部より染色性が良いことを意味している。

(6) このような結果から、実際の加工糸で、製造条件が制御されていてもミクロな染めむらが発生する現象を理解することができる。本報における手法は、近年増加の一途をたどっている合織異形断面糸やコンジュゲート繊維の染色性を検討する上に有力な手段となると思われる。

文 献

- 1) 古下昭雄, 田川高司; 織学誌, **17**, 916 (1961)
- 2) 森実弘司, 須田昌男, 代田忠; 同誌, **27**, 113 (1971)
- 3) 森実弘司, 須田昌男, 中島富士雄; 同誌, **27**, 120 (1971)
- 4) 森実弘司, 須田昌男, 中島富士雄; 同誌, **28**, 322 (1972)
- 5) N. Bigler; *Ciba Monthly*, **83**, 31 (1966)
- 6) 関戸実, 松井健一; 織学誌, **20**, 778 (1964)
- 7) 清水融, 宮岡宇一郎; 同誌, **14**, 557 (1958)
- 8) 鶴田基弘, 古下昭雄; 高化, **16**, 274 (1959)
- 9) D. Kramer; *Melliand Textilber*, **35**, 518 (1954)