改質繊維特集

酸性染料可染型アクリル繊維

大谷 武治*・岡田 寿夫**

1. 緒 言

三大合繊のうち、アクリル繊維は羊毛に類似する風合と優れた染色性を有することから、外衣等のニット分野を中心に発展してきた。

すでによく知られているように、アクリル繊維が現在の地位を築く過程において「染色性向上」に払われた努力は非常に大きかった。特にその初期においてはビニルピリジン等の塩基性モノマーの共重合によって、酸性染料可染性を付与する方向が指向された¹⁾。しかし製造技術上あるいは性能上の問題点が多かったこともあるが、その後の優れたカチオン染料²⁾の開発と相まって、むしろカチオン染料可染型繊維への方向転換が比較的容易になされ、かつその染色性が実際優れていたことが、三大合繊の一つに成長し得た大きな要因であったと思われる。

一方、数年前からいわゆるミックスカラー調の流行、染色加工技術の進展に支えられて、カチオン染料可染型アクリル繊維との交編、交織によって得られる2次製品の酸性染料およびカチオン染料による一浴異色染め(Cross Dyeing)が可能になり、2次加工性を著しく向上する利点も期待できるようになった。

その結果、アクリル繊維の開発当初と異なった新しい意味で、酸性染料可染型アクリル繊維(AD繊維と略す)の必要性が生じることになったといえる。ここでは、主として原糸製造の立場から従来のカチオン染料可染型アクリル繊維の製造に対比して、どのような問題点が存在するかを明らかにすることにつとめ、さらにその対応技術の考え方についてまとめた。

2. 酸性染料可染型アクリル繊維の製造目標

まず最初に、現時点で想定できるエンドユースとそれ

に対応して要請される性能、とりわけ染色性能を中心に原糸設計における目標について述べる。

2.1 エンドユース

量産体制下にあるアクリル繊維の場合、新しい商品としてのエンドユースの開発は今後ますます重要になりつつあるが、方向として、製品の多様化が要請されており、それに対応して個性のある原糸が要求される。AD繊維はそのような繊維の一つとして提供しうるものであると思われる。

前述したように現時点の最大の用途は、異色染め用途であり、カチオン染料可染型アクリル繊維との組み合わせによって、その効果を発揮することにも一つの意味があろう。製品形態としてはセーター等の外衣、カーペット等のインテリア、あるいは毛布等の寝装など広範囲にわたっている。また、ウール混分野への応用の可能性も大きいと思われる。ウールは主として酸性染料で実用染色されるが、AD繊維のブレンドによって、(1)コストメリット、(2)ウールの防縮効果、(3)強力付与等が期待される。この場合、技術的にはウールとの一浴染め(Union Dyeing)が可能であるための原糸設計が目標となろう。

2.2 性能目標

ここでは、前述の二つのエンドユースを想定したときに考慮されなければならない主な性能目標について、まとめてみる。なお従来のアクリル繊維の優れた特性が失われなことを前提とする。

2.2.1. ウール混

まづウールとの同色性が重要であろう。特に同浴染色に適用しえるためには、ウールの染色条件を基準にして同色性が得られなければならない。最も単純にはウールの飽和染着量に合わせることが第一次近似であるが、実際的にはウールとの混率等を考慮して、染着速度(染足)をウールに近づけることが目標になる。Fig.1 にたとえばAD繊維として、AN/酢酸ビニル(VAC)/ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEM)三元共重合体繊維の染着速度をウールと比較した(実際染色では染

Acid Dyeable Acrylic Fibers.

*TAKEJI OTANI and **HISAO OKADA
Mitsubishi Rayon Co., Ltd.,

*三菱レイヨン(株)研究員

**三菱レイヨン(株)主任研究員 (理博)

Fig. 1 染色速度に対する飽和染着量の影響

Table 1 タン白質中の可染性基量³⁾

Material	Basic Group	Acid Group
Wool	820 m mol/kg	770 m mol/kg
Silk	150	290
Galatin	1090	420
Casein	800	1620
Collagen	940	770

色温度が重要になるがここでは100℃一定とした)。ウールの染足に近似させるには飽和染着量をかなり高くするか、または大巾な化学的改質が必要であろう。Table 1にウール等の蛋白質物質の有する塩基性基の保有量を示すが³⁾、従来のカチオン染料可染型アクリル繊維のもつ可染性基量⁴⁾に対比して、それらがかなり高水準にあることに注目すべきである。しかし実際には染色後の染明性、発色性などで同色性の判定が行なわれるようであり、これらに影響する原糸上の因子として染着量以外に、繊維も含めた単繊維の形態、失透度、着色度といった2次的な因子が重要になる。

一方いまでもなく、広い範囲にわたる染料⁵⁾を自由に選択しうるのは、その染料に好適な染浴pHにおいて染色性の低下のないことが要求される。その意味でもう一つの重要な点は染色性の染浴pH依存性である。Fig. 2にレベリング型染料(Acid Orange II)における、ウールおよび競合AD繊維の特性を示したが、この点でもウールのパターンに一致させるのが理想であるが、現実には用いる染料によってそれぞれpH依存性が異なるから(Fig. 3)、結局染浴pHに影響を受けない原糸設計を目標にするのが实际的である。

2.2.2 異色染め

一浴異色染めに焦点を当てることが望ましい。一方、

Fig. 2 染色率の染浴pH依存性

Fig. 3 ウールにおける染色性の染浴pH依存性(染料の効果)

加工流通性から反染め(Piece Dyeing)に対する適用性が、さらに重要な意味を持つようになるが、現在はむしろ染色技術⁶⁾に負う所が大である。本項では染色性能からみた異色染め用繊維に対する条件について述べる。

(1) 飽和染着量

異色染めによって充分な色彩的コントラスト(異色効果)を達成するに必要な染着量を付与する必要がある。染色条件の広い範囲にわたってそれを満足させるような基準の染色性として、黒染めの可能な水準が提案される。この見方で検討した結果、飽和染着量約150 m mol/kg-fで十分な結果を与えたが、Fig. 1で示したように、飽和染着量に対応する染色速度が重要であり、染色効率のいかんによって必要とする飽和染着量の水準が動きうる。市販繊維等の実際例をTable 2に示したが、約80~300 m mol/kg-fの広い範囲にあり、個々の繊維の特異性と関連させてみるべきことを示唆している。一例としてカーペット用の15デニールの織度を有するクレスラン84は、約80 m mol/kg-fと他のものに比べて

Table 2 各種AD繊維の飽和染着量

Fiber Sample	飽和染着量 (mmol/kg)	備 考
Vonnel P	282	三菱レ(生産中止)
Orlon-28	254	} Du pont
Orlon-44	285	
Orlon-74	320	
Creslan-84	80	ACC
国産 A	140	
国産 B	90	
国産 C	160	
国産 D	150	
Wool	460	羊毛(メリノ種)

染色: Acid orange II 0.1% Soln.(90% owf)

H₂SO₄ 2%

LR 1:900

100°C×24hrs

かなり低い。太繊維の染着物における発色性は細繊維のそれより一段優れるのが一般的である。

(2) カチオン汚染性

一浴異色染めに対して特に要求される性能は、汚染性の防止であろう。すなわち、AD繊維は實際上カチオン染料に染着されないことが、異色効果を鮮明にするのに欠かせない因子であると考えられる。汚染性の高い原糸の場合、染色時に特別の操作が必要となる⁷⁾。従って原糸製造工程でカチオン汚染防止策をとる例もみられる⁸⁾。

各種AD繊維のカチオン染料に対する染着性をTable 3に示すが、ビニルピリジン共重合していると推定されるオーロンタイプが、Vonnel PやExlan Sに対して汚染性の非常に小さいことが特徴的である。しかしTable 3でも分るように、最近の国産品はいずれも汚染のないタイプに設計されている。

2.3 原糸設計

以上のような染色性を考慮し、かつ従来のカチオン染料可染型繊維の有する優れた特性を損なわない繊維が望まれる。実際の原糸製造過程にそって、原糸設計上の問題点について次項以降でふれるが、ここでは製造上のポイントについて予め列挙しておく。

- (1) 適当な染着性を得るために必要な飽和染着量を保有すべく、繊維に導入される可染性基の種類とその量
- (2) 染着性のpH依存性
- (3) カチオン汚染性
- (4) 原綿白度とその熱安定性

Table 3 カチオン染料に対する染着性

Fiber Sample	染 着 率※1) (%)	飽和染着量※2) (mmol/kg)
Vonnel P	18	20
Exlan S	30	12
Orlon-28	1.5	4
Orlon-44	—	—
Orlon-74	—	—
Creslan-84	4	9
国産 A	—	—
国産 B	—	—
国産 C	—	—
国産 D	—	10
Wool	25	120

※1) Deorlene Blue 5G 5% (owf)

CH₃COOH 0.5%CH₃COONa 0.5%

LR 1:50 Boil×120 min

※2) Methyl Violet 0.1% Soln (90% owf)

pH=4.5 (×酸)

LR 1:900

100°C×24hrs

3. 可染性基の導入法

酸性染料と繊維(可染性基)の反応は模式的に次のように表現される⁹⁾。

従来知られている可染性基としては、第3級アミノ基(—NR₃)およびアンモニウム塩基(—NR₃⁺·X[−])が代表的であり、かつおそらく工業的にもこの2種に限定され则认为られる。アクリル繊維にこのような可染性基を導入するには、種々の方式が考えられるが、大別すると1) 高分子反応の応用¹⁰⁾ 2) 添加またはブレンド方式¹¹⁾ および3) 共重合方式になろう。3)についてはグラフト

型¹⁾(たとえば東洋紡(株)「シノン」¹⁰⁾)も含まれる。

1)および2)の方法は、原糸製造上の問題あるいは均一処理~均一染色という見方に立てば、優れた技術が見出されなければ一般的にかなりの困難を伴うことが十分予想される。

一方、3)の共重合方式については、アクリロニトリル(AN)が広い範囲にわたるビニルモノマーとの共重合性に優れており、かつ従来のカチオン染料可染タイプの製造技術におそらく適応性が高いと判断されることから、工業的な成立性が最も高いと思われる。この点は現在までの特許にみられる内容からも明らかである。

従って本項以降では、共重合方式での原糸製造に焦点をしばって考察する。

4. 共重合モノマーの選択

塩基性基を含有するビニルモノマーの例は非常に多岐にわたっているが¹⁾、その化学構造から単純な分類を行なうとTable 4のようになろう。M. F. Hoover¹⁴⁾は内外特許から4級アンモニウム塩型モノマーの、実際的な

Table 4 可染性モノマー

モノマータイプ	モノマー具体例
(I) ビニル ピリジン類	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (2VP) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ (3-VP) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$ (4-VP) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (MVP) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (4-Bzthy1-2VP)
(II) 脂肪酸3級 アミン類	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R})_3$ (アミノアルコールビニルエーテル) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}')_3$ (アミノビニルエステル) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}^+(\text{R})_3$ (アミノスチレン類)
(III) 4級アンモ ニウム塩類	1), 2)の4級アンモニウム塩誘導体 $\left[\text{N}^+(\text{R})_4 \right] \text{X}^-$ ex. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OSO}_3\text{CH}_3$
(IV) 複素環類	(1) 窒素異種環状核と側鎖に1つのオレフィン鎖を有する化合物 環状核: キノリン, イミダゾール, ベンズイミダゾール, イミダゾリン, オキサゾール, ピリミジン等 (2) N-ビニル-3-ソルフォリノンおよび誘導体

利用状況をReviewの形で整理している。新規なモノマーの開発は今後においてもなされると思われるが、現在大多数のものは公知であるといえる。従来のAD繊維開発の歴史をふりかえると、ビニルピリジン誘導体の使用が圧倒的に多かったが、その最も大きな理由は経済的な原料入手が比較的容易であったことによるが、その後原料面での進展とともに、モノマー選択の自由度が非常に大きくなっているのが現状である。そこでモノマー選択にあたり考慮すべき基準について言及する。

4.1 繊維性能からみて

前述した染色性能に影響する最大の因子は、可染性モノマーの種類(タイプ)である。まず染色性の染浴pH依存性に関して得られた結果を模式的にFig. 4に示したが、ビニルピリジン型モノマー(I)と4級アンモニウム塩型モノマー(III)を比較すると、後者の優位性が明白である。このpH依存性は塩基性基のBasicityに直接支配される。中性付近でも活性な染着座席として作用することが必要であり、塩基性度の高いモノマーかあるいは4級アンモニウム塩型モノマーを指向すべきである。

また、その結果がカチオン汚染防止にも効果的である。すなわち、一般にアクリル繊維の場合、ポリマー末端にレドックス開始剤フラグメントが強酸性基として導入され¹⁵⁾、これがカチオン染料に染色性を有することになる⁴⁾。もし重合形式が同じであれば、全く同様にAD繊維もカチオン染着するはずであるが、ここに新たに導入される量論的に過剰の活性の高い塩基性基が、この強酸性基をブロックする結果、実際的にカチオン汚染防止が達成できる利点を有する。このブロック現象は塩基性度の大小や染浴のpHと密接に関係するが¹⁶⁾、4級アンモニウム塩型モノマーの場合ほど染浴pHによらず有効に作用する。

また、ポリマー末端に強酸性基を導入しないような重合形式、たとえば重合開始剤をAIBN等に変更するのも

染料: Acid orange II

Fig. 4 染色性に対する可染性基の効果

汚染防止につながると思われる。さらに積極的にポリマー末端に塩基性基を導入するようなレッドックス開始剤系も提案されており¹⁷⁾、カチオン汚染防止以前の問題として、共重合方式にくらべて染色効率の向上も期待しうる。

一方、このように活性の高いコモノマーを導入した場合、ポリマーの熱着色性が著るしく増大する結果、原綿の白度やその熱安定性が低下するという問題が生じる。この現象は、アミノ基もしくは4級アンモニウム塩基が、PANの着色構造化を開始する基として作用する¹⁸⁾ことに起因する、と解釈するのが妥当であろう。従って本質的な問題であるともいえ、現実にもこれを改良する優れた方法が見当たらない。

なおBayer社の一連の特許¹⁹⁾では、ポリマーの熱安定性を低下させずに、高染着性を与えるコモノマーを提案しているが、その真びょう性は不明である。

次に4級アンモニウム塩における対アニオン($X^{\ominus}$)の種類の効果については、造塩結合タイプ(アミン塩)では前述したような特長が期待できない。ハロゲン(Cl, Br), アルキル硫酸(ジメチル硫酸塩)またはベンゼンスルフォネートやP-トルエンスルフォネート等に、それぞれの特異性が認められなかった。これらの4級アンモニウム塩は、アルキル化剤を用いて3級アミンから比較的容易に調製できるが²⁰⁾、上記理由から調製上の難易やコスト等からその型を決定すれば良いと考えられる。

また、ビニルピリジンに比べて2-ビニルピリジンの方が、染色利用効率が若干低下する。このようなモノマー種と染色効率の関係は重要である。

4.2 重合および賦型性からみて

アクリロニトリルとの共重合性および重合から繊維に至る過程の操作性に対する検討から、コモノマーの位置づけを行なう必要がある。アクリロニトリルとの重合性は、たとえば(メタ)アクリル酸エステル系コモノマーが優れている。

繊維用ポリマーの工業的な重合法として、水系懸濁重合もしくは溶液重合法が実際にとられているが、水系懸濁重合に限定した場合、塩基性モノマーの極性もしくは親水性～疎水性が、不均一重合における重合の場の問題²¹⁾と関連して重要な項目になる。疎水性のビニルピリジンも低pH(2～4)の重合系では、造塩によって親水性が非常に高くなると考えられる²²⁾。

4.3 その他

コモノマーの品質水準とその安定性は、工業的にはポイントになる。重合に影響を及ぼすホモポリマーや重金属などの混入は極力避けなければならないことはいうまでもない。(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの場合、そのエステルの自己加水分解性に注意を要する。加

水分解反応で生じる(メタ)アクリル酸はその後の重合に関与するからである。

なお、可染性モノマー以外に、賦型性や糸質のバランスを保持するために、他の共重合モノマーと組み合わせで、適当なポリマー組成に設定される。一般には、塩基性基と相互作用の生じない普通に使われている中性モノマー、たとえばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリルアミド等が用いられる。逆に相互作用をもつカルボキシル基などを共存させることにより、着色防止作用²³⁾や弾性回復性の向上²⁴⁾を期待する特許も見うけられる。

5. ポリマーの製造と生成ポリマーの性質

レッドックス開始剤による水系懸濁重合について、重合時の特異現象と得られるポリマーの特性について整理する。なお、溶液重合に関しては文献²⁵⁾を参照されたい。

5.1 重合

繊維用ポリマーの目標性能として、通常アクリル繊維用として具備すべき基準以外に、飽和染着量がコントロールポイントになる。また、コモノマーが実際にかなり高価であること、重合後のコモノマー回収が非常に困難であることから、重合率もしくはコモノマーの重合利用率を高める工夫が必要である。

レッドックス開始剤の種類によって若干の相異は認めるが、重合時の系のpHは使用する還元剤の分解性を規定する結果、収率よくポリマーを得るには通常pH2～3が最適である²⁶⁾。またこれに関連するが、脂肪族第3級アミノ基を可染性基とする場合はその連鎖移動効果²⁷⁾を抑制するためにも、重合系のpHを低くするのが好ましい。そのために適当な酸性物質の添加を必要とするが、硫酸、硝酸等の強酸性物質が、重合性および熱安定性等のポリマー品質面からも良好な結果を与える。しかし、ここでの問題点は、塩基性度の高いコモノマーは強いアルカリ性を示すために、用いた強酸性物質によって顕著な中和反応を示し、たとえば重合系のpHを3～7の範囲で、自由に変えて制御することが困難になることである。好適pHが2～4であることから、このような比較的強酸性下での優れた緩衝系の調製法が必要となる。

このような酸性下で用いた塩基性モノマーは、いずれも造塩結合によって4級アンモニウム塩タイプと同様の挙動を示すと考えられる。そのうち最も重要な点は、モノマーの親水性が非常に高いことに基づく、1) 水性媒体中での重合の場の問題²¹⁾と、2) 生成ポリマー粒子の微粒化現象²⁸⁾(エマルジョン状)である。AN自身水に対してある程度の溶解度(約8%/50℃)を有するが、析出粒子が重合の場として重要な役割を果たすとみられる。

典型的な不均一重合であるANの水系懸濁重合において、更に親水性の高い可染性モノマーがANと分離して比較的独立して、水相での重合が進行することは十分想定される。実際可染性基に富むポリマーの生成が多くなることが、それを幾分実証しているようである。いいかえれば生成ポリマーの組成上の不均一化が惹起される。

一方、この現象にも関連すると思われるが、粒子の微粒化が顕著になり、生成重合スラリーがエマルジョン状態を呈する傾向にある。このような現象は使用するレドックス開始剤の分解速度にも影響される。この点については、重合初期に生成する低分子量のポリマーが、乳化剤的作用を果たす可能性を見逃してはならない。

重合率や生成ポリマーの重合度が、析出粒子の大きさあるいは形状に強く依存することは、すでに多くの例³⁰⁾で観察されているが、この場合も例外でなくむしろその傾向が強調される。ポリマー粒子の微粒化はその後のポリマーの洗浄および乾燥工程をも困難にすることから、析出粒子の粗粒化のための方策をとらなければならない。常法によって、中性電解質たとえば芒硝、チオンアン酸塩³⁰⁾、炭酸塩³¹⁾、または硝酸塩³²⁾等を重合中または重合後に添加する方法が工業的に採用し易いが、その効果は比較的小さい。ラウリル硫酸ソーダのような適当な界面活性剤も若干の効果を発揮する³³⁾。

この微粒化現象が、可染性モノマー共重合量限定の一つの要素となろう。

重合挙動全般に関して、アミン性モノマーと4級アンモニウム塩モノマーの間に、若干の相異もみられるが、傾向的にはほぼ同一挙動を示す。一例として、可染性モノマーにDMAEMを選び、その4級アンモニウム塩との重合挙動を比較した結果を説明する。この際、重合系に添加するモノマー混合物(AN/DMAEM)に、低温下で所定量のジメチル硫酸(DMS)を添加することにより、定量的に4級化反応を完結させた後、重合系に供給するという方法を実施した³⁴⁾。使用DMSのDMAEMに対するモル比(DMS/DMAEM)、すなわち4級化率を連続的に0~1.0まで変更してしらべた結果、同一重合条件下で得られるADポリマーの収率および重合度にはほとんど有意差がなく、しかも紡糸して得られる繊維の飽和染着量がほぼ一致したことから、両者に対する重合上の取扱いは全く同一視することが可能であると考えられる。

一方、その際得られる繊維の染着性におけるpH依存性をFig. 5に示したが、4級化率の増加に伴ない、pH依存性が連続的に小さくなるのが分る。目標に応じたpH依存性のパターンを、比較的容易に達成する工業的な一つの手法として提案される³⁴⁾。

5.2 ポリマーの性質

(飽和染着量: 150 m mol/kg-f)

Fig. 5 染着性に対する4級アンモニウム塩化の効果

ポリマーの組成分析に関しては、精度上優れた手法が見当たらない。C. A. Streuli³⁵⁾らは塩基性基含有ポリマーについて過塩素酸による非水溶媒系での滴定法を提案しているが、実際的には重合系に添加した酸分の残留や4級アンモニウム塩の対アニオンが、この方法を妨害する。従ってポリマーの飽和染着量を一定の方法で求め、これをポリマー中の可染性基量とみなすのが、実際的であると思われる。飽和染着量の測定法の一例を簡単に示すとTable 5のようになる。可染性基の活性化に必要な十分な酸性下で染色するのが好ましい。

可染性基が第3級アミンの場合、その塩基性度に対応して、重合中に添加した酸性物質がアミノ基に捕捉された状態でとり込まれることに注意を要する。結果的にはポリマー中の全酸性基量の増加として把握される(電位差滴定)。これは繊維にも持ち込まれるが、カチオン染料の染着座席としては作用しない。

4級アンモニウム塩を含有するポリマーでは、その含有量の増加とともに、希薄溶液の粘度挙動が電解質的挙動を示す。この現象は逆に未知試料の可染性基の推定に有効なヒントを与えることになる。

工業的に最も好ましくない性質として、すでに述べたようにポリマーの熱安定性の低下が挙げられる。3級ア

Table 5 ポリマーの飽和染着量測定例

- (1) 試料0.5 g + 染料溶液* 25 ml → 沸騰水中で1hr 加熱
→ 口過 → 水洗 → 減圧乾燥(70°C × 2 hrs.)
→ 染着ポリマー
- (2) 染着ポリマー 50 mg + DMF** 20 ml → その1 ml
+ DMF** (→ 50 ml) → 吸光度(λ = 480 mμ)測定
- (3) 検量線を用いて飽和染着量を算出

* Acid Orange II 0.45 g / 25 ml H₂O (H₂SO₄ 2%)

** pH 5.5 (ギ酸)

ミノ基含有ポリマーより4級アンモニウム塩基のその熱着色性が著しく大きい。モノマーの種類の影響を単純に序列づけると次のようになる。

ビニルピリジンタイプ < 脂肪族3級アミンタイプ
→ (Basicity)

< 4級アンモニウム塩タイプ → (熱着色大)

この熱着色防止法として種々の方策が考えられるが、工業的に採用しうるものは意外に少ない。コモノマーを選択する¹⁹⁾以外に、たとえば重合添加剤³⁰⁾、開始剤比の変更³⁷⁾、あるいは紡糸工程以降の対策³⁸⁾等がみられるが非常に困難な問題である。

6. 繊維化

通常のカチオン染料可染型とほぼ同様のプロセスによって製造可能であるが、水系湿式紡糸を前提にして、前述したポリマーの特異性との関連において考察する。

6.1 紡糸原液の調製

紡糸原液の調製においては、原液の安定性(熱着色性および粘度安定性)が重要である。いずれもポリマーの化学的性質と直接関連する。溶剤の選定については特にふれないが、熱着色性の防止策として、一般に着色防止剤の原液添加方法が採用される。添加剤方式以外の有効な方法として、ADポリマーに他の熱安定性の高いPAN系ポリマーをブレンド紡糸する方法も実際的である³⁹⁾。この場合のADポリマーは、重合操作上等に問題の生じない範囲で、可染性モノマーの共重合量を高くしておかなければならない。一方、このようなADポリマーの熱着色性は、一般に少量の塩基性モノマー量で敏感に影響をうけるが、それ以上の導入量に対して鈍感であることが特徴的である(Fig. 6)。従って図にも示したように、より高含有の可染性基を含むADポリマー(高飽和染着

量)に、熱安定性の優れたPAN系ポリマー(たとえばAN/VAc共重合体)をブレンドすることによって、得られる繊維(Blend Fiber)の白度に向上が期待できる。しかしこのようなポリマーブレンド方式は、酸性基の導入、凝固性の差に起因すると考えられる失透の増大を伴うので注意を要する。またこれらの問題はADポリマー中の可染性モノマーの導入割合が高くなる程強調される。

6.2 紡糸・延伸

一般に紡糸・延伸性が若干低下する傾向にある。低下の原因として、ADポリマーが紡糸溶剤であるDMFやDMAAに対して、溶解性が低いことに起因する曳糸性の低下現象と、比較的沈殿凝固性が高いことが考えられる。凝固性に関しては、重合度を合わせたポリマーについて、その希薄溶液の水に対する凝固挙動をしらべた結果(Fig. 7:濁度滴定曲線)、親水性の高い可染性コモノマーの導入効果が、ソジウムメタリルスルフォネート(NaMS)等を導入したポリマーに比べて小さく、特に凝固性の低下する傾向にあることに注目される。前述したポリマー中の可染性基と末端強酸性基の強い相互作用が原因していると推定される。

なお白度向上策⁴⁰⁾がこの工程においても提案されており、参考に値する。

6.3 後処理

乾燥および緩和(アニール)工程での熱着色化は非常に大きく、原糸白度を大きく低下させる。できるだけ低温で処理するのが好ましい。

染色性に対して、アニール収縮量がきわめて重要な因子であることはすでに指摘されているが⁴¹⁾、飽和染着量100~200 mmol/kg-fの共重合タイプAD繊維では、

Fig. 6 繊維白度に対するポリマーブレンドの効果

原液: 2% DMAA soln.
温度: 20℃

Fig. 7 希薄溶液の凝固性

Table 6 (単) 繊維性能

項 目	繊維名	Orlon-28	Orlon-44	Orlon-74	Creslan 84	国産 A	国産 B	国産 C	国産 D
染色性のグレード (飽和染着量 m mol/kg)		254	285	320	80	140	90	160	150
機械的 性能	線 度 (d)	9.0	3.2	3.3	14.1	10.1	2.6	3.5	2.1
	乾 強 度 (g/d)	3.0	2.3	2.7	2.6	3.0	3.6	3.3	2.3
	乾 伸 度 (%)	38.3	34.9	36.5	41.8	43.3	38.3	37.5	37.5
	湿 強 度 (g/d)	2.6	2.2	2.3		2.8	3.5	2.9	2.0
	湿 伸 度 (%)	43.4	41.8	41.6		52.2	46.6	43.9	42.7
	乾結節強度 (g/d)	1.9	2.3	2.4	2.2	2.3	2.8	2.2	2.2
白熱安定性	原 綿 白 度	90.2	94.6	95.7	94.0	88.5	92.0	93.3	88.5
	乾 熱**	76.8	86.0	86.1	81.9	73.5	75.0	69.0	75.6
	湿 熱**	84.8	90.0	89.1	89.5				84.2
	蒸 熱**	85.5	88.6	87.5	88.1				86.0

* 乾 20℃×65%RH 湿 20℃水中

** 熱処理はそれぞれ 130℃×30 min

(白度は酸化マグネシウム白板を 100 とするときの相対値)

その影響をほとんどうけないことが特徴的である。

7. 単繊維性能および実用性能

異色染めおよびウール混用途を想定した場合の、実際工程のプロセサビリティおよび得られる性能上の位置づけに関しては、個々の商品形態に関連して議論されるべきである。

目標とする染色性については、筆者らは、飽和染着量 150 m mol/kg-f の繊維で、混率によってそれぞれ特徴のある異色効果の得られることを確認したが、染色条件を限定すれば、80 m mol/kg-f でも十分であるという結果も得ている。ウール混同色性は、飽和染着量 250 m mol/kg-f 使用で、一浴同色染めの可能性が期待できる。

そのような基準でみると、オーロンタイプ以外の競合品はいずれもほぼ 80~160 m mol/kg-f にあり、異色染めを主体にしたものであるとみられる (Table 6)。

染色堅牢度については、種々の染料で淡色染めから濃色品にわたり検討した結果、共重合タイプ繊維では、湿摩擦堅牢度が一般に低下する傾向にあることのほかは、特に顕著な問題点は認められなかった。

原綿白度とその熱安定性は高いもの程好ましいが、前述したように本質的に困難なこともあり、個々の製造条件に応じて、染色物に支障のないように対処する必要がある。

8. あ と が き

共重合タイプの AD 繊維の原糸設計におけるポイントと、製造上の問題点を中心に、筆者らの検討結果も加えて簡単に考察した。

AD 繊維は、かなり広範囲の製品用途に適用の可能性があるため、その用途によっては他の機能性を同時に付与したものの方が、有利な展開が期待される。たとえばカーペット等のインテリア分野については、帯電防止性あるいは難燃性が必須の条件になりつつあり、これらの機能性を同時に付与することも考えられる⁴²⁾。

一方、ポリマーの化学構造から、両性電解質ポリマーの一つの変形モデルともみることができ、両性電解質ポリマーの用途分野とも関連させていくのも、一つの発展方向であろう。たとえば、イオン交換繊維や凝集剤素材としての応用などが考えられる。

最後に本文の発表を許可された三菱レイヨン研究所・藤倉二三夫所長、ならびに本誌への発表の機会を与えられた本社研究推進部・寺西伸秀主席部員に感謝の意を表する。

文 献

- G. F. D' Alelio et al., *Makromol. Chem.*, **38**, 56 (1960)
G. E. Ham; *Text. Res. J.*, **24**, 604 (1954)
- 岡崎; 化学と工業, **18**, 1056 (1965)
飯塚; 染色工業, **13**, 429 (1965)
- 黒木; “解説 染色の化学” (槻書店) p. 115 (1959)
- J. Cegarra; *J. Soc. Dyer & Col.*, **87**, 149 (1971)
- たとえば T. Vickerstaff; “The physical chem. of Dyeing” 高島ら訳 (丸善) p. 357 (1957)
- たとえば サンド・リミテッド; 染色工業, **19**, 606 (1971)
- 高岡; 染色工業, **16**, 203 (1968)
杉本, 佐原; 染色工業, **17**, 455 (1969)
- 住友化学; 特公昭 40-9744
A. C. C; USP 3, 222, 118
- R. H. Blaker et al., *Discuss. Faraday Soc.*, **16**, 210 (1954)

- W. R. Remington et al., *Text. Res. J.*, **27**, 177 (1957)
- 10) Du pont; USP 2, 497, 526
G. E. Ham; USP 2, 701, 224
W. B. Kaupin; USP 2, 792, 276
松本; 特公昭 36-7284
東工大学長; 特公昭 37-2992
三菱レ; 特公昭 45-1949
- 11) モンテカチニ; 特公昭 38-12374
旭化成; 特公昭 41-6296
- 12) Bayer; 特公昭 48-10950
- 13) 山本ら; 染色工業, **17**, 72 (1969)
- 14) M. F. Hoover; *J. Macromol. Sci., -Chem.*, **A4**(6), 1327 (1970)
- 15) Matsubara; *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 1624 (1960)
Yamadera; *J. Polymer Sci.*, **50**, S4 (1961)
津田; 高分子化学, **17**, 364 (1960)
- 16) 雨天; 染色工業, **18**, 153 (1970)
- 17) 旭化成; 特公昭 37-13889
東洋紡; 特公昭 39-3988
- 18) E. M. La Combe; *J. Polym. Sci.*, **24**, 152 (1957)
N. Grassie et al., *J. Polym. Sci.*, **39**, 211 (1959)
- 19) Bayer; Belg. 666, 933, Ger. 1, 227, 241, Ger. 1, 235, 592, Brit. 1, 068, 797, Belg. 710, 289, Brit. 1, 166, 224,
- 20) たとえば Du pont; USP 2, 677, 679, USP 2, 677, 699
Rohm & Hass; USP 2, 810, 713
- 21) 松本, 井筒; 日本接着協会誌 **4**, 415 (1968)
A. C. C.; 特公昭 47-19897
- 22) 山本; 工化, **62**, 476 (1959)
- 23) 東洋紡; 特公昭 34-4994
- 24) 日本エクスラン; 特公昭 47-12531
- 25) たとえば 東レ; 特公昭 47-15096 特開昭 48-19686
東邦ベスロン; 特開昭 48-20933 特開昭 48-20934
- 26) 長尾; 工化, **61**, 381 (1958)
城内ら; 工化, **66**, 370 (1963)
- 27) C. H. Bamford et al., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 716 (1956)
- 28) A. C. C.; 特公昭 47-19897
日本エクスラン; 特公昭 47-31709
- 29) たとえば 城内ら; 工化, **67**, 1479 (1964) **68**, 1098 (1965)
- 30) A. C. C.; 特公昭 46-27814
- 31) 日本エクスラン; 特公昭 47-31709
- 32) A. C. C.; USP 3, 562, 232
- 33) 三菱レ; 出願中
- 34) 三菱レ; 特開昭 48-28091
- 35) C. A. Streuli; *Anal. Chem.*, **27**, (11) 1827 (1955)
- 36) 鐘化; 特公昭 33-9798
- 37) 日本エクスラン; 特公昭 40-25074, 特公昭 40-25075
- 38) 東邦レーヨン; 特公昭 41-10411
- 39) A. C. C.; 特公昭 47-19897
三菱レ; 出願中
- 40) 鐘化; 特公昭 36-10515
- 41) たとえば 高岡; 織学誌, **18**, 741 (1962)
高岡ら; 織学誌, **20**, 105 (1964)
千田; 繊維加工, **17**, 291 (1965)
- 42) たとえば 日本エクスラン; BP 1, 182, 035
(昭和 48 年 7 月 27 日受理)