表 3 グラフト重合 PVA 繊維の熱固定性

試料種類	グラフト率 (%)	開角度 (%)		水浸漬 (15~20°C)	温水浸漬	
		切開直後	20分後		50°C	80°C
原 PVA 繊維	0	26.2	34.4	×	×	溶解
St グラフト重合 PVA 繊維 (Fe ²⁺ イオン触媒法)	25.3	22.8	24.8	○	○	×
	45.1	8.0	9.2	◎	◎	○
	93.1	5.4	4.0	◎	◎	◎
	152.5	6.7	6.7	◎	◎	○
MMA グラフト重合 PVA 繊維 (γ 線照射法)	260.8	4.8	4.2	◎	◎	◎
	45.9	22.4	23.1	×	×	溶解
	148.0	3.8	3.8	◎	◎	◎
	243.0	4.2	4.2	◎	◎	◎

ただし ◎: まったく変化しない (熱固定原形をたもつ)

○: 折れ曲りが残存している ◎: 大体熱固定原形にちかい ×: 開脚

固定され、特に水または温水に浸漬しても熱固定状態をよくたもつことがわかる。

2・2・5 耐水性の性質 純 PVA 繊維はもちろん高温の水に溶解するが、疎水性の各種ポリマーがグラフトした場合には耐水性の向上が期待できる。

事実、上の諸方法で St, MMA, AN などをグラフト重合した PVA 繊維は水で煮沸しても溶解しない。ただし 90~95°C 水

中で顕著な収縮を示し微荷重で切断し、なお実用繊維として耐熱水性は不十分である。

しかし図 5 に示したように熱処理 PVA 繊維あるいはさらにホルマル化をおこなった繊維に対してもグラフト重合をおこなうことができ、これらのグラフト重合繊維の耐熱水性は大きく、特に熱処理-ホルマル化-グラフト重合をおこなったものはもちろん水煮沸に十分たえる。またグラフト重合をおこなった後でもホルマル化が可能であり、たとえば熱処理 PVA 繊維に MMA を 70% グラフト重合させた後ホルマル化したものは水煮沸収縮 3% 以下で十分な耐熱水性を示すことが認められた。

このようにグラフト重合と熱処理、ホルマル化処理などをも適当に組みあわせることにより、耐熱水性のある繊維を得ることができる。ただし、これらの繊維についての性能は現在検討中であり、別の機会に報告することにした。

本研究は京都大学桜田一郎教授に対する昭和 34 年度文部省科学試験研究費補助金によって同教授を中心としておこなった研究の一部であり、同教授ならびに関係各位にあつく感謝します。

ポリアクリロニトリル繊維のアミドキシム化およびそれにつづくホルムアルデヒド処理

(昭和 35 年 5 月 10 日 受理)

伊 東 平 八 郎*

ポリアクリロニトリル繊維のアミドキシム化と、それにつづくホルムアルデヒド処理により、架橋化反応が行なわれるであろうことを熱水中の機械的性質、膨潤度、張力-温度曲線等から推定した。ポリアクリロニトリル繊維のヒドロキシルアミン処理物の染色性の改善効果は、高度にアミドキシム化しても十分とはいえない。低度のアミドキシム化物でも、酸処理すると十分な改善効果が得られる。この際、ホルマリンの存在することによって、その機械的性質の劣化が防止できる。

高い硫酸濃度のホルマリン浴で処理したアミドキシム化繊維は、低濃度の浴で処理したものと、染色物の色相が異なり、かつ染色性の顕著な改善効果がみれる。これは、アミドキシム基の加水分解によるヒドロキサム酸の生成に起因するものであろうと考察した。

1 緒 言

繊維状および水分散系ポリアクリロニトリルとヒドロキシルアミンとの反応については、Schouteden の報告があり^{1,2)}、この処理によって、アミドキシム基の外にその加水分解物であるヒドロキサム酸基の生成することが知られている。われわれは、部分シアノエチル化綿、部分シアノエチル化ポリビニルアルコール繊維、ポリアクリロニトリル繊維の中性水溶液中でのヒドロキシルアミン処理によって、その置換された CN 基の 70~60% がアミドキシム基 (AM 基)、30~40% がヒドロキサム酸基 (HO 基) であることを確かめた³⁾。

われわれは、また、部分シアノエチル化綿をアミドキシム化

し、つづいてホルムアルデヒド・ベーキングを行なって、架橋化反応がおこなわれるであろうと考えられる効果を認めた⁴⁾。

本報告は、PAN 繊維を中性水溶液中でヒドロキシルアミン処理およびそれにつづくホルムアルデヒド処理することによって、その染色性の改善と同時に、架橋化効果に基づく熱水中の機械的性質を改善することを目的として行われた実験結果である。

2 試料および実験方法

2・1 試 料

2 種の PAN 繊維を使用した。

われわれの赤外線スペクトルによる測定結果によれば、試料 No. 1 繊維は、ポリアクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、No. 2, 5 および E はポリアクリロニトリル-酢酸ビニル-ビニルピリジン共重合体である。

2・2 AM 化

4) M. Negishi, H. Ito, N. Aida, *Textile Research J.* 24, 990 (1959).

* 群馬大学工学部繊維工業研究施設：桐生市天神町。

1) F. Schouteden, *Melliand Textilber.* 38, 15 (1957).

2) F. Schouteden, *Chim. & Ind. (Paris)* 79, 749 (1958).

3) 伊東、繊維学会講演 (昭和 34 年 6 月、東京)。

pH 7 に調節した所定の濃度の

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 水溶液中にポリアクリロニトリル繊維を浸漬し、所定の温度、時間で反応せしめた後、水洗をおこなって試料とした。この試料の化学的組成は、電圧滴定法によって、反応浴の NH_2OH 消費量と NH_3 発生量とから求めた^{2,3)}。試料として用いた AM 化繊維の反応条件およびその化学的組成は表 1 に一括して示した。表中 AM 基と HO 基の mol% の計算は、使用した PAN 繊維がポリアクリロニトリルのみであるとして計算した。

2.3 ホルムアルデヒド処理

AM 化繊維を所定の濃度の硫酸を含むホルムアルデヒド 7.6% 水溶液にて 70°C, 1 時間処理して後水洗、乾燥し、測定に供した。

2.4 熱水中機械的性質の測定

予備的な実験により、PAN 繊維および AM 化繊維は、80°C まではその水中におけるヤング率が急速に低下するが、それ以上の温度ではほぼ一定となることを知ったので、85°C における切断強伸度および強伸度曲線を KS セニメーターにより求め、その傾斜からヤング率を計算した。

3 実験結果

3.1 ホルマリン処理効果

3.1.1 熱水中の機械的性質に及ぼす処理浴の硫酸濃度の影響 試料 No.

1, No. 2 を用いて硫酸濃度を 0~330 g/l に変化したホルムアルデヒド 7.6% 浴 (浴比 50, 70°C, 1 hr) で処理した試料およびこれらの対照試料である PAN 繊維のホルマリン処理試料ならびに AM 化繊維のホルマリンを含まない硫酸酸性水溶液処理試料の熱水中の性質を表 2, 3 に示す。試料 No. 1, No. 2 ともに AM 化による強度、伸度およびヤング率の低下が著しい。ホルマリン処理した AM 化繊維は、PAN 繊維のホルマリン処理物に対する同一硫酸濃度の処理の場合を比較すると強伸度、ヤング率ともに低い。図 1 に示すように AM 化繊維の硫酸酸性水溶液処理に比しては、ヤング率において若干高い傾向がみられる。Hunyar, Reinhardt は⁵⁾ PAN 繊維を 30% 程度の比較的高濃度の硫酸浴 (100°C, 1.5 hr) 中でホルマリン処理すると架橋化して熱ジメチルホルムアミドに不溶となることを報告している。われわれの用いた試料 No. 2 の原試料においては、330 g/l 以上の処理で熱ジメチルホルムアミドに不溶となるが、そのヤング率は数十 g/l のとき最大であって、AM 化繊維の場合ヤング率の最大を示す濃度数十 g/l よりも高い硫酸濃度を必要とする。

3.1.2 AM 化→ホルマリン処理試料の膨潤度 PAN 繊維は

表 1 AM 化 反 応 条 件

試料 番号	AM 化 反 応 条 件			処 理 繊 維 の 組 成				
	$\text{NH}_2\text{OH}/\text{CN}^*$ (モ ル 比)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (min)	NH_2OH 消費量 (mmol/g)	NH_3 発生量 (mmol/g)	AM 基* (mol%)	HO 基* (mol%)	CN* 置換率 (%)
No. 1	1	98	60	2.85	0.63	12.1	3.3	15.4
No. 2	1	98	60	3.45	0.70	14.5	3.7	18.2
No. 5	1	80	60	1.23	0.39	4.4	2.1	6.5
E-2	1.33	98	20	1.05	0.45	3.1	2.4	5.5
-3	0.42	80	60	2.14	0.43	9.0	2.3	11.3
-5	0.83	98	60	2.48	0.56	10.2	3.0	13.2
-4	1.47	98	40	3.89	0.54	17.7	2.9	20.6
-6	1.08	98	60	5.12	1.00	21.8	5.3	27.1
-1	1.33	98	60	9.02	1.83	39.1	9.7	48.8

(反応浴の pH 7, 浴比 50, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を使用) * 100% アクリロニトリルとして計算

表 2 熱水中 (85°C) の性質に及ぼす酸処理およびホルマリン処理浴における硫酸濃度の影響 (試料 No. 1)

処理浴 硫酸濃度 (g/l)	PAN 繊維 処理浴：ホルムアルデヒド 7.6%				PAN → AM 化繊維 処理浴：硫酸水溶液				PAN → AM 化繊維 処理浴：ホルムアルデヒド 7.6%			
	デニ ール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤン グ率 (g/d)	デニ ール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤン グ率 (g/d)	デニ ール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤン グ率 (g/d)
0	3.0	0.77	121.1	0.83	3.5	0.63	77.7	0.82	3.6	0.66	77.4	0.97
1									3.6	0.52	71.1	1.01
5	2.9	0.81	127.5	1.02	3.3	0.59	83.8	0.81	3.6	0.59	72.4	0.85
10									3.6	0.59	70.0	0.83
50	2.9	1.00	113.9	1.02	3.3	0.49	80.5	0.72	3.6	0.59	72.4	0.80
100									4.2	0.42	68.7	0.66
200	2.9	0.74	102.7	0.78	3.3	0.53	100.6	0.78	3.9	0.47	58.6	0.78
未処理	2.9	0.78	123.3	0.82	3.4	0.62	72.3	0.81				

表 3 熱水中 (85°C) の性質に及ぼす酸処理およびホルマリン処理浴における硫酸濃度の影響 (試料 No. 2)

処理浴 硫酸濃度 (g/l)	PAN 繊維 処理浴：ホルムアルデヒド 7.6%				PAN → AM 化繊維 処理浴：硫酸水溶液				PAN → AM 化繊維 処理浴：ホルムアルデヒド 7.6%			
	デニ ール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤン グ率 (g/d)	デニ ール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤン グ率 (g/d)	デニ ール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤン グ率 (g/d)
0	2.9	0.69	117.0	0.99	3.5	0.62	57.8	0.87	3.4	0.55	57.9	0.78
1	2.7	0.88	93.9	1.13	3.3	0.42	50.0	0.65	3.3	0.53	57.7	0.88
3.3	2.8	0.77	100.0	1.06	3.5	0.40	47.2	0.67	3.4	0.46	58.5	0.94
33	2.7	0.86	59.0	1.23	3.3	0.46	63.7	0.80	3.3	0.41	50.7	0.74
330	2.9	0.74	91.5	0.94	3.5	0.40	84.9	0.62	3.4	0.40	45.8	0.69
pH 6	2.7	0.61	95.0	0.84	3.4	0.53	53.3	0.72	3.3	0.37	56.8	0.65
未処理	2.9	0.76	118.1	0.97	3.5	0.57	56.9	0.75

図 1 各種処理繊維の処理浴硫酸濃度とヤング率の関係 (試料 No. 2, 70°C, 1 hr 処理)

AM 化によって熱ジメチルホルムアミドに不溶となる事が知られているが¹⁾、著者の実験においても AM 化繊維 (置換率 5% 以上)、AM 化→ホルマリン処理繊維についてこのことが認められた。表 4 に試料 No. 1 をホルムアルデヒド 7.6%、硫酸 3.3 g/l, 70°C で処理時間を 20~120 分変化した試料およびその対照試料の 60% 濃硝酸 (5°, 15°) および 85% 濃リン酸 (15°) 中に 24 時間浸漬した後の幅膨潤度をこれら溶媒に浸漬しないときの幅を 1 として示した。これらの溶媒に対して PAN 繊維およびそ

5) A. H. Hunyar, H. Reinhardt, *Faserforsch. u. Text.* 4, 454 (1953).

表 4 試料 No. 1 各種処理繊維の濃硝酸および濃リン酸中における幅膨潤度

	ホルマリンまたは硫酸処理時間 (min)	膨 潤 度		
		60% HNO ₃ 15°C 24 hr	60% HNO ₃ 5°C 24 hr	85% H ₃ PO ₄ 15°C 24 hr
PAN 繊維		溶	溶	溶
PAN 繊維 ホルマリン処理 (硫酸 3.3 g/l)		溶	溶	溶
AM 化 繊維		溶	4.5	7.6
AM 化 3.3 g/l 硫酸処理	40	溶	溶	溶
	60	溶	溶	溶
AM 化 ホルマリン処理 (硫酸 3.3 g/l)	20	4.5	4.1	7.1
	40	4.1	4.2	6.6
	60	3.6	4.0	6.2
	90	3.7	3.5	6.1
	120	3.5	3.7	5.6

のホルマリン処理繊維は溶解し、AM 化繊維は、15°C では溶解し、5°C HNO₃、15°C H₃PO₄ には不溶、AM 化→硫酸処理繊維はいずれにも溶解、AM 化→ホルマリン処理繊維はいずれにも不溶でホルマリン処理の時間が増大すると、幅膨潤度の減少がみられる。表5には、試料 No. 1 についてホルマリン処理浴の硫酸濃度を変化した試料 (表3に同じ) の 85% 濃リン酸 (20°C) 中の幅膨潤度を示した。AM 化ホルマリン処理繊維の不溶性化が明らかに認められる。硫酸濃度の影響は 1~200 g/l 範囲においてそれほど明瞭でないが、数 g/l の硫酸濃度において膨潤度が最小のようにみえる。

表6は、試料 No. 2 の濃リン酸中の幅膨潤度 (20°C) と処理浴硫酸濃度の関係であって、AM 化→ホルマリン処理繊維の不溶性化はここにも認められ、3.3 g/l で幅膨潤度が最小である。

3・1・3 張力-温度曲線 No. 2 の原試料 PAN 繊維、AM 化繊維、そのホルマリン処理 (ホルムアルデヒド 7.6%、硫酸 3.3 g/l、70°C、1 hr) 繊維の水中における定伸張下の張力-温度関係を測定した結果を図2に示した。実験は、試長 10 cm、昇温速度 1°C/min、測定開始時 (20°C) の伸長率 0.2% で行ない、張力の測定は抵抗線歪計を用いた。3 種の試料とも張力は 50°C まではほぼ一定であるが、それ以上では急速に減少する。PAN 繊維においては 80°C 付近に明瞭な折点が存在し、転移点がこの温度に存在することを示すが、AM 化するとこの折点は不明瞭となり、かつ 70~97°C 間の張力も大となる。また AM 化後のホルマリン処理効果は顕著でないが、AM 化物より若干折点の不明瞭化、張力の増大が見られる。

3・1・4 考察 AM 化繊維のホルマリン処理物においては、熱水中の強度およびヤング率が単に酸処理のみを行なった場合より大であること、張力-温度曲線で 80°C の折点が不明瞭となること、膨潤度の低下等から、AM 基または AM 基の加水分解生成物のホルマリンとの反応による架橋化が若干程度起ったことが推論される。これらの性質の変化には -CN 基の加水分解に基づく酸アミド間の架橋化もあずかっているかも知れないが、これらの性質の変化が数 g/l の硫酸濃度で最もよく表われることから、CN 基の加水分解物の架橋化効果はわずかであろう。後述するように上記の諸性質が最もよく表われる硫酸濃度数 g/l が、染色性の改善効果が顕著となる濃度と一

表 5 試料 No. 1 各種処理繊維の 85% 濃リン酸中における幅膨潤度 (20°C, 24 hr 放置後測定)

硫酸濃度 (g/l)	幅 膨 潤 度		
	PAN 繊維	AM 化→硫酸処理	AM 化→ホルマリン処理
0	溶	11.1	9.8
1	—	—	7.4
5	溶	10.4	7.3
10	—	—	7.5
50	溶	10.0	8.2
100	—	—	8.2
200	溶	11.1	8.0

表 6 試料 No. 2 各種処理繊維の 85% 濃リン酸中における幅膨潤度 (20°C, 24 hr 放置後測定)

硫酸濃度 (g/l)	幅 膨 潤 度		
	PAN 繊維→ホルマリン処理	AM 化→硫酸処理	AM 化→ホルマリン処理
0	溶 解	11.2	10.8
1	溶 解	10.2	9.1
3.3	溶 解	10.7	8.4
33	10.7	—	9.8
330	9.8	10.3	10.2

図 2 各種処理繊維の張力-温度関係 (一定伸長)
(試料 No. 2)

致することは興味深い。

AM 基または HO 基とホルムアルデヒドとの反応およびホルマリン処理繊維の分析による化学構造の決定については目下研究中である。

ホルマリン処理浴の温度を 30~98°C に変化させて処理した試料の熱水中の機械的性質を測定したが、70°C 処理繊維の強度、ヤング率が最も良好な結果を与えた。

3・2 AM 化の程度を異にする繊維

PAN 繊維を AM 化およびそれにつづくホルマリン処理を行った際、どの程度の AM 化がその性質の改善に最も適しているか

表 7 AM 化程度を異にする試料の各種処理による熱水中 (85°C) の機械的性質変化

試料	CN 基置換率 (%)	PAN → AM 化繊維				AM 化繊維 → 硫酸処理 (処理浴: 硫酸 3.3 g/l 処理条件: 70°C, 1 hr)				AM 化繊維 → ホルマリン処理 (処理浴: ホルムアルデヒド 7.6%, 硫酸 3.3 g/l 処理条件: 70°C, 1 hr)			
		デニール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (g/d)	デニール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (g/d)	デニール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (g/d)
E 7	0 (PAN 繊維)	3.2	0.74	105.7	0.84	3.1	0.64	109.0	0.84	2.9	0.74	117.0	0.87
2	5.5	3.5	0.69	76.7	0.92	3.32	0.54	61.4	0.68	2.9	0.69	69.7	0.91
3	11.3	3.1	0.64	74.2	0.96	2.8	0.39	87.0	0.89	2.9	0.64	91.0	0.89
5	13.2	3.5	0.46	58.9	0.96	3.4	0.41	48.4	0.67	3.7	0.50	59.2	0.94
4	20.6	3.2	0.44	67.5	0.94	3.0	0.43	56.3	0.81	2.7	0.55	60.6	0.89
6	27.1	4.4	0.42	70.0	0.44	4.0	0.29	62.5	0.27	3.5	0.40	61.9	0.51
1	48.8	5.3	0.28	101.1	0.28	5.4	0.14	98.0	0.16	5.6	0.12	76.7	0.10

を確かめるため、種々の程度に AM 化した試料を作製し、その性質を測定した。使用した原試料は、アクリロニトリル-酢酸ビニル-ビニルピリジンの共重合繊維（延伸後熱水中緩和）であり、その反応条件は表 1 に示した（E-1～6）。AM 化繊維のホルマリン処理および硫酸処理は、硫酸 3.3 g/l で、ホルムアルデヒド 7.6% を含むものおよび含まないものを浴として浴比 50、70℃、1 時間で行なった。

3・2・1 熱水中の機械的性質 表 7 に PAN（E-7）、PAN→AM 化（E-1～6）およびこれらの試料を酸処理、ホルマリン処理したものの熱水中の機械的性質を示した。AM 化繊維は反応の進行につれて急速に強度、伸度の低下、強伸度曲線の流動伸長部分の消失がみられる。とくに CN 基置換率 13.2%（E-5）以上で著しく、伸度は約 3/5 となる。われわれの実験範囲で最も反応の進んだ E-1 においては、強度、ヤング率ともに、PAN 繊維の 1/3 となっていて、反応の進行が組織の崩壊をもたらしていると思われる。PAN→AM 化繊維を硫酸処理した試料においては、強度、ヤング率ともに PAN→AM 化繊維のそれよりも更に低下する。AM 化→ホルマリン処理繊維においては、AM 化繊維にくらべ強度、伸度、ヤング率とも明らかに低下しない。これらの結果は前述の諸結果をより確実明瞭に示すものとして注目される。

3・2・2 常温空気中の強伸度 表 8

に表 7 に示した試料の空気中（RH 65%、20℃）の強伸度の測定結果を示した。PAN→AM 化繊維は熱水中と同じく AM 化の進むにつれて強度の低下がみられる。

AM 化→酸処理試料は、AM 化試料の強伸度にくらべほぼ同程度かそれ以下である。

AM 化→ホルマリン処理試料においては、その強度の低下がみられず低反応部分においてはむしろ原試料にくらべて大きい値をさえ示すことは注目される。伸度は、やや小さくなる傾向を示す。

表 9 に E-3 処理繊維の結節強度を測定した結果を示す。ホルマリン処理繊維は、原試料とはほぼ同一の値を示した。

空気中における弾性回復率の測定を E-3、E-4 のホルマリン処理試料について行なった結果は、PAN 繊維のそれにくらべ、変化はみられなかった。

3・3 染色性

表 10 に種々の程度に AM 化した試料（E-1～6）、およびそのホルマリン処理した試料の各種染料に対する染色性を、われわれの実験中最もよく染まるものを 5 として示した。

PAN 繊維（無処理）はわれわれの用いたいずれの染料に対してもほとんど染色性を示さないが、AM 化繊維（無処理）では、AM 化の進むにつれて、塩基性（Magenta large crystal）、直接（Direct Scarlet B）、バット（Naphthol Fast Red RL）、硫化

表 8 AM 化程度を異にする試料の各種処理による空気中の強伸度変化（20℃、RH 65%）

試料	CN 基 置換率 (%)	PAN→AM 化繊維			AM 化繊維→硫酸処理 (処理浴：硫酸 3.3 g/l 処理条件：70℃、水中 処理、1 hr)			AM 化繊維→ホルマリン処理 (処理浴：硫酸 3.3 g/l 処理条件：70℃、1 hr)		
		デニール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	デニール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	デニール (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)
E 7	0 (PAN 繊維)	3.15	2.67	54.5	3.1	2.71	45.9	2.9	2.73	49.5
2	5.5	3.52	2.40	58.4	3.32	2.32	46.5	2.9	2.67	49.6
3	11.3	3.1	2.45	53.0	2.8	2.29	40.1	2.9	2.91	45.3
5	13.2	3.5	2.19	55.2	3.4	2.45	55.0	3.71	2.84	62.7
4	20.6	3.2	2.02	54.3	3.03	2.10	50.4	2.73	2.71	55.0
6	27.1	4.4	1.77	40.3	4.01	2.11	63.1	3.52	2.09	45.7
1	48.8	5.3	1.4	46.5	5.4	1.46	89.3	5.57	1.46	90.5

表 9 各種処理繊維の結節程度（RH 65%、20℃ 測定）

試料	結節強度 (g/d)
PAN 繊維	2.11
AM 化繊維 (E-3)	1.83
E-3 酸処理	1.72
E-3→ホルマリン処理	2.07

表 10 AM 化およびそれにつづくホルマリン処理繊維の染色性

試料	CN 基 置換率 (%)	ホルマリン または酸処理	塩基 (Magenta- large crystal)	直接 (Direct Scarlet B)	酸性 (Acid So- lar Blue Extra Conc)	分散 (Diacelli- ton Fast Green B.F.)	バット (Naphthol Fast Red R.L.)	硫化 (Immedial Boldeaux G)
E-7	0 (PAN 繊維)	無	1	1	1	1	1	1
		酸処理	2	2	2			
		ホルマリン処理	2	2	1	1	1	2
2	5.5	無	2	2	1	1	1	2
		ホルマリン処理	5	5	4	3	3	4
3	11.3	無	3	2	1	1	1	2
		ホルマリン処理	4	4	3	2	1	3
5	13.2	無	3	3	1	1	1	3
		酸処理	4	5	5			
		ホルマリン処理	5	5	5	5	4	5
4	20.6	無	3	3	1	1		3
		ホルマリン処理	4	5	4	4	4	5
6	27.1	無	3	3	1	4	4	4
		ホルマリン処理	5	5	5	4	4	5
1	48.8	無	4	3	2	1	4	4
		ホルマリン処理	5	5	5	5	4	5

図 3 各種処理繊維の吸湿度

— AM 化 PAN 繊維 --- AM 化→ホルマリン処理繊維

(Immedial Boldeaux G) 染料に対しては染色性の増大する傾向がみられる。

AM 化繊維のホルマリン処理 (処理条件表 9) 試料は、いずれも AM 化のみの試料よりも染色性の改善効果が顕著である。

CN 基の置換率 5.5% (E-2) 程度の低 AM 化試料でもよい染色性を示し、また CN 基の置換率 13.2% (E-5) 以上では、AM 化のみではほとんど染色性を示さなかった酸性 (Acid Solar Extra Conc), 分散 (Diacelliton Fast Green BF) 染料においてもよい染色性を示すことは注目される。

AM 化→硫酸処理繊維の場合について比較のため E-5 について行なった結果を表 11 中酸処理として示した。酸処理のみによってもホルマリン処理にくらべて同程度の染色性を示すことがわかる。

3.4 吸湿性

図 3 に AM 化繊維 (——) および AM 化→ホルマリン処理繊維 (---) の吸湿度を、RH 66, 80, 95% (20°C) で測定した結果を示す。いずれの場合も、AM 化反応の進むにつれて吸湿性の増大する傾向を示す。またホルマリン処理によって吸湿性が顕著に増大することは、前述の染色性の改善効果と考え合わせると興味深い。

3.5 AM 化繊維の染色性に及ぼす酸処理の影響

前項においてみられたように AM 化繊維は、そのみでは、染色性の改善効果を十分に示すには強度の反応を行なわせる必要があり、これは繊維の機械的性質の劣化を伴うことになる。しかるに低度の AM 化でも、その後のホルマリン処理を行なうことによって機械的性質の劣化を伴わずに十分な染色性の改善効果が期待できるので、この点について、低度の AM 化物を作製し、更に詳細な実験を行なった。なお、AM 基とアルデヒドの反応についての知見を深めるためにホルマリン処理のみでなく、各種アルデヒドについて処理を行なったが、詳細は別の機会に発表することとし、ここでは、グリオキザール (GLO) を用いた結果のみを挙げた。原試料としてアクリロニトリル-酢酸ビニル-ビニルピリジン共重合繊維 (延伸後熱水中緩和) を用い、AM 化を行なった (表 1 No. 5)。ホルマリン処理は、ホルムアルデヒド 7.6%, 70°C, 1 hr, 浴比 50, また GLO 処理は GLO 3%, 70°C, 1 hr, 浴比 50 で (それぞれ硫酸所要量を含む) ある。

表 11, 12 に各種染料に対する染色性を、硫酸濃度 0~360 g/l で各種処理を行なった試料について示した。表中 PAN は原試料, No. 5 は AM 化繊維であり、酸処理は硫酸のみの処理を、ホルマリンおよび GLO はそれぞれホルマリン処理および GLO 処理を表わす。

3.5.1 染料に対する親和性と硫酸濃度との関係

表 11 各種処理 AM 化繊維の染色性に及ぼす硫酸濃度の影響 (I)									
硫酸濃度 (g/l)		PAN 繊維			AM 化 繊維			備 考	
		酸処理	ホルマリン	GLO	酸処理	ホルマリン	GLO		
塩基性染料	0	4	2	2	4	(4)	(4)	PAN : 2	
	0.18	2	2	2	5	5	5	AM 化繊維 : (2)	
	1.8	4	3	4	5	5	5		
	18	5	5	5	5	5	5	PAN : 桃色	
	180	5	5	5	5	5	5	AM 化繊維 : (薄茶)→暗赤色	
	360	5	4	5	5	5	5		
直接染料	0	1	2	1	(3)	(2)	(2)	PAN : 1	
	0.18	1	2	1	3	(4)	(2)	AM 化繊維 : (3)	
	1.8	2	3	2	4	4	(3)		
	18	2	5	2	5	5	4	PAN : 薄桃色	
	180	2	5	2	5	5	4	AM 化繊維 : (桃色)→赤色	
	360	2	4	2	5	5	4		
酸性染料	0	2	2	1	(2)	(3)	(2)	PAN : 1	
	0.18	2	2	1	(2)	(4)	(2)	AM 化繊維 : (3)	
	1.8	2	2	1	4	5	(3)		
	18	3	2	1	5	5	4	PAN : 赤	
	180	4	2	1	5	5	4	AM 化繊維 : (桃色)→赤味がかった桃色	
	360	5	2	1	3	5	4		

表 12		各種処理 AM 化繊維の染色性に及ぼす硫酸濃度の影響 (II)							
硫酸濃度		PAN 繊維			AM 化 繊 維			備	考
(g/l)		酸処理	ホルマリン	GLO	酸処理	ホルマリン	GLO		
分散染料	0	1	1	1	(4)	(2)	(2)	PAN : 1	
	0.18	1	1	1	4	(3)	(2)	AM 化繊維 : (2)	
	1.8	1	1	2	5	5	(4)		
	18	2	2	2	5	5	5	PAN : 空色	
	180	4	3	2	5	5	5	AM 化繊維 : (薄緑)→青	
	360	3	3	1	5	4	5		
硫化染料	0	1	1	1	(2)	(3)	(3)	PAN : 3	
	0.18	1	1	1	3	3	(3)	AM 化繊維 : (1)	
	1.8	1	1	1	3	5	4		
	18	1	1	1	4	5	4	PAN : 淡褐色	
	180	1	1	1	4	5	4	AM 化繊維 : 黄褐色→褐色	
	360	1	1	1	5	5	4		
バット染料	0	0	0	0	(1)	(1)	(1)	PAN : 0	
	0.18	0	0	0	1	(1)	(1)	AM 化繊維 : 1	
	1.8	0	0	0	2	(2)	(1)		
	18	0	0	0	3	3	3	PAN : 青(僅かに汚染)	
	180	2	0	0	3	3	3	AM 化繊維 : (黄)→茶色味がかった黄色	
	360	2	0	0	3	3	3		

料についても AM 化のみの繊維はPAN 繊維 (無処理) にくらべ、同程度か多少染色性の改善効果があるのみである。PAN 繊維の各種処理試料では、塩基性 (Magenta large crystal) 染料を除き他の染料に対しては硫酸濃度を高くしても、酸処理、ホルマリン処理、GLO 処理による染色性の向上効果は僅かである。これに反して AM 化繊維は 1.8 g/l 程度の硫酸濃度で酸処理することによって、直接 (Direct Scarlet B), 酸性 (Acid Solar Blue Extra Conc), 分散 (Diacelliton Fast Green BF), 硫化 (Imm-dial Boldeaux G) 染料において、よい染色性を示し、塩基性 (Magenta large crystal) 染料では、水で煮るだけでもよい染色性を示すに至る。ホルマリン処理、GLO 処理繊維は、酸処理繊維とほぼ同程度に、酸濃度が高くなると染色性の改善効果を示すに至る。

3.5.2 染色物の色相と硫酸濃度との関係 同一染料で染色しても AM 化繊維は PAN 繊維およびその各種処理試料と染色物の色相が異なっている。更に AM 化試料を酸処理またはホルマリン、GLO 処理を高濃度の硫酸をもちいた浴で行なったものの染色物の色相は AM 化試料とも PAN 繊維のそれとも異なる。たとえば塩基性染料 (Magenta large crystal) による染色物は、PAN 繊維は薄い桃色であり (表中備考欄参照), AM 化繊維は薄茶色であり、AM 化→酸処理繊維、およびホルマリン、GLO の

0.18 g/l 以上の硫酸浴処理試料は、暗赤色となる（表中備考欄参照）。このように AM 化繊維と同じ色相を呈したものを、表中に（ ）をもって示した。このような AM 化繊維の染色物の色相の変化はいずれの染料においてもみられることであり、かつその変色のみられるものの着度の向上が顕著であることは注目される。

3.5.3 考察 AM 基は、水、酸、アルカリ等により、ヒドロキサム酸または酸アミドを経て、カルボキシエチル基にまで加水分解される⁶⁾。

AM 化繊維と低濃度硫酸ホルマリン浴処理繊維の色相が同じであることと、このものの染着度が PAN 繊維のそれよりも良好ではあるが十分ではないことは、表中（ ）をもって示した試料の染色性の改善効果が主として AM 基または AM 基とホルムアルデヒドとの化学結合によってもたらされていることを示すものであろう。一方、酸処理または高濃度硫酸を用いた各種処理による顕著な染色性改善効果は、AM 基の加水分解物（たとえば HO 基）またはそのホルムアルデヒドとの化学結合によってもたらされるものとする。AM 基の加水分解物の中でどの基が主として染色性の改善効果に寄与するかは明らかでないが、PAN の酸処理物と AM 化繊維の酸処理物の染色物の色相が異なることとか、酸アミド基の染色性の改善効果への寄与が小さいことなどから考えると、HO 基の寄与によるものではなからうかと考える。詳細は目下研究中である。

ホルマリンまたは GLO 処理 AM 化試料の染色物の AM 基にもとづくと考えられる色相（表中（ ）のもの）が単に酸処理した試料の場合よりも高硫酸濃度までみられることから、次のように説明し得ると考える。低硫酸濃度におけるアルデヒド処理では AM 基にアルデヒドが反応して、各処理中または染色中における加水分解を妨害するが、酸処理のみではこの妨害がないため、AM 基が加水分解され易く、たとえば HO 基となるであろう。

6) F. Schouteden, *Makromol. Chem.* 27, 246 (1958).

AM 基とアルデヒドとの反応生成物の化学構造については目下研究中であるが、たとえば、ベンゾアミドオキシムとアセトアルデヒドの反応⁷⁾にならって下記のような化学式も考えられる。

高濃度の硫酸をもちいてアルデヒド処理を行なうと AM 基の加水分解がおこなわれるためこのような化合物は生成し難く、加水分解生成物（たとえば HO 基）の色相を呈するのであろう。

Schouteden は PAN の水中分散状態における反応の研究結果から類推して、PAN 繊維の水中 NH_2OH 処理過程においてはその置換基が AM 基を経て HO 基となり、この HO 基が染色性の向上効果をもたらしていると考えているようであるが⁸⁾、顕著な染色性の改善効果を示すには、われわれの実験結果からみて、 NH_2OH 処理のみでは不十分であることは明らかである。Khachoyan ら⁹⁾の実験に対する Schouteden の説明は、AM 基の加水分解による HO 基の生成の原因（著者は染色中におこなわれると考えるが）についての説明が不十分であるように思われる。

3.6 AM 化繊維の着色

AM 化処理繊維は Fe^{3+} によって黄褐色に着色する。その程度は、われわれの実験においては AM 化反応の進むほど著しかった。この着色はホルマリン処理によってある程度脱色される。硫酸処理によっても脱色されるが、その程度は、ホルマリン処理の方が良好であった。

4 結 論

ポリアクリロニトリル繊維のアミドキシム化およびそれにつづくホルマリン処理について検討し、この処理によって、その機械的性質を劣化させることなく、染色性の改善効果が期待できることを知った。

本研究は昭和 34 年度文部省総合研究費によって行なわれた。御指導を戴いた本学根岸教授に厚く感謝する。

7) F. Tiemann, *Ber.* 22, 2412 (1889).

8) F. Schouteden, *J. Soc. Dyers Colorists* 75, 309 (1959).

9) J. Khachoyan, J. P. Diederhauser, *ibid.* 74, 133 (1958).