技術報告

ナイロン6のバックタンニン処理の作用機構に関する一考察

会 員 橋 本 勇*

1. 緒 言

ナイロンの酸性染料による染色では、その湿潤堅牢度を向上させるためタンニン酸で後処理を行っている。タンニン酸処理の作用機構については小笠原¹⁾、Shore²⁾によって研究されている。すなわち小笠原らは酸性染料とタンニン酸との相互作用および拡散速度の観点から考察を進めており、また Shore は拡散速度および染色物の物性の観点より考察しているが²⁾、未だ統一的な結論には到っていない。

本報では、タンニン酸で処理したナイロン6の微細構造および物性変化について検討し、同時に、それに伴う染色速度の変化について調べた。その結果、タンニン酸処理によって微細構造および物性が変化し、それに伴って染色速度が変化することがわかった。このことはナイロンのバックタンニン処理の作用機構を理解する上での一助となるので報告する。

2. 実験方法

2.1 繊維試料

試料としてユニチカ製未延伸ナイロン6モノフィラメント（直径0.4mm、アミノ末端基数 54.4m.mol/kg）を手動延伸機で室温で4.5倍に延伸して用いた（以下において試料Ⅰとする）。

別の試料として東レ製ナイロン6フィラメント（30d, 10fil）を用いた（以下において試料Ⅱとする）。

試料Ⅰは、更に表1に示す処理を施し、X線回折および力学損失の実験に使った。また試料Ⅱは染色速度の実験に使った。

A Study on the Mechanism of Backtanning of Nylon 6 Fibers.

Isamu Hashimoto,

Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto.

The mechanism of backtanning of nylon 6 fibers has been studied by X-ray diffraction, dynamic mechanical properties and rate of dyeing. The following results were obtained.

(1) The (200) lattice spacing and crystallite size increased by backtanning treatment, but the (002) lattice spacing decreased.

(2) The temperature of the peak of $\tan\delta$ of nylon 6 fibers treated with backtanning was higher than that of the untreated fibers.

(3) The rate of dyeing of disperse dyes into the nylon 6 fibers treated with backtanning was lower than that of the untreated fibers.

(Received July 17, 1978)

表1 各種処理ナイロン6と処理条件

試料番号	処 理 条 件
A	延伸 (4.5倍)
B	試料Aを180℃, 10min定長熱セット
C	試料Bを100℃, 2hr水で処理
D	試料Bを1g/lタンニン酸水溶液で100℃, 2hr処理
E	試料Bを5g/lタンニン酸水溶液で100℃, 2hr処理
F	試料Bを10g/lタンニン酸水溶液で100℃, 2hr処理
G	試料Bを25g/lタンニン酸水溶液で100℃, 2hr処理

2.2 試薬および染料

タンニン酸はメルク社の特級試薬を、また吐酒石は特級試薬を用いた。染色速度の実験は Diacelliton Fast Brilliant Blue B (C.I. Disperse Blue 3) の市販品をそのまま使った。

2.3 X線回折

繊維試料を密着させて1列にしていねいに並べ、X線回折写真および反射による赤道面の回折強度を測定した。

X線回折写真は理学電機X線発生装置により、CuK α 線, 40KV, 18mA, ニッケル フィルタ, 0.5mm ϕ ピンホールスリット, カメラ距離 40mm, 1hr照射で行い、赤道線上干渉強度最大の位置 ((200)面と(002)面)より格子間隔を求めた。

またX線回折強度は理学電機自記式回折計を用い、CuK α 線, 35KV, 14mA, ニッケル フィルタ, スリット幅 1°, 受光幅0.2mm, 走査速度 1°/minで測定した。

X線回折強度についてバックグラウンドと装置の補

* I. Hashimoto, Member. 京都工芸繊維大学工芸学部
講師(工博)

正を行い, つぎの Sherrer の式から (200) と (002) 面の結晶粒子の大きさを求めた. 装置補正の基準には SiO_2 , α -quartz (2θ : 20.9° , 26.6°) を用いた.

$$B = \frac{0.94\lambda}{t \cdot \cos \theta}$$

ここで B は半価値, λ は X 線の波長, t は結晶粒子の大きさ, θ はブラッグ角である.

2.4 力学損失

東洋ボールドウィン社製バイブロン DDV-HTE 型を用い, 周波数 35 Hz で乾燥空气中で測定した.

2.5 タンニン酸処理

X 線回折および力学損失の測定には, 所要濃度のタンニン酸で, 100°C , 2 hr, 浴比 500 倍で処理し, 水洗したものを用いた.

2.6 染色速度の測定

A. 染色速度の測定

所要量のタンニン酸と氷酢酸 $0.2\text{g}/\ell$ とを加えた処理液で, 浴比 50 倍で 80°C , 30min 処理した. ついで吐酒石 (タンニン酸の半量) に氷酢酸 $0.2\text{g}/\ell$ を加えた処理液で, 浴比 50 倍で 80°C , 20min 処理した. 水洗後, 風乾する.

上記の試料を, 染料 4% (布重量に対して, 以下 owf とする), 浴比 50 倍, 温度 80°C で所定時間染色し, 残浴濃度を比色定量して吸尽率を測定した.

B. 脱着速度

染料 4% (owf), 浴比 50 倍, 80°C で 2 hr 染色したのち, その 1 部について次の条件でタンニン酸処理を施す. 残部の染色物は水洗して, 風乾する.

タンニン酸 15% (owf) と氷酢酸 $0.2\text{g}/\ell$ とを加えた処理液で, 浴比 50 倍, 80°C , 2 hr 処理した. ついで吐酒石 7.5% (owf) と氷酢酸 $0.2\text{g}/\ell$ とを加えた処理液で, 浴比 50 倍, 80°C , 20min 処理し, 水洗して, 風乾する.

上記の試料を, モノゲン (第一工業製薬製) $2\text{g}/\ell$ の水溶液中で, 浴比 100 倍, 80°C で所定時間脱着を行い, 残浴濃度を比色定量し, 脱着前後の染色量の比から脱着率を百分率で表わした.

繊維上の染料量は, 染色後で 2.8% (owf), タンニン酸・吐酒石処理後で 2.4% (owf) である.

2.7 収縮率

試料 II の両端をそれぞれ結び, 結び目の間隔を 15cm とし, 各温度で 2 hr 処理した後, 取出し, 長さを N ギスで測定した. 収縮率 S を次式で計算した.

$$S = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100$$

ここで l_0 , l は処理前後での長さである.

3. 結果および考察

3.1 微細構造の変化

表 1 に示した各種試料の X 線回折写真は図 1 のようであり, これから算出した単位格子パラメータを試料の履歴に応じて示すと表 2 のようである. 表 2 から分るように (200) 面の面間隔は, 延伸, 熱処理, 水処理およびタンニン酸処理に応じて順次拡大し, 一方, (002) 面の面間隔は順次減少し, いずれも Bunn が示した理想的な α 型の面間隔に近づく¹⁴⁾.

表 2 各種処理ナイロン 6 の微細構造
(試料番号は表 1 に準ずる)

試料 番号	面 間 隔 ($\text{\AA}$)		結晶粒子の大きさ ($\text{\AA}$)	
	(200)	(002)	(200)	(002)
A	4.33	3.81	37.6	29.5
B	4.35	3.74	50.3	36.3
C	4.37	3.72	57.8	36.3
D	4.37	3.71	57.8	36.3
E	4.37	3.70	67.5	37.2
F	4.37	3.70	64.8	34.7
G	4.37	3.70	64.8	34.7

また (200) 面および (002) 面の結晶粒子の大きさは表 2 のようであり, (200) 面での結晶粒子の大きさは低濃度のタンニン酸で処理することによって大きく増加する. 一方, (002) 面での結晶粒子はタンニン酸処理によってもほとんど変わらない.

このことからタンニン酸処理は結晶の安定化や結晶成長に大きく寄与し, これを促進する. また図 1 からわかるように, タンニン酸処理によって結晶化が促進される反面, 結晶の配向性の低下が認められる.

以上と同じ現象は, ナイロン 6 を溶剤水溶液で処理した場合³⁾, ログウッドで染色した場合⁴⁾にもみられる. しかしこれらの場合およびバック タンニン処理の場合の微細構造変化と染色現象との関係は, 現在のところ明確ではない.

3.2 温度分散域の変化

ナイロン 6 のガラス転移温度がタンニン酸の収着によっていかに変わるかはバック タンニンの機構を考える上で重要である. そこで表 1 に示した履歴の異なる試料について力学的損失正接 ($\tan \delta$) と温度との関係を求めると図 2 のようである.

図 2 から未延伸物では 67°C にナイロン 6 の主分散域 α_a に相当する⁵⁾と思われる $\tan \delta$ のピークが現れるが, 延伸, 延伸・熱処理および沸湯水処理によってそれぞれ 123° , 125° および 128°C に $\tan \delta$ のピークが現れる. またタンニン酸処理によってピーク温度は更に高温側に移る.

また次項で示すようにタンニン酸水溶液中での収縮開

1. 未延伸, 2. 延伸, 3. 延伸・熱処理, 4. 3の試料を水処理, 5. 3の試料を5g/ℓタンニン酸で処理, 6. 10g/ℓタンニン酸で処理, 7. 25g/ℓタンニン酸で処理

図1 各種処理試料のX線回折図

図2 $\tan \delta$ と温度との関係

始温度は水中でのそれよりも高温側にある。このようにタンニン酸を収着したナイロン6分子鎖のセグメントのミクロブラウン運動の開始温度は、乾湿いずれの場合も高温側に移動することから、セグメントのミクロブラウン運動はタンニン酸収着によって抑制されると考えられる。

一般に、高分子の α_a に相当する $\tan \delta$ のピーク温度は、可そ剤や染料の含有によって低温側に^{4)~6)}、延伸・熱処理および架橋結合によって高温側に移動する^{7)~12)}。このことからバックタンニン処理ではタンニン酸を媒介にしてナイロン分子間になんらかの架橋または接着現象が起るか、タンニン酸がナイロン6分子の熱運動を束縛する作用をもつと考えられるが、十分な説明には今後の詳細な研究が必要である。

また $\tan \delta$ のピーク値がタンニン酸処理によって大きくなる原因についてはいまのところ明確ではないが、1の原因は3.1項に示したタンニン酸処理による結晶の配向性の低下であり、他の原因はタンニン酸の収着に伴う問題であると考えられる。しかしその詳細は今後の検討にまたねばならない。

本項の結果は極めて定性的であるが、これを定量的に発展させるには、

- (1) ナイロン6分子に対するタンニン酸の収着機構
- (2) タンニン酸処理によるナイロン6固体の微細構造の変化(3.1項)

などの基本問題があるためなお多くの検討が必要である。

3.3 収縮開始温度

収縮開始温度がガラス転移温度に一致するか、極めて密接に関係することはよく知られている¹³⁾。いまナイロン6の水中およびタンニン酸水溶液中での収縮挙動を例示すると図3のようである。図からわかるようにタンニン酸水溶液中での収縮開始温度は水中でのそれより高温側に移行する。

収縮開始温度が高温側に移ると繊維内への染料の拡散係数は低下し¹³⁾、染色速度が遅くなることを意味している。このことは次項に示すように、タンニン酸処理によって染色速度が遅くなることとよく一致する。

3.4 染着速度および脱着速度

ナイロンのバックタンニン処理は酸性染料の湿潤堅牢度を高めることが目的であるが、湿潤堅牢度の向上は主として繊維内での染料の拡散速度の抑制で起ると考え

●水, ○1g/lタンニン酸
図3 収縮率と温度との関係

られる^{1),2)}。いま酸性染料の代りに分散染料を使えば、染料、繊維およびタンニン酸の間の静電的効果やイオン結合の影響が少なくなる。

タンニン酸処理の有無と分散染料の染着速度との関係は図4のようである。図からわかるように、平衡吸尽率はタンニン酸の有無やその濃度に関係なくほぼ一定であるが、染着速度はタンニン酸の濃度の増加に伴って遅くなる。すなわち図4から、未処理、3% (owf) タンニン酸および15% (owf) タンニン酸処理物の半染時間はそれぞれ、1.5、4.8 および 13.1min である。

○タンニン酸未処理, ●3%タンニン酸前処理, +15%タンニン酸前処理
図4 分散染料の染着速度 (80°C)

一方、染色物をタンニン酸で後処理したものからの分散染料の脱着速度は図5のようであり、タンニン酸処理を施した染色物の脱着速度は未処理物よりかなり遅くなる。

●タンニン酸未処理, ○15%タンニン酸処理
図5 分散染料の脱着速度 (100°C)

このように染着速度および脱着速度はともにタンニン酸処理によって効果的に抑制できることから、前者はタンニン酸前処理の緩染効果ないし防染効果の一機構であり、後者はタンニン酸後処理による染色物の湿潤堅牢度向上の一機構とみなせる。このことは技術的に非常に興味深い。

かかる染色速度および脱着速度は繊維内での染料の拡散速度に支配され、一方、拡散速度は高分子鎖のセグメントのマイクロブラウン運動の活発さに支配される。このためタンニン酸処理によってナイロン6分子鎖のセグメントのマイクロブラウン運動が抑制され、繊維内での染料拡散が抑制されるのであればタンニン酸の代りに他の薬剤または方法でセグメントのマイクロブラウン運動を抑制できればタンニン酸と同じ効果がえられると考えられる。しかし現時点ではこの観点からの具体的な例は乏しい。

4. 結 論

ナイロン6のバック タンニン処理の作用機構について物性変化および染色速度の観点から検討した結果、次のようである。

- (1) $\tan\delta$ のピーク温度はタンニン酸処理によって高温側に移動する。
- (2) タンニン酸水溶液中での収縮開始温度は水中でのそれより高温である。
- (3) タンニン酸で処理したナイロン6での分散染料の

染着速度および脱着速度は未処理のナイロン6の場合よりも遅い。

以上の結果から、タンニン酸処理によってナイロン6分子鎖のセグメントのミクロブラウン運動が抑制され、それに伴って繊維内での染料の拡散速度が抑制されると考えられる。

文 献

1) 小笠原, 黒岩; 繊維学誌, 26, 221 (1970); 29, T211 (1973); 小笠原, 関, 黒岩; 繊維学誌, 31, T131 (1975); 小笠原, 加藤, 黒岩; 繊維学誌, 32, T121 (1976); 小笠原, 石山, 黒岩; 繊維学誌, 34, T232 (1978)
2) J. Shore; J. Soc. Dyers Col., 87, 3, 37 (1971)
3) 脇田, 鈴木, 青木, 高岸, 黒木; 繊維学誌, 31, T429 (1975); 脇田, 高岸, 片山, 黒木; 繊維学誌, 31, T433 (1975)

4) 橋木, 元木; 第16回染色化学討論会 (1974)
5) 金丸; 工化, 63, 1503 (1960)
6) 岡島, 菅沼; 繊維学誌, 33, T566 (1977)
7) K. Wolf; Z. Elektrochem., 65, 604 (1962)
8) T.G. Fox, S. Loshaek; J. Polym. Sci., 15, 371 (1955)
9) S. Loshaek; J. Polym. Sci., 15, 391 (1955)
10) K. Ueberreiter, G. Kanig; J. Chem. Phys., 18, 399 (1950)
11) A.B. Tompson, D.W. Wood; Trans. Faraday Soc., 52, 1383 (1956)
12) 高柳; 高分子, 10, 287 (1961)
13) 橋本; 繊維学誌, 33, T123, T128, T342, T556, T561 (1977)
14) D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith; J. Polym. Sci., 17, 159 (1955)

(昭和53年7月17日受理)

「風合い委員会」関係テキスト領布案内
基礎としてのやさしい衣服材料講習会

定価 3,000円 送料 200円
B 5判, 150頁

1. やさしい布の力学と風合いの計算の話.....	京都大学	川端 季雄
2. 力学量標準測定量と測定条件, 実例による解説		
(1) スーツ地の標準測定.....	クラレ	山口 新司
(2) 婦人用薄手布の標準測定.....	クラレ	山口 新司
(3) ニットの標準測定.....	日本毛織	藤原 弘行
3. 風合い判断の実際		
(1) 仕上技術者が行ってきた手触りによる風合い判断と それによる布の品質の見わけ方.....	三星染整	栗原 進
(2) 計測と計算による風合い判断の仕方.....	花王石鹸	佐藤 利男
4. 縫製と布地		
(1) 布の収縮.....	奈良女子大学	丹羽 雅子
(2) 接着芯地と風合い		
(a) 最近の接着芯地はこのように使われている.....	三幸衣料	伊藤 鬼蔵
(b) 接着芯地は布の風合いをこのように変える.....	奈良女子大学	丹羽 雅子
5. 布と布の風合いはこのようにつくられる		
(1) 糸のつくり方, 紡績法と糸の品質.....	大同毛織	幡鎌 秀夫
(2) 現在の製織技術と風合いの制御.....	ユニチカ	相馬 成男
(3) 現在の仕上技術と風合いの制御.....	御幸毛織	田村 義隆
(4) 良い衣服を作るための提言.....	元日本毛織	森岡 益徳

項目別シリーズ(第1回)プレス収縮の基礎と実際

定価 2,000円 送料 200円
B 5判, 60頁

1. スチームプレスと布の収縮.....	京都大学	川端 季雄
2. プレス収縮試験法と試験結果の解説並びに プレス収縮に伴う諸問題.....	奈良女子大学	丹羽 雅子
3. 縫製技術と布の収縮.....	大賀クロージング	新田 勝

項目別シリーズ(第3回)布の手触りから衣服素材の適性をみる

定価 1,500円 送料 200円
B 5判, 24頁

1. 服地の適性判断としての手触り風合い.....	元日本毛織	森岡 益徳
2. 羊毛服地の風合い判断.....	鐘 紡	河本 治郎
3. テーラとしてみた服地の品質判断.....	大阪テーラーズクラブ	澤村 隆雄
4. 婦人服地の風合い.....	三星染整	栗原 進
5. 婦人服地の風合いと品質判断.....	倉敷紡績	斉藤 廉

風合い計量と規格化研究委員会編