

# 人 造 羊 毛 と そ の 染 色

永 井 芳 男・劔 持 寛 人

## 1. ま え が き

技術の進歩は天然品に代る優れた合成品を生み出す。染料を初め医薬、樹脂、ゴム等すべてこの例であるが、長い間天然繊維の支配下にあった繊維部門にもようやく合成繊維の波が強力に押し寄せて来つつある。世界における主要繊維の生産高合成繊維が占める比率は 1940 年には無視できるほどであったのが 1950 年に 0.7%、1956 年には 2.5%と着実に増加しているし、わが国においても 1945 年には零であったのが、1950 年 0.4% 1953 年 2.5%とその増加は著しいものがある。

今日、世界の市場に見られる合成繊維にはポリアミド系、ポリビニル系、ポリアクリル系、ポリエステル系等があるが、1938 年に他にさきがけて米国デュボン (Du Pont) 社で工業化されたポリアミド系のナイロンは天然繊維たる絹を目標に作られたものといわれ、現在では完全に絹にとって代った上、さらにナイロン独自の分野を拡げつつある。その後、日本独自で工業化されたポリビニル系のビニロンはどちらかという木綿に近い性質を持っているといわれ、これまた、独自の分野を求めて発展しつつある。そして、1948 年に同じくデュボン社で工業化を発表したポリアクリル系のオーロンこそ天然繊維の羊毛に相当するものなのである。

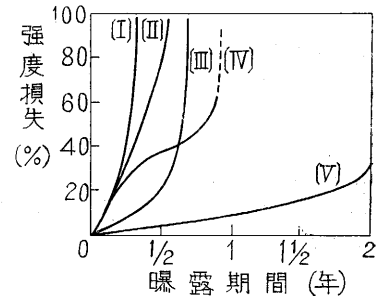
元来、ポリアクリロニトリル繊維はその高嵩性、手触りの柔らかさ、保温性が優れていることなど、羊毛に最も近い性質を持っているのであるが、染まり難いという大きな欠点をも併せて持っている。そのため一般の合成繊維の染色に用いられる醋酸人絹用染料 (分散染料)、木綿用直接染料、羊毛用酸性染料、いずれを用いても満足すべき染色結果は得られない。そこでデュボンではこの繊維の持つ優れた性質を害なわずに、染色性を改善する研究を続け、遂に今日のオーロン 42 を作り上げたのである。その他、アクリラン (Acrlan)、クレスラン (Creslan)、ダイネル (Dynerl)、ゼフラン (Zefran)、ヴェレル (Verel) 等もメーカー各社が染色性向上に意を注いで研究した結果生れた実用的なポリアクリル系合成繊維である。

ポリアクリル系合成繊維が初めて生れてから、その染色上の難点をいかに克服して実用的な人造羊毛として市場に登場するに至ったか、この間のいきさつを知ることには非常に興味深い点である。

## 2. 人造羊毛としてのポリアクリル繊維

ポリアクリル繊維のうちオーロンを例にとりてその長所、短所を羅列してみよう。まず長所からみると高嵩性、柔らかな手触り、保温性のよいことなど羊毛に近い性質の他に、日光、洗濯に堅牢で、酸、酸化剤、熱に安定であること、虫、かびに浸されないこと、吸湿性が少ないこと、耐皺性のよいことなどが挙げられる。

この内特に優れた性質の一つは日光に曝された場合、他の繊維に較べて強度が失われないということ (第 1 図)、オーロンが衣料の他、カーテン、天幕等にも適していることを示す。比重が羊毛に較べて軽いこと、熱に対して安定であることは第 1, 2 表により明らかである。吸湿性が少ないこと (第 3 表) は、一般に乾きが早いとい



〔I〕 絹、〔II〕 ビスコース、〔III〕 アセテート、〔IV〕 木綿、〔V〕 オーロン

第 1 図 各種繊維の日光堅牢性

第 1 表 各種繊維の比重

繊維	比重 (gr/cc)
羊毛	1.32
絹	1.36
木綿	1.53
ビスコース	1.48
アセテート	1.33
ビニロン	1.26
ナイロン	1.14
オーロン	1.14~1.17
テリレン	1.38

う長所であると同時に皮膚に密接する肌着類には余り適しないという短所ともなり得る。

一方短所と考えられるものに、やや脆弱であること、帯電し易いこと、現在ではやや高価であることなどがあるが、難

第 2 表 各種繊維の熱に対する性質

繊維	溶融(°C)	融着(°C)	分解(°C)	炭化(°C)
羊毛	—	—	135	300
木綿	—	—	150	—
絹	—	—	150	—
ビスコース	—	—	180	180
アセテート	(230)	200	95~105	—
ナイロン	250	235	—	—
オーロン	—	235	—	—
テリレン	250	235	—	—

第3表 各種繊維の吸湿性

繊維	吸湿度 (%)	
	RH 65%	RH 95%
羊毛	16	28
絹	11	24
木綿	8	18
ビスコース	13	27~30
アセテート	6	14
ビニロン	4.5~5	8
ナイロン	3~4	6
オーロン	0.9	2
テリレン	0.4	0.5

第4表 世界におけるポリアクリル系繊維

商品名	製造会社
アクリラン	Chemstrand (英)
クレスラン	American Cyanamid (米)
クリロール	Soc. Rhodiacéta (仏)
ダーラン	BF Goodrich (米)
ダイネル	Carbide & Carbon (米)
オーロン	EI du Pont (米)
パン	Cassella Farbwerke Mainkur A.G.(独)
レドン	Phrix (独)
ヴェレル	Eastman (米)
ゼフラン	Dow Chem. (米)

第5表 日本におけるポリアクリル繊維 (予定を含む)

商品名	製造会社
アクリラン	新光アクリル
エクラン	日本エクラン
オーロン	東洋レーヨン
〃	帝国人絹
カネカロン	カネカロン
ダーラン	日本ゼオン

第6表 日本におけるポリアクリル系繊維の生産高

年度	生産高 (1,000 lb)
1954	—
1955	47
1956	179
1957	4,000
1960	(38,000)

染性であることが繊維の実用的価値からみて最大の欠点となっている。難染性という大きな難点を持ちながら今日これを克服した多くのポリアクリル繊維が実用的な人造羊毛として市場に華々しく登場していることは、前にも述べた通りであり、米国ではすでに数年前からセーター、人造毛皮等にぐんぐん進出しているといわれている。第4表には世界における主な製品とメーカーを掲げる。日本においても各社が競ってポクアクリル系合成繊維の工業化に力を注いでおり (第5表)、ここ 2、3 年来その生産高は飛躍的に増加している (第6表)。

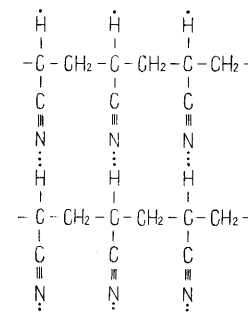
3. ポリアクリロニトリル繊維の染色

ポリアクリロニトリル繊維の染まり難い原因として次の三つが考えられる。

- a. 結晶化度、配向度が高く、疎水性であること。
- b. ポリマー中に高度の活性基が存在しないこと。
- c. 高い負の界面電荷を持っていること。

染色過程の第1は繊維中に存在する細孔または毛細管または非結晶領域を通して行われる染料の拡散であり、第2は繊維内の特定な座席への染料の吸着である。

結晶化度、配向度が高く、疎水性であることは染料の特に水性染浴からの浸入を妨げ、染色過程の第1の因子を完全に封じる。繊維の結晶領域の形成は高分子鎖が水素結合により層状格子を作ることによって起る。オーロンにおいては主鎖がニトリル基 (-C≡N) を通して相互に水素結合によって結合し、緻密な、疎水性の強い繊維を形成しているのである (第2図)。



また繊維表面が高い負電荷を帯びていること (第7表)は、アニオン染料の繊維への接近を妨げるし繊維中に高度の活性基を有しないことは染料が繊維中の特定な座席を占めることを許さない。

このように緻密な構造を持ち、表面が負に強く帯電し、

第2図 ポリアクリロニトリルにおける水素結合を染色するために繊維の改質

第7表 各種繊維の表面電位

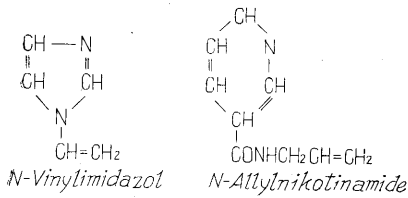
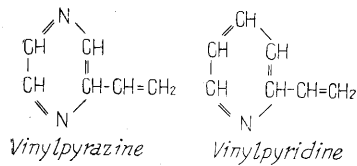
繊維	表面電位 (mV)
羊毛	-31
木綿	-17
アセテート	-28
ナイロン	-22
ビニロン	-46
オーロン	-44
テリレン	-(32~44)

に関しては十分な注意が払われている。

繊維の染色性の向上をはかる第1の方法は含窒素官能基を重合体実質に導入し高度の配向を妨げ、同時に酸性染料に受容性を与えることで、5%程度のビニルピリジン類と共重合させることにより達せられる。アクリランはこの方法で実用化されたポリアクリル系繊維で酸性染料、酸性クロム染料、直接染料により染色可能である。

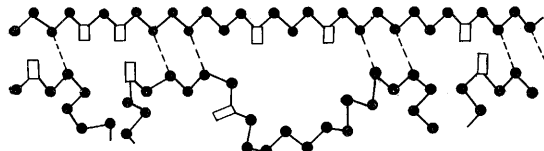
用いられるビニルピリジン類として次のようなものがある (第3図)。

酸基を導入して染色性の改善をはかる方法もあり、酸基としてアクリル酸、メタアクリル酸、およびそのエステル類などが用いられる。オーロン 42 はメタアクリル

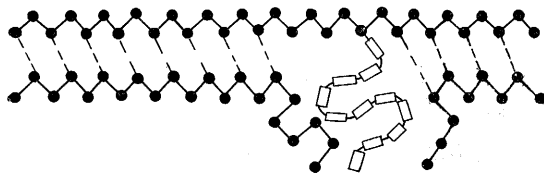


第 3 図

ランはポリビニル・ピロリドン等をポリアクリル繊維中に含有させたものと考えられている。一方のモノマー (monomer) を重合させた後、その媒体中で第2のモノマーの重合を行わせるとグラフト重合体 (graft co-polymer) が得られる。グラフト重合体と一般の共重合体との相異を模型的に表わすと第4図のようになる。この



共重合構造

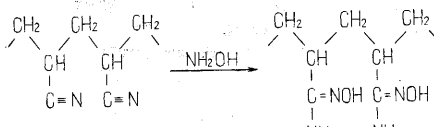


ニトリル合金構造

第 4 図

ニトリル合金構造は染料にかなりの受容性を持ち、アントラキノン系染料によっても染色が可能である。

主鎖に結合する官能基を二次的に処理して可染化する方法もある。たとえば、ポリアクリル繊維を水溶液中ヒドロキシルアミンで処理すると各染料に対する受容性を増すが、これは部分的にニトリル基がアミドオキシム (amideoxime) 基、さらに環化生成物へと変わったためであると考えられる (第5図)。また、繊維を硫酸中、イソプロピルアルコールと処理するとアゾ染料に可染性となる。これは1部のニトリル基がN-イソプロピルア



第 5 図

ミド基に変化したためといわれる。

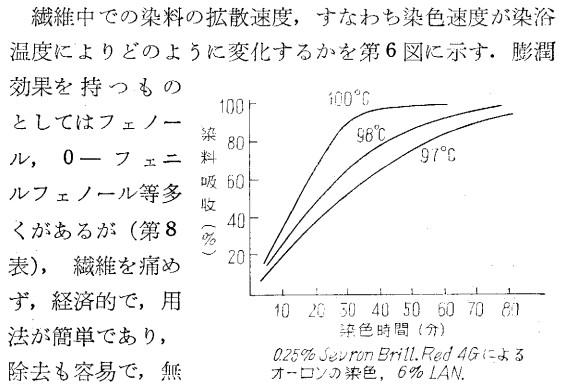
酸メチル5%程度を含むもので塩基性染料に受容性を持っている。ニトリル合金構造 alloy structure を持つと称せられるゼフラン

ミド基に変化したためといわれる。

(2) 染色技術の改善

ポリアクリル繊維、ポリエステル繊維等の疎水性繊維の染色を容易にするための2、3の新らしい染色技術がある。

- 1) 膨潤剤を用いて繊維を膨潤させ、あるいは結合を弛めて、繊維内での染料の拡散速度を高める。
- 2) 同様な目的をもって高温染色を行う。
- 3) 界面電位の低下をはかり染料分子の接近を助ける。



第 6 図 染色温度と染色速度

第 8 表 膨 潤 剤

化 学 名	効力	毒性	臭気	除去
ジフエニール	大	微少	激烈	中庸
クロルベンゼン	〃	有毒	中庸	易
サリチル酸メチル	〃	微少	激烈	難
P-フェニールフェノール	中	〃	微少	難
安息香酸	小	〃	なし	易~難
サリチル酸	〃	〃	〃	易

害なものが望ましい。

高温染色法は 100°C 以上の高温で加圧下染色を行う方法で、時には 200°C もの高温に数秒から数十秒曝すサーモソル (thermosol) 法等もあるが、これらは多くポリエステル系繊維の染色に用いられる方法であり、ポリアクリル系繊維の染色には特殊な場合を除いて余り重要でない。

酸性染料による染色の際には、繊維表面の負の界面電荷を低下させて染料アニオンの接近を容易にすることも必要で、これは染浴を酸性にすることにより達成される。こうするとプロトン (H<sup>+</sup>) が繊維中の座席を活性化し、負電荷を打ち消すためである。その他、界面電荷を低下させる手段として第一銅イオンによる方法もあるが、これについては後に述べる。

(3) ポリアクリル繊維用染料の研究

繊維の改質、染色技術の改善と同時にポリアクリル系繊維によく染まる新染料の発見、あるいはこれまでの染

料の利用についても広い分野にわたって多大の努力が払われてきた。わが国においても、学術振興会第 116・芳香族化学委員会は特にポリアクリロニトリル系繊維用染料に関する小委員会を設け、学界、官界、染料メーカー、および繊維メーカー関係者の全国的協力の下、該染料の研究を強力に押し進めている。つぎに分散染料、塩基性染料、酸性染料、建染染料おのおのについて述べることとする。

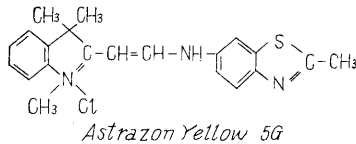
1) 分散染料 95~100 °C、またはそれ以上の温度で分散剤と共に用いられる。ナイロン、アセテートに用いる場合に比べ染色性は劣り(第9表)、一般に濃色染め

第9表 各種繊維の分散染料吸収量(%O.W.f.)

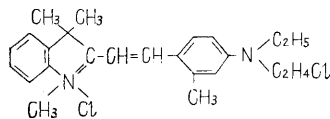
分散染整	オーロン	ナイロン	アセテート
Dispersol Fast Yellow	1.4	4.8	7.4
Duranol Blue Green	1.0	9.5	10.8

は困難で、淡色染めにのみ用いられる。利点としては染色速度が遅いため淡色でも均染が得られることで、淡色では均染の得られない塩基性染料の代りに用いられる。また、日光、洗濯堅牢性もナイロンアセテートより優れている。

2) 塩基性染料 塩基性染料は一般にポリアクリル繊維にかなりの親和性を持っているが、中でも特にポリアクリル繊維用染料として生れ、あるいは利用されているセブロン(DuPont社)、アストラゾン(Bayer社)、デオリン(CIBA社)等一連の塩基性染料は非常に染着性を持ち、従



Astrazon Yellow 5G



Astrazon Red 6B

第7図 アストラゾン染料

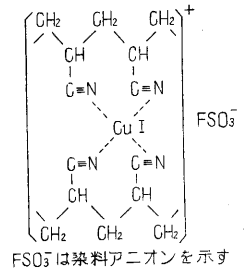
来の塩基性染料と区別して特にカチオン染料 cationic dyes と呼ばれる。しかも日光、洗濯に非常に堅牢であり、その堅牢性はセブロンの場合木綿上の建染染料に匹敵するとい

う。これら一連の染料は塩基性染料中でも比較的分子が小さいものよりなっているといわれ、ポリアクリル繊維を良く染めるのは、繊維界面の負電荷に対して染料が正に帯電していることその他、染料分子が小さいため繊維中の緻密な間隙を通して拡散し易いためと考えられている。

この種類の染料では染色速度が速過ぎて特に淡色では均染が得られ難いので、多くは均染剤を用いて中色、濃色染めに用いられる。オーロンの染色にはもっぱらセブロンが用いられるが、これはよく染まることその他に塩基性染料が鮮やかな色調を持っており、オーロンをセーター類に用いる際、色彩的に見て最も適しているためであ

る。染色は醋酸水溶液 (PH 5~6) 中、非イオン活性剤の存在下行われる。

3) 酸性染料 第一銅イオンで処理したポリアクリル系繊維は酸性染料により濃色に染色される。第一銅イオンが繊維の負の界面電荷を打ち消して、染料アニオンが付き易くなるためと考えられる。第一銅イオンは第二銅イオンをヒドロキシルアミン硫酸塩により環元して作られていたが、金属銅による第二銅イオンの環元法 (Sandocry



第8図

法)の方が浴中で急激に第一銅イオンが生成しないので均染を得る上に勝れているといわれている。第一銅イオン法による染色では堅牢な濃色が得られる反面、やや高価で使用方法が複雑であり繊維をやや痛め、色も僅か、くすむ等のため広くは用いられていない。酸性染料の内でもスルホン基を数多く持っており、しかもそれが分子全体に均一に散らばっている場合には染着性を持たない。

4) 建染染料 建染染料中でも分子の小さなインジゴ、チオインジゴ類が用いられ堅牢染色が得られるが、価格、用法等の点で余り用いられない。

#### 4. あとがき

毛のようにふっくらしたポリアクリル系繊維が日本においても今、華やかに大量生産されようとしている。羊毛にとって代る優れた性質を持ち、その種類の多様にして、しかも特許関係の障害の少ないことに注目した各社が競ってこの企業化に乗り出したのも当然である。これら企業化の多くは原料を供給する化学工業と、紡糸を行う繊維工業の提携により成されているが、これは、原料の合成、重合、紡糸、染色等においてそれぞれ高度の技術を必要とするためである。

ポリアクリル繊維とその染料の一層の向上、発展を切望するものである。(1958. 1. 1)

#### 文 献

- ・祖父江 寛: 本誌 9, 333 (1957)
- ・吉武 春男: 化学と工業 10, 741 (1957)
- ・荒井 謙: 化学と工業 11, 69 (1958)
- ・沢村鉄之助: 化学工業 8, 1090 (1957)
- ・Textile Research Institute (New York): 第 27 年会議演集
- ・J. P. Neary: Am. Dyestuff Reporter 46, 625 (1957)
- ・S. G. Turnbull: Am. Dyestuff Reporter 46, 509 (1957)
- ・B. Kramrisch: J. Soc. Dyers & Colourists 73, 85 (1957)
- ・A. Würz: Melliand Textilberichte 37, 83 (1956)
- ・H. M. Ulrich: Melliand Textilberichte 37, 184 (1956)