

カゼイン含有ポリビニールアルコール繊維の 製造とその染色性について

大平敏彦・今井甲子男・堀内 徹・小川善之助

Toshihiko OHIRA, Kashio IMAI, Tōru HORIUCHI and Zennosuke OGAWA :

On the Preparation of Casein containing Polyvinyl
Alcohol Fibre and its Dyeing Property

(1959年9月20日受理)

緒 言

ポリビニールアルコール繊維が一般に難染性であることは広く知られた事実であるがその原因としては動物性繊維に存在するような染料に対して親和力の大きいアミノ基やカルボオキシル基を欠いていること、又は繊維の形態構造が外部に緻密なスキン質があり、内部は粗雑な網状構造をなし、染料の吸収が不均一になり鮮明染色が得られないこと等が挙げられているのである。従つてこれらの欠点の改良法については多くの研究が試みられ、これに関する特許も少くないのである。これら特許の多くは繊維の動物質化又は動物質化後染色して更に後処理により染料を固着させるような方法が構じられている。今多くの特許が示している改良法の概略を記せば次の如くである。即ち化学的方法としては膠状フィブリン又はフィブリンの軽度分解物による添着加工、ヘキサメチレンテトラミンフェノール又はアルキレンイミノ誘導体を添加する方法、³⁾⁴⁾ 紡糸の前又は後に化学的処理を行い基質を含窒素誘導体とする方法、⁵⁾⁶⁾⁷⁾ 蛋白質との混合紡糸による方法等の繊維を動物質化する方法或は一応動物質化した繊維を染色後、後処理により堅牢染色を行わんとする方法等があり、又物理化学的方法としては繊維を膨潤せしめ染料の吸収を良好にするため硫酸、塩酸、尿素、チオ尿素等を石炭酸に代用する方法、¹⁰⁾¹¹⁾ 紫外線の照射により糸質を染色し易く改変する方法等がある。¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾

著者等もポリビニールアルコール繊維の染色性改良のためには繊維の動物質化が有効と考え、先年来ナイロン6による添着加工及び蛋白質特にカゼインとの混合紡糸等を試みた。ナイロン6による加工については羊毛に対するN-メトオキシメチルポリカブラミッドによる大平、今井等が先年行つた方法を応用したものであるが染

色性の向上のためには添着ナイロン6の量を多量に要し、為に繊維の感触を害することを認めたので著者等は専ら後者のカゼインとの混合紡糸法による改良を試みた。然しこのカゼインとの混合紡糸法については昨昭和33年に増尾氏等が特許を取つておられることを最近知つたのである。然しこのことは既に著者等の研究中のことでもあり、それとは無関係に独立して行つた研究でもあり、又アセタル化等についても著者等は常法によりホルマリンを用いるなぞ種々相異した点もあり、著者等の研究を発表することも無意味とは考えられないのでここに著者等の行つたカゼイン含有ポリビニールアルコール繊維の製造及びその染色試験等について一応の発表をすることとした。

実 験 の 部

I カゼイン含有ポリビニールアルコール繊維の製造

1) 紡糸原液

本実験に用いたポリビニールアルコール(以下PVAと略記する)は倉敷レーヨン株式会社の製品で、重合度は粘度法測定により1550程度であることを認めた。

このPVA 50gに水250ccを加え一夜放置した後、カゼイン一定量(0%、2.5%、5%、7.5%、10%、何れもPVAに対する量)を10%苛性曹達液2~3滴を含む水20ccに溶解した溶液を加え、更に13ccの水を補い、湯煎上にて80°C迄加熱して溶解し、内側にキャロコ1枚外側に片面起毛ネル2枚を附した濾過器にて1.2~1.5気圧にて圧搾濾過し紡糸原液とした。本原液はカゼインの添加量にかかわらずPVAの15%溶液である。

2) 紡糸浴

芒硝(無水)350~450g/l 溶液を調製し、これに硫酸マグネシウム40g/lを溶解し、硫酸にてpH3.9となし、凝固

液とした。硫酸マグネシウムの添加及び pH3.9への調節は糸条の熱処理における褐変防止に必要な手段である。

3) 紡糸操作

先に得た原液は約 60°C に温め均一の溶液とした後、径 0.09mm の紡糸口 50穴を有する口金を附した紡糸キャンドルに入れ、約 60°C に保温した前記組成の浴長 1.3m (凝固距離) の紡糸浴に 1.2~1.5気圧の下に圧出しポビンに巻取つた。

4) 熱処理

ポビンに巻取つた PVA 繊維は約 50°C に 5~6 時間乾燥し、ポビンより約 25cm の長さに取り出し、出来だけ揉み落し約 1g 宛に束ね硝子枠に架け無緊張にて 145°C 15 分間熱処理を行つた。熱処理は 200~210°C にて数分間行ふのが常法であるが著者等は装置の関係もあり、上記の条件で著者等の実験に叶う試料が得られるので上の如く処理した。

5) アセタル化

熱処理した PVA 繊維は約 1g 宛の束のまま次の組成を有する液 30 倍中に浸漬し、浴温 70°C にて 40 分間処理しアセタル化した。

アセタル化液の組成：硫酸 103g, 無水硫酸曹達 126.5g, 38%ホルマリン 47.5g, 水 223.0g

アセタル化終了後は流水にて水洗し、乾燥した。

上記の方法にて得られた PVA 繊維はカゼインの有無にかかわらず純白色の美しい糸条であつた。

II 調製繊維のカゼイン保有量及び強伸度

1) カゼインの保有量

上記の処理により添加したカゼインの一部は紡糸液の中に流失するものと考えられるので調製糸に保有される全窒素をケールダール法により定量し、これをカゼインの量に換算した。分析結果は第 1 表の如くである。

第 1 表 調製繊維のカゼイン保有量

試料番号	紡糸原液中カゼイン添加量	繊維中全窒素	カゼイン保有量	カゼイン損失量
No.	%	%	%	%
1	0	0	0	—
2	2.5	0.234	1.61	0.89
3	5.0	0.668	4.61	0.39
4	7.5	1.011	6.98	0.52
5	10.0	1.296	8.94	1.06

(本表中カゼイン算出に用いた窒素に対する系数は使用カゼインの全窒素定量値 14.49% より求めた数値 6.90 である。)

即ち添加カゼインの一部は紡糸の際凝固液中に流出したが大部分はカゼイン繊維に保有されることを認めた。なお、保有カゼインが洗濯操作によつて溶出するや否やを検するためにはマルセル石鹼 5g, 炭酸ソーダ 2g を水 1l に溶解した溶液を洗濯液とし、浴比は 1:30 として用い、浴温 50°C で 30 分間処理した場合と、浴温 90°C で 10 分間処理した場合とについて洗濯液中に溶出する窒素量をケールダール法により定量して第 2 表の如き結果を得た。

第 2 表 調製繊維の洗濯処理による溶出カゼイン

試料番号：No.5 全窒素量：1.296% (カゼインとして 8.94%)

洗濯液：マルセル石鹼 5g/l, Na₂CO₃ 2g/l, 浴比 1:30

浴温	処理時間	溶出全窒素	溶出カゼイン
(°C)	(分)	(%)	(%)
50	30	0	0
90	10	0.18	1.24

表の示す如く 50°C 30 分の洗濯処理にては液は澄明であり窒素も全く溶出しなかつた。90°C, 10 分の時は 0.18% の窒素の溶出を見たが、液中少量の細かい繊維屑の存在を認めたのでこの場合の溶出カゼインはほぐれた少量の繊維によるもので真の溶出ではないと思惟された。従つて洗濯温度は或程度高くしても保有窒素は溶出しないものと考えられた。

2) 強伸度

調製繊維の強伸度測定結果は第 3 表の如くである。これによれば元より本繊維が無緊張紡糸のため強度の低いのは止むを得ないが添加カゼインの量が増加するに従い繊維は次第に太くなり、強度、伸度はやや低下することが認められた。

第 3 表 調製繊維の強伸度

試料番号	カゼイン含有量	繊度	強力	強度	伸度
No.	(%)	(d)	(g)	(g/d)	%
1	0	4.95	4.35	0.878	95.8
2	1.61	8.16	5.85	0.716	111.8
3	4.61	8.79	5.89	0.670	91.8
4	6.98	9.37	5.73	0.610	83.0
5	8.94	9.50	5.85	0.615	87.4

III 染色試験

塩基性染料，酸性染料，クロム媒染染料等数種の染料により染色試験を行い染色性及びカゼイン添加効果を比較検討した。染色効果の測定は染色前後の染浴の染料濃度を光電比色計を用いて比色定量し，その差より染料の吸着率（使用染料に対する％）を算出することによつた。各染料による染色法及びその実験結果を示せば次の如くである。

a) 使用染料：Methylene Violet Go'd Star（塩基性染料）

染色法：染料2％，浴比1：50，浴湯80°C，処理時間 1時間

試料番号	カゼイン含有量	染料吸着量
No.	(%)	(%)
1	0	76
2	1.61	74
3	4.61	84
4	6.98	84
5	8.94	94

本染料による染色性はカゼイン無添加物の試料でも既に76％の染料吸着率を示し，相当良好であるがカゼイン添加により一層良好な染色性を有するに至ることを認めた。

b) 使用染料：Acid Violet 4 BN（酸性染料）

染色法：染料2％， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 20％，蟻酸4％，浴比1：40，浴温80°C，処理時間 1時間

試料番号	カゼイン含有量	染料吸着率
No.	(%)	(%)
1	0	96.0
2	1.61	96.5
3	4.61	99.1
4	6.98	99.1
5	8.94	99.3

カゼイン添加の有無に関係なく染料吸着率は極めて良好であるがカゼインの添加により一層良好な傾向を示すことを認めた。

c) 使用染料：Acid Brilliant Scarlet 3 R（酸性染料）

染色法：染料2％， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 20％，蟻酸4％，浴比1：40，浴温80°C，処理時間 1時間

試料番号	カゼイン含有量	染料吸着率
No.	(%)	(%)
1	0	7.3
2	1.61	25.4
3	4.61	43.6
4	6.98	50.0
5	8.94	53.6

本染料のPVA繊維に対する染色性は極めて不良であるが，カゼイン含有PVA繊維においてはその染色性はカゼインの添加量に略比例して増加することが認められた。然し本染料は各染色繊維の洗濯処理（条件：マルセル石鹼5g/l， Na_2CO_3 2g/l，浴比1：30，浴温50°C，処理時間30分）により，何れもカゼインの有無にかかわらず著しく脱色されることが認められた。

d) 使用染料：Tartrazine（酸性染料）

染色法：染料2％， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 20％，蟻酸4％，浴比1：40，浴温80°C，処理時間 1時間

試料番号	カゼイン含有量	染料吸着量
No.	(%)	(%)
1	0	0
3	4.61	9.4
5	8.94	22.1

本染料も亦前者(c)と同様PVA繊維に対しては殆ど染色性がないがカゼインの添加により染料の吸着性は明らかに向上されることが認められた。然しこの場合も洗濯処理により殆ど脱色されること前者(c)の場合と同様であった。

e) 使用染料：Chrome Green F（クロム媒染染料）

染色法：染料2％， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 10％， H_2SO_4 2％，浴比1：30，浴温80°C，処理時間0.5時間，以上の処理の後 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1％，浴比1：30，80°C，0.5時間処理する。

試料番号	カゼイン含有量	染料吸着率
No.	(%)	(%)
1	0	23.74
3	4.61	40.72
4	6.98	48.37
5	8.94	54.66

本染料の場合もカゼイン含有量の増加と共に顕著な染色性の増進を認めた。なほ耐洗濯性も甚だ良好であることを認めた。

総 括

ポリビニールアルコール繊維は一般に染色困難であると云われるが、その改良法の一つとしてポリビニールアルコールとカゼインとの混合紡糸による繊維の動物質化による方法が考えられる。著者等はこのような考えに基づいてポリビニールアルコールに2.5~10%のカゼインを添加して紡糸し、添加カゼインの大部分が含有されたポリビニールアルコール繊維を製することが出来た。繊維製造に際しては熱処理中の褐変を防止するために防糸浴に硫酸マグネシウムを加えること及びそのpHを3.9に保つことなどの必要を認めた。而して結局実験の部に詳述した如き方法でカゼイン含有ポリビニールアルコール繊維を製し得ることを認めたが、この繊維中に加えたカゼインは相当強い洗濯操作によつても溶出するものでないことを認めた。又カゼイン添加により繊維は増加するが強伸度は少々低下することが認められた。

次にこれ等繊維について数種の染料による染色効果を試験した。酸性染料としては Acid Violet 4BN, Acid Brilliant Scarlet 3R 及び Tartrazine を用い、塩基性染料としては Methylene Violet Gold Star を用いたが、これら染料の染色の程度には染料により差はあつたが何れの場合もカゼイン添加による染色効果は明らかに認められた。これはカゼイン添加により繊維中へ新たにアミノ基、カルボオキシ基等が導入されたためと考えられる。又媒染染料については Chrome Green を使用したが本染料はカゼイン含有繊維に対して非含有のものより遙かに大なる染色効果の表われることが認められた。

ただ本実験においてはポリビニールアルコール繊維には極めて難染性の Acid Brilliant Scarlet 3R と Tartrazine とは繊維へのカゼイン添加により著しく染料吸着性の増加することが認められたが洗濯処理により甚だしき脱色が認められた。従つてこれらの染料による染色においては適当な後処理による染料の固定が必要であることを知つた。

著者等は以上の結果からポリビニールアルコールと蛋白質との混合紡糸はポリビニールアルコール繊維の染色上有効な動物質化処理の一方法であることを認めた。

本研究に当つては木藤半平君、西川佛雄君及び千村一平君等の助力も多かつたのでここに謝意を表する。

なお本研究は昭和33年度文部省科学試験研究(課題:合成繊維の染色性改善に関する研究)の一部として行つたものであり、従つて研究費の一部はその研究分担金に

仰いだので併せてここに謝意を表する。

文 献

- 1) 野村信三:特許公告 昭29—2139
- 2) 野村信三:特許公告 昭31—6789
- 3) 益田恭・平居隆太郎・白沢清:特許公告昭31—3345
- 4) 佐藤久元・古賀光雄:特許公告 昭33—211
- 5) 田辺健一・松林寛治:特許公告 昭32—10368
- 6) 門田重孟・富岡農哉:特許公告 昭32—10369
- 7) 門田重孟・加藤諒:特許公告 昭33—5745
- 8) 松本公三・大原三郎・山岸稔・鹿田辰則・石橋昭二:特許公告 昭32—9514
- 9) 増尾富士雄・山岡憲一・川上博・溝口貞雄・松浦修:特許公告 昭33—210
- 10) 久保田一丸・平田武・徳光英夫:特許公告 昭32—4193
- 11) 徳光英夫・久保田一丸:特許公告 昭33—3133
- 12) 浅田博・野口嘉末男・安部信義:特許公告 昭33—4786
- 13) 齊藤幸七:特許公告 昭31—8340
- 14) 大平敏彦・今井甲子男:信大繊維報 8, 118 (1958)

Summary

As it was thought that the dyeing property of polyvinyl alcohol fibre could be improved by proteining of the fibre, the authors prepared casein containing polyvinyl alcohol fibre by mixed spinning.

The method of spinning is as follows: Spinning liquid is made by dissolving the suitable quantity (0~10%) of casein in 15% polyvinyl alcohol solution, the liquid is forced into spinning bath (Na_2SO_4 ca 400g/l, MgSO_4 40g/l, pH 3.9) at 60°C, under 1.2~1.5 atmospheric pressure, and after the several fibres obtained as above are heated at 145°C for 1/4 hr., they are acetalized with formalin, then these casein containing polyvinyl alcohol fibres are prepared.

These fibres were tested for their dyeing ability by acidic (Acid Violet 4 BN, Acid Brilliant Scarlet 3R and Tartrazine), basic (Methylene Violet Gold Star) and mordant (Chrome Green F) dyes, by the method of electrophotometry, and the authors recognized that these fibres were all dyed with good tendency by the dyes used, according to the amount of casein content.