(昭和 32 年 3 月 14 日受理)

ナイロン織物の品質向上に関する研究

第 6 報 熱固定における緊張および冷却の影響

酒伊繊維工業株式会社 安 田 武

第 7 報 緊張履歴が染色性におよぼす影響

酒伊繊維工業株式会社 安 田 武・佐藤 吉宜

STUDIES ON THE AMELIORATION OF NYLON TEXTILE
(VI) EFFECTS OF TENSION AND COOLING AT HEAT SETTING

By Takeshi Yasuda

(Sakai Seni Kogyo Co. Ltd., Fukui, Japan)

Heat setting of nylon fibers under some tensile and cooling condition was studied. It is made clear that the internal structure of nylon fibers that has been affected by tension changes, especially in the degree of molecular arrangement, even at the same temperature. These changes influence their physical properties. Cooling condition, too, has evident bearing upon their physical properties.

But α -crystal structure was not seen by rapid cooling. These results indicate that it is very important to keep tensile and cooling condition exact for heat setting process of nylon.

(VII) EFFECTS OF TENSILE HYSTERESIS TO DYEABILITY
OF NYLON TEXTILES

By Takeshi Yasuda and Yoshinobu Sato

(Sakai Seni Kogyo Co. Ltd., Fukui, Japan)

Dyeing velocity of nylon fibers, once stretched and then relaxed, was studied. The dyeing velocity of such fibers becomes very low, though the saturated amount of dye at equilibrium does not differ greatly. The fact that tension given in weaving has very important bearing upon the dyeability is made clear. Tensile hysteresis of nylon fibers seems to be one of causes of so called stripe.

(Received 14.3.1957)

第 6 報 熱固定における緊張および冷却の影響

1. 緒 言

熱固定において、織物状態で、わずか数%程度までの緊張および収縮によつて、分子束の配列度の変化を起すらしいことを、先に強度、防皺度、柔軟度、曲げ硬さの測定から推論したり。しかしこのような見解は、繊維製造工程中の熱延伸のような他の方面の研究から演繹したもので、果して現実の織物の熱固定について、このようなことが起るかどうかということが明らかにされているわけではない。そこで、実際に織物を種々の緊張条件

で熱固定し、この織物を分解して糸を取出し、その糸を用いて種々の観察を行つた。

織物加工の実際家にとつて、織物の緊張を均一に保つことは非常に困難な問題である。それは機械技術の問題であるというよりは、仕上幅を一定にするためには、生機幅や生機の内部歪や加工工程中の操作を全く同一にしなければならないという事実上ほとんど実施不可能な要求を伴うからである。熱固定の効果はともすれば過信され勝ちであつて、熱可塑性を利用して自由に幅を固定できるように考えられるかもしれない。しかしそれはある

程度可能であるとしても、必ず風合いの変化を伴うように思われる。そのような経験的な著者の見解を、内部構造の変化について少しでも本質的に理解したいというのがこの研究の目的である。また熱固定において、加熱後の冷却の効果については定説があるわけではない。一般には大別して2つの考えが行なわれよう。すなわち(1)熱固定そのものに冷却が必要だとするもので、この場合には冷却した方が、たとえば残留収縮の値は小さくなる筈である。次に(2)熱固定後に加熱されたままの繊維が折り畳まれたり、捲き込まれたりすることによって放熱がさまたげられ、長時間にわたって熱的処理を受けるために、黄変、強力低下、不必要な皺の固定等が起ることに對して速やかに放熱を計ることを目的とするものであるとする考えで、この場合には冷却しない方がむしろ熱固定の効果としては、たとえば残留収縮の値は小さくなる筈である。またおそらく理論的には徐冷が望ましいとしても、実際家には十分の緩和時間を与えることは事情が許さないから、ほとんど瞬間的に急冷せざるをえない場合も多いであろう。そのような場合に、おそらく特に収縮させて熱固定した場合に、高温で安定な α 型の結晶構造を過冷却の状態でも常温にもたすことはないかどうかについても、はなはだ興味のあるところであるので、これについても併せてX線の観察などを行った。

2. 実験方法

温度および緯方向の緊張率を変えて、#15 タフタ、すなわち東洋レーヨン製ナイロン(ポリカプロアミド)を用いて経 50 d. 5700 本(地)、112 本(耳)、緯 50 d. 150 本/釐寸。36 吋幅を製織したものを試料として、前回りと同様の方法で 30 秒間熱処理したものから緯糸を取出して実験に供した。アミノ末端基は繊維状のまま、H. Zahn²⁾ および吉田氏³⁾の方法に従って、ジニトロフロロベンゼンのアルコール溶液と 40°C で 6 時間反応させ、生成したジニトロフェニールナイロンを蟻酸に溶解し、ジニトロフェニールアミノカプロン酸の溶液を基準として比色定量した。X線図は 10 本引揃えにして東芝製シーレックス管(銅対陰極)、電圧 40 kV、電流 4 mA、5 時間照射の条件で撮った。冷却条件は特に明記した以外は +10°C の空気を吹きつけて行つた。なお生機の精練は、第 2 燐酸ソーダ、2 g/l + スコアロール #400、2 g/l の浴を用い浴比 1/200 で 20°C、1 時間静かに攪拌し、4 時間流水で水洗し、熱固定後さらに 35°C の蒸留水で 2 時間洗滌した。糊材の残存は認められない。

3. 緊張によるアミノ末端基量の変化

熱固定温度および緊張率を変えた試料を充分乾燥後、アミノ末端基を測定した。+7% および -4.2% の緊張率の場合について、その結果を示すと Fig. 1 の如くなる。

Fig. 1

このようにして求められたアミノ末端基量は、染色の立場からすれば、物理的な方法で求められた結晶化度よりも直接的な意味を持つていると思われるが、この結果から緊張と収縮の差ははなはだ明白に認められる。このような差は同じ温度で熱固定されても、緊張の影響が内部構造の変化におよんでいるものと考えねばならない。おそらく緊張した場合に、200°C 以上は除いて、アミノ末端基の減少が認められないのは、この範囲では配列度の向上が支配的に起ることを示しており、収縮しう状態では結晶化が支配的で、偶然その部分に存在したアミノ末端基を結晶領域内に封じ込むために減少を示すものと考えられる。

4. 緊張による強伸度の変化

熱固定時の緊張が強度におよぼす影響については前回でもふれたが、今回の試料についても同様の関係が認められる。また伸度については、緊張率の増大と共に低下する傾向がある。このようなことは緊張によつて配列度の向上が起つていることによるものであろうと考えることができる。その結果を Fig. 2 に示す。

5. 緊張および収縮試料の X 線図について

緊張の効果について、206°C、+7% 緊張の試料(1)の赤道線干渉 $A_2 A_3$ を未処理試料のそれと比較すると、明らかに干渉弧が短くなつており、配列度が向上したことを示している。ナイロン 6 では特徴的な H_0 の子午線

Fig. 2

干渉も未処理試料のそれよりよくまとまっいて、同様に配列度の向上を示している。また結晶化度の向上も干渉の鮮鋭さがより増加していることからうかがうことができる。次に同じ 206°C で熱固定したものについて緊張率を変えた時に、どのように変化するかを見ると、緊張率 +7% の試料 (1), +4.2% の試料 (2), +1.4% の試料 (3), -1.4% の試料 (4), -4.2% の試料 (5) を比較すると、プラス % の大きい程配列度の向上が著しいこと、またマイナス % の大きい程未処理の試料よりも著しく配列の乱れていることを明らかに示してい

Fig. 3

Fig. 4

る。なお試料 (2)*が配列度について、ほぼ未処理試料に対応する。また処理試料の干渉が未処理試料の干渉よりいずれもより鮮鋭となつているので、結晶化度はいずれも向上しているものと思われる。試料 (1), (3), (5) の X 線図を Fig. 3 に示す。

全く同様の傾向が 190°C, 170°C, 150°C についても見られる。しかし 130°C においてはその程度がやや少なくなつており、110°C においてはほとんど差異が認められなくなつてゐる。次に緊張率 +7% の場合および -4.2% の場合について、各温度を比較すると、+7% のものでは 110°C→206°C に変化しても X 線図的に著しい変化が認められないという興味ある結果を示している。一方、緊張率 -4.2% のものについて、各温度を比較すると温度が高い程著しく配列度は悪くなつてゐることが明らかに認められる。特にほぼ 150°C 付近から著しい変化が認められる。なお面間隔はほとんど変化が認められない。110°C の試料 (26), 170°C の試料 (15), 206°C の試料 (5) の X 線図を Fig. 4 に示す。

以上の結果から、熱固定における緊張および収縮の影響が内部構造の変化にまでおよぶことが明らかに認められる。現実の熱固定においてはこのような内部構造の相異を考慮に入れる必要がある。

6. 冷却の効果について

温度 200°C で 30 秒間熱固定を行い、熱セクションを出てほぼ 1 秒後に徐冷 (100°C の電気乾燥器中に投入し電源を絶つ) および急冷 (氷水中に投入する) を行つた、この場合緊張 (生機幅の +7% の緊張) および収縮 (生機幅の -4% の収縮) した場合について調べた。なお観察によればこのようなマイナスの緊張、すなわち収縮の場合でも熱セクションに入ると同時にほとんど完全に緊張し、決してダラリとしたりはしなかつた。しかしいずれの場合も熱セクションを出た瞬間に、急に伸びて張力が失なわれるのが見られた。

以上の試料について、織物状態で緯方向について残留収縮、曲げ硬さの測定を行い、またその織物からとり出した緯糸について強伸度、アミノ末端基量の測定および

第 1 表

試料	処理方法	残留収縮 (%)	曲げ硬さ (L ³)	抗張力 (g)	抗張伸度 (%)	アミノ末端 (m-mol/g)
A	blank	8.5	107.8	209	27.5	0.0375
B	緊張徐冷	2.0	145.4	214	21.9	0.0259
C	緊張急冷	2.5	127.8	190	24.4	0.0244
D	収縮急冷	2.0	88.6	189	24.1	0.0225
E	収縮徐冷	1.5	116.6	197	25.7	0.0227

X線図の撮影を行った。このうち、曲げ硬さはクラーク式柔軟度試験器⁹⁾を用いて臨界長を測定し、L³をもつて示した。それらの結果を第1表に示す。

以上の結果を見ると、緊張の如何にかかわらず急冷試料に対して徐冷試料は残留収縮は少く、曲げ硬さは大きく、抗張力は大きく、アミノ末端基量は多くなっている。また残留収縮は緊張急冷→緊張徐冷ならびに収縮急冷→収縮徐冷の順に低下し、曲げ硬さは緊張徐冷→緊張急冷→収縮徐冷→収縮急冷の順に低下し、抗張力は緊張徐冷→収縮徐冷→緊張急冷→収縮急冷の順に低下し、伸度は収縮徐冷→緊張急冷→収縮急冷→緊張徐冷の順に低下している。次にX線図について観察すると、緊張と収縮では著しく配列度が変化しているが、急冷と徐冷の場合では著しい差異は認められない。その結果を第2表に示す。

第 2 表 熱固定条件と面間隔の値 Å

試料干渉点	A	B	C	D	E
A ₁	強 7.47	強 7.39	強 7.35	強 7.39	強 7.39
A ₂	大強 4.32	大強 4.29	大強 4.28	大強 4.32	大強 4.29
A ₃	大強 3.71	大強 3.68	大強 3.69	大強 3.68	大強 3.68
II ₀	弱 8.18	中弱 8.29	中弱 8.29	中弱 8.29	中弱 8.29

ナイロン6は加熱によつてほぼ 150°C 付近から $\beta \rightarrow \alpha$ 型の転移を起し⁹⁾、そして熔融状態から急冷すると α 型に固定されることはよく知られている。しかし熱固定の場合加熱状態で α 型であつても、冷却によつて β 型にも

どつてしまい、よほど急速に冷却しても α 型に固定されることはないと思われる。なお興味あることは、緊張急冷試料(C)の小角干渉が普通の延伸した繊維を熱処理した場合の、それと異つて層線の方に大きく拡大されていることである。これはクリスタリットが普通の繊維における場合と異つた状態にあることを示しており、おそらくはクリスタリットの幅あるいは厚みが、普通の時よりバラツキの範囲が大きくなっているものと想像される。

7. 結 論

熱固定において、同一温度で処理しても緊張の影響によつて内部構造特に配列度の変化が著しいことがわかつた。このような内部構造の相異は当然いわれる風合いに大きい影響を示すものと思われるが、従来の著者の経験的な見解と一致する。なお従つて緊張(収縮)の均一をはかることは加工結果に対して、重大な意義を持つていことはいうまでもなく、おそらくそのためには原糸からの一貫した管理が必要であらうと思われる。次に冷却の効果も明らかに織物の物理的性質の上に認められる。従つて冷却条件についても十分な考慮が必要であらう。しかし急冷によつて高温で安定な結晶構造を過冷却の状態で常温にもたらし、その結果常温で不安定な状態をとるという事実は認められない。

なお、本研究のX線図の考察について御助言を賜りました京都大学化学研究所桜田研究室岡田晃氏、ならびに種々御指導を賜りました当社常務取締役羽生田敬叙氏に対し深甚な謝意を表します。

文 献

- 1) 著者; 本誌, 10, 185 (1954)
- 2) H. Zahn, Rathgeber; *Mell. Textilber*, 34, 239 (1953), 35, 749 (1954)
- 3) 吉田皆蔵, 西尾稔; 洋レ, 9, 85 (1954)
- 4) 小野木重治, 安藤昭三; 本誌, 10, 32 (1954)
- 5) 岡田晃, 淵野桂六; 高分化, 7, 122 (1950)

第 7 報 緊張履歴が染色性におよぼす影響について

1. 緒 言

一般に初期のナイロン織物に見られた染色縞の発生は、染色に際して染料を選択し、染色条件を適当にすればかなり改善されることがすでによく知られている¹⁾。おそらく実際家には問題とならないことかもしれない。ただその原因はいろいろなことが考えられるので簡単ではない。このような原因として考えられることは、(1)原糸品質の不均一によるもの、(2)製織準備工程中の張力の不均一によるもの、(3)糸の撚止めの熱固定の不均

一によるもの、(4)精練時の糊拔不充分によるものなどが考えられよう。このうち(1)はビスコース人絹の工業化の初期にも見られたことで、たとえば J. Boulton²⁾をはじめ、多数の研究者によつてとりあげられた問題である。これは同じロットの原糸は製織準備の都合上、一定間隔に並んで配列される結果となることが多いので、もし原糸の品質に相異があるとこれが縞状の染色ムラとして顕現する可能性があるわけである。しかしこのような原因は一応原糸製造技術の発達によつて解決されていると考えられるので、今日ではむしろ製織準備および