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

その後の工程に生じる原因について考慮することが必要であろうと思われる。特にナイロンにおいてはおそらくヤング率が小さく伸び易いことに起因していると思われるが、製織工程において従来の繊維とはその取扱が異なる印象が強い。上記の原因のうち(2)については、たとえばビスコース人絹の紡糸時の延伸率を増大すると、著しく染色性が低下する事実⁹⁾があり、そういった紡糸技術に関する知見などからすれば、張力の不均一によつて染色ムラの発生することがあるかもしれないということは容易に想像されるところである。著者はそのような考えから、ナイロン原糸を一度緊張して一定時間放置後自由にした条件について染色性を検討した。なおこのような研究でおそらく最も不安な点は、精密に測定された染色性の相異を論拠として染色ムラの発生を結論することは、必ずしも正確ではないということである。現実には染色性の異なる糸が配列されたとしても、そのお互いの糸の並び方やその染色性の相異の程度によつて、目で見ただけではつきりムラが認められるかどうかは実際について肉眼で測られてこそ正確なのであつて、あまり精密な測定は事実を誇張するというそしりを受けるかもしれない。おそらくどのような織物でも厳密に批判すれば必ず染色むらがあるであろう。それでこの場合著者は先にこの実験に供するような緊張履歴を経た糸を緯管に入れて打込んだ織物について、明白にムラを生じることを認めて、しかる後にこの実験を行つたわけである。なおこの方面のいわゆる織り事故の原因については小林氏⁴⁾が実際の立場から具体的な例を報告しており裨益されるところが多かつた。

2. 実験方法

試料としては東洋レーヨン製の Type 100, 70 d, ナイロン糸(ナイロン6)を使用し、緊張履歴としては原糸を管捲機に張力 250 g で捲取り、そのまま5時間放置して後にテンションフリーの状態にほどこしてしまつた。染色に際してはあらかじめマルセル石鹼 2 g/l, ソーダ灰 2 g/l で 30°C にて 30 分間精練し、風乾後シリカゲルデシケーター中に放置して実験に供した。染料としては Azin Brilliant Blue 6 B の市販品を用い、無張力状態で 80°C で各時間染色後、残浴濃度を比色定量し染色

量を測定した。この場合試料 0.4 g, 染料 8 mg, 浴比 1/50 の条件を用いた。一方原試料および緊張試料を五酸化リンデシケーター中で乾燥し、

木下氏の方法⁵⁾に従つて浮遊法によつて密度を測定した。

3. 実験結果および考察

まず密度を測定した結果は第1表の如くであつて、明らかに緊張によつて密度を増大している。次に染色曲線は Fig. 1 の如くなり、明らかに2つの試料について染色過程中的染着量も異り、また飽和時の飽和染着量も異っている。しかし原試料

第1表	
試料	密度
原試料	1.1417
緊張履歴試料	1.1449

Fig. 1

第2表	
染色時間	染着量比
5	68.7
30	75.6
45	89.3
60	93.8
90	92.1
300	96.4
600	96.8

の染着量を 100 として緊張履歴試料の染着量の比を各時間毎に算出すると第2表の如くなり、染着量の差は染色初期において著しく、染色が進むと共に漸次減少することがわかる。次に染色速度を求めるために、T. Vickerstaff によつてナイロンの直接染料による染色にも適用される式として示さ

Fig. 2

れている次の実験式⁶⁾

$$\frac{1}{A_{\infty}-A_t} - \frac{1}{A_{\infty}} = kt$$

ただし、 A_{∞} …飽和染着量、 A_t … t 時間後の染着量、

k …染着速度恒数

にあてはめてみると Fig. 2 の如くよい一致を示し2つの直線の傾きから染着速度恒数を求める。図上より求めた値は第3表の如くであつて、緊張履歴試料において

第3表

試料	k
原試料	0.055
緊張履歴試料	0.041

はかなりの染着速度の低下が認められる。

以上の結果から染着座席も緊張履歴によつて減少するが、それはわずかで原試

料との染着量の差は染色時間と共に減少する。染着速度は緊張履歴試料の場合かなり低下しており、主としてこれが染色縮の発生原因ではないかと考えられる。一方緊張履歴試料の密度は原試料より大きく張力によつて分子束が繊維の中心軸方向に集束され、空間配置が緻密化され従つて染料の拡散侵入の速度が減少するものと思われる。

4. 結 論

ナイロン糸に一度張力をかけその後無張力の状態に置

かれた場合の染色性の変化について考察した結果、平衡時の飽和染着量の差はそれ程著しくないが、染色速度はかなり低下している。いずれにしても染色性において原試料に比して明らかに差が認められるところから、織布準備工程において Single end sizing や整経やカセ繰りのような場合における緊張履歴が直接染色に影響することは十分予想されるところであり、特に無張力の状態でいわゆる conditioning を行つても弾性回復後の残留歪によつて生じられる染色性の差を避けることはできない。結局は張力の均一化を強調するものである。なおこの2試料は同浴において染色したものでない。同浴中で処理される場合には染料の移行性の影響が加わることはいうまでもない。

文 献

- 1) たとえば、竹内久正；本誌，12，780 (1956)
- 2) J. Boulton；*J. Text. Inst.*，24，113 (1933)，*J. Soc. Dyers & Col.*，50，380 (1934)
- 3) Eckert, Riedel u. Catzin-Beserer；*Kunstseide.*，45，33 (1940)
- 4) 小林良樹；織機誌，6，204 (1953)
- 5) 木下幸夫；東洋レ，9，11 (1954)
- 6) T. Vickerstaff；*The Physical Chemistry of Dyeing*，p. 444 (1954) London.

正 会 員 倍 大 に つ い て の お 願 い

本学会におきましては前々から会員の増大運動を行つており、正会員、学生会員、維持会員、賛助会員を益々増大して機関誌の充実、事業の活潑な運営をはかりたいと存じます。お蔭様で各会員共逐次増大はいたしておりますが本年は特に正会員の皆様にお願ひして正会員の倍大をはかりたいと存じます。つきましては正会員各位が必ず一名づつ新会員を御紹介下さいますよう御協力をお願い申し上げます。

会 員 の 声 募 集 に つ い て

会員各位の声を「会員の声」として掲載したいと存じますから原稿をお寄せ下さい。字数は本学会所定の原稿用紙1枚以内(450字)といたします。お気軽に御投稿願ひます。

(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