(昭和 33 年 6 月 11 日受理)

樹脂加工による繊維の改善に関する研究

第 2 報 樹脂加工繊維の荷重伸張曲線について

東京工業大学 礪 波 宏 明

IMPROVEMENT OF TEXTILE FIBERS BY RESIN FINISHING

(II) ON THE STRESS-STRAIN CURVES OF RESIN TREATED FIBERS

By Hiroaki Tonami

(Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The resin formation within cellulosic fibers after treated with dimethylol urea (DMU), dimethylol ethyleneurea (DMEU), trimethylol melamine (TMM) and dimethylol melamine (DMM) was discussed by applying the modified three-element model on their stress-strain curves. The following conclusions were obtained:

(1) When viscose or Bemberg rayon was treated with DMU, TMM and DMM the elastic modulus increased with resin content, but no apparent difference in these increases was observed, while DMEU gave a little increase, especially at the lower content, i. e. under 5%. When acetate rayon was treated with DMU, no increase was observed.

The increase in modulus of the resin treated cellulosic fibers may be affected mainly by cross-linking effect caused by the secondary bond between cellulose molecules and resin within the fiber rather than linear cross-linkage by the primary bond.

(2) It was found that DMEU gave evident linear cross-linkage to the cellulosic fibers, but DMM did practically not. Uncross-linking property of DMM may be caused by the fact that DMM has a remarkable adsorption property like direct dyes at room temperature. TMM also had similar property, though less than DMM. DMU seemed to form the linear cross-linkage partially.

(3) The saturation effect in cross-linking was observed at 5~10% resin content when Bemberg rayon was treated with the various resins mentioned above, while such effect could not be observed in viscose. This effect may be caused by the network structure of Bemberg rayon.

(Received June 11, 1958)

1. 緒 論

ビスコース、ベンベルグ、綿などの繊維素繊維織物に対して尿素あるいはメラミンホルムアルデヒド系の種々の樹脂剤を用いて樹脂加工を行つた場合、これら樹脂剤は繊維内部において樹脂化が行われると同時に、繊維素分子の -OH 基との間に一次あるいは二次結合による架橋が生成され、それによつて防しわ効果が得られることは既に周知のことである。一次結合については銅安溶解度¹⁻³⁾や赤外線吸収スペクトル^{4,5)}によつてその存在が確かめられているが、架橋効果は一次結合のみによつて得られているものではなく、二次結合も相当与つていると考えられている。これは荷重伸張曲線や緩和現象等の物理的解析によつて推定されるものであり、若干の研究⁶⁻⁸⁾が行われているが、それによつて各種樹脂剤の繊維内部

における形成状態を推定しているものは少ない。

本報においては繊維素繊維としてビスコース人絹糸およびベンベルグ人絹糸を用い、樹脂剤としてジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールメラミンおよびトリメチロールメラミンを用いて樹脂加工を行つた場合における加工繊維の定速荷重伸張曲線を求め、これをスプリングとダッシュポットから成る力学的模型に近似的にあてはめることによつて、各曲線の特性を表現しそれに基づいて各種樹脂剤の繊維内部における樹脂形成状態の差異を検討したものである。

2. 実験方法

(1) 試 料

ビスコース人絹糸：倉敷レイヨン株式会社製の 120 d/25 fl. 人絹糸を各約 1.2~1.3 g のかせにとり、0.25%

マルセル石鹼, 0.25% ソーダ灰の液で 80°C で 1 時間ソーピングを行い, 水洗し乾燥したものを用いた。

ペンベルグ人絹糸: 旭化成株式会社製の 100 d/75 fl. ペンベルグ人絹糸を各約 1 g のかせにとり, 上記と全く同様にソーピングしたものを用いた。

アセテート人絹糸: 大日本セルロイド株式会社製の 120 d/30 fl. アセテート人絹糸を各約 2.5 g のかせにとり, ソクスレー抽出器でベンゾール 3 時間, エーテル 1 時間の精製を行い, 風乾したものを用いた。

(2) 樹脂剤

ジメチロール尿素 (DMU): 尿素とホルマリンより自製しエタノールで再結晶を行い, 風乾し粉末としたものを分析により組成を確認した上で用いた。

ジメチロールエチレン尿素 (DMEU): エチレン尿素とホルマリンの計算量を 45°C 以下に保つて反応させ, 遊離ホルマリンを 2% 以下としたものを用いた。

ジメチロールメラミン (DMM) およびトリメチロールメラミン (TMM): 日本カーバイド工業株式会社製の粉末状のものを使用した。

(3) 樹脂液の調製および樹脂加工条件

各樹脂剤について種々の濃度の水溶液を作り, 触媒として DMU に対しては第二燐酸アンモニウムを有効成分量の 3%, DMEU, DMM, TMM に対しては Catalyst AC (米, Monsanto 社製の有機アミン系触媒) を有効成分量の 7% 添加したものを樹脂液とした。

樹脂加工は試料系をまず樹脂液に 5 分間浸漬しマングルにて絞り, 更に樹脂液に 20 分間浸漬して再びマングルにて絞った。絞り率は約 70% であり, ロール間の圧力は常に一定とした。予備乾燥は 80°C で 15 分間, ベーキングは 150°C で 10 分間行つた。ソーピングを行うべき試料に対しては 0.25% マルセル石鹼, 0.25% ソーダ灰の液で 50°C で 20 分間ソーピングを行い, 同温の水で 2 回, 冷水で 1 回水洗し 100°C で 15 分間乾燥した。

ソーピングは各濃度の樹脂液のすべての試料について行つた。すなわち各濃度樹脂に試料を 2 箇宛用い, 1 箇はベーキングのままとし, 他の 1 箇をソーピングしたのである。これはソーピングによつて脱落した樹脂と, 残留している樹脂の繊維に対する影響を見るためであり, またそれによつて樹脂の形成状態をも推察するためである。

(4) 樹脂付着率の測定

はじめ未処理試料の重量を熟天秤を用い恒量まで乾燥して求め, 次にベーキングおよびソーピング後の重量も同様に求め, 未処理重量との差をそれぞれの付着量とし未処理重量に対する % をもつて樹脂付着率とした。

(5) 荷重伸張曲線の測定

各処理試料系は処理後 20°C, 65% R. H. で 10 日間以上放置し, 調湿並に処理の安定化を行つた後に荷重伸張曲線の測定に用いた。未処理試料は樹脂液のかわりに水を用いて樹脂加工と同様の加熱条件を与えたものを上記と同様に調湿して用いた。

荷重伸張曲線の測定は振りによる磁歪現象を利用した電磁型歪計を用いて定速伸張における荷重を求め, 三新工業株式会社製マイクロレコーダーで曲線を自記せしめた。試長を 10 cm とし, 引揃えのフィラメント糸のままで測定した。引張速度は毎分 4% とした。これは非常に低速であり本研究では伸張過程に対する樹脂加工繊維の物理的特性を知り, それによつて樹脂の形成状態や繊維に与える機作を推察するのが目的であるから, このような低速を用いたのである。同一試料を 5 本宛測定し後述の各曲線の特性値はその平均値を用いた。

3. 力学的模型による荷重伸張曲線の近似的解析

ビスコース繊維およびペンベルグ繊維の荷重伸張曲線に対して, 従来一般に用いられている三要素模型^{6,7,9)}を, 更に実際に得られた曲線に近似させるために改良し, 第 1 図の如き力学的模型を用いることとした。

ここに k_1 , k_2 および k_3 はスプリングの常数であり, η はダッシュポットの粘性係数である。スプリング k_3 については, はじめ k_1 , k_2 および η から成る三要素模型のみを考え, これを荷重 F の方向に引張つてある伸張に達したとき, スプリング k_2 の上下にあるフック

Fig. 1 Mechanical model giving an approximation to the behavior of viscose or bemberg fiber.

がスプリング k_3 の有するフックに接し, その時はじめてスプリング k_2 と k_3 が連結され, それ以後の伸張に対してスプリングは $k_2 + k_3$ として作用することを示すものである。従つてこの模型を一定の引張速度 R で引張つた場合の荷重伸張曲線は第 2 図の如くとなり, これは実際に得られた曲線の形に近似しているのである。

第 2 図において曲線の初期における切線の傾斜を α とし, 降伏点直後の傾斜を β とし, その後に起る曲線の上昇部における傾斜を γ とし, 上昇点の伸張を l_1 とすれば第 1 図の力学的模型との関係は次のように示される。

$$\tan \alpha = k_1 + k_2, \quad \tan \beta = k_2, \quad \tan \gamma = k_2 + k_3$$

Fig. 2 Stress-strain curve at constant rate of elongation for the mechanical Model of Fig. 1.

$$l < l_1 \text{ のとき } F - k_2 l = R\eta$$

$$l \geq l_1 \text{ のとき } F - k_2 l - k_3(l - l_1) = R\eta$$

ここに l は F に対応する伸びを表わす。初期弾性係数を E とすれば $E = k_1 + k_2 = \tan \alpha$ である。

いま、本研究に用いた各種試料系について定速伸張による荷重曲線を求めた場合、近似的に第2図の曲線にあてはめることができ、従つて E , k_1 , k_2 , k_3 および η の値は得られた各曲線からの実測値より求めることができるわけである。

上記の如く得られた各特性値を用いて、更に荷重伸張曲線に対する樹脂加工による効果を知るため、 η_2/E 値および $(k_2 + k_3)/k_2$ 値を求めた。 k_2/E 値については、樹脂加工によつて分子鎖間に架橋効果が生じられ、降伏点以後において荷重の低下が少いものほど大なる値をとるものと考えこの値を求めた。なお Eyring, Halsey⁹⁾ はこの値を Q とし、繊維の配列度に関する index とし、 η_2/E の少いほど高い値をとると述べている。 $(k_2 + k_3)/k_2$ 値は更に伸張を大とした場合に繊維の配列度の向上がどの程度起るかを示す値であり、これは樹脂加工効果が大なるほどむしろ小となるべきであると考えこの値を求めた。

4. 実験結果および考察

ビスコースおよびベンベルグ各加工系の加工における樹脂液の濃度、樹脂付着率および荷重伸張曲線からえられた E , k_1 , k_2 , k_3 , $k_2 + k_3$, η , k_2/E および $(k_2 + k_3)/k_2$ の値を第1表および第2表に示した。また比較のためアセテート人絹糸に対し DMU で加工した場合について第3表に示した。第1表～第3表より樹脂加工効果を最も

よく表わすべき E , k_2 , η , k_2/E および $(k_2 + k_3)/k_2$ 値について各樹脂剤の樹脂付着率との関係を図示すれば第3～12図の如くなる。これらの図はビスコースとベンベルグについて各樹脂剤を比較したものであり、アセテートについてはビスコースの図中に記入した。なおソービングしたものについてはソービング後における樹脂付着率を用いた。

これらの図から得られた結果に基づいて繊維内部における各樹脂剤の形成状態、繊維の種類による樹脂加工効果を考察すれば次の如くである。

(1) 初期弾性係数 E について

樹脂加工による E の変化は第3図および第4図に示

Fig. 3 Relationship between resin content and initial elastic modulus for viscose and acetate.

Fig. 4 Relationship between resin content and initial elastic modulus for Bemberg.

第1表 荷重伸張曲線から求めたビスコース人絹加工系の諸特性

樹脂剤	ソービン グの濃 有 無	樹脂液 の濃 (%)	ベークン グ後付着 率 (%)	ソービン グ後付着 率 (%)	E (10^{10} dynes/ cm ²)	k_1 (")	k_2 (")	k_3 (")	k_2+k_3 (")	η (10^{10} poise)	$\frac{k_2}{E} \times 100$ (%)	$\frac{k_2+k_3}{k_2}$
未処理	—	—	—	—	7.93	7.61	0.32	0.53	0.85	12.0	4.2	2.7
DMU	無	2	1.4	—	7.61	7.29	0.32	0.55	0.87	12.4	4.2	2.7
		4	2.8	—	7.81	7.45	0.36	0.51	0.87	13.1	4.6	2.4
		6	4.4	—	8.24	7.76	0.48	0.41	0.89	13.6	5.8	1.9
		9	6.3	—	9.16	8.57	0.59	0.41	1.00	14.4	6.4	1.7
		12	9.1	—	9.98	9.11	0.87	0.24	1.11	15.9	8.7	1.3
		16	11.7	—	10.82	9.41	1.41	0.00	1.41	18.2	13.0	1.0
	有	2	1.6	1.4	8.05	7.70	0.35	0.52	0.87	12.2	4.3	2.5
		4	3.0	2.3	8.18	7.74	0.44	0.51	0.95	12.5	5.4	2.2
		6	4.2	3.9	8.32	7.80	0.52	0.51	1.03	12.8	6.3	2.0
		9	6.8	5.7	8.87	8.17	0.70	0.57	1.27	13.3	7.9	1.8
		12	9.6	7.9	10.22	9.14	1.08	0.43	1.51	14.5	10.6	1.4
		16	11.3	9.1	10.43	9.16	1.27	0.35	1.62	15.4	12.2	1.3
DMEU	無	2	1.6	—	8.03	7.68	0.35	0.41	0.76	12.7	4.4	2.2
		4	3.1	—	8.24	7.80	0.44	0.57	1.01	13.0	5.3	2.3
		6	4.5	—	8.40	7.72	0.68	0.46	1.14	13.2	8.1	1.7
		9	8.4	—	8.98	7.90	1.08	0.24	1.32	13.6	12.0	1.2
		12	10.5	—	9.38	8.03	1.35	0.11	1.46	13.7	14.4	1.1
		16	13.2	—	9.93	8.04	1.89	0.00	1.89	14.1	19.0	1.0
	有	2	1.9	1.3	8.08	7.70	0.38	0.33	0.71	12.7	4.7	1.9
		4	3.1	2.4	8.16	7.70	0.46	0.52	0.98	12.7	5.6	2.1
		6	4.8	4.1	8.27	7.62	0.65	0.44	1.09	12.6	7.9	1.7
		9	8.0	6.9	8.52	7.59	0.93	0.43	1.36	12.5	10.9	1.5
		12	9.7	8.7	8.87	7.70	1.17	0.27	1.44	12.7	13.2	1.2
		16	13.4	12.6	9.35	7.45	1.90	0.00	1.90	12.9	20.3	1.0
DMM	無	0.5	1.1	—	8.40	8.05	0.35	0.51	0.86	12.5	4.2	2.5
		1	2.6	—	8.71	8.35	0.36	0.54	0.90	14.5	4.1	2.5
		2	4.8	—	9.24	8.80	0.44	0.48	0.92	15.3	4.8	2.1
		4	9.5	—	10.46	9.97	0.49	0.46	0.95	17.8	4.7	1.9
		6	13.1	—	11.41	10.78	0.63	0.37	1.00	20.3	5.5	1.6
		9	17.3	—	13.18	12.38	0.80	0.34	1.14	24.9	6.1	1.4
	有	0.5	1.3	0.9	8.24	7.89	0.35	0.52	0.87	12.2	4.2	2.5
		2	5.1	3.6	8.87	8.49	0.38	0.52	0.90	14.0	4.3	2.4
		4	9.7	7.5	9.67	9.19	0.48	0.44	0.92	16.0	5.0	1.9
		6	12.6	9.8	10.77	10.26	0.51	0.47	0.98	17.9	4.1	1.9
		9	17.9	13.8	11.88	11.25	0.63	0.40	1.03	20.3	5.3	1.6
		12	21.7	17.6	12.76	11.98	0.78	0.33	0.11	22.3	6.1	1.4
TMM	無	1	1.4	—	8.32	7.96	0.36	0.46	0.82	14.0	4.3	2.3
		2	3.3	—	8.56	8.08	0.48	0.44	0.92	14.4	5.6	1.9
		4	6.0	—	8.87	8.24	0.63	0.38	1.01	16.0	7.1	1.6
		6	8.7	—	9.35	8.61	0.74	0.35	1.09	16.9	7.9	1.5
		9	11.8	—	10.30	9.35	0.95	0.24	1.19	18.4	9.2	1.3
		12	14.9	—	12.48	11.23	1.25	0.28	1.53	21.5	10.0	1.2
	有	1	1.4	1.2	8.24	7.86	0.38	0.51	0.89	12.6	4.6	2.3
		2	2.9	2.3	8.48	8.05	0.43	0.52	0.95	12.9	5.1	2.2
		4	6.1	4.9	8.76	8.08	0.68	0.37	1.05	13.5	7.8	1.5
		6	8.6	7.2	9.08	8.27	0.81	0.38	1.19	14.7	8.9	1.5
		9	11.6	10.3	10.01	9.06	0.95	0.43	1.38	16.4	9.5	1.5
		16	18.3	16.3	12.07	11.68	1.39	0.35	1.74	21.4	11.5	1.3

第2表 荷重伸張曲線から求めたベンベルグ人絹加工糸の諸特性

樹脂剤	ソービ ングの 有 無	樹脂液 の濃 度 (%)	ペーキン グ後付着 率 (%)	ソーピン グ後付着 率 (%)	E (10^{10} dynes/ cm ²)	k_1 (")	k_2 (")	k_3 (")	k_2+k_3 (")	η (10^{10} poise)	$\frac{k_2 \times 100}{E}$ (%)	$\frac{k_2+k_3}{k_2}$
未処理	—	—	—	—	6.56	5.51	1.05	0.40	1.45	12.3	16.0	1.4
DMU	無	2	1.1	—	7.07	6.04	1.03	0.45	1.48	12.4	14.6	1.4
		4	2.8	—	7.23	6.03	1.20	0.40	1.60	12.6	16.6	1.3
		6	3.5	—	7.79	6.46	1.33	0.38	1.71	12.8	17.1	1.3
		9	6.0	—	8.56	6.98	1.58	0.28	1.86	13.5	18.5	1.2
		12	7.5	—	9.65	7.62	2.03	0.00	2.03	16.5	21.0	1.0
		16	10.9	—	11.65	9.09	2.56	0.00	2.56	19.1	22.0	1.0
	有	2	1.2	0.7	6.84	5.77	1.07	0.43	1.50	12.3	15.6	1.4
		4	2.9	2.2	7.09	5.87	1.22	0.45	1.67	12.4	17.2	1.4
		6	5.0	3.3	7.23	5.61	1.62	0.32	1.94	12.5	22.4	1.2
		9	6.9	5.2	7.51	5.51	2.00	0.28	2.28	12.7	26.6	1.1
		12	10.6	7.0	8.18	5.58	2.60	0.00	2.60	13.2	31.8	1.0
		16	12.1	9.5	10.32	6.99	3.33	0.00	3.33	15.8	32.3	1.0
DMEU	無	2	1.4	—	6.75	5.61	1.14	0.53	1.67	12.4	16.9	1.5
		4	3.0	—	6.85	5.33	1.52	0.36	1.88	11.5	22.2	1.2
		6	5.0	—	6.94	4.89	2.05	0.00	2.05	10.6	29.5	1.0
		9	8.0	—	7.59	4.93	2.66	0.00	2.66	13.4	35.0	1.0
		12	9.6	—	8.32	5.46	2.86	0.00	2.86	14.1	34.4	1.0
		16	13.0	—	10.32	6.73	3.59	0.00	3.59	18.3	34.8	1.0
	有	2	1.6	1.2	6.62	5.44	1.18	0.47	1.65	12.1	17.8	1.4
		4	3.3	2.7	6.73	5.25	1.48	0.42	1.90	10.3	22.0	1.3
		6	4.5	4.0	6.77	4.81	1.96	0.00	1.96	9.4	29.0	1.0
		9	7.9	7.3	7.65	4.99	2.66	0.00	2.66	12.6	34.8	1.0
		12	9.1	8.5	8.65	5.59	3.06	0.00	3.06	13.5	35.4	1.0
		16	12.2	11.6	10.15	6.49	3.66	0.00	3.66	17.0	36.1	1.0
DMM	無	0.5	1.4	—	7.41	6.44	0.97	0.50	1.47	14.1	13.1	1.5
		1	3.0	—	7.80	6.74	1.06	0.46	1.52	16.2	13.6	1.4
		2	5.7	—	8.56	7.25	1.31	0.29	1.60	19.1	15.3	1.2
		4	10.0	—	9.98	8.05	1.93	0.00	1.93	21.6	19.3	1.0
		6	13.2	—	10.98	8.68	2.30	0.00	2.30	28.3	20.9	1.0
	有	0.5	1.3	0.7	6.65	5.66	0.99	0.47	1.46	12.4	14.9	1.5
		1	3.0	1.7	6.85	5.82	1.03	0.45	1.48	12.9	15.0	1.4
		2	6.1	3.5	7.32	6.14	1.18	0.38	1.56	13.8	16.1	1.3
		4	10.0	7.5	8.46	6.84	1.62	0.00	1.62	16.5	19.1	1.0
		6	15.2	12.3	10.08	8.06	2.02	0.00	2.02	19.7	20.0	1.0
TMM	無	1	1.7	—	7.09	6.08	1.01	0.51	1.52	13.8	14.2	1.5
		2	3.4	—	7.83	6.54	1.29	0.29	1.58	15.1	16.5	1.2
		4	6.5	—	8.37	6.51	1.86	0.00	1.86	15.6	22.2	1.0
		6	9.6	—	9.15	6.82	2.33	0.00	2.33	18.6	25.5	1.0
		9	13.4	—	11.21	8.55	2.66	0.00	2.66	22.1	23.7	1.0
		12	16.5	—	12.71	9.82	2.89	0.00	2.89	23.5	22.7	1.0
	有	1	1.7	1.0	6.79	5.80	0.99	0.63	1.62	12.2	14.6	1.6
		2	3.2	2.5	6.94	5.80	1.14	0.61	1.75	12.4	16.4	1.5
		4	6.8	5.8	7.61	5.71	1.90	0.00	1.90	12.7	25.0	1.0
		6	8.2	7.6	7.89	5.61	2.28	0.00	2.28	13.6	28.9	1.0
		9	13.3	11.8	9.82	7.09	2.73	0.00	2.73	17.9	27.8	1.0
		12	15.8	14.6	10.98	7.92	3.06	0.00	3.06	19.6	27.9	1.0

すように、いずれの場合も樹脂付着率の増加とともに E は増大している。樹脂剤の種類による影響はビスコースでもペンベルグでも低付着率（約6%以下）においてはDMMが最も E の増大を与え、またDMEUでは E の増大が最も小である。しかし全般的にはDMU、DMMおよびTMMの3者には顕著な差異がみられない。また、ソーピングの有無による影響もほとんどない。

これはビスコースやペンベルグでは初期弾性にあずかる応力の大部分が、非結晶部における繊維素分子間の二次結合によつて受持たれ、樹脂加工によつて必ずしも化学結合による架橋が得られなくとも二次結合による架橋効果が得られれば、繊維全体の二次結合を増加する結果となり、それによつて E が増大するもので、したがつ

Fig. 5 Relationship between resin content and k_2 for viscose and acetate.

Fig. 6 Relationship between resin content and k_2 for Bemberg.

て樹脂の種類による影響やソーピングの有無による差異はあまりあらわれないものと考えられる。DMEUは他の3種の樹脂剤と異なり線状架橋分子鎖を形成し、また繊維素分子との間に二次結合が起りにくい¹⁰⁾といわれ、

Fig. 7 Relationship between resin content and η for viscose and acetate.

Fig. 8 Relationship between resin content and η for Bemberg.

第3表 荷重伸張曲線から求めたアセート人絹加工系の諸特性

樹脂剤	ソービ ングの 有 無	樹脂液 濃度 (%)	ベギ ング後 付着率 (%)	ソービ ング後 付着率 (%)	$\frac{E}{10^{10}}$ (dynes/ cm ²)	k_1 (")	k_2 (")	η (10 ¹⁰ poise)	$\frac{k_2}{E} \times 100$ (%)	備 考
未処理	—	—	—	—	2.91	2.72	0.19	9.4	6.5	アセート人絹加工系ではビスコース、ペンベルグ人絹糸の場合の如く降伏点以後から伸度8%付近までには曲線の上昇が見られず、従つてすべて $k_3=0$, $(k_2+k_3)/k_2=1$ とした。
DMU	無	3	1.3	—	2.90	2.71	0.19	9.7	6.6	
		6	3.1	—	2.90	2.69	0.21	10.3	7.2	
		9	4.2	—	3.20	3.00	0.20	10.6	6.3	
		12	6.3	—	3.05	2.84	0.21	10.8	6.9	
		15	7.4	—	3.22	3.00	0.22	11.0	6.8	
	有	3	1.6	1.5	2.90	2.71	0.19	9.4	6.6	
		6	3.2	3.0	2.96	2.77	0.19	9.6	6.4	
		9	4.7	4.5	3.00	2.81	0.19	9.8	6.3	
		12	6.7	6.6	2.90	2.71	0.19	10.2	6.6	
		15	7.5	7.4	3.10	2.91	0.19	10.6	6.1

Fig. 9 Relationship between resin content and k_2/E for viscose. Fig. 11 Relationship between resin content and $(k_2+k_3)/k_2$ for viscose. Fig. 10 Relationship between resin content and k_2/E for Bemberg. Fig. 12 Relationship between resin content and $(k_2+k_3)/k_2$ for Bemberg.

したがって低付着率では特に E の増大がみられない。アセテートは第3図に示すように E の変化がほとんどないのは樹脂との間に化学結合も二次結合もほとんど起らず、架橋効果がないためと考えられる。

(2) k_2 について

k_2 の値については第5図および第6図に示すようにビスコース、ペンベルグのいずれの場合でも付着率増加にともなう k_2 の増大は DMEU が最も大で、DMM が最も小である。ソービングの有無の影響は、DMM では殆ど差異がないが、他の3種の樹脂剤ではいずれもソービングしたものの方が k_2 の増大が大で、特に DMU ではその差が顕著である。

これは k_2 の値の測定範囲が伸張率 3~5% の比較的伸度大なる部分であるから、弱い二次結合は切断され化学結合のような強固な架橋が多いほど k_2 の値は大なることによるものと考えられ、したがって DMEU は化学結合による架橋を形成し、DMM はこのような架橋を形成しにくいものと考えられる。また第1表および第2表の樹脂液濃度とペーキング後の付着率との関係からわかるように、DMM は繊維素繊維に対して著しい選択吸着性を有し、これは直接染料の吸着のように繊維素分子鎖に平行に配列して吸着されるものと考えられ、架橋結合が起りにくいものと考えた。TMM もある程度選択吸着性を有し、架橋が阻害され、そのため k_2 の値は DMEU と DMM のほぼ中間を示すものと考えられる。

ソービングの影響は DMM ではほとんどみられないが、これは吸着によって付着した樹脂のため架橋もほとんどなく、ソービングの有無にかかわらず単に付着樹脂量のみによって k_2 が変化するものと考えた。最も影響の大なのは DMU であり、これはソービングをしない状態では、架橋にあずかる樹脂とあずかつていない樹脂が共存し、ソービングによって架橋にあずからない樹脂が脱落しやすいことによるものと考えた。

ビスコースとペンベルグを比較すると、いずれもペンベルグの方が樹脂付着率の増加にともなう k_2 の増大が大きい。これはペンベルグの方が結晶領域が大で分子量も大きく結晶間の貫通分子による網状構造がよく形成されているためセグメント間の迂りが少く、架橋効果があるわけが大きいと考えられる。またペンベルグの方がラテラルオーダーの高い部分の分布が大なること¹¹⁾も要因の一つと考えられるが明確ではない。アセテートは架橋が形成されないため k_2 の値が変化しないのは当然と考えられる。

(3) η について

η は第7図および第8図に示すようにビスコース、ペンベルグのいずれの場合も、付着率増加にともなう η の

増大は DMM が最大で TMM, DMU の順に小となり、DMEU が最小である。またソービングしないものの方がしたもののより大である。これは k_2 の関係と丁度逆である。これは DMEU のように線状架橋分子の形成は η の増大にはあまり寄与しないことを意味し、第8図のペンベルグの場合のように低付着率の場合にはむしろ繊維素分子鎖間の二次結合を阻害するため η の低下がみられる。時田、金丸¹²⁾は動的ヤング率および静的弾性率について類似の現象を認めている。また、DMM は前項で述べたように直接染料の吸着のような形で充填剂的に樹脂が形成され、繊維素分子との二次結合によって比較的強固な架橋効果が得られ、それによって η が大となつていものと考えられる。TMM は吸着性が DMM より劣り、そのため DMM のような吸着性に基づく架橋効果としての η もやや劣る。DMU について η が比較的低値を示すのは DMEU のとき線状の架橋ができやすい傾向を示しているものと考えるのである。これは Steele and Giddings¹³⁾ が DMU による架橋を尿素残基3箇から成る 1, 1'-methylenebis [3-hydroxylurea] の線状架橋と推定したことと一致する。また一般にソービングを行つたものの η が小なるのは二次結合をも含めて形成されている樹脂の一部が溶出し迂り抵抗が小となるためと考えられる。

(4) k_2/E 値について

k_2/E 値は第9図および第10図に示すようにビスコースとペンベルグの間に著しい相違がみられる。 k_2/E 値は前述のように架橋形成により網目構造が完全に近づくほどその値は大となるわけであるが、ビスコースでは元来繊維の微細構造としては網目構造が基だ不完全であるから、樹脂付着率の増加に伴って増大の傾向を示すのであるが、ペンベルグでは繊維自身の網目構造がはじめから比較的よく形成されているから、第10図からわかるように樹脂付着率 7~10% で k_2/E 値に極大あるいは飽和の傾向がみられる。極大を示すのは E の値が k_2 に比して大になりすぎるためと考える。樹脂剤としては DMEU がいずれの繊維の場合も最も k_2/E 値の増大を示し、次が DMU で DMM はほとんど増大を与えない。またソービングを行つたものの方が一般に増大を示しており、これは k_2 値の傾向と全く同様である。すなわち DMEU のように化学結合による強固な架橋を形成するものほど網目構造による連続的な物理的性質を与えるものと考えるのである。

(5) $(k_2+k_3)/k_3$ 値について

$(k_2+k_3)/k_3$ 値は第11図および第12図に示すようにビスコースとペンベルグでは傾向は似ているが、値は相当大なる相違がみられる。 $(k_2+k_3)/k_3$ 値は前項で述べ

たような架橋による網目構造が完全に近いほどその値は小となるべきであり、前述と同様の考察によりやはり DMEU が最も小で DMM が最も大なる値を示している。またベンベルグでは樹脂付着率 5~8% でその値はすべて 1 となり飽和を示すが、ビスコースでは DMEU と DMU のみが樹脂付着率 12% 付近でようやく 1 となるのである。これは繊維自身の微細構造に基くものでありその考察は前項と全く同様に考えられる。

5. 総 括

樹脂加工剤として DMU, DMEU, TMM および DMM を用いビスコース人絹糸およびベンベルグ人絹糸などに樹脂加工を施しその荷重伸長曲線から三要素模型を改良した力学的模型における諸特性値を求め次の結果を得た。

(1) 初期弾性係数 E は一般に樹脂付着率の増加とともに増大するが樹脂剤の種類による差異はあまり顕著ではない。しかし DMEU は他の 3 者に比し小である。これは E に関与する応力は一次結合による線状架橋よりむしろ繊維素分子と樹脂との間の二次結合によつて大部分が支配されるものと考えるのである。アセテートではこれらの結合がほとんど起らず E の変化はみられない。

(2) k_2 および η の値より DMEU は線状架橋を形成し、DMM は直接染料のような吸着を示すが、架橋はほとんど形成しないことが推定される。DMU は部分的に線状架橋を形成する傾向がみられる。TMM も若干吸着性を有し、DMU と DMM の中間的性質である。一般に DMEU のような線状架橋を与える場合は k_2 が大となり η は小となり、また DMM のように二次結合により繊維内部表面に沈着した場合は k_2 が小となり η は大となる結果がえられたことは従来概念と一致する。

(3) k_2/E および $(k_2+k_3)/k_3$ の値よりビスコースとベンベルグの繊維自身の構造による差異が明瞭にみられる。すなわちベンベルグでは繊維自身の網目構造が比較的よく形成されているため、樹脂加工による架橋効果は樹脂付着率 5~10% でほぼ飽和に達するが、ビスコースでは繊維自身の網目構造が不完全なため本実験範囲ではこのような飽和現象はみられなかった。

付記：本研究にあたり御指導を賜つた東京工大東昇助教授、ならびに終始熱心に実験にあたられた林謙三君に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) W. G. Cameron & T. H. Morton; *J. Soc. Dyers & Col.*, 64, 329 (1948)
- 2) W. A. Reeves, G. L. Drake, Jr., O. J. McMillan, Jr. & J. D. Guthrie; *Text. Res. J.*, 25, 41 (1955)
- 3) 山本鏑一郎; 旭化成, 繊維の研究, Vol. 3, No. 1, 12 (1957)
- 4) T. F. Cook, J. H. Dusenbury, R. H. Kienle & E. E. Lineken; *Text. Res. J.*, 24, 1015 (1954)
- 5) E. E. Lineken, S. M. Davis & C. M. Jorgensen; *Text. Res. J.*, 26, 940 (1956)
- 6) 金丸競, 金子六郎, 池上昭一, 田口当己; 繊維誌, 10, 232 (昭 29)
- 7) 秋山好弘; 旭化成, 繊維の研究, 創刊号, 3 (1955)
- 8) R. Steele and L. E. Giddings, Jr.; *Text. Res. J.*, 26, 116 (1956)
- 9) H. Eyring and G. Halsey; *High Polymer Physics*, p. 61 (1948)
- 10) D. D. Gagliardi and A. C. Nuessle; *Am. Dyest. Rep.*, 39, 12 (1950)
- 11) 前田弘邦; 繊維誌, 12, 6 (昭 31)
- 12) 時田昇, 金丸競; 工化, 59, 824 (1956)
- 13) R. Steele and L. E. Giddings, Jr.; *Ind. Eng. Chem.*, 48, 110 (1956)

正 会 員 増 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、事業の活発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特に正会員の皆様にお願ひして正会員の増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ずつ新会員を御紹介下さいませよう御協力をお願い申し上げます。