綿糸の経糸糊付について* (9)

深 田 要**

2 月 ~ 9 月号 掲 載

1. まえがき
2. 経糸糊付の諸問題
3. 糊付糸として具備すべき条件
4. 経糸糊としてどんな糊がよいか
5. 糊の試験方法について
6. 澱粉について
7. 油剤について
8. 増量剤について
9. 防微剤について
10. 糊の調合について
11. 澱粉の膨潤について
12. 糊液の濃度と粘度について
13. 総糊について
14. 新しい糊材料について

14. 新しい糊材料について

3. C. M. C.

C. M. C は化学名を Sodium Carboxy Methyl Cellulose といい、原料はパルプである。既に 30 年以上も前にドイツで初めて作られたが、戦後海外の製品が紹介されて、我が国でも東京工業試験所において工業化され二、三の製造業者によって生産されるようになった。最初は可なり不純物を含んだ粗悪品が市場に出ていたが、最近ではその製造技術も進歩して、優良な製品が生産されるようになり、その用途も次第に拡大され、経糸糊材

としても注目されるようになった。特にその性質が絹、人絹等に適しているところから、これが経糸糊として盛んに使用されているが、綿糸用糊材としては、未だその研究過程にあり、ごく一部に試験的に使用されているに過ぎないようである。C. M. C が初めて工業化されて、製品が市場に出た当初は、各方面において盛んに綿糸用糊材として試験されたが、C. M. C の品質が粗悪であったためと、その取り扱い方法等において誤っていたために、余り良好な結果が得られず、その後、P. V. A やアルギン酸ソーダ等に目を奪われて、C. M. C は綿糸用としては、余り顧みられないという方が当っているかも知れない。

C. M. C は、P. V. A やアルギン酸ソーダとよく似た性質を有し、むしろある点においては、これらよりも優れているともいえる。冷水に容易に溶解して、粘稠な溶液を作り、その強い粘着力によつて、強靱な皮膜を形成するので、在来の澱粉糊に配合して、強伸度を増加し、糊付量を減少して、糊経費を低下させると共に、製織性をも向上して、能率と品質の向上を期待することが出来る。

(1) C. M. C の製造方法

C. M. C は、パルプを苛性ソーダで処理し、モノクロル醋酸を作用させて、比較的簡単に作られるもので、実際の工程を図示すれば次の通りである。

* Warp Sizing. (9)

** K. Fukada, 東洋紡績綿工務部織布課長

C.M.C.の粘度、及び水に対する溶解性は、繊維素の重合度と、繊維素の基の置換の度合によつて左右され、製造条件によつて、それぞれ自由に調整することが可能である。実際には 1.0%の濃度において、粘度が 10cp の低粘度のものから、10,000 cp の高粘度のものまで、極めて広範囲のものを作ることが出来る。

水に対する溶解性は、エーテル化度の大きな程容易であるが、水に完全に溶解させるためには、エーテル化度を 1.0 附近にまでする必要はなく、その結合ソーダ量が 3.7~7.5%、即ち大体においてエーテル化度 0.3~0.7 位で、完全に水に溶解することが出来る。

(2) 濃度と粘度

C.M.C.は冷水によく溶解して、非常に粘稠な溶液を作り、その濃度と粘度との関係を示せば次の通りである。溶液の粘度は他の合成糊と同様、温度が上昇すると共に低下するが、第1図は 25°C において測定したものである。C.M.C.は繊維素の重合度によつて、各種の粘度のものを製造することが出来るが、澱粉に配合して使用するには、300~500 cp の中粘度のものが適当している。

(3) 温度と粘度

C.M.C.溶液は、温度の上昇と共に著しく粘度低下を示すことは、P.V.A やアルギン酸ソーダと同様である。又加熱時間による粘度の変化も当然で、長く加熱すればする程粘度低下は甚だしい。これらの温度、加熱時間による粘度低下は、不純物を含むもの程、その傾向が大きくあらわれる。又この粘度低下によつて、糊液として最も重要な附着性が悪くなるので、絹、人絹等低温糊付のものには、温度による粘度低下も大した影響はないが、可なり長時間加熱を要し、しかも高温糊付を行う澱粉糊に配合する場合には、この粘度低下に注意しないと、均一な糊付は得られない。

温度による粘度低下について、綿業技術研究所から発表されている結果を示せば次の通りである。

(第1表) 温度による粘度低下

(a) 重合度 520 エーテル化度 0.56

濃度 \ 温度	20°C	40°C	60°C	100°C
1.0 %	226 ^{cp}	107 ^{cp}	66 ^{cp}	27 ^{cp}
1.5 %	1,645	605	378	123
2.0 %	5,077	2,057	1,212	396
2.5 %	21,444	8,265	2,475	1,344

(b) 重合度 300 エーテル化度 0.56

濃度 \ 温度	20°C	40°C	60°C	100°C
2.0 %	185 ^{cp}	84 ^{cp}	40 ^{cp}	16 ^{cp}
3.0 %	448	166	105	34
4.0 %	3,218	948	414	100
5.0 %	19,309	2,316	1,257	338

(c) 重合度 180 エーテル化度 0.56

濃度 \ 温度	20°C	40°C	60°C	100°C
2.0 %	30 ^{cp}	17 ^{cp}	13 ^{cp}	7 ^{cp}
3.0 %	93	44	27	12
4.0 %	356	163	63	24
5.0 %	994	349	142	50

以上の結果について見られる通り、温度による粘度低下は、重合度の高い程、又濃度の大きい程、その傾向は大きくなる。即ち粘度の高いもの程、温度による影響が大きい。

(4) pH 値の影響

C.M.C.の水溶液は中性又は弱アルカリ性で、pH 7.0 前後において粘度は最高を示し、それ以上でも以下でも粘度は低くなる。特に pH が低下するに従つて、粘度も著しく低下し、pH 2.5 前後において、沈澱を生じ

(第2図) pH 値と粘度

非常に稀薄なものとなる。接着力も粘度が最高即ち pH 7.0 附近で一番大きく、pH が 4 或は 9 附近においては殆んど半減する。従つて酸性の防黴剤等を同時に使用しないよう注意を要する。

(5) 吸湿性と強伸度

C.M.C皮膜の吸湿性は、澱粉よりよく、アルギン酸ソーダよりやや劣る。C.M.Cは重合度によつて、粘度、強力、伸度、附着性等を異にするが、吸湿量は重合度によつて殆んど変化がない。これらの関係を示す実験結果は次の通りである。(綿業技術研究所)

(第2表) C.M.C 皮膜の吸湿度と強伸度

重合度	関係湿度(%)	各時間毎の吸収水分(%)				切断強力 kg/mm ²	切断伸度(%)
		6時間	24時間	72時間	96時間		
520	60	16.8	17.7	17.7	17.7	5.1	3.8
	70	19.4	20.0	20.0	20.0	4.6	4.0
	80	21.3	23.2	25.3	25.3	3.4	4.4
300	60	16.3	17.0	17.0	17.0	3.6	2.7
	70	18.4	18.9	18.9	18.9	3.5	3.2
	80	22.4	23.4	26.0	26.0	3.1	3.8
180	60	9.3	12.5	16.2	16.6	3.0	2.0
	70	14.2	16.6	18.9	18.9	3.0	2.0
	80	22.1	23.0	25.0	25.0	2.3	2.2

以上は、エーテル化度 0.56、重合度が 520, 300, 180, の3種のC.M.Cの2.0%水溶液より 20~30μ の厚さの皮膜を作つて試験されたものであるが、コンスターチに、C.M.C (何れも重合度350, エーテル化度0.59)を混合して皮膜を作つて試験した。吸湿度と強力、伸度の関係は次のようになる。

(第3表) C.M.C コンスターチ皮膜の吸湿度と強伸度

調 合 割 合			関係湿度(%)	吸湿量(%)	強 力 kg/mm ²	伸 度(%)
コンス	C.M.C	水				
5.0	2.0	100	60	14.9	4.0	2.0
			70	14.9	3.7	1.8
			80	18.1	3.5	3.2
5.0	1.5	100	60	12.2	4.6	2.0
			70	14.0	4.0	2.0
			80	19.1	3.7	3.0
5.0	1.0	100	60	11.9	4.8	2.3
			70	15.4	4.7	2.2
			80	19.9	3.8	2.9

吸湿性はC.M.Cの方が澱粉より良好であるから、混合皮膜については、C.M.Cの分量の多い程吸湿量が多い訳である。以上の試験結果より見ると、関係湿度60%においては、C.M.Cの多い程吸湿量が多いが、70%, 80%では殆んど差が認められない。又C.M.Cの分量が少ない程強力が低くなつてゐるが、コンスターチの代りに小麦澱粉を使つて同じ実験を行つた結果を見ると、逆になつており、C.M.Cの分量が多い程強力は強くなり、吸湿量も多くなつてゐる。前号(4月号)において澱粉の抱合力はコンスターチより小麦澱粉の方が劣るこ

とを述べたが、(米澱粉160とすると、コンスターチ85, 小麦澱粉75)これらの結果から見ると明らかに、この傾向が現われている。コンスターチの場合にはC.M.Cの多い程強力が低下し、小麦澱粉の場合にはC.M.Cの多い程強力が増加している結果から見ると、350の重合度のC.M.Cの皮膜の強さは、コンスターチと小麦澱粉の中間にあるともいえるが、pH 値の影響等もあるので、にわかに結論を下すことは出来ない。しかしC.M.C単独の場合の皮膜の強力と、コンスターチ、小麦澱粉を混合した場合の皮膜の強力との実験値から、もつと重合度の高いC.M.Cを選ぶ方が効果的であることが分る。

(第4表) C.M.C 小麦澱粉皮膜の吸湿度と強力

調 合 割 合			関係湿度(%)	吸湿量(%)	強 力 kg/mm ²
小麦澱粉	C.M.C	水			
5.0	2.0	100	60	13.0	4.3
			70	14.3	3.8
			80	17.2	3.4
5.0	1.5	100	60	11.2	3.8
			70	12.7	3.1
			80	16.8	3.2
5.0	1.0	100	60	10.6	3.8
			70	12.9	3.6
			80	13.2	3.1

(6) 糊材料としてのC.M.C

C.M.Cは以上述べたように、高温において著しく粘度を低下し、又その安定を欠くために、高温糊付を必要とする綿糸の糊付には、P.V.A.のように単独に使用することは困難である。アルギン酸ソーダと同様、澱粉量の3%前後を混入して効果的と思われるが、この場合考えられる特徴としては、次のような点である。

1. 澱粉糊の一部をC.M.Cでおき代えた場合、C.M.Cの接着力を期待するよりも、その優れた分散性と乳化力によつて、糊の浸透を高め、均一性を良くするために抱合力を高めて糊付糸の強力を増加させ、糊付量を減少させて均一な糊付を行うことが出来る。従つて製織性を良くし、糊経費を低下させることが可能である。

2. C.M.Cは滑らかな皮膜を作るのに役立ち、糊付糸の表面を平滑にして、耐摩擦性を増加させて、開口を良くして落糊を減少せしめる。

3. 糊付量が減少し、表面滑らかになるので、綿布の感触、風合がよくなる。

4. 水溶性で、冷水又は温水に簡単に溶解し、腐敗、変質することなく、長期間の貯蔵に堪えるので、取り扱いが非常に簡単である。

以上のように、糊材料としての美点を備えているが、綿糸の糊付の場合には、高温と加熱によつて、粘度が低下し、不安定であることが、糊付操作上色々な困難を来とし、又酸に対して敏感なことが、取り扱い上細心の注意を要する。その他重合度のどの位のものを、何%位澱

粉に混入するのが、一番効果的であるかの問題等、今後研究すべき色々の問題が残されている。従つてC.M.CもP.V.Aアルギン酸ソーダ等と同様、その実用化は今後の問題である。

4. その他の糊材料

新しい糊材料として、現在最も注目されているものとして、P.V.A、アルギン酸ソーダ、C.M.Cについて述べたが、なおこの他に、海外から紹介され、又日本で作られるものには色々のものがある。唯これら新しい糊材料は、何れも澱粉より高価であるために、より良好な糊付効果によつて、糊付量を減じて糊経費の低下を計ろうとするものであるが、高価なるが故に中々実用に入り難い点がある。しかし一般に、我が国の綿布は米国品に比して糊付量が多いために、生地輸出をする、加工後綿布が軽くなり過ぎるとの非難を受ける程である。従つて、将来はこれら新しい糊材料を採用して、少量の糊付量でより効果的な、より安価な使用方法を研究すべきである。

新しい糊材料として二、三のものを紹介すれば次の通りである。

(1) C.M.S

C.M.SはCarboxy Methyl Starchの頭字を取つたもので、C.M.Cと同様な方法で、澱粉より誘導して作られたものである。酸に対する安定性はC.M.Cよりもよく、又価格もC.M.Cより安く、その他糊材料として色々の特質が発見されているので、今後研究の対称になるべき糊材料で将来性がある。

(2) クエリン

和蘭国のスコルテン会社製の加工澱粉で、一部に試験的に使用されている。澱粉に混用すると、浸透性がよく抱合力を増加して強力を増し、表面平滑な糊付糸が得られるので、製織性が良好になるといわれている。

(3) シーザガム (Schisa Gum)

ローカストビーンガム (Locust Bean Gum) の一種で、シーザガムは英領サイブラス島の Schisa Gum Co.によつて、同島のローカストビーンを原料として作られた商品名である。ローカストビーンは、地中海沿岸の島嶼、及び北アフリカに限り栽培される灌木の種子を破碎精製した植物性ガム状物質である。

外観は白色、粉末状で 100, 150, 175, 200 メツシュの4種類の商品が売り出されている。ガラクタン 28.18%, マンナン 59.42%を主成分とする一種のヘミセルローズで、水に溶解して非常に粘稠な溶液となる。その粘度は

100 メツシュ	0.5%液	45 cp (20°C)
	1.0% "	342 " (27 ")
200 メツシュ	1.0% "	1,250 " (16 ")

で高粘度の透明な液となり、澱粉との親和力も良好である。これを澱粉に混用すると、糊の浸透をよくし、強伸度を増し、柔軟で滑らかな糊付糸が得られるので、糸切れを減少することが出来る。欠点は溶解、調合の方法が非常に厄介なことで、醗酵するために長期保存が不可能なことである。米国では可なり使われている糊材料で、

使用方法を研究すれば効果的な糊材料である。

(4) ホートサイズ-30 (Houghto-size-30)

ホートサイズ-30は、糊材料としての主剤ではないが、最近広く試験され始めた油剤として、注目に値するものである。綿糸の経糸用糊の油剤としては、現在我が国の油剤で、その優秀さにおいてこれに匹敵するものなく、又その製造技術において特異性があるようである。

ホートサイズ-30は水には溶解しないが、糊液には完全に分散して、浸透性は良好で強伸度を増加し、表面非常に滑らかな、柔軟性に富んだ糊付糸が得られるので、開口状態もよく、糸切れも減少する。従つて製織された綿布の感觸、風合は非常に良好である。滑りのよいのはパラフィンを含んでいるためであるが、加工の工程には何等の支障がない。唯輸入品であるために、値段の高いのが欠点で、普通の織物に使用して、その効果が糊経費の高くなるのを補つてなお余りあるかどうか疑問である。非常に織り難い、特殊な綿布に使用する時は、確かに効果的である。

ホートサイズ-30の分析結果は

水	分	7.0%
総 脂 肪	分	80.1 "
灰	分	3.8 "
石油、エーテル不溶分		12.0 "
製 品 酸 価		2.5
総 脂 肪 の	1. 鹼 化 価	62.4
	2. 酸 価	57.7
	3. 沃 素 価	20.8
	4. 融 点	42°C

総脂肪の油脂配合割合

1. 不 鹼 化 物 (融点 43°C のパラフィン) 70%
2. 可鹼化性脂肪 (牛脂脂肪酸) 30 "

石油エーテル不溶分は、重合度の低いC.M.Cらしく、分散剤として使用されているようである。

従来の油剤と違つて特徴として、挙げられる点は

1. 温度差による硬軟差が少なく軟クリーム状で、加水して 40% 水分にすると、白色ヘット状の固体となる
2. 膨潤、親水性が大きく、硫酸化油、アルコール類による水溶性ではない。
3. 糊液中における安定は、一定の粘度が必要で、極度に濃い溶液では、油が浮遊する。親水性であるが、水に可溶性でなく、2%の澱粉溶液には完全に分散する。
4. 弱アルカリ、酸に対しては影響がない。
5. 高融点のパラフィンが認められないのに、平滑性が大きく、定着性も強い。
6. パラフィンを多量に含んでおりながら、糊拔が良好なのは、油剤が糊液中に完全に分散し、油分子が低温にて親水性であるものと考えられる。
7. 不鹼化物質を多量に含んでおりながら、硫酸化、非イオン化、鹼化等の傾向が表面に現われておらないが、特別な原料を含んでいるものか、さもなくば特異な製造技術を有するものと思われる。

8. エーテル不溶解分は、検索の結果C.M.Cか、これに類似のものようであるが、分散剤としてC.M.Cのような物質が配合されていることは興味深い。