最近の技術

コンジュゲート繊維*

会 員 川 崎 健 太 郎**

1. は じ め に

羊毛が性質、構造の異なる2成分を貼り合わせた、いわゆる Bilateral 構造から成り、それが製品に豊かな感触を与える三次元的なスパイラル状クリンプの成因であることはすでに衆知のことであろう。異成分ポリマを同一ノズルから同時に紡出し、このようなバイラテラル構造繊維を人工的に創り出そうとする試みは、すでに1950年頃ビスコース繊維について行なわれたが、最近数年の間にこの技術はにわかに脚光をあびるに至った。

それが、今日一般に Conjugate 繊維と呼ばれるもので、性質の異なる2種のポリマを同一ノズルから紡出した Bilateral 構造から、Bi-component 繊維ともいわれている。

現在商業生産されているのは、短繊維ではデュボンの数種タイプのオーロン、フィラメント糸では、同じくデュボンの“ナイロン キャントレース”，わが国では東洋レーヨンの“タピロン”などであるが、そのほか国内では試験開発中であることが伝えられているものも数種に及び、市販品種は日を追って増加することは明らかであろう。

このようにコンジュゲート繊維が業界の注目をあびたのは、後述するようにその性状がすぐれていることはもちろんのことながら、今日素材的にはポリアミド、ポリエステル、ポリアクリルなどによって確立された合成繊維の今後の発展は、技術的、経済的に見て新しい素材の開発ではなく、在来糸の Modification に依存するところ多く、このコンジュゲート繊維がモディフィケーションの輝かしい未来の一端を示すものであることが予見されているからである。

すでにコンジュゲート繊維について数多くの解説^{1~3)}が行なわれているにもかかわらず、筆者にこの課題が与えられた理由は、あるいはこれが最新の技術に関するがゆえに、当事者間では発表がさし控えられていることが多く、そのためこの繊維について解説する必要性が依然として失われていないという事情によるものであろうか。筆者の立場上、その多くは推論にすぎないことをあらかじめお断わりした上で、以下コンジュゲート繊維について、その発展の経過をたどりつつ現状を述べ、あわせてとくに関連するところが多いと考えられるテクスチャードヤーンと対照しつつこの繊維の特性の1, 2について言及したい。

2. 技術的に見た発展の経過

羊毛の立体的なスパイラル状クリンプが水にぬらせば伸び、乾燥すればふたたび旧状にクリンプするいわゆる可逆性クリンプ Reversible Crimp であること、またこの乾湿中の伸長～巻縮性がほとんど半永久的に保持されていることは従来経験的に知られていた。

1953年、京大堀尾、近土らは第1図に示すように羊毛の断面は、染色性の異なる2種の構造、すなわち親酸性の Para-cortex (A-cortex)、親塩基性の Ortho-cortex (B-cortex) が貼り合わされた (Side-by-side) 形で存在するいわゆる Bilateral Structure からなり、この両成分は等電点、酸～塩基性アミノ酸含有量、比重、酸、アルカリに対する膨潤性、細胞の大きさ、その成長性、

(第1図) 羊毛のバイラテラル構造

* Conjugate Fiber.

** K. Kawasaki, Member. 蝶理(株)合成繊維研究室長, 工博

あるいは加熱時の挙動などが異なることを見出し、両成分の湿潤時の膨潤収縮性の差異が乾～湿サイクル時の可逆性クリンプの誘因であることを説明した。⁴⁾

このような羊毛の巻縮に関する研究と併行して、巻縮人造繊維の工業化が試みられ、1950年頃より巻縮スフが登場するに至った。現在も商業生産されている巻縮スフは、低酸高塩類を含む凝固浴中にビスコースを紡糸し、第2浴として85～95°Cの熱湯浴中を40～50%の高緊張を与えつつ通過させ、さらに大気中で数パーセント伸長し、切断と同時に温湯浴に投入してクリンプを発生させて製造される。この場合のクリンプの発生機構について⁵⁾、堀尾、近土らの研究がある。

すなわち、巻縮スフの断面構造は第2図に示すように、図中X軸に関して非対称構造であり、A部は厚いスキン部の成長が見られ、B部は薄く、深く入り込んだスキン部と多くのコアからなり、スパイラルコイル状のクリンプは常にA部が内側に位置するように発生している。同氏らは凝固浴中で糸の走行によって自然に繊維束の周囲からその中心部へと、断面方向の流れ(Lateral flow)が凝固液中に起こることにより、図中矢印で示すように流れに面するA部は常にフレッシュな酸液の作用によってスキン部が厚く成長し、低酸浴ではB部分はすでに消費された低濃度の酸成分によって凝固作用が緩慢となるため、スキン部の成長が少なく非対称構造が形成されると説明している。かくしてこの繊維を緊張切断すれば、スキンの多い弾性に富むA部分は内側に、可塑性変形の起こるコア部の多いB部分は緊張のときの伸ばされた状態のまま外側へと、内外部の膨潤浴中での収縮差によってスパイラル状クリンプを発生するに至る。

結局この場合も繊維断面の構造的な非対称性が、羊毛状クリンプの成因であり、この羊毛状クリンプを創るための必須要件は、熱あるいは膨潤浴などによる後処理工程中での膨潤、収縮性が異なる要素を繊維断面中に非対称的に存在せしめることにある。

かくして積極的に2種の異なったポリマを同一ノズルの隣接する孔から紡出して融着させ、ひき続いて延伸、

固定処理を行ない、さらにフリーな状態で膨潤浴で、あるいは熱処理を行なって三次元的なクリンプ繊維を作る試みが行なわれるようになった。

特許的に見ていわゆる Conjugate Spinning 技術の発祥は、アメリカン ビスコースの A. Sisson による U. S. Patent 2 439 814 (1943-5-13 出願, 1948-4-20 登録), 2 439 815 (1945-4-3 出願, 1948-4-20 登録) と考えられる。^{1,3)}

前者では主としてビスコース繊維を対象として記述され、ビスコースの熟成度、あるいはセルロースその他の組成、あるいは粘度などの異なる2成分のビスコースを同一ノズルから同時に紡出することが提案され、後者では当時すでに工業化されていたと思われる、ポリアミド、ビニール、ビニリデン、エチレンなどの熱可塑性合成繊維を対象とし、熱収縮性の異なる2成分を同時に紡出することが出願されている。

これらの特許によれば、上記の2種の素材を用いて

- ① Side by side に両成分がそれぞれ周面の一部を構成するように繊維の全長にわたって貼り合わせた形の繊維とする
- ② この2種の成分からなる繊維は可溶性および固定化処理によって固有のクリンプした状態とストレートな状態の間を可逆的に変化する
- ③ 1成分ポリマの弾性限度以上に、紡糸後延伸を行なう
- ④ 膨潤浴、あるいは加熱処理により、両成分の収縮差によってクリンプを生ずる

など、今日のコンジュゲート繊維における基本的な要件がほとんど包含されている。

このようにしてその基本的な方法は確立されたが、実際の製造研究はビスコース繊維に限られ、製品的にもウールにはるかに及ばず中断するに至った。

その後約10年を経て1954年、デュボンの U. S. Patent 2 931 091 が公表されるに及び、コンジュゲート繊維の工業化への動きがふたたび注目されるようになった。

一方この10年の間に機械的な手段によってフィラメント糸にクリンプを与えるいわゆる テクスチャード ヤーンの技術は、適切な素材ナイロンを得てめざましい発展をとげ、今日この加工法の主流をなす仮燃法、スタッフィング法、擦過法、噴射法の技術が相次いで工業化された。テクスチャード ヤーンが当初“擬毛加工糸”と呼ばれたことからわかるように、コンジュゲート繊維に関する開発の中断は、テクスチャード ヤーンが合成繊維

(第2図)
巻縮スフの断面構造

維のウール化への願望をある程度みたしてくれたことが一因となったのかも知れない。

さて、コンジュゲート繊維が商業生産されたのは、1959年、オーロン タイプ 21 が最初であるが、それまでの技術的な展開のあとをデュボンの特許によってたどって見よう。これまで数多くの特許がデュボンを中心として出願されているが、デュボンの研究は、Sisson 特許から出発し、当時それほど明瞭に区別されてなかったと思われるが、いわゆる Permanent Crimp Type と、Water Reversible Crimp Type の 2 種に分かれたように見える。

また繊維の断面形状は、第 3 図に示すように、両成分が隣り合って結合し、両成分で繊維の外周面が形成されているいわゆる Side-by-side 型と、一方の成分を、他成分ポリマが偏心的に内包した形の Sheath-core 型に分けられる。(各繊維はそれぞれ第 4 図に示すような形状のノズルから紡糸される)

Side-by-side 構造模型

Sheath-core 構造模型

(第 3 図) コンジュゲート繊維の断面構造

Side-by-side ノズル用 Sheath-core 用ノズル

(第 4 図) コンジュゲート繊維の紡糸ノズル

すなわち、大別して

となる。特許文面からは、一般に実線のような組み合わせが好ましいように見受けられるが、必ずしもそれを必須要件とするものではなく点線のような組み合わせに関する実施例も記載されている。

たまたま、商業生産されているデュボンのコンジュゲート繊維について後述するように、オーロンが Rever-

sible Crimp で Side-by-side 型断面を示し、ナイロン キャントレースが Permanent Crimp でその断面が Sheath-core 型の変形のように見えるのは興味深い。

Permanent Crimp Type について U. S. Patent 2 931 091 (1954-2-26 出願, 1960-4-5 登録) によれば、デュボンはこれまでのコンジュゲート繊維が工業化されなかった理由として巻縮の回復性、巻縮の保存性 (Crimp Retention) の欠如を指摘し、これらを改良した新しい Permanent Crimp タイプ繊維の製造方法を公表している。

この方法は、スパイラル コイル状のクリンプを Develop 後、伸長すればより大きな ひずみを受けるスパイラル コイルの内側に位置する成分に、伸張回復性のすぐれたポリマを配置することを骨子としている。

(第 5 図) クリンプの安定化処理

第 5 図に示す Sheath-core 型繊維において、成分ポリマ a が成分ポリマ b より熱収縮性が大きければ、紡糸延伸後、フリーな状態で熱処理すれば、熱収縮性の大きな a ポリマは当然 スパイラル コイルの内側となってわん曲する (第 5 図 A)。一般に熱収縮性の大きなポリマは伸張回復性が劣るから、そのままでは緊張時に大きなひずみを受ける内側にポリマ a が存在し、クリンプ保存性が悪い。そこで紡糸延伸後の Potential Crimp 性の繊維を、a ポリマのみの結晶化を促がし、b ポリマの残留収縮率をあまり変えないような条件で、緊張熱処理 Stabilization を行なう。この後熱処理により、b 成分の熱収縮性が a より大きくなるから、リラックスした状態での煮沸処理で第 5 図 (B) のようにちょうど内外側が反転した構造のクリンプを生ずる。

このようにして伸張回復性のすぐれた b 成分が巻縮した際に高緊張側に位置するような Permanent Crimp 型のコンジュゲート繊維が得られるという。

この方法でクリンプを反転するための緊張熱処理は、a 成分の Stabilization すなわち結晶化開始温度以上であって、かつ本質的に b 成分の残留収縮率を著しく低下させないことが必要であるから、成分ポリマの組み合わ

せとともに工程コントロールは微妙な問題となろう。本特許ではポリアミド (Poly-hexamethylene adipamide) とポリエステル (Polyethylene terephthalate) との配合例が記載されているが、安定化熱処理は、緊張してボビンに巻いたときは 115°C , 30 min, 連続的に走行中に熱処理する場合は 140°C の熱板に接続させて熱処理したと記されている。またクリンプの内側成分 a の無定形領域に膨潤剤として作用し、他成分 b に本質的に影響しないような有機溶剤で緊張処理することによって安定化を行なう例も記載されている。

なお、この Stabilization によってクリンプを反転させる方法は Side-by-side 型の繊維にも応用されると述べられているが、実施例はいずれも Sheath-core 型について記載され、また 2 成分間の接着性が Side-by-side 型繊維よりも問題とならない Sheath-core 型繊維への応用がより好ましいと述べられている。

U.S. Patent 2 987 797 (1956-10-8 出願, 1961-6-13 登録) は Sheath-core 型の発展的改良と考えられる。すなわち特殊なノズルによってコア成分の断面形状を変えて紡出され、コアの偏心度を強調した Kidney-shaped core (直訳すれば腎臓型コア) 断面の繊維が、すぐれた巻縮性を示すと述べている。

(第 6 図) Kidney-shaped core 断面構造

Kidney-shaped core とは第 6 図に示すような断面形状で、おおよそ

- ① コアの面積が全面積の 40~55% である
- ② コアを多く含む方の半円形部分 (図中斜線部) において、含まれるコアの面積が、この半円形面積の少なくとも 70% 以上である
- ③ コアを多く含む方の半円形部分において、含まれるコアの面積が、少なくとも全コア面積の 80% 以上である

のように規定されている。同特許では 66 ナイロンとポリエチレンテレフタレートについて通常の Sheath-core 型と前記の Kidney-shaped core 型に紡糸した場合を比較検討している。また、同特許には

Sheath polymer	Core polymer
66 Nylon	6 Nylon
Polyhexamethylene sebacamide + Hexamethylene adipamide の 50/50 Copolymer	66 Nylon
Polyethylene terephthalate + ethylene sebacate の 70/30 Copolymer	Poly P-xylylene Azelamide

のような Kidney-shaped core 型のコンジュゲート繊維を紡糸しても良好な結果が得られると述べている。

(第 7 図) ナイロン キャントレース (15d) の断面写真

第 7 図は、市販のナイロン キャントレース 15d 糸を、Irgalan Grey BL 1% 溶液で短時間染色した場合のセクションを示す。染色条件の検討が不十分なので、その正否は断定しがたいが、たまたま Kidney-shape 状に染まっているのでここに掲載した。(染色方法によって Side-by-side 型に染まっている⁸⁾)

Reversible Crimp Type について このタイプのコンジュゲート繊維が明瞭な形で特許に現われたのはデュボンの U.S. Patent 2 988 420 (1959-2-16 出願, 1961-6-13 登録) が最初のものであった。その後一連の特許が出願され、各種ポリマの配合例が述べられているが、アクリルニトリルおよびアクリルニトリルを 95% 以上有するコーポリマとのコンジュゲート紡糸に関するものが多く、結局今日のオーロン セイエルタイプ繊維に関する特許と考えてよいだろう。

さて、この水可逆性のアクリル コンジュゲート繊維は

- 1) イオン化基を少なくともコーポリマ 1 kg 当り 50 ミリ当量、大よそ 95~350 当量/kg 含むような酸性モノマを 1~5% 程度含むアクリル コーポリマを少なくとも一方の成分ポリマとして、アクリルあるいはそのコーポリマとコンジュゲート紡糸 (多くは Side-by-side 型

で乾式紡糸)する。

2) 2成分ポリマの組み合わせで両成分間のイオン化基の差が大きいほど一般に乾, 湿中での可逆的なクリンプの伸縮が甚しい。イオン化基としてはスチレンスルホン酸あるいはその塩類が有効であり, またイオン化基の効果を高めるものとしてメチル メタクリレート, メチルビニルケトン, アクリルアמידなどを共重合させることが好ましいと述べられている。

3) なお紡糸後のクリンプ Developing (それは紡績糸, あるいは製品の状態で行なってもよい) はフリーな状態で 15 min 程度煮沸することによって行なわれる。

4) その成分ポリマは通常のように単独に紡糸した繊維について, 70°C 水中での収縮率が最低 1%以上であり, かつ乾～湿中での可逆的な伸張変化の差が少なくとも 0.05% 以上であるようなポリマを組み合わせることが必要である。

かくして加熱によって(スチーミング, あるいは短時間煮沸処理)より収縮性の著しい成分ポリマは内側に位置するようなスパイラル クリンプが起こる。一方この収縮性成分は水によって膨潤する傾向が大きいから, 湿潤によってクリンプは伸び, 乾燥すればまた縮むいわゆる可逆性を示すことになる。

第1表は特許に記載された実施例の一部を示すもので、ここで

AN; Acryl Nitril

SSA; Sodium Styrene Sulfonate

MA; Methyl Acrylate

MAA; Methacrylic Acid

を表す。

なお, フィラメント長, クリンプの乾～湿中での可逆性試験は各々その雰囲気中での長時間放置した後の平衡値から計算されたものでその可逆性を確認した上で以下の式で計算されたものである。

(フィラメントの)

可逆性長さ変化:

$$\frac{70^{\circ}\text{C 湿潤時の長さ}-70^{\circ}\text{C 空気中での長さ}}{70^{\circ}\text{C 空気中での長さ}}$$

(クリンプ フィラメントの)

可逆性クリンプ変化:

$$\frac{25^{\circ}\text{C 空気中でのクリンプ数}-70^{\circ}\text{C 水中でのクリンプ数}}{25^{\circ}\text{C 空気中でのクリンプ数}}$$

本表により, 酸性イオン基当量差が大きいほど大体クリンプが細かくなっていること, あるいはホモポリマの可逆性長さ変化とコンジュゲート繊維の可逆性クリンプ変化が相関していることなどがわかる。第8図はオーロン タイプ 21 繊維の断面写真である。

(第8図) オーロン セイエルの断面写真

3. 市場の現況

デュポンが1959年10月, オーロン タイプ 21 を, ついで翌年12月, オーロン タイプ 24 を追加し, これらを総称して Orlon Sayelle の名称を与え, 世界最初のバイラテラル構造による羊毛類似の繊維として, 宣伝, 販売活動を開始したことは業界に大きな反響を与えた。

デュポン自身も各種タイプのオーロン中, もっとも重要なタイプとしてその将来性に大きな期待をいだき, 当

(第1表) Reversible Crimp Type のコンジュゲート繊維の実施例⁶⁾

番号	成分ポリマ		ポリマ酸性基含量 (mg 当量/kg)			ホモポリマの フィラメント の可逆長さ変 化 (I-Ⅱ)	コンジュゲ ートのフィラ メントの可逆ク リンプ数変化	クリンプ数 (in 当り)
	ポリマ I	ポリマ II	I	Ⅱ	I-Ⅱ			
A	AN/SSA 91/9	AN	575	35	540	12.0	37.5	—
B	AN/SSA 95/5	AN	346	28	318	4.3	13.2	30
C	AN/SSA 97.25/2.75	AN/SSA 98.75/1.25	274	141	133	1.8	8.2	25
D	AN/SSA 97.5/2.5	AN/SSA 98.5/1.5	189	132	57	0.6	2.6	10
E	AN/MA/SSA 93.63/6/0.37	AN/MAA 95/5	54	550	-496	-3.0	4.4	20
F	AN/AA 9/1	AN	1 230	28	1 202	—	9.1	—

時 1966 年度における生産、販売予想としてオーロン全生産量 1 億 4000 万ポンドの約 3 分の 1 を占めるだろうと発表している。

その後、1963 年 6 月以降、繊維についてこれまで付けられていた Orlon Sayelle の名称は、Bi-component Orlon が全体の 50% 以上含まれるようなニットウェア¹⁾くつ下、手編糸について呼称され、ふたたび繊維はタイプ別に表示されるようになった。

現在 Bi-component Orlon は、最近市販開始されたタイプ 27 を加えて 3 種ある。その銘柄、価格は以下のごとくであり、通常タイプの繊維に比べ、ポンド当り 10 セント程度高い。

タイプ	デニール	価格 (ドル/lb)
21	3	1.16
	6	1.12
24	3	1.16
	4.5	1.16
27	3.5	1.16
42	3	1.06…通常タイプ オーロン

現在 Bi-component 繊維の 100% 使いは禁止され、ほかのレギュラ オーロン、タイプ 44、または 28 との混紡糸が作られ、この紡績糸は Wintuk と呼ばれ、セータ用に使われている。なおそのほかに Nantuk と呼ばれる手編用混紡糸がある由である。⁷⁾

これらの Bi-component Orlon に対して当初デュボンが大きな期待を以てスタートしたにもかかわらず、上部のようにこの繊維に固有の冠称が廃止されたり、最近では、セータ用オーロン 500 万ポンドの内 10% 程度しか使われていないというようなあまり良くないニュースもある。

その理由は

- ① 価格が高い
- ② 3 デニール繊維系ではピリングの発生が著しい
- ③ いわゆる可逆性クリンプのため洗たく後の乾燥時 (Hang Dry は禁止されている) タオルにはさんでできるだけ水分を除き、平にして乾燥しなければならぬ不便さがある、との由である。⁷⁾

一方わが国のアクリル繊維メーカー各社はいずれも、コンジュゲート繊維を開発中といわれ、それがいわゆる水可逆性タイプかどうかは別として、製品化に成功するのも間近いことと考えられる。

他方、Permanent Crimp タイプのコンジュゲート繊

維については、デュボンの Nylon Cantreze、東洋レーヨンの“タピロン”などのフィラメント糸がある。

デュボンは 1964 年半ばに、これまで Fiber H の仮称の下に試験を続けていたナイロンフィラメントのコンジュゲート糸について商業生産を開始し、その名称をキャントレースと定めた。続いて本年 3 月、わが国では東レが“タピロン”糸の市販を開始、そのほかの数社もその試験生産を続けている。

現在両糸ともモノフィラメントおよび数フィラメントの小デニール糸で、ストレッチ ストッキングあるいはトリコットなどに使われている。その銘柄は以下のごとくである。

キャントレース	15 d (1 fil) (11 ドル/lb)	45 d (7 fil) (4 ドル/lb)
タピロン	15 d (1 fil) (4 635 円/kg)	50 d (12 fil) (2 575 円/kg)

これらの糸で編んだストッキングは各部の伸縮性に富み、抗ラン、スナッグ性にすぐれており、脚に密着してたるみ、しわが入らないことで消費者にアピールしている。数量的には現在両糸とも少量であるが、好評であり、今後の発展が期待されている。

4. 糸の性質について

Permanent Crimp Type のコンジュゲートフィラメントヤーンについてもっとも重要な問題は、それが今後テクスチャードヤーンとどのような関係の下に展開するかと云うことであろう。デュボンの E. A. Tippetts は、1964 年 9 月、全米染色化学者協会の年次大会の席上“ナイロンにおける新しい発展”と題する講演の中で、ナイロンキャントレースを上げ、上記の問題に言及している。すなわち「キャントレースはテクスチャードヤーンにおき代わるものではなく、それを補なうものである。そしてそのことはとくに小デニール、軽量ファブリックにあてはまる」といっている。⁸⁾しかし現実にはキャントレースが製品化されているストレッチストッキング、あるいはシアトリコットの分野は、これまでテクスチャードヤーン (擦過法の Agilon など) が使われていたもので、両糸の競合はすでに起きていると見られよう。かくして今後の両糸の発展は、その特性の比較検討による適正な用途展開にまたねばならない。

第 2 表は定性的にコンジュゲートヤーンとテクスチャードヤーンを比較した結果を示す。

(第2表) コンジュゲート ヤーンとテクスチャード ヤーンの比較

項 目		コンジュゲート ヤーン	テクスチャード ヤーン
素 材 原 糸 の 選 択		相当限定される	ほとんど限定されない
フ ィ ラ メ ン ト の 繊 度		モノフィラメントが太く、数が少ないほど作りやすい	デニール、繊度の選択自由
ク リ ン プ 特 性	形 態	スパイラル状クリンプに限定	スパイラル型、ジグザグ型など形状自由
	細 か さ	ややあらい、細かさの下限は素材の組み合わせによって定まる	あらいものから細かいものまで、ほとんど自由に加工できる
	堅 ろ う 性	半永久的にクリンプが保存される	使用中次第にクリンプが劣化する
生 産 性	製 造 コ ス ト	現状では高価。将来コスト ダウン？	現状では加工コストは安い。将来のコスト ダウンの余地少ない？
	応 用 性	量産型。多様性に乏しい。工程コントロールに高度の技術を要す	多品種小量生産に適する。工程コントロール技術確立？

素材ポリマの選択について テクスチャード ヤーン
が、熱可塑性を有する合成繊維でさえあれば、いずれも加工が可能であるのに対し、コンジュゲート繊維では紡糸時2成分ポリマ間の接着性に関連してその組み合わせが相当限定されるであろうことは想像にかたくない。堀尾によれば、2種のポリマ間に強固な結合が行なわれるための条件として、結晶間の1次元あるいは2次元的な近似性のあること（結晶構造あるいは格子間隔が等しいこと）、化学的な類似性の多いことをあげ、種々のポリアミド、エステルについてのコーポリマを選び出している。なお、分岐度、重合度、立体規則性など2次的な構造上の差異のある同種ポリマの組み合わせによっても強固な結合の繊維が作られるといわれている⁹⁾

いずれにせよ、接着性に関して、化学的、構造的な類似性が必要とされる一方、すぐれたクリンプ効果を期待する側からは熱挙動の相違することが要求される訳で、ポリマの選択は局限されたものとなるろう。

クリンプの形状について テクスチャード ヤーンは機械的な手段でフィラメント糸にいわば強制的に癖付けする過程によって作られるから、仮捻糸ではスパイラル状にスタッフア糸ではじぐざぐ状に、というようにそのクリンプ形状は素材の種類に無関係に変えられる。

一方コンジュゲート繊維は内外2成分ポリマ間の熱収縮差を利用してクリンプした繊維であるから、その形状はいずれもスパイラル状クリンプとなる。すなわち、内外の繊維長差によって、ちょうどバイメタルがわん曲するように一定の曲率でコイル状にわん曲しようとし、リラックスした状態では、正逆同数よりのスパイラル状コ

イルが、散在する変曲点を境に連なった形のクリンプ（いわゆる仮然状コイル）が起こる。したがって意識的に紡糸時に断面におけるポリマの配分比を変えたり、あるいは異型断面として熱収縮応力を長さ方向に不均整にするなど特殊の方法によらなければ、スパイラル状以外の形のクリンプは起こらないと想像される。

さらにクリンプの細かさについて検討しよう。

R. H. Brand らは第9図のように、バイメタルを加熱した際の曲率の変化から、コンジュゲート繊維のクリンプ形状を論じている¹⁰⁾。図示のように断面長方形のバイメタルの2要素間に ΔL の熱膨張が起こったときのわん曲の半径 ρ は次式で表わされる。

$$\rho = \frac{L}{\Delta L} \left\{ \frac{h}{2} + \frac{2}{h} \left[I_1 \left(\frac{1}{A_1} + \frac{E_1}{E_2 A_2} \right) + I_2 \left(\frac{1}{A_2} + \frac{E_2}{E_1 A_1} \right) \right] \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで

L ；繊維長

(第9図) バイメタルの熱による湾曲

$4L$; 熱膨張 (収縮) 時の長さの差

h ; 全厚さ

A_i ; i 要素の断面積

I_i ; i 要素の断面 2 次モーメント

E_i ; " ヤング率

筆者らはかつて擦過法加工糸が、断面非対称のいわゆるパイラテラル構造から成ることを述べたが、その場合上式の全断面積 A を一定とし、(繊維一定の繊維に相当する)、断面における 2 成分の面積比によって発生するわん曲の曲率半径がどのように変化するか考察した。¹¹⁾

すなわち

$$\rho = f(A_1, h) A_1, E_1, E_2, 4L \text{ const.} \dots\dots\dots (2)$$

において

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \frac{bh_1^3}{12} = \frac{h^2}{12A^2} A_1^3 \\ I_2 &= \frac{h^2}{12A^2} (A - A_1)^3 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

であることを考慮しつつ、(1) 式から $\partial \rho / \partial A_1$ を計算した。過程は省略するが、結局 A_1 が断面積 A に対してある割合を占めるとき、曲率半径 ρ が最小値を示すことがわかる。すなわち

$$(A_2/A_1)^2 = (E_1/E_2) \dots\dots\dots (4)$$

のときコイル径がもっとも小さくなることがわかった。換言すれば、成分ポリマの選択によって (E_1, E_2) が定まるから得られる最小コイル径は自ら限定されることがわかる。

第 3 表は二、三の市販されているコンジュゲートヤーン、テクスチャードヤーンについて実測したクリンプ波形の大きさを、その他の諸性質とともにまとめたものである。

なお、本表で処理温度とあるのは Crimp Developing のための熱湯浴温度である。またここに記載されたウー

リ ナイロン (15 d/-) 糸は、225 d (15 fil) ナイロン糸を仮燃機で 2 回、互いに相反する方向に仮燃加工を行なった試作糸から、静かに 1 本のフィラメントを引き抜いてその形状、性質を検討したものであり、通常の仮燃糸とは異なるタイプの糸である、

本表によれば、キャントレースのクリンプは相当細かいこと、弾性回復率がすぐれていることなどがわかる。なお、参考までに通常タイプの仮燃糸について、クリンプ波形をサイン状曲線とみなして測定した振幅、波長を述べれば、70 d (34 fil) のような細繊維フィラメントでは 0.1 mm, 0.2 mm 程度であるから、それらに比べればまだあらいことになる。

強伸度的性質について 第 10 図はキャントレース糸について、クリンプ処理条件 (いずれも 30 min 温湯処理) を変えたときの各部について、実測した応力～伸度曲線を示す。また第 11 図は各処理温度によってクリンプした糸の側面写真である。クリンプ処理条件によって起こる巻縮に大差があることは、クリンプ効果に多彩な色どりを沿える意味で好ましいともいえるが、⁸⁾ 通常の場合、工程コントロールに厳密さが要求される点で (一) 要素となろう。

(第 10 図) キャントレース 15 d/- 強伸度曲線

(第 3 表) コンジュゲート繊維の 2, 3 の性質

種 類	処理温度 (°C)	切断強力 (g/d)	切断伸度 (%)	伸長率* (%)	伸長回復率* (%)	コイル径 (m/m)	振 幅 (m/m)	波 長 (m/m)
Cantarelle (15 d/-)	100(水)	3.9	156	82.4	90.8	0.43	0.20	0.63
"	80 "	3.8	98	38.4	85.4	0.72	0.16	0.48
"	60 "	3.9	70	27.6	89.9	—	—	—
"	40 "	4.0	57	3.6	25.1	—	—	—
Agilon (15 d/-)	100 "	3.6	187	91.6	83.0	0.73	0.31	0.60
Woollie N (15 d/-)	60 "	4.1	172	112.8	86.9	0.44	0.20	0.29
タピロン (15 d/-)	120 (グリセリン)	—	—	—	—	0.57	0.21	0.72

* 定荷重法による (初荷重 2 mg/d, 伸長荷重 300 mg/d)

(第 11 図) 各処理温度によるキャントレース
15 d/- の側面写真

(第 12 図) 伸張荷重の差による弾性回復率の変化

なお、巻縮伸張率については、コンジュゲート繊維がスパイラル状クリンプであるがゆえに、テクスチャードヤーンの中のハイ ストレッチの仮撚糸 (200~400%) よりは少なく、スタッフア、あるいはエッジクリンプなどの中ストレッチ糸 (100~200%) と同程度のストレッチを有している。

回復性について デュボンが特許の文面で、コンジュゲート繊維の特長としてまず第 1 にすぐれた回復性、クリンプ保存性を強調しているごとく、キャントレース糸の回復性はすぐれている。

第 12 図は、初荷重 2 mg で一定長のサンプル糸をとり、各伸長荷重下で 30 sec 緊張後の回復率を測定したものである。Agilon あるいは Woollie Nylon の各加工糸の回復性が伸張荷重の増加とともに急激に低下しているのに反し、キャントレース糸は 2 g/d の荷重による緊張下でもなおすぐれた回復性を示したことは驚くべきことである。

Crimp-developing Process 時の変形について

コンジュゲートヤーンは Potential Crimp のため、原糸の状態ではほとんどストレートなフィラメント糸と変わらず、したがって製品化のための編織操作が容易であることが利点の一つに上げられている。一方、編織物の形でクリンプの Developing 処理を行なう場合、プロセス中に受ける張力あるいは組織中の糸間の拘束がクリンプの発生を妨げる懸念がある。そこで試みに 100°C のクリンプ処理浴中に糸を荷重下に懸垂し、処理後乾燥してクリンプ波形の数を測定した。ただし Woollie Nylon 糸はほとんど Potential Crimp 性はないが、形式的に同様の処理を行なった。第 13 図は各緊張下にクリンプした糸の側面写真を示す。

第 14 図は横軸に、クリンプ処理中糸に懸垂した荷重を、縦軸に、発生したクリンプ波形の波長を実測した値をプロットしたものである。

Woollie Nylon 糸は処理中の荷重によってあまりそのクリンプは消失しないが、キャントレースは処理中の糸の緊張によって発生するクリンプ形状は相当伸びた形となる。一方 Potential Crimp 性の Agilon 加工糸はやはり処理中の糸の張力の影響を受けるが、その様相がまったくキャントレースと対照的であるのが注目されよ

(第 13 図) 各荷重下で処理したキャントレースの側面写真

(第14図) Crimp-develop 処理中の張力の影響

う。

生産性その他の問題 コンジュゲート繊維の製造プロセスについて、実際の知見を筆者はまったく有しない。ただこれまでの特許などから想定すれば、特殊なノズルを使用すること、素材、工程のコントロールに相当な精度を要求されること、したがってまた場合によっては良品率の歩留が悪いことなどの理由から、普通糸に比べて割りと高となろう。一方適正な素材、条件さえ定まれば、とくに通常の紡糸より紡糸速度が遅いようなこともないから、それほど高くつくものでもなかろう。

ただ、テクスチャードヤーンの加工機と異なり、紡糸ロットは日産数トンの規模であるから、最終用途的に見て、ますます糸質の多様性が要求されつつある今日、コンジュゲートヤーンの適正な素材、デニール、用途の選定が重要な問題となってくる。

一方テクスチャードヤーンについては、すでに仮燃機機の進歩によって、ここ数年間に大幅に高速化され、コストダウンが行なわれたため、今後のコストダウンの余地は少なくなりつつある。

Crimp の可逆性について さて、本節の終わりに、水可逆性クリンプについて簡単に触れたい。オーロンセイルタイプの繊維の紡績系では、これまでのいわゆるハイバルキ糸が高収縮性繊維と低収縮性繊維の混紡によって作られたのに反し、構成繊維がすべて巻縮してハイバルキとなる。したがって、前糸のように高収縮繊維が収縮して心となり、低収縮繊維がループ状にはみ出すことはなく、一様にかき高な紡績糸となると考えられる。一方、この繊維が乾～湿処理中に伸縮を繰り返すことは、結局染色、洗たくその他の後処理時の変形が乾燥時の形態に大きな変化を与える可能性があり、実用上この Water Reversible Type のクリンプ糸がそれほどメリットがあるとは考えられない。またイオン性基を

多く含むことは、加工工程中添加薬品の影響を受けやすくし、工程のコントロールを一層むづかしくするのはなかろうか。このように考えると前述のようにデュボンがその 100% 紡績糸を止め、混紡製品の開発にその努力を集中していることも首肯される。

5. む す び

以上コンジュゲート繊維について概説したが、そのほとんどが推論によるもので、はたして正しいか否か心許ない次第である。いずれにせよ、この繊維が、合成繊維の Modification による発展のキーポイントの一つであることは疑いなく、フィラメント、ファイバを問わずその開発が進められて行くものと考えられる。とくにフィラメント糸においては、従来のテクスチャードヤーンと一部の用途では競合関係に入るであろうが、コンジュゲートヤーンは比較的小デニール、少数フィラメント糸に、その性質、経済性の点で強味を発揮するであろうし、テクスチャードヤーンは、その加工の広範囲な適用性 Availability、多様性から、これまでどおり Medium Denier 糸の衣料分野へ伸びるという風に、大局的に見れば、相補い発展するのではなかろうか。

終わりに本稿の執筆に当り、京都大学工業教員養成所近土隆教授に内容のご検討をいただいたことを深謝し、実験についても当室の滝沢啓造、荒木重則両君の協力を得たことを付記して謝意を表する。

文 献

- 1) 谷口; 織学誌, **21**, S63 (1965)
- 2) 田中; 化繊月報, **18**, 202, 1 (1965-5)
- 3) 水田; CMC 講座テキスト集, No. 20, (1964) ケミカル マーケティング センター
- 4) M. Horio, T. Kondo; Text. Res. J., **23**, 373 (1953)
- 5) M. Horio, T. Kondo; ibid., **23**, 137 (1953)
- 6) du Pont; U. S. Patent 3038 237 (1962-6-12)
- 7) ケミカル マーケティング センター; 改質合成繊維に関する調査 (第1分冊) (1965-5)
- 8) E. A. Tippetts; Amer. Dyes. Rep., **54**, 141 (1965)
- 9) M. Horio; Memoir of Faculty of Engineering, Kyoto University, **26**, 222 (1964)
- 10) R. H. Brand et al; Text. Res. J., **32**, 39 (1962)
- 11) 川崎, 滝沢; 本会第 18 回年次大会にて発表 (1965-5)