昭和47年度

研究報告

兵庫県繊維工業指導所

目　　次

1　反応性染料による綿糸の溶剤染色　（名倉・仙崎）……　1

2　微粉砕コラーゲンのセルロース繊維への付着　（尾野・辻・岡本）……　7

3.　コラーゲン繊維と水中におけるメタクリル酸メチルの重合　（岡本・仙崎）……　15

4　X線回折によるポリエステル繊維中の酸化チタンの定量　（瀬川・岡本）……　23

5　サンプルワーパー（NAS−5）について　（尾野・竹内・織田・中小路）……　25

6　経糊付糸の製織性に関する一評価法　（安田・小紫）……　34

反応性染料による綿糸の溶剤染色

研究員　名倉繁行
〃　仙崎俊明

1. 緒言

市販の反応性染料（ホットタイプ）を用い，一般染色法により，綿糸の染色を行なった。溶媒として水，メタノール，グリセリン，ジメチルースルホキシド，パークロルエチレン（パークレン）を用いた。

その結果，水のみによる染色,(従来からの水系染色）と比較して，その染色濃度が他の溶媒の場合，いずれも上昇せず，特にパークレンのような無極性溶剤については，ほとんどその染着は認められなかった。

以前から報告されているように，パークレンを用いた溶剤染色では，水の存在というものが重要であり，パークレン単独での染色は，水系染色に比べて，その染色濃度，その他が著しく低下していることが指摘されている。我々の実験においてもそのことが確認された。

そこで，エステル／綿混紡糸の一浴染色を目的とし，パークレン/水 の混合溶媒を用い，反応性染料３種について染色実験を行ない，その染色条件および染色濃度等について検討した。

2. 実験

2－1　前処理（試料糸の調整）

綿糸をあらかじめ，過酸化水素（H_2O_2）にて漂白しその１０９をとり，試料とした。

2－2　染色方法

染色方法は，試験用高温高圧染色機（日本染色機械社製）を用い，従来の水系染色の場合と同じようにして行なった。用いた染料は次の3種類である。Ｉ.Ｃ.Ｉ社製反応性染料ホットタイプ，Procion Brilliant Yellow Ｈ－３Ｇ（Ｃ.Ｉ No. Yellow6）同Red Ｈ－３Ｂ（Ｃ.Ｉ No. Red 3）同Blue Ｈ－Ｂ（Ｃ.Ｉ No. Blue 2）。溶剤としてパークレン，水混合溶剤を用いた。界面活性剤はアニオン系。染色薬剤として水系染色で用いたと同様に，硫酸ナトリウム（無水），炭酸ナト

リウム（無水）を用いた。染色にあたっては，浴比はすべて，１：２０で行なった。

２－３　後処理

従来の方法，すなわち，石ケン２%，炭酸ナトリウム（無水）１%の溶液で浴比１：２０，温度９５～９８℃，２０分間行ない，水洗後乾燥した。

3.　実験結果および考察

３－１　水，パークレンの混合比の影響

反応性染料による綿糸染色のパークレン/水 混合溶媒における割合についての実験結果を表１に示す。

表１　染色内容

実験区分＼実験 No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	混合率(%)	水	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
		パークレン	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
2	界面活性剤(%)		0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
3	硫酸ナトリウム(%)		0	20	30	40	50	60	—	—	—	—
4	炭酸ナトリウム(%)		0	4	6	8	10	12	—	—	—	—
5	染色温度(℃)		70	75	80	85	90	95	—	—	—	—
6	染色時間(分)		20	30	40	50	60	70	—	—	—	—

染色等について肉眼により判定すると，パークレン＞水の染色は濃度は上昇するが斑染になり，実験No.１，２は白い部分（染着なし）が出た。

パークレン＜水の染色は斑染は認められないが染色濃度が低かった。

以上により染浴中の繊維に対する水の量が大いに関係し，反応性染料の場合特に繊維への固着率は染浴中の繊維に対する水の量が少ないほど大きいことがわかった。

本実験ではNo.４のパークレン８０%，水２０%が染色濃度および斑染の両面から検討して良好であったので，以下の実験にはこの溶媒を使用した。

３－２　界面活性剤使用量の影響

界面活性剤については，前年度（水／パークレン系溶剤染色における界面活性剤の影響）の実験結果からアニオン系の活性剤がパークレンに対する水の可溶化能が良好なのでアニオン活性剤を使用した。界面活性剤の使用量は表１の実験区分２の通りで

ある。

界面活性剤の使用量とパークレンに対する水の可溶化はある濃度までは比例し界面活性剤を増すと，繊維に対する水の浴比が増大する。したがって染着率は低下した。

以下の実験での界面活性剤の使用量は実験№６の８％とした。

３－３　染色薬剤，硫酸ナトリウム（無水）と炭酸ナトリウム（無水）使用量の影響

一般にセルロース系の染色に中性電解質を添加すると，繊維への染料親和力が増大するが特に反応性染料の水系染色では，それが顕著である。

硫酸ナトリウムの効果については無添加は染色濃度が極度に低かった。そこで本実験では表１の№２および№３の２０～３０％が良好であった。水系染色に比べて1/2の量でよく，それ以上の添加は濃度低下や斑染が認められた。

次に炭酸ナトリウムについてであるが，その無添加での染色は，後処理により染料のほとんどが脱落する。そこで反応性染料でのセルロース系染色におけるアルカリ添加は，染料の固着であり，その添加量を増すに従い，８～１０％までは少しではあるが濃度が上昇する。しかしそれ以上になるとあまりその濃度上昇は認められなかった。

３－４　染色温度の影響

本実験での使用染料はホットタイプの低反応性染料であるので染色温度が染料の反応速度および染色濃度に影響するものと考えられる。実験結果から染色温度７０℃以下は，濃度低下があり高温になるに従い，染色糸の濃度も上昇する。しかし８０～９０℃が濃度としてピークでそれ以上の高温は必要ではなかった。

３－５　固着時間の影響

反応性染料のセルロース繊維への固着時間は水系の染色においては，濃度，堅牢度から４０～６０分を要する。

パークレン／水系の染色で，染料，硫酸ナトリウム浴での染色開始１０分後に炭酸ナトリウムを添加し固着時間を濃度変化させてその影響をみた。その結果，固着時間５０分までは染色濃度が上昇しているが，それ以後になると，濃度上昇はなく，少し斑染が現われた。

３－６　染色糸の評価法について

染色糸 Yellow，Red，については，各染色条件別の試料１gを１００ccの６７％硫酸（染色糸の溶解および透過状態等により決定した）で綿糸を溶解し，スペクトロニック２０（島津製作所製）で透過率を測定した。

測定値は最高濃度のものを１００とし各段階の濃度を％で表わし，その結果は表２～７の透過率に示した。

染色糸Blueについては，各染色条件別の試料を３０７型カラーアナライザ（日立製作所製）で染色糸の反射率を測定した。

表示はHunterの色差式による△EおよびKubelka−Munkの式を用い表２～７の反射率に示した。

表２　水使用量による濃度変化

No.	パークレンと水の混合率(%)		透過率(%)		反射率(Blue)	
	パークレン	水	Yellow	Red	△E	%
1	95	5	100	100	—	100
2	90	10	93.36	99.38	0.95	94.71
3	85	15	88.94	91.93	3.63	73.87
4	80	20	88.50	88.20	6.13	61.98
5	75	25	76.99	78.88	7.67	53.42
6	70	30	72.12	74.53	9.82	48.90
7	65	35	67.26	73.29	7.32	55.68
8	60	40	64.16	59.01	10.48	43.46
9	55	45	58.85	58.39	11.37	39.86
10	50	50	52.65	55.90	11.54	41.88

表３　界面活性剤使用量による濃度変化

No.	使用量(%)	透過率(%)		反射率(Blue)	
		Yellow	Red	△E	%
1	0	100	100	—	100
2	1	95.13	95.72	0.21	99.24
3	2	95.13	95.12	2.66	79.79
4	4	94.69	93.58	6.91	58.70
5	6	94.25	90.37	8.64	49.87
6	8	87.17	86.09	10.81	41.98
7	10	86.73	79.14	12.90	35.93
8	12	61.95	78.61	11.61	41.50
9	14	74.78	77.01	14.94	31.02
10	16	50.44	76.47	13.08	37.72

表4　硫酸ナトリウム使用量による濃度変化

No.	使用量(%)	透過率(%)		反射率(Blue)	
		Yellow	Red	△E	%
1	0	72.69	62.02	—	84.93
2	20	93.96	91.47	2.04	96.71
3	30	100	96.12	3.40	100
4	40	91.16	100	0.31	84.13
5	50	82.33	89.15	1.84	88.31
6	60	79.61	78.29	2.08	83.60

表5　炭酸ナトリウム使用量による濃度変化

No.	使用量(%)	透過率(%)		反射率(Blue)	
		Yellow	Red	△E	%
1	0	16.11	18.46	43.24	4.40
2	4	84.89	86.15	—	75.30
3	6	87.56	100	3.28	94.56
4	8	100	100	3.22	98.21
5	10	93.33	100	3.84	100
6	12	94.22	100	3.73	95.05

表6　染色温度による濃度変化

No.	温度(℃)	透過率(%)		反射率(Blue)	
		Yellow	Red	△E	%
1	70	88.21	85.95	12.22	29.19
2	75	91.46	90.08	—	74.75
3	80	100	100	2.18	82.07
4	85	91.56	98.35	2.89	88.99
5	90	84.97	90.17	4.66	100
6	95	77.15	84.21	4.56	98.49

表7　染色時間による濃度変化

No.	時　間(分)	透　過　率　(%)		反　射　率　(Blue)	
		Yellow	Red	△E	%
1	20	81.58	73.60	—	74.09
2	30	91.05	89.60	1.34	78.07
3	40	90.00	92.00	1.03	77.51
4	50	93.68	92.80	3.69	97.65
5	60	94.74	95.20	4.33	100
6	70	100	100	1.66	80.96

以上，溶剤としてパークレンを使用して，水，界面活性剤，硫酸ナトリウム，炭酸ナトリウムの使用量および固着温度，時間について検討した。その結論として次の6点が挙げられた。

1. パークレン/水 系での綿糸染色における水の最低必要量は染色設備，条件等に左右されるが，本実験では，繊維に対する水の浴比は1：2であった。
2. 染料吸収は水の量に逆比例し，繊維に対する水の浴比が，1：1以下になるとほとんど吸収され染料の有効使用になる。
3. この系での染色は，水系染色に比較して硫酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムの使用量がすくなくてよい。
4. 固着時間は水系染色に比べて10分位の短縮が可能である。
5. 評価法について繊維溶解による透過率の測定と染色糸の反射率の測定ではかなり差があり，この問題は染料の繊維内拡散にも関係があり，今後実験が必要である。
6. エステル／綿混紡糸の一浴染色を目的とし，次にエステルのパークレン/水 の混合溶媒による染色条件を検討したい。

微粉砕コラーゲンのセルロース繊維への付着

研　究　員　尾　野　凱　生
〃　辻　宏　明
主任研究員　岡　本　和　吉

1. 緒　言

セルロース繊維に極めて小さく粉砕した糊状のコラーゲンを付着させると麻によく似た風合を付与することができる。また，この微粉砕コラーゲンを付着させた紡績糸は，従来の糊剤で処理したものと同じように製織性があり，さらに特異な染色が可能である。この微粉砕コラーゲンが特殊な繊維加工剤として有効利用できると思われたので，一連の研究に着手した。

本研究に用いる微粉砕コラーゲンの原料は，クロム革の製造過程で排出されるセービング屑である。このものは，脱クロム，粉砕，加熱およびPH変化などの物理化学的な処理により，その性状とか形態などが微妙に変化する。そこで，筆者らは，本研究の第一段階としていろいろな条件で微粉砕したコラーゲンの特性を知る目的で，コロイド状の試料液の粘度を測定すると共に，レーヨン紡績糸に対するコラーゲンの付着量の変化，ならびに付着させた糸の品質などについて検討し，また走査型電子顕微鏡でコラーゲンの付着状態も合わせて検討した。

2. 実験方法

2－1　微粉砕コラーゲンの調整

コラーゲン原料は，クロムなめし革の製造中に排出されるセービング屑を，消石灰と硫酸で脱クロム処理[1]を行ない，夾雑物を除去，精製し，コラーゲンのPH と膨潤曲線[2]を参考にして，pH＝3に調整したのち，ナイヤガラ型ビーターであらかじめ粗砕したものを用いた。微粉砕は，振動型ボールミル（中央化工機製）を用いて，粉砕時間を5，15，30，60分の4段階で，濃度を0.5，1.0，1.5，2.0%にそれぞれ変化させて試料液を作製した。試料液のpH調整は，硫酸または水酸化ナトリウムの稀薄溶液でpH 2～11 に変化させた。粘度測定は，B型回転粘度計を用いた。

2－2　試料糸の作製

試料原糸に１０番手のスパンレーヨン糸を用い，これにいろいろな条件で微粉砕したコラーゲンを付着させて試料糸とした。付着方法は，ローラー型の糊付機を用いて原糸をそれぞれの試料液の中に走行させ，一定の絞り圧（絞り率が３００％になるようにセットした）にして，原糸表面に均一に付着するようにした。乾燥は，微粉砕コラーゲンの熱変性を考慮に入れて，６０℃以下で通風乾燥を行なった。付着率は，２０℃，６５％R.Hの恒温恒湿室に付着前後の試料糸を４８時間以上放置し，その重量差より算出した。

2－3　試料糸の品質試験

試料糸の強伸度測定は，Usterのオートマチック・ヤーン・ストレングステスター（Automatic yarn strength tester）の２００回平均値でもって表わし，また毛羽伏せ状態とコラーゲンの抱合力を調べる摩擦試験については，ＴＭ式摩擦試験機（荷重４００g）で3,０００回摩擦後の状態で判定をした。

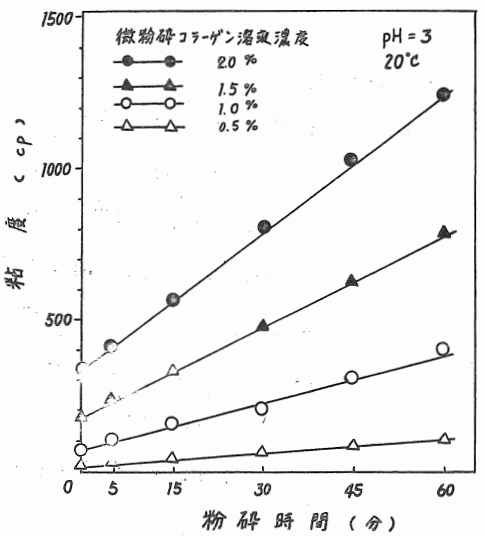
2－4　付着状態の観察

原糸への微粉砕コラーゲンの付着状態およびその形態の観察は，カーボンと金とで試料糸面に真空蒸着したのち，走査型電子顕微鏡（日立製HSM－2型）を用いて行なった。

3.　結　果

3－1　微粉砕時間と粘度

まず，振動ボールミルによるコラーゲンの微粉砕過程において，試料液の濃度と粘度および粉砕時間の関係を図１に示す。図１に示されるように，おのおのの濃度別に粉砕時間の短い場合と長い場合とを比較すると，その粘度は，時間が長くなるにつれて，濃度の高いものほど，粘度が増大する傾向がある。この現象は微粉砕時間の増加と共に，コラーゲ



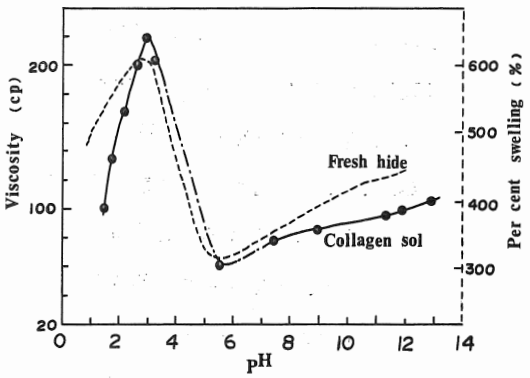
コラーゲン溶液の粉砕時間と粘度の関係

ン繊維の開繊が進み，より小さな繊維となるため，試料液中の回転粘度計のトルクも高くなり，その結果，粘度が上昇するものと考えられる。

3－2　pH と粘度

つぎに，試料液の pH と粘度との関係は，図2に示すように，K.H.Gustouson[2] が記述しているコラーゲン(fresh hide)の膨潤曲線とほとんど同一傾向を示した。

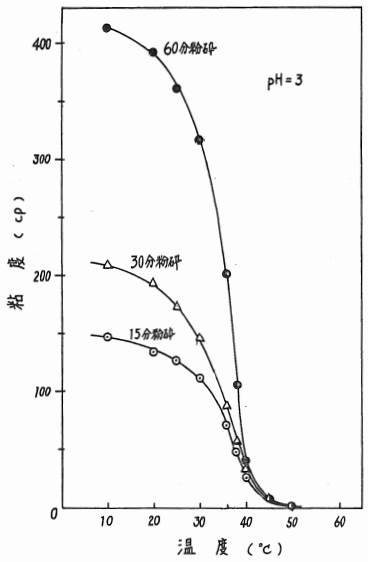
すなわち，pH≒3 付近で粘度は最大となり，pH≒4 付近から凝集が始まり，pH≒5～6の間で最小となる。pH≒7以上になれば，ふたたび粘度は上昇し，凝集もなくなることが観察された。このように，粘度が最小となる pH≒5～6は，J.M.Cassel[3] らが精製コラーゲンの等電点として報告している値と一致している。本実験に用いた微粉砕コラーゲンは，酸性またはアルカリ性にすることにより，その粘度が大きく変化することがわかった。この現象は，コラーゲンの酸膨潤，アルカリ膨潤が大きく関与することが推測される。



Viscosity vs. pH curves of fine-milled collagen sol at 20℃.

3－3　温度と粘度

pH≒3 で微粉砕を行なった試料液（コラーゲン濃度1％）の温度を変化させてその粘度を測定した結果を図3に示す。温度を10℃から50℃まで変化させると，30℃～40℃の間で急激に粘度低下をまねき，50℃付近ではその試料液は，殆んど粘性を示さなくなる。また，そのうちでも，30℃から40℃の間の粘度変化がと



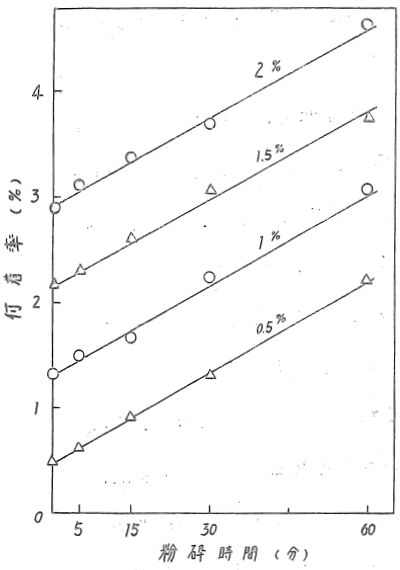
微粉砕コラーゲン溶液の粘度－温度曲線

くに大きい。この温度域においては，コラーゲンの熱変性温度があり，一般にコラーゲンの内部構造[4]の変化によるものであるといわれている。

本実験に用いた微粉砕コラーゲン溶液は，一般にコラーゲンの熱変性点といわれている約70℃[4]で急激にその粘度が変化することが認められた。

3－4　微粉砕時間と付着量

微粉砕時間と付着量の関係は，図4に見られるように，両者の間に密接なる関係がある。この現象は，走査型電子顕微鏡で観察した写真1，2，3と合わせて考察すると，一層はっきりする。この写真1，2，3は，濃度1％で，粉砕時間がそれぞれ15分，30分，60分の試料液でもって，コラーゲンを付着させたものであり,その付着率は，それぞれ1.7％，2.3



微粉砕コラーゲン溶液の粉砕時間と付着率

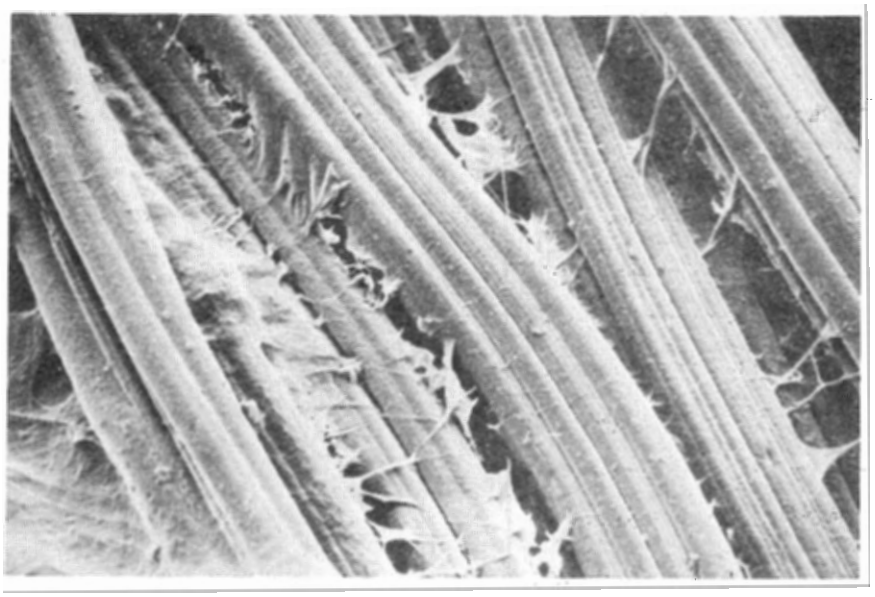


写真　1.　　×750

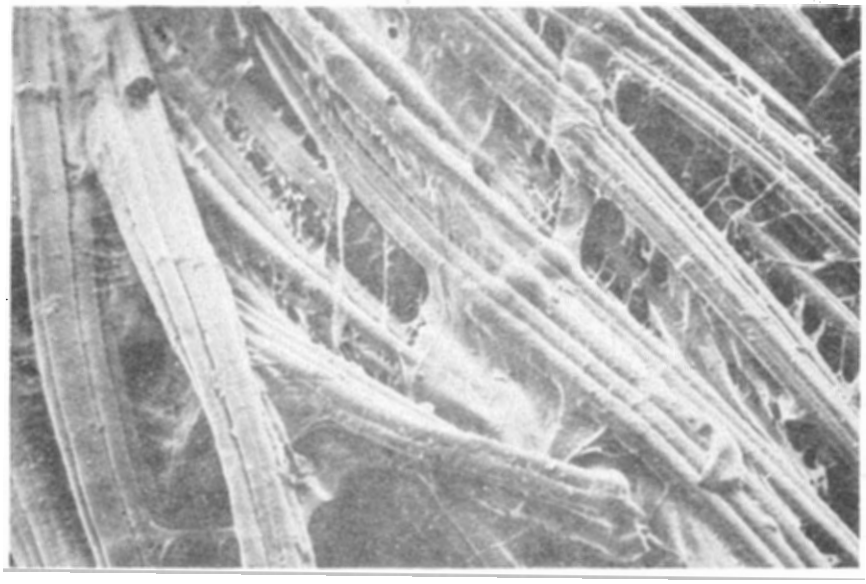


写真　2.　　×750

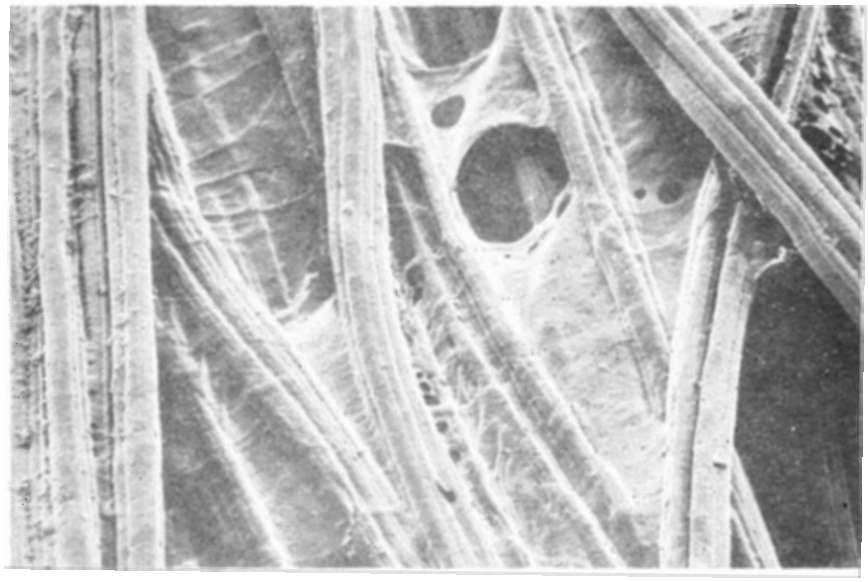


写真　3.　　×750

%，3.1%の値であった。これらの写真からもわかるように，粉砕時間あるいは，付着率の増加と共に，原糸表面また繊維間隙にもコラーゲンがだんだんと増加しながら付着しているのが見られる。またこのコラーゲンの付着形態は，一般の製織準備の際に用いられる糊剤（澱粉，PVA等）の付着形態とは異なり，原糸の繊維と繊維の間でコラーゲン特有のフィブリルが“橋かけ”をしており，一部においては，フイルムを形成してそれもまた繊維間に“橋かけ”をしているのがみられる。このような特異な付着は，糸の品質にも大きく影響をおよぼすものと思われる。

つぎに，写真4に示すものは，コラーゲンの変性物であるゼラチン（濃度1%）を

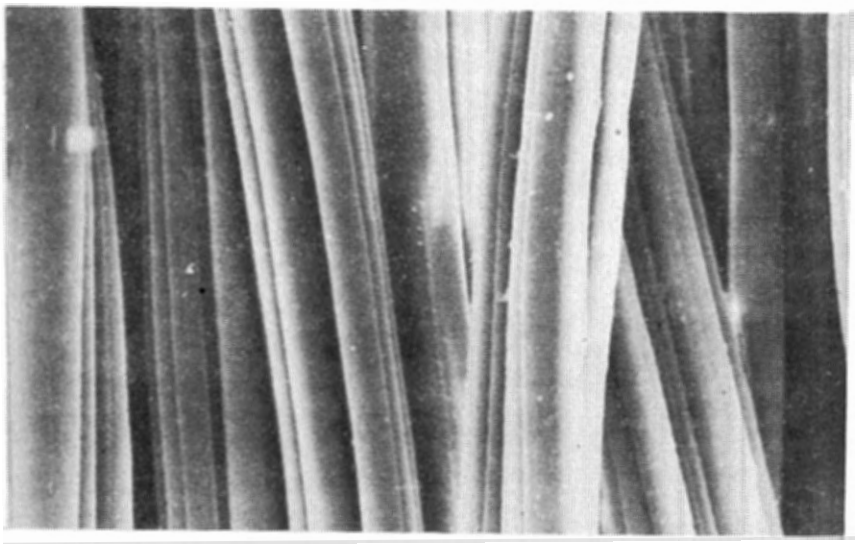


写真　4.　　×750

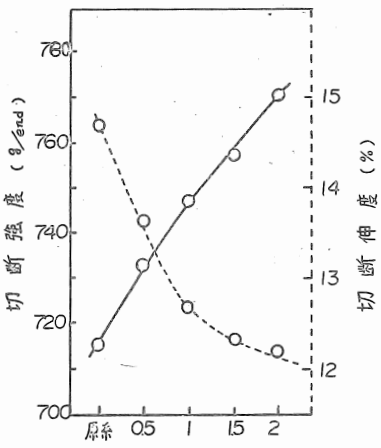
原糸にコーティングしたものである。このゼラチンを付着させたものは，上記のコラーゲンを付着させたものとは，その付着形態が異なり，単に原糸表面にゼラチン皮膜を形成しているだけで，いわゆる“橋かけ”も起らず，フィブリルも見られない。そのためか，ゼラチン付着糸の光沢が，コラーゲン付着糸に比べて勝っているが，摩擦試験に対しては，弱くなる傾向がある。また，擬麻風合も，いくぶん低下する。このことは，微粉砕コラーゲンが原糸に付着することによってのみ，品質並びに擬麻風合が上昇するものと思われる。

3－5　コラーゲン付着糸の品質

毛羽立ちに関しては，ローラー型糊付機を用いて微粉砕コラーゲンを付着させた影響もあって，0.5%～2.0%濃度で処理したいずれの糸も毛羽伏せ状態は良好だった。

しかし，ＴＭ式摩擦抱合力試験の結果は，0.5％濃度で処理した試料糸がかなり損傷をうけ，毛羽立ちが目立った。１～２％濃度で処理した試料糸については，ほとんど異常が認められず，製織性も良好であった。

また，図５に示すように，微粉砕コラーゲンを付着させた試料糸の強伸度は，従来の澱粉，ＰＶＡ等で糊付された糸と比べて，処理前後，ならびに付着量を変化させた場合でも大きな差が認められなかった。



原糸ならびにコラーゲン付着糸の強伸度の関係
（試料液：30分粉砕，pH=3.0 20℃）

4. 要　約

① 試料液の粘度は，粉砕時間が長い程また試料液濃度が高い程，増大する。

② 試料液のｐＨと粘度との間に密接な関係がある。すなわち，ｐＨ≒３にて粘度は最大となり，等電点付近では，粘度が急激に低下する。

③ 微粉砕コラーゲンは，熱に対して非常に敏感であり，３７℃付近で粘度が急激に低下する。

④ 微粉砕コラーゲンの原糸への付着形態はコラーゲンのフィブリル，または，フイルムで繊維間に“橋かけ”状の付着しており，このことは，澱粉，ＰＶＡ，ゼラチン等と異なった付着形態をとっている。

⑤ 微粉砕コラーゲンを付着させた糸の品質については，従来の糊剤で処理した糸の品質と大差なく，その製織性も良好であった。

以上の実験から，微粉砕コラーゲンをのり剤として利用するならば，その粘度が２００ＣＰ程度が適当であると思われる。

参考文献

1) 岡本和吉，服部 裕，安積敬嗣

工化 67,396(1964)

2) K.H.Gustauson.

"The chemistry and Deactiuity of Collagen."

Academic Press Inc, New York (1956) P.102

3) J.M.Cassel, J.R.Kanegy, J.Auer,

Leather chem. Ass., 44,424(1949)

4) 豊田春和

繊維と工業 5,59(1972)

コラーゲン繊維と水中におけるメタクリル酸メチルの重合

主任研究員　岡本和吉
研究員　仙崎俊明

1. 緒言

デンプン，セルロース，絹，ナイロンなどの高分子が水の存在でＭＭＡを重合させることに関しては，すでに井本，竹本ら[1)2)]による一連の研究がある。著者らは特にこの研究に関心を寄せてきたが，この重合開始の有効さは絹－水系においていちじるしい。また，近藤ら[3)]は天然ゴム－水－ＭＭＡの場合に脱タンパクを行なった天然ゴムを用いると，グラフト重合率が大きく低下することを報告している。そしてこの場合に，天然ゴムのかわりに合成ゴムを使用するとグラフト化が生じないことなどから，この系のグラフト化の進行は天然ゴム中に含有されたタンパク質によるものであろうと述べている。

このようにタンパク質を用いた系の重合特性は，タンパク質特性に関係があるように思われる。さらに井本[4)]が述べているように，高分子－水系におけるＭＭＡの重合が酵素の行なう触媒反応に似ているという事実と関連して，興味のある問題を含んでいるのではないかと期待させる。ただし岡谷ら[5)]あるいは黄ら[6)]は，この高分子－水系におけるＭＭＡの重合開始は，高分子の組織中に存在する微量の酸素が関与している事実を報告しているので，それらを十分に考慮する必要がある。著者らは，タンパク質としてコラーゲン繊維を選び，それと水との存在でＭＭＡの重合を行なってきた。著者らの研究目的は重合開始機構を解明することであるが，今迄に重合率におよぼす重合系の諸条件を検討してきた結果をまとめて報告する。

2. 実験

コラーゲン繊維は，Ｕ.Ｓ製の牛皮粉末（Ｈide Ｐowder．以下ＨＰと略する）である。これは通常，皮革化学において軟皮性などの試験材料として用いられるもので，あらかじめ脱脂され，また不純物などは十分に除かれている。このＨＰをさらに2㎜の篩でふるいわけて粗大なものを除き，水でよく洗ったのち室温で長時間減圧乾燥した。（含水率は3.87％）水はイオン交換水を蒸溜し，さらに使用前に煮沸脱気を行なった。ＭＭＡは酸性亜硫酸ナトリウムの飽和水溶液，５％の水酸化ナトリウム水溶液および水で洗ったのち，無水硫酸ナト

リウムで脱水した。そののち窒素気流中で減圧蒸溜を２回行ない，ただちに使用した。

重合方法は次のようにして行なった。硬質ガラス管にＨＰ（１g），水（２０ml）およびＭＭＡ（５ml）の順序に仕込んだ。以後とくにことわらない限り試料の仕込みはこの順序で行なった。これをドライアイスーメタノール寒剤中で凍結後，十分窒素置換を行ない，減圧下で溶融し，さらに凍結，脱気，溶融を３回くりかえしたのちに減圧下で封じた。これを８５℃の恒温槽中で一定速度で回転しながらよくふりまぜて重合を行なった。その後，メタノール中に投入し，得られた重合物およびＨＰを室温で減圧乾燥ののちに秤量した。ＭＭＡの重合量は，この重量から当初加えたＨＰの重量を差引いて求めた。乾燥秤量後の重合物はアセトンを溶媒として約３０時間ソックスレー抽出器でホモポリマーを抽出し，残った重合物を減圧乾燥して，これを見かけのグラフト重合物とした。なお，本報の表中に示される全重合率，グラフト効率などはつぎのようにして算出した。

全重合率（%）　＝（単量体の全重合量／単量体の重量）×１００

グラフト重合率(%)＝（グラフト重合量／単量体の重量）×１００

グラフト効率（%）＝（グラフト重合量／単量体の全重合量）×１００

3. 結果および考察

３－１　コラーゲン繊維ー水系によるＭＭＡの重合の有効性

まず，コラーゲン繊維ー水系によるＭＭＡの重合を，種々の開始剤を添加した場合と，無添加の場合とで行ない，重合率を比較したところ，開始剤を用いなくても有効に重合した。（表１）さらに同一条件下で，４種の天然高分子１gを使用してＭＭＡの重合を行なったが，表２に示されるように，コラーゲン繊維ー水系が見かけ上ＭＭＡの重合がはるかに有効に行なわれることを認めた。

表１　コラーゲン繊維中におけるＭＭＡの重合[a)]

開始剤 ($\times 10^{-4}$mol)	重合時間 (hr)	全重合率 (%)	グラフト重合率(%)	グラフト効率(%)
ＫＳＯ：4.6	2	100.0	57.4	56.4
$(NH_4)_2SO_4$：6.0	2	100.0	51.8	51.7
ＡＩＢＮ[b)]：7.6	3	84.5	2.2	2.6
ＢＰＯ：5.2	3	83.0	14.1	17.0
$Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$:0.1g	2.5	100.0	100.0	100.0
開始剤なし	3	81.2	48.5	59.8

a）ＨＰ1g，ＭＭＡ5ml，水２０ml，重合温度８０℃，測定値は少なくとも２回以上の平均値，以下の場合も同じ。

b）水２０mlのかわりにメタノール２０mlを使用した。

３－２　重合方法の検討

この重合反応は，コラーゲン繊維であるHPは固相であり，それと相互に親和性のない二つの液相すなわち水とMMAの三者の存在する不均一系で行なわれる。またここで，水はHPが親水性の官能基を有するために，その組織内への浸透が容易であるが，MMAは水の存在下では浸透が困難である。したがって重合管中へこれら三者を仕込むさいの順序や，HPを水またはMMAにそれぞれ浸漬させた場合の放置時間，あるいは系中の脱気状態などは以後の重合における全重合率やグラフト重合率に影響を与えるものと考えられる。

表2　天然高分子ー水系によるMMAの重合[a)]

天然物	全重合率（%）	グラフト重合率（%）	グラフト効率（%）	重量増加率[b)]（%）
絹	97.6	87.5	88.0	460.4
デンプン	27.9	8.5	30.4	39.6
木綿	10.0	7.3	73.9	32.6
HP	84.1	68.6	81.6	437.0

a) 天然物1g，MMA 5ml，水20ml，85℃，3時間
b) ＝（グラフト重合量／HPの重量）×100

いま，実験の部で示した操作で封管，重合を行なったところ，不均一系であるが再現性のある結果を得ることがわかった。この系にヒドロキノンを添加すると重合は禁止した。本系の重合がラジカル機構にしたがうものと思われる一端を見せている。重合管をアルミホイルに包み，暗所で15～20℃に96時間放置すると重合は起らなかったが，これを日光照射下に放置すると重合は促進した。ここで，HPを窒素気流中に貯えず，水は脱気せずに用い，重合管に加えたのちに窒素置換も行なわずに減圧下で封管するような方法で重合を行なったところ，脱気十分な場合と大差は認められなかった。普通の真空ラインによる脱気では問題が残されたことになるので，HP中の過酸化物を除去する目的で20%沃化カリウム水溶液にHPを96時間浸漬させた試料で重合を行なうと，重合率はかなり低下するが，やはり重合が起ることを認めた。

もし，HP中にあらかじめ存在する過酸化物のためであったり，HP組織内にとどまる除去困難な微量の酸素とMMAとの反応によって重合の開始が起るのであれば，HPの組織内部へMMAを浸透しやすいようにした方が効果があると考えて，HP→MMA→水の順に添加して重合を行なうと全重合率は増加した。しかしながら，HPをMMAに浸漬し，20時間放置後，水を加えて十分脱気し重合を行なったが，全重合率は大きく減少した。この場合水を加えないで行なうと，重合率はさらに低下した。また，窒素気流中でHPを水に20時間浸漬放置したのち，MMAを加えた場合もや

はり重合率は減少した。

以上の結果は，ＨＰ中に存在する微量の酸素の効果については，まったく否定する証拠をもたないが，ＨＰの組織内部に水とＭＭＡが浸透し三者が有効に会合し作用する結果，重合が起ると考えざるを得ないように思われる。

3－3　乳化剤添加の影響

アニオン性および非イオン性乳化剤（カチオン性はまだ行なっていない）を添加した結果を表３に示す。

このように乳化剤効果の差は，それぞれの乳化剤によって多少認められた。しかしながら，乳化剤添加の影響は，とくにいちじるしいものではないことがいえる。

表３　乳化剤の影響　　重合温度85℃　重合時間2.5hr

乳化剤（1g）	全重合率（%）	グラフト重合率（%）	グラフト効率（%）
アニオンA	85.7	57.6	67.2
〃　B	87.7	57.1	65.1
〃　C	89.3	63.3	70.9
〃　D	88.6	63.4	71.6
非イオンE	83.7	39.4	47.1
〃　F	78.7	62.4	79.3
〃　G	81.6	56.2	68.9
〃　H	84.2	41.5	49.3

商品名　A：サンデール，B：モノゲンP，C：サンデット60　D：サンモリンCT−70，E：エマルミン240，F：ノニポール200，G：ノニポールPE−78，H：ノニポールPE−62

3－4　pHの影響

タンパク質はpHの変化にともなって解離の荷電が異なり，分子内の結合が影響を受け，タンパク質の内部構造が変化することは衆知である。そこで本系における重合がpHによってどのように影響を受けるかを検討した。

図１および２は全重合率とpH，グラフト重合率とpHの関係をそれぞれ示す。これらの図から見られるように，酸性領域ではpH≒３に重合率が最高となるところがあり，上に凸型の曲線が得られた。一方アルカリ領域では，pH 8〜9の範囲にやや高い重合率を示している。また，くぼんだところは，

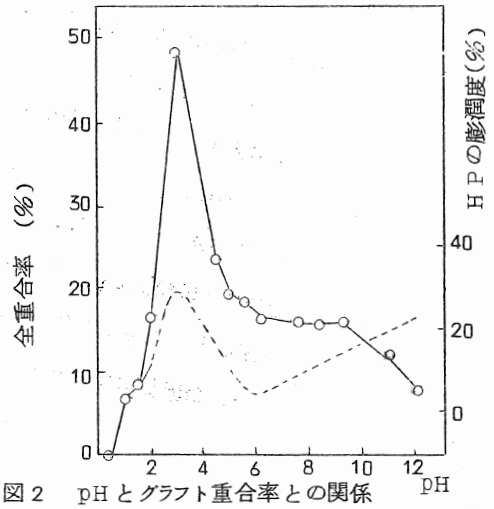


図２　pHとグラフト重合率との関係

pH 6～7付近であって，この範囲はCassel[7]らが精製コラーゲンの等電点として報告している値と一致している。

皮革化学においてコラーゲン繊維の鞣皮性などが使用する水のpHと密接な関係にあることはよく知られている。[8]水口ら[9]もまた最近，コラーゲンの電着の研究で電着量におよぼすpHの影響を検討している。そして，電着量が最大となる箇所が酸性側およびアルカリ側にそれぞれ存在し，二つの釣鐘型の曲線となり，等電点付近ではコラーゲンが泳動せず電着しないことを報告している。さらに水口ら[9]は，pH≒3.0酸性液中ではコラーゲンフイブリルがかなり膨潤し，この膨潤によって部分的に構造がくずれているとして説明できる現象が見いだされている。

85℃，90分，pHは0.1N-H_2SO_4および0.1N NaOH水溶液で調整した。

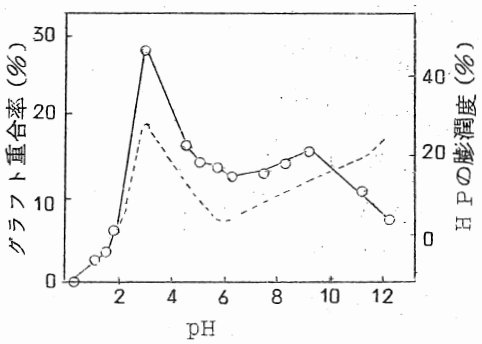


図2　pHとグラフト重合率との関係

各種のコラーゲンの膨潤度とpHとの関係についてはCourts[10]の研究がある。図には点線でCourtsの測定による雄牛の生皮の膨潤度とpHの関係を示した。本報における重合率とpHとの関係が，Courtsの膨潤度とpHとの関係に非常に類似した曲線でもって示されることがわかった。ここで両曲線はpH≒10以上の領域ではなれていくが，著者らの重合率低下の原因については明らかではない。ただし水口ら[9]のコラーゲンの電着量とpHとの関係においても，pH≒10から低下している。以上の結果は，本系におけるMMAの重合率と，HP一水のpHの関係は，コラーゲン特有の性質が関与しているように思われる。

3－5　重合温度の影響

本系におけるMMAの重合を85℃で行ない，重合率の経時変化を調べた。図3にそれを示す。図3に見られるように，本系の重合は重合初期に誘導期があり，その後重合が進行して90%程度で平衡となる。いま，直線の勾配から重合速度を求めると0.86 %/min となった。同様の図は80℃および90℃における重合の場合にも得られた。重合温度の上昇の順に誘導期は短縮され，平衡時の重合率は増加する。ただし，誘導

期を過ぎたのちの直線の勾配から重合速度を求めると，80℃で0.91%/min，90℃で0.73%/min となって，重合速度は温度の上昇とともに遂に低下した。これはコラーゲン繊維の熱変性と関係があるように思われるので，重合温度付近におけるＨＰの内部構造変化を熱分析とＸ線回折によって検討した。

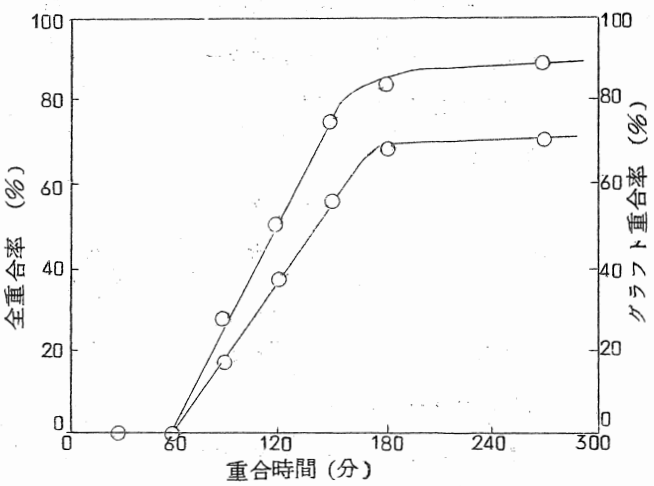


図３　全重合率，グラフト重合率と時間の関係（85℃）

３－６　コラーゲン繊維の熱水中浸漬による内部構造の変化

重合時の条件を考慮して，50，60，70，80および90℃での熱水中で１時間浸漬処理を行なった試料と，処理を行なわなかった試料について，ＴＧＡおよびＤＴＡ分析を行なった結果を表４に示す。

ＨＰの熱水浸漬処理が50～80℃の場合の減量開始温度が120～130℃であるのに，90℃で処理したものは低下する。吸熱ピーク温度もまた，同様に順次140℃から160℃まで高くなるが，90℃では80℃よりも16℃も低下する。含水量についても同じ傾向を示す。Ｘ線回折の結果は，90℃の場合はほとんど無定形に近い状態になっていることを認めた。したがって，ＨＰの熱水中における内部構造変化が本系における重合率と密接に関係があることがわかった。

表４　熱分析から得られた結果

熱水処理温度 (℃)	減量開始温度[a] (℃)	吸熱ピーク温度[b] (℃)	含水量[a] (%)
—[c]	85	118	4.7
50	120	140	4.8
60	133	154	4.8
70	125	150	5.2
80	130	160	5.5
90	113	144	4.4

a) ＴＧＡ曲線から求めた。　b) ＤＴＡ曲線から求めた。
c) 熱水処理を行なわなかった場合。

3－7　二，三の溶媒の効果

ＨＰ（1ｇ），ＭＭＡ（5ｍℓ）に水のかわりにエタノール（２０ｍℓ）を加えて８５℃，2.5時間重合を行なったところ，重合はほとんど起らなかった。メタノール（２０ｍℓ）を用いた場合も同様であった。四塩化炭素（２０ｍℓ）の場合は，わずかに重合物を認めた程度であり，水（１０ｍℓ）－四塩化炭素（１０ｍℓ）の場合は，水（２０ｍℓ）を用いた場合の半分程度に重合率は低下した。水が存在することの必要性が認められた。

3－8　ＭＭＡ濃度の影響

ＨＰ（1ｇ），水（１０ｍℓ）の中にＭＭＡの濃度を変化させて，８５℃，3時間重合を行なうと重合率が最大を示す，ＭＭＡ濃度があることがわかった。（図３）

その他，ＨＰの官能基を変換させる目的で，脱アミノ化，メチルエステル化，およびアセチル化を行なったコラーゲン繊維を用いて重合を検討した結果，全重合率およびグラフト重合率ともにかなり低下することが認められた。これらの実験は現在進行中のものもある。

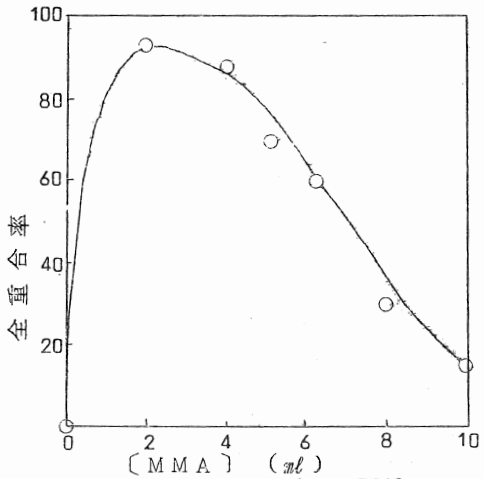


図３　〔MMA〕と全重合率との関係

以上のようにＨＰ－水系によるＭＭＡの重合は，いまだ重合開始の機構を推定することは早急であると思われるが重合率が見かけ上，ＨＰの状態にともなって変化することは興味のある問題である。

文　献

1）総説として，井本 稔，竹本喜一，　工化，７０，1851（1967）：K.Takemoto, M.Imoto, Cell.Chem.Technology, 3, 347（1969）

2）M.Imoto, M.Kondo, K.TaKemoto, Makromol Chem, 89, 165（1965）

3）M.Kondo, K.Yamada, K.Takemoto, M.Imoto, Bull.Chem.Soc. Jap., 39, 536（1966）

4）井本 稔，　有合化，２６，82（1968）：２９，837（1971）

5）岡谷卓司，宮崎弘年，江口 保，　第１７回高分子討論会要旨集（1968）

灰化したもの，および柳本製低温灰化装置で200℃以下で灰化したものを用いた。

(3) 検量線作成時における強度比（$TiO_2(A)/CaCO_3$ $TiO_2(R)/CaCO_3$）の変動係数は，5％以内であった。ガスバーナーでの灰化と低温灰化の場合，

表1　応用例

試料	灰分(%)	$TiO_2(A)$/灰分 (%)	$TiO_2(R)$/灰分 (%)	TiO_2/試料 (%)
A	0.13	27.2	—	0.03
B	0.59	77.7	—	0.34
C	0.49	73.8	—	0.36
D	0.04	—	微量	0.00
E	0.35	83.1	—	0.29
F	0.43	81.2	—	0.35
G	0.19	76.8	—	0.14
H	0.51	80.8	—	0.41

TiO_2の変質および含有量の変化はなかった。また，原子吸光法とも比較したが，X線回折分析法によれば，短時間に$TiO_2(A)$，$TiO_2(R)$の分離定量できる有利さがある。さらに，TiO_2以外にX線回折により検出できる物質もあることから，初期の目的である糸むらの原因追求には適した方法であることを認めた。

文　献

1) 荻野，橋詰，高島　分析化学　5，91，（1956）

サンプルワーパー（ＮＡＳ－５）について

研　究　員　尾野凱生
技　術　員　竹内茂樹
研　究　員　織田勝俊
技術課長　中小路恒雄

1. 緒　言

このたび，当所内の三木研究室に設置されたサンプルワーパーＮＡＳ－５（鈴木鉄工所製）すなわち見本自動整経機は，近年の繊維産業の特殊事情を考慮して，作業人員の削減とか，工程の合理化など生産性の向上をもたらし，桝見本，着用見本及び小口試験反等の整経を自動的に簡便に行なえるものである。

事実，ＮＡＳ－５の工程は，従来の部分整経機と比べ，全く異なった工程をとっている。縞割りに応じてパンチカードを作成し，あらかじめ整経長，整経本数，整経密度をセットしておけば，後は，自動的にドラム周上に整経される。また，１０本まで自動で色糸の選択が出来るため，今迄のように柄別に総本数をクリールに立てる必要がない。それ故，このサンプルワーパーは，部分整経機のように工程が複雑なため高度な熟練を必要とせず，上記の如く，あまり経験がなくとも，比較的簡単に整経作業ができる。

パンチカードとか密度設定，また捲返し作業などについてのくわしいことは，次の機会に報告するとして，今回は，このサンプルワーパーを使って，当播州織産地に適した試織を行ない，且つその稼動状況，整経範囲及び運転時間など，各種の問題点を検討してみた。

結　果

1. 番手差による整経範囲

ＮＡＳ－５の整経時，糸の配列状態は，従来の部分整経機の糸配列と異なり，ベルトドライブにより糸が真横に１本１本配列する。

そのため，経糸密度は，その番手（糸の直径）により，ある程度の制限があるものと思われる。そこで実際にＮＡＳ－５の整経時における最大密度を調べ，次に各番手（20^S，30^S，45^S）ごとにその密度で整経し，捲返し工程までを含めて，整経可能領域を検討してみた。

図１は，横軸に番手（綿番手）をとり，縦軸には，インチ間当りの糸の配列本数（密度）

をとったものである。一般に綿番手の場合，糸の直径と番手及び糸を平行に密に配置した時1インチ間の配列本数の間に次のようなAshenhurstの公式がある。

$$n = 26.8\sqrt{N} = \frac{1}{D}$$

但し，　n：インチ間当りの糸本数

N：番手（綿番手）

D：糸の直径

これによると，45^S のものは1インチ間の糸の配列本数は約180本，40^S で170本，30^S で147本・・・・・ という値が得られる。しかし，NAS−5で実際に整経する場合，糸と糸とが多少とも重なり合うことが考えられ，理論値よりも，高密度で整経される。図1のごとく，整経長5mの場合（整経ドラム周が5mで，設定回数が1のとき），インチ間の最大密度は，45^S で約600本である。それ以上になれば，整経ベルトの移動がスムーズでないため，糸同志が極端に重なり合って，ひいては捲返し不良となる。また30^S の場合は，最大密度の600本が整経可能であるが，捲返し時において，トラブルがあり，それがなくなるのは約500本が最大密度となる。

このように，各番手の糸とも整経可能領域は，Ashenhurst の理論曲線をはるかに越えていることがわかる。

2. 整経長と密度の関係

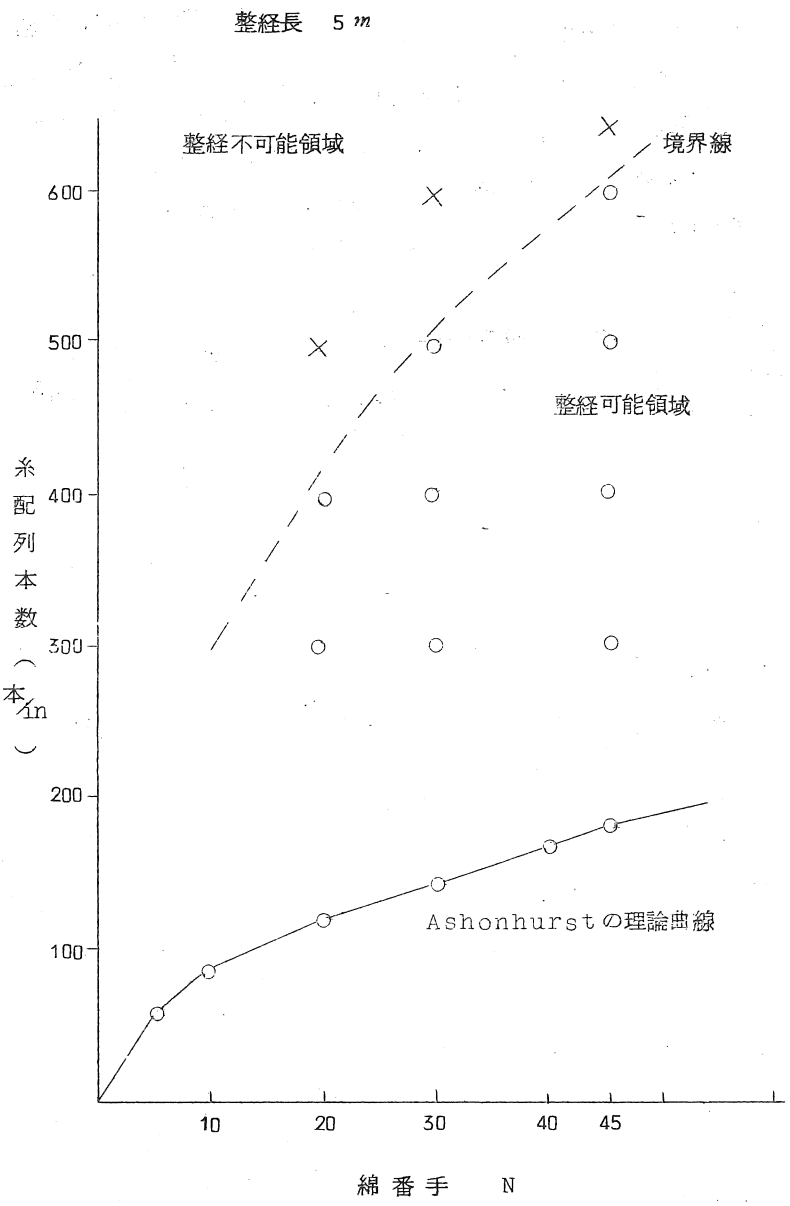
上記の整経可能領域は，整経長が5mの場合であったが，実際に柄見本なり小口試験反を作成する場合，もっと長い整経長を必要とする。

NAS−5の場合，整経ドラム周が，5mであるため，5mから5m単位で最大45m（$5^m \times N$　N=1，2，・・・・・9で，Nは設定回数）までの整経長が可能である。

そのため下記の表のごとく，整経長が長くなれば，その密度は減少する。

設定回数	整経長	インチ間の最大密度
1回	5m	600本
2	10	300
3	15	200
4	20	150
5	25	120
6	30	100
7	35	86
8	40	75
9	45	67

図 1.　番手と密度による整経可能領域



3. 整経時における経糸張力

整経中の糸切れ原因として一番多いのは，経糸整経張力である。その経糸張力は，糸速，テンション重量およびクリール位置などによって大きく変化するものと思われる。それゆえ経糸張力を適正に管理することは，スムーズな整経が出来，後の工程（捲返し工程→スケルトンドラムおよびビーム捲返し）が非常に楽になり，作業時間の縮少にもなる。

そこで以下は，いろいろな条件のもとでの経糸張力を測定し，適正張力を検討してみた。

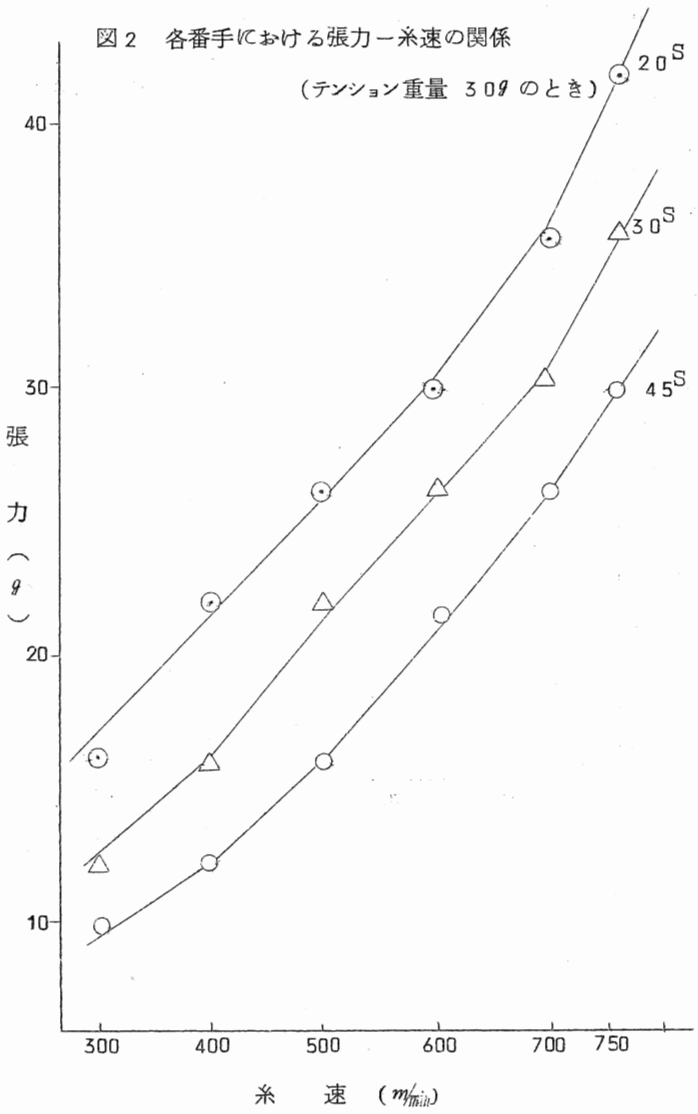
3－1 各番手と糸速による変化

図2に示すのは，20^S 30^S，45^S糸についての最高張力と糸速の関係をプロットしたグラフである。

また，経糸張力は，図3のごとく，常に一定でなく，経糸がドラム一回転し整経ベルト上に捲かれる時，かなり変動を生じる。最高張力においては，加速度的変化のために起り，糸切れは，この場合がほとんどである。これら両方の結果からもわかる

図2 各番手における張力－糸速の関係

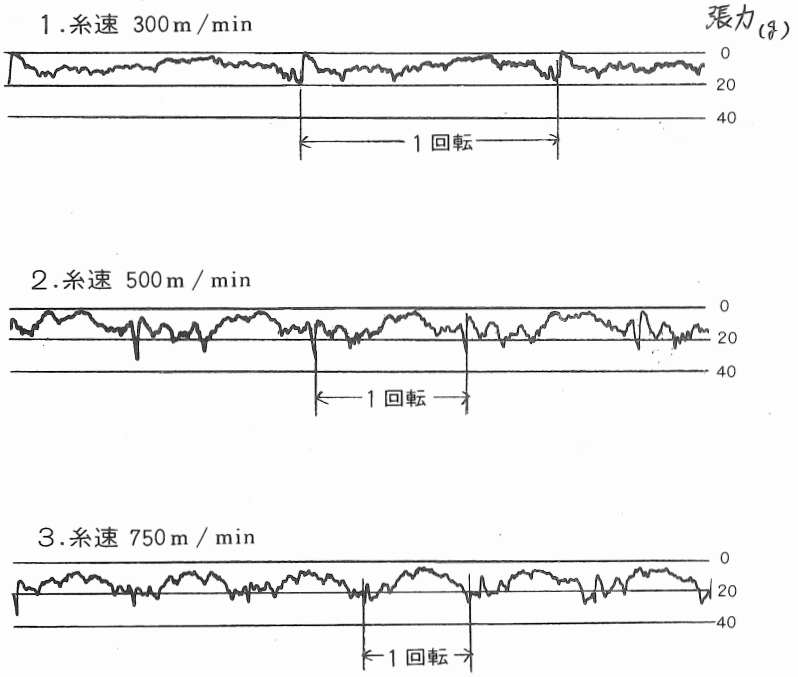
（テンション重量 30g のとき）



ように，紡績糸の単糸張力が小さいものは，糸速を遅くして，最高張力をなるべく低くおさえなければ糸切れ多発をまねき，かえって効率の低下をきたす。

図3. 整経ドラム1回転した時の経糸張力変動

E/C 45^{S}　テンション重量30g



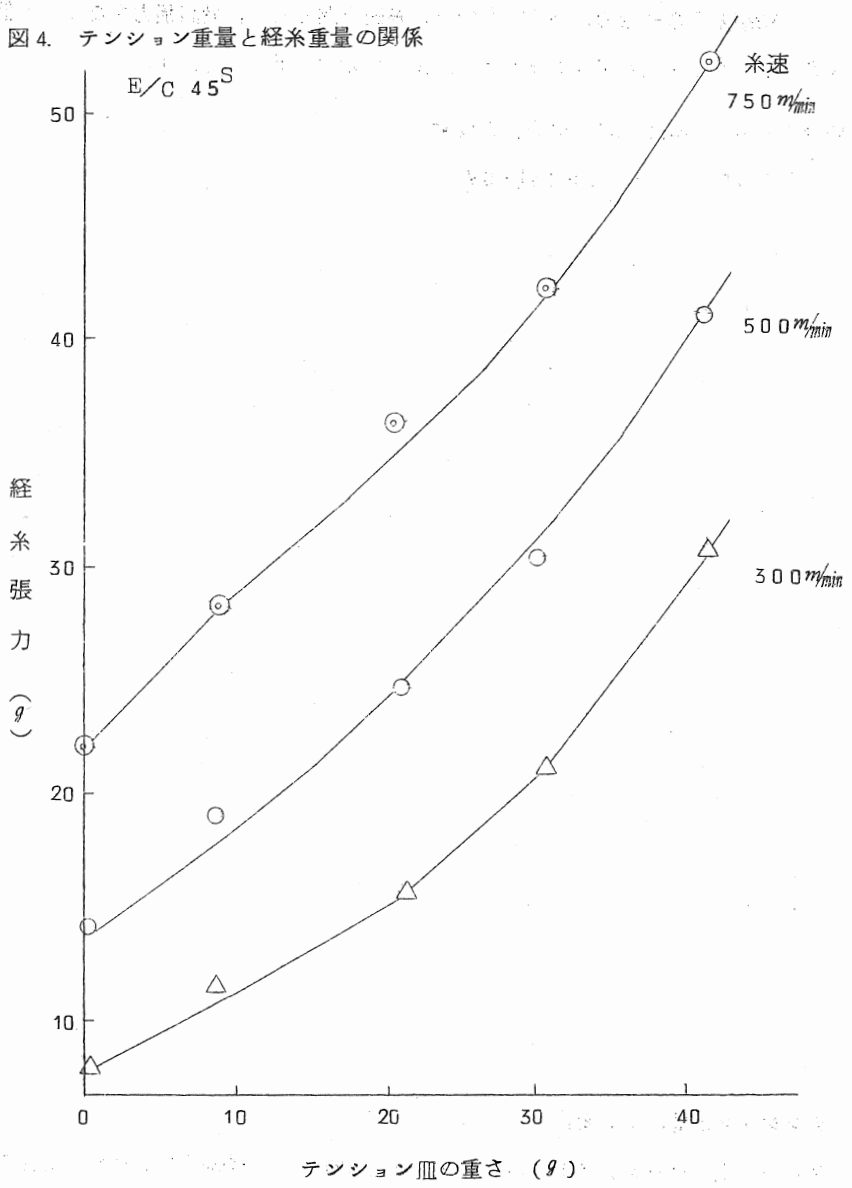
(Tension recorder chart speed 50mm/sec)

3－2　テンション重量による変化

クリール上のヤーンガイドでのテンション皿の重量は，整経張力を大きく左右させる。図4に示すのは，テンション皿の重さと整経張力との関係である。皿の重さと経糸張力はほぼ直線的である。（但し，この張力は，最高張力をとっている）テンション重量が増せば，糸速が高くなるにつれて，当然糸切れを誘発するが，反対に，テンション重量が軽い場合，チーズ（またはコーン）から出た糸のゆるみが大きくなるため，これも糸切れをまねくことになる。そのため，最高張力をなるべくおさえ，かつテンション重量をある程度維持しておかねばならないということから，20～30gの

テンション重量で，管理していくのが望ましい。

図4. テンション重量と経糸重量の関係



3－3 クリールの位置による変化

整経ドラムとクリールの位置の関係によっても，張力の変化が生じる。図5は，その結果を示しているが，まずドラムとクリールの間隔を，それぞれ150，200，250 280cm と4つの段階で，経糸張力変化をみた。遠くへクリールを離したもの(250

図 5. 整経ドラムとクリール間の張力変化

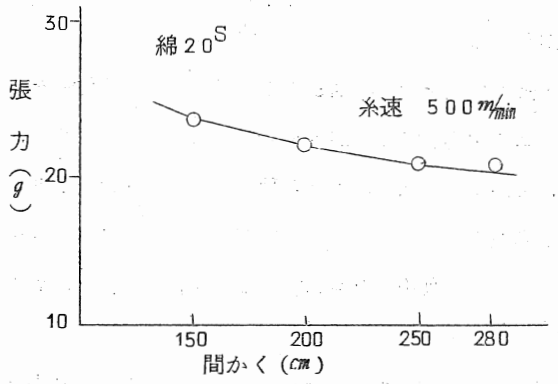
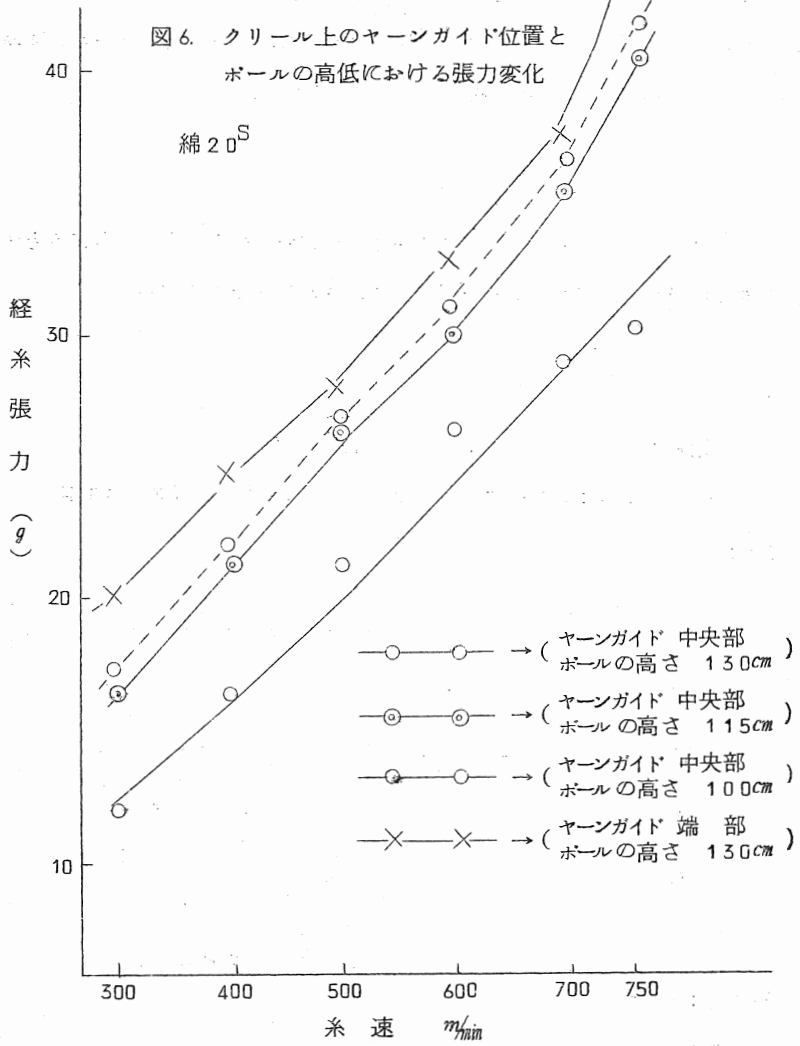


図 6. クリール上のヤーンガイド位置とボールの高低における張力変化



cm）が，張力が小さいことがわかる。

つぎに，クリールの高低も張力変化を示し，図6のように，ボールの位置を高さ130cm（これは，整経ドラムの中心点の高さが130cmであるため）にすれば，110cmとか90cmのものよりも，最高張力は低く，また変動も少ない。また，クリール上のヤーンガイドは，横に10列並んでいるが，この中央部のヤーンガイドを使用した時の張力は，両端部のヤーンガイドを使用した時の張力よりも，最高張力，および張力変動が少ない。（図6）

以上のことからして，使用する糸の数が少ない場合，なるべくクリール中央部のヤーンガイドを使用し，上記で得られた条件，すなわち，ドラムとクリールの間隔が250cm，ボールの高さ130cmで整経することが望まれる。

4. 実用試験

以上，サンプルワーパーNAS-5についての基礎的な試験を行なった。これにもとずいて次の様な，縞割りを行ない，実際に整経を行なって，運転時間を求めてみた。

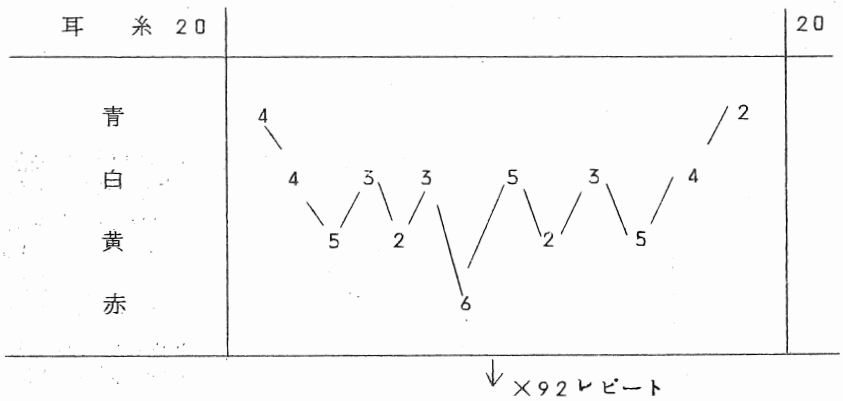
E/C ギンガム

○糸　耳糸：C 100% 30^S

地糸：E/C 45^S　青，赤，黄，白の4色

経糸総本数：4,456本　　地糸　4,416本　　耳糸　40本

○色糸配列



○整経長：30m

○整経巾：44″

○糸速（設定）：500 m/min

○経糸密度：１０１本/inch

ⓐ 地糸の整経に要する時間

$$= \frac{\text{整経全長}(m) + \text{空転累計長}(m)}{\text{糸速}(m/min)}$$

$$= \frac{132,480 + 5,520}{500} = 276\text{分}$$

ⓑ 耳糸の整理に要する時間

$$= \frac{\text{耳糸全長}}{\text{糸速}} = \frac{1,200}{500} = 2.4\text{分}$$

ⓒ クリール仕掛け及びビーミングに要する時間

○クリール仕掛け：１０分

○密度設定：１０分

○耳糸の整経に要する準備：１０分（両耳）

○ビーミングに要する時間：３０分

合計　６０分

整経全合計時間：（機械効率を９５％とした場合）

$$(276 + 2.4) \times \frac{100}{95} + 60\text{分} = 353\text{分}$$

すなわち，５時間５３分である。

5. まとめ

当産地における先染小ロット織物の整経には従来のように多くの経糸量の準備やボビンに分割する必要がなくなり，簡単に縞立整経が可能になったことで，これまで手掛けにくかった新規試作見本つくりに何らかのご参考になれば幸である。

経糊付糸の製織性に関する一評価法

研究員　安田義範
〃　小紫和彦

1. まえがき

経糊付の主目的は，良い品質の織物を，低コストで織るために，経糸の毛羽を伏せ，強伸度補強を行ない，製織性をよくすることである。糊付した経糸を織機にかける前に，とくに綛糊付とか，織物経緯密度が過大であるとか，経糸が新素材で製織経験がないといった場合において，その経糊付糸の製織性を前もって評価することは，糊付工場，織布工場の必要欠くべからざる要素である。

糊付糸の製織性を評価する試験装置は古くから色々と考案されているが，簡単で，しかも結果を記録し計量的に評価できる装置はきわめて少なく，最近，J.Trauter,[1] 蛭田[2]らの考案したテスト装置が発表されているに過ぎない。

かれらは，摩擦疲労性から製織性を予測しようとしているのに対して，筆者らは，経糊付（とくに紡績糸）の主要因である摩擦抱合性が糸内単繊維間の接着性に高い相関があると考え，経糊付紡績糸の解撚物性から糸内単繊維間の接着性を解析し，これにより製織性を評価しようとするものである。

2. 試　料

糸晒ししたポリエステル・綿混紡糸 65/35 の４５番単糸の綛糊付および一斉サイジングしたものを，糊付工場現場より採集し，試料とした。なお一斉サイジング糸は，馬場産業㈱の HC−3−5 スラッシャーサイジング機械で，糊付速度，乾燥温度，糊液温度，絞り圧などは同一条件とし，一定糊配合で，織物密度に応じて，糊液濃度をのみ変えて糊付したものである。

3. 実　験

(1) 島津製作所㈱のオートグラフ IS−500 のクロスヘッドに解撚装置と連結したチャックを取り付け，糊付糸に初荷重 0.8 g/end をかけ，解撚速度 30 r.p.m で解撚し，その解撚糸の 3.3%/sec の引張速度における切断強度を求めた。

(2) (1)の装置において，3.3%/secの引張速度で，一定荷重まで引張り，その状態において解撚速度30r.p.m で解撚した場合の応力緩和を求めた。これを解撚ー応力緩和とする。

(3) Fig 1に示すような解撚部，解撚ークリープ記録部，設定荷重部をもった装置を用いて回転チャックと固定チャック間に試料をはさみ，その先端に設定荷重をかけ，解撚速度30r.p.m で解撚したときのクリープを求めた。これを解撚ークリープとする。

4. 実験結果と考察

(1) Fig 2に示すように，試料長を500，50，25.4㎜の3種類を選定して，解撚後の引張切断強度における試料長の影響を解撚数毎に試験した結果①試料長が繊維のカット長を超えると糊付糸と未糊付糸との差が明確に現われ，②糊付糸では，解撚率80%付近で切断強度が最小値をとることがわかった。しかし試料長が糸内単繊維のカット長に対して長すぎると解撚の伝播あるいは糸斑との関係を吟味する必要があり，しかも測定時間が長くかかることに問題がある。一方試料長が糸内単繊維のカット長より短かいと，糸内の単繊維のある本数が両チャック間に把持され，糸内単繊維相互間の接着による強度以外に，その把持繊維の強度が加わることになり，糸内単繊維相互間の接着による切断強度の評価が困難となるので，今回は，試料長を50㎜と限定した。

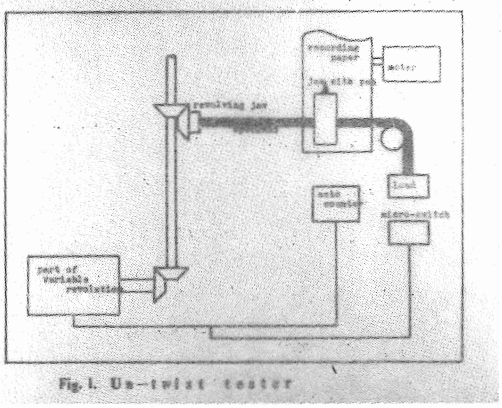


Fig. 1. Un-twist tester

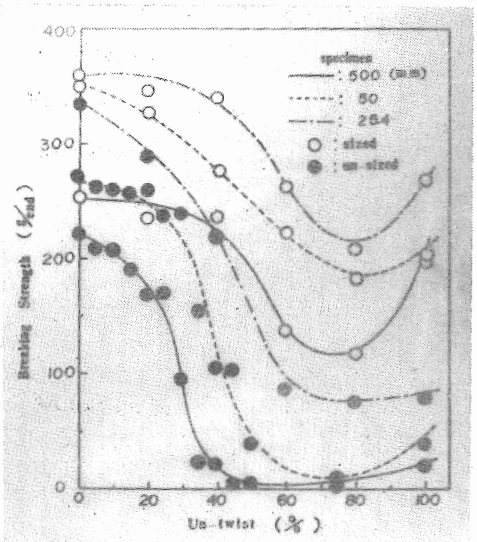


Fig.2. Breaking strength at strain rate of 3.3 %/sec. after un-twist

試料長50㎜の解撚後の引張切断強度を，スラッシャー糊付糸，綛糊付糸について検討した結果，Fig 3に示すように，織れなかった綛糊付糸は，同じ経密度でも，解撚数

40t/50㎜ 付近の切断強度が非常に低く，また一斉サイジング糸は経糊付糸よりも最小切断強度が高い。さらに最小切断強度を示す解撚数は経糊付糸よりも，一斉サイジング糸の方が総体的に少ない値である。

前者は繊維間の接着性の差であり，後者はストレッチ乾燥セット，リラックス乾燥セットの差であると考えられる。

一方解撚数が20t/50㎜ 程度までは，切断強度の減少が比較的ゆるやかであるが，これは解撚の力が糸内繊維間の接着を剝離するまでにいたらないものであると想定される。

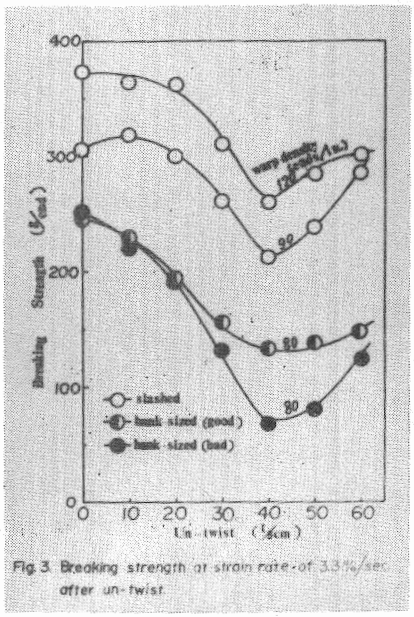


Fig.3 Breaking strength at strain rate of 3.3%/sec after un-twist

以上の試験結果より，50㎜当りの解撚数が40回付近で切断強度の最小値を取ることが認められるので，スラッシャーサイジング糸について，40t/50㎜の解撚数の切断強度を，経密度毎に試験した結果，Fig 4に示すように糊液粘度すなわち糊液濃度，糊付着率と解撚後の最小切断強度との間に，高い相関が認められる。たとえば，Fig 4から織物密度経120本/in×緯70本/inの平織物を織るときは少なくとも最少切断強度250g/end以上必要であることが判断される。すなわち糊液粘度が14 Viscup.sec 以上必要である。

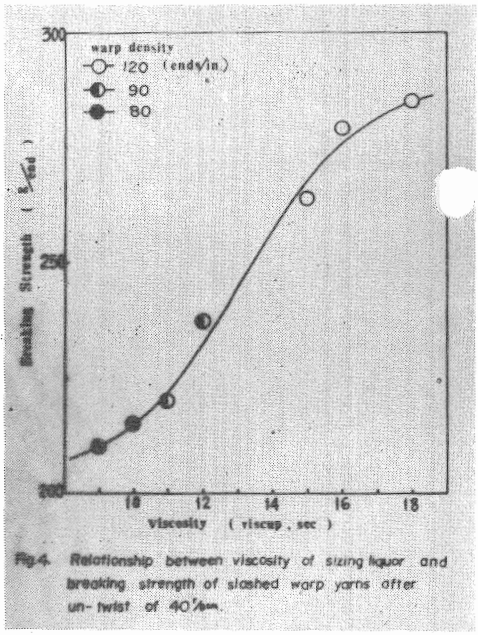


Fig.4. Relationship between viscosity of sizing liquor and breaking strength of slashed warp yarns after un-twist of 40T/m.

(2) 解撚ー応力緩和については，不良糊付糸で製織効率の非常に悪い場合，緩和率の最大値が非常に高く，Fig 5に示すように，設定応力150g/endでは，80%以上の応力緩和を示す。しかも解撚から加熱に変わって，50g/end の力がかかる付近で，小さい変曲点が現われる。

解撚ー応力緩和曲線において，最大緩和時の解撚率は，糊付糸乾燥時のストレッチセットの高いほど小さく，逆にリラックスセットの場合は大きい。しかし緩和勾配（＝解撚数/緩和率）には大

きな差が認められず，製織性を評価する要素にはなりにくいと考えられる。

(3) 解撚ークリープについては，Fig 6に示すように，同一糸について設定荷重を変化させた場合，設定荷重の増加にともない，クリープの最大値は大きくなり，同時に最大値を示す解撚数も大きな値を示し，解撚から加撚の位置に移行する。一方織れない不良糊付糸は，設定荷重100g/endで切断する。

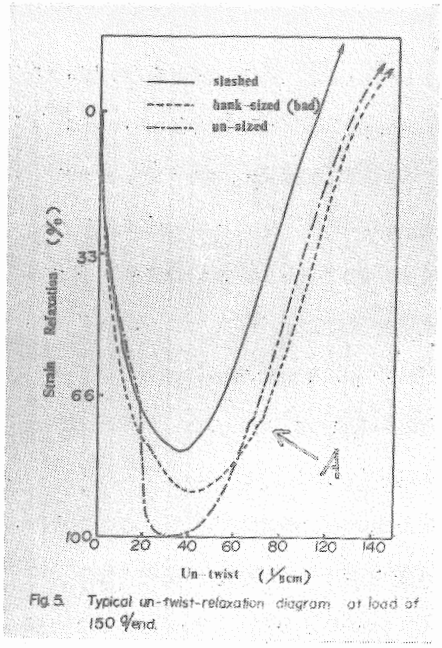


Fig 5. Typical un-twist-relaxation diagram at load of 150 g/end.

このように解撚ークリープ現象は，繊維間の接着が解撚による繊維相互の剝離を防げ，接着性の乏しい糸は，小さい解撚剝離力でその接着部をおかされ，繊維は相互に滑脱して糊付糸は切断することであると想定する。

設定荷重100g/endにおけるスラッシャーサイジング糸のクリープの最大値を試験して求めてみると，Fig 7に示すように，最大値は糊液粘度，すなわち糊液濃度と指数関数に近い関係にあり，

$$MC = k \cdot e^{\alpha V} + \beta$$

MC：クリープの最大値

V：糊液粘度の逆数

K. α. β　定数

と表わすことができる。

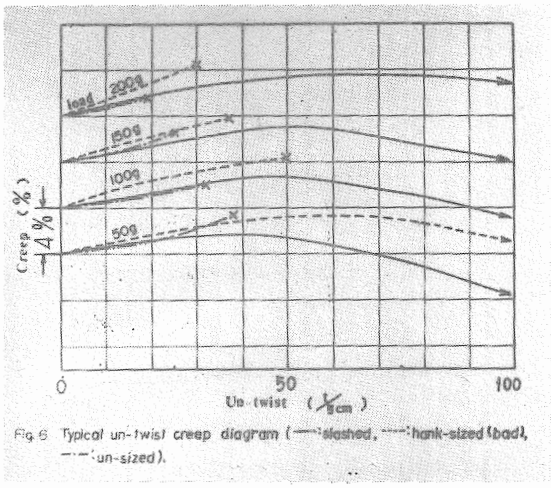


Fig 6 Typical un-twist creep diagram (——:slashed, ----:hank-sized (bad), —·—:un-sized).

したがって経密度80本/in の糊付に適するかどうかを，クリープの最大値から検討する場合，その値の厳密性を要求しないが，経密度120本/inの織物を対象とした糊付糸をこの曲線から判断する場合，クリープ最大値の幅を極く狭めて検討しなければならないので，その判定をあやまる可能性がないとはいえない。

したがって，解撚ークリープにおける切断解撚の荷重限界値を５０g／end きざみに試験した結果，スラッシャーサイジング糸の場合，Fig８に示すように，経密度１２０本／inの織物用の糊付糸では，設定荷重２５０g／endまでは，解撚を１００%行なっても切断は起こらない。同様に９０本／inでは２００g／end まで，８０本／inでは１５０g／end まで切断は起こらないことが認められた。この結果，解撚ークリープ試験は紡績糸の経糊付糸の製織性を評価する一方法となることがわかった。

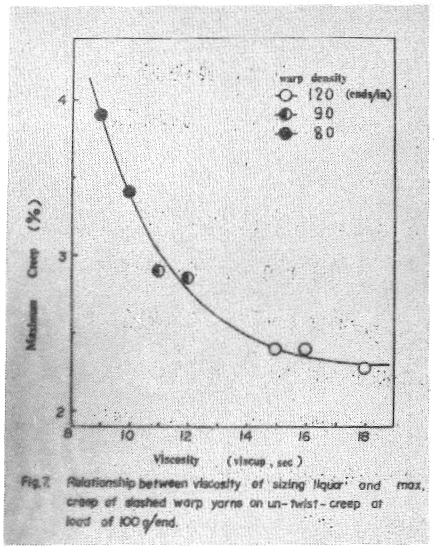


Fig.7 Relationship between viscosity of sizing liquor and max. creep of slashed warp yarns on un-twist-creep at load of 100 g/end.

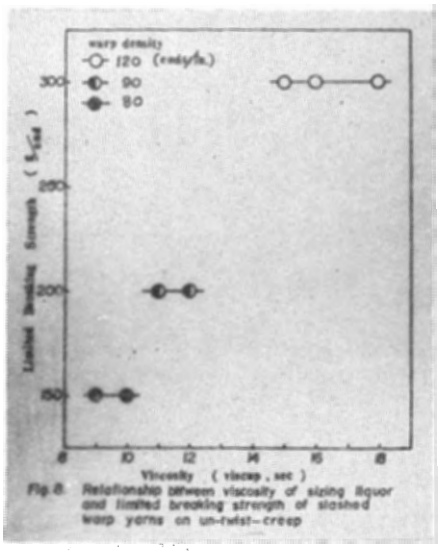


Fig.8 Relationship between viscosity of sizing liquor and limited breaking strength of slashed warp yarns on un-twist-creep

(4) 走査型電子顕微鏡，実体顕微鏡写真から，糊付糸の解撚挙動を観察した結果，糸内単繊維間の接着性が良好な糸ほど糸内単繊維の部分集合剝離が起こり，この集合体が解撚から逆加撚に移行するときに，あたかも単糸のような働きをし，それらが数本逆加撚されることにより，糸としての力を発揮することがわかった。このことから，解撚ー応力緩和の逆加撚時の立上り，解撚ークリープの逆加撚時の立上りが、解明される。

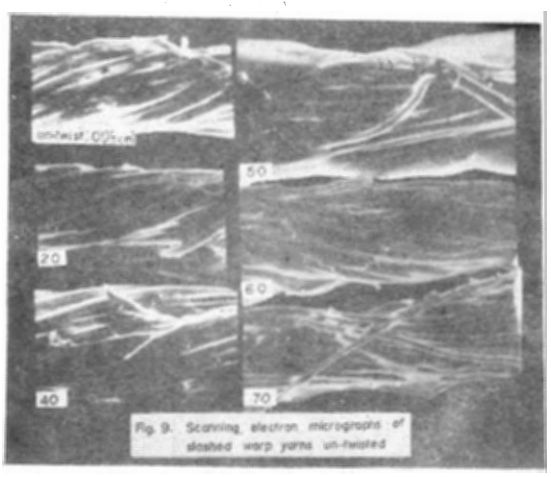


Fig. 9. Scanning electron micrographs of slashed warp yarns un-twisted

5. 結　論

糸晒し紡績糸の経糊付糸について、2,3の解撚物性を検討した結果、その製織性を評価する一方法として、Ｆｉｇ１に示したような装置を１０～２０連動させ、織物経密度、織機回転数、緯打本数、織物組織などの製織条件から、一定荷重を設定して、経糊付糸の解撚ークリープ測定を行ない、その最大クリープ、あるいは解撚切断の荷重限界などを求め、平均解析することを考えると、経糊付糸の製織性評価が簡単に、しかも記録計量化できると考える。

現在、試料長、解撚速度の吟味を行なう計画です。

この内容については、第６回繊維７学会連合研究発表会において発表した。

文　献

1）J. Trauter; Textil－Praxis 27 587 1972

2）野田： 機機誌 26 564 1973