

ナイロン織物の熱的性質の検討

— 第1報 洗淨処理布の熱応力変化 —

西 沢 信・山 宮 三根子

A Study on the Thermal Properties of Nylon Filament Fabric (Part 1) — The Changes of the Thermal Stress on the Nylon Filament Fabric Washed by the Launder Tester
by

Makoto Nishizawa, Mineko Yamamiya

I 緒 言

われわれはアクリルやレーヨン、ナイロン、テトロン^{1)~4)}繊維などについて洗淨による劣化現象やその機構を解明しようとモデル実験を行い、若干の結果を報告してきた。ここでは従来とは異なり織物の熱的变化から洗淨によって受けた影響を把握してみようとした。このためにナイロンフィラメント布を用い洗淨試験機による洗淨を行なって、機械力を付与した試験から試験片を取り、両端を固定して温度を上昇させ、その時に発生する熱応力を測定した。洗淨条件によるちがいを比較すると共にその変化が生じた2, 3の原因についても検討を加えた。もとより合成繊維はこのような熱応力の発生することは周知の通りで温度—熱応力曲線は同一条件で紡糸、延伸されている場合、分子量⁵⁾やその分布特性、またその繊維が過去に受けた種々の履歴によって大きく左右されるといわれる。織物では糸のよりや製織時の条件、布組織の影響などさまざまな要因が加わり繊維と同じく考えることはできないが、ここでは無撚りのフィラメント糸からなる合成繊維織物であれば、このような熱応力は繊維より一層複雑な過程を経るであろうが、同様に発生し、しかも洗淨条件によってこの熱応力曲線が異なり、洗淨による繊維あるいは織物への影響をも検討し得るであろうと考えて本実験を行った。

II 実 験 方 法

1 試 料

東レのナイロン-6からなる無撚りのフィラメント織物で、織度はたて73d/16F, よこ65d/24Fからなる平織で糸密度はたて45本/cm, よこ40本/cmのものを使用した。

2 洗 淨 試 験

洗淨試験機にはターゴトメーターを用いた。浴温は40°C, 浴比は1:50, 試験片はたて150mm×よこ50mm及びよこ150mm×たて50mmのもの, 洗剤としてDBSの0.2%, 洗淨時間は60分, 300分の連続とした。また試験機の回転数は100r.p.mとし、試験は規定時間洗淨後すすぎを3分間2回

行ない脱水後、自然乾燥し、さらに40°Cで予備乾燥後温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 2\%$ の恒温恒湿室中に放置した。また洗浄機械力による影響を調べるために対照試料として同浴温中で同時間浸漬だけを行ったものも準備した。これら試料の乾燥、保存条件等もすべて洗浄処理布と同様である。

3 熱応力測定

オートグラフ P-100型（島津製作所製）のクロスヘッドとレコーダーとの関係を若干改造し、ここに恒温槽をつけ、内部を 20°C として標準状態とした試料及び吸水時の試料をとりつけた。吸水時の試料については標準状態とした後 20°C の水中に10分間浸漬後水分率を 20% にし、直ちに恒温槽内に入れて測定した。これらの測定条件を次に示す。

標準時及び吸水時の熱応力測定条件

試験長：50mm

試験巾：糸本数を170本に統一

昇温速度：6～7°C/min

温度上昇範囲：20～100°C

初荷重：50g

吸水率： $20 \pm 1\%$

また恒温槽の温度を 50°C として熱応力の時間変化をも測定した。なお試験長の調整は初荷重を加えない方が望ましいと思われるが、しわなどの影響があるため止むを得ず使用した。また経時変化の測定については恒温槽の温度を $50 \pm 2^\circ\text{C}$ に保ち測定開始から90秒まで記録した。以上の結果はいずれも試料の5枚について測定したものの平均値で示した。

4 収縮率、吸湿量の測定

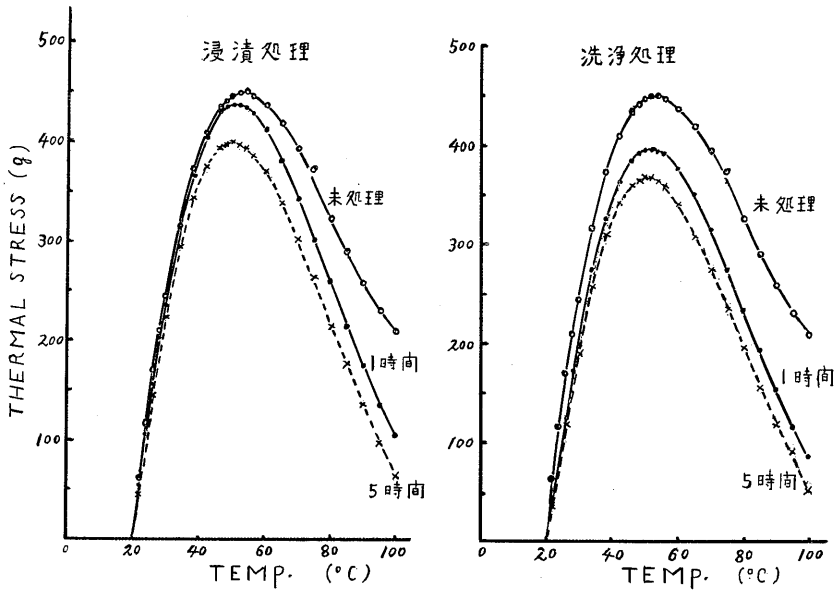
熱応力の変化には織物の収縮率や吸湿率の変化が考えられるので、洗浄後の収縮率を同一試料の3ヶ所について求め、5枚の平均値で示した。また吸湿量については調湿に硫酸を用いてエース鋭敏湿度計でデシケーター内を湿度 40% （温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ）に保ち、この中に 40°C で予備乾燥した各条件の $10\text{mm} \times 20\text{mm}$ の試料を5枚づつ入れ、24時間放置後マイクロバランス（島津製作所製）ですばやく重量測定を行い、次に予め準備した湿度 70% デシケーター内に入れ、同じく24時間放置後重量測定を行った。24時間内で湿度 40% から 70% にした場合の吸湿量増加分を湿度 40% 時の重量で除して吸湿率として比較した。なおデシケーター内の温湿度と測定室内の温湿度を出来るだけ同じくするため、恒温恒湿室内の温湿度をも調整し、細心の注意を払った。

III 実験結果及び考察

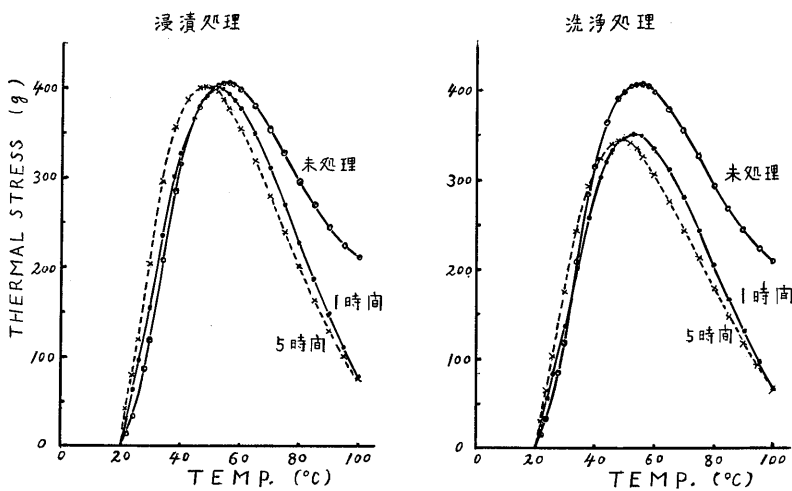
1 標準時及び吸水時の温度上昇による熱応力変化

第1図に織物のよこ方向の洗浄処理布と浸漬処理布（以下これを対照布と呼ぶ。）との温度—熱応力曲線を示す。両者いずれの試料でも 20°C から直ちに熱応力が発生しはじめ、温度上昇と共にこの値は大きくなっていくが、 $50 \sim 53^\circ\text{C}$ 前後を境に小さくなり熱応力緩和が生じ最大値が存在することがわかる。この最大値を最大熱応力値と呼ぶことにすると、この値は洗浄処理を受けた試料では対照布より小さくなり、かつ洗浄時間の長くなる程小さくなる結果を示した。またこの最大熱応力値を示す温度は処理時間が長くなる程低い方へ移動する傾向を示している。未処理布におけるこの温度は 53°C 近傍にあるが、これはナイロン繊維における二次転移点に相当していることを考えれば、このような織物での結果からも繊維の本質的な性質の変化をもとらえられること

を示唆しているともいえよう。長時間処理によるこの温度の低温側への移動は、二次転移点の変化を示しているものようである。(しかし対照布も同様の傾向を示していることは、処理時間のみでなく浴温の影響が関与していることも考えられる。) 第2図はたて方向についての結果である。熱応力値自身は第1図のよこ方向とは若干異なるが、処理時間の関係や最大熱応力値を示す温度の変化は大略よこ方向と同じ傾向である。ただ温度上昇初期の熱応力発生状態が少しよこ方向と異なる結果を示しているが、これはたて糸、よこ糸の太さや製織時の張力などのちがいがらくるものと思れた。

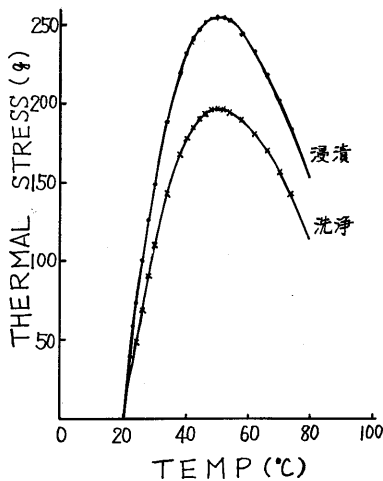


第1図 標準時の温度—熱応力曲線(よこ方向)

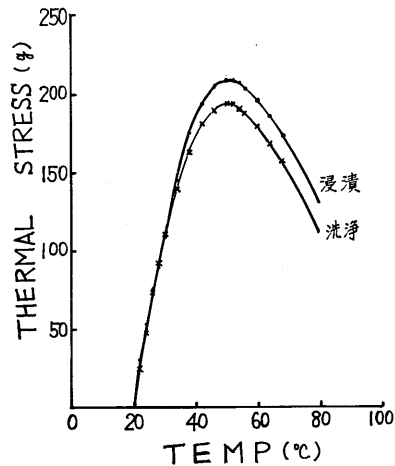


第2図 標準時の温度—熱応力曲線(たて方向)

以上より洗浄処理された試料が未処理、対照両試料と異なって最大熱応力値が小さくなっていることは洗浄過程で試料の歪が、より解放されて、よりエントロピーの大きな状態になり得るような影響を受けたと考えることができるであろう。そしてここに生じた差は洗浄によって受けた影響によると解釈されるであろう。また先の最大熱応力値に相当する温度の低温側への移動からもそれが理解されよう。そしてこれらのちがいはミクロ的には繊維の内部構造変化も考えられるが、マクロ的には織物の収縮の程度のちがいが表われてくるとも考えられるので後述する。ま



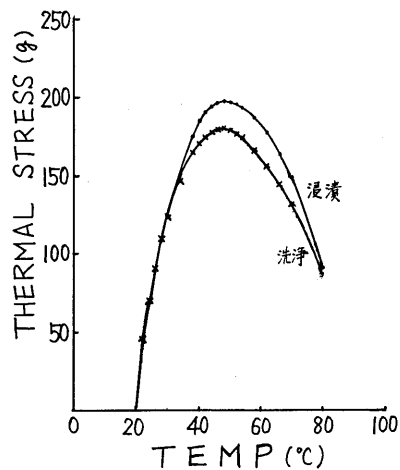
第3図 温度—熱応力曲線
—40°C洗浄5回繰返し—



第4図 温度—熱応力曲線
—40°C洗浄10回繰返し—

た 実際の家庭用洗濯機を用いて浴温40°C、浴比1:50(補助布で調節)、洗剤としてDBS 0.2%で20分間洗浄、5分間のオーバーフローによるすすぎ、3分間の脱水の過程を5回~15回くり返し実験を行ったが、この予備乾燥、標準状態とした試験片をII-3と同様な方法で測定した結果について洗浄のくり返し回数5, 10, 15回に分けて第3図~第5図に示す。

これらは洗浄試験中の試料の糸のほつれが大きく試験片の巾を先のものと同じくとることが不可能であり細くして試験したため熱応力値自身は小さい値を示したが、最大熱応力値の処理時間の関係については50°Cでのモデル実験の場合と同様の傾向が見られる。ただ最大熱応力値を示す温度の移動は殆ど見られず、15回のくり返しでわずかながら低温側へ

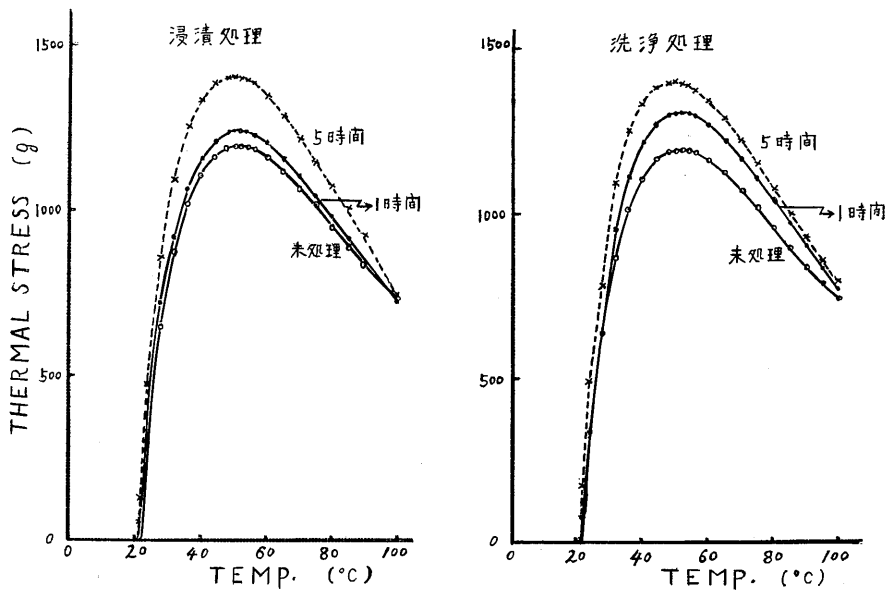


第5図 温度—熱応力曲線
—40°C洗浄15回繰返し—

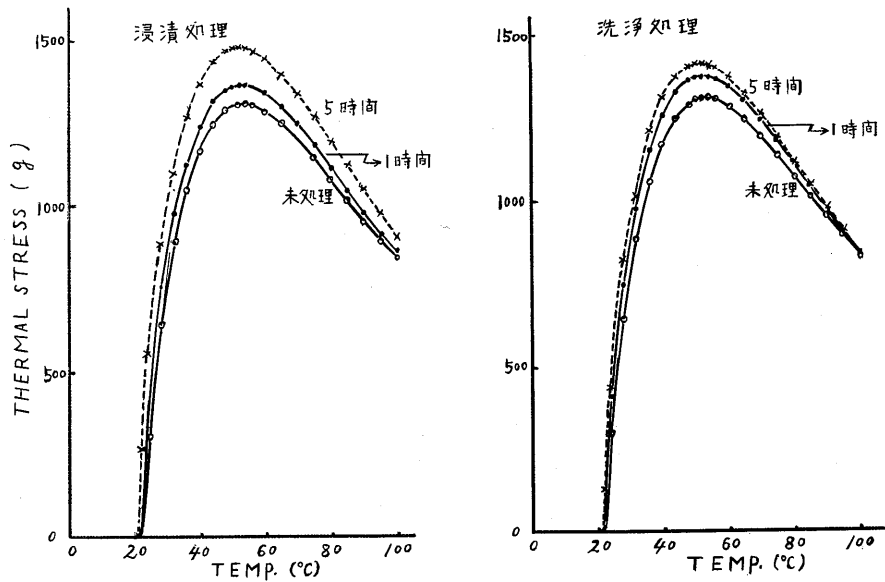
の移動が現われるに過ぎない。これは洗浄時間の合計で300分に相当し、50°Cの場合と同じになるが、50°Cの場合の処理時間の増加に伴う低温側への移動が明瞭であったことから、浴温のちがいによるもので低温洗浄の方が織物の組織構造変化や繊維の内部構造変化が少ないことを示唆している結果ともいえよう。(試験機による機械力のちがいも考慮しなくてはならないが、対照布の結果をも併わせれば温度の影響と見た方が妥当ではないかと考えられる。)

次に洗浄後脱水→すすぎ→脱水→乾燥工程を経ることを考慮して脱水後の含水率を一定とし、温度を上昇させ、そこに生ずる熱応力を測定した。乾燥工程における変化と同時に洗浄処理による影響が見られるのではないかと考え、洗浄処理後乾燥、標準状態にした後20°Cの純水中で含水率を20%とした試料を用いた。その結果を第6図(よこ方向)、第7図(たて方向)に示す。

これらの図から標準状態における第1図、第2図の結果よりいずれの試料でも最大熱応力値は3~3.5倍と大きくなると同時に未処理試料に対して対照、洗浄両試料の方が共に大きくなり、しかも処理時間が長いもの程大きくなっていることがわかる。しかし対照試料と洗浄試料の同時時間で比較してみるとたて、よこ方向共に1時間処理では洗浄試料の最大熱応力値が大きいことは明瞭であるが、5時間ではほとんど同じ程度であり差が見られない。またこの結果からも処理時間の増加に伴って最大値に相当する温度が低温側へ移動している傾向が見られるが、第1図、第2図の場合と若干異なっていることは洗浄試料の温度がこの対照試料に比べて低温側へ移動している傾向が、より明瞭に現われる結果を示したことである。このように標準時と異なり、大きな熱応力を示すことは水が膨潤剤として働き、繊維の非晶部へ浸入し、温度上昇により水分子の運動はより活発となり繊維分子のより安定な再配置を助けるためであろうと考えられる。このように考えると対照試料と洗浄試料の間のちがいは単なる着付水にのみよるものでなく両者の非晶部が変化して異なったことによる分子鎖凝集状態の変化とも推察される。即ち洗浄処理により機械力を受けた試料繊維の内部構造は対照試料のそれとは異なってくるものと考えられる。以上標準時の場合でも含水時の場合でも対照試料と洗浄試料との間にちがいが見られたが、いずれに



第6図 (よこ方向)
20%含水時の温度—熱応力曲線



第7図 (たて方向)
20%含水時の温度—熱応力曲線

してもこれが試料の受けた影響のちがいの表われであり、織物の組織構造変化あるいは繊維自身の内部構造変化が生じたことを示すものであるといえよう。

2 収縮率の変化と熱応力

以上のような熱応力変化は試料の収縮率や吸湿率の影響が大きいと考えられるため、まず洗浄後の試料の収縮率を第1表に示す。また含水時の場合の結果も併せて示した。

洗浄による織物の収縮についてはここであらためて述べるまでもないが、この結果から洗浄によってただ同浴温中に浸漬した対照試料より一層収縮率が増すことは明瞭である。また洗浄時間の増加によっても大きくなっている。さきの最大熱応力値との関係では収縮率の大きな場合ほどその値が小さく見ることができよう。一方含水時には洗浄試料→対照試料→未処理試料の順にマイナスの収縮率即ち伸長率が大きくなっている。これらのことから含水時の最大熱応力値が未処理試料→対照試料→洗浄試料の順に大きくなってくると考えられたが、第6図、

第1表 処理条件と収縮率

a) 処理後の収縮率

単位：%

時間 処理方法	た て		よ こ	
	1	5	1	5
浸 漬	1.0	1.2	1.0	1.0
洗 浄	1.4	1.8	1.4	1.8

b) 処理後20%含水時の収縮率

単位：%

時間 処理方法	た て		よ こ	
	1	5	1	5
浸 漬	-0.8	-0.6	-0.8	-1.2
洗 浄	-0.2	0.2	0	0.2
未 処 理	-1.3		-1.3	

第7図を併わせ考察すると、1時間処理では洗淨試料の方が大きくなるが、5時間では逆に対照試料の方が大きくなるか、差が見られない結果を示している。また時間の関係でも5時間の場合の伸長率が必ずしも小さくなっていないが、先の最大熱応力値は絶えず1時間より5時間の方が大きくなっていただけで、この含水状態の場合は収縮率と最大熱応力値との間に必ずしも一定の関係は把握できなかった。標準時の収縮率と関連して繊維の場合ではあるが、淵野らは未延伸糸を延伸処理したナイロン繊維で収縮率が小さい程最大熱応力値が高温側へずれるとしている点では本実験結果も同様であるが、収縮率が大きい程最大熱応力値が大きくなる点では異なる。しかし彼等の場合収縮率の大きな材料の方が残留歪が大きなものであることによるものではないかと考えられる。

3 F.D, P.F 及び吸湿率の変化と熱応力

熱応力の変化には繊維の収縮と共に吸湿性が関与していると考えられる。同一繊維の織物なら厚さの増加やP.F (Packing Factor) の減少が吸湿量の増加を意味するといわれるが、試料の標準時の厚さ、重さ、F.D (Fabric Density), P.F などの変化について測定した結果を第2表に示す。

第2表 処理条件による F.D 及び P.F の変化

項目	時間(hr.) 処理方法	1		5		
		未処理	浸漬	洗淨	浸漬	洗淨
厚さ (mm)		0.115	0.118	0.119	0.119	0.121
重量 (g/cm ²)		0.00685	0.00700	0.00704	0.00704	0.00705
F.D (g/m ²)		0.596	0.593	0.592	0.592	0.583
P.F (%)		52.28	52.02	51.93	51.39	51.14

F.D.: Fabric Density
P.F.: Packing Factor

対照試料、洗淨試料はいずれも未処理試料より厚さ、平面重は増加し F.D, P.F は小さくなり、さらに対照試料と洗淨試料では同一時間でみると後者の方が厚さ、平面重で大となり F.D, P.F は小となっている。これらのことは繊維の吸湿性に関係あると考えられるが、この吸湿量は厚さにほぼ比例することや織物の P.F と関係あり、P.F が小さくなると吸湿量の値は増加するといわれることを考慮すると洗淨によって吸湿量が増加していることになる。そしてこの吸湿量の増加は第1図、第2図に見られるように収縮率の増加と共に最大熱応力値に影響し、これを低下させる factor になっているようにも考えられる。しかしさらに厳密にみるとこの結果の P.F 算出には重量を絶乾重量でなく標準状態の重量を用いているために、吸湿性が増加しているとするならば全て同じ比重を用いたことは問題があり、ナイロン-6では比重の吸湿性増加による減少がかなり顕著であるといわれていることから、必ずしもこの結果の P.F の減少が吸湿性の増加を意味すると判断するのも早計とも思われる。しかし含水状態では先の結果からも最大熱応力値は膨潤剤としての水分の増加がそれを大きくしたことは、標準状態での吸湿性のちがいによる場合とは対照試料と洗淨試料との最大熱応力値の大小の関係や処理時間のちがいによるその関係において、むしろ逆の傾向を示していることになる。即ち標準状態下の吸湿性増加は分子間凝集力を弱め、最大熱応力値を低下させると考察されるが、含水状態下では繊維内部が水分で飽和され

この水分の影響で熱応力は大きくなると考えられる。(表面の付着水の影響も考えられようが。)このように考察すると洗淨などにより繊維の内部構造が変化した場合、吸湿量が変化すると考えられるが、水分の飽和状態のもとにおいてはこの水分量の変化はより大きくなりこの差が熱応力に表われてくると共に、水分で弱化された二次結合力や乱れた分子鎖配向状態がより安定な状態に到達しようとするがために最大熱応力値が大きくなると考えられよう。そこで予備乾燥した5時間処理の試料を湿度40%の状態から70%の状態(20°C)に上げて micro balance で重量変化を測定し、吸湿率を求めた結果を第3表に示す。

第3表 吸 湿 量 の 変 化

5時間処理

試料	湿度 重量	湿度 40%		湿度 70%		湿度 40%		吸 湿 率 $\frac{b-a}{a} \times 100$ (%)	脱 湿 率 $\frac{c-b}{b} \times 100$ (%)
		重量 a (mg)	S.D	重量 b (mg)	S.D	重量 c (mg)	S.D		
未 処 理		13.251	±0.329	13.484	±0.337	13.285	±0.326	1.76	-1.47
浸 漬		13.777	±0.334	14.030	±0.342	13.810	±0.327	1.84	-1.57
洗 淨		13.873	±0.349	14.122	±0.361	13.907	±0.346	1.79	-1.52

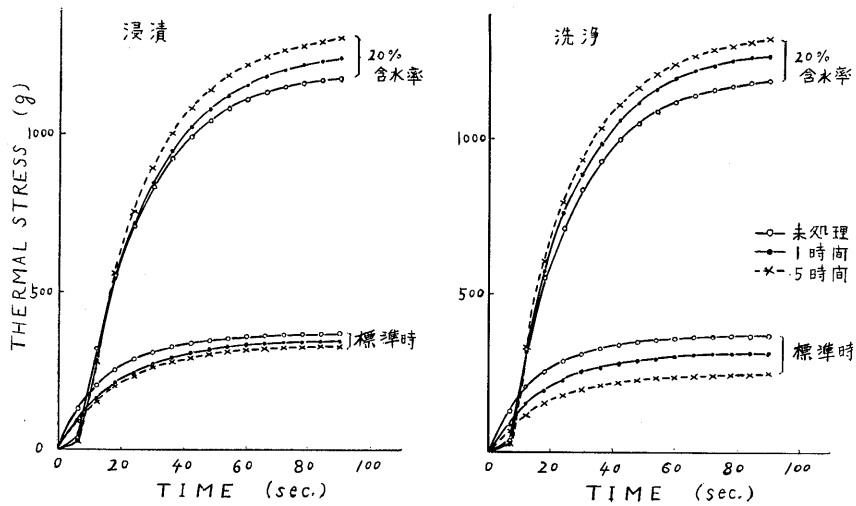
S.D: 標準偏差

これは5時間処理だけであるが湿度40%、70%の点で未処理の場合を基準に、吸湿率を対照試料と洗淨試料について計算してみると、前者では約4%、後者の場合では約4.7%といずれの湿度条件下でも後者の方が大きい。これは先にも見た如く浸漬あるいは洗淨によって膨潤や機械力による非晶部の変化であり非晶領域の分子間結合が弱まって吸湿に⁷⁾関与していく結果ではないかと考えられる。さらに洗淨によって織物の吸水性が増加するという報告とも関連するものがあるといえよう。この事からすれば含水時の熱応力は対照試料より洗淨試料の方が大きくなると推察されるが、第6図、第7図によると5時間処理では対照試料の最大熱応力値と同程度かむしろそれより大きくなる傾向を示していた。そこで同一処理条件で湿度40→70%に上げた場合の吸湿率を見ると洗淨試料の方が対照試料より小さくなる傾向を示した。この事は高湿度下では吸湿率が後者の方が前者のものより大きくなる可能性のあることを示唆し、このような影響が第6図、第7図における5時間処理の結果で対照試料の最大熱応力値が洗淨試料のそれと同程度かむしろ後者より大きく表われたことの一原因ではないかと考えられた。

4 熱応力の経時変化

以上のように温度上昇に対して洗淨試料は対照試料とは若干異なった熱応力曲線を示したが、ここではこれらの試料について熱応力のピークを示した温度に近く、しかもナイロン繊維の二次転移点に近い50°Cに恒温槽を保ち、熱応力発生の経時変化を調べた結果をよこ方向について第8図に示す。

含水状態では90秒まででは熱応力がまだ平衡状態に達していないようであるが、標準時とは熱応力発生の初期段階で数秒遅れるものの、その後の急激な増大は明瞭である。また標準時では洗淨時間の増加した試料の熱応力は低下し、その程度は対照試料より大きくなっている。さらに含水時には先の考察から5時間処理では必ずしも逆になっていないことがこの図からもうかがえるが、同一処理時間の対照試料と洗淨試料の間のちがいは小さいと思われる結果であった。



第8図 熱応力の経時変化(よこ方向)

IV 総括

ナイロンフィラメント布の熱応力発生について、洗浄処理した布と対照布について測定し、両者のちがいを検討してこれから洗浄によって受けた影響を考察した。いずれの試料においても 20°C 近傍から熱応力が発生し、洗浄試料の標準状態では対照試料より最大熱応力値は小さく、しかも洗浄時間の長いもの程小さくなる傾向を示した。これは織物の収縮率が洗浄により大きくなることや P.F.、厚さの変化、吸湿量測定の結果から吸湿量の大きくなることなどが関与しているものと考えられた。また最大熱応力値を示す温度は二次転移点に相当すると思われるが、処理時間が長くなれば低温側へ移動してくる。しかし対照試料が洗浄試料と同一処理時間でほぼ同じ温度に移動することは洗浄による影響よりは浴温が影響しているともいえる。次に 20% 水分を保有させた場合の結果からは標準時の 3~3.5 倍の熱応力が発生することになるが、処理時間の長い方が最大熱応力値は大きく現われ、標準時の場合とは逆になる。これは吸湿量の測定結果などから推察すると、処理された試料への膨潤剤としての水分の侵入のしやすさと共にこの水分による分子運動の活発さ、さらにこの水分により一層弱化された二次結合をより安定な状態にしようとするためと考えられた。しかし収縮率との関係は洗浄試料→対照試料→未処理試料の順に伸張率が大きくなり、熱応力の大きさは伸張率とは逆に現われたが、時間的關係は明らかではなかった。この含水時の結果からも最大熱応力値を示す温度は処理時間の増加により低温側への移動が見られた。これらの変化は繊維の内部構造変化に基づくものと推察される。さらに 50°C 中での熱応力の経時変化を調べた結果、含水状態では標準時の場合に比べて熱応力の発生は水分子が温度上昇を妨害するため遅れるが、その後は急激に増大する。この結果から見た最大熱応力値の処理時間の関係や対照試料と洗浄試料との関係は今まで見てきた標準時、含水時の温度-熱応力曲線の場合とほぼ同様であった。なお本研究の一部は繊維製品消費科学会北陸支部総会(1976.10)において発表しめたのである。

参 考 文 献

- 1) 西沢, 木藤:新潟青陵女子短期大学研究報告第2号(1971)
- 2) 木藤, 西沢:家政誌23, 51(1972)
- 3) 西沢, 木藤:新潟青陵女子短期大学研究報告第3号(1973)
- 4) 西沢, 新潟青陵女子短期大学研究報告第5号(1975)
- 5) 上出, 織学誌22 249(1966)
- 6) 淵野:織学誌22 302(1966)
- 7) 都竹, 初稻:家政誌15 146(1964)
- 8) 小田:高分子8 116(1959)
- 9) 小出:家政誌12 234(1961)