

Rayon の樹脂加工法に関する研究 (第19報)

所謂“Presiton Process”の半工業的規模における
トウ状加工実施研究(その二) “Presiton SW”まで

齊藤 榎夫^{*}・和田 倅^{**}・松川 三郎^{***}・石見 和溥^{****}・高橋 勇^{*****}

On the Treatment of Rayons with Synthetic Resins by Means of an Improved Method (XIX)

The Stepwise Study on the “Presiton Process” in the Tow Form on a Semi Industrial Scale (II) From ‘Presiton S’ to ‘Presiton SW’

Narao SAITO, Motomu WADA, Saburo MATSUKAWA,
Kazuhiro IWAMI, Isamu TAKAHASHI

In continuation of the foregoing paper, the present one deals with the next step of treatments in the “Presiton Process” on a semi industrial scale for the present sample, ‘Presiton S’, which is to bring about a thin outer layer of the second resin on the surface of the sample, and also to set the reactive dye at the same time on the peeled and disclosed surface of the cellulosic fiber.

The meaning and the theory of preparing ‘Presiton SW’ are herewith given in the introduction. And the optimum conditions of preparing a good ‘Presiton SW’ with respect to the used resin and dye are determined, and given as in the followings;

The reactive dye ; Procion Brill. Orange GS

The dye concentration in the 1st bath ; 1%

The dip time ; 15 minutes

The resin conc. in the 2nd bath ; 4%

Catalyser ; D. A. P., 5%, o. w. of resin

Cure temp. and time ; 130°C × 5 min.

1 緒 言

前報においてはいわゆる Presiton 加工の工業的意義とその方法の要領について記し、いわゆる Presiton S までの加工の半工業的規模での実施研究を行なったことについて記述した。本報においては前報で得られた試料を用い、本加工法上の次の段階 (Presiton SW) にまで実験を進めたことについて述べる。

ここに最も興味があったことは、本実験の如く相当大規模の試験においても実験室的規模で得られて来たような改質加工理論上期待せられ、かつ確かめられてきた結果とほとんど同一の性質のものが実証的に得られたことである。ただ試料が小仕掛実験の場合とは必ずしも同じではなく(本実験では 15 d.) また本実験に用いた Presiton S も、その加工効果が最上のものであったということではないが、とにかく型の上の Presiton S であることは確かである。したがって、Presiton S 型からさらに進んで Presiton SW 型にし、しかも同時染色を行なうというような新しい試みが、半工業的規模でどのように達成せられるであろうかということ、およびそのさいに起こるいろいろの問題や条件を見定めて行くことが、本報の目的であった。したがって、従来から採用してきた方

* 教授 ** 講師 *** 助手 **** 学生 (現在南海毛糸紡K.K) ***** 学生 (現在帝人K.K)

針の如く、この種の実験は何度も同じことを度々繰返して行い、各種の因子を総合的に調整しながら少しでもより良いデータを出して行く方法をとることが良い結果を得る近道であろう。数少ない実験で関係する全部の要因の最適条件を重ね合わせることは、当然そうあるべきところであるが、種々の都合もありこのような研究の性質上、われわれの場合、常に可能とはいえないことは現状やむをえず遺憾なところである。小仕掛で行なってきた場合のように半工業的規模でもやはり各段階ごとの結果を検討して行くほかはない。とはいえ、われわれの加工理念としては、すなわち、加工の基礎となる理論は終始明白であって、特に Presiton S から Presiton SW さらに SWB へ導いた考え方についてこの機会にまとめておいた方が良いと思う (レーヨンの樹脂加工に関する研究第1報～第18報参照)。

第18報および前諸報において“Presiton Process”の要領を記述してきたが、特に羊毛様弾性回復的挙動に近似な改質レーヨンへの改質加工の論拠となっているところは概要次の通りである。

2 理 論

元来、Presiton とは Pre-heated and resin treated rayon という意味から語調よく省略したものであるが、芯部加工をねらいとするための内部のあるいは芯部の開口を目的とした Pre-heat を経て、より良き樹脂の浸達と固定ないし反応によって Rayon が改質レーヨンとなることはすでに度々述べた所である。このものは Presiton S であって相当顕著な性質改善が起こる。何故にわれわれは芯部加工を強調するかということであるが、それは著者の一人が、Rayon の樹脂加工を始めた時から独自の研究と加工理論とによって発足し“Presiton Process”として進展させてきたからである。従前樹脂加工では1926年 Tootal Broadhurst & Lee Co., の技術者による特許に始まった Rayon の樹脂加工が長らくほとんどそのまま踏襲せられてきていたが、1947年頃より一つの新しい方向が出てきていた。それが今日の“Presiton Process”の始まりであって Dimethylol urea とごく少量の thermoplastic resin と thermosetting resin との混合 resin によって処理する方法から start⁽¹⁾したのであるが、これは樹脂加工のさい、樹脂の繊維内外への add on の仕方と、それによる繊維の物性への影響についての考察 (theory) に基礎をおいている。樹脂加工における多くの現象を理解するのにも大いに参考になると考えるので以下に簡単に要約する。

最初5種の type にまとめた⁽²⁾。

第1種は樹脂が繊維の外部に甚だしく不規則な層としてついた時であって、わかりやすくするために天ぶら衣型と名づけた。

第2種はやはり外部であるが、薄い均一な層としてついた場合、すなわちメッキ型。

第3種は繊維の内部に入っているが、繊維とはなんら有機的な関係にはなく、全く異物のごとく機械的に共存している場合、ゴム充填剤型。

第4種は第3に比し繊維とまったく有機的関係を保ちながら存在する樹脂であって、この場合は繊維の内外を問わず、その結合の様式も問わない。このようなものを有機的結合型と名づけた。

第5種はわれわれの樹脂によって、うまく加工が行なわれた型で内部がより密な構造となるように結合または固定がおこり外部は内部よりも相対的により粗な構造を現出するように改質が行なわれるべきものであって、これを内硬外柔型 (あるいは内密外粗型) と称した。

第1種は一般に強伸度および結節強度は改善よりは改悪となる。耐屈曲性も悪くなる。但し特に柔軟強じんな樹脂で適度に処理されたこの型は抱合性改善と艶消効果が出るし、嵩もより高くなる可能性がある。しかし、一般的には決して歓迎せられるべき加工ではない。

第2種はメッキ型であるので強度改善はほとんど期待出来ないが、生成する皮膜が micropore

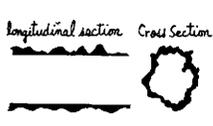
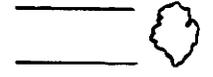
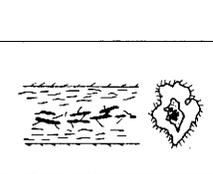
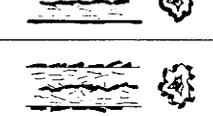
を持たず、均一であり、かつ皮膜自身が特殊であれば、それに従って、あるいは耐水、撥水、防炎、その他の機能性を改善することになるであろう。

第3種はあまり望ましくない加工であって、木綿を尿素ホルマリン加工した場合にこの型になると考えられる。耐屈曲性は低下するし強度も下がる。

第4種は最近この型のものが多数研究されてきている。反応型樹脂がそれであり、繊維素の化学加工化がそれである。物性への影響は広範多岐にわたるがあまり強く結合すると風合、耐屈曲性、耐摩耗性、引裂強度、強伸度等がすべて悪くなる。当を得た反応剤が繊維の適当な場所に適度に使用せられると、期待される良い結果が出るであろう。

第5種は筆者の考案による樹脂とそれの独特の適用によって達成せられる改質の型であって、強伸度、結節強伸度の改善、耐屈曲性の向上等が通常の樹脂加工効果（耐水性、防縮性、防しわ性）に追加せられ、この型はどちらかといえば毛、麻、木綿等よりは練絹式であり、風合はより柔軟であって、弾性回復も向上する。なおこれ等に関しては第1表に実際の例を示した。

第1表 樹脂加工の各種 model と実例

型	名称と定義、特徴(英文)	模 型 図	実 例	繊 維 性 質
I	天婦羅衣型 External mechanical deposition of wildly irregular thickness		旧式の増量布, 防水, 防火, 防虫加工, 甚だ拙く樹脂加工した例(極濃厚な樹脂液で), 艶消処理, 生絹	強度低下(wet, dry) 結節強度低下, 耐マサツ性低下, 耐屈曲性低下, 抱合性増加(単セニを上手に処理した場合) 布の圧縮回復力は低荷重で高く途中で座屈する。皺反撥性は高いが回復力は小である。布の引裂強度は低下する。
II	鍍金型 External deposition of even thickness with or without pore or chasm (excluding internal surface)		1) Velan PF type 処理 2) Plexon type Coated fiber 3) Silicon 撥水加工	強度増加は余り期待出来ない。樹脂の種類によって風合は良或は不良。また硬さが出る。膜がない。film が厚くなると type I, の性質を段々表してくる。
III	ゴム充填剤型 Internal mechanical deposition		木綿の尿素ホルマリン樹脂加工の場合	機械的性質は良くない。強度, 屈曲強度結節強伸度, 何れも低下する。風合は良くない。膜もない。
IV	有機的結合型 Functionally-bound chemically or physico chemically, externally or internally or both		1) 繊維素繊維のエステル化或はエーテル化他 2) Cross-bonding and Grafting, 各種セニのホルマリンによる結合。glyoxal (rayon, cotton) x-2, ethylene oxide, etc 3) Bonding through quaternary am. comps. 4) 反応型樹脂による加工	概して疎水性, bondingする方法と使用する comps によっては各種のすぐれた性質をおおぶるに至る。但し度を過すと伸度が少く脆くなる傾向がある。防縮防縮, 耐久性, 耐水耐薬品性等を付与せらる。風合は程度によって良好。
V	内硬外柔型 (N.S式新型) Relatively more compact or oriented inside and less so toward outer side		新樹脂加工法 (Rayon の場合は外硬内柔的より組織の逆転) ……1948 齊藤, [新型繊維 N.S. (Ramie の改質) ……1942 齊藤] 練絹もこの型 Cotton の特殊ホルマリン (Presiton S 型) 加工	more pliable and tenacious, 強度高く, 結節伸度よい, 弾性回復力がよい。耐屈曲性大, 布の風合は軟かいが腰がある。布の圧縮回復力は低荷重では小さいが高荷重では比較的高い。皺回復力は高い。布の引裂強度はより高い。
VI	内硬外柔型 + 硬皮膜 Type V + hard thin film		Presiton SW (resin.W with reactive dye) ……1954 齊藤	芯部加工の特徴は残るが, Presiton S に比し圧縮回復は低荷重で高くなる。
VII	内硬外柔型 + 硬皮膜 + Breaking Type V + hard thin broken film (by breaking VI)		Presiton SWB ……1954 齊藤	Presiton SW に比し圧縮回復は低荷重で稍低く, 高荷重でより高くなる。引裂強度は大, 皺回復性は高い。布の風合は最も良好, 腰もある。

従来、このような加工法を種々の繊維素系織物に適用してきた⁽³⁾。一方われわれとしては、一応カーペットのパイル糸として利用することが洗濯とか、Cl-retentionの問題から、あまり、わずらわ

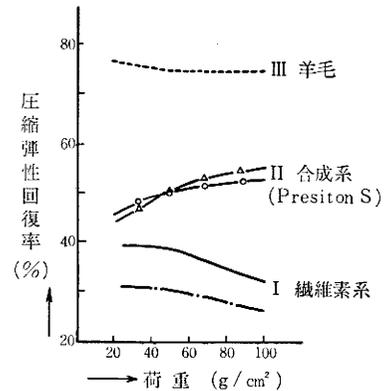
されずに羊毛様加工の問題を単純化して解決しやすいと考えたこともあって、すなわち、研究上の近道と考えたので、この種の加工効果の鑑定法として当然 pile用繊維の圧縮のさいの弾性回復的性質を測定することが望まれたのである。このようにしてそれらの測定結果より代表的な各種の繊維が甚だ明確に、それら自身で性質上の特徴から自然分類せられているということが明らかになった⁽⁴⁾。このことは一見なんでもないような、しかし重要な、新たに見出された事実であった。すなわち繊維素系繊維は、われわれの測定した実用的な荷重の強さの範囲では (20~100 g/cm²) 荷重強度の増加と共に圧縮の回復率は減少する。しかるに、ナイロン、テトロン等の合成系では、これとむしろ反対に同様の荷重強度範囲で荷重強度の増加と共に圧縮回復率はかえって上昇することが明らかになった。次に代表的な羊毛の場合では前二者とはちよっと異なり荷重の強さの比較的小さい所で、すでに高い圧縮回復率をもっており、これが相当高荷重強度範囲においてもたいして失なわれずに残っている (第1図参照)。今、繊維素系をⅠ型合成系をⅡ型とし羊毛をⅢ型とする。この分類は偶然ではなく、それぞれの型のもつ化学的、物理的構造に基づく特徴と関係があることが考えられる。羊毛の歪に対する immediate recovery と delayed recovery とが共に高いことは、他の繊維とは異なる特徴であることが従来よく知られていたが、この測定からも明らかであり、他繊維とは明確に隔絶している (第1図参照)。そしてこのことは羊毛がカーペット繊維として今日なお最も良いものとされている一つの理由でもある。

そこでわれわれにとっては Rayon (Ⅰ型) を原料としてどのようにして羊毛 (Ⅲ型) に近づけるかということが問題になる。

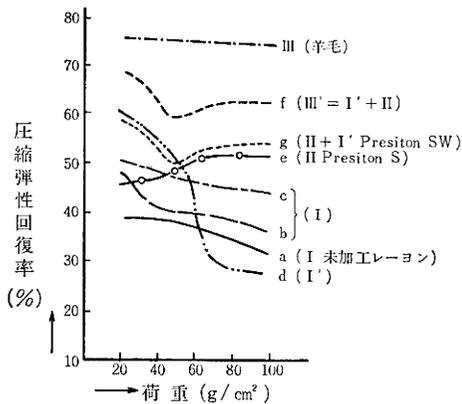
われわれは前報 (第9報) において、種々の濃度の樹脂液で加工したのものについて、種々の「圧縮弾性回復率荷重強度曲線」を得ている⁽⁴⁾ (第9報, 第11図参照)。それに依ると通常用いられている樹脂加工濃度 (10~15%) では、だいたい未処理にほとんど平行して上昇した曲線が得られた (第2図 b, c)。

しかし、この曲線も荷重強度の大きいところで圧縮弾性回復率が低下している点においてやはりⅠ型である。そしてⅢ型よりは全体的に、はるかに下位にあり、特に高い荷重強度ではやはりⅢ型からは、ずっと下位にある。結局構造的には改質されていないと考えられる (Ⅰ→Ⅰ)。ところが、われわれの Pre-heat と特徴的樹脂による芯部加工を主としたものでは、圧縮の回復においても高い荷重強度でより高いという結果を得ている (第9報, 第9, 12図参照)⁽⁴⁾。また防しわ性についても低荷重でのしわ回復は、必ずしも良くなくとも、高い荷重でのしわ回復はむしろ比較的高い⁽⁵⁾ (第4報, pre-heat 120°C × 8分参照)。すなわち、芯部加工の特徴としてⅡ型が得られ、Ⅰ→Ⅱすなわち明らかに類系的に改質が起こったことを示している (第2図 e)。

一方において、Pre-heat せずに樹脂液濃度の特に高いもの、例えば25%のようなもので繊維を処理すると⁽⁴⁾ (第9報, 第11図参照) 明らかに低荷重強度では著しく高い圧縮回復率を示し、濃度



第1図 繊維圧縮弾性回復率曲線の三型態



第2図 種々の特徴的加工の圧縮弾性回復率曲線への影響 (Presiton process の論拠)

の高いもの程より高い。しかし、一方高荷重では逆に著しく低い圧縮回復率を示す曲線(第2図 d)が得られる。この曲線は I 型の欠点をより大きくしたようなものであるから、これを I' 型と名づける。この場合、明らかに外部樹脂のために繊維は硬くなり、従って低荷重強度では圧縮回復率は大きい、ある荷重強度以上の強い荷重強度では挫屈が起り、それ以後は圧縮回復率が急速に低下したものと考えられる。他方、われわれの調製した樹脂でナイロンとテトロンについて、同様に外部樹脂加工と考えられる処理を行なったが、これはたいして特徴的ではなく、ほとんど平行的に上昇した。それはわれわれの用いた樹脂が、合成系にはたいして付着しなかったためと考えられる。しかるに、羊毛に同様に外部樹脂を強調して行なったものについては、甚だ特徴的な「圧縮弾性回復率—荷重強度曲線」(第2図 f)が得られた。再三確かめたが、特徴ある上に凹の形が常に得られる。そこでよく考えてみると、この表面樹脂によってやはり外部硬化あるいはこう着が起り、当然、羊毛の scale がこう着される訳であって、それが I' を形成している。そして圧縮荷重を増大して行く時、表面こう着層の破壊が生じ回復は急速に低下する。しかるに、このさい羊毛の scale が破壊しても、その層は比較的薄く、内部の層まで深く影響されることはなく、更に、高い荷重強度を加えて行く時、羊毛の内部の特性が表われてくる。そして、それは II 型でもあるように上昇曲線をとっている。すなわち、羊毛、III 型を表面こう着によって得られる「圧縮弾性回復率—荷重強度曲線」は I' + II 型であることがわかる。

ここに最も興味あることは、以上のことがらのなかに I 型の Rayon を構造的改質によって、羊毛様 III 型に近づける方法が示唆されていることである。すなわち、次の式によって改質が可能である。

$$I \xrightarrow{\text{普通加工}} I \dots\dots\dots(1)$$

$$I \xrightarrow{\text{外部強調}} I' \dots\dots\dots(2)$$

$$I \xrightarrow[\text{芯部強調加工}]{\text{Rayon "Presiton 加工", Soaping と Peeling}} \text{II (Presiton S)} \dots\dots(3)$$

(改質 Rayon)

$$II \xrightarrow{\text{外部加工 (第2樹脂による)}} II + I' = III' \dots\dots\dots(4)$$

(Presiton SW)——(第2図 g)

一方において、

$$III \text{ (wool)} \xrightarrow{\text{外部こう着}} III' = I' + II$$

$$III' \xrightarrow[\text{特殊 Breaker による}]{\text{脱こう着}} III \dots\dots\dots(5)$$

$$\therefore (I) \xrightarrow{(3)} (II) \xrightarrow{(4)} (I') + (II) \xrightarrow{(5)} (III)$$

すなわち

$$(I) \xrightarrow{\hspace{10em}} (III)$$

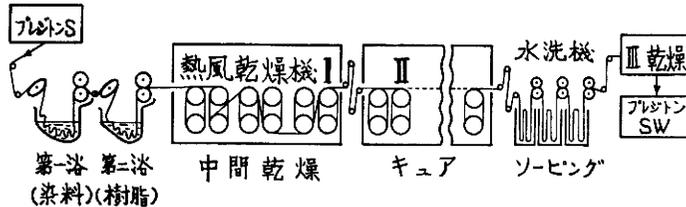
以上が、Presiton 加工の基礎理念である。

本報ではこの内の式(4)を行なったのであるが、試料としては、必ずしも最良の結果をもたらすものを使用できなかったが、前報で得た式(3)のものを用いたことは始めに記した通りである。ここに Presiton SW 自体の作り方に二、三の問題があった。それは第17報でのような小仕掛の batch 式ではなく、工業的に便利な方法を試験的に採用したことである。すなわち、Presiton SW の W のさいに、白加工のみではなく、反応染料を用いて同時染色加工をも行なった。後者は本法における Peeling 後、tow 状同時染色の場合である(実際応用上は糸状でも布状でも本報を利用し得ることもついでに付記しておこう)。この場合、まず、染浴を経て直後に樹脂液に浸せし、連続的に乾燥、反応を起こさせるという一連の方法にある程度の予期以上の成績を収めることができたのであ

るが、これに関してはなお次に述べるような二、三の問題があった。

第二樹脂と反応染料の同時加工についての一考察

I C I社の提案している Procion Resin 法⁽⁶⁾が、Presiton 加工の目的によく適応することは、前々報 (第17報) までに小規模な実験によって示してきたとおりであるが、本報では特に、一貫した連続化によって、第二の樹脂・染色加工における操作にかなり差異のあることが、前々報と異なる大きな特徴である。最も大きな違いは前々報の一浴法に対し、本報では第3図に示したごとく、二



第3図 第二樹脂・染色同時加工 工程略図

浴法であり、それは染色時間の短縮化と、染料浴の安定性との問題に起因したものでいえよう。つまり、前々報においては長時間 (110分) にわたって繊維を処理することにより染着をはかる方法であっ

て、染浴中の染料濃度は低濃度 (0.03%) であるから、同浴での樹脂硬化用無機金属塩の使用が可能であったし、さらに染料が浴の pH から受ける影響は少なかった。もっとも、この種の問題は Procion Cold Type の個々の染料によってかなり異なっており、たとえば、本報で使用した Brill. Orange GS などは、前々報の Brill. Red 2BS, Brill. Blue RS よりもこのような条件の下での浴の安定性は低いように思われた。さらには、浴がよりアルカリ性であるということが、樹脂加工の効果の面から考えれば好ましくないことであった。これに対して、本報では二浴法であり、より短時間に

(染料浴15分、樹脂浴5分) 染着をはかるため、染料はより高浴濃度 (1%) を用い、この際に樹脂用の無機金属塩触媒を使用することは、染料の分散性を低下させるという困難が起こるので、浴中には Wetting Agents と芒硝とのみを加えた。この理由で染料は第二の樹脂に先んじて繊維に適用され、その内部へ浸入するが、じゅうぶんな固着は行なわれまいであろう。ソーダ灰 (炭酸ソーダ) は均染ならびに第二樹脂に先んじて染料が選択的に繊維の表面のみに固着しないようにまた第二樹脂用の触媒は安定性の点から第二浴で使用した。第二の樹脂については、ある種のものは染浴に入れることが可能であったが、繊維への付着量について考えるとき、第一浴で樹脂を含浸して乾燥せずに触媒、ソーダ灰等を含む第二浴に浸せきすることは Add on が少なくなり、また質的にも表面樹脂を多くしやすいので、第二の樹脂はその触媒とともに第二浴に調製された。第二浴ではソーダ灰 (炭酸ソーダ) が存在して浴をアルカリ性に保っており、第一浴で繊維に浸入してきた染料の反応基 $-Cl$ は加水分解されて $-OH$ となって、繊維への固着が始まり、同時に生ずる酸は中和され、さらに乾燥、キュアされて完結する。さらに、第二浴には第二の樹脂とその触媒があって、これらによる樹脂加工は通常の pad-dry-cure 方式で行なわれ、とくに異なるところはない。ただ触媒については、I C I が推奨している Procion Resin Catalyst A は、われわれの結果ではこのものによる染料ならびに本報で使用した樹脂の水洗堅ろう度がやや不足のように思われた。われわれが用いた第二リン酸アンモニウムは潜在性の酸触媒であって、浴中では酸性を発揮せずむしろアルカリ性であり、その点からは第一浴の染料との併用ができる。この触媒の添加量については同浴中にあるソーダ灰 (炭酸ソーダ) とともに繊維上で、続く工程中において乾燥、キュアされた時、これらアルカリ性成分に中和されて、なお酸性成分が樹脂のキュアに適度にあるように選ばなければならない。さらにソーダ灰の添加量も、繊維によって持ちこまれる染料の加水分解時に生ずる酸の量を考慮して適当に保たなければならない。このことから第二浴成分の組成を適正にすることが本法においては最大に注意された。しかも連続処理であるため第二浴へは第一浴の成分が常時搬入されてくるので、第二浴の成分は適当な高濃度の Stock Solution の常時の補充によって

その濃度を保つように配慮され、それは主として浴の pH を経時的に測定し、Stock Solution の追加を調節することによってなされた。

本報におけるビスコース繊維への染料、第二樹脂の結合の仕方は、前報においてねらいとしたごとく、両者を同浴で用いて、芯部にアミノ系樹脂を含む繊維に、より多くの染料を、そして繊維の表層部へ適宜に第二樹脂を結合させることを目的としており、前述のような配慮を行なったわけであるが、あるいは結合の様式としては、繊維に対して染料を介して第二樹脂を、またはその逆の type で、さらには、既に繊維に定着している芯部樹脂を介して染料が結合したとしても、結果的には良い効果が期待されるであろう。事実、本報の場合にも、そうなっているのかも知れないと考えられる。この点については今後さらに検討されよう。

本報による染色の堅ろう性はキュアに続くじゅうぶんなソーピング処理によって、耐日光性 5 級耐水洗 4 級で一応、じゅうぶんと考えられ、また、もちろん第一、第二樹脂による効果の durability も良いものが得られた。

3 実 験

試料 T社 15d. ブライトビスコースレーヨントウを合計 20万 d. (10万 d. 2本) Presiton 法による芯部樹脂加工およびピーリングしたもの。前報で中間工業的規模で製造した Presiton S を使用した。加工条件と糸質は前報参照 (前報 P₁ の試料に当る) 加工速度 9 m/min.

樹脂・染料 (濃度は浴濃度を示す)

第二樹脂 スミテックスレジジン F-5 (リアクタント型グリオキザール系, 有効成分 50% 住友化学 K.K)

試験濃度 1~10% (純分換算)

触媒 第二リン酸アンモニウム 2~50%

染料 Procion Brill. Orange GS (ICI) 1%

硫酸ナトリウム 0.5%

ソーダ灰 0.1%

装置 実験工場の既報⁷⁾熱風乾燥機および高温高压染色装置⁸⁾を用いた。

加工方法 前報のように中間工業的規模で製造された Presiton S のトウは以下に述べる工程で連続的に処理されて Presiton SW となる。本法は二浴法である。

第一浴：染料浴は所定量の染料と硫酸ナトリウムを含み繊維は 30°C で最少とも 10分浸せきされた後マングルで絞られ、直ちに第二浴へ移る。白加工の場合第一浴は省略された。

第二浴：樹脂浴は所定量の樹脂、触媒およびソーダ灰を含み、トウは 5~15分浸せきされた後マングルで絞られてから乾燥機で 80°C × 10分中間乾燥された。次に所定の温度 (110~154°C) 時間 (5~15分) キュアを行ない、前報に従ってソーピングを行なって乾燥した。条件は樹脂濃度、触媒量、浸せき時間、キュア温度、キュア時間について順次これを検討したが基準としてはそれぞれ 4%, 2% (純樹脂分の) で 5分間、130°C、5~10分を試みた。白加工の場合、ソーダ灰は省略された。

測定法 樹脂量：JIS規格 L-1005に準じて前報同様に行なった。

圧縮弾性回復率：既報⁴⁾の方法で行なった。

結節強力：セニメーターを用いて測定 (50回の平均) した。試長 1cm 引張速度は 1cm/min

屈曲摩耗強力：既報⁹⁾の TNS 屈曲摩耗試験機によって測定した。

4 結果と考察

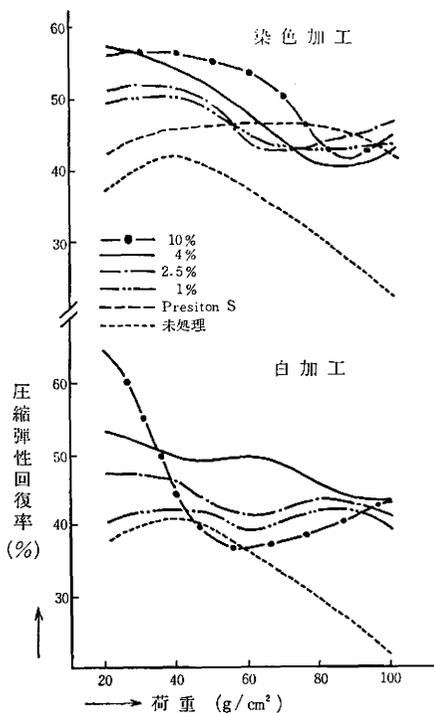
第2樹脂浴濃度 1, 2.5, 4, 10%について検討した。他の条件は基準のものを選んで行な

った。各濃度について染色加工と白加工とを行なった。結果を第2表、第4図および第5図から見ると、樹脂量は浴濃度に比例して増加し、脱落樹脂量は Presiton S (ピーリング上がり) のそれを下まわっており反応型といわれる外層部をおおった樹脂が内部の芯部樹脂を保護していると考えられる。同時に未反応の外層用樹脂がソーピング処理で除かれていることもわかった。樹脂浴濃度4%の処理で付着量1%前後のものが得られるが Presiton SW に必要な外層部の樹脂としてはこの程度でもじゅうぶんであると考えられる。結節強度は外層樹脂を重ねることによって低下するが芯部加工を強行した際に見られる低下よりは小さい。これは比較的柔軟な皮膜を形成するような

第2表 第2樹脂浴濃度の影響

第2樹脂浴濃度 (%)	染色の有無	樹脂量			結節強度 (g/d)k	結節伸度 (%)k
		脱落 (%)	定着 (%)	全量 (%)		
1	染	1.35	3.19	4.54	0.60	6.2
	白	1.39	3.72	5.11	0.68	6.3
2.5	染	1.40	3.92	5.32	0.59	6.5
	白	1.50	3.63	5.13	0.63	6.7
4	染	1.44	4.31	5.75	0.56	6.8
	白	1.48	4.60	6.08	0.58	7.1
10	染	1.60	7.94	9.54	0.27	7.3
	白	1.52	8.77	10.29	0.28	8.3
Presiton S (ピーリング上がり)		1.86	2.65	4.51	0.76	5.9
未加工		—	—	—	0.94	6.8

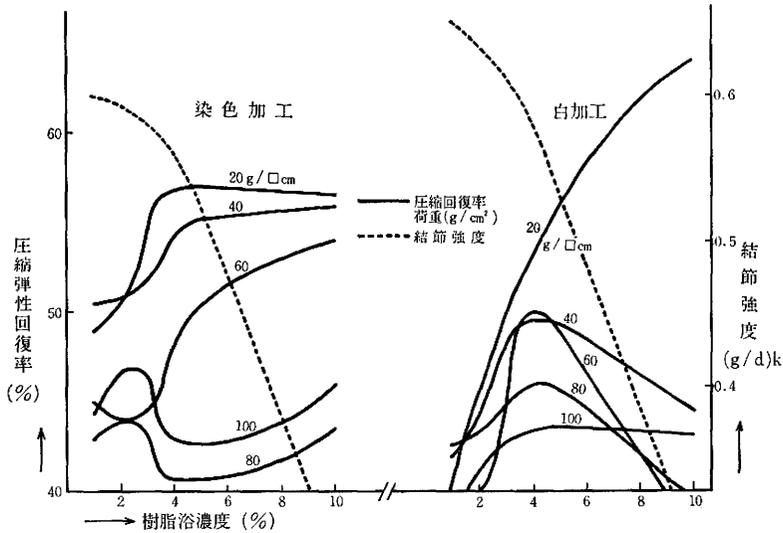
樹脂を用いたことによるのであって、そのためか結節伸度が Presiton S よりも大きくなっている。ここでは結節強度 0.5 (g/d)_k 以上を保持することを考慮すれば10%濃度は過剰である。第4図から見れば後のプレーキングも考慮して結節強度 0.5 (g/d)_k 以上とすると、外層樹脂の浴濃度約7%までも使用可能と考えられ、結節伸度のかかなり大きい範囲で実施が可能であることがわかる。次に圧縮弾性回復率であるが外層樹脂で低荷重部での圧縮回復率を向上させるには低浴濃度でじゅうぶん可能である。10%、4%でも勿論じゅうぶん良好である。重荷重強度での回復率がどの試料でも同程度の値を示しているが、これは芯部樹脂がしっかり固定されているからで、Presiton S の特徴であるが、さらに外層樹脂を重ねても高濃度



第4図 種々の第二樹脂濃度における圧縮弾性回復率曲線

以外では芯部樹脂にはほとんど影響を与えずにどの樹脂濃度でもわれわれのねらいどおり、ごく表層部だけに付着したことを示すものといえよう。外層樹脂10%濃度になると表層部のみに付着する分が多くなり、それは結節強度が大きく低下したことから理解される。さらに5~7%程度の浴濃度での検討が必要であるが10%では明らかに過剰であり、もしこの後に行なわれる機械的後処理で改良し得るとすれば興味があるかも知れないが、その点を考慮しても4%程度が適当と考えられる。さらにこれは続報にて検討する。結節強度と圧縮回復率との調和の点から考慮しても第5図からわかるようにおおむね4%に濃度を選定して以後の実験に使用した。なお染色同時加工と白加工との圧縮弾性回復率に表われる一般的傾向にはあまり大きい差がないものと理解できよう。

触媒量 樹脂浴濃度4%、浸せき5分、キュア130°C × 10分で、純樹脂分の2、5、10、25、50%の触媒量を用いて処理した結果について、樹脂浴濃度の場合と同様に結節強度と圧縮弾性回復率について検討した。

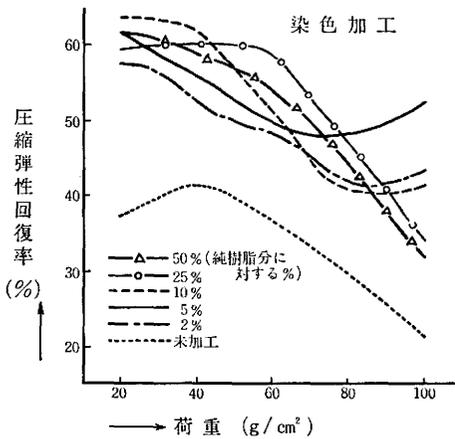


第5図 種々の第二樹脂浴濃度における荷重別圧縮弾性回復率と結節強度

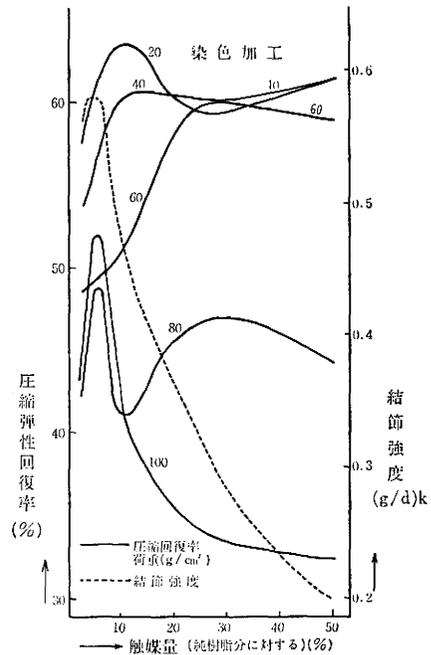
第3表 触媒量の影響 (染色加工の場合)

触媒量 (純樹脂分に対 する百分率 (%))	樹脂量			結節 強度 (g/d)k
	脱落 (%)	定着 (%)	全量 (%)	
2	1.32	4.20	5.52	0.58
5	1.44	4.34	5.75	0.56
10	1.25	5.23	6.48	0.46
25	1.01	6.24	7.25	0.32
50	0.94	6.92	7.86	0.20
Presiton S	1.86	2.65	4.51	0.76
未加工	—	—	—	0.94

第3表, 第6図, 第7図参照。樹脂付着量について考えると定着樹脂は触媒量の増加とともに増加しており, 一方, 脱落樹脂は触媒量の増加ともにかえて減少している。これは樹脂の固着が促進されるからであると考えられる。結節強度の低下は樹脂量から考えられるよりも大巾に起こり10%以上では問題にならない。圧縮



第6図 種々の触媒量における圧縮弾性回復率曲線

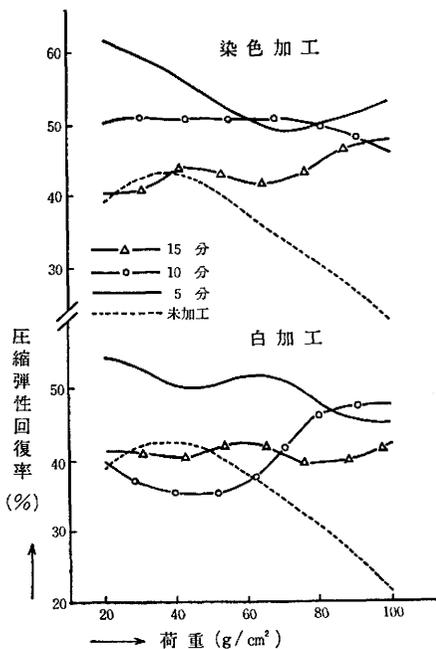


第7図 種々の触媒量における荷重別圧縮弾性回復率と結節強度

回復率は触媒量によってかなり変化が認められ、無触媒では外層部加工の効果はほとんどない。事実このような加工では1回の洗たくで染料、樹脂が脱落してしまった。25, 50%では重荷重強度部分で大きく低下し樹脂の強固な固着によるI'型の影響とともに芯部樹脂に影響をおよぼすことが考えられ、けっきよく、結節強度とよく調和のとれる点から触媒量は純樹脂分に対して5%使用することとした。白加工の検討は省略した。

第4表 第2樹脂浴浸せき時間の影響

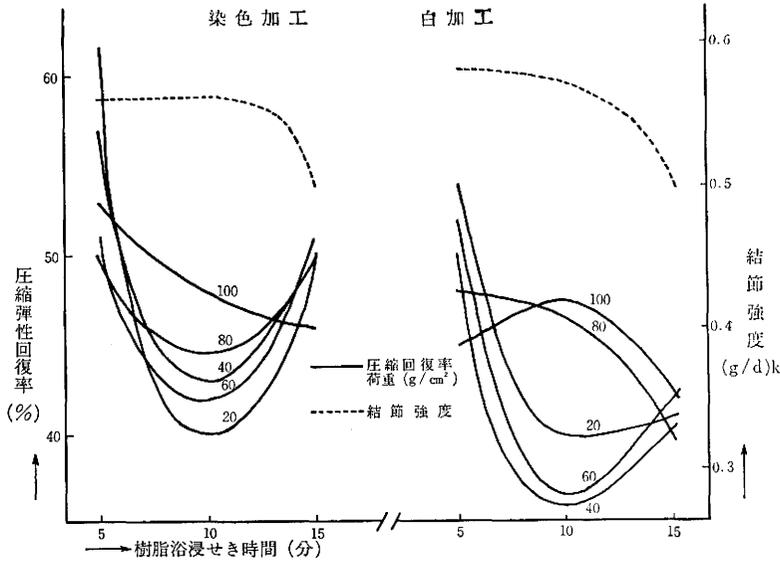
浴浸せき時間 (分)		樹脂量			結節強度 (g/d)k	結節伸度 (%)k
		脱落 (%)	定着 (%)	全量 (%)		
5	染	1.44	4.31	5.75	0.56	6.8
	白	1.48	4.60	6.08	0.58	7.1
10	染	1.52	3.34	4.86	0.56	7.9
	白	1.50	4.04	5.54	0.57	8.6
15	染	1.63	5.84	7.47	0.50	8.2
	白	1.42	6.92	8.34	0.50	8.5
Presiton S		1.86	2.65	4.51	0.76	5.9
未加工		—	—	—	0.94	6.8



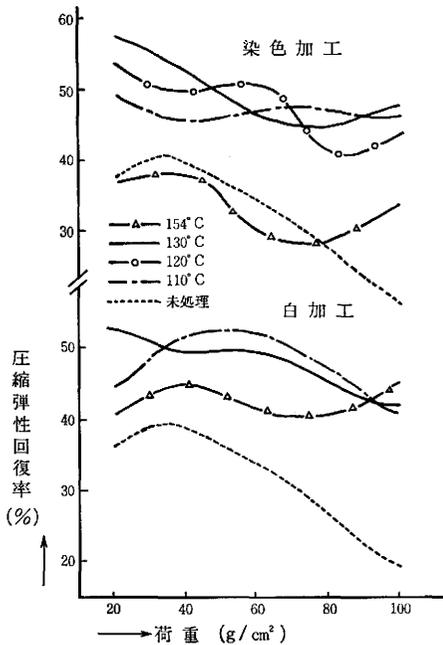
第8図 種々の樹脂浴浸せき時間における圧縮弾性回復率曲線

樹脂浴浸せき時間 5, 10, 15分について実験した結果第4表, 第8図, 第9図に示すように樹脂付着量は脱落樹脂量において変化が見られない。定着樹脂量は10分がやや少ないがこの点については特に理由は明らかではない。結節強度はどれも0.5 (g/d)k以上でこの範囲内では良好であるが、圧縮回復率は浸漬時間5分のもの10, 15分のものとはかなり異なっている。つまり Presiton SW とするには、適当な量の外層樹脂が必要なものであって決して過剰であってはならない。また質的にもS型繊維のより表層部に薄く均一に層を形成しなければならないから、浸せき時間が長すぎて芯部へ樹脂が入ったり、厚く皮膜を形成してはならない。このことは、われわれの5つのTypeの考察からも明らかであろう。圧縮回復率のカーブからは10分, 15分浸せきのものはS型の域を出ないことが明瞭で、5分浸せきのもののみSW型の特徴である軽荷重部分での向上がはっきり認められ、これは白加工の曲線を見てもわかる。これらから浸せき時間を5分と決めた。

キュア温度 外層用の樹脂の性質から考えると、高温、短時間での処理が適当であるが、芯部加工樹脂にとっては高温はオーバーキュアを招くおそれがあるので、130°C前後を中心に110, 120, 130, 154°Cで実験した。結果を第5表, 第10図, 第11図に示した。樹脂の固定が有効に起こるのは130°Cからであると考えられる。樹脂付着量は130°C以上からはあまり増加しない。温度が高くなるにつれて定着樹脂量は増加するが脱落樹脂量は減少している。結節強度は130°C前後で最大値を得た。154°Cでは樹脂量は130°Cとあまり変わらないが、結節強度が低いのはオーバーキュアのため、繊維のより表面の硬化した樹脂の影響による脆化が起こったと考えられる。圧縮回復率は154°Cのものでは繊維



第9図 種々の樹脂浴浸せき時間における荷重別圧縮回復率と結節強度



第10図 種々のキュア温度における圧縮弾性回復率曲線

が折れてしまって低く出たものと考えられる。これはSW型というより型の上からI'+(II)となっているとみられる。白加工の場合に110°Cでは不じゅうぶんであるから130°C前後はまず妥当な領域といえよう(第11図参照)。

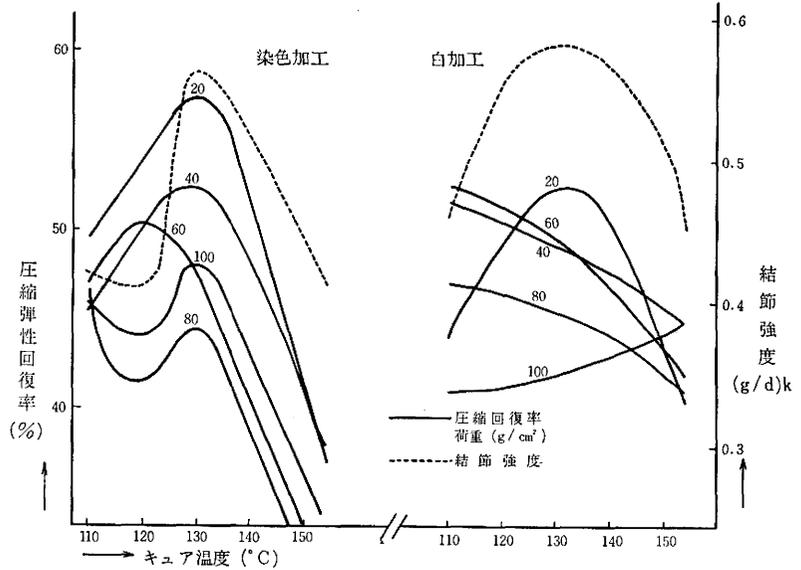
第5表 キュア温度の影響

キュア温度 (°C)		樹脂量			結節強度 (g/d)k	結節伸度 (%)k
		脱落 (%)	定着 (%)	全量 (%)		
110	染	1.58	2.80	4.38	0.42	6.3
	白	1.46	3.12	4.58	0.46	6.8
120	染	1.52	3.24	4.76	0.41	6.5
	白	1.44	4.31	5.75	0.56	6.8
130	染	1.48	4.60	6.08	0.58	7.1
	白	1.44	4.31	5.75	0.41	6.3
154	染	0.69	5.19	5.88	0.41	6.3
	白	1.04	5.56	6.60	0.45	6.3
Presiton S		1.86	2.65	4.51	0.76	5.9
未加工		—	—	—	0.94	6.8

第6表 キュア時間の影響 (染色加工の場合)

キュア時間 (分)	樹脂量			結節強度 (g/d)k	結節伸度 (%)k	
	脱落 (%)	定着 (%)	全量 (%)			
5	1.32	5.17	6.49	0.56	6.9	
10	1.44	4.31	5.75	0.56	6.8	
15	1.97	4.10	6.07	0.46	5.4	
Presiton S		1.86	2.65	4.51	0.76	5.9
未加工		—	—	—	0.94	6.8

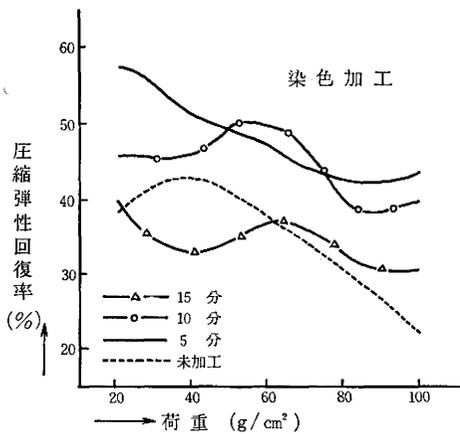
キュア時間 130°Cにおけるキュア時間を5, 10, 15分として条件の選定を行なった結果を第6表, 第12図, 第13図に示す。樹脂付着量から樹脂の固定はおおむねできていると考えられる。キュア時間が長くなると脱落する樹脂の割合が増加しているが, これは表面に固着した樹脂が多層化したり, 硬化しすぎて脆くなったためとも考えられる。結節強度は5分以後長くなると下降するようであり圧縮弾性回復率は5分のものでS型を成すが, 15分ではオーバーキュア10分でもS型の域を出ていないことから130°C 5分のキュアを選定した。白加工の方は省略した。



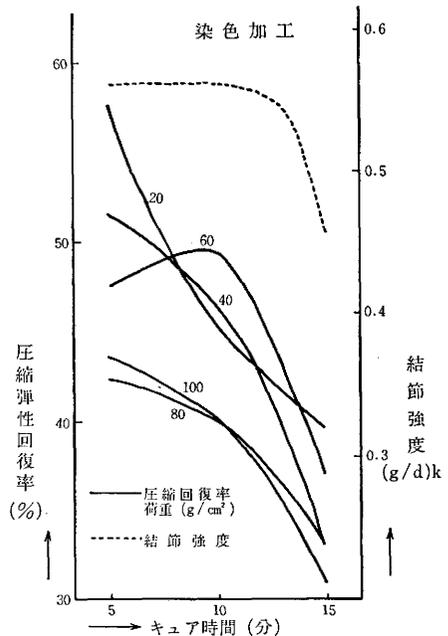
第11図 種々のキュア温度における荷重別圧縮弾性回復率と結節強度

5分のものでS型を成すが, 15分ではオーバーキュア10分でもS型の域を出ていないことから130°C 5分のキュアを選定した。白加工の方は省略した。

プロシオン染料(コールドタイプ)が加工におよぼす影響について少し検討すると, この機構での染料の固着はアルカリ浴での固定と乾燥, キュア工程での固着として行なわれる。染料も反応型樹脂とともに繊維素側の水酸基を反応対象としているのでその間に選択的に反応が起こることも



第12図 種々のキュア時間における荷重別圧縮弾性回復率曲線

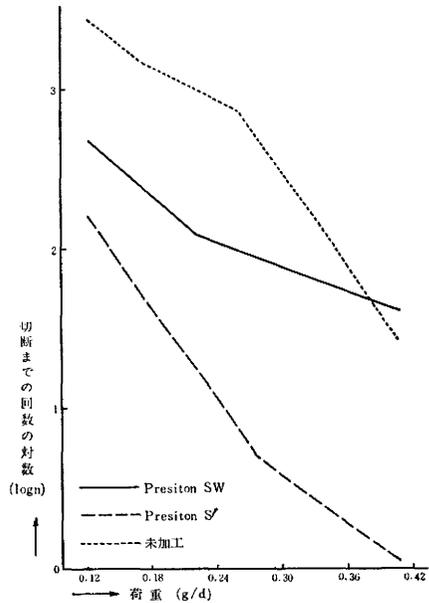


第13図 種々のキュア時間における荷重別圧縮弾性回復率と結節強度

考えられ, 染浴に先に繊維が入られる本報の方法では, 樹脂加工効果にいくらか影響があると考えられる。まず樹脂量を見ると第2~6表を通じて染色を行なった方がいくぶん小さい値を示している。そして脱落樹脂の量がやや大きいようである。一方結節強度の点から染色加工した方が低いこ

とは圧縮弾性回復率への効果が大きかったことと同時に樹脂量が小さいのに有効に働いているものと考えられ、染料の存在がSW型実現にさして大きな障害とはならないといえる。逆に染料の方からその影響程度を見ると耐水洗堅ろうであるし、耐光堅ろう度も4級はじゅうぶんに保つことがわかっている。

さらに Presiton SW型繊維についてTNS 屈曲摩耗試験機によって屈曲摩耗強力を測定したところ、第14図のように、従来、樹脂加工によって大きく低下していた耐屈曲摩耗性が大きく改善されていることがわかった。つまり、Presiton SWは Presiton S' (第18報参照) よりもはるかに良く S'型よりもむしろ耐屈曲摩耗性に関しては未加工繊維に近い性質を示すことがわかった。しかも重荷重部分ではむしろ未加工の曲線に接近しつつあり、かつ凌駕さえする傾向を示していることは“Presiton Process”の一つの大きな特徴である。



第14図 Presiton S'およびSWのTNS 屈曲摩耗強力

5 総括及び結語

前報に引き続いて Presiton SW型繊維の中間工業的規模での実施研究を行ない、その目的を達することができたが、反応性染料を用いて連続的に同時染色樹脂加工を行なう可能性をも見出した。種々の条件の検討から樹脂濃度、浸せき時間、キュア温度、時間等を決定した。スミテックスレジジン F-5 の場合、樹脂浴濃度4%、触媒、第二磷酸アンモニウム、樹脂分の5%、浸せき時間5分、キュア温度130°C、キュア時間5分が実験の範囲内では適当であることがわかった。芯部樹脂加工に外層樹脂加工を組み合わせる条件は樹脂付着量で1%程度、全樹脂量5~6%程度が望ましい。SW型の加工効果は染色を同時に行なう場合にも特に支障なく、染色堅ろう性も良いことがわかった。本報は Presiton SWB 完成への一段階であり、さらに Presiton Process の theory に従い適当な機械的後処理を行なうことによって更に糸質の向上が期待される。

文 献

- 1) 齊藤, 京都大学化学研究所講演集第19集 p. 80 (1949)
- 2) 齊藤, 第14回ビスコース研究会講演集 p. 199 (1950)
- 3) N. Saito, Bulletin Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. **26**, 98 (1951)
N. Saito, Bulletin Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. **28**, 81 (1952)
- 4) 齊藤, 福井大学工学部研究報告, Rayon の樹脂加工法に関する研究 (第9報) **6**, 59 (1957)
- 5) 齊藤, 福井大学工学部研究報告, " (第4報) **3**, 73 (1954)
- 6) ICI, Tech., Inf. Dyehouse, No. 546, No. 580 (1960) No. 622, No. 625 (1961)
ICI, BP, 846,505 841,640
AATCC, Delaware Valley Section, Am. Dyestuff Repr., **49**, 810 (1960)
Rattee, J. Soc. Dyers Colourists, **78**, 69 (1962)
- 7) 齊藤, 福井大学工学部研究報告, Rayon の樹脂加工法に関する研究 (第11報) **7**, 10 (1958)
- 齊藤, 福井大学工学部研究報告, " (第17報) **12**, 43 (1964)
- 8) 齊藤, 福井大学工学部研究報告, " (第14報) **10**, 41 (1962)
- 齊藤, 福井大学工学部研究報告, " (第16報) **11**, 196 (1963)
- 9) 齊藤, 福井大学工学部研究報告, " (第6報) **4**, 73 (1955)
- 齊藤, 福井大学工学部研究報告, " (第8報) **5**, 1 (1956)

(昭和39年9月30日受理)