

Rayon の樹脂加工に関する研究 (第17報)

高度改質樹脂加工における先樹脂後染色ならびに改質法について(Ⅲ)

芯部樹脂加工および外層Peeling 後の反応染色と
第2外表樹脂加工について

齊藤 樽夫^{*} · 松川 三郎^{**} · 窪田 静雄^{***1} · 酒井 保伊^{***2}

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

The Special Core-Resin Treatment Prior to Dyeing with Some Functional
Finish Which may be Followed by Mechanical One (III).

Dyeing and Functional Finish After Peeling off the First Outer and Skin layer Resin

Narao SAITO, Saburo MATSUKAWA,
Shizuo KUBOTA, Yasuyoshi SAKAI

In continuation of the foregoing paper of this series (XVI) the present one deals with the functional dyeing as well as the second resin finish intended for the outer layer upon the fiber, which had been core-resin treated and then peeled off the unavailing first resin on the skin and outer layers in order to give the place for the dye and the second resin.

It was found that the fiber as treated above, properly choosing the dye and the second resin, showed to have a good balance with reference to the properties in compressional resilience, knot strength, and light fastness of the dyeing. The present method in view is considered to be advantageous in that the fiber can be core-resin treated in white state in tow form (or in any other form also), so that it can be processed on the part of the maker and be stocked, and then can be dyed at any stage before the end product on the part of the spinner or finisher as required, say, in staple, yarn or fabric state.

緒 言

合成系繊維の顕著な発展と共にレイヨンの改質が今日ポリノジックスにおいて工業化されている。これらはしかし、主として木綿或は麻型の繊維を狙としているものであって、風合等においても従来のレイヨンのそれを改善してはいるが、何んとなく中間的なものである。羊毛から来る独自のものからは少し遠いと考えられる。弾性回復の挙動などからみて羊毛様特性のより高い改質レイヨンは要望されて来ていたが一般的にはまだ工業化されてはいないと考えられる。

著者の一人は以前から羊毛様特性のより高いレイヨンの高度改質の樹脂加工の一法として“Pre-siton”法の構想の下にレイヨンの芯部加工を狙とした先樹脂加工を行ったものに、後染色とさらに外表への第2樹脂加工を行い、さらにこれに特殊の機械的加工を行う事を目的として研究を続けて来た¹⁾。この種の一連の研究報告中の第13報および第16報において先樹脂後染色加工に関して種々検討を重ねて来た。特に後者の報告ではさらに先樹脂後染色の影響を調べ、芯部樹脂加工に伴う外部の不用樹脂を脱落せしめた後においても尚芯部樹脂加工の効果の残存する事を確認した。本

* 教授 ** 助手 ***1 学生 (現在東洋紡績KK) ***2 学生 (現在酒伊繊維工業KK)

報ではさらに目的への一步を進め、前報でピーカー実験で得られたものを中間工業規模の実験での先の効果を確める事が出来た。したがってさらに次の段階である「同時反応染色と第2の外表面樹脂加工」を施し、それ等の諸性質を検討した。〔I〕と〔II〕とについて記述し、〔I〕では前半の工程すなわち「先樹脂加工」と「外部樹脂脱落 (Peeling)」とを中間工業規模で行い、それも前者は連続式の従来の装置²⁾を用い後者のためにはバッチ式の特種装置 (第14報参照) を使用した。〔II〕においては主として小仕掛 (時には 200 g 単位) で、〔I〕で得た試料について反応染色と外表樹脂加工試験を行った。

本報告はいよいよ全部を中間規模で行うための準備段階であるが、得られた結果からは最終目的への加工の意義もより明白となって来た事を示している。

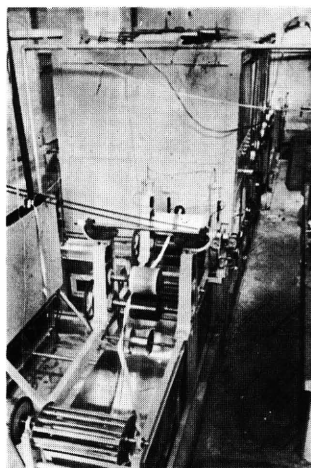
実 験 の 部

実 験 〔I〕 中間工業規模での外部樹脂脱落工程までの試験

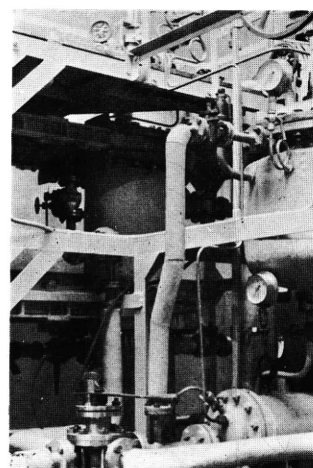
試 料 : 単糸 3 dé および 8 dé のレイヨントウ (総デニール10万のブライト) でトウ状で“Presiton”加工を行ったもの。

樹 脂 液 : 前報に準ずる。

装 置 : トウの先樹脂加工は前報に準じ連続式本学の加工機を使用、このものは第11報の装置をさらに大巾に改修したもので、細部は未発表であるが後報に譲る (第1図参照)。次にピーリング工程は本学のバッチ式樹脂加工機³⁾を用いた (第2図参照)。



第 1 図



第 2 図

方 法 : 前報に準ずる⁴⁾。

ピーリングの条件は前報の結果から比較的好成績のものを採用した。記号等の便宜上表に示した。

第1表 ピーリング処理試薬と条件

試薬および条件 ピーリング法の記号	マーセル石 濃度 (%)	サンレックス 濃度 (%)	サンモール 濃度 (%)	サンモール 濃度 (%)	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	浴 比
a (前報F)	0.5	0.5	0.5	0.5	80	60	1 : 50
b (" G)	0.3	0.3	0.2	0.2	60	30	1 : 50
c (" H)	0.2	0.2	0.1	0.1	60	15	1 : 50

実 験 〔II〕

試 料 : 実験〔I〕のものまたはこれに準ずるもの。

i) 反応染色および第2外表樹脂加工

- a) 染 料 : Procion Brilliant Red 2 BS
Procion Brilliant Blue RS
- b) 樹 脂 : Sumitex Resin F-5 (樹脂分50%)
Sumitex Resin G-2 (樹脂分40%)

- c) 触媒 : Sumitex Accelerator KX
- d) 処法 : 繊維試料 100 g
 染料 (1% 染色として) 1 g
 Na_2SO_4 72 g
 Na_2CO_3 18 g
 Resin (0.6% 樹脂濃度として) $\begin{cases} \text{F-5 の時} & 36 \text{ g} \\ \text{or(G-2の時)} & 45 \text{ g} \end{cases}$
 触媒 $\begin{cases} \text{F-5 の時} & 7.2 \text{ g (樹脂液の20\%)} \\ \text{or(G-2の時)} & 13.5 \text{ g (" 30\%)} \end{cases}$
 浴比 1 : 30
 温度 30 °C
- e) 加工 : 同一浴にて次の順で染色および樹脂加工を行う。
1. 樹脂を適量の水で稀釈しこれに稀釈した触媒を混入しさらに水でうすめた染料を加える。
 2. 上の液に繊維試料を浸漬し10分の後 Na_2SO_4 を徐々に加え40分間に加え終ると次に Na_2CO_3 を添加し、60分間浸漬を続け染色する (適宜攪拌) 絞率100%に絞る (この際はローラー)。
 3. 次に 75 °C で20分間中間乾燥を行う。
 4. 130 °C で10分間キユーアを行う。
 5. 最後にサンレックスA 2g/l, 浴比 1 : 50 で 95 °C で10分間ソーピングし乾燥する。
- ii) 諸測定
- a) 結節強伸度 b) 圧縮回復率 (前報に準ずる)
 - c) 日光堅牢度 : 染色および第2 外表樹脂加工試料を 7~8cm 平方のボール紙に一定張力の下に引揃え両端をテープで貼りつけ, Fade-o-meter に15時間曝露し未処理のものと比較した。

結果および考察

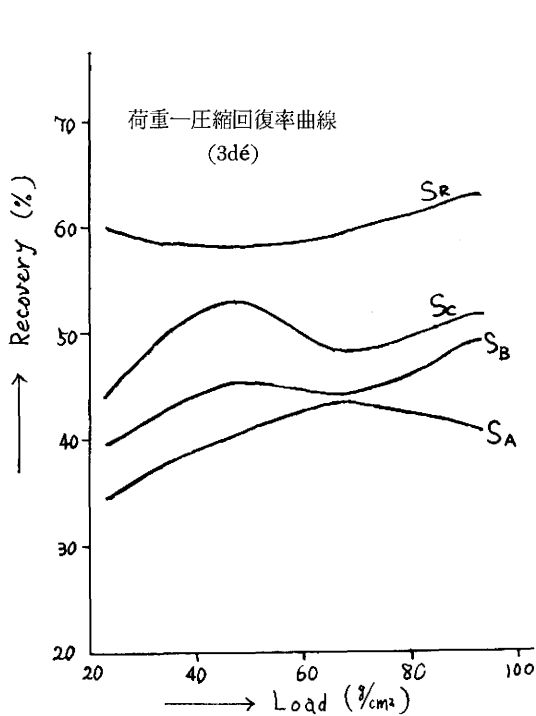
実験 [I]

第2表は 3 dé および 8 dé 各試料を中間工業規模で先樹脂加工とピーリングを行ったものについての全樹脂と定着および高温アルカリ可溶性樹脂の量とそれ等の脱落および保持率を測定乃至算出した値などである。尚結節強伸度を合わせ示した。ピーリング処理によって脱落する全樹脂量は樹脂の Add on の41.5~11%に亘って種々であるが、その内、定着樹脂の脱落率は左程大きくはなくピーリングの苛酷さ緩徐さによって 29~0.6% の範囲に亘っている。したがってその保持率は71~99.4%という事になる。又第2表の高温アルカリ可溶性樹脂の脱落し得る量は 3 dé および 8 dé において夫々1.52および3.41% (繊維試料に対して) あった訳であるが、これ等が各々ピーリングの後には条件によって異なる 0.5~0.6% (3 dé) および 0.97~1.45% (8 dé) に減少している。この事はピーリングによって脱落した樹脂の内、高温アルカリ可溶性樹脂が甚だ高率であって67.1~58.5% (3 dé) および71.6~57.5% (8 dé) におよんでいる事を意味する。後章で圧縮回復率のデータと考え合せるとよくわかるのであるが、この種の可溶性樹脂は主として外部樹脂であろうと推察せられ、ピーリングとしては充分よく脱落せしめた方がよい訳である。尚ピーリング後の定着樹脂量の大小と可溶性樹脂とが結節強伸度や圧縮回復率とに大いに関係があり、両者を共に向上するためには甚だむづかしい限度がある様である。第2表からも明らかな様に定着樹脂のより大きいものは

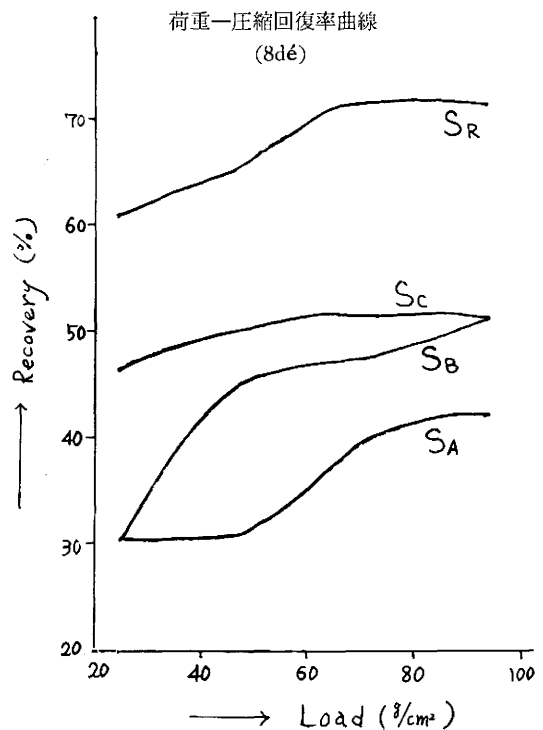
第2表 各試料のピーリング前後の全、定着、可溶性樹脂量と脱落および保持率と結節強伸度

試料	樹脂量と 条件 比率 記号	全樹脂量 (%)	定着 樹脂量 (%)	アルカリ 90°Cソ ーピング による脱 落樹脂量 (%)	脱落した 全樹脂量 (%)	ピーリングによる 定着樹脂の		ピーリング後の試 料の高温アルカリ 可溶性樹脂の		結節 強度 (g/d) _k	結節 伸度 (%) _k
						脱落率	保持率	脱落率	保持率		
3 dé	ピーリング前 (R)	9.92	8.40	1.52	0	0	0	0	0	0.29	9.4
	ピーリング後 高温・60分 (S _a)	6.45	5.95	0.50	35	29	71	67.1	32.9	0.49	9.2
	同 上 60°C×30分 (S _b)	8.18	7.55	0.63	17.5	10	90	58.5	41.5	0.46	10.8
	同 上 60°C×15分 (S _c)	8.20	7.60	0.60	11	9.5	90.5	60.5	39.5	0.35	8.7
8 dé	ピーリング前 (R)	8.29	4.88	3.41	0	0	0	0	0	0.40	3.3
	ピーリング後 80°C×60分 (S _a)	4.84	3.87	0.97	41.5	20.7	79.3	71.6	28.4	0.74	3.5
	同 上 60°C×30分 (S _b)	5.23	4.08	1.15	36.9	17.5	82.5	66.3	33.7	0.67	4.5
	同 上 60°C×16分 (S _c)	6.30	4.85	1.45	34.0	0.6	99.4	57.5	42.5	0.65	5.0

結節強度はより小さく、またピーリングの度合のよりはげしく可溶性樹脂のより少ないもの程結節はより強い。加工段階によって圧縮弾性的挙動がどの様になるかは第3図および第4図によってみられる(図中 S_A, S_B, S_C は S_a, S_b, S_c のこと)。各図の記号は第2表の記号に対応する。図からわか



第3図



第4図

る様にピーリングを行わないRは圧縮回復率は一番高いのであるが結節強度は最も低い。ピーリングは確かに結節強度を向上させる。しかし圧縮回復率その他の性質との調和のために限度がある。ピーリングによって定着樹脂を甚しく脱落せしめる事は望ましくはなく、結節強度を上昇しても圧縮弾性的挙動が悪くなって来る。ピーリングの条件の最も苛酷な S_a では、特に 3 dé の場合、定着樹脂の脱落率が約30%である為か芯部加工効果が相当減殺されているらしく、(その為に結節強度は上昇しているが) 圧縮回復率が重荷重では低下している。同様の点について 8 dé の方をみると定着樹脂の約80%は保持せられている為か S_a では圧縮回復率は重荷重でも尚上昇しつつある。そして結節は3者の中最も高い。しかし圧縮回復率をより向上するためにはより緩徐な条件をえらぶ可きであろう。3 dé, 8 dé 両者を通じて最も緩徐な条件の S_c が定着樹脂保持率も大きく 100 g/□ cm までの各荷重の下で圧縮回復率が S_a, S_b, S_c の中最も大きい。

次にこれ等試料を Procion Brilliant Red 2 BS, Procion Brilliant Blue RS, Remazol Brilliant Red BB, および Cibacron Blue 3 G などを用い反応染色を行い夫々定性的乍ら比較してみた。前者は 8 dé について、最後のものは 3 dé について試験した。その結果は 8 dé および 3 dé を通じてピーリングの最もはげしい S_a のものが Procion Brilliant Red 2 BS の場合明らかに最も濃厚に染まっている(第5図の写真参照、但し説明文の A, B, C は a, b, c にてピーリングのこと)。



第 5 図

(上段)			
8 dé. パッチ式染色機による染色	8 dé. ビーカー染色法による染色	3 dé. 中間工業的 染色樹脂加工 Procion Brill. Red 2 BS	8 dé. 中間工業的 染色樹脂加工 Procion Brill. Red 2 BS
同上(A), 同上(B)	同上(A), 同上(B)	" " " (T _A)	" " " (T _A)
同上(C), 同上(R)	同上(C), 同上(R)	" " " (T _B)	" " Blue RS (T _B)
(Procion Brill. Red 2BS)	(Procion Brill. Blue RS)	(Sumitex Resin F-5)	(Sumitex Resin G-2)
		" " " (T _C)	" " Red 2BS (T _C)

(下段) 左から 3 dé. 中間工業的染色樹脂加工 T_A, T_B, T_C の順 (Procion Brill. Red 2 BS+Sumitex Resin F-5)

実 験〔Ⅱ〕 反応型同時染色樹脂加工

(i) 3 dé レイヨン・トウの場合 (反応染料と Sumitex Resin F-5)

実験〔Ⅰ〕で芯部樹脂加工とピーリングを行った試料を Procion Brilliant Red 2 BS で染色し次に Sumitex Resin F-5 で樹脂加工(実験法の通り)したものの諸性質を検討した。第3表はこの様な各試料の結節強伸度のデータであるが比較のための便宜上第2表のものを併記した。この表にも明らかな如く、また先にも言及した様にピーリングの深まるにしたがって結節強度が明瞭に上昇

している。そしてその上「反応染色と第2外表樹脂加工」とによって再びわずかに低下している。

第3表 3 dé の各加工段階での結節強伸度

加工段階	記号	結節強度 (g/d) _k	結節伸度 (%) _k
第1樹脂加工と(ソーピング)	R	0.29	9.4
同上ピーリング後	P _a	0.49	9.21
同上	P _b	0.46	10.8
同上	P _c	0.35	8.7
P _a の反応染色同時樹脂加工	T _a	0.45	9.4
P _b の同上加工	T _b	0.44	10.4
P _c の同上加工	T _c	0.34	8.5

く反応を可能ならしめたものと考えられる。堅牢度については後で述べる。

圧縮弾性的挙動への影響。

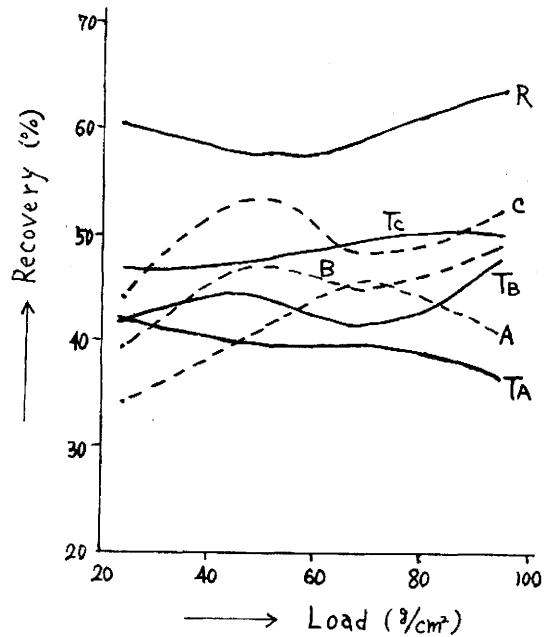
第6図は実験〔I〕の試料のabcのものに反応染色と第2反応樹脂との同時加工によって得られた試料の圧縮回復-荷重曲線である。但し点線の曲線はピーリングのみのもので比較のため併記した(A, B, Cはa, b, cを表す)。

ピーリング後の、この後処理の圧縮回復への影響は図より明らかな如く、T_a, T_b, T_cは低荷重においてはどれもP_a, P_b, P_cよりも上昇し、重荷重においては逆にどれも低下している。

この事は第2の表面樹脂のため少々硬さを増した事と、他方において染色の際のアルカリの影響のため定着樹脂の幾分か脱落を起した事に起因していると考えられる。とすれば上の事は実験〔I〕で説明した事からもよく納得出来る事であり、従来からの我々の見解ともよく一致する。この図から明瞭な様にピーリングを余り深くする事は甚だ不利であることがわかる。

次に染色状態をみるに、染料と第2樹脂とが共存する場合の染色では、単独染色の場合よりも稍淡色に上る。

また染色と第2外表樹脂加工と同時にを行った場合においても、単独の場合の先の例の如くピーリングの最も強く強い条件のP_aの試料は明らかに感知出来る程度により濃厚に染っている。この事はP_aによってより多くの繊維素-OHが露呈され、染料や第2樹脂に対してよりよ



第6図

第4表 8 dé の場合 加工各段階での結節強伸度

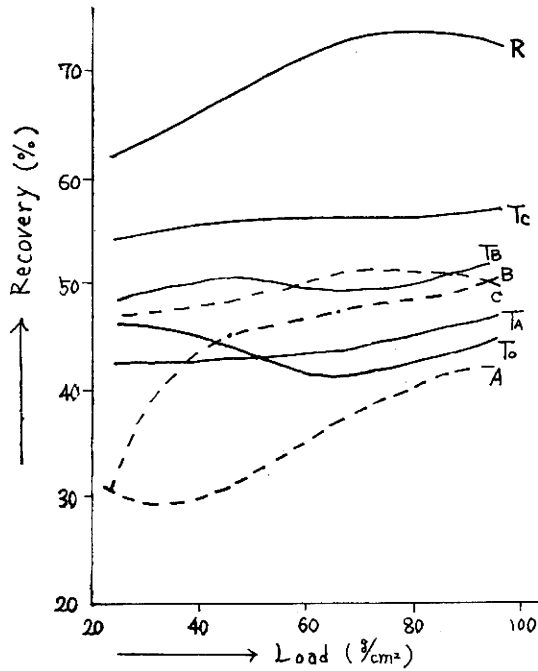
試料の加工有無及段階	記号	結節強度 (g/d) _k	結節伸度 (%) _k	備考
原試料(加工無)	n ₀ -R	1.17	12.6	
第1樹脂加工(芯部主眼)	R	0.40	3.3	ソーピングのみ
原試料に反応型染色樹脂同時加工	T ₀	0.96	9.6	$\frac{1.17-0.96}{1.17} \times 100 = 17.95\%$ (T処理による表面樹脂のため低下)
Rをピーリング(a)で処理	P _a	0.74	3.5	
Rをピーリング(b)で処理	P _b	0.67	4.5	
Rをピーリング(c)で処理	P _c	0.65	5.0	
P _a を反応型染色樹脂同時加工	T _a	0.61	7.2	$\frac{0.74-0.61}{0.74} \times 100 = 17.6\%$ (T処理による表面樹脂のため低下)
P _b を同上加工	T _b	0.58	5.1	$\frac{0.67-0.58}{0.67} \times 100 = 13.42\%$ (同上)
P _c を同上加工	T _c	0.50	3.7	$\frac{0.65-0.50}{0.65} \times 100 = 23.1\%$ (同上) 平均 18.04%

(ii) 8 dé レイヨン・トウの場合 (反応染料と Sumitex Resin G-2)

ピーリング条件 a と c との試料については Procion Brilliant Red 2 BS, b の試料については Procion Brilliant Blue RS を用い第 2 樹脂としてこの場合は Sumitex Resin G-2 とで処理した。また比較のため全然樹脂加工を施していない試料についても反応染料と第 2 樹脂とで処理した。

(イ) 結節強伸度 データは第 4 表の通りである。この表から明らかな如く結節強(伸)度に関する限り 3 dé の場合と略々同様の現象が認められる。

3 dé の場合は反応染色と同時樹脂加工とによる結節強度の低下は只わずかであったが, 8 dé の場合



第 7 図

では明瞭に低下の傾向が認められる。若しこの低下が繊維の表面にある第 2 樹脂に主として起因すると仮定して第 4 表から計算してみると備考欄に示した如く未処理の繊維に「染色・樹脂」加工 (T_0) で約 18% (17.95%) の結節強度の低下となっている。 T_a で 17.6%, T_b で 13.5%, T_c で 23.1% で 3 者の平均は 18.04% である。偶然の一致かどうかは今後の研究に待つ (3 dé の時は全体の差がわずかでこの様な考えが当てはまるか, また意味があるかどうか明らかでないが, 8.17, 4.35, 2.86% となっている)。

(ロ) 圧縮弾性挙動

第 7 図は第 4 表の各種の記号の試料について圧縮回復率-荷重曲線を示した。その点線はピーリングのみのものである (P_a, P_b, P_c)。 P_a, P_b, P_c の何れもが荷重の増大するにしたがって圧縮回復率は上昇している事を示している。すなわち繊維の芯部加工による構造改質は達成されている。この事は第 2 表のデータ

から明らかな如く, 定着樹脂の保持率は 3 dé のより高く 79.3, 82.5, 99.4% で, 且つ P_a, P_b では高温可溶性樹脂の脱落率がより大 (保持率はより小) である事から当然期待出来る。

3 dé と比較して甚だ興味がある。

また T_a, T_b, T_c は P_a, P_b, P_c に比し何れも各荷重において圧縮回復率は上昇している。すなわち 8 dé で Sumitex Resin G-2 の場合は 3 dé で同 F-5 の場合に比し反応型同時染色樹脂加工が圧縮回復率の低下よりは寧ろ向上に役立っている事

第 5 表 種々の加工段階のものに種々の染色を施した時の日光堅牢度

処 理	記 号	使 用 染 料	堅牢度 (級)
R を (a) でピーリングしたまま反応染色 (第 2 樹脂はなし)	$(n_0-R)_{a-e}$	Cibacron Brilliant Red 3 B	5
同 上	$(n_0-R)_{a-r}$	Remazol Brilliant Blue RS	5
同 上	$(n_0-R)_{a-p}$	Procion Brilliant Red 2 BS	5
同 上 処 理 後 第 2 樹 脂 加 工	$(P_a)_{a-p+Res.2}$	同 上	3
原試料に直ちに反応型染色と同時第 2 樹脂加工	$(T_0)_{(a-R_2)}$	同 上	2
P_a 試 料 に 同 上 加 工	$(T_a)_{(a-R_2)}$	同 上	4~5
P_b 試 料 に 同 上 加 工	$(T_b)_{(a-R_2)}$	同 上	4~5
P_c 試 料 に 同 上 加 工	$(T_c)_{(a-R_2)}$	Procion Brilliant Red 2 BS	4~5

がわかる。一方芯部樹脂加工を施さずして反応染色およびG-2同時加工のもの T_0 は低荷重では T_a のよりは稍上位にあるが、重荷重では T_a, T_b, T_c の何れよりも下位にあって、一方では結節強度は高いが、圧縮回復の挙動の点からは好ましくない事がわかる。

(ハ) 染色性と日光堅牢度

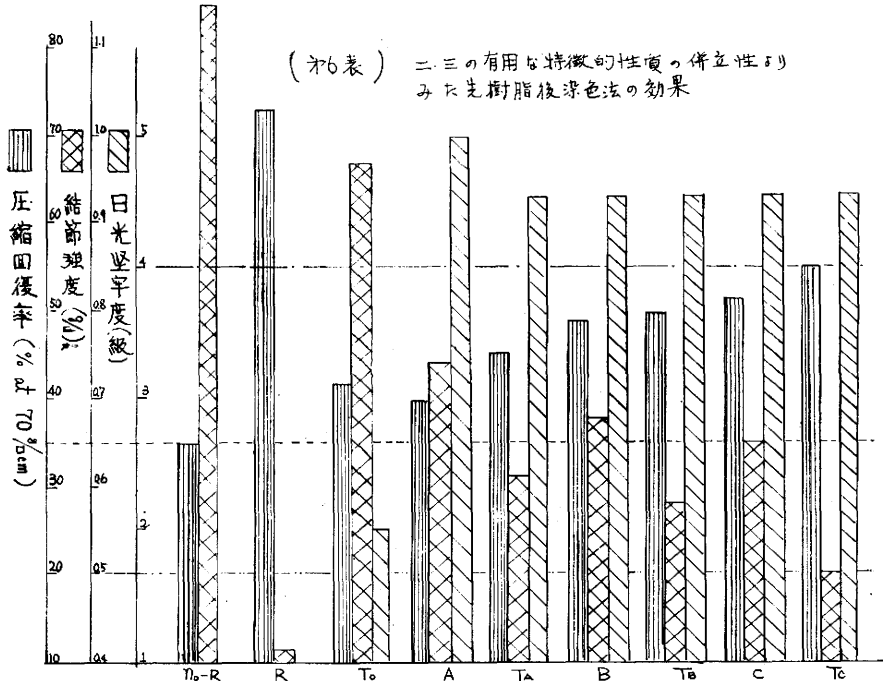
同時樹脂染色では稍淡色に上る傾向があるが、染めむらはなかった。実験法に記した如くして日光堅牢度を測定し第5表に示した。

この表からわかる様に全然樹脂加工を施さない試料 (n_0-R) では各種使用した反応染料で何れも5級であった。未加工上に「反応染色と外表樹脂」の T_0 は2級、 P_a に反応染色を行って後に外表樹脂を施したもの、すなわち P_{a+a+R2} は3級であった。然るに T_a, T_b, T_c すなわち「同時染色-第2樹脂」では、何れも4~5級であった事は興味深い。

総 括

以上実験〔I〕,〔II〕からピーリングが可成りの成績で中間工業規模でも行い得る事を明らかにする事が出来た。また以上各項目について検討中、ピーリングを行う意義も自然明瞭になったと思われる。さ

らにこれに後染色・後樹脂加工を行う事も適当な第2樹脂とそれの条件を選べば圧縮回復率、結節強度、染色堅牢度、等に関して有効な諸性質を最も調和的に共立せしめる事が出来る。第6表は上記の意味において n_0-R, R, T_0, A, B, C およ



(第6表) 二・三の有用な特徴的性質の併立性よりみた先樹脂後染色法の効果

び (T_a)_(a, R2), (T_b)_(a, R2) 或は (T_c)_(a, R2) を比較し一目瞭然たらしめたものである。(但し第6表中A, B, Cは (P_a)_{a, p}, (P_b)_{a, p}, (P_c)_{a, p}のこと)

(付記 本稿は日本化学会第14年会 (1961年4月3日) にて講演)

文 献

- 1) “Presiton” 法という名称は登録はしていないが方法は特許第409189で登録されている。
- 2) 齊藤植夫外：福井大学工学部研究報告 Rayon の樹脂加工に関する研究 (XI), 7, 10 (1958)
- 3) 齊藤植夫外：福井大学工学部研究報告 “ “ “ (XIV), 10, 41 (1961)
- 4) 齊藤植夫外：福井大学工学部研究報告 “ “ “ (XVI), 11, 196 (1962)