

絹織物の防縮加工における溶媒の効果

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	浅井, 紀夫 林, 良之 岡川, 逸郎
巻/号	58巻5号
掲載ページ	p. 396-400
発行年月	1989年10月

絹織物の防縮加工における溶媒の効果*

浅井紀夫¹⁾・林 良之²⁾・岡川逸郎¹⁾

- 1) 京都府中郡峰山町・京都府織物指導所 (〒 627)
- 2) 京都市左京区松ヶ崎・京都工芸繊維大学工芸学部 (〒 606)
(1989年6月8日 受領)

NORIO ASAI¹⁾, YOSHIYUKI HAYASHI²⁾ and ITSURO OKAGAWA¹⁾: Solvent effects on shrink proofing of silk fabrics

前報に引き続き、一越ちりめんの防縮について検討した。溶液中でパッドした織物を予備乾燥せずに熱風処理し、続いてソーピングした。これらの処理布について、沸騰水、絹精練液、DMSO 中でそれぞれ所定の加熱を行った時の収縮率を測定した。樹脂を含まない溶媒のみをパッド、キュアリングしても防縮効果のあることを見出した。この場合、キュアリングを開放系で行うと DMSO が、密閉系で行うと DMSO, DMF, DMAc, スルホラン, エチレングリコール (EG) が防縮効果を示した。HAP 20%を含む溶液 (或は懸濁液) を防縮加工液として用いた場合は、HAP を溶解する溶媒を用いて密閉系でキュアリングした時、最もよい防縮効果を示した。これらの実験での樹脂付着率はいずれの場合も 1%未満であった。これらの結果から絹織物の防縮は結晶領域と非晶領域との中間領域における分子の配向性の向上および架橋によると推論した。

前報 (浅井ら, 1989) において、著者らはアミノホスファゼンの DMSO 溶液を用いて処理すると、一越ちりめん絹織物に著しい防縮効果を与えることを報告した。一方、アミノホスファゼンの水溶液を用いて同様に処理しても防縮効果をほとんど示さない。従って溶媒が防縮効果に大きく影響すると思われる。DMSO や DMF はポリマー溶媒として知られており、繊維結晶領域内にも浸入することができる場合もある (桜田, 1978)。

そこで、防縮効果に及ぼす溶媒の影響を検討し、その結果に基づいて防縮の機構を考察した。

材料と方法

- 1) 試験布は一越ちりめん (32匁目付 経糸21中3本平糸緯糸21中12本 2750 T/m) を用いた。
- 2) 樹脂 HAP (ヘキサアミノシクロトリホスファゼン40%と塩化アンモニウム60%を含む混合物) は前報 (浅井ら, 1989) と同様の方法で合成した。

* 絹織物の防縮, 第2報

3) 溶媒, 水, ジメチルスルホキシド (DMSO), ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルアセトアミド (DMAc), ヘキサメチルホスホリルアミド (HMPA) スルホラン, アセトニトリル (AN), エチレングリコール (EG), グリセリン (G), 1-ヘキサノール (1-H), デカン, キシレンは全て試薬特級 (和光) をそのまま用いた。

4) 試薬, マルセル石けん (第一工業製薬), 界面活性剤ノニポール #200 (三洋化成), チオ硫酸ナトリウム (和光, 特級), 炭酸ナトリウム (和光, 特級) は市販品をそのまま用いた。

5) アルミホイール (住軽マイホイール) は家庭用市販品をそのまま用いた。

方法としては次の様に行った。

溶媒又は樹脂 HAP の溶液 (20%重量濃度, 多くの溶媒では懸濁液) 中に一越ちりめんを浸漬し軽く10分間攪拌後、絞り率約 100% にマングルで絞った。絞り後直ちに所定温度 (100~140°C) で所定時間熱風乾燥機中で加工前の幅に固定してキュアリングを

行った。キュアリングの後、試験布を炭酸ナトリウム (1%) およびソニポール #200 (0.5%) を含む熱水で洗い、更に湯洗、水洗を3回くり返した後風乾した。この試験布を加工前の幅に固定してスチームセットした。

次の3種類の条件下で試験布を処理後乾燥し、その際の試験布の収縮率を測定した。

第I法 (JIS L-1042 B法)、試験布を沸騰水中に30分間浸漬。

第II法、チオ硫酸ナトリウム (4 mM) およびマールセル石けん (4 g/l) を含む水溶液 (以下精練水と呼ぶ) の沸騰液中に60分間浸漬後、湯洗、水洗を3

回行う。

第III法、100°C の DMSO 中に30分間浸漬後、アセトンで洗い、更に湯洗、水洗を3回行う。

結果

溶媒として、DMSO, DMF, DMAc, HMPA, スルホラン, アセトニトリル, エチレングリコール, グリセリン, 1-ヘキサノール, デカン, キシレンそれぞれを含浸後、開放系において100°C, 120°C, 130°C および140°C においてキュアリングを行った時の結果を表-1に示す。未加工布の収縮率は、第I法、第II法、第III法においてそれぞれ19.8%,

第1表 一越ちりめんの収縮 (%) 率に及ぼす溶媒の効果 (開放系)

溶媒	100/02			110/20			120/20			130/10			140/5		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
DMF	20.0	21.7	23.0	20.0	21.5	22.0	19.4	21.3	21.6	19.6	21.7	22.0	19.3	20.9	22.0
DMSO	11.5	15.0	18.8	10.8	14.8	17.9	9.9	14.3	17.0	9.0	13.9	16.6	8.5	13.8	16.6
DMAc	20.3	21.1	22.5	19.4	20.2	21.8	18.9	20.1	21.7	18.8	20.1	21.5	17.3	20.1	21.6
HMPA	20.6	21.5	22.3	19.4	21.0	21.8	18.8	20.9	21.5	17.6	20.3	21.2	16.6	20.0	21.2
スルホラン	18.9	21.0	23.0	19.4	20.9	22.6	19.2	20.9	22.6	18.5	20.3	22.0	18.6	20.3	22.1
AN	18.2	21.8	23.8	18.2	21.7	23.6	18.2	20.9	22.5	18.0	20.5	22.5	18.0	20.3	22.5
EG	12.8	17.9	21.2	12.5	17.8	20.9	12.3	17.5	20.2	11.5	16.9	20.0	10.8	15.8	20.0
G	17.9	21.2	21.3	15.5	19.4	19.5	12.8	16.4	17.9	11.3	13.9	16.3	11.2	13.3	15.8
1-H	20.9	22.4	23.9	20.3	20.6	22.8	19.4	20.6	21.8	18.5	19.8	20.9	17.9	19.9	21.0
デカン	19.4	21.5	22.4	18.9	21.3	22.4	18.8	20.8	22.0	17.8	20.1	22.0	17.8	20.1	22.0
キシレン	18.8	20.9	23.6	18.2	20.9	23.2	17.9	20.3	22.8	17.6	20.3	22.8	17.7	20.2	22.4

*) 収縮試験法のそれぞれ第I, II, III法による測定値

AN: アセトニトリル; EG: エチレングリコール; G: グリセリン; 1-H: 1-ヘキサノール

第2表 一越ちりめん収縮率 (%) に及ぼす溶媒の効果 (密閉系)

溶媒	100/20			110/20			120/20			130/10			140/5		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
DMF	12.1	17.6	20.0	11.0	16.2	19.3	10.6	16.0	19.0	10.7	15.6	18.1	10.7	15.7	17.9
DMSO	4.1	11.8	14.3	3.7	10.8	13.8	3.0	10.7	12.9	2.9	7.9	12.1	2.5	7.5	11.0
DMAc	13.2	16.7	20.0	12.8	16.6	20.0	12.5	15.9	18.6	12.0	15.7	17.9	11.0	15.0	17.1
HMPA	19.8	20.9	21.8	18.6	20.0	21.0	17.3	19.3	20.9	17.3	19.0	20.9	17.2	19.0	20.6
スルホラン	14.2	20.5	22.4	13.3	20.0	21.1	12.9	18.8	20.9	12.7	19.0	20.5	12.5	18.7	20.3
AN	18.0	21.5	23.8	18.0	21.7	23.5	17.8	21.3	22.8	17.8	21.7	22.3	17.7	21.0	22.0
EG	10.1	16.4	19.4	8.3	15.9	19.0	7.5	15.0	18.0	6.8	14.8	17.9	6.3	13.9	16.8
G	17.6	21.1	21.2	16.0	19.3	19.4	13.2	16.3	17.8	12.0	13.8	16.1	11.3	13.5	15.6
1-H	19.5	21.3	22.8	19.3	20.9	22.0	18.6	20.7	21.9	17.6	19.9	21.7	16.8	20.0	21.9
デカン	19.5	21.4	22.3	18.8	21.3	22.2	18.3	20.7	21.8	17.6	20.0	21.8	17.5	20.0	21.8
キシレン	18.7	20.5	23.4	18.2	20.8	23.1	17.6	20.1	22.7	17.5	20.0	22.7	17.3	20.1	22.4

*) 収縮試験法のそれぞれ第I, II, III法による測定値

22.0%, 23.8%であった。DMSO, エチレングリコールおよび高温でのグリセリン処理で弱い防縮効果が見られるが, いずれの場合も第II, III法での収縮試験では十分な防縮効果を示さない。

溶媒は沸点以下の温度においても蒸発する。上記の開放系におけるキュアリングでは, 大部分の溶媒は蒸発して布は乾燥状態になっていた。そこで試験布をアルミホイルで包んで密閉系とし, キュアリング中に繊維表面から溶媒が蒸発しないようにして上記と同様の試験を行い, その結果を第2表に示す。

第1, 2表の結果を比較すると DMSO, DMF, DMAc, スルホラン, エチレングリコールは密閉系での処理の方が高い防縮効果が得られている。キュアリング温度に近い沸点を有する DMF は両者の差が大きい。この密閉系処理布も高温 DMSO 処理布

第3表 HAP 溶液処理* による一越ちりめんの収縮率 (%)

溶媒	収縮試験法		
	I	II	III
DMF	19.0	20.2	22.0
DMSO	1.5	8.0	15.0
DMAc	19.1	19.7	21.9
HMPA	19.0	20.0	22.1
スルホラン	19.2	20.2	21.8
AN	17.8	19.8	21.1
EG	6.8	12.1	18.8
G	9.8	17.2	20.8
1-H	19.4	21.0	22.1
デカン	18.2	20.0	21.1
キシレン	17.1	19.8	22.0

*) 120°C/20分キュアリング

以外は第II, III法による防縮試験では十分な防縮効果を示さない。

開放系, 密閉系いずれの場合も一般にキュアリング温度の高い方が優れた防縮効果を示した。しかし絹の物性を損なわない加熱温度として 140°C が限度であり, これ以上の温度での試験は行っていない。

次に, 前報で絹の防縮加工剤として良好であることが明らかとなった HAP の溶媒効果を検討した。HAP 20%を含む溶液(多くは懸濁液)を用いて試験布を処理して, 120°C, 20分間開放系でキュアリングを行い, 同様に後処理し収縮率を測定した結果を第3表に示す。この表に示されているようにDMSO, エチレングリコールおよびグリセリン以外の溶媒を用いた場合は防縮効果は殆ど得られない。HAP 20%含有液を濾過後濾液の燐含有量を ³¹P NMR を用いて調べると, 上記の3種以外の溶媒中にはヘキサミノシクロトリホスフェゼンは溶解しないことが分かった。

HAP を溶解する上記3種の溶媒のそれぞれ単独および重量比 1:1 の混合溶媒を用いて HAP 20% 溶液(一部懸濁している)を調整し, これらの液を試験布にパッド, 開放系および密閉系においてキュアリングした結果を第4表に示す。開放系のキュアリングでは, エチレングリコール或はグリセリンに DMSO を混合しても効果は見られず, アルコール単独溶媒の結果とはほぼ同一である。一方, 密閉系のキュアリングでは, DMSO との混合溶媒の系はエチレングリコール或はグリセリン単独溶媒の系より

第4表 開放系及び密閉系におけるHAP 溶液処理(120°C)による収縮率 (%)

時間 溶媒	開放系									密閉系(アルミホイル中)								
	5分			10分			20分			5分			10分			20分		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
DMSO	5.7	11.9	17.9	3.0	9.3	16.4	1.5	8.0	15.0	<0.1	4.5	8.9	<0.1	2.1	7.2	<0.1	0.7	6.5
EG	10.0	17.4	22.4	7.5	13.4	19.4	6.8	12.1	18.8	6.0	14.9	18.0	4.3	13.4	17.0	2.1	9.0	15.0
G	16.4	21.0	22.0	13.2	19.1	21.1	9.8	17.2	20.8	12.5	16.4	20.0	9.0	14.9	18.1	7.5	10.1	16.7
DMSO-EG	6.8	13.4	19.4	5.7	12.5	17.9	5.4	11.9	16.0	1.0	9.3	16.2	<0.1	7.5	14.0	<0.1	5.1	12.8
DMSO-G	16.4	18.2	21.7	11.3	17.9	21.3	8.4	15.3	17.8	3.0	12.5	18.8	2.3	11.2	16.6	1.8	10.1	16.6

*1) 収縮試験法のそれぞれ第I, II, III法による測定値

*2) <0.1 は0.1以下を示す。 EG: エチレングリコール; G: グリセリン

はるかに優れた防縮効果を示した。

これらの系でよい防縮効果（第Ⅰ法）が得られても、DMSO 単独溶媒の系での処理布を除いては、第Ⅱ、Ⅲ法での防縮試験ではかなり低い防縮性しか示さない。

本実験で用いた試験布は溶媒単独処理では誤差範囲内で重量の増減はみられない。HAP 溶液を用いた場合、いずれの場合も重量増加は1%未満であった。

考察

絹の結晶構造については、綿、羊毛、合織等の様な明確な結晶領域、非晶領域のみでなく、その中間的な領域が多く存在するのではないかと考えられている（北条ら、1980）。

膨潤力の強い溶媒ほど絹織物を収縮させることから、上記の中間結晶領域における分子の配向及び架橋が絹織物の収縮と密接な関りを持っていると考えられる。

従来の防縮加工法では、水など膨潤力の弱い媒体を用い、予備乾燥により媒体を除去してキュアリング時には樹脂加工剤のみの拡散によって加工効果を期待した。この条件下では中間結晶領域への溶媒或は加工剤の浸透は少なく、従って絹の防縮加工は困難であった。

HAP の DMSO 溶液が絹の防縮に顕著な効果を示す一方、HAP 水溶液は殆ど防縮性を示さないことを我々は前報で明らかにした。HAP が水中で徐々に加水分解すること以外に DMSO と水の溶媒としての効果に大きな相違は見られず、従って溶媒と絹との相互作用に DMSO と水では大きな相違が存在すると考えられる。

そこで、種々の溶媒を用いて絹織物を緊張下に処理した結果が第 1, 2 表である。絹の分子間力は主として双極子、水素結合によると考えられる。従って非プロトン性極性溶媒やプロトン溶媒が中間結晶領域へ浸透し、緊張下での処理のため、分子の配向性の向上が期待される。逆に浸透および膨潤力の強い媒体中では分子間力は切断され、分子間の配向性が乱される結果繊維は収縮を示すと考えられる。収縮試験法第Ⅰ法は和服用に実用化されている方法であるが、家庭で頻りに洗濯が行なわれる可能性のある洋装地には更に過酷な条件下での防縮性が要求さ

れており、これに対応して収縮試験法第Ⅱ、Ⅲ法を考案した。

第 1, 2 表の上方 6 種の溶媒は非プロトン性極性溶媒として知られている。第 1 表に示すように DMF, DMAc, HMPA, スルホラン, アセトニトリルは期待した効果を示さない。開放系の熱風乾燥機中でキュアリングした場合、用いた溶媒の気化は速かだキュアリング終了時には試験布は殆ど乾燥状態になっていた。このような条件下では繊維の配向性向上のために必要な量の溶媒が存在していないとも考えられるので、ピンで固定した試験布全体をアルミホイルで密閉した系でキュアリングした結果が第 2 表に示されている。いずれの場合も密閉系での処理の方が高い防縮性を与える。脂肪族炭化水素デカンや芳香族炭化水素キシレンが弱い防縮性しか与えないことは予測できるが、揮発し易く沸点の低い（153°C）DMF が密閉系で好しい溶媒効果を示すのに、HMPA, アセトニトリルが密閉系においても殆ど防縮性を付与しない理由は明らかでない。

グリセリンよりエチレングリコールの方がやや良好な溶媒効果を示す点は、微妙なバランスによって防縮性が出現することを示唆している。DMSO が顕著な防縮性を付与する点も解明されていないが、この点に関し、体積膨潤度、断面の膨潤度等に関して検討をしている。

樹脂加工によって絹に防縮性を付与することは、前報で我々が報告した DMSO-HAP 系以外に実用に耐える方法の報告はない。HAP の溶媒効果の検討結果を示した第 3 表で明らかなように DMSO が際立ってよい結果を示す。グリセリンおよびエチレングリコールはプロトン性溶媒であり、非プロトン性溶媒の DMSO と組合わせて使用することで効果のあることを期待し比較検討した結果が第 4 表である。DMSO-エチレングリコール混合系は、実用性の点では DMSO 単独と殆ど変わらず、この混合溶媒系は加工費用、溶媒回収の点で利点のある方法と考えられる。

HAP 中の有効成分ヘキサアミノシクロトリホスフェゼンは水中で徐々に加水分解を受け、リン酸トリアミドなどに变化する。HAP 水溶液のバッド・キューア法の際には大部分はリン酸アミド誘導体として反応していることが明らかとなった（林・笹倉、

第5表 HAP及びTAPのDMSO溶液処理 (120°C) による収縮率 (%)

処 理 時 間	5 分			10分			20分		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
樹脂									
HAP	5.7	11.9	17.9	3.0	9.3	16.4	1.5	8.0	15.0
TAP	5.5	11.8	17.9	2.6	8.8	15.9	1.5	8.2	14.7

1989)。そこでオキソ塩化リンと液体アンモニアとの反応により得られるリン酸トリアミド (40%) と塩化アンモニウム (60%) との混合物 (TAP) を樹脂加工剤として用いて、HAP と比較検討した結果を第5表に示す。HAP は煩雑な経路で合成されるのに対し TAP は安い原料と単純な反応で合成される製品であり、HAP と同程度の防縮性を付与することは実用的に興味がある。HAP 或は TAP と絹との反応については検討中である。

以上の実験結果や従来の絹の構造に関する研究から防縮機構として以下の点にまとめた。

1) 膨潤力の強い溶媒 (或はその溶液) は繊維の非結晶および中間結晶領域に浸透する。

2) 中間結晶領域への溶媒の浸透により、より結晶性の増す方向へ分子配向を促進し、水素結合等の繊維間分子間力により繊維分子の易動度が減少する。溶媒自体が繊維分子間の物理化学的分子間力による媒介として作用する場合も考えられる。このためにはキュアリング時に適当量の溶媒が中間結晶領域に存在し、結晶性の増大につれて溶媒はその場から抜け出さなければならないと考えられる。この点が溶媒の構造、沸点等により防縮性の付与が微妙に変化する理由と思われる。

3) 樹脂加工剤を用いた場合、溶媒は単なる加工

剤の媒体としてではなく、当然上記の溶媒効果を期待される。樹脂は架橋剤として繊維間を共有結合で連結し、分子の易動度を低下させると考えられる。

今回の実験では大過剰の HAP を用いて反応した結果を示したが、5% HAP を含む DMSO 溶液を用いても得られる防縮効果は変わらない。これらの加工布の重量増加はいずれも 1% 未満であり、樹脂自体の縮合物の充填による一般の樹脂加工と様子がかなり異なる。HAP 水溶液をレーヨンにパッドし、160°C でキュアリングした繊維表面の ESCA 分析からセルロースとリン化合物との間に一部共有結合が生成し、レーヨンの防縮性が向上することが明らかになっている (林・笹倉, 1989) が絹との反応については不明の点が多く、共有結合および樹脂縮合物による接着効果の両面から現在検討している。

文 献

- 浅井紀夫・林 良之・岡川逸郎 (1989) : 日蚕雑, 58, 77-78.
 林 良之・笹倉忠雄 (1989) : 未発表 (1部は 1989年6月, 繊維機械学会で発表予定).
 北条舒正 (1980), 続・絹糸の構造 p. 215, 信州大学繊維学部, 上田.
 桜田一郎 (1978) : 繊維の科学 p. 103, 三共出版, 東京.