(昭和41年3月8日受理)

重合物による羊毛の防縮加工に関する研究

第3報 ポリウレタン樹脂の付着状態

富敷紡績木曾川工場 坂 井 史 明
大阪大学応用化学教室 小 森 三 郎

STUDIES ON SHRINK PROOFING OF WOOL WITH POLYMER
III. THE STATE OF POLYURETHANE DEPOSIT ON WOOL.

By Chikaaki Sakai* and Saburo Komori**

*(Kurashiki Spinning Co., Ltd., Kisogawa Mill
Kisogawa-cho, Aichi Prefecture, Japan)

** (Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering, Osaka University, Osaka, Japan)

Light microscopic observation was made to confirm polyurethane deposited on wool fibre by various procedures. (Ref. Report I of this series)

In Procedure 1, time-shrinkage curve of the wool treated with adduct from P.P.G. 400 shows that the felting takes place after an induction period.

This felting seems to begin when some of polymers are removed, because microscopic observations shows that some of the polymer block could be removed easily from wool fibres by rubbing between two glass plates in water.

When wool in top sliver is treated, the adducts prepared from P.P.G. 1000 or 2000 form thin films only over the wool surface cannot be removed, making the wool unshrinkable; but in a fabric treatment, the fibre bonding occurs.

When the wool is dissolved in a solution of potassium hydroxide after having been treated with polyurethane in a solvent, the polyurethane residue is deposited only to the edges of scales and a sheath is not formed.

In Procedure V, droplet formation of polyurethane is observed owing to retarded evaporation of its solvent.
(Received March 8, 1966)

1. 緒 言

前報^{1,2)}では Adduct を用いた羊毛のポリウレタン加工について述べたが、本報ではこれら処理羊毛上の樹脂の付着状態を主として光学顕微鏡により観察した。

樹脂の繊維上における付着状態は大別すると

1) 非連続的な樹脂の薄膜による繊維表面の被覆。(スケールマスキング)

2) 比較的大きい塊状をなした樹脂による繊維相互の接合または点接。(スポットウエルディング)がある。

しかしこれは明確に分けられるのではなく両付着状態が同一樹脂で認められる場合もあるが、モノマーで処理すればスケールマスキング、重合物処理ではスポットウ

エルディングが行なわれるともいわれている³⁾。

例えばポリグリシン^{4,5,6)} (無水カーボキシグリシンより) ポリウレア⁷⁾ (アミンとジイソシアナートまたはジイソシアナートのみ) ポリシロキサン⁸⁾ (シランより) は前者に属し、メラミン-ホルムアルデヒド⁹⁾, ポリアミド¹⁰⁾, カゼイン¹¹⁾, ポリメチルメタアクリレート¹²⁾ は後者に属する。

ポリアミドの界面重合法では重合物は極めて薄い膜状で被覆し¹³⁾, 酵素で羊毛のみを分解すると中空チューブが残る¹⁴⁾, 処理糸を解燃すると糸強度が低下することからこの処理ではスケールの被覆が主体であり、スポットウエルディングは皆無かたとえあつたとしても極めてわずかであるといわれている¹⁵⁾。

しかしブレポリマーを利用した界面反応では、ジアミ

ンとセバコイルクロライドを用いたモノマーによるポリアミドの界面重合とは樹脂の付着状態は当然異なることが予想されるが、未だ究明されていない。

本報ではこれを明らかにしようと試みた。

2. 実 験

2.1 供試試料

前報¹⁾に述べた処法 I ~ V に従い処理した試料の一部をそのまま用いた。

2.2 樹脂の染色

樹脂の羊毛繊維上における付着状態を観察するため樹脂のみを下記の方法で着色した。

各種ポリウレタン処理羊毛 0.2 g をラウリル硫酸ナトリウム 0.1 g キャリヤー (クロールベンゾール系) 0.3 g 分散染料 Eastman Polyester Blue GLF 0.1 g をふくむ水溶液 100 ml に常温で浸せきした後、10 min で 100°C に昇温し、さらに 10 min 沸とうを継続した後取出し水洗した。

この条件下では羊毛繊維の汚染はほとんど認め得ず樹脂のみ濃色に着色し、したがって樹脂の付着状態は明りようであつた。

2.3 光学顕微鏡による観察

処理繊維またはトップスライバから繊維を拔出し、抱埋剤として水を用い光学顕微鏡下で観察したが、一部はセロテープ法¹⁶⁾により樹脂の表面状態をみた。

さらに樹脂の羊毛繊維上における付着状態を明らかにするため 5 % カセイカリ溶液で羊毛のみを溶解し、残存した樹脂を観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 処法 I

PPG 400 を用いた Adduct は PPG 1000, 2000 から得た Adduct に比較して繊維処理の場合防縮効果は劣つたが¹⁾、より縮充性の大きい手編毛糸について前報の処法に基づく HMDA-Adduct の二浴処理を行ない、縮充試験¹⁷⁾を行なつた結果は図 1 のように PPG 400 の Adduct 処理では、縮充時間 100 min の所で屈曲を生じている。

これは、この付近で樹脂の脱落が起こつたため急激な縮充の進行が出現したものと推察される。

しかしこの場合でも防縮効果は付着樹脂量と共に増大しているが PPG 1000, 2000 の Adduct ではわずか 3 % 程度の樹脂付着量でもつて長時間の縮充操作に耐える優れた防縮効果が得られる。

PPG 400 の Adduct 処理羊毛を光学顕微鏡下で観察すると図 2 のように樹脂は小塊状をなして繊維上に付着

Fig. 1. Effects of molecular weight of PPG on shrinkage of polyurethane finished wool. (hand knitting yarn)

	PPG $\bar{M}$	NCO %	wt. Increase %
●	400	4.875	5.65
△	1000	5.052	5.14
□	2000	5.210	4.89
○	Untreated

Fig. 2. Polyurethane finished wool in Procedure 1. PPG 400 worsted fabric.

し粒状の薄膜によるスケールマスキングが認められるが、この処理羊毛を水抱埋後スライドガラスとカバーガラスを左右に動かすだけでも樹脂が繊維からはく離し、その接着力の弱いことがうかがわれる。(図 2 で繊維から離れた所で黒く写っている部分がはく離れた樹脂である。)

しかしこの場合でもスライドガラス上で羊毛のみを 5 % カセイカリで溶解除去する¹⁸⁾と図 10 のように円筒状の樹脂の部分的に粒状のさやが残し、一部スケールマスキングが行なわれていることが明らかであるが、ピーカ中で同ようにして羊毛を溶解し残査を集めて光学顕微鏡下で観察すると、図 7 のようにそのほとんどが凝集するが、これは樹脂膜が均一に繊維表面をおおっているのではなく部分的に破れていたためと推察される。

PPG 1000 と 2000 より得た Adduct を使用した場合

Fig. 3. Polyurethane finished wool in Procedure 1, PPG 1000 worsted fabric

Fig. 5. Polyurethane finished wool in Procedure 1, PPG 2000 top sliver.

Fig. 4. Polyurethane finished wool in Procedure 1, PPG 2000 worsted fabric.

Fig. 6 A. Untreated wool (Cellotape method)

は共に類似していて、織物のように構成繊維間隔がせまい場合にはスポットウェルディングが生じている。

図 3, 4 はこの樹脂付着状態を示したものであるが、スポットウェルディングしていない部分は全然樹脂が付着していない。

これは Adduct 溶液が密度の高い織物の組織内へは浸透し難いため繊維組織の表面にでていなかった部分には樹脂が付着しなかつたものと思われる。

そこでこの同じ処理を組織の粗い手編毛糸とトップスライバについて行ない樹脂の付着状態を観察すると、織物の場合とは異なりスケールマスキングが主体をなしていることがわかった。

図 5 はその一例であるが、樹脂がスケール先端部に比較的多く沈着し、連続した薄膜状のものと非連続的にスケール先端を中心として付着しているものとが混在している。

セロテープ法で表面状態をみると図 6 のようにスケールを薄膜が被覆しているのが明らかであるが、羊毛を溶解除去しても樹脂のチューブが残る。

これら処理織物をピーカ中 5% カセイカリ溶液で 90℃ 2 hr 処理して羊毛を溶解し去り、残存した樹脂を観

Fig. 6 B. The same as Fig. 5. (Cellotape method)

察したのが図 7, 8, 9 である。

PPG 2000 では羊毛繊維のスケールのこん跡が明りように残り、繊維表面上で一ように付着していたことが推察されるが、1000 ではあまり明確でなく 400 ではほとんどスケール構造のこん跡は認め難い。これより原料 PPG 分子量の大きいほうがより安定した状態でスケールマスキングしていることが知られる。

スライドガラス上で羊毛のみ溶解した場合でも同よう図 10, 11, 12 に示すように原料 PPG 分子量の大きい樹脂のほうがスケールのこん跡は明りようであるが、

Fig. 7. The residue, after polyurethane finished wool fibres are dissolved for 2 hrs in boiling 5% KOH solution. PPG 4000 Procedure 1

Fig. 8. The same as Fig. 7. PPG 1000 Procedure 1

Fig. 9. The same as Fig. 7. PPG 2000 Procedure 1

PPG 400 では樹脂のチューブが部分的に破れている。

3.2 処法 II

処法 II の水-Adduct 2 浴処理ではアダクト末端イソシアナート基の反応が処法 I の HMDA に対するよりも水に対するほうが遅いため、シリンダー状に繊維表面をおおっていたアダクトが一部流動して液滴を形成したり、繊維相互の接近または接触している箇所では止まって固ま

Fig. 10. Polyurethane residue after wool fibres, which held between two glass plates, are dissolved in KOH solution. PPG 400 Procedure 1

Fig. 11. The same as Fig. 10. PPG 1000 Procedure 1

Fig. 12. The same as Fig. 10. PPG 2000 Procedure 1

り、スポットウェルディングしているのが図 13 から明らかである。

カセイカリ溶液で羊毛のみ溶解除去すると図 14 のように樹脂の薄膜によるスケールマスキングと塊状をなし、付着していた部分が共存していたことがわかる。

3.3 処法 III

Fig. 13. Polyurethane finished wool in Procedure II. worsted fabric.

Fig. 14. The same as Fig. 10. PPG 2000 Procedure II.

この場合は HMDA と Adduct を有機溶剤中で混合した後に用いるからすでに合成されたポリマーによる加工で繊維上での反応は行なわれず、単に溶剤の蒸発のみであり防縮性はあまり大きくないが、処理織物をみるとスポットウェルディングとスケールマスキングが同時に行なわれている。

しかしトップ加工ではスケールマスキングがほとんどで、図 15 に示すように主としてスケール先端部をおおい、小顆粒状の付着が認められる。

羊毛を溶解除去後の樹脂は図 16 のようにスケール先端に主として付着していたことを示している。

3・4 処法 IV, V.

処理濃度にも影響するが、Adduct 単独処理ではポリマーの溶解している有機溶剤の粘度が大きく反応も遅いためかたまつて液滴を形成しようとし、このポリマーをふくんだ液滴は繊維相互に接近したり接触している位置に止まり、溶剤が蒸発した時にはそこをスポットウェルディングする⁹⁾。(図 17)

繊維同志を接合していない残余のポリマーは溶剤が蒸発すると繊維にそつた多くの点で液滴として析出する。この典型的な例は図 18 に示したが、この状態で樹脂が

Fig. 15. Polyurethane finished wool in Procedure III. top sliver.

Fig. 16. The same as Fig. 10. PPG 2000 Procedure III.

Fig. 17. Polyurethane finished wool in Procedure IV. worsted fabric.

有効に防縮性に寄与するのは不可能で、処法Vのクローズドキュアの場合には溶剤の蒸発が遅いため液滴を形成し易くスケールマスキングの度合が低下し防縮性がおとるのはこのためであると推察される。

処法IVのオープンキュアした場合と比べてクローズドキュアではこの溶剤の蒸発が速やかでないから、繊維の接触部以外の単繊維のみの部分でも処理後、この繊維を取巻いている液体の層が破壊してより表面積の小さい安

Fig. 18. Polyurethane finished wool in Procedure V, worsted fabric.

Fig. 19. The same as Fig. 10. PPG 2000 Procedure IV.

定な連続した液滴を生じ、そのまま図 18 のように固まった状態の箇所も見受けられる。

オープンキュアした織物の溶解処理後の樹脂もスケール先端に多く付着していたことを示している。(図 19)

3.5 繊維内部での樹脂の析出

繊維内部に樹脂が析出するためにはまず繊維が十分膨潤している必要があり、この面から考えると最も可能性のあるのは HMDA の水溶液処理後 Adduct で処理した場合であるが、この 2 浴処理により大量に樹脂が付着し繊維間を埋めている部分の横断面を観察しても図 20 で明らかなように樹脂の繊維内での析出は認められなかった。

3.6 X線繊維図

未処理羊毛と HMDA と Adduct の 2 浴処理、溶剤処理、Adduct 単独処理の各羊毛繊維につき X 線繊維図を求めたが、いずれも 5.1 Å の子午線上の α -ヘリックスに基づく干渉が明らかであり、分子構造自体は破壊されてなく、単に繊維表面に樹脂が

Fig. 20. Cross section of polyurethane finished wool in Procedure 1. PPG 2000.

付着しているに過ぎず、ジメチルスルホキシドと TDI で処理した時のようなポリペプチド鎖の配列の乱れ²⁰⁾は認められなかった。(図 21)

総 括

羊毛繊維のウレタン加工を種々の条件下で行ない樹脂の付着状態を光学顕微鏡により観察した結果、被処理物が織物のように構成繊維間の距離が接近している場合はスポットウェルディングとスケールマスキングが同時に行なわれるが、トップスライバのように繊維間隔が大きく接点密度の小さい場合にはほとんどがスケールマスキングであり、特に溶剤処理では Adduct 単独でも、またこれに HMDA が加わってもスケール先端部に主として

Fig. 21. X ray diffraction patterns of polyurethane finished wool.

top left : Untreated top right : Procedure 1
bottom left : Procedure III bottom right : Procedure IV.

樹脂が付着し、HMDA と Adduct の 2 浴処理では薄膜が形成され、原料 PPG の分子量の大きいほうが厚さの均一な膜になり、羊毛繊維表面での拡張も大きく樹脂の形態安定性も大で密着し、従って防縮効果も大きい。

これに反し分子量の小さい場合は樹脂は粒状の被膜を形成し縮充操作中に脱落するものと思われる。

このことは PPG 自体界面活性能を有し、分子量が増加するほど表面活性が著るしくなり表面配列が一層密になるといわれるから¹⁹⁾、原料 PPG 分子量の大きい Adduct のほうが繊維表面での拡張が大きく、さらに PPG 分子量の小さい場合には 1 分子あたりの芳香族の含有率が大きく流動性に劣り、ウレタン結合数も多いため分子間凝集作用が大であるなどの原因によるものであろう。

〔付記〕

本研究にあたり有益なご助言をいただいた大阪大学阿河教授、樹脂の染色にご指示願った京都大学教員養成所中村助教授に深謝する。

なお、種々のご配慮をいただいた倉敷紡績大畑常務取締役ならびに同社研究所の方々に謝意を表する。

文 献

- 1) 坂井, 小森; 織学誌, 22, 466 (1966)
- 2) 坂井, 小森; 織学誌, 22, 473 (1966)
- 3) J. H. Bradbury; *Text. Res. J.*, 33, 824 (1963)
- 4) P. Alexander, J. L. Bailey, D. Carter; *Text. Res. J.*, 20, 385 (1950)
- 5) A. W. Baldwin, T. Barr, J. B. Speakman; *J.*

- Soc. Dyers Colourists.*, 62, 4 (1946)
- 6) J. H. Bradbury, J. D. Leeder; *Text. Res. J.*, 30, 118 (1960)
- 7) T. Barr, C. W. Capp, J. B. Speakman; *J. Soc. Dyers Colourists.*, 62, 338 (1946)
- 8) P. Alexander, D. Carter, C. Earland; *J. Soc. Dyers Colourists.*, 65, 107 (1949)
- 9) H. C. Haller; *Am. Dyestuff Repr.*, 45, 484, (1956)
- 10) D. L. C. Jackson, M. Lipson; *Text. Res. J.*, 21, 156 (1951)
- 11) K. R. Makinson; *Proc. Inter. Wool Textile Res. Conf. Aust.*, E 461 (1956)
- 12) V. Tolgyesi, J. B. Speakman; *J. Soc. Dyers Colourists.*, 78, 404 (1962)
- 13) R. E. Whitfield, L. A. Miller, W. L. Wasley; *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 1607 (1964)
- 14) R. E. Whitfield; *Text. Res. J.*, 35, 237 (1965)
- 15) R. E. Whitfield, W. L. Wasley, R. A. O'Connell, W. Fong; *Text. Res. J.*, 35, 575 (1965)
- 16) J. H. Bradbury, J. D. Leeder; *Text. Res. J.*, 30, 118 (1960)
- 17) 坂井; 織学誌, 20, 243 (1964)
- 18) R. J. Hine, J. R. McPhee; *Text. Res. J.*, 34, 659 (1964)
- 19) 根本, 舟橋, 切刀, 加島; 油化学, 14, 247 (1965)
- 20) M. Horio, M. Funatsu, T. Kondo, K. Sekimoto; *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 42, 153 (1964)