(昭和50年3月14日受理)

水酸化カリウムのアルコール溶液処理による 羊毛繊維のスケール脱離*

京都工芸繊維大学繊維学部 滝 文夫・黒川 昌孝
福井大学工学部 中村 良治
岐阜大学工学部 近 土 隆

DESCALING OF WOOL FIBERS BY THE TREATMENTS WITH VARIOUS ALCOHOLIC SOLUTIONS OF POTASSIUM HYDROXIDE

By Fumio Taki,* Masataka Kurokawa,*
Yoshiharu Nakamura** and Takashi Kondo***

* (Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto City, 606)

** (Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui City, 910)

*** (Faculty of Engineering, Gifu University, Kagamigahara City, 504)

Morphological changes produced on the surface structure of Merino wool fibers by severe treatments with various alcoholic solutions of KOH in undehydrated and dehydrated systems were studied mainly by electron microscopy.

In the undehydrated systems results obtained were summarized as follows:

For the case of *n*-butyl or *n*-amyl alcohol of many monovalent alcohols used in this experiment, interesting phenomena were observed on the fiber surface, where the damage was localized within the cuticle regions during the treatment for 1 hr at 50°C. After the treatment with a 6% ethylene glycol solution of KOH for 1 hr at 50°C, the fibers were coiled and the scales were slightly suffered. In the glycerol solution containing 6% KOH, the chemical attack to scales was much accelerated at the temperatures above 50°C.

For the dehydrated systems, *n*-propyl and *n*-butyl alcohol were tested as the solvents. During the treatment with an 8% *n*-propyl alcohol of KOH for 2 hr at 50°C, descaling occurred and followed by degradation of the cortex. On the contrary, in the dehydrated system of *n*-butyl alcohol, descaled fibers were obtained for prolonged treatment without giving any perceptible damage to the cortical segments. The time of treatment required for descaling was of 17 hr and 40 hr with and without a mild agitation, respectively.

(Received March 14, 1975)

1. 緒 言

羊毛繊維を、水酸化カリウム(以下KOHと記す)のアルコール溶液により温和な条件下で処理する方法は、防縮加工に^{1),2)}、また樹脂加工の前処理や表面改質に応用されてきた^{3),4)}。著者らは、これらの処理条件をさらに厳しくし、アルコールの種類を1価アルコールから3価アルコールまで変え、また無水の炭酸カリウム(以下無水K₂CO₃と記す)により溶液を脱水した場合としない

場合について検討し、若干新しい知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

試料は、メリノ64's羊毛を常法により精製して使用した。

2.1 脱水しないKOHのアルコール溶液による処理

この場合、浴比は1:100、KOH濃度、溶媒のアルコールの種類、処理温度、処理時間および試料の水分を変えて検討した。後処理には、硫酸のエタノール溶液による中和を室温で5~10分間行い、水洗いを充分行なった後風乾した。

* この報文を「羊毛の繊維構造および物理化学的性質に関する研究(第1報)」、Studies on the Fiber Structure and Physicochemical Properties of Wool (Part 1)」とする。

2.2 脱水したKOHのアルコール溶液による処理

前述の脱水しない溶液系の処理においては、系中の水分がアルカリの作用に大きく影響する^{1),2)}。そこで、無水 K_2CO_3 で脱水したKOHのアルコール溶液で、乾燥羊毛の処理を行なった。この場合の後処理には、エタノールによる洗浄、塩酸のエタノール溶液による中和、水洗いおよび風乾を行なった。

2.3 処理した繊維の形態の観察

試料の形態変化の観察には、光学顕微鏡（オリンパス製；以下光顕と記す）、透過型電子顕微鏡（日本電子製 JEM-7 型；以下 TEM と記す；試料の作成にはコロジオン・カーボン 2 段レプリカ法を使用）および走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-S1 型および JSM-50A 型；以下 SEM と記す；試料の蒸着にはカーボン・純金法を使用）を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 脱水しないKOHのアルコール溶液による処理

最初に、1 価アルコール溶液による処理の場合、温度は 50℃、時間は 1 時間の条件を一定にして各溶媒の影響を見た。ここで処理温度は、メタノールの沸点以下という制約から一応 50℃とした。この場合、エタノール溶液では KOH 濃度 4% において、光顕により繊維全体の損傷が進む様子が観察された。しかし、メタノール溶液による処理では、エタノール溶液の場合に比べて、アルカリの作用は緩やかであった。これと同じ傾向が、ポリエステル繊維に対する KOH のアルコール溶液の処理について報告されている³⁾。一方、アルキル基の炭素数を 3~5 に変えた *n*-プロピルアルコール（1-プロパノール）、*n*-ブチルアルコール（1-ブタノール）、*iso*-ブチルアルコールおよび *n*-アミルアルコール（1-ペンタノール）などの溶液では、光顕によってスケールの脱離が判別できる KOH 濃度は、それぞれ 6%、8%（~10%）、8% および 10% と増大した。すなわち、アルカリのスケールへの作用は、アルコールの炭素鎖の増大に伴って緩慢になった。ここでは、1-プロパノール溶液の場合と 1-ブタノール溶液の場合の試料の SEM による写真を示す。図 1 (a) は未処理試料、(b) および (c) は、6% および 8% KOH の 1-プロパノール溶液による処理に関するもので、スケールのはく離が進むと同時に、損傷はコルテックスにも及ぶ。一方、図 1 (d) および (e) は、8% および 10% KOH の 1-ブタノール溶液による処理を行なった場合で、スケールは損傷を受けながらも離れるが、アルカリの作用はコルテックスの内部には及びにく

Fig. 1 Scanning electron micrographs of Merino fibers; (a) untreated; treated with 1-propanolic KOH at 50℃ for 1 hr; conc. of KOH; (b) 6%; (c) 8%; treated with 1-butanolic KOH at 50℃ for 1 hr; conc. of KOH; (d) 8%; (e) 10%.

い。図 1 (e) の A の部分は、露出したコルテックスで、ミクロフィブリルが確認される。B の部分は、クチクル層の一部であろう^{4),7),8)}。

次に、2 価アルコールのエチレングリコール溶液による 50℃、1 時間の処理の場合、図 2 (a) および (b) に示されているように、繊維はコイル状になったり、わん曲したりしている。また、スケールに対する損傷は顕著ではない。これは、羊毛繊維の膨潤度が、オルソーコルテックス側で高く、パラコルテックス側で低く⁹⁾、パイ

Fig. 2 Light micrographs of wool treated with ethylene glycolic KOH at 50°C for 1 hr; conc. of KOH; (a) 6%; (b) 8%.

Fig. 3 Replicas of wool treated with 6% glycerolic KOH for 1 hr; (a) at 50°C; (b) at 75°C.

メタル的な性質が現われた結果と考えられる。

一方、3価アルコールのグリセリン溶液による処理の場合、KOH濃度6%、処理時間は1時間に保ち、50°Cと75°Cにおいて処理した試料の2段レプリカのTEMによる写真を図3(a)および(b)に示す。この場合、75°Cにおいては50°Cの場合より溶液の粘度が大きく低下し(グリセリンのみの粘度は、50°Cで1.42 p, 75°Cにおいて0.39 p)、アルカリの作用が顕著になったものと考えられる。

なお、試料の水分もアルカリの作用に影響し、乾燥試料ほど損傷は緩慢になった。

3.2 脱水したKOHのアルコール溶液による処理

脱水したKOHの1-プロパノール溶液による50°Cにおける処理において、KOH初期濃度(無水 K_2CO_3 で脱水する前のKOH濃度の意)4%、1.5時間後にスケールのはく離していく様子が観察された。また、KOH初期濃度8%、2時間後には損傷はコルテックスにも及んだ。

一方、脱水したKOHの1-ブタノール溶液による処理の場合、KOH初期濃度8%で振とうを加えない場合、スケールのはく離が顕著になるのに26時間要し、40時間後にスケールのはく離が完結した一様な表面を見ることができた(図4(a)および(b))。この同じ系で、振と

Fig. 4 Light micrographs of dried wool treated with dehydrated 1-butanolic KOH at 50°C; initial conc. of KOH: 8%; (a) for 26 hr; (b) for 40 hr; magnification 320X.

うを加えながら処理すると脱スケールに要する時間は大きく短縮され、KOH初期濃度6%、17時間後で可能となった¹⁰⁾。

3.3 KOHのアルコール溶液の羊毛繊維に対する作用の検討

Leederら⁹⁾は、種々の動物の毛のクチクルは、エビクチクルに包まれた独立した表皮細胞から形成されていることを実証した。また、Nakamuraら⁷⁾により、エビクチクル同志の間およびエビクチクルとコルテックスの間には、両者を接着する充填層が存在することが示され、その役割について検討された。すなわち、この充填層は、直接繊維表面に露出し、また細胞膜錯合体(cell membrane complex)に連結しており、極めて親水性に富むということである⁹⁾。従来Speakmanらの研究¹¹⁾により、羊毛のpore sizeという術語が使われてきたが、最近の知見からは、これは既述の充填層のporeを問題にしてきたと考えざるを得ない。

本実験の結果からすると、1-ブタノール分子以上の大きさの1価アルコールからなる脱水したKOHのアルコール溶液による乾燥羊毛に対する作用は、スケールに対しても極めて緩慢であり、さらにコルテックスには及びにくい。従って、これらのKOHのアルコール溶液のエビクチクルに対する浸透機構、さらにアルカリの作用がコルテックスに及びにくい原因が残された問題になり、この点から羊毛繊維のpore sizeというものを再検討する必要があると考えられる。

本実験の一部が公表された¹²⁾後、羊毛の脱スケールを直接目的とする方法が相次いで発表された。すなわち、ギ酸水溶液中で振とうを加える方法¹³⁾、また80%ジクロル酢酸水溶液中で超音波を当てる方法¹⁴⁾などである。本報告の方法では、これらの方法のようにスケールを単離することは出来ないが、コルテックスに対する損傷を最小限度に止めて脱スケールが可能であると考えられる。従って、この方法は、クチクルおよびコルテックスの物

理化学的性質の研究の手段として有効で、すでに応用されている^{18), 19)}。

付 記：本研究は、昭和44年第5回繊維連合講演会(大阪)等において発表した。

終りに、本実験を進めるに当って懇切な御教示を賜った京都工芸繊維大学、小西孝助教授および黒沢喜一郎講師に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M.R. Freney, M. Lipson; *Nature*, **145**, 25 (1940)
- 2) M. Lipson; *J. Text. Inst.*, **38**, 279 (1947)
- 3) J. Delmenico et al; *Text. Res. J.*, **24**, 828 (1954)
- 4) A.R. Haly, J. Griffith; *Text. Res. J.*, **28**, 32 (1958)
- 5) 橋本 健; 繊維学誌, **15**, 794 (1959)
- 6) J.D. Leeder, J.H. Bradbury; *Nature*, **218**, 694 (1968)

- 7) Y. Nakamura, S. Matsukawa; *Text. Res. J.*, **41**, 1001 (1971)
- 8) 中村良治; 染色工業, **21**, 66 (1973)
- 9) M. Horio, T. Kondo; *Text. Res. J.*, **23**, 373 (1953)
- 10) 滝, 木本, 黒川; 未発表, (1975)
- 11) D. Harrison, J.B. Speakman; *Text. Res. J.*, **28**, 1005 (1958)
- 12) 滝, 安居, 小西, 黒川; 繊維学会, 昭和45年秋季研究発表会講演要旨集, p.12
- 13) J.H. Bradbury, D.E. Peters; *Text. Res. J.*, **42**, 248 (1972)
- 14) 安藤, 稲垣, 近土; 繊維学会, 昭和48年秋季研究発表会講演要旨集, p.51
- 15) 中村良治, 鎌田健一, 田中俊雄; 繊維学誌, **28**, 160 (1972)
- 16) 滝, 正田, 村井, 小西, 黒川; 繊維学会, 昭和48年年次大会研究発表会講演要旨集, p.126

(昭和50年2月17日受理)

ナイロン6, ポリエステル繊維のマイクロ波加熱における媒体の効果*

京都工芸繊維大学工学部 脇田登美司・富原康晴
 福井大学教育学部 青木 一三
 大阪府立大学工学部 黒木宣彦

EFFECT OF MEDIUM ON THE FINE STRUCTURE OF NYLON 6 AND POLYESTER FIBER TREATED BY MICROWAVE HEATING*

By Tomiji Wakida,** Yasuharu Tomihara,**
 Ichizo Aoki,*** Nobuhiko Kuroki****

** (Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
 Matsugasaki, Sakyo-Ku, Kyoto-City, Japan)

*** (Fukui University, Fukui-City, Japan)

**** (University of Osaka Prefecture, Sakai-City, Japan)

The effect of medium on the Microwave heating has been studied for nylon 6 and polyester. Filaments lapped with a paper were impregnated with water, aqueous urea solution, benzyl alcohol, propylene glycol, ethylene glycol, diethylene glycol and glycerine, and heated 10 to 90 sec in a glass tube using a microwave apparatus (2450 MHz, 550 W). The change in the fine structure was investigated by the measurement of X-ray diffraction, density and stress-elongation relationship curve.

For both nylon 6 and polyester filaments, the microwave heating treatment increased the crystallinity and the crystallite size. Aqueous urea solution, glycerine, diethylene glycol, ethylene glycol and propylene glycol were more effective than water as media for the microwave heating.

(Received February 17, 1975)

*この報文を「染色加工の単位操作に関する研究(第11報), Studies on the Unit Operation of Dyeing Process (Part 11)」とする。