一般報文

(平成3年3月25日受理)

有機溶媒による絹布の膨潤^{*1}

京都工芸繊維大学工芸学部 林 良之・清水 富男・老田 達生・
樽井 栄満・谷口由希子
京都府織物指導所 岡川 逸郎・浅井 紀夫
日東紡績(株)加工研究所 笹倉 忠雄

SWELLING OF SILK FABRIC BY ORGANIC SOLVENTS^{*1}

*Yoshiyuki Hayashi, Tomio Shimizu, Tatsuo Oida, Yoshimitsu Tarui, Yukiko Taniguchi,
Itsuo Okagawa^{*2}, Norio Asai^{*2}, and Tadao Sasakura^{*3}*

Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki
Kyoto, 606 Japan

^{*2} Kyoto Prefectural Textile Industry Guidance Center, Mineyama, Kyoto Pref., 627
Japan

^{*3} Nitto Boseki Co., Nishikuwazu, Itami, 664 Japan

ABSTRACT: Swelling of silk and rayon fabrics by organic solvents depended on the kind and the temperature of the solvents and the period of immersion. The degree of swelling after the shrink proofing using phosphoryl amide was comparable to that before the proofing. Dimethyl sulfoxide was one of the best solvents for the shrink proofing by phosphoric amides. Some of the fundamentals governing the shrinkage of silk goods were explained on the basis of the release of the strains imposed during manufacturing processes, and the swelling produced on wetting. The mechanism of the swelling by organic solvents was explained in terms of the solubility parameter of the solvents and hydrogen bonding and dipolar interactions between silk and the solvents. The most important factor for the shrink-proofing would be cross-linking between the fibers in the very vicinity under the swelling, up to 100%, of the fabric by covalent bonding and / or adhesives.

(Received March 25, 1991)

1. 緒 言

我々[1,2]は絹をリンのアミド誘導体のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液で処理すると絹の収縮が防止できることを報告した。この報告の中でリンのアミド誘導体の溶媒として種々の溶媒を用いて防縮度を調べた結果、DMSOが最適であることが明らかになった。リンのアミド誘導体が防縮効果を示す機構には種々検討すべき課題が残されているが、溶媒に大きく依存する点は溶媒による絹の膨潤が最大の効果と考えられる。

そこで絹織物の有機溶媒による膨潤について検討した。有機溶媒による絹の膨潤現象について、最近北村ら[3]の報告があり、この文献の中で膨潤に関する過去の文献が紹介されている。平林[4]は有機溶剤中での絹の収縮応力と溶媒の溶解度パラメーターとの関連を論じている。上述の2つの文献の結果を総合すると、絹の溶解度パラメーターの計算値12.3に近い溶媒は絹をよく膨潤させること及び絹-溶媒間の相互作用は水素結合及び双極子-双極子相互作用が大きく寄与すると説明されている。北村らの膨潤体積に関する結果と平林の収縮応力に関する結果とは各々の溶媒で一致しない点も見られるが、この一因は膨潤中に収縮応力の緩和が起こる為とも考えられる。上述の収縮応力、膨潤体積とも室温付近で

^{*1} この報文を「絹の防縮に関する研究(第3報), Studies on the Shrink-proofing of Silk (part 3)」とする。

絹糸について測定されている。膨潤度と温度、時間の関係はある程度予測可能であるが、有機溶媒を用いた絹布の膨潤について試みられた例はない。収縮することなくと絹織物としては優れた物性を有する一越ちりめん及びサテンについて前報〔2〕で比較的反縮性の高い値を与えた溶媒を用いて膨潤度と温度、時間の関係を測定した。この結果から反縮の機構を考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

1) 試験絹布は精練済みの一越ちりめん(32匁目付経糸21中3本平糸 緯糸21中8本強撚糸)及びサテン(経糸31中2本 緯糸31中6本)をシリカゲルの入ったデシケーター中に保存して用いた。

レーヨン布はスフ(モスリン、経：30番手、94本/インチ、緯：30番手、70本/インチ)及びフィラメント(経：75デニール、106本/インチ、緯：120デニール、73本/インチ)を用いた。

2) 溶剤は和光特級試薬をそのまま用いた。ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレングリコール(EG)、ジメチルホルムアミド(DMF)を主として用いた。

2.2 方 法

膨潤度は磯波ら〔5〕の綿の膨潤度の測定法に準じて行った。約0.2gの絹織物を約40mLの溶媒中に入れ所定温度(40～120℃)の恒温槽中で所定時間(5～60min)浸漬して膨潤させた。膨潤した繊維を卓上型小型遠心機を用いて3000rpmで10min遠心分離して表面に付着した溶媒を除去した。この膨潤繊維を流動パラフィンを置換媒体としてピクノメーターを用いて30℃で体積を測定した。同一条件で3回測定を繰り返しその平均値を求めた。今回の試験に用いた有機溶媒は流動パラフィンを殆ど溶解しない。乾燥布の単位重量当りの膨潤布の体積を膨潤体積 V 、乾燥布の単位体積当りの膨潤により増加した体積の割合(%)を膨潤度 S 、乾燥布の単位重量当りの膨潤により増加した重量の割合(%)を W で示し以下の式で求めた。

$$S = (V \cdot \rho_1 - 1) \times 100$$

$$W = (W_{FT}/W_F - 1) \times 100$$

$$V = V_T/W_F$$

$$V_T = V_F - (W_{PT} - W_{PF})/\rho_2$$

W_F : 乾燥試験布の重量

W_{FT} : 膨潤試験布の重量

V_F : ピクノメーターの容積

W_{PT} : W_{PF} に流動パラフィンを満たした重量

W_{PF} : 空のピクノメーターに処理試験布を入れた時の重量

ρ_1 : 30℃における布の比重(パラフィン置換による)

ρ_2 : 30℃におけるパラフィンの比重(0.872)

上記の操作で求めた乾燥試験布一越ちりめん、サテン(精練3月後)いずれの V も0.820(cm^3/g)であり、従って密度は1.22(g/cm^3)と計算される。

3. 実験結果と考察

3.1 絹布の膨潤

サテンを用いた膨潤の結果を表1に示す。サテンを40℃の水に10分浸漬した時の膨潤度は28%であり、EGのそれが20%に対しDMSO、DMFのそれが極端に小さい値であることは注目される。浸漬終了から遠心分離機の最高回転数到達までに2分余り要するが、膨潤温度が80℃以上では浸漬5分程度で膨潤平衡に達する場合が多い。DMFの場合、この温度においても浸漬時間と共に少し膨潤度の増加傾向がある。体積増加率と重量増加率はほぼ同じ傾向を示すが、一般に前者の方が大きな値を示す。しかし、DMSO中40℃の膨潤の際に体積の変化は小さいのに重量はかなり増加している。一越ちりめんを用いた場合にも表2に示すように同様な結果が得られた。

表1、2の膨潤度の測定に用いた絹布を1年余り室温で空气中に放置後、この布について再測定を行った結果

Table 1 Degree of Swelling (S) of Silk Satin by Organic Solvents

Solvent	Temp. (°C)	Immersion time (min)				
		5	10	15	30	60
DMSO	40	0	6	12	17	35
	40(W^a)	21	22	29	32	46
	80	100	102	102	102	105
	100	112	113	113	112	113
	100(W^a)	106	107	107	108	107
	120	109	111	112	113	112
EG	40	16	20	24	27	44
	80	60	60	60	60	61
	100	61	61	60	60	61
	120	61	62	63	62	62
DMF	40	1	2	2	2	5
	40(W^a)	1	2	2	2	3
	80	22	35	40	43	45
	100	34	39	39	38	41
	100(W^a)	29	30	31	30	32
	120	35	38	38	39	41

^{a)} Degree of swelling W

Table 2 Degree of Swelling (S) of Silk Crepe (Hitokosi)

Solvent	Temp. (°C)	Immersion time (min)			
		5	10	15	30
DMSO	100	100	99	99	100
	120	99	100	99	100
EG	100		76		
	120		77		
DMF	100	39	39	40	44
	120	39	40	40	42

Table 3 Degree of Swelling (S) of Silk Satin (reproducibility test)

Solvent	Temp. (°C)	Immersion time (min)				
		5	10	15	30	60
DMSO	40	18	24	26	28	41
	80	76	80	86	89	92
	100	89	91	95	95	95
EG	40	17	20	26	26	39
	80	42	50	51	57	62
DMF	40	4	7	9	9	10
	80	22	29	32	37	37

Table 4 Degree of Swelling of Silk Crepe (reproducibility test)

Solvent	Temp. (°C)	Immersion time (min)				
		5	10	15	30	60
DMSO	100	84	86	87	91	92
	120	91	91	91	90	
EG	100	70	70	71	72	72
	120		70			

Table 5 Degree of Swelling (S) of Silk Satin by DMSO Aqueous Solution

DMSO %	Temp. (°C)	Immersion time (min)				
		5	10	15	30	60
100	100	112	113	113	112	113
90	100	82	83	82	83	82
80	100	67	71	71	71	71
0	100		32			

Table 6 Shrink Proofing of Silk Crepe (Hitokosi) by Phosphoryl Amide Solution

Solvent	Degree of shrink (%)	Degree of swelling (S) immersed in the solvent at 100°C for 10 min	
		25	(befor treatment)
Water	21	32	
DMSO	2.5	98	
EG	6.3	77	
DMF	11	39	

を表3, 4に示す。この時のサテン, 一越ちりめん共乾燥布の30°Cの比重は1.31で前述の1.22から増加し, また表1, 2の結果より高温での膨潤度が低下している。40°CにおけるDMSOの膨潤度は逆に増加している。1年余り空气中に放置した絹布を還元漂白すると膨潤度は初期の値が再現されるので, 水中での精練漂白で絹布の親水性基の多い表面は疎水性の空气中で表面分子の再配列及び酸化が進行していることが予想される。

DMSOは吸湿性の高い溶剤であり, 含水DMSOによるサテンの膨潤度を検討した(表5)。90%DMSOでも100%に比較すると膨潤度はかなり低下している。

防縮加工用樹脂としてリン酸アミドの10%溶液(一部懸濁液)を用い, 水溶液の場合は予備乾燥後, その他の溶剤を用いたときは100% pick-up 後絹布をピンで一定長に張り密閉容器中で120°C, 20分加熱後洗浄, セット乾燥した布を30分間沸騰水中に漬けその防縮度を測定した結果を表6に示す。DMSO溶液で防縮加工した後の絹布の膨潤度は加工前のそれと殆ど変わらない。一方加工布の水による膨潤度は加工前より増加する。

3.2 レーヨン布の膨潤

リン酸アミド水溶液のレーヨン布へのpad-dry-cureによりレーヨン布に防縮性〔6〕を付与することが可能である。レーヨン布(スフ, モスリン)について絹布と同様な膨潤実験を行った。その結果を表7に示す。この実験の範囲内で各々の溶媒に対するレーヨンの膨潤挙動は絹のそれに極似している。フィラメントレーヨン布の場合もほぼ同様な結果であった。レーヨンの水による膨潤度は絹のそれよりかなり大きい。レーヨンのリン酸アミド防縮加工液を用いた場合の膨潤度は表7の下段に示すように水より更に大きくなる。

リン酸アミドによるレーヨンの防縮加工の詳細は省略するが, DMF溶液を用いては所期の防縮性能は得られない。DMSO溶液を用いた場合は, pad-dry-cure 或は溶液含浸布何れの場合も所期の防縮性能が達成される。

Table 7 Degree of Swelling (S) of Rayon Muslin

Solvent	Temp. (°C)	Immersion time (min)				
		5	10	15	30	60
DMSO	40	16	16	16	15	24
	80	140	143	143	143	145
	100	134	136	138	138	136
	120				134	
EG	40	21	23	26	24	29
	80	81	81	81	82	81
	100	81	76	79	79	82
	120				79	
DMF	40	7	7	7	9	11
	80	6	6	7	16	47
	100	39	41	47	48	56
	120				38	
Water	40				65	
	80				72	
	100				75	
1% NaOH aq. soln.	30		97			
13% Soln. ^a	80				85	
	100				89	

^a 13% phosphoryl amide aqueous solution (pH 9)**Table 8** Degree of Swelling (S) of Natural Fibers

Fiber	Solvent	Degree of swelling (S)	Lit.
Silk	Water	30 - 32(20 °C)	10
	DMSO	134(30 °C)	3
	DMF	34(30 °C)	3
Cotton	Water	42 - 44(20 °C)	10
	DMSO	130(20 °C)	11
	DMF	60(20 °C)	11
	EG	10(20 °C)	11
Rayon	Water	109 - 127(20 °C)	10
	DMSO ^{a)}	163(60 °C)	12
	DMSO ^{a)}	169(80 °C)	12
	DMSO ^{a)}	162(100 °C)	12
	Methanol ^{a)}	10(65 °C)	12
	Water ^{a)}	81(100 °C)	12

^{a)} Degree of swelling (W)

3.3 膨潤度と防縮加工との関連

松崎〔7〕により詳細に考察されているように、繊維

織物の収縮は水などの溶媒の膨潤に伴って起こる現象である。その駆動力は編織時の歪の開放であると考えられている。繊維自体は膨潤により繊維軸方向には極僅か、繊維軸直向方向には数十%長さを増す。従って、天然繊維の水による膨潤により体積は100%前後増加する(表8)。表8に示した膨潤体積増加率と前述の布の膨潤度と関連性が有るように見られるが、表8の()中に示した測定温度は室温付近であり、一方室温付近での布の膨潤度は非常に小さいことに注目したい。

沸騰水中30分間の浸漬で20%前後収縮する絹(サテン及び一越ちりめん)及びレーヨン(スフ及びフィラメント)をリン酸アミドを用いて防縮加工を行い収縮率を2%程度にした布の、加工時に使用した溶媒による膨潤度は加工前後で殆ど変化しない。

以上の結果を考慮して防縮機構を考察する。主鎖結合の回転運動即ち配座の変化に依ってセグメントの拡散が起こるに十分な熱エネルギーを獲得する温度である2次転位温度以下では繊維に比較して布帛の膨潤速度はかなり遅い。試薬が非晶部分に比較的侵入しにくい場合には繊維の非晶度よりも非晶部分の状態が重要であることが知られている〔8〕。絹、レーヨン共非晶部分の比較的多い繊維であるが、その非晶部分にかなり構造的な中間領域が存在すると考えられている。適当な試薬と条件の元にこれらの中間領域を固定化すれば、結晶性の高い綿類似の物性を付与することが可能と考えられる。高分子を溶解するためには高分子の構造単位間1対の凝集力及び溶媒分子1対の凝集力を破壊して構造単位-溶媒分子間2対を作るに必要なエネルギーを与える必要があるが、このエネルギーを見積る1つの方法に溶解度パラメーターがある。しかし、高分子-溶媒間に強い親和力が働いて混合熱及び希釈熱が負になる場合には溶解度パラメーターの定義式は成立しない〔9〕。DMSO、EG、水などは絹、レーヨンなどの構造分子と強い水素結合、双極子相互作用が働くため溶解度パラメーターは参考資料にはなるが1:1の関係は示さない。絹の溶解度パラメーターに近い溶媒が必ずしも良好な膨潤溶媒とはならないのはこの理由によると考えられる。

プラスチックの結晶化度はレーヨンの数分の1以下であり、分子間力も弱いので延伸したプラスチックを加熱処理すると収縮が生ずる。繊維自体は結晶化度、配向度も高く分子間力も強いので、二次転位点は60°Cよりも高い方が多く天然繊維においては100°C程度の加熱では熱変形は起こり難い。繊維に熱を与え、物理的に組織された布は構成繊維と比較すると全体の体積から見た結晶化度、配向度は極端に低下している。加熱、編織の工程で蓄積された歪は織物の組織構造に固定されて熱運動

のみでは歪の開放は起こらない。液体による膨潤によって布が収縮するのは主としてその組織構造によると説明されている。この点は当然考慮されねばならないと思われる。膨潤に伴う力は熱運動エネルギーよりかなり大きいと考えられる。膨潤によって個々の繊維及び糸の接触点のかなりが解放され易動度が増し、蓄積された歪の解放即ち収縮が生ずると思われる。この歪の解放エネルギーは防縮加工時布全体では幅が固定されているため、その糸での最も安定な配列に再配列されるであろう。この再配列された状態で繊維及び糸の接触点を化学結合で強固に結合すれば、再膨潤の際前の膨潤時の形態で形状が留まる可能性が高いであろう。レーヨンの場合、洗濯回数の増加につれて収縮率が増加する進行収縮率が実用的に問題になるが、リン酸アミド防縮加工で進行収縮率の低い(殆ど変わらない)加工布が得られることはこの機構で説明できる。

一越ちりめんをDMSOの溶媒のみを用い120℃でセットすると沸騰水中の処理では数回で、DMSO(100℃)浸漬では1回で未処理の布と同様の収縮性に戻る。歪の解放に必要であり、且つ接触点における化学結合に都合のよい配向に必要な膨潤が絹ではDMSOで、レーヨンでは水溶液で達成され、その時の膨潤度が両者とも100%(あるいはそれ以上)に近いことは単なる偶然とは考えにくい。即ち水による膨潤によって布が収縮するのを防止するためには絹、レーヨン共100%程度膨潤した状態を固定化し、再膨潤の際にはランダム構造部分の伸長によって溶媒を受け入れ、結節点(恐らく結晶を含めた架橋部分及び加工剤の接着効果や布の組織構造に基づ

く物理的接触点)部分が構造の寸法安定性に寄与していると考えられる。実際絹糸或はレーヨン糸を上述の防縮加工条件で処理した糸はかなりの力を加えて変形を与えた後でも膨潤させると防縮加工時の形態に戻る形状記憶性を繰り返すことが可能である。

文 献

1. 浅井紀夫, 林 良之, 岡川逸郎, 日蚕雑, **58**, 77 (1989)
2. 浅井紀夫, 林 良之, 岡川逸郎, 日蚕雑, **58**, 398 (1989)
3. 北村愛夫, 柴本秋男, 出村 誠, 日蚕雑, **59**, 43 (1990)
4. 平林 潔, 大木良一, 荒井三雄, 重松正矩, 日蚕雑, **49**, 39 (1980)
5. 礪波宏明, A. S. M. Shahid, 北原幹夫, 織学誌, **33**, T-115 (1977)
6. 大門 優, 笹倉忠雄, 林 良之, 日本繊維機械学会予稿集, p. 151 (1989)
7. 松崎清一郎, 「織物の樹脂加工」, 丸善, p. 267 (1955)
8. 桜田一郎, 坂口康義, 織学誌, **13**, 13 (1957)
9. 繊維学会編, 「繊維便覧, 原料編」, 丸善, p. 63 (1968)
10. 繊維学会編, 「繊維物理学」, 丸善, p. 180 (1962)
11. O. Annenn, *Melliand Textilber.*, **54**, 387 (1973)
12. 池田功夫, 陳 耿明, 鈴木公宏, 木戸猪一郎, 織学誌, **33**, T-95 (1977)