

羊毛の Polycapramide による防縮加工について

大平敏彦・今井甲子男

Toshihiko OHIRA and Kashio IMAI: On the Modification for Decreasing felting Shrinkage of Woolen Fabrics by the Application of Polycapramide

(1958年9月20日受理)

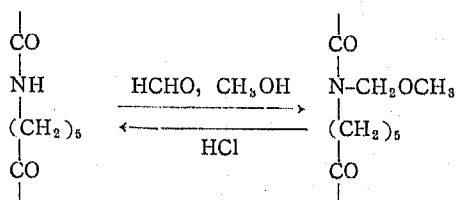
緒言

Polyhexamethylene adipamide (Nylon 66) を N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide 又は N-hydroxymethyl polyhexamethylene adipamide として羊毛織布に添付した後、前者の場合は酸を以て後者の場合は酸又は熱を以て処理し、羊毛織布に polyhexamethylen adipamide を復元添着せしめ、その縮絨性を防止する加工については1951年 Jackson 等により報告されており、なお同氏等は polyhexamethylen adipamide は羊毛と同様に polyamide であるため両者の添着性は $>CO$ と $>NH$ との間の水素結合が関与し強固のものとなると述べている。Jackson 等によれば加工剤の原料たる polyhexamethylene adipamide は Nylon 66 の糸屑を使用しているが、本邦においてこれを求めようとすれば本邦製のいわゆる Nylon が何れも皆 polycapramide (Nylon 6) 即ち旧名の Amilan であることから、もし羊毛に同様な加工をなすとすれば資源的に見て polycapramide によるのが最も便宜であり又糸屑を使用するにしても polyhexamethylene adipamide の糸屑を用いるより polycapramide の糸屑又はこれら両者の混合糸屑を用いるのがより便利であると考えられる。

著者等はこれらの点を考慮して polycapramide の防縮加工が如何なる程度に有効であるかを検する為本研究を試みた。従つて著者等は先きに原料として polycapramide のチップ即ち amilan chip を用い、加工剤である N-methoxymethyl polycapramide 或は N-hydroxymethyl polycapramide の製法を Jackson 等による Cairns 等の方法の適用の可否を検討し、N-methoxymethyl polycapramide の製造において有機溶剤を著しく節約した改良法を1956年に案出し本誌に報告した。然し本研究については更に溶剤節約の可能性を

認めたのでこれについては改めて本誌に記することとした。著者等はこの改良法により製した N-methoxymethyl polycapramide を羊毛織布に添附し Jackson 等と同様酸処理にて加水分解し羊毛織布上に polycapramide を復元定着せしめ防縮効果を検討した。

N-methoxymethyl polycapramide の生成及び polycapramide への復元反応機構は次の如くである。



なお本研究の対照試験としては N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide を用い、又参考として原法に準じて製した N-hydroxymethyl polycapramide による加工試験の結果も附記した。

実験の部

1 N-methoxymethyl polycapramide 製法の改良

著者等は前報において製品分離の際の沈澱剤として用いられた有機溶剤の節減及び操作の簡易を計つて製法Ⅱを示したがこの方法における反応最終段階にて加えたメタノール 60cc は多量なるため、これを 15cc に減少して製造試験を行つた結果可溶性の N-methoxymethyl 誘導体が好成績で得られることが認められた。従つて著者等は polycapramide から N-methoxymethyl polycapramide の製法としては本法を採用すべきであると認められた。その製法は次の如くである。

Polycapramide (amilan chip) 15g を 80% 蟻酸 45g 中に投じ、攪拌しつつ湯浴上にて 60°C で溶解する。約 1

時間の後には完全に溶解するが故にこの溶液に同温にて攪拌しつつ paraformaldehyde のメタノール溶液(paraformaldehyde 15gをメタノール 15g に混和し、これに 10% NaOH 3~5 滴を加え 60° にて溶解したもの)を 3 分間に添加し、更に同温にて10分間攪拌を継続した後、なおメタノール 15cc を加えて20分間反応せしめる。以上の操作により N-methoxymethyl polycapamide が生成する。ここにおいて反応溶液を攪拌しつつ 30% NaOH 水溶液を少しずつ添加し中和した。この際

最初生じる沈澱は粘性白色の凝集物であるが次第に粘性を減じ脆い白色塊状の固体となつた。これを瀧過して集め乳鉢にて碎き充分水洗し、硫酸デンケター中で真空乾燥し、白色粗粒状の製品が得られた。収量 13~15g。

本法による製品の性質を Cairns の原法(前報の製造試験 I の調製法²⁾)によつて製した N-methoxymethyl polycapamide 及び上記改良法によつて製した N-methoxymethyl polyhexamethylen adipamide の性質とを比較すれば Table I の如くである。

Table I Properties of N-methoxymethyl polyamides

		N-methoxymethyl polycapamide		N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide
		prepared by our method	prepared by Cairns' method	prepared by modified method
Degree of substitution (total formaldehyde %)		6.34	7.81	6.07
Solubility Solvents used for dissolution of 0.1g sample. cc	98% methanol	1.0	0.8	2.0
	95% ethanol	1.5	1.2	4.5
acetone acetic ester & benzol		insoluble	insoluble	insoluble
Form		Brittle white clot	White amorphous grain	White spongy

本項に示す置換度は結合ホルムアルデハイド即ち製品中に結合する N-methoxymethyl 型の他に Hydroxymethyl 型としても含まれる全ホルムアルデハイドの²⁾ 含量の加工剤に対する 100 分率であり、定量法は前報に¹⁾ 示した Clasper, Haslam の法に依つた。Jackson 等の研究によれば羊毛加工に用いる N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide の置換度は 5~6% が最も良好であると述べているが著者等の製法によつてもこの最適置換度に近い製品が得られた。

2 N-Methoxymethyl polycapamide を用いた羊毛の防縮試験

前項に述べた如く N-methoxymethyl polycapamide をより経済的に調整し得ることを知つたので、これにより調整した N-methoxymethyl polycapamide の羊毛に対する防縮効果の試験を実施した。なおこの比較試験には Cairns の原法²⁾により調整した N-methoxymethyl polycapamide 及び著者等の方法で調整した N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide を用いた。ここに実施した防縮加工法¹⁾及び防縮効果測定法は Jackson 等の方法を基礎として次の如く行つた。

a) 防縮加工法

本羊毛防縮加工の羊毛試料としては全然精練染色仕上加工を施してない10番手の羊毛平織布を用い、これを12 cm 平方に切り、エーテルにて抽出して油分を除去し、次いでアルコール、蒸溜水にて順次洗濯した後風乾した。この布片内に 10cm 平方の角印をマジックインキにて附し、65%RH, 20°C の恒温恒湿室内に数日間置き恒量に達せしめたものにつき試験加工を行つた。試験加工に用いた防縮剤は前記の 3 種の防縮剤であり、これらの防縮剤を 4~5% の 95%メタノール溶液とし、これに前記試料羊毛布を 2~3 分間 30°C にて浸漬し、取出してローラーにて適度に圧搾し風乾して防縮剤を吸着せしめた。なお吸着量の低いものに対しては最初のメタノール溶液を順次希釈して吸着せしめ風乾した。以上の如き処理を施した布をば 2 N-HCl 中に 30 分間 25°C に浸漬し、加水分解して布上に元の polycapamide 又は polyhexamethylene adipamide を還元再生せしめ、然る後に液より取り出し流水中にて水洗し酸を除去し風乾した。次に以上の如くにして防縮加工を施した布は 65%RH, 20°C に数日間保ち恒量として polyamide の定着量を求めこれを原布に対する重量%として求めた。

b) 防縮効果測定法

羊毛織布の縮絨は普通洗濯操作によつて起るものであ

が著者等は比較の必要上この条件を一定にして行つた。即ち加工又は未加工の前述の羊毛織布試料数枚を布片が攪拌器に触れないように金網で境した攪拌器を装置し、洗濯液を入れた大形ピーカーに入れ、これを 50°C の下に1時間攪拌し洗濯液を噴流せしめ処理した。洗濯液は Na_2CO_3 0.5% 及びマルセル石鹼 0.5% を含有する水溶液にして、使用量は試料羊毛織布の重量の 200 倍の割合である。洗濯処理の後は温水にて洗滌し風乾し、先きに附した角印の縦横の長さを測定し、洗濯処理前後における面積の差を求め、この値の洗濯前の面積に対する 100 分

率を以て縮絨率とした。無加工羊毛布の縮絨率は 10.5% を示した。

縮絨率(%)

$$= \frac{\text{洗濯前羊毛織布面積} - \text{洗濯後羊毛織布面積}}{\text{洗濯前羊毛織布面積}} \times 100$$

c) 防縮試験結果

上記の如き方法によつて前記 3 種の N-methoxymethyl polyamide について行つた防縮試験の結果を記せば Table II の如くである。polyamide の定着量は 0% より 10% について比較した。

Table II Effect of N-methoxymethyl polyamides, after removal of $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ groups, on felting shrinkage of wool fabric

Application of N-methoxymethyl polycapramide prepared by our method		Application of N-methoxymethyl polycapramide prepared by Cairns' method		Application of N-methoxymethyl polyhexamethylen adipamide prepared by our method	
% Polymer on fabric	% Felting shrinkage	% Polymer on fabric	% Felting shrinkage	% Polymer on fabric	% Felting shrinkage
0.0	10.5	0.0	10.5	0.0	10.5
1.0	9.5	0.6	9.9	1.0	9.5
3.4	7.6	1.6	8.1	2.8	8.3
4.8	5.5	4.5	6.3	6.2	4.6
6.8	4.9	7.5	4.0	7.1	3.9
7.9	3.0	9.3	1.8	8.6	2.3
9.8	1.8	10.3	1.2	10.1	1.6

Sample: Unfinished wool fabric washed with alcohol and water after extracted with ether.
Washing condition: With aqueous soln. containing 0.5% marseill soap and 0.5% Na_2CO_3 .
At 50°C for 1 hr.

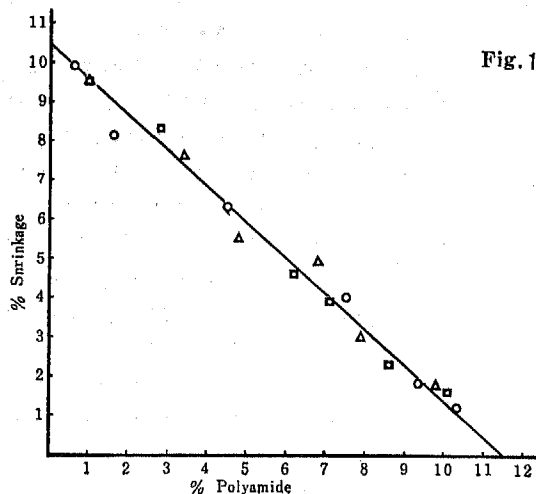


Fig. 1. Curve of effect of polyamides on felting shrinkage of wool fabric

- △: N-methoxymethyl polycapramide prepared by our method
 - : N-methoxymethyl polycapramide prepared by Cairns' method
 - : N-methoxymethyl polyhexamethylen adipamide prepared by our method
- Each material is applied from methanol solution followed by acid hydrolysis.

実験結果は Table II に示す如くであり、これを要約すれば Fig. 1 の如くである。即ち三者共にその防縮効果は polyamide 定着量10%の時は縮絨率1.5%程度に又定着量5%の時は縮絨率6%程度に止め得ることを認めた。

3 N-Hydroxymethyl polycapramide を用いた羊毛の防縮試験

N-hydroxymethyl polycapramide については前報²⁾に示したように有機溶剤を節約する製造が不能であつた為、Cairns の原法によつて調整したもの²⁾(その性質については前報記載の如くであり、製品0.1gを溶解する98%メタノールは2.7cc, 95%エタノールは3.0ccである)について防縮加工試験を行った。本試験に用いた試験羊毛織布も前者と同様の前処理その他の諸処理により試験したがただ前者と異り染色加工した服地を用い、洗濯液の組成はマルセル石鹼0.5%, Na_2CO_3 0.05%を含有する水溶液であつた為原織布の縮絨率は5.1%であり又試験中の縮絨率もそれに準じて少であつた。又織布上への polycapramide の還元定着は酸加水分解法と熱処

理法を行った。酸加水分解法は前記の N-methoxymethyl polycapramide の場合と同様であるが、熱処理法は120°Cに30分間処理し、後水洗した。これに依る防縮試験結果は Table III の如くであり前者と同様な傾向にあることを認めた。

縮 括

著者等は Jackson 等が羊毛の防縮加工に polyhexamethylenadipamide を利用したのに対し本邦産のナイロンが polycapramide であることに鑑み polycapramide を羊毛防縮加工に用い得れば好都合と考え、これを原料として加工剤 N-methoxymethyl 又は N-hydroxymethyl 誘導体を調整する研究を先きに行い、溶剤を著しく節減した N-methoxymethyl polycapramide の製法を案出したので、この度はこの改良法により調整した本品と、それと同様の方法で調整した N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide 及び Cairns の原法により調整した N-methoxymethyl polycapramide の3種につき防縮試験を行い、3者共次式で示す如く加工羊毛織布の縮絨率(原布に対する縮絨割合)と羊毛織布上の polyamide 定着量との間に直線関係のあることを認めた。

$$\text{縮絨率}\% = b - \frac{b}{a} \times \text{polyamide 定着量}\%$$

但し、bは原布の縮絨率(この場合は10.5)

aは縮絨率の外挿値0の時の polyamide 定着量の百分率(この場合は約11.5)である。

即ち上の実験については原布の縮絨率は10.5%であつたが、polyamide の定着量10%の時は縮絨率は約1.5%であり、polyamide 定着量5%の時は約6%であることを認めた。

なお N-hydroxymethyl capramide については製造に要する有機溶剤の節減は出来ないことを認めたので原法により調製し縮絨試験を行ったが概略 methoxymethyl 誘導体を用いた場合と類似の結果を得た。以上の結果から polycapramide にも polyhexamethylene adipamide と類似の羊毛織布に対する防縮効果のあることを認めた。

(本研究の一部は昭和33年度日本農芸化学大会において発表した。)

Table III Effect of N-hydroxymethyl polycapramides, after removal of $-\text{CH}_2\text{OH}$ groups, on felting shrinkage of wool fabric

Method of removal of $-\text{CH}_2\text{OH}$ group	% Polymer on fabric	% Felting shrinkage
Acid hydrolysis	1.5	3.9
	2.8	3.0
	3.8	2.5
	5.0	1.3
	6.4	1.2
	9.8	0.2
Heat treatment	1.2	4.3
	2.9	3.5
	4.0	3.0
	5.0	2.6
	6.4	2.0
	10.0	0.3
Unmodified wool fabric	0.0	5.1

Sample: Dyed and finished wool fabric washed with alcohol and water after extracted with ether.

Washing condition: With aqueous soln. containing 0.5% marseill soap and 0.05% Na_2CO_3 . At 50°C for 45 mins.

文 献

- 1) D.L.C. JACKSON, M. LIPSON : *Tex. Res. J.*, 21 156(1951); D.L.C. JACKSON, : *Tex. Res. J.*, 21 655(1951).
- 2) 大平敏彦・今井甲子男・齊藤博彦 : *信大織報*, 6, 145 (1956).

Summary

Jackson adopted polyhexamethylene adipamide (nylon 66) as a modification agent, i. e. N-methoxymethyl or N-hydroxymethyl derivative, for the purpose of decreasing felting shrinkage of wool fabrics, and reported the efficient results. The authors tried to apply polycapramide (nylon 6) for the same purpose.

An economical preparation method of N-methoxymethyl polycapramide was found by the authors, and it was reported in 1956.

The authors studied this time about the effect

of modification by this N-methoxymethyl polycapramide on the felting shrinkage of wool fabrics, and found that the N-methoxymethyl polycapramide and N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide which were prepared by our economical method, and the N-methoxymethyl polycapramide which was prepared by Cairns' original method adopted by Jackson, after the removal of methoxymethyl group by acid hydrolysis, had almost the same effect in their application on felting shrinkage of wool fabrics; namely the felting shrinkage appeared by washing with aqueous solution containing 0.5% marseill soap and 0.5% Na_2CO_3 , was 10.5% for the unmodified wool fabric, about 6% for the modified fabric adhered with 5% (of the fabric in weight) of any one of these polymers and 1.5% for modified fabric adhered with 10% (in weight of the fabric) of any one of these polymers.