

綿布の高温アルカリ処理による物性変化

加工技術部 斎藤秀夫、丹羽隆治、佐藤嘉洋

1. はじめに

綿・レーヨンのセルロース系繊維は、吸湿、吸水性に優れる繊維であるが、逆にこの長所が、吸水すると膨潤することから、防皺、防縮の形態安定の面からは問題がある。この解決手段として樹脂加工が一般的に行われているが、強度低下、樹脂による皮膚障害等の問題が指摘されている。また、セルロース系繊維は、酸性には弱い、アルカリ性に強いのが特徴で、前処理技術としてマーセライズ加工が有名である。この加工は、20℃以下の水酸化ナトリウム約20%の水溶液に数秒、緊張処理することにより、染色性、光沢の向上が図られるのが特徴である。そのため綿のアルカリ処理については低温処理を中心に試験研究が行われてきた。処理温度を上げた場合については、ほとんど研究がされていないのが現状なので、染色性、しわ回復性、風合いなどがどう変化するのか試験し、前処理としての有用性について検討した。また、樹脂を使わず、高温のアルカリで処理することによって形態安定性の付与の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 織物・素材

・綿 ブロード $\frac{40/1 \times 40/1}{123 \times 67}$

2.2 使用アルカリ

3種類のアリカリの濃度、温度、時間を変化させて物性への影響をみた。

・水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム

2.3 試料の作製（アルカリ処理）

放置処理は、カラーペット（㈱ニッセン製）を使用し、緊張固定処理については、枠に試料を固定して所定の濃度、温度、時間で処理し、直ちに

水洗した。

2.4 染色

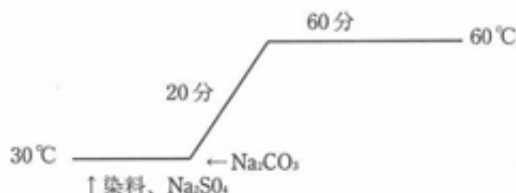
ミニカラー（㈱テクサム技研製）を使用し、次の条件で染色し、ソーピング処理した。

染料：Sumifix Supra Blue BRF150 % 3 %

浴比：1 : 100

Na₂SO₄: 50g/l

Na₂CO₃: 10g/l



2.5 評価

・収縮率（面積）次式で求めた。

$$\frac{100^2 - (\text{処理後経} \times \text{処理後緯})}{100^2} \times 100$$

・白度分光測色計 CM-3600d（ミノルタ製）で特性値を測色し、JIS L0803（ $W = L^* + 3A^* - 3B^*$ ）により計算で求めた。

・染色性 白度と同じ分光測色器を使い、最大吸収波長の反射率を測定し、表面染着濃度（K/S）を計算で求めた。

・防しわ性 JIS L 1059-1（モンサント法）により、経方向と緯方向の回復角の和を求めた。

・風合い KES F2（カトーテック製）

・表面観察走査型電子顕微鏡 JSM-5200（日本電子製）

・X線解析 X線解析装置 XD-D1 型（島津製作所製）

3. 結果及び考察

3.1 白度

水酸化ナトリウムの濃度 200g/l で、時間、温度を変化させ場合、処理布の白度がどのようになる

のか試験した結果を図1に示す。処理することによって、時間とともに、白度が低下することが判った。濃度が高くなるにしたがって、さらに、この傾向は強くなる。アルカリと熱、空気的作用でセルロースが酸化され、黄変するものと考えられる。

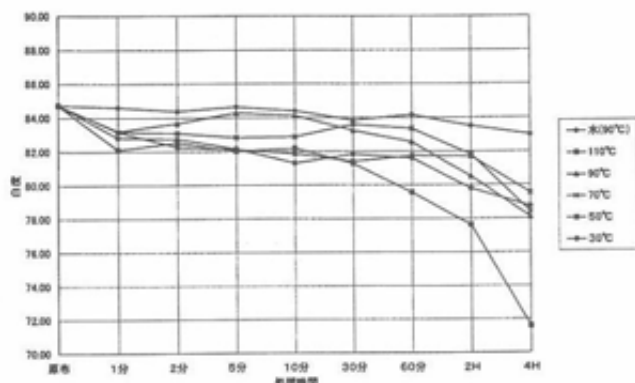


図1 白度の変化 (NaOH 200g/l)

他のアルカリについても行ったが、これほどの白度の低下は見られなかった。むしろ水酸化カリウムの場合は、処理温度が高くなると、わずかなが、白度のアップが見られた。(図2、3)

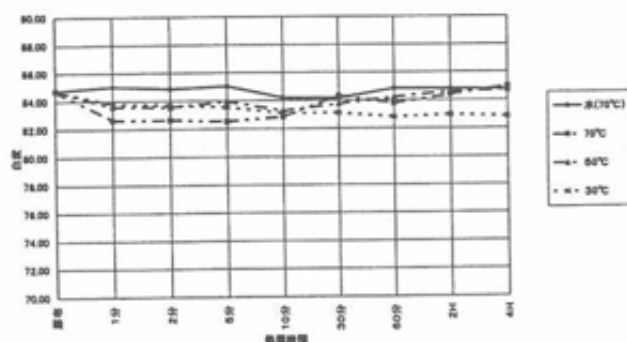


図2 白度の変化 (KOH 200g/l)

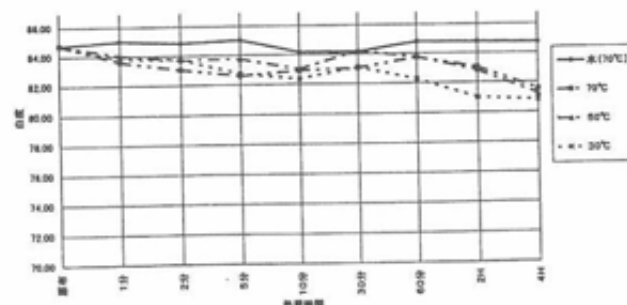


図3 白度の変化 (LiOH 200g/l)

以上は、無緊張状態で処理した場合の結果であるが、枠に固定し緊張状態で処理した場合も、ほ

ぼ同様な結果であった。緊張処理の白度の低下が若干大きくなったのは、使用した枠の影響と考えられる。(図4)

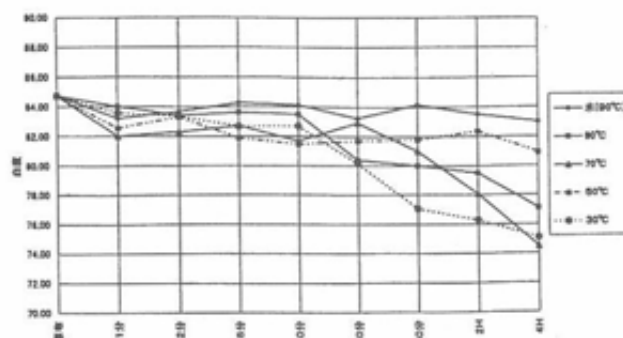


図4 白度の変化 (NaOH 200g/l 緊張処理)

3.2 収縮率

水酸化ナトリウムの濃度 200g/l での無緊張時の収縮率の変化を図5に示す。2分以内で大幅に収縮率は増大し、時間の経過に従ってほぼ一定値になっていることがわかる。温度が高くなるに従って収縮率は低下している。

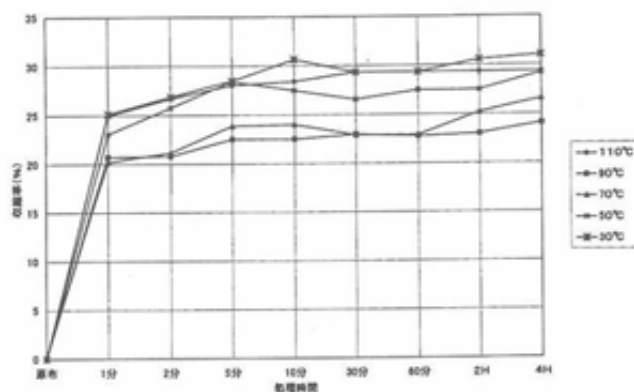


図5 収縮率の変化 (NaOH 200g/l)

処理時間2分の時の収縮率を縦軸、濃度を横軸にとったのが図6である。濃度が20g/l以上から収縮は始まることわかる。濃度が300g/lになると今回の温度の範囲では差が見られなくなった。一方、図7に示すように、アルカリが異なると、同じ濃度でも収縮率は小さくなった。NaOH>LiOH>KOH となった。いずれにしても、繊維が横方向に膨潤して、経方向が短くなるのが原因と思われる。アルカリ塩の違いによって膨潤作用が異なることが判る。また、緊張状態で処理する場合は、収縮率は0%である。

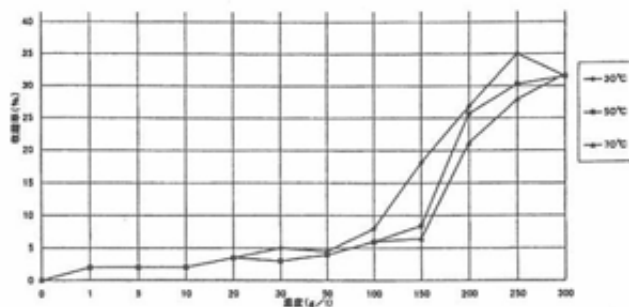


図6 濃度依存性 (NaOH)

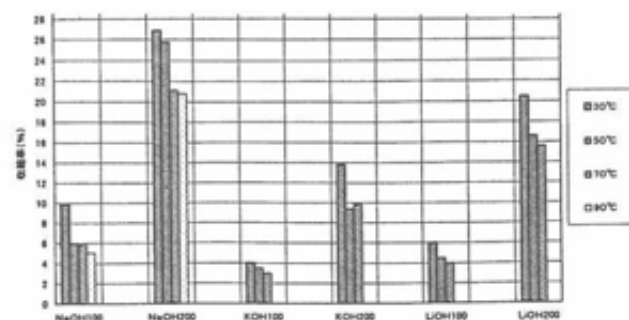


図7 アルカリ種類・濃度依存性

3.3 染色性

アルカリ低温処理によって、結晶化度が低下して染色性が向上することはよく知られているが、温度を上げ処理することによってどうなるか知見がないので検討した。水酸化ナトリウムの無緊張処理の結果を図8、濃度依存性を図9に示す。濃度200g/lでは、温度の上昇に従ってK/Sは顕著に低下していることがわかる。100g/lでも低下傾向を示している。他のアルカリでも同様の傾向を示している。(図10、11)

また、アルカリ種類・濃度依存性の結果を図12に示す。水酸化ナトリウムでは、100g/lをこえるとK/Sが急に大きくなっていくことがわかる。また、アルカリの種類によるK/Sへの影響の差は、濃度200g/lでは収縮率の場合と同様に、NaOH>LiOH>KOHの順になった。

一方、処理方法による差を検討した結果が図13である。温度が低い場合は、無緊張処理>緊張処理となったが、温度が高くなると差は見られなくなった。

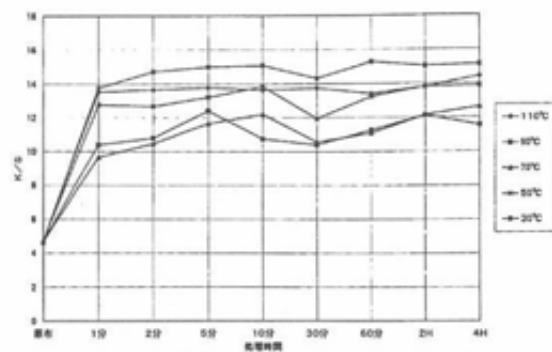


図8 染色性の変化 (NaOH 200g/l)

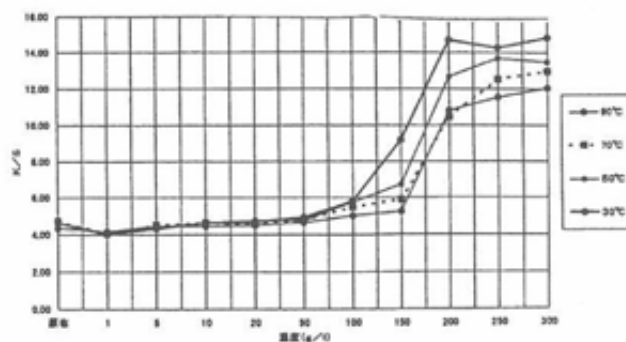


図9 濃度依存性 (NaOH)

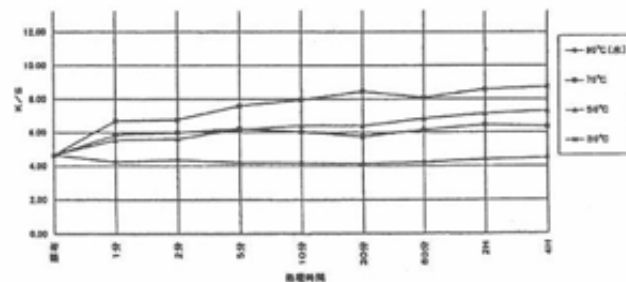


図10 染色性の変化 (KOH 200g/l)

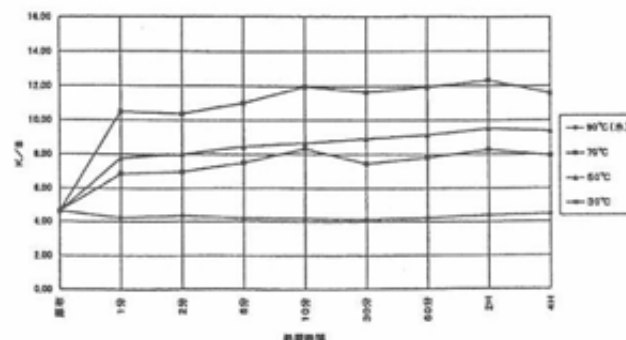


図11 染色性の変化 (LiOH 200g/l)

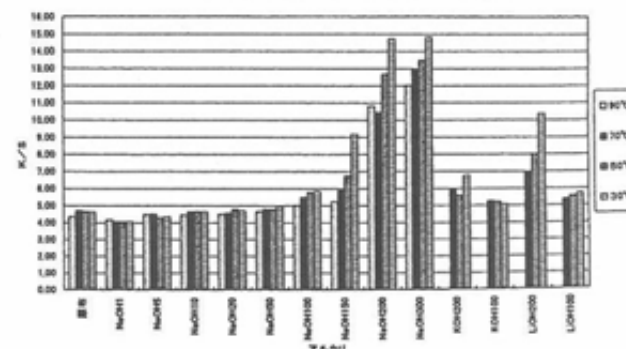


図12 種類・濃度依存性

使用した染料は2つの反応基を持った反応染料であることから、反応染料と結合するセルロース分子の反応基である水酸基が、温度の上昇とともに減少するとしか考えられない。単に収縮率の差によるものとは考えにくい。水酸基減少が、アルカリによる影響なのか、結晶性の増加によるものなどか、単に非結晶化が低温時に比べて進まないのかは今後さらなる検討が必要である。

また、アルカリの種類による差については、それぞれ綿繊維の膨潤（非結晶化）を最大にする濃度が異なることが言われており、今回の試験の範囲内での結果かもしれない。

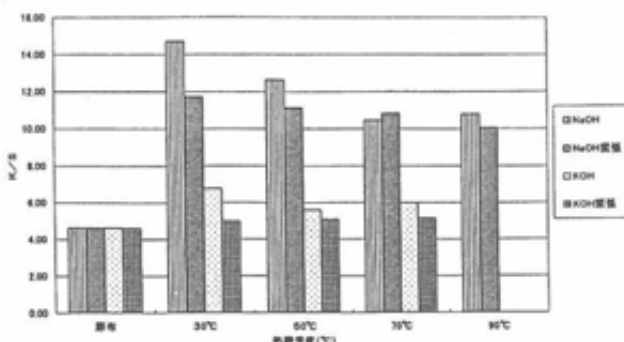


図 13 処理方法依存性 (NaOH 200g/l)

3.4 防しわ性

織物を構成する繊維は、以前の加工工程で受けた各種のひずみを持っている。これをアルカリで処理すると、セルロース分子間の水素結合が切断され、アルカリを洗浄する時、より安定した位置に水素結合が再生され、安定した構造になり、防しわ性が向上することが期待される。また、防しわ性には、乾燥と湿潤があるが、実用上は後者が重要である。図 14 にその結果を示す。乾燥時は、アルカリ処理、高温処理する方が防しわ性が低下しているが、湿潤時は、アルカリ処理によって防しわ性が上がっていることがわかる。しかし、処理温度による影響は明確には確認できなかった。いずれにしても、アルカリ処理による湿潤時の防しわ性は、30°も向上し、アルカリ処理効果を確認できた。上に述べた理由によるものと考えられる。

参考のために、最近開発されたカルボジイミド

化合物でセルロース分子を架橋結合したものについて防しわ性を測定してみたところ、若干のアップが見られた。反応条件等の検討が必要である。

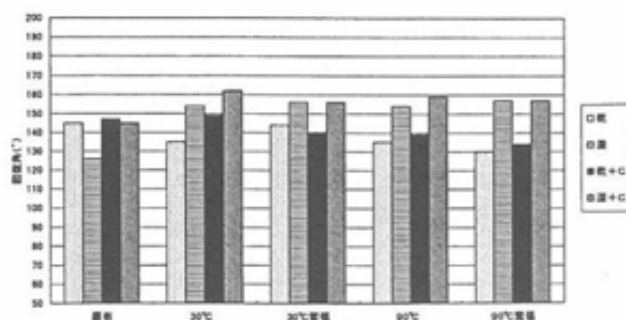


図 14 防しわ性の変化

3.5 風合い、X線解析、表面観察

曲げ特性値であるB、2HBを図 15 に示す。原布が一番小さく、アルカリ処理温度が高くなるにしたがって、柔らかくなることがわかる。これは収縮の程度の差に起因するものと考えられる。

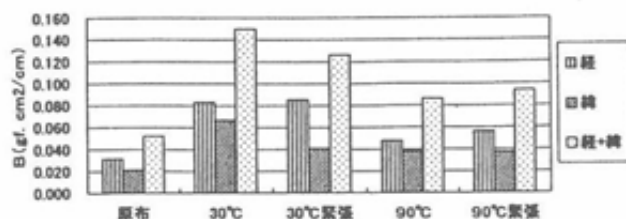


図 15-1 風合い変化 (B 値)

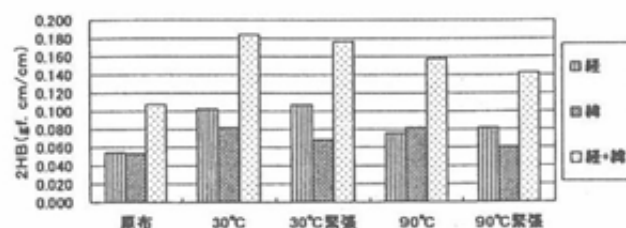


図 15-2 風合い変化 (2HB 値)

また、図 16 に水酸化ナトリウム 200g/l、2 分処理の試料の X 線回折強度の測定結果を示す。縦軸は回折強度、横軸は 2θ である。無緊張処理及び緊張処理とも 30°C 処理の場合は、セルロース II 型が生成していることが推定されるが、温度が上がるにしたがって明確でなくなる傾向がある。また、処理方法の差は確認できなかった。なお、染色性に関係する結晶化度はこの方法では不明であり、

微細構造の変化と染色性の関連については別の方法による検討が必要である。

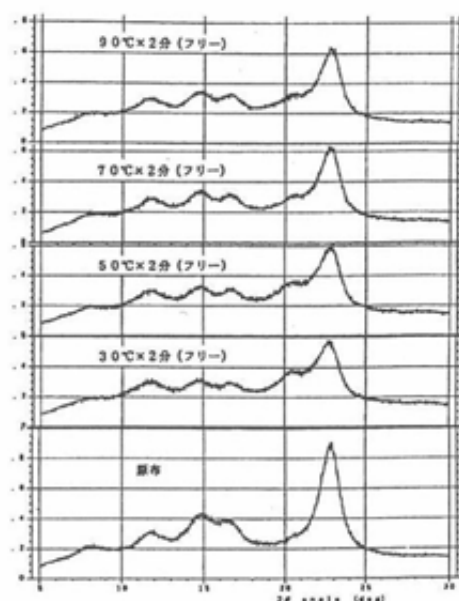


図 16-1

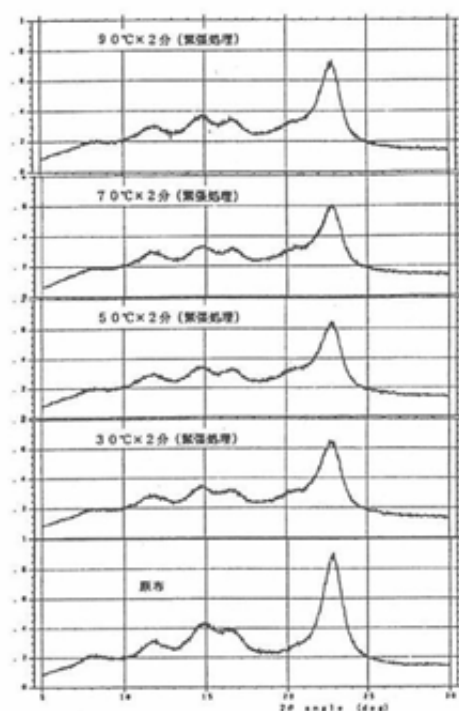


図 16-2

側面観察からは、アルカリ処理（水酸化ナトリウム200g/l、2分処理）によって綿特有のヒダが減少していることが確認できた。減少の程度は温度に反比例する。（写真）光沢を増すには、表面を平滑にして乱反射を防ぐことが必要なので、処理温

度を低くすることが有利である。

4. まとめ

綿織物に対して、アルカリの種類、濃度、温度、処理時間を変化させ、防しわ性、染色性等への影響を検討したところ、次のことがわかった。

- ・白度はアルカリ濃度、処理温度が高くなるにしたがって、低下する。

アルカリ、熱、空気等によるセルロースの酸化が起きるためと考えられる。

- ・無緊張処理での収縮率は濃度が高くなると、大きくなる。濃度一定の場合では、温度の上昇に逆比例して小さくなる。

同じアルカリ濃度では次のようになる。



膨潤作用の程度が変化することによるものと推定される。

- ・染色性は、無緊張処理の収縮率の場合と同様な傾向を示す。

同じアルカリ濃度では次のようになる。



30℃では、K/Sが、3倍にも達しており、これはアルカリによる非晶相の増加に起因するものと考えられる。温度の上昇とともにK/Sは、低下する傾向にあるが、非晶相が増加しても反応基-OHが減少しているのか、染料が入り込めないサイズなのか、結晶相が増加しているのかは今後検討が必要である。

- ・防しわ性は、アルカリ処理によって湿潤時の値が上昇する。この理由は、未処理では、湿潤状態になると膨潤、解燃が生じ、加重した時点の形態が保持されてしまい、除重しても回復せずしわとなる。一方、アルカリ処理したものは、脱アルカリ時の安定した状態＝湿潤状態が記憶されているため、加重して除重すると復元しやすくなると考えられる。
- ・アルカリ濃度が同じの時は、処理温度を上げるにしたがって柔らかくなる。

写真1 (水 30℃)

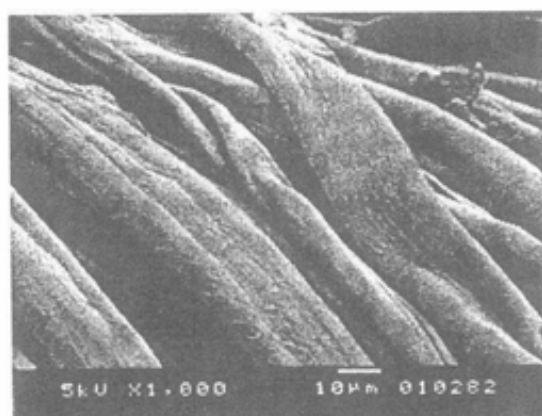


写真4 (水 90℃)

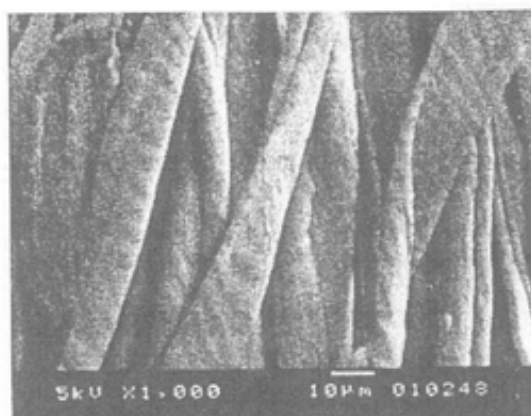


写真2 (30℃フリー)

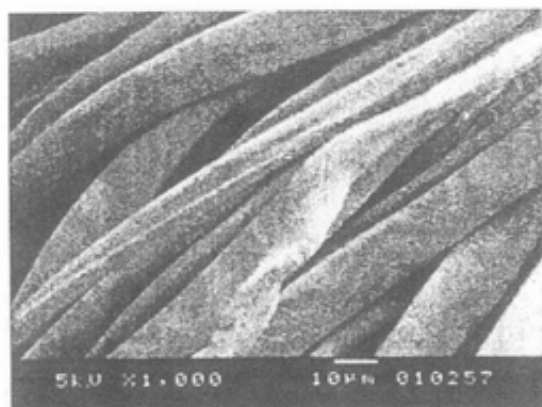


写真5 (90℃フリー)

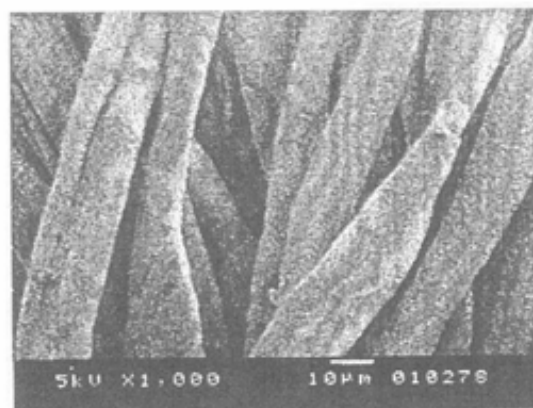


写真3 (30℃緊張)

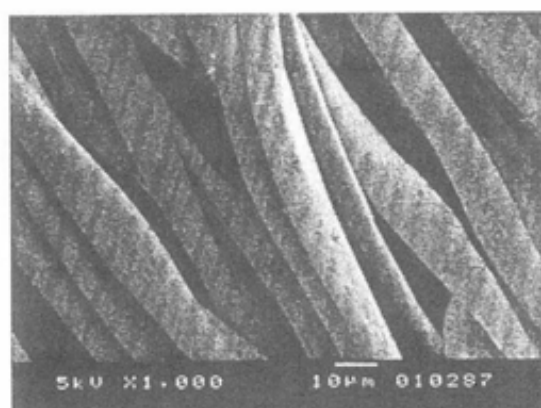
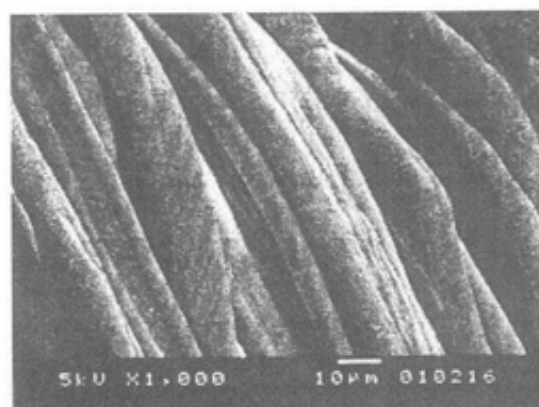


写真6 (90℃緊張)



文 献

1. 塩津；繊維加工, 50, 201(1998)
2. 脇田；染色工業, 24, 376(1987)
3. 橋本；染色, 19, 38(1987)
4. 松井；染色工業, 21, 656(1984)