

研究論文

架橋反応による綿ストレッチ織物の伸長回復性の向上

茶谷悦司*1、伊東寛明*1

Improvement of Stretch-recovery Properties of Cotton Stretch Fabric by Cross-linking Reaction

Etsushi CHAYA*1 and Hiroaki ITOH*1

Owari Textile Research Center*1

セルロース系繊維（綿）の水酸基に、クエン酸などの多価カルボン酸を反応させてエステル架橋構造を形成させ、綿ストレッチ織物の伸長回復性を改善すべく検討した。架橋反応条件の検討と性能評価を繰り返すことで架橋反応条件を最適化した結果、架橋した綿ストレッチ織物の伸長回復率を未架橋のものより10%以上改善させることができた。

1. はじめに

ストレッチ性を有する繊維製品は、動きやすくスタイリッシュな快適素材として市場に受け入れられ、定番の衣料品として定着している。ストレッチ素材は、ポリウレタン弾性糸を使用したものが主流となっているが、近年の天然、健康ブームにのり天然繊維が見直され、天然繊維糸のみを使用したストレッチ素材の開発も盛んにおこなわれるようになった¹⁾。

当センターにおいても過去に天然繊維100%のエコストレッチ織物の開発に取り組んだ経緯がある²⁾。その検討の際に明らかになった課題のひとつとして、綿100%ストレッチ織物の伸長回復性（ストレッチバック性）の悪さがあった。

そこで本研究では、綿100%のストレッチ織物の伸長回復性を向上させることを目標に検討を行った。伸長回復性が劣る原因として、綿のセルロース分子鎖間の架橋結合がないことが考えられたため、架橋剤を反応させることで架橋構造の導入を図り、課題を解決することとした。架橋剤としては天然柑橘類に多く含まれる多価カルボン酸の適用を試みた。これは、綿織物の形態安定加工にも応用が検討され、遊離ホルムアルデヒドを発生させない架橋剤として注目されているものである。

ここでは架橋反応を施し調製した綿100%ストレッチ織物の諸物性を評価することで多価カルボン酸の適用可否について検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬および被加工織物

架橋剤として、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸を、架橋

反応の触媒として次亜リン酸ナトリウム（すべて試薬）を用いた。

表1の条件で製織した綿ストレッチ織物を試験に供した。なお、緯糸に用いた綿ストレッチ加工糸は、強撚した綿糸を無緊張状態でアルカリ処理しストレッチ性を付与したものをを用いた²⁾。

表1 綿ストレッチ織物の製織条件

使用糸	経	綿糸 20/2
	緯	綿ストレッチ加工糸 20/2
使用織機	シャトル織機	
組織	2/2 斜紋織	
織下密度	経	48本/in
	緯	48本/in

2.2 綿ストレッチ織物の架橋方法

架橋剤種、付与量、熱処理時間などの諸条件を最適化するために、製織した織物を表2の条件で処理し、性能評価試験に供した。

表2 架橋反応条件および整理条件

工程	熱水処理*1→タンブラー乾燥→架橋処理*2→ソーピング→乾燥→蒸絨	
詳細	*1熱水処理	90℃、30分
条件	*2架橋処理	パッド→ドライ→キュア*A
	*A 熱処理温度	180℃
	*A 熱処理時間	60～300秒

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室

また、架橋構造の導入状態を調べるため、赤外分光光度計（島津製作所製 FT-IR8300、ATR 法）で FT-IR スペクトルを測定した。

2.3 性能評価（物性試験）

整理仕上げした綿ストレッチ織物の、伸び率（JIS L 1096 B 法（織物の定荷重法））、伸長回復率、残留ひずみ率（JIS L 1096 B-1 法（定荷重法））、防しわ性（JIS L 1059-1 B 法（4.9N 荷重法））、引裂強さ（JIS L 1096 D 法（ペンジュラム法））などを評価した。また、伸縮特性試験後の織物を 40℃のお湯に 1 時間浸漬し緩和したもの、の伸び率、伸長回復率、残留ひずみ率を再度試験し、伸縮特性の回復性を評価した。

2.4 架橋した綿ストレッチ織物の染色試験

整理仕上げした綿ストレッチ織物を各種繊維染色用染料で染色し、その染色性を評価した。用いた染料は、反応染料（Kayacion Marine E-CM）、直接染料（Kayarus Supra Blue BGL200）、酸性染料（Kayacyl Blue HRL）、カチオン染料（Kayacryl Blue GSL-ED）、分散染料（Kayalon Polyester Blue AL(N)）である（すべて日本化薬㈱製）。染料使用量は、2%o.w.f.とした。染色性は、測色機で分光反射率曲線を測定し、最大吸収波長の反射率（R）から、表面濃度に比例する K/S を次式により計算し、評価した。

$$K/S=(1-R)^2/2R$$

3. 実験結果及び考察

3.1 架橋構造導入の確認

ATR 法で測定した未架橋および架橋処理綿布の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。多価カルボン酸で処理した綿布の赤外吸収スペクトルの 1730cm⁻¹ 付近（図 1 の上矢印↑）にエステル C=O 伸縮振動由来のピークが確認されたことから、架橋構造が導入されたことがうかがわれる。

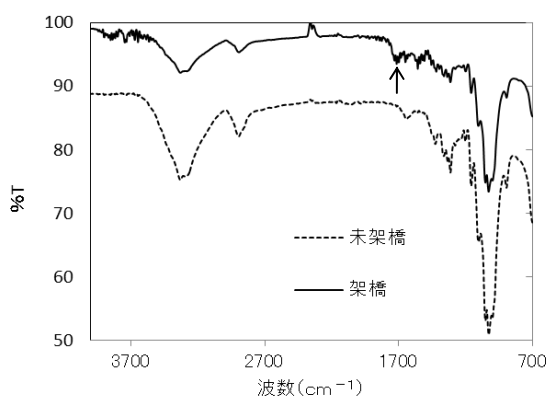


図 1 未架橋および架橋綿織物の赤外吸収スペクトル（架橋剤：クエン酸 6.7%o.w.f.、熱処理：180℃、90 秒）

また 3340cm⁻¹ 付近のセルロース O-H 伸縮強度が減少することからも、多価カルボン酸とセルロースの架橋反応が進行したことが示唆される。架橋条件を調整することで、1730cm⁻¹ 付近のエステル C=O 伸縮振動由来のピーク強度が増減することから、架橋構造の導入量は調整可能と考えられる。

また、1560cm⁻¹ 付近のピークは多価カルボン酸で架橋処理を施した綿布のみに現れることから、セルロースと未反応のカルボン酸由来のピークと考えられる³⁾。

3.2 架橋剤種と諸物性の変化

表 3 に架橋剤付与量：6.6%o.w.f.、熱処理：180℃、120 秒で各種架橋剤を用いて架橋処理した綿布の諸物性の評価結果を示す。クエン酸は酒石酸、リンゴ酸と比較して伸長回復率、残留ひずみ率ともに良好な値を示した。多価カルボン酸とセルロースとのエステル化反応において、多価カルボン酸は酸無水物形成を経由してセルロースの水酸基と反応してエステル架橋が生成するとされている⁴⁾。このことから、クエン酸（三価カルボン酸）は、酒石酸、リンゴ酸（二価カルボン酸）よりも酸無水物形成能が高く、架橋構造を導入させやすいものと推察される。

表 3 架橋剤種と物性

	クエン酸	酒石酸	リンゴ酸
伸び率 (%)	9.0	8.8	9.0
伸長回復率 (%)	74.4	68.4	68.4
残留ひずみ率 (%)	2.5	3.0	3.0
防しわ率 経 (%)	55	48	46
防しわ率 緯 (%)	67	53	49

3.3 架橋反応条件（架橋温度等）と諸物性の変化

3.3.1 伸縮特性

3.2 の結果を受けて、クエン酸を架橋剤として用いた場合の反応条件の最適化を行った。

表 4 にクエン酸付与量と伸縮特性（伸び率、伸長回復率、残留ひずみ率）との関係を示す。付与量の増大とともに伸び率、残留ひずみ率は低下し、伸長回復率は増加した。

伸縮特性試験後の織物を 40℃のお湯に浸漬し乾燥させ、同様に伸縮特性を評価した結果、架橋処理がなされていないものは、伸長回復率が大幅に減少し、残留ひずみ率が增大することが確認された。架橋処理を施したものは 1 回目の伸縮特性試験で残留した歪みが温水浸漬により緩和され、伸縮特性が再生されるのに対し、架橋処理を施されていないものは伸縮特性が大幅に低下することが確認された。

表 5 に、付与量：6.6%o.w.f.、熱処理温度：180℃で所

表4 クエン酸付与量（熱処理：180℃、90秒）と伸縮特性

付与量(o.w.f.)	0.0	1.6	3.2	5.0	6.7	8.5
伸び率 (%)	11.5 / 11.5*	9.8 / 10.0	9.3 / 9.5	10.5 / 10.0	9.5 / 8.4	8.3 / 9.0
伸長回復率 (%)	60.4 / 42.3	65.1 / 54.2	60.0 / 61.9	62.2 / 57.1	72.5 / 57.9	66.7 / 63.2
残留ひずみ率 (%)	3.3 / 7.5	3.8 / 5.5	4.0 / 4.0	4.3 / 4.5	2.8 / 3.9	3.0 / 3.5

* 緩和前の測定値／緩和後の測定値

表5 熱処理時間と伸縮特性

熱処理時間 (秒)	60	90	120	180	300
伸び率 (%)	9.0	9.3	9.0	9.8	8.5
伸長回復率 (%)	67.5	69.8	74.4	75.0	79.5
残留ひずみ率 (%)	3.3	3.3	2.5	2.5	2.0

定時間熱処理した時の伸縮特性の変化を示す。処理時間を長くとり架橋が進行すると伸長回復率が向上し、残留ひずみ率が低下した。得られた最良値は、伸長回復率 79.5%、残留ひずみ率 2.0%（架橋処理時間 300秒）であった。

3.3.2 強度特性

図2に架橋剤付与量:6.6%o.w.f.、熱処理温度:180℃で所定時間熱処理した時の引裂強さ保持率の変化を示す。架橋が進行すると引裂強さが著しく低下した。この原因として、架橋に伴う繊維の剛直化、応力集中、セルロース分子鎖の切断などが考えられる。この点に関する改善策として、架橋鎖長を適度に長くすること、代替触媒の適用などが有効と考えられる。引裂強さの低下を低減させるためには、架橋剤、触媒の選択を含めた反応条件の再検討が必要である。

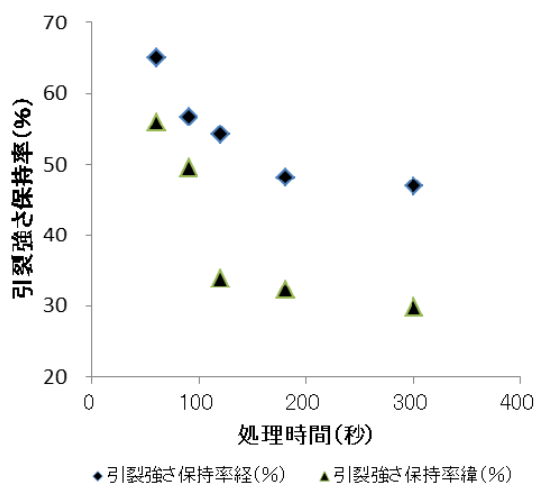


図2 熱処理時間と強度特性

3.3.3 防しわ特性

架橋構造を導入することで伸縮特性のみならず防しわ性も改善することが予想される⁵⁾。そこで架橋織物の防しわ特性を評価した。図3にクエン酸付与量と防しわ特性との関係を示す。付与量の増大とともに防しわ率が高くなった。また、処理時間を長くとり架橋が進行すると防しわ率が向上することも確認した。

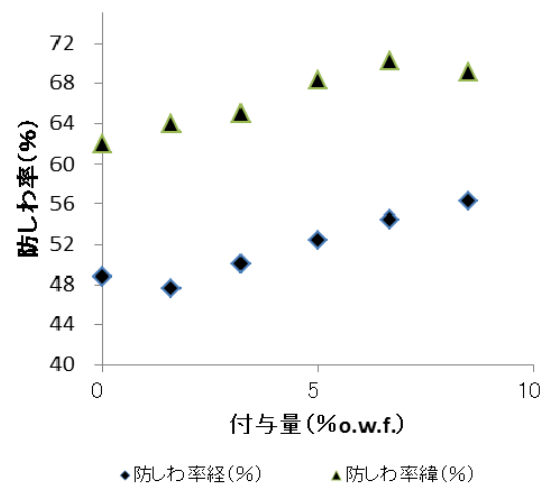


図3 クエン酸付与量と防しわ特性

3.3.4 染色特性

セルロースの水酸基が多価カルボン酸で架橋されることで各種染料に対する染色性が変化することが予想される。そこで、架橋綿織物の各種染料に対する染色性を評価した。その結果を表6に示す。

反応染料、直接染料で染色した織物のK/Sは、それぞれ8.8（架橋なし）から2.1（架橋あり）、12.8（架橋なし）から2.7（架橋あり）と低下し、架橋によってこれらの染料に対する染色性が悪くなった。多価カ

ルボン酸とのエステル化反応でセルロースの水酸基が消費され染色座席が減少し染色性が低下したものと考えられる。なお、その他の染料に対する染色性には大差なかった。

表6 架橋綿織物の染色性評価結果 (K/S 値)

染料種	架橋なし	架橋あり
反応	8.8	2.1
直接	12.8	2.7
酸性	0.2	0.2
カチオン	1.6	2.0
分散	0.4	0.2

3.4 最適条件で調製した綿ストレッチ織物の特性評価

多価カルボン酸によるセルロースへの架橋構造の導入が、課題であった伸長回復率の改善に有効であることを確認した。しかし、多価カルボン酸による架橋は、染色性、織物強度に悪影響を及ぼすためこれらに対する配慮が必要である。これらを考慮し、最適条件を以下の通りとした。

- ・架橋剤と付与量：クエン酸、約 7%o.w.f.
- ・触媒：次亜リン酸ナトリウム
- ・最適架橋温度、時間：180℃、120 秒

この条件で調製した綿ストレッチ織物の特性評価結果をストレッチ織物の品質基準と比較したものを表 7 に示す。

最適条件で架橋した織物の伸長回復率は 74.4%、残留ひずみ率は 2.5%となり、架橋を導入することにより伸長回復率が改善できることを確認したが、品質基準値には達しなかった。

表7 特性評価結果のまとめ

	クエン酸 架橋織物	品質基準例* ²
伸び率 (%)	9.0 (11.5)* ¹	10~20
伸長回復率 (%)	74.4 (60.4)	85 以上
残留ひずみ率 (%)	2.5 (3.3)	3 以下

*1 カッコ内の数字は架橋なしの綿ストレッチ織物の測定値である。

*2 コンフォートストレッチと呼ばれる比較的伸び率の低い素材に適用される基準

4. 結び

ここで用いた綿ストレッチ糸のストレッチパワーは弱く、織物としたときの伸び率は高々10%程度であった。織物に伸びと回復力を与えるためには、ストレッチ糸の製造条件の再検討が必要と考えられた。あわせて織物製織条件についても経緯糸密度を粗くしたり、接結点の少ない組織を選ぶことが必要と考えられる。

最適条件で架橋した織物の伸長回復率は 74.4%、残留ひずみ率は 2.5%となり、架橋を導入することにより伸長回復率が 10%以上改善できることを確認したが、品質基準には未だ達していない。多価カルボン酸を用いた架橋構造の導入だけでは限界があるため、伸長回復率をさらに改善するための加工剤（ストレッチバック性付与剤）などの適用が必要と思われる。

文献

- 1) 杉山：繊維学会誌，**60**，329-330(2004)
- 2) 三浦，大野：愛知県産業技術研究所研究報告，**9**，88-91 (2010)
- 3) 谷田貝：繊維製品消費科学，**48**，194-202(2007)
- 4) X. Gu, C. Q. Yang：Text. Res. J., **70**，64-70(2000)
- 5) 伏木，井田，吉川：繊維加工，**51**，569-572(1999)