研　究　報　告

第　28　号
平成 8 年度

Reports of Technical Center for Textiles

No. 28
1 9 9 6

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所
677　兵庫県西脇市野村町上ノ段 1790-496
TEL.(0795)22-2041　FAX.(0795)22-3671

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Technical Center for Textiles
1790-496,Uenodan,Nomura,Nishiwaki,Hyogo,Japan 〒677

はじめに

兵庫県下の地場繊維産業は、安価な繊維製品の輸入の増大並びに国内景気の低迷による需要の不振等によりまして、大変厳しい状況が続いております。

こうした中、最近の産地におきましては業界が中心となって各生産工程間の情報ネットワーク化を図り、生産工程の合理化及び多品種、少ロット、短納期化への対応とＱＲの確立を目的としたグループ化が進みつつありますとともに、準備工程の機械化・自動化を目的としたドローイングマシンの導入、付加価値の高い製品の開発が期待できる液体アンモニア加工機の設置、抗菌素材による二次製品化等の積極的な現状打開への対策が講じられてきております。

当繊維工業指導所におきましても産地の現状を鑑み、国庫補助事業であります技術開発研究及び県単独事業であります技術改善研究と経常研究に取り組み、業界への技術支援を積極的に行っております。

この度、平成７年度に実施いたしました当所の研究成果をまとめましたので、ご高覧頂きまして何かのご参考になれば幸いと存じます。

ご意見、ご希望事項が御座いましたら当所の担当までご連絡下さい。

平成８年１１月

兵庫県立工業技術センター
繊維工業指導所長　　名倉　繁行

目　次

1. 織物欠点検出方法に関する研究
…… 藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦 …… 1

2. 地域産業による有害排水の処理技術に関する研究-ゲルを用いた色素分離に関する研究-
…… 中野恵之，杉本　太，長谷川勝，小紫和彦 …… 4

3. 繊維製品の立体形状評価方法について
…… 佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦 …… 7

4. 織物仕上加工薬剤の熱的性質に関する研究
…… 長谷川勝，瀬川芳孝，杉本　太 …… 10

5. 新繊維素材織物の新加工技術による新製品開発研究
…… 瀬川芳孝，中野恵之，杉本　太，山崎博人，古谷　稔，礒野禎三，長谷川勝，仙崎俊明 …… 13

6. カルボキシル基を持つ高分子による綿の加工の可能性に関する研究
…… 礒野禎三，中野恵之，杉本　太，瀬川芳孝 …… 16

7. 新素材と織組織の組合わせによるジャカード織物への応用化研究
…… 古谷　稔，小紫和彦，瀬川芳孝 …… 20

8. 化学修飾によるセルロース繊維の改質に関する研究
…… 杉本　太，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，長谷川勝 …… 25

9. 乾式粉砕した綿繊維の構造変化
…… 中野恵之，長谷川勝，杉本　太，瀬川芳孝，木村良晴 …… 29

織物欠点検出方法に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦

要旨　カメラから入力した織物画像から織物欠点を検出するための手法の開発を目的とし，特に織密度のムラに関して手法の開発およびその有効性の検討を行った．また，早期に織物欠点を検出することを目的とし，製織段階でその欠点を検出することが可能なシステムの構築を行った．密度ムラの検出には，時間-周波数解析である短時間フーリエ変換の適用を行い，その結果，密度の変化を求めることが可能となった．また，欠点検出システムとして，織物巾方向の任意位置にカメラを移動し，画像入力可能なシステムの開発を行った．

1　緒　言

織物検査はその織物の商品としての価値を評価する上で，欠かすことのできない工程であり，その検査方法は主として，畳み込まれた織物を人の手でめくりながら検査する，いわゆる”めくり検査”および検反機で織物を送りながら検査する”ながし検査”がほとんどであり，どちらも人間の目視によるものである．

また，織物欠点には，経筋，緯引け，緯段など様々あるが，今回，欠点の１つである織密度のムラの検出方法についての手法の開発を行い，手法の有効性および結果について報告する．さらに，早期段階での欠点検出を目的として，製織段階での検出システムの構築を行い，織物巾方向に任意位置に移動，画像入力が可能なシステムの開発を行ったのでその仕様についても報告する．

2　実験方法

2.1　密度ムラ検出方法

2.1.1　短時間フーリエ変換による検出方法の提案

織物の密度測定には分解鏡による目視測定やモアレを利用したデンシメータによる測定法がある．また，その測定の自動化を目的とし，カメラから入力された画像からの自動計測の報告がある[1)]．これは糸の濃度分布を求め，１次元フーリエ変換によりその周期性を求めることにより，密度を求めるものである．しかし，この方法は周期成分を得ることはできるが，密度の変化は求めることができない．たとえ密度ムラがあったとしても周期のゆらぎとして表れるだけで，密度の変化を求めることができない．そこで，時間-周波数解析の１つである短時間フーリエ変換（以下、ＳＴＦＴと呼ぶ）の応用を試み，密度ムラを求めることを試みた．ＳＴＦＴは、フーリエ変換を行うときに、与えられた窓関数内のデータのみをフーリエ変換し、その窓関数を移動させることにより、波形の変化を求める方法である．（１）式に変換式を表す．

$$Xs(t_0,\omega)=\int x(t)w(t-t_0,\Delta t)\exp(-j\omega t)dt \qquad (1)$$

なお、x(t)は測定波形，窓関数をw(t-t₀,Δt)とすると、Xs(t₀,ω)は，x(t)w(t-t₀,Δt)のフーリエ変換である．ここで、Δtは窓関数の幅である．なお，窓関数は（２）式で与えられる．

$$w(t-t_0,\Delta t)=\begin{cases}1 & |t|\leqq\Delta t/2\\ 0 & |t|>\Delta t/2\end{cases} \qquad (2)$$

また、このＳＴＦＴを入力された画像に適用するためのプログラムの作成を行った．

2.1.2　ＳＴＦＴによる密度変化検出方法の有効性

ＳＴＦＴ法による密度変化検出に関して、糸の濃度変化のモデルデータを作成し、今回作成したＳＴＦＴ法により密度変化が検出できるか検証した．モデルデータはチャープ信号と呼ばれる周期が連続的に変化するデータを用いた．なお、モデルデータは、以下の（３）式のとおりである．　（３）式におけるx(t)は（１）式のx(t)に値する．

$$x(t)=3*\mathrm{Sin}[2*\pi/255*i/3*i/3]+7 \qquad (3)$$
$$(i=0\sim255)$$

（3）式で作成した糸のモデルデータの密度変化をＳＴＦＴにより求めた．なお，Δtは画素サイズで18画素とした．窓関数が存在する位置での密度はフーリエ変換を行ったときの周期成分が最大となる次数から求めた．その結果を図1に太線として表す．なお、図の下方に描かれた波形は（3）式で算出された糸のモデルデータであり，右方向へ連続的に周波数が高くなる波形である．画素位置が右へ行くに従って密度が大きくなっている．また，画素位置の始めと終わり付近で値が得られていないのは、Δｔが幅を持つためである．また，Δｔが大きいほど周波数分解能が低下し，小さくするとスペクトル分解能が低下する．つまり，両方同時に高分解能化することはできない．この場合スペクトル分解能より周波数分解能が要求されるため，窓関数の幅であるΔｔをなるべく小さくすることが望ましい．しかし，あまり小さくするとデータの雑音などの影響を受け，正確な密度を得ることができないので，測定対象に応じたサイズを決定する必要がある．

その結果，Δｔのサイズによる影響は出るものの密度の変化をほぼ的確に求めることが可能であることを確認した．

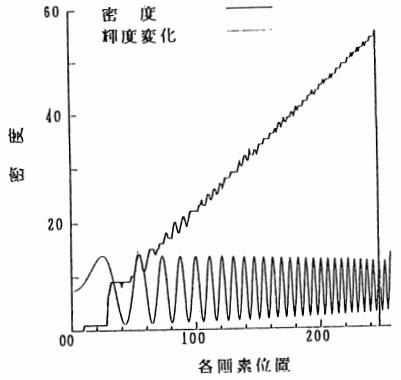


図1　糸のモデルデータのＳＴＦＴ

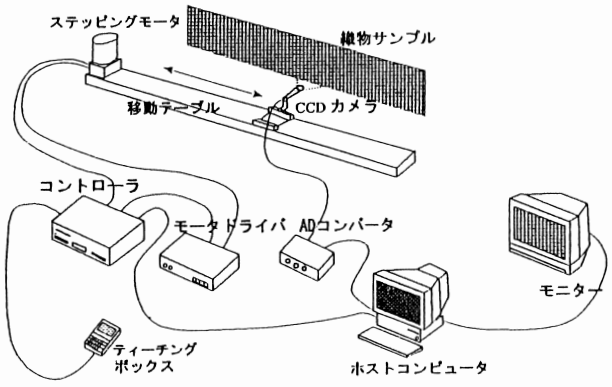


図2　織物欠点検出システムの構成

2.2　織物欠点検出システムの開発

図2に今回開発した織物欠点検出システムの構成を示す．光源により照射された織物を超小型CCDカメラで撮像し，そのアナログ信号は、ADコンバータでデジタル化されてホストコンピュータにデジタル画像データとして入力することができる．また、その入力画像は同時にモニターで表示することが可能である．

CCDカメラは織物幅方向への移動が可能となるように1軸の移動テーブル上に固定され，ステッピングモータの駆動により，テーブル上の任意位置への移動が可能であり，そのストロークは800mmである．また，その移動速度も可変であり，最高1500mm/minと高速移動できる．また，そのテーブルはホストコンピュータおよびティーチングボックスにより制御が可能なシステムの構築を行った．

2.3　画像入力

図2のシステムから入力した織物画像を図3に示す．なお、織物サンプルの裏面に光源を置いて画像入力したため，糸の存在位置が黒くなって表現されている．なお、垂直方向はたて糸、水平方向はよこ糸方向である．

入力された画像から密度ムラを求めるためには糸の濃度情報が必要である．図3においてよこ糸の濃度情報を取得し、たて長の矩形内の画素値を水平方向に9画素分移動平均し、表示したものが図4である．なお，データは480画素サイズである．

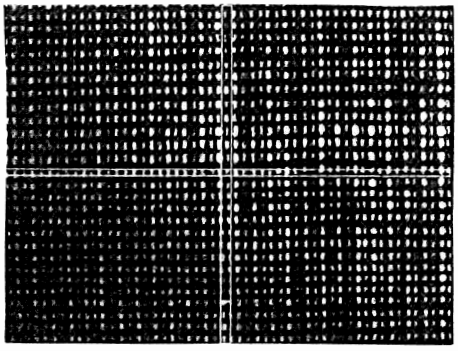


図3　入力画像

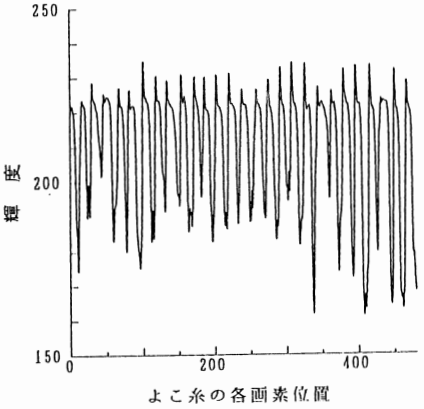


図4　よこ糸の濃度変化

3　結果と考察

図4のよこ糸の濃度変化から密度ムラを求める．まず1次元ＤＦＴにより，図4のデータのその周波数成分を図5に示す．よこ糸密度が28本のときそのパワースペクトルが最大となった．しかし，この値は480画素全体における平均された密度である．つまり，1次元ＤＦＴでは平均化して解析され，密度の変化を得ることができない．つぎにＳＴＦＴにより密度変化を求めた．図6にその結果を示す．下方に描かれた細線は図4のよこ糸の濃度変化を表した波形であり，太線が各画素位置における密度を表す．

2.1.2にあるようにＳＴＦＴにおける周波数分解能を上げるためなるべく（2）式における△ｔのサイズを小さくし，正確な密度変化が得られるサイズを決定する必要がある．その結果，データサイズの1/5（96画素）とすれば正確な密度変化を求めることができた．なお，96画素未満では明らかに誤った値となった．この最大の原因としてデータに含まれる雑音などの影響と考えられ，雑音消去処理後にＳＴＦＴすれば，△ｔのサイズをさらに小さくすることができ，周波数分解能の向上が図られると思われる．また，このサイズが大きいほど画素位置の両端で密度が得られないエリアが広がる．なお，計測可能な範囲内において密度は26本から29本の範囲内で変化し，その変動の様子を得ることができた．これらの密度変化の平均化された値が図5における28本のピークとなって表れたと考えられる．

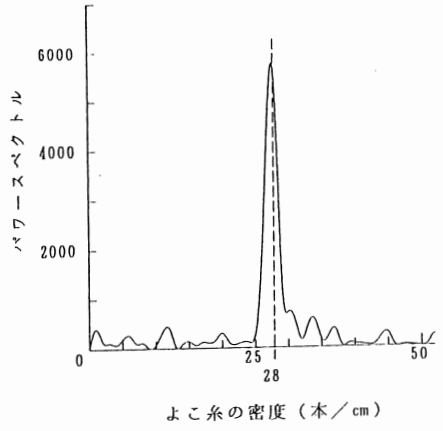


図5　糸の濃度データの１次元ＤＦＴ

製織段階での欠点検出を目的としたシステムの開発を行ったが，ＳＴＦＴの処理にはかなりの計算コストを要することから，カメラを移動させながら画像処理をすることは困難である．少なくともＳＴＦＴにおけるフーリエ変換は高速フーリエ変換（ＦＦＴ）にするなどの工夫が必要である．

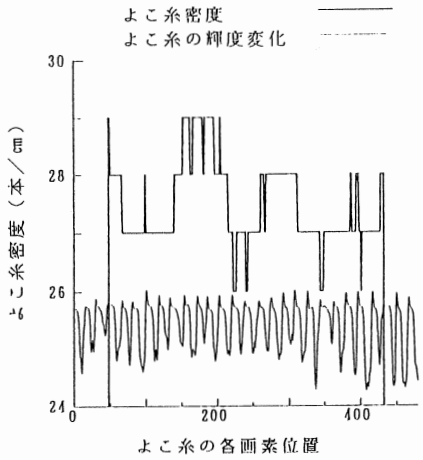


図6　ＳＴＦＴによる密度変化検出

4　結　言

織密度のムラを解析する手法に時間－周波数解析であるＳＴＦＴを用い，その密度変化を求めたところ，窓関数の幅を適正に決定すれば，正確な密度変化を得ることができた．また，製織中に織物欠点を検出するシステムの開発を行い，織物幅方向の任意位置へのカメラの移動および画像入力可能なシステムの開発を行った．

5　参考文献

1) 乾滋，今岡春樹，庭屋晴夫，渋谷惇夫，繊維高分子材料研究所報告，No169，7(1992)

地域産業による有害排水の処理技術に関する研究（県単）
－　ゲルを用いた色素分離技術に関する研究　－

中野恵之，杉本　太，長谷川勝，小紫和彦

要旨　感熱応答性高分子の一つであるポリビニルメチルエーテル（ＰＶＭＥ）のハイドロゲルは膨潤・収縮に伴い熱可逆的に有機物質の吸・脱着作用を示すことが知られており，汚染物質除去などへの活用が期待できる．

本研究では，非イオン性界面活性剤や色素等のＰＶＭＥゲルへの吸・脱着挙動を検討し選択的な有機物質の分離について検討した．

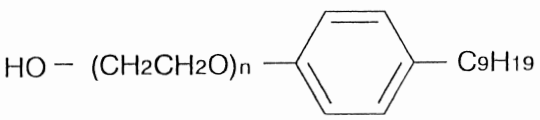
１．目的

染色工場より発生する排水は，染料などの色素を多く含み，河川の景観を著しく阻害している．オゾン処理や活性炭処理などの脱色技術が開発され，一部では実施されているが，処理コストや活性炭の再生コストを考慮すると，さらに効率の良い脱色技術の開発が望まれる．

ポリビニルメチルエーテル（以下ＰＶＭＥと略する）は，感熱性高分子材料の一つであり，水溶液状態にあるとき熱的な刺激に敏感に，しかも可逆的に応答して親・疎水性バランスを変化させることが知られている[1)]．この水溶液にγ線照射を行うと，温度によって膨潤・収縮を繰り返す熱応答性ハイドロゲルを得ることができる．また，このハイドロゲルは熱可逆的親・疎水性変化に伴い特定の有機物質に対して吸・脱着作用を示し，汚染物質除去などへの応用が考えられ，さらに繰り返し再利用することが可能な為，低コストの排水処理材料としても期待されている．

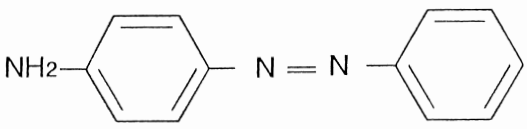
本研究では，この刺激応答性高分子材料の選択的吸着挙動を利用した色素分離技術を検討し，処理コストの低下及び効率向上を目的とした．

Polyethylene glycol mono-p-nonylphenyl ether



n: ｴﾁﾚﾝｵｷｻｲﾄﾞ (EOﾓﾙ付加数)

p-Aminoazobenzene



実験に用いた吸着物質

２．実験

２.１　ＰＶＭＥゲルの調整

ＰＶＭＥ（東京化成（株）製）の３０％mol水溶液に１５Mradのγ線（線量率：約１Mrad／h）を照射しゲル化させた．得られたゲルを２０℃と５０℃の蒸留水で膨潤・収縮を繰り返し，未架橋のＰＶＭＥなどの不純物を除去し洗浄した．洗浄後のゲルを２４時間凍結乾燥して試料とした．

２.２　吸着物質の調整

非イオン性界面活性剤は，構造が類似しておりＨＬＢ値が違うﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝﾉﾆﾙﾌｪﾆﾙｴｰﾃﾙ（東京化成工業（株）製）のグループを用いた．

黄色素のp-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝ（東京化成工業（株）製）純度95％以上の試薬を１回熱水にて精製し用いた．

２.３　吸着実験

ＰＶＭＥゲル0.2ｇを蒸留水を加え２４時間放置し充分に膨潤させたものを2mm角程度に裁断し実験を行った．非イオン性界面活性剤の場合，各々の分子量が異なる物質の比較検討となるため，吸着量をモル単位で扱うこととした．すなわち，各界面活性剤において溶媒中のモル数を統一し，初期濃度とした．２５ｍｌ中に1×10^{-6}mol程度に調整した水溶液にゲルを投入し，その吸着量を測定した．各非イオン性界面活性剤の吸着量測定はＨＰＬＣを用いた．

移動溶液はアセトニトリル：水＝９：１溶液を用い，流速1.0ml/min.で行った．また，カラム温度はＰＶＭＥが転移温度（３７℃）以上で析出・白濁するため２０℃に設定した．検出機はＵＶ検出機を用い波長275nmで測定した．

p-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝ，及び両者の混合系での吸着量測定は分光光度計（波長275nm及び400nm）を用いて行った．

３．結果と考察

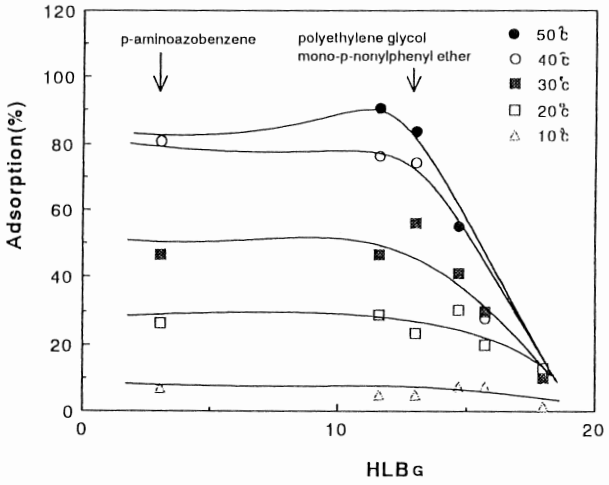
図１に単一成分で吸着実験を行ったときの溶液中物質がゲルに吸着された割合を示す．非イオン性界面活性剤は，ＨＬＢ値[2)]が小さいほど温度の違いによる吸着量の差が大きくなることがわかる．ＰＶＭ

Ｅゲルが非イオン性界面活性剤と疎水性吸着[3]しているならば，この界面活性剤のＨＬＢ値による結果は他の被吸着物質のＨＬＢ値と相関するものと考えられる．しかし，吸着における相互作用には，疎水性吸着の他に吸着質分子の会合（会合するとサイズが大きくなり吸着に影響を与える）やミセルの形成，あるいは溶媒分子の会合現象，さらには単分子吸着している吸着質分子にもう一層吸着質分子が吸着する２層吸着という現象があるため，さらに細かく吸着機構を検討する必要がある．また，p-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝはNP-7.5とNP-10の中間ほどの吸着量を示し，温度の差によって大きな吸着量の差があることがわかった．界面活性剤のＨＬＢ値に比べてp-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝのＨＬＢ値は小さい（疎水性が大きい）ことから，界面活性剤よりもp-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝのほうが表面の吸着作用が大きいと考えられる．

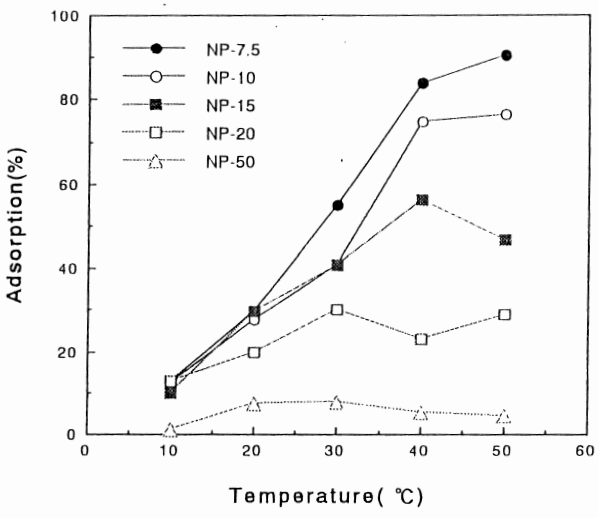
図２にグリフィン式から求めた各物質のＨＬＢ値と各温度における吸着量の割合を示す．ＨＬＢ値が18ほどから温度による分離が起こり，11ほどからその差は一定になることがわかる．親・疎水性バランスの差異によって，ＰＶＭＥゲルが吸脱作用を示す場合，少なくともＨＬＢ値が18以下の吸着物質でないとこの様な挙動は得られないことが考えられる．

図３にp-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝとNP-10の２成分系での吸着結果を示す．横軸に温度，縦軸に吸着量の割合を示す．p-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝはNP-10の影響を受けるためか10℃においてもすでに40%がＰＶＭＥゲルに吸着し，40℃で100%近くの吸着をした．NP-10においては，10℃で30%の吸着を示し，50℃に昇温しても60%ほどしか吸着しなかった．ヒステリシスについては，非イオン性界面活性剤はすみやかに脱着するのに対して，p-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝは遅れて脱着する様子がわかった．２成分系においてはそれぞれの相互作用が影響し，ＰＶＭＥゲルに対する吸着挙動が変化するものと考えられる．

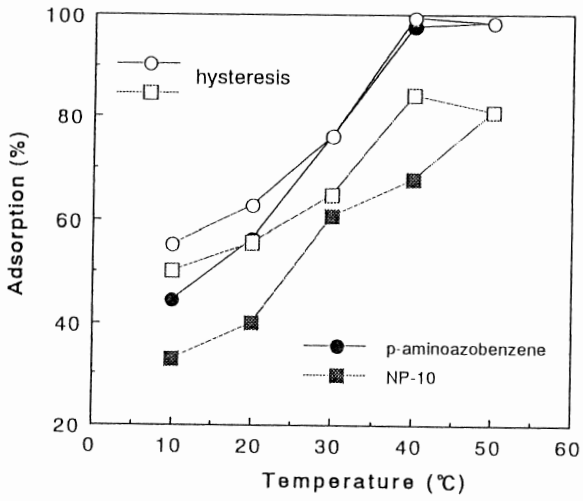
図４はNP-10の吸着測定を繰り返し行った結果を示す．温度の変化に対して迅速に反応して吸・脱作用を行っていると思われる[4]．この結果から，ＰＶＭＥゲルは繰り返し利用することが可能なことが分かった．



図．２　各物質のＨＬＢ値と吸着量の関係



図．１　各物質の温度差によるＰＶＭＥゲルへの吸着量変化



図．３　２成分系における吸着量結果
（NP-10，p-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝ）

４.まとめ

ＰＶＭＥゲルに対してＨＬＢ値の異なる界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）および色素としてｐ－アミノアゾベンゼンの吸着挙動を検討し，有機物質の分離・除去に利用することを目的に実験を行った．また，その結果をＨＬＢ値をもとに考察することによって，他の有機物質の吸着分離に利用することを検討した．

今回の研究においては，各吸着質において，吸着実験の結果を比較する必要があったため，吸着における初期濃度を同モル数で実験した．

各温度における吸着実験の結果，ＥＯモル付加数の小さい界面活性剤，すなわち，疎水性の大きい界面活性剤のほうが親水性の大きい界面活性剤よりも各温度で吸着しやすいことが分った．また，この結果から，ＰＶＭＥゲルとこの界面活性剤は疎水性吸着をしていると推測された．

吸着質のＨＬＢ値が小さいほど高温において大きな吸着量を示し，温度差による吸着量の差が大きくなることが分った．ＰＶＭＥゲルが非イオン性界面活性剤と疎水性吸着をするならばこの界面活性剤のＨＬＢ値による結果は他の吸着質のＨＬＢ値と相関し，同様の吸着状態を示すと考えられた．そこでp-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝを吸着させるとＨＬＢ値は界面活性剤より小さく，それに従い大きな温度差による吸・脱着の差を示した．また，この吸・脱着挙動は温度変化に対して迅速に反応していると思われる．

これらの吸着結果をもとに分離について推測すると，温度と吸着量の差を利用することから分離操作が可能と考えられる．

また，非イオン性界面活性剤とp-ｱﾐﾉｱｿﾞﾍﾞﾝｾﾞﾝの２成分系での吸着挙動では，両者の相関関係に寄与することが分り，さらにヒステリシスについても吸着質のＨＬＢ値の差がＰＶＭＥに対する吸着挙動へ影響することが分った．

この研究は工業技術院物質工学工業技術研究所，一條久夫室長の指導のもとに行われた．

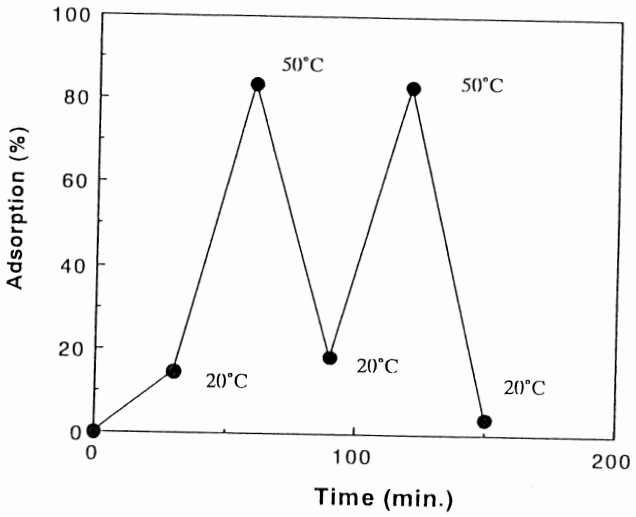


図.４　２０℃と５０℃の繰り返しによるNP-10の吸着量結果

参考文献

1)平佐興彦，繊高研研究報告書，144、69(1984)
2)北原文雄，玉井康勝，早野茂夫，原　一郎，編「界面活性剤（物性・応用・化学生体学）」講談社，p24(1979)
3)近藤精一，石川達雄，安部郁夫，共著「吸着の科学」，丸善，p27(1991)
4)平佐興彦，高分子，No35、1100(1986)

繊維製品の立体形状評価方法について

佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦

要旨　繊維製品の立体形状を客観的に評価する方法としてパラメータcvを新たに定義し，これによる形状評価の有効性の確認を行った．cv値は繊維製品の持つ立体形状が，自由な曲面の繋がりより構成されていることに着目し，曲面の特徴を定量的に評価しようとするものである．

実験の結果，cv値を用いた形状評価では，ｻﾝﾌﾟﾙ長の適切な設定が必要であるが，立体的形状の特徴を捕らえることが可能であった．

1．緒　言

繊維製品の立体形状は，商品価値の一つとして重要な要素を持っている．製品を企画，開発，管理する場合には，これを評価する技術が必要である．立体形状を客観的に評価する方法として，しばしば，等高線図が用いられる．この方法では立体形状をイメージすることは可能であるが，立体表面の微妙な特徴を捕らえることは困難である．そこで，繊維製品の持つ立体形状が，主に自由な曲面の繋がりより構成されていることに着目し，その形状の分類と頻度分布状態から形状を評価することを試みた．

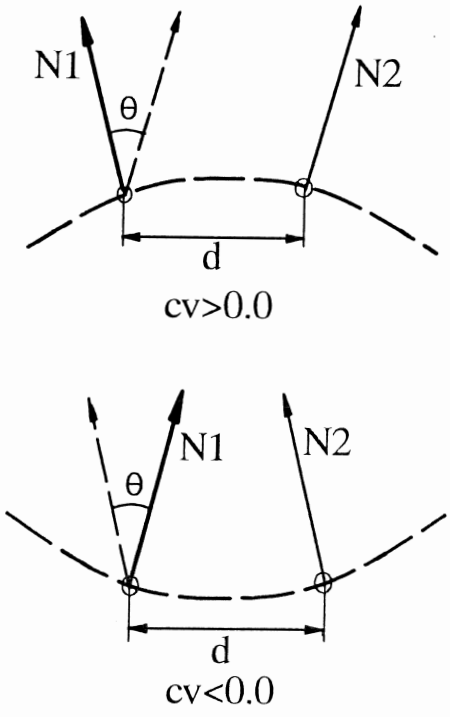


図1　立体表面における近傍頂点の法線ベクトル

2．実　験

2．1　cv値の定義

曲面を分類するため，断面線の凹凸の大きさを表すパラメータとしてcv値を定義した。図1は，立体表面の2頂点とそれを通る断面を示している。2つのﾍﾞｸﾄﾙN_1, N_2は，表面上に隣接する2つの頂点の法線ベクトルを断面に投影した成分を示したものである。2頂点間の距離をd，ﾍﾞｸﾄﾙのなす角をθとしたとき，次式を用いて単位となるcvを算出した．

$$cv_{unit} = \frac{\theta}{d}$$

なお，表面形状が凸の場合をcv>0，凹の場合をcv<0とした．

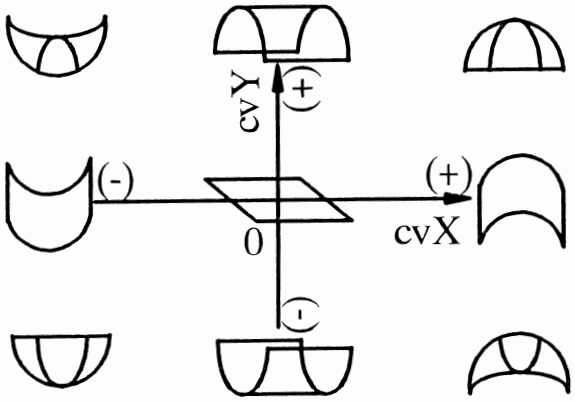


図2　cvX-cvYの頻度分布図

また，X，Y軸のそれぞれのcv値をcvX，cvYとして算出し，図2に示したcvXとcvYの座標系を用いて評価した．図2では縦軸にcvY横軸にcvXを設定しており，プロットされる座標位置から図中の例に示したような立体曲面の形状を推定することが可能である．そこで，この座標系における頻度分布図として示すことにより，

その分布状態から立体の特徴を捕らえるものである．

また単位となるcv値は，微少領域の形状に基づいて求められた値であり，測定誤差や，表面の局部的な変化の影響を受け易い．そこでｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ頂点数を増やし，複数の値より平均した値を用いることについての検討を行った．

2．2　実験の方法

3次元デジタイザを用いて取得した計測データ（測定範囲約255×240mm，情報密度256×240点)を形状データとして用いた．cv値による評価の有効性を確認するため実施した予備実験では，図3に示したｻﾝﾌﾟﾙ形状の評価を行った。このｻﾝﾌﾟﾙは，Y軸方向のみに一定周期の波変化があり，表1に示した3種類のものを試料として用意した．

ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞする頂点のｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ長は2～22mmで検討した．

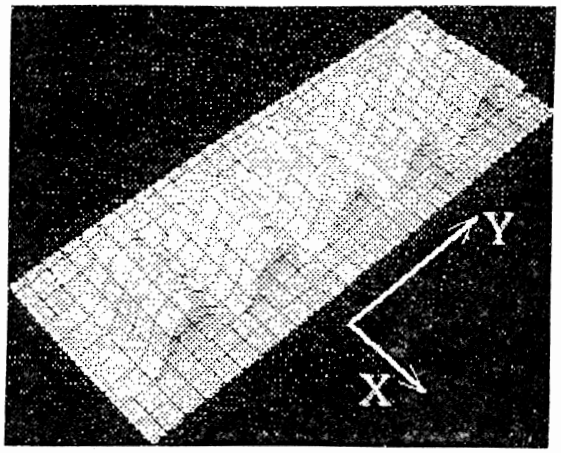


図3　ｻﾝﾌﾟﾙ形状(試料A)

表1　予備実験に用いた試料

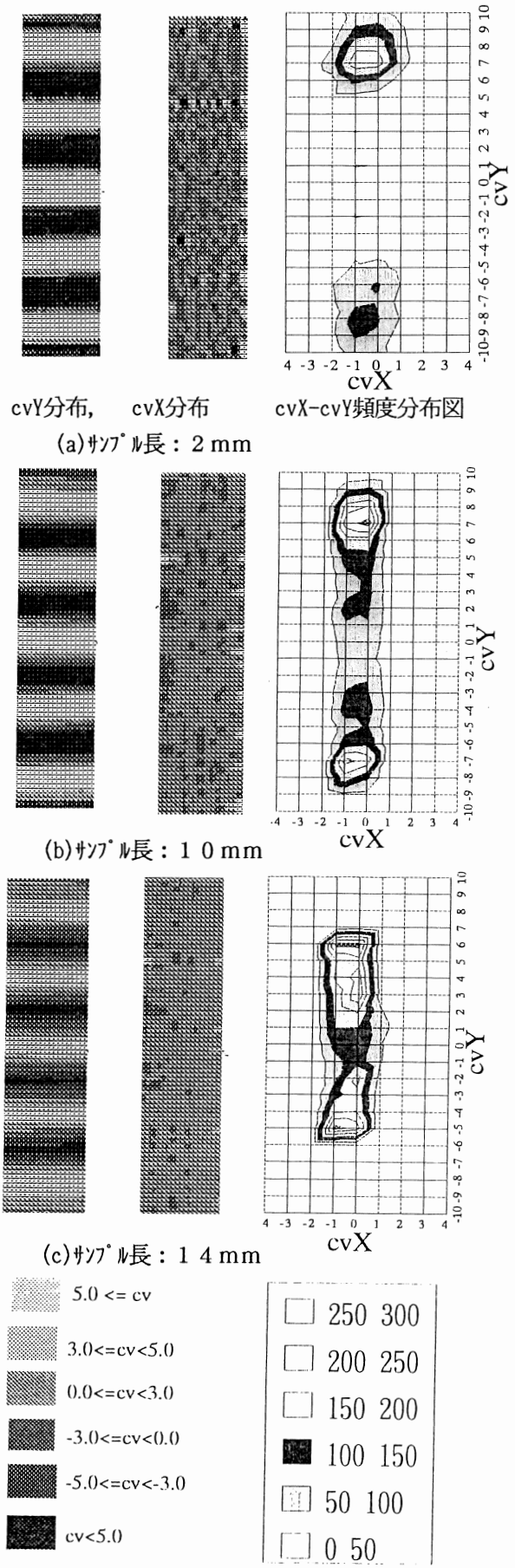
	試料A	試料B	試料C
振　幅(mm)	16	16	16
波　長(mm)	32	39	46

また，応用例として，布の自然形状をcv値を用いて評価する実験を実施した。

3．結果と考察

図4は，ｻﾝﾌﾟﾙ形状AのcvX, Y値のそれぞれの分布とcvX－cvYの頻度分布を示すものである．図4ではｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ長を2, 10, 18mmと変化させた場合の結果を，図4(a), (b), (c)に抜粋して示している．

図4のcvX-cvY頻度分布図では，ｻﾝﾌﾟﾙ長2mm, 10mm（図4(b), (c)）でcv_X-cvY座標の(0, 7)，(0, -7)付近に頻度分布のピークが見られ，これが試料Aの形状の



cvY分布，　cvX分布　　cvX-cvY頻度分布図

(a)ｻﾝﾌﾟﾙ長：2mm

(b)ｻﾝﾌﾟﾙ長：10mm

(c)ｻﾝﾌﾟﾙ長：14mm

(凡例)　分布図　　cvX-cvY頻度分布

図4　ｻﾝﾌﾟﾙ長の変化に対してのcvX, cvYの分布およびcvX-cvY頻度分布図

特徴を示していると言える．ｻﾝﾌﾟﾙ長2mmの結果を示した図４(a)のcv値の分布図で，所々に雑音的なむらが見られ，頻度分布図においても明確なピークがない．ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ長が14mm以上になると，頻度分布のピークが原点方向に移つる傾向にある．このことから，cvY方向の縦長の分布と(0,7)，(0,-7)付近に２極化したピークが明確に表れている10mmのｻﾝﾌﾟﾙ長が，試料Ａの形状特徴を適切に示したｻﾝﾌﾟﾙ長と考えることができる．

ｻﾝﾌﾟﾙ長10mmの結果を示した図４(b)では(0,7)，(0,-7)付近の２極化したピークとcvX軸を対象にしたcvY方向に広がるヒストグラムの分布が明確に現れている．このことから試料aの形状の特徴はY方向におもな凹凸変化があり主にcvY=±7 の曲面から構成される形状であると言える．

この他，ｻﾝﾌﾟﾙＢ，Ｃの結果を図５(a)(b) にそれぞれ示した．

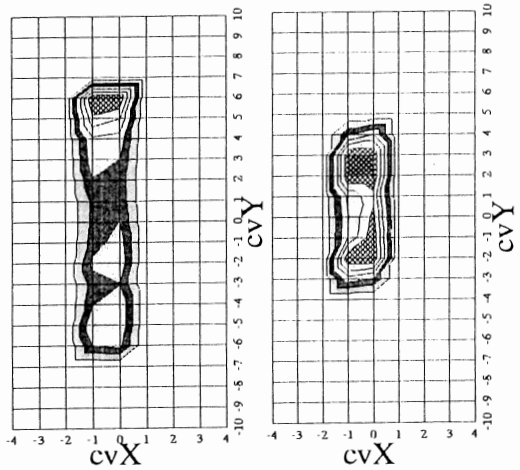


図５　試料Ｂ，ＣのcvX-cvY頻度分布図

ｻﾝﾌﾟﾙＢではｻﾝﾌﾟﾙ長6mmで(0,-7)，(0,5)付近に２極化していることが明確である．14mm以上ではピークが原点に移動する．ｻﾝﾌﾟﾙＣではｻﾝﾌﾟﾙ長6mmで(0,-7)，(0,5)付近に２極化していることが明確である．14mm以上ではピークが原点に移動する．

以上のことから目安としてｻﾝﾌﾟﾙ長と評価できるcv値の関係として表２のようになった．

表２　ｻﾝﾌﾟﾙ長と評価できるcv値の関係

ｻﾝﾌﾟﾙ長	10	12	14
cvY	7	6	5

この他応用例として布の自然形状をcv値を用いて評価した．図６，７にその結果を示した．図６はcvYの分布を示したものである．また図７は cvY-cvXの頻度分布を示したものである．この結果より以下の特徴があることがわかる．

・Y方向よりX方向の曲面変化が大きいこと
・Xの凹凸変化の曲面が多いこと
・図２の頻度分布の形状では右上のドーム型と右下の逆ドーム型の方向に形状の特徴がある．

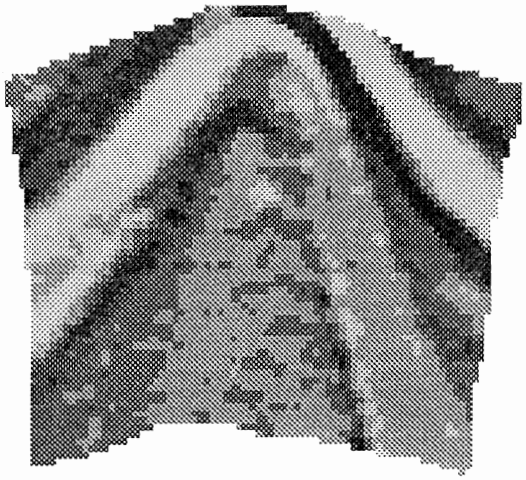


図６　布の自然形状のcvY値分布図

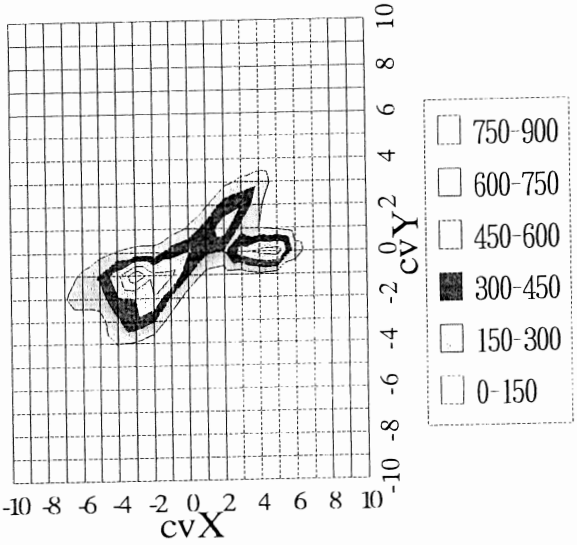


図７ 布の自然形状のcvX-cvY頻度分布図

４．結　論

主に曲面から構成される繊維製品の評価方法について，cvX-cvY座標系における頻度分布図を用いて行った。その結果，曲面からなる物体表面の形状特徴を捕らえることが可能であった．サッカーなどの立体変化の評価繊維製品の補正効果などの評価に応用できるものと考えられる．また，cv値よる評価を繊維製品の評価に適用するためには，布表面のcv値の大きさをあらかじめ把握しておく必要がある．

織物仕上加工薬剤の熱的性質に関する研究

長谷川勝，瀬川芳孝，杉本太

要旨　市販されている仕上加工薬剤の熱的性質を調べた．これらの薬剤の主成分の融解温度は53～67℃の温度範囲にあることがわかった．この結果から，40～50℃の温度で繊維に付着させた後，乾燥工程で薬剤は液状化して繊維表面または繊維内部に均一に付着する機構が考えられた．

1　緒　言

繊維の仕上用薬剤は編み，織りをする上に必要な潤滑剤である油剤（オイリング剤、チーズ染色機を使用する場合はチーズオイリング剤），編織物の風合いを出すために必要な柔軟剤，撥水性を付与する撥水剤やその他の機能を繊維に付与する薬剤である．

これらの薬剤は，繊維との反応または繊維への吸着，付着によりその機能を発揮する．

これらは乳化剤（界面活性剤）で水中に乳化された状態（エマルジョン）で使用される場合が多く，混合物であることから，薬剤メーカーの資料に融解温度などの熱的な性質が表示されることは少ない．熱的データは，混合物の見かけ上の融解温度であっても，油剤の含浸過程を知る上に必要である．また，繊維への薬剤付着後の工程に熱処理工程がある場合には，熱的なデータが是非必要となる．繊維用薬剤の関与したトラブルの原因を究明する際にも熱的なデータは必要である．

そこで，薬剤を脱水乾燥した試料を用いて，融解温度，揮発による減量などのデータを求めた．

さらに，薬剤の構造，組成については，赤外吸収スペクトルを参考にした．

2　実　験

2．1　加工薬剤

６社の15薬剤を用いた．エマルジョン型（13薬剤）のものは，105 ℃の温度で水分を揮散させ，固体状にして示差熱－熱重量分析（ＤＴＡ－ＴＧ），フーリエ変換赤外吸収分光分析（ＦＴ－ＩＲ）用の試料とした．

2．2　ＤＴＡ－ＴＧ，ＦＴ－ＩＲの測定

ＤＴＡ－ＴＧ（セイコー電子社製、ＴＧ／ＤＴＡ２２０）の測定は，試料量約10mg，100ml/minの窒素気流中，5℃/minの昇温速度で行った．ＦＴ－ＩＲ（日本分光社製、ＦＴ／ＩＲ－５Ｍ）はKBr錠剤法により測定した．

3　結　果　と　考　察

3．1　薬剤の分類、構造と組成

用いた仕上用薬剤の分類と構造または組成を表１に示す．仕上用薬剤の分類は技術資料，薬剤メーカーの資料で異なり，統一した分類法は無いようである．技術資料である色染社の「染色ノート」[1]では，表１に示した薬剤は，仕上用薬剤として大分類され，その小分類として平滑剤，風合い加工剤・柔軟剤，はっ水剤・はつ油剤・防汚加工剤，縫製性向上剤として分類されている．また，日本界面活性剤工業会が編集した「界面活性剤等一覧表」[2]では，繊布助剤（糊付・糊付助剤，編織用油剤，平滑剤，平滑助剤），柔軟仕上剤，その他仕上剤と分類されている．表１の薬剤を，「染色ノート」の分類法に従うと，No．１～11が平滑剤に分類される。薬剤メーカーの資料では，この平滑剤を，平滑剤，柔軟平滑剤，柔軟剤と細分化しているものが多かったので，この分類法も採用した．表１では，薬剤のカタログに記載された構造または組成（明確に記載していないものもある）と測定したＦＴ－ＩＲスペクトルを参考にして分類した．

パラフィンワックスのノニオン系の界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリエチレングリコールアルキルエステル乳化物を平滑剤として分類した．これらの薬剤のＦＴ－ＩＲスペクトルは固体パラフィンに特有の吸収である1460～1480cm^{-1}と720～730cm^{-1}にそれぞれ枝分かれした２本の吸収があり，1110cm^{-1}にはエーテル基の幅広い吸収が，1700～1735cm^{-1}にエステル基に基づく吸収がある．吸収強度はパラフィンの吸収が一番大きく，エーテル，エステル基の吸収強度は相対的に低い．

パラフィンワックス以外に若干の柔軟性を有する動植物油（脂肪酸トリグリセライド），多価アルコール脂肪酸エステルまたはヌメリ感のある風合を出すポリアミド誘導体（カチオン系）の配合された薬剤を柔軟平滑剤として分類した．これらの薬剤のＦＴ－ＩＲスペクトルは，No．５，６と８が1460～1480cm^{-1}と720～730cm^{-1}にそれぞれ枝分かれした２本の吸収があり，No．４と７では1460～1480cm^{-1}の吸収は１本であるが720～730cm^{-1}には２本の吸収がある．

柔軟平滑剤と柔軟剤の区別としては，ＦＴ－ＩＲスペクトルで，1460～1480cm^{-1}と720～730cm^{-1}の吸収が共に１本で，枝分かれしていない薬剤を柔軟剤として分類した．構造としては多価アルコールエス

表1　仕上加工薬剤の熱的性質

薬剤の分類	No	構造または組成	乳化剤	融解温度(℃)	減量(%)
平滑剤	1	ワックス	N(E)	41, 57	4
	2	高融点ワックス，鉱物油	N(E)	37, 55	3
	3	固形パラフィン	－(S)	45, 60, 87	1
柔軟平滑剤	4	ワックス	C(E)	39, 56	2
	5	高融点ワックス	N(E)	40, 57, 82	2
	6	高融点ワックス，ポリアミド誘導体	C(E)	40, 56	3
	7	多価アルコール脂肪酸エステル	N(E)	43, 56	2
	8	パラフィン，動植物油	N(S)	38, 49, 57	4
柔軟剤	9	多価アルコールエステル	N(E)	54	2
	10	ポリアミン脂肪酸アミド4級化物	C(E)	62	2
	11	ポリアミン脂肪酸アミド	C(E)	67	2
風合い加工剤・柔軟仕上剤	12	高級脂肪酸アミド誘導体	N(E)	35, 53, 104	2
	13	ポリアミド誘導体	C(E)	40, 65	2
柔軟撥水剤	14	長鎖アルキルポリマー	C(E)	45, 59, 80	2
縫製性向上剤	15	ポリエチレン	A(E)	46, 77, 95	10

N：ノニオン　C：カチオン　A：アニオン
E：エマルジョン（液状，ペースト状）　S：固形またはフレーク状
減量(%)：100～200℃の温度範囲における減量

テル，ポリアミン脂肪酸アミドまたはこれの4級化物である．

風合加工剤・柔軟仕上剤は布に対して用いられ樹脂加工剤と併用される場合が多いが，構造的には柔軟剤と類似のものが用いられていることをＦＴ－ＩＲスペクトルで認めた．

3．2　熱的性質

脱水した薬剤のＤＴＡ－ＴＧを測定し，ＤＴＡ曲線から得られた吸熱ピークの極大位置から求めた温度を表1に示した．また，ＴＧ曲線から100～200℃の温度範囲における減量も併せて示した．

これらの薬剤は各機能を発揮する化合物と乳化剤との混合物であり，吸熱ピークの数は1～3本認められた．これらの吸熱ピークの大きさは，面積的には小さなピークと大きなピークの組み合わせが多く，大きい方のピークの極大の温度を下線を引いて表示した．脱水後の薬剤を105℃の温度に保持すると液状になることから，表1に示した温度は，薬剤成分の融解温度に相当すると考えられる．

一番低温側のピーク（37～46℃）は，面積的には高温側のピークの約1/5～1/10であることから，これらのピークは界面活性剤由来のピークと推定している．これらの薬剤によく用いられているポリオキシエチレンアルキルエーテルは約37℃で融解する．

面積の大きい下線を入れて表示した主ピークの温度は，No.15を除くと53～67℃で，56,57℃のものが一番多い．No.15の試料は高圧乳化法により製造されたポリエチレンを含むことから，融解温度は他のものに比べて高い．No.3，5と14の82，87℃と80℃のピークは低温側のピークに比べて非常に小さく，これは他のロウの融点上昇用に通常添加されるカルナウバロウ（高級脂肪酸エステル）のピークではないかと推定している．これらの試料のＦＴ－ＩＲスペクトルにはエステルのカルボニル基に起因する1735 cm^{-1}の吸収が認められる．

これらの薬剤は固体のもの（No.3，8）を別にすると，熱的には40～50℃の温度で繊維に付着させた後，80℃位の温度で脱水乾燥されるかまたは120℃以上の温度でベーキング処理される（No.12～15，樹脂加工と併用）．表1に示した結果からは，ワックスなどの機能を発揮する化合物は，固体状で繊維に付着し，脱水乾燥またはベーキングの過程で液状化し，繊維に均一に付着する機構が考えられる．

揮散による平滑不足などの事故を究明する上に必要な基礎データとなる揮発による減量性を知る目的で，100～200℃の温度範囲における減量を調べた．No.15のみ10%であるが他の薬剤は1～4%程度である．No.15の場合もベーキング温度は140℃であり，この温度における減量は1%である．

繊維の仕上加工薬剤に用いられる化合物は，化学的な構造だけでなく，融解温度、揮発性などの熱的性質にも一定の制限のあることが明らかになった．

4　ま　と　め

ＤＴＡ－ＴＧを用いて，市販されている仕上加工薬剤の熱的性質を調べた．これらの薬剤の主成分の融解温度は53～67℃の温度範囲にあった．この結果から，40～50℃の温度で繊維に付着させた後，乾燥工程で薬剤は液状化して繊維表面または繊維内部に均一に付着する機構が示唆された．

熱重量分析から求めた薬剤の加熱による減量は，通常の乾燥，ベーキング過程では，１から４％程度であった．

参考文献

１）皆木弘編：染色ノート第19版，㈱色染社(1991).
２）鎮西太郎ら編：界面活性剤等一覧表，1996年版，日本界面活性剤工業会(1996).

新繊維素材織物の新加工技術による新製品開発研究

瀬川芳孝，中野恵之，杉本　太，山崎博人，古谷　稔，磯野禎三，長谷川勝，仙崎俊明

要旨　新繊維素材として，ポリエステル繊維を主体にレーヨン，テンセル，綿，ナイロン等を巧みに混紡したものもある．これらの素材を用いた複合構造糸織物，熱異収縮混繊糸織物，異型断面分岐型極細繊維織物等に対してアルカリ加工やバイオ加工，柔軟加工，表面フィブリル加工，洗い加工，熱収縮加工，撥水加工，ワッシャー加工，さらに，それらの複合加工を行い，各素材に合致した加工条件の確立と製品の高級化を図った．

1　はじめに

近年，播州織産地で用いられている素材は，綿，レーヨン等セルロース繊維が主体である．しかし，一部では産地製品の多様化と高級化を図るため，ポリエステル繊維を主体とした新繊維素材が導入されている．この新繊維素材の繊維形態は，短繊維であるスパン糸や長繊維であるフィラメント糸，あるいは，捲縮を掛けた加工糸，数種類の素材を混紡した複合糸，熱による収縮糸，もともと機能性を持った機能付与繊維といった従来にない特殊な形態をとっている．

このような素材を使った織物を個々の特徴を損なうことなく高機能化製品にするため，アルカリ減量加工やバイオ加工，洗い加工，表面フィブリル加工，熱収縮加工，撥水加工等を行い，各素材に合致した加工法を検討した．

2　加工方法

2．1　試料

①ポリエステル100%ジャカード抽象柄織物
②ポリエステル/綿ボーダージャカード織物
③ポリエステル/綿/レーヨンジャカード花柄織物
④ポリエステル/綿/麻ジャカード花柄織物
⑤先染テンセルドビーストライプ織物
⑥ポリエステル異収縮混繊糸織物
⑦ポリエステル100%花柄織物
⑧ポリエステル100%ふくれ柄織物
⑨ポリエステル100%モアレ柄織物
⑩ポリエステル異型断面分岐型極細繊維織物
⑪ポリエステル分割型極細繊維織物
⑫ポリエステル複合構造糸織物
⑬ポリノジック変わりドビー織物
⑭ポリエステル合糸杢糸入り先染織物
⑮ポリエステルフィラメント織物
⑯ポリエステル/綿高比重セラミック糸織物
⑰アクリル/レーヨン/ポリエステルマイクロファイバー織物

2．2　加工の種類と薬剤

①アルカリ減量加工
アルカリ剤：水酸化ナトリウム(48%)15～20%owf
促進剤　　：マーセリンＰＥＦ（明成化学工業㈱）3ml/L
処理条件　：95℃×60min.
後処理　　：ソーピング、還元洗浄、水洗
加工機　　：液流染色機，サンフォライズ機等

②バイオ加工
酵素　　：セルライザー（ナガセ生化学工業㈱）5g/L
ｐＨ調整剤：酢酸ナトリウム0.5g/L、酢酸0.2g/L
処理条件　：55℃×60min.
後処理　　：失活（80℃×20min.）、水洗
加工機　　：液流染色機，サンフォライズ機等

③柔軟加工
柔軟剤　　：ハイソフターＫＺ-３Ｍ（明成化学工業㈱）2vol%
処理条件　：浸漬，絞り，80℃×20min.
加工機　　：ワッシャー機等

④表面フィブリル加工
処理条件　：50℃×60min.
加工機　　：液流染色機（特殊アダプター付）等

⑤洗い加工
浴中平滑剤：イマコールＣ（クラリアントジャパン㈱）2g/L
処理条件　：50℃×60min.
加工機　　：液流染色機（特殊アダプター付）等

⑥熱収縮加工
浴中平滑剤：シバフリュードＣ（日本チバガイギー㈱）2g/L
処理条件　：95℃×10min.
加工機　　：液流染色機等

⑦撥水加工
撥水剤　　：ＬＳ－317（明成化学工業㈱）2vol%
処理条件　：浸漬，絞り，乾燥（100℃×３min.）
熱処理　　：150℃×３min.

加工機　　：ピンテンター型熱処理機等

⑧ワッシャー加工

柔軟剤　　：ハイソフターＫＺ-３Ｍ（明成化学工業㈱）2vol%

処理条件　：浸漬，絞り，50℃×60min.

加工機　　：ワッシャー加工機等

３　結果と考察

今回加工に供した織物は，ポリエステル繊維を主体とし，綿，レーヨン，麻等を複合させた新繊維素材織物である．このポリエステル繊維は，従来のマルチフィラメントばかりでなく，分割極細，異型断面，熱収縮型等いろいろな特徴をもっている．

したがって，個々の特徴を損なうことなく各種加工を組み合わせて加工した．ここで，各加工工程での問題点や特徴を挙げてみた．

①アルカリ減量加工

ポリエステル繊維をアルカリ液中で加熱処理すると，繊維表面から加水分解され，繊維内層の物性を劣化することなく単繊維径が減少する．その結果，ポリエステル繊維の優れた機能性と絹様の優雅な光沢及び優れたドレープ性を有する織物が得られる．

この減量率は，理論的には図１のように，ポリエステル量に対するアルカリ量（ＮａＯＨ量）によって決まるが，実際には減量のバラツキ，風合いのコントロール及び生産効率の点から，過剰のアルカリ濃度と促進剤を併用して実施するのが一般的である．減量効果に影響を及ぼす要因としては，処理温度・時間，浴比，あるいはポリマー組成，単糸繊度，熱履歴，ポリマー混合物等が挙げられる．

すなわち，この加水分解作用は，ポリエステル繊維の種類によって優劣があり，織物に２種類のポリエステル繊維を使用していると加水分解され易い方にのみ作用し他方は全く減量されない．このため，織物企画において糸使いの工夫が必要である．

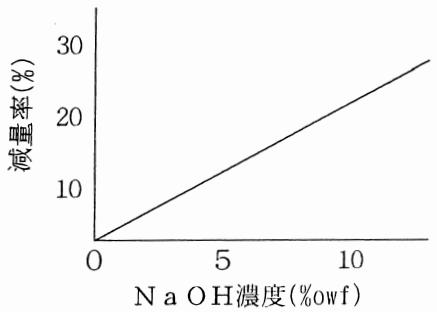


図１　理論減量率とアルカリ濃度の関係

②バイオ加工

セルロース系繊維のバイオ加工は，通常セルラーゼ酵素を用いている．本加工は，セルロース表面をグルコースに加水分解させて除去し，柔軟性や外観の向上を目的とするものである．セルロース系繊維には，綿をはじめ各種レーヨンがあり，ビスコース，ポリノジック，キュプラ，テンセル等それぞれの微細構造が異なる．ビスコースは，歪な構造の断面を示し，スキン・コアの２層構造であるのに対し，ポリノジック，キュプラ，テンセルは，月形断面を示し，いずれもスキン・コアを有しない．また，結晶化度は，綿が約70%，レーヨン系が30～50%と低い．近年の仕上加工の特徴としてフィブリル化によるソフト感が好まれており，繊維軸方向に沿った結晶構造からフィブリル化の状態が各繊維で異なり，ポリノジックやテンセルは，フィブリルが発生し易い繊維である．これらの性質が酵素の働きに大きな影響を与えるため，バイオ加工工程の管理が特に必要である．

③柔軟加工

近年，織物に柔軟性を与えるためバイオやアルカリによる減量加工，あるいはワッシャー加工，洗い加工等を行っている．これまでの実験でバイオ減量やアルカリ減量のみではあまり柔軟性の効果が出ないことが判明しており，少なくとも柔軟剤との併用が好ましい．

④表面フィブリル加工

テンセルの普及からポリノジックなどレーヨン系織物にフィブリル加工を施し，テンセルに似た風合い織物を作るのが盛んになってきた．フィブリル化には，バイオやワッシャーなどの併用によって行われている．今回は，当所の液流染色機のノズル付近に凹凸リングアダプターを付けて加工した．その結果，良好な風合いにはならなかったが，今後の加工法の一助とし検討を続けることとした．

⑤洗い加工

ゴルフボール位の石と同浴でもみ洗いするストーンウオッシュ加工などで生地の表面の染料を落としたり，洗い古した感じを出す加工として好評を得ている．今回は，液流染色機に特殊アダプターを付けて同様の効果が出るか否かを試みた．その結果，特殊アダプターの種類や組み合わせ，また，改良の問題も生じたため今後の検討課題とした．

⑥熱収縮加工

織物には，通常防縮加工が施され，洗濯等によって収縮しないようにしている．この方法には，膨潤により緩和収縮を起こすセルロース系繊維にはサンフォライズ加工や樹脂加工を，熱により収縮を起こ

す結晶性高分子繊維，特にポリエステルやナイロンにはヒートセットなどがある．今回用いた熱収縮ポリエステル繊維は，通常のポリエステル繊維と比べてその収縮度が非常に大きいもので，これら収縮度の異なる繊維を組み合わせた織物に対して熱収縮加工を行い，新商品開発を試みた．本加工での問題点は，高温染色によって収縮する素材であるため，低温染色の検討，あるいは仕上加工での収縮を有効利用するための織物組織など企画面の検討等が挙げられる．

⑦撥水加工

撥水剤の組成は，フッ素系樹脂が主流となって優れた効果と耐久性が向上した．今回は，播州織物の用途開発として，鞄の素材に用いるため撥水加工を施し，数点を鞄に縫製した．

⑧ワッシャー加工

ワッシャー加工は，シワ加工として古くから行われており，シワを形成すると同時に柔軟性を与え，風合いの改良として多く加工されている．今回は，柔軟剤との併用で良好な風合い織物を試作した．

4　おわりに

ポリエステル100%花柄織物，ポリエステル100%ふくれ柄織物，ポリエステル100%モアレ柄織物など数点は，撥水加工を施し，本年度産業デザインセンターが実施した集積活性化事業で但馬地域の県特産品である鞄の素材に供した．このように，播州織製品の用途開発に期待したい．

参考文献

1)日本繊維製品消費科学会編；新版繊維製品消費科学ハンドブック(1988)
2)後藤徳樹；染色，Vol.13 No.3(1995)
3)菅井実夫他；大阪府立産業技術総合研究所報告，No.5(1996)
4)京盛幸三他；染色，Vol.13 No.3(1995)
5)宋錚他；染色，Vol.13 No.3(1995)
6)石原彰浩他；静岡県浜松工業技術センター研究報告，第５号(1995)

カルボキシル基を持つ高分子による綿の加工の可能性に関する研究

礒野禎三，中野恵之，杉本　太，瀬川芳孝

要旨　スチレン–無水マレイン酸共重合体オリゴマーによる綿布の樹脂加工の可能性について検討を行った．その結果，触媒を用いない場合，酸無水物を経由してカルボキシル基が導入された．しかし，イミダゾールを触媒に用いた時は，酸無水物を経由するのを確認できなかったが，結果としてカルボキシル基は導入された．

1　はじめに

セルロースの防縮性，W&W 性を改良するための樹脂加工としてはジメチロールエチレン尿素が用いられてきた．しかし，この加工を行った繊維製品は人体に有害なホルマリンが発生することが指摘され，ホルマリン発生量の少ないジメチロールジヒドロキシエチレン尿素を用いる樹脂加工法が用いられるようになった．ところが，「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が制定され，ホルマリンに関する規制値が定められ，非ホルマリン系樹脂による加工方法が検討されてきたが，十分な効果のある加工方法は開発されなかった．

ところが，C.M.Welch により，ブタンテトラカルボン酸，トリカルバリン酸，クエン酸，ポリアクリル酸などのポリカルボン酸と触媒を組み合わせてパッドし，キュアー処理する方法による非ホルマリン系の樹脂加工法が開発された[1]．この加工を行った繊維の性能は尿素系とほぼ同じであると報告されているが，現状では非常に高コストであり実用化されていない．

この加工方法の反応機構については，C.Q.Yang により，ＩＲスペクトルを用いた研究が行われ，５員環の酸無水物を経由してセルロースの水酸基とエステル化が起こると報告されている[2]．

そこで，コスト低減の可能性が有る，５員環の酸無水物ユニットを含むスチレン–無水マレイン酸共重合体オリゴマーによる樹脂加工の可能性について検討を行った．

2　実験

2.1　試料

被加工布としては，JIS L 0803 に規定されている添付白布　綿(かなきん３号)をそのまま用いた．スチレン–無水マレイン酸共重合体オリゴマーとしては，エルフアトケム社製の SMA 樹脂 1000A（SMA,Fig.1）を用いた．触媒としては，キシダ化学 (株) 製のイミダゾール (IM) を用いた．

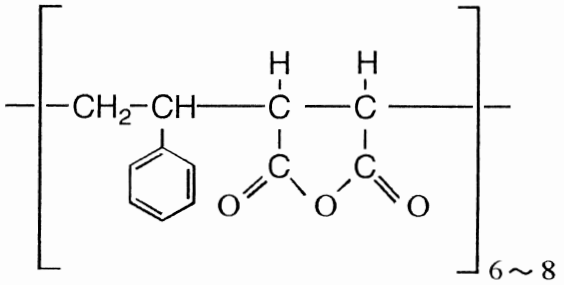


Fig.1　The structure of SMA1000A.

2.2　綿布の処理

綿布は，Table 1 に示す条件で処理を行った．SMA は水に溶解しないため，5%アンモニア水を用いて溶解した．綿布を処理液に浸漬した後，ウエットピックアップが 90～100%になるようにマングルを用いて絞った．乾燥は，105 ℃で恒量になるまで行った．熱処理は，辻井染機工業 (株) 製のホットエアードライヤーを用いて 180 ℃で 5min 行った．洗濯は，0.5%マルセル石けん水溶液を用いて 50 ℃で 20min 行った．

2.3　熱重量測定

熱重量測定 (TG) は，セイコー電子工業 (株) 製 TG/DTA220 型示差熱熱重量同時測定装置を用いて，空気雰囲気下で 5K/min の昇温で行った．

2.4　IR スペクトル

綿布のＩＲスペクトルは，日本分光 (株) 製 FT/IR–5M 型フーリエ変換赤外分光光度計を用い，

Table 1　The treating conditiones.

Sample	SMA (%)	IM (%)	Treating
F0			Cotton standard adjacent fabric(untreated)
F1	5		Dip-Nip-Dryed
F2	5		Dip-Nip-Dryed-Cured
F3	5		Dip-Nip-Dryed-Cured-Washed
F4	5		Dip-Nip-Dryed-Cured-Washed(4times)
F5	5	5	Dip-Nip-Dryed
F6	5	5	Dip-Nip-Dryed-Cured
F7	5	5	Dip-Nip-Dryed-Cured-Washed
F8	5	5	Dip-Nip-Dryed-Cured-Washed(4times)

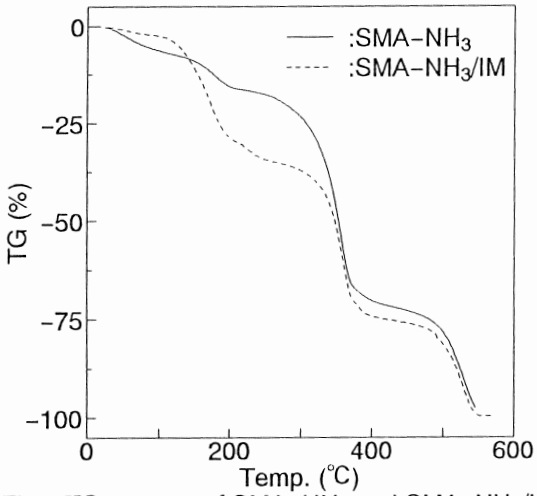


Fig.2 TG courves of SMA–NH_3 and SMA–NH_3/IM.

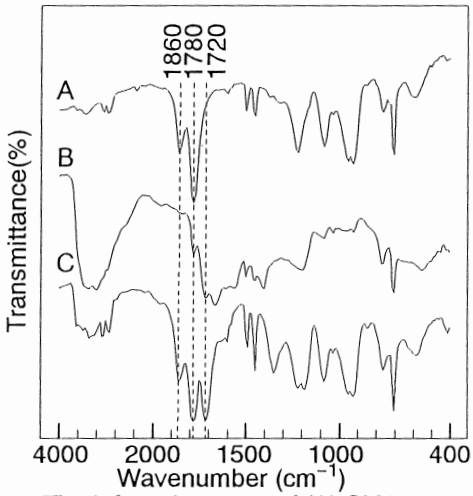


Fig.3 The infrared spectra of (A) SMA;
(B) SMA–NH_3;(C) SMA–NH_3 cured at 180℃

拡散反射法で 1024 回積算して測定した.

3　結果と考察

SMA は，水に溶解しないためアンモニア水に溶解した．このため，マレイン酸無水物ユニットは開環し，マレイン酸ユニットに変化している．そこで，加熱による変化を検討するために，SMA アンモニア水溶液 (SMA–NH_3) 及びイミダゾールを添加した SMA アンモニア水溶液 (SMA–NH_3/IM) の TG 測定と 180 ℃に加熱後の IR スペクトルの測定を行った．その結果，Fig.2 に示すように SMA–NH_3では約 160 ℃から，SMA–NH_3/IM では約 140 ℃から減量が始まった．次に，SMA–NH_3の加熱前後の IR スペクトルを Fig.3 に，SMA–NH_3/IM を Fig.4 に示す．SMA–NH_3では，1860，1780cm^{-1}の酸無水物に基づくピークがアンモニア水に溶解することにより，1720cm^{-1}のカルボン酸によるピークに変化し，加熱後，再び酸無水物に基づくピークが現れている．しかしながら，カルボン酸のピークも存在しているため，今回の処理条件下では完全には元の状態には戻っていない．SMA–NH_3/IM では，加熱後のスペクトルに酸無水物に基づくピークが見られず，マレイン酸ユニットに分解したままでいると考えられる．

次に処理を行った綿布の TG 測定結果と IR スペクトルを Fig.5～7 に示す．TG 測定結果より，SMA–NH_3では約 230 ℃から，SMA–NH_3/IM では約 130 ℃から減量が始まった．しかしながら，IR スペクトルより，SMA–NH_3で処理を行った綿布では，乾燥後 1860，1780cm^{-1}の酸無水物に基づくピークが 1720cm^{-1}のカルボン酸に基づくピークと共に現れており，105 ℃の加熱によっても，酸無水物に

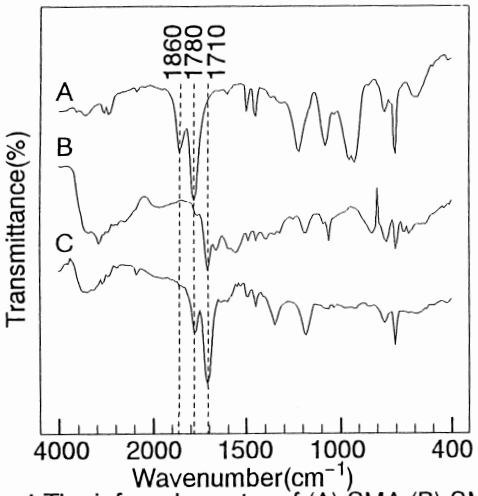


Fig.4 The infrared spectra of (A) SMA;(B) SMA–NH_3/IM;(C) SMA–NH_3/IM cured at 180°C

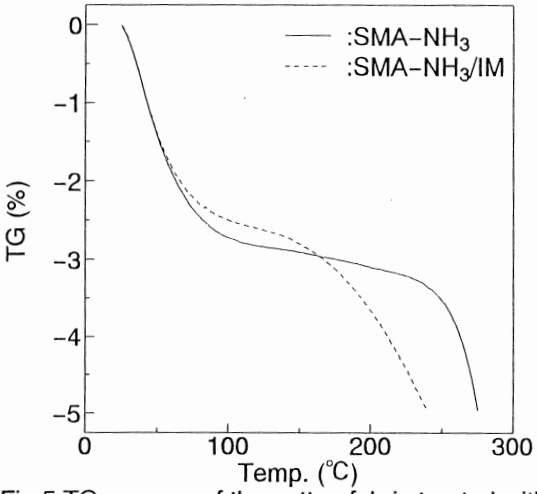


Fig.5 TG courves of the cotton fabric treated with SMA–NH_3 and SMA–NH_3/IM.

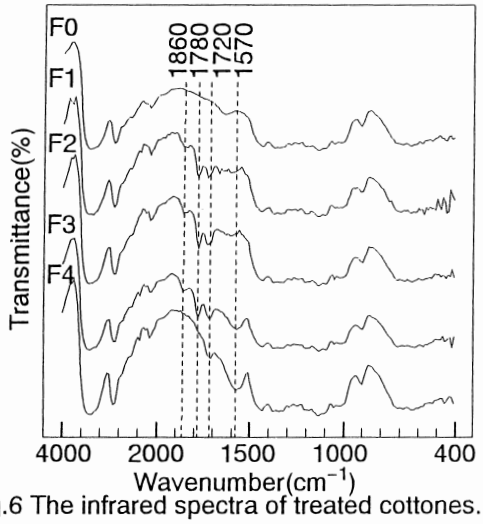


Fig.6 The infrared spectra of treated cottones.

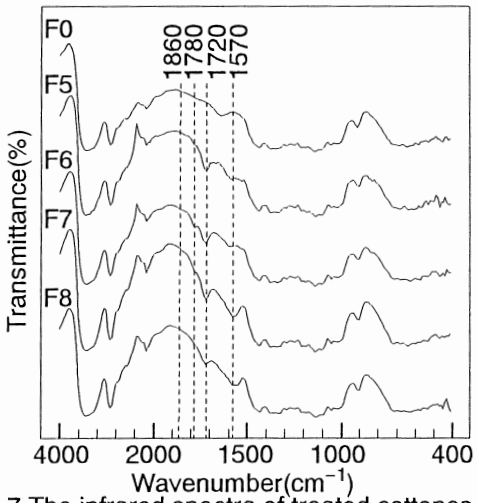


Fig.7 The infrared spectra of treated cottones.

変化すると考えられる．この酸無水物に基づくピークは，1回の洗濯乾燥後も存在しているが，4回の洗濯乾燥後には無くなっている．洗濯を行ったF3及びF4では，1570cm^{-1}にカルボン酸のナトリウム塩に基づくピークも見られる．以上のことにより，SMA–NH_3で処理を行った綿布では，酸無水物を経由してカルボキシル基が導入されたと考えられる．

しかしながら，SMA–NH_3/IMで処理を行った綿布でもカルボキシル基が導入されており，今後この系の反応機構等についても検討を行う必要が有ると考えられる．

4 まとめ

スチレン–無水マレイン酸共重合体オリゴマーによる綿布の樹脂加工の可能性について検討を行った結果，

1. SMAは，アンモニア水に溶解時に開環しカルボン酸になるが，熱処理により一部は再び酸無水物になった．

2. SMAのアンモニア水溶液に触媒としてイミダゾールを添加すると，熱処理を行っても酸無水物に戻らなかった．

3. SMAのアンモニア水溶液により綿布を処理すると，酸無水物を経由して，綿布にカルボキシル基が導入できた．

4. SMAのアンモニア水溶液に触媒を添加した系で綿布を処理すると，酸無水物を経由しないが，綿布にカルボキシル基が導入できた．

今後，この加工を行った綿布の性能評価や，触媒を加えた系の反応機構等について検討を行う予定である．

参考文献

1)Welch,C.M.,Textile Res. J. 1988,52,480.
2)Yang,C.Q.,Polym. Mater. Sci. Eng.,67,484

新素材と織組織の組合わせによるジャカード織物への応用化研究

古谷　稔，小紫和彦，瀬川芳孝

要旨　多品種素材と多様な織組織の組合せにより先染織物を試作し，この織物を検討用試料として，素材と織組織の組合せ，および織組織の違いが先染織物の外観に及ぼす影響について検討を行った．

1　はじめに

先染織物デザインの高度化および織物の用途，素材，機能性等の差別化を目的に，多品種素材と多様な織組織の組合せによる織物表面糸の表現が，織物の外観に及ぼす影響について検討を行ったので報告する．

2　組織データの入力

2．1　用いた装置とソフト

コンピュータ　PC9821V7
　　PC9801RX
プリンタ　LBP-730
ソフト　組織入力ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ
　　組織ﾃﾞｰﾀ出力ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ
　　C.G.S. 作成ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ

2．2　組織データの入力

基本的な組織（よく使う組織）と織組織の違いによる織物表面糸の表現が，外観に及ぼす影響を研究の対象とするため，大量の組織データの入力を必要とした．

そのため，今回は，基礎となる組織の入力用ﾃﾞｰﾀとして，「織物組織意匠法」[1]を用いた．

糸の挙動を調べるための織組織のデータとして，「四枚綜絖組織 編」[2]等を参考にした．

入力した組織は，約6，451組織（一部重複する組織がある）である．

3　織物の作成

3．1　用いた装置

多様な素材と織組織の組合せが，織物の外観に及ぼす影響について研究を実施するため，製織作業の時に織組織の組み替えの自由度が高い電子ジャカードと，よこ糸素材の掛け替えが簡単なレピア織機の組合わせを用いた．

電子ｼﾞｬｶｰﾄﾞ　単動式1，344口
織　　機　ﾚﾋﾟｱ織機 ER-135
　　ﾊﾞﾝﾄﾞﾚﾋﾟｱ
　　片側6丁
　　ｲﾝﾊﾞｰﾀ付き

3．2　たて糸素材

一般的によく用いられている素材と色をたて糸用の素材として選び．そのたて糸は織物の共通素材とした．

たて糸　密度　120本/ｲﾝﾁ
　　綿100%　100番双糸　普通晒し
　　綿100%　100番双糸　黒色　スレン染色

3．3　素材と織組織の組合せによる織物の作成

3．3．1　組織データの選択

基本的な組織である入力用データ（織物組織意匠法等）から作成した織組織の中から，任意の8組織を選択し，本研究用の織組織データとした．

選択した基準は，織組織点の配置バランスを考慮

番号	組織名	組織英語名	組織ｻｲｽﾞ
1 (図1)	１０枚朱子	Sateen weave	10×10
2 (図2)	花崗織	Granite weave	12×12
3 (図3)	特別蜂巣	Honey-comb weave	16×16
4 (図4)	スポンジ織(変り蜂巣)	Sponge weave	16×16
5 (図5)	ハック織(浮織、糸爪織)	Huck-a-back weave	16×16
6 (図6)	模紗織(擬紗織)	Imitation Gauze	10×10
7 (図7)	砂子織(梨地)	Crape Weave	8×8
8 (図8)	昼夜織	Checkerboard weave	16×16

表1　試料作成に用いた組織

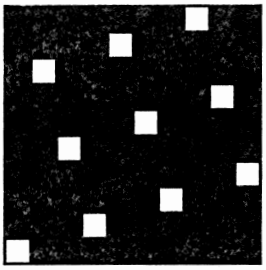


図1　10枚朱子

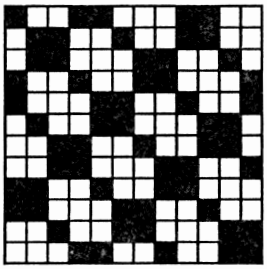


図2　花崗織

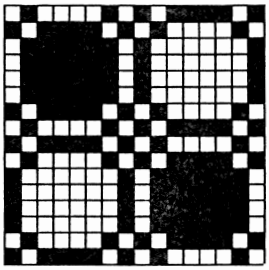


図3　特別蜂巣

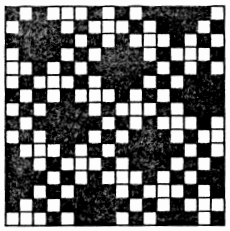


図４　スポンジ織

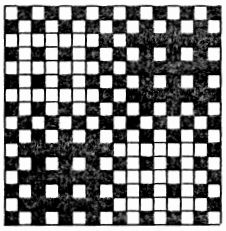


図５　ハック織

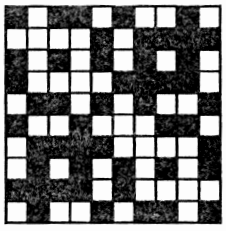


図６　模紗織

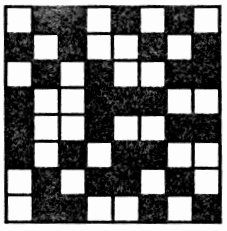


図７　砂子織

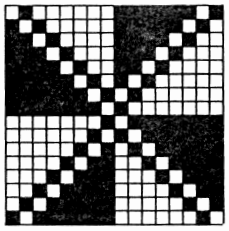


図８　昼夜織

	糸の銘柄・糸の組成・試料の混率	番手／ﾃﾞﾆｰﾙ	糸の組成	織物の混率	G1	G2
1	加工糸・生・晒	100d/144f	E100%	C58%／E42%	PF	R
2	ﾁｱﾉ・黒	60番	E100%	C58%／E42%	PS	S
3	ﾏｰﾍﾞﾘｰﾇ	60番	E100%	C58%／E42%	PS	S
4	ｼﾙｶﾗｯﾄ	30番	E100%	C58%／E42%	PS	S
5	ｼﾞｭﾝﾛﾝ	30番	R100	C58%／R42%	PS	S
6	ｴﾑｰﾙｽﾊﾟﾝ	40番	E100%	C58%／E42%	PS	S
7	ｹﾐﾀｯｸ α	40番	E100%	C58%／E42%	PS	S
8	ｼﾙｷｯﾄﾞ	45番	E65/C35	C67.5%／E32.5%	PS	S
9	加工糸・染糸・白	100d/144f	E100%	C58%／E42%	PF	S
10	綿・晒	100番双糸	C100%	C58%／E42%	CS	S
11	ｼﾙｯｸﾙﾃﾞｭｰ生	75d/36f	E100%	C58%／E42%	PF	R
12	ｴｽﾎﾟﾝⅡ生	100d/64f	E100%	C58%／E42%	PF	R
13	XY-E	75d/48f	E100%	C58%／E42%	PF	R
14	ﾌｪｱﾘｰⅡ生	75d/24f	E100%	C58%／E42%	PF	R
15	ｼﾙﾏｰｽ	60D/36F	E100%	C58%／E42%	PF	R
16	ｼﾙｯｸﾙﾃﾞｭｰ染	75d/36f　染糸	E100%	C58%／E42%	PF	S
17	ﾌｪｱﾘｰⅡ染	75d/48f	E100%	C58%／E42%	PF	S
18	ｼﾙﾏｰｽ*精紡交撚　撚糸	60d/36f*100双	E36/C64	C79%／E21%	FSS	R
19	ｴｽﾎﾟﾝⅡ*精紡交撚　撚糸	100d/36f*100双	E48/C52	C79%／E21%	FSS	R
20	ｼﾙﾏｰｽ*精紡交撚　引き揃え	60d/36f+100双	E100%+C100%	C79%／E21%	FSS	R
21	ｴｽﾎﾟﾝⅡ*精紡交撚　引き揃え	100d/36f+100双	E100%+C100%	C79%／E21%	FSS	R
22	精紡交撚　未精練	100番双糸	C100%	C100%	CS	R
23	ﾐｸﾛｷｬﾛｯﾄ	135d/84f	E100%	C58%／E42%	PS	S
24	綿120番双糸	綿120番双糸	C100%	C100%	CS	S
25	綿140番双糸	綿140番双糸	C100%	C100%	CS	S
26	綿140番双糸　ｼﾙｹｯﾄ	綿140番双糸	C100%	C100%	CS	A
27	精紡交撚　精練	100番双糸	C100%	C100%	CS	S

G1, G2の欄の記号は、次のとおりである.

G1:よこ糸の素材別グループ　FP:ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ・ﾌｨﾗﾒﾝﾄ PS:ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ・ｽﾊﾟﾝ CS:綿 RS:レーヨン FSS:ﾌｨﾗﾒﾝﾄ/綿交撚

G2:糸による処理の有無　R:非熱処理糸 S:熱処理糸 A:ｱﾙｶﾘ処理糸

表２　試料作成に用いたよこ糸

した.

３．３．２　よこ糸素材

製織に用いる素材として，天然繊維及び合成繊維から任意の27素材を選択した.

選択した繊維素材の内訳（種類・銘柄・番手・組成・混率）とそのｸﾞﾙｰﾌﾟ分けを表２に示す.

３．３．３　織物作成

選択した８組織分の組織データをもとにC.G.S.データ作成プログラムを用いて織物作成用のフロッピを作成した.

選択した８組織と27素材を組合せ，216種類の織物を電子ジャカードとレピア織機を用いて製織した.

製織した織物のよこ糸密度は，85本／ｲﾝﾁである.

３．４　繊組織の表現を検討するための織物の作成

３．４．１　組織データの選択

複雑な表現を示す繊組織のデータとして，組織見本帳を参考にした．入力したデータすべての組織を製織することは難しいので，研究用として，202種類の組織を選択した.

繊組織を選択した条件は，16枚ドビーで製織が可能なこととし，入力した組織の中から無作為に抽出して，組織データとした.

３．４．２　使用素材

よこ糸素材として，綿の精紡交撚100番双糸を用いた.

３．４．２　試料作成

選択した202種類の組織データをC.G.S.データ作成プログラムにより織物作成用のフロッピを作成した.

製織したよこ糸密度は，密度98本／ｲﾝﾁである.

４　結果と考察

４．１　多品種素材と繊組織の組合せの考察

８組織，よこ糸種類27種，の組合わせで作成した織物216種類について，素材と繊組織の組合せが，織物の外観に及ぼす影響について検討を行った.

使用したよこ糸素材を，糸の種類による分類（グループ:G1）と糸に対する製織前の熱処理等の有無による分類（グループ:G2）して，外観を観察検討した.

糸の段階で，熱処理を施した（表２：No.9，No.7，G2：S）糸と熱処理を施していない（表２：No.1，No.14，G2：R）糸では，仕上加工後において熱処理を施していない織物が大きく収縮し，織物の巾が変ってしまうため，外観が大きく変わった.

同じポリエステル100％の素材でもスパン糸（表2：No.2～No.8，G1：PS）と，フィラメント糸（表2：No.11～No.17，No.23，G1：PF）では，糸が持っている，糸自体の外観が大きく違うため，見た目の感じが違ってくる．この特徴は，織物にした時，組織の差によってさらに顕著に現れる．光沢感はフィラメント糸の方が強く，組織では朱子織（図１）や昼夜織（図８），ボリューム感は，スパン糸の方が強調される．組織で見ると蜂巣織（図３）やハック織（図６）がボリューム感を強く感じさせる.

ポリエステル・スパン糸（表２：No.2～No.8，G1：PS）と天然系スパン糸（表２：No.10，No.22，No.24～No.27，G1：CS）を視感で比較した場合，光沢は，ポリエステル・スパン糸が勝る．同じ組織同士を比較しても，光沢感の差は，広がる．ただし，シルケット加工糸（表２：No.26，G2：A）は光沢感がポリエステル・スパン糸に近い.

フィラメント糸（表２：No.11～No.17，No.23，G1：PF）において原糸の特性が出るため，外観に影響を与えるが，今回の仕上加工方法はすべての織物に対して，一律に処理したため，その特性を充分に出せなかった.

天然系スパン糸（表２：No.10，No.22，No.24～No.27，G1：CS）を比較した場合，組織の違いによる光沢感の差が大きい．使用した糸の番手の違う織物は薄い・厚い程度の差である．天然系スパン糸の変化は外観に対する影響より，手触りの方に影響が出る可能性が高い.

４．２　繊組織の違いによる織物表面糸の表現の考察

製織した組織の違う202種類の織物について，繊組織の違いによって織物表面糸の表現がどのように変わるかに着目し，組織が織物の外観に及ぼす影響について検討を行った.

今回作成した織物のうち，組織図から織物の出来上がりをイメージし易い繊組織を図９，図10，組織図から織物の出来上がりをイメージし難い繊組織を図11，図12に示す．それぞれの図の構成は図３に示すとおりである.

図９，図10は，組織図から織物の出来上がりをイメージし易い組織で，たて糸，よこ糸共に糸の通り道がまっすぐな表現を示している．したがって，直線的な柄パターンになっている．このような，組織図から織物の出来上がりをイメージし易い組織は，今回の202組織のうち約半数である.

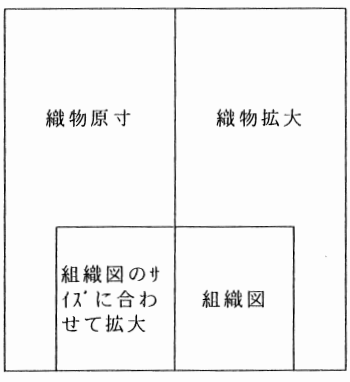


表３　図９～図11の表示内容

図11，図12は，組織図から織物の出来上がりをイメージし難い組織で，糸が組織点のばらついたところでよれている．したがって，

仕上がった織物は曲線的な柄パターンになっている．このような織物表面糸の表現を示すものが約４分の１ある．また，ランダムな組織点の配列がみられるものは，製織してみないと織物の仕上がりの外観がイメージし難い．このような織物表面糸の表現を示すものが約４分の１ある．また，全く予測できない，

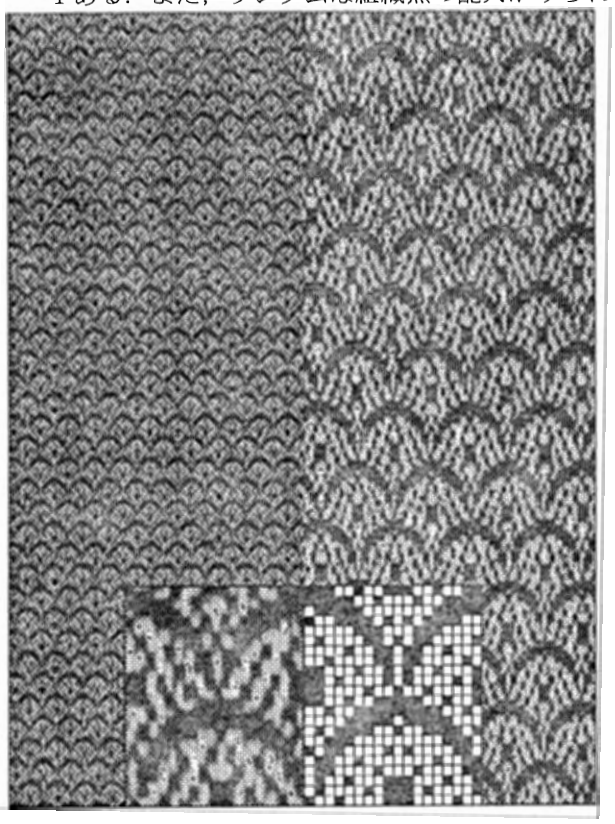


図９　組織図から織上がりがｲﾒｰｼﾞできる組織１

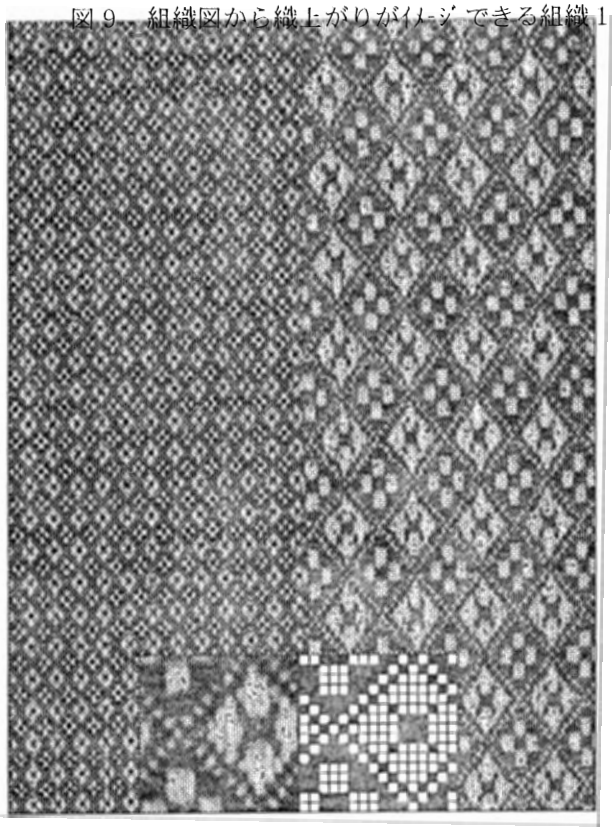


図10　組織図から織上がりがｲﾒｰｼﾞできる組織２

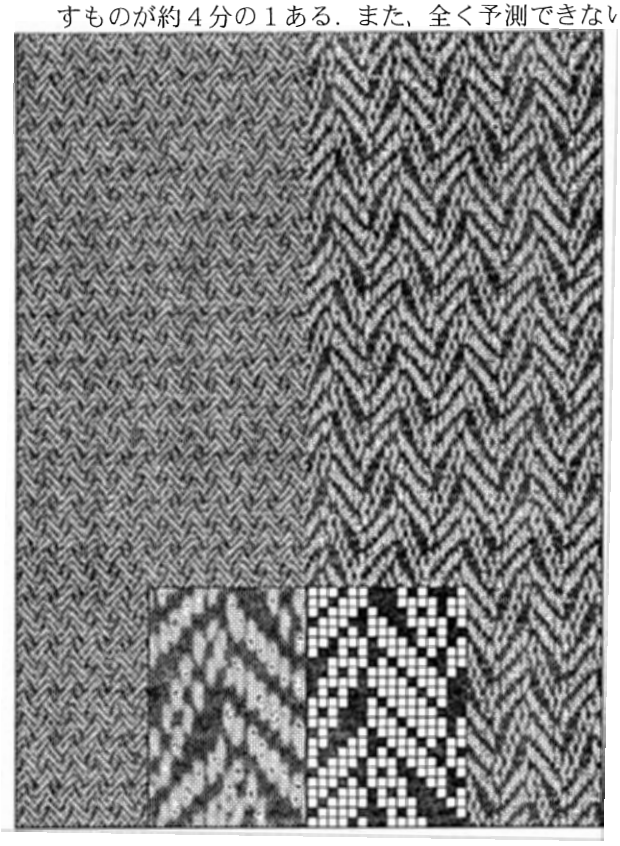


図11　組織図から織上がりがｲﾒｰｼﾞし難い組織１

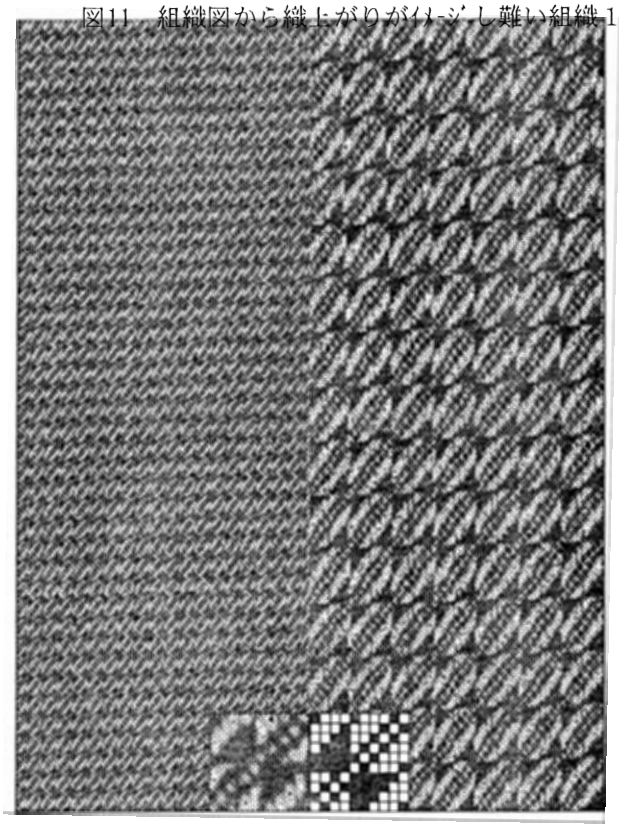


図12　組織図から織上がりをｲﾒｰｼﾞし難い組織２

二重織になる組織が１組織含まれている．

４．３　評価方法の問題点

二つのタイプの異なる織物を，目視観察という手法で検討を行った．

この手法を用いた場合，観察者の主観が研究結果に大きく左右する．特に，織物の外観に重要な役割を果たす織組織の評価については，合理的かつ，客観的な観察評価方法を検討する必要がある．

一方，多品種素材と織組織の組合せは，評価対象となる要素が素材と織組織の両面にあり，織物企画作成の重要なポイントである．しかし，この組合せは，外観に与える影響と共に，触覚に関わる風合い面での検討評価が必要である．

５　まとめ

先染織物の企画設計の場合，組織，使用する素材，染色，色の組合せなど必要な要素が複雑に絡んでおり，それぞれの構成する要素の分析や評価および評価方法の研究が必要である．

今回，作成した202組織の織物は，織物の組織見本帳としての価値と，コンピュータシミュレーションの正確なシミュレーションの確立の試料となる．

しかし，研究の過程で，目視観察という手法に問題のあることがわかり，今後客観的な評価方法を検討する必要がある．

なお，本研究を実施するにあたり，京都市染織試験場の多大なるご協力を得ましたことを，書面を借りましてお礼申し上げます．

６　参考文献

１）田島弥一，“織物組織意匠法”，京都書院，(1956)
２）伊藤義造，“四枚綜絖組織 編”

化学修飾によるセルロース繊維の改質に関する研究

杉本　太，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，長谷川勝

要旨　2－（ジエチルアミノ）エチルクロライド塩酸塩（DEAE･Cl-HCl）を用いた綿布への化学修飾による親水化処理を施し，その処理綿布の保水率と置換度（DS）の関係について検討を行った．

1　緒　　言

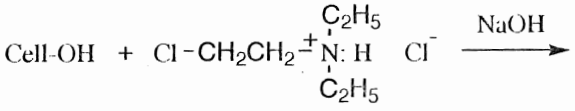
第３級アミンを綿布に化学修飾した際の綿布の性状変化を調べる目的で，NaOHとジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩（DEAE･Cl-HCl）の濃度を変化させてDEAE化綿布を調製した．このDEAE化綿の保水率と置換度（DS）の関係をNaOH濃度の影響を考慮して詳細に検討した結果，これまで両者の関係を考察する際に，NaOHによる影響を考慮していない報告[1,~3]とは異なる知見が得られたので報告する．

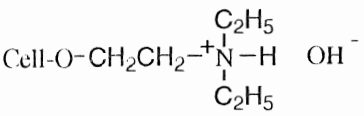
2　実　　験

2．1　DEAE化綿布の調製

綿布は，JIS L 0803の準拠品を0.5％NaOH溶液で約30分間煮沸して水洗後，風乾して用いた．

DEAE化綿布は，Williamsonのエーテル合成反応[4]により，NaOHと2-(ジエチルアミノ)エチルクロライド塩酸塩(DEAE･Cl-HCl)をTable１に示す濃度で用いて調製した．綿布約3.5gをNaOH溶液30mlに約30分間浸漬した後，DEAE･Cl-HCl溶液25mlを添加して24時間浸漬した．その後湯洗し，遠心脱水，乾燥してDEAE化綿布を得た．なお，DEAE化の反応式を下記に示す．





2．2　測定条件

綿布の保水率は，100mlの水に1時間浸漬放置した試料を，3500rpm（2000G）で遠心脱水後，試料の重量を測定し，絶乾試料重量に対する百分率で示した．

DSは逆滴定法により求めた．すなわち，処理布を0.1M HClに浸漬して Cell-O-C_2H_4-$NH^+(C_2H_5)_2$･Cl^-型にした後，洗浄，乾燥して精量する．これに0.1M NaOH溶液を所定量加え12時間以上浸漬後，0.1M HClで逆滴定して算出した．

X線回折（XRD）は，試料を500kg/cm^2で加圧成形し，マックサイエンス社製薄膜用X線回折装置を用い，Cu-Kα線，40kV-100mAの条件で，2θ=5～40°の範囲を走査させて測定した．

3　結果および考察

3．1　NaOH,DEAE･Cl-HCl溶液の保水率におよぼす影響

NaOH溶液の濃度を変えて浸漬処理した綿布の保水率をTable１のA,B,CおよびDの各１に示す．保水率は，NaOH溶液の濃度の増加とともに大きくなっていることから，NaOH溶液の影響を受けて変化する．他方，DEAE･Cl-HCl溶液の場合は，Table１のRとE-1との比較から，単独では保水率に影響を与えていない．

綿布をNaOH溶液中で処理すると，結晶構造がセルロースのⅠ型からⅡ型へと変化することはよく知られており，Ⅱ型構造になると，結晶部分の水素結合が切断し，フリーなOH基が増え，吸湿性，染色性，試薬の反応性が増加する[5]．NaOH溶液で処理した綿布の保水率が増加するのは，結晶構造の変化に伴って，保水能力のあるOH基の増加と，空隙または毛細管構造のような保水に寄与するような構造が多くなるためと考えられる．NaOH溶液で処理された綿布のXRD図形をFig．１の（i）に示す．　図中の記号は，Table 1に記したものと同じである．D-1では明らかにⅠ，Ⅱ型構造が混在している．B-1,C-1でも強度は弱いが，Ⅱ型の(1 0 $\bar{1}$)面を示す回折ピークが認められる．A-1,B-1のNaOH溶液の保水率向上への寄与は，それぞれ，8,10％であり，XRD図形にⅡ型が現れていない場合でも保水率は増加している．このことから，化学修飾綿の保水率とDSの関係を調べるには，NaOHによる影響を無視することはできないと言える．

3．2　DEAE化綿布の保水率とDSとの関係

NaOHおよびDEAE･Cl-HCl溶液の濃度を種々変えて調製したDEAE化綿布の保水率とDSをTable１に示す．Table１中の保水率aは実測値である．この値は３．

Table 1 Characteristics of diethylaminoethylated cotton fabrics.

Sample	NaOHaq. (%)	DEAE·Cl-HClaq. (%)	Water retention(%) a*(%)	b**(%)	DS***
R	—	—	49	—	—
A-1	3.8	0	57	0	0
A-2	3.8	0.4	59	2	0.04
A-3	3.8	2.0	63	6	0.05
A-4	3.8	5.0	66	9	0.06
A-5	3.8	10.0	72	15	0.09
A-6	3.8	15.0	75	18	0.10
A-7	3.8	20.0	76	19	0.16
A-8	3.8	40.0	76	19	0.22
B-1	7.7	0	59	0	0
B-2	7.7	0.4	62	3	0.04
B-3	7.7	2.0	66	7	0.05
B-4	7.7	5.0	70	11	0.06
B-5	7.7	10.0	75	16	0.09
B-6	7.7	15.0	77	18	0.10
B-7	7.7	20.0	87	28	0.18
B-8	7.7	40.0	91	32	0.25
C-1	11.5	0	65	0	0
C-2	11.5	0.4	70	5	0.05
C-3	11.5	2.0	75	10	0.05
C-4	11.5	5.0	78	13	0.07
C-5	11.5	10.0	85	20	0.10
C-6	11.5	15.0	94	29	0.12
C-7	11.5	20.0	100	35	0.20
C-8	11.5	40.0	103	38	0.30
D-1	15.4	0	76	0	0
D-2	15.4	0.4	80	4	0.06
D-3	15.4	2.0	86	10	0.06
D-4	15.4	5.0	90	14	0.07
D-5	15.4	10.0	103	27	0.13
D-6	15.4	15.0	110	34	0.14
D-7	15.4	20.0	115	39	0.21
D-8	15.4	40.0	119	43	0.32
E-5	0	40.0	50	—	—

*:Found value **: a -(Water retention of fabrics treated with NaOHaq.)
***:Degree of substitution

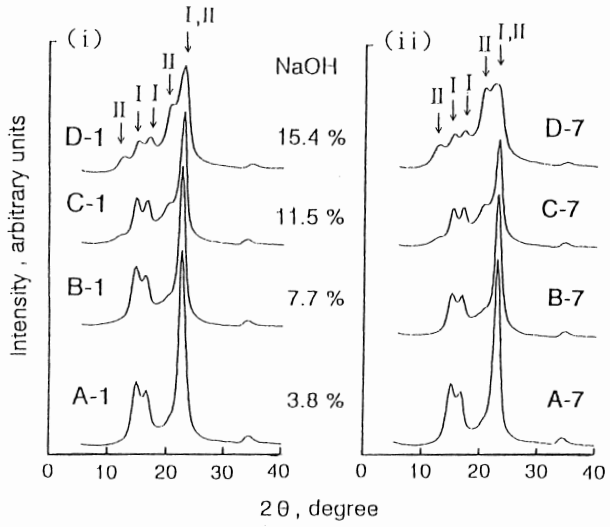


Fig.1 X-ray diffractograms of cotton fabrics untreated and treated with DEAE·Cl-HClaq..

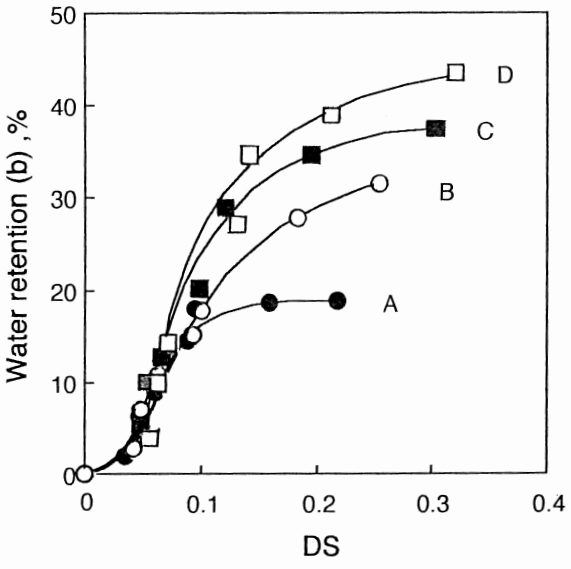


Fig.2 Relationship between water retention and degree of substitution of DEAE-cotton fabrics.
A: 3.8% NaOHaq. B: 7.7% NaOHaq.
C: 11.5% NaOHaq. D: 15.4% NaOHaq.

1で述べたように，NaOH溶液による保水率の増加分を含んだ値であると言える．そこで，A,B,CとDの保水率のそれぞれの値からA,B,CとDの各1を差し引いた値を求め，Table 1のbに示した．このbの値は，DEAE置換基単独の保水率への寄与の度合いを表す尺度であると考えられる．このようにして求めた保水率bとDSの関係をFig. 2に示す．Fig. 2中の曲線は，綿布を同一のNaOH濃度でDEAE化処理した時の保水率bとDSの関係を表している．A,B,CとDの各曲線から，保水率bは DSの増加とともに上昇するが，一定のDS以上になると飽和する傾向を示し，特にAの場合は顕著で，DSが大きくなっても保水率は同じである．また，同じDSでも，A-8とD-7の比較から明らかなように，保水率bは異なっている．

これらの結果は，一定数までのDEAE置換基の綿布への導入は保水率を向上させるが，それ以上の導入は保水率の向上に寄与しないことを示している．言い換えるならば，Aの系列では，グルコース残基10個当たり1個（DS=0.1）以上のDEAE置換基を導入しても保水率を向上させない．同様にDの系列では，グルコース残基10個当たり2個（DS=0.2）までのDEAE置換基の導入は保水率を向上させるが，それ以上の導入は効果が少なくなる．また，Fig. 1（i）は，DEAE基に置換される前の綿布の結晶構造であり，Dの系列はII型構造が多いことから，Aの系列に比べて置換可能なOH基の数は多いと言える．したがって，同数の置換基が導入されても，Aの系列ではDEAE置換基が局在化し，Dの系列はAの系列に比べると非局在化していると考えられる．DEAE置換基が広く分散して分布する方が保水率向上への寄与が大きいと考えると，DSが同じでも，保水率の差異が生じる現象が説明できる．

この考察では，A,B,CとDの各系列内は同一の構造であると仮定している．そこで，Fig. 1の（ii）に示すDEAE化綿の結晶構造をXRD図形から調べた．

Fig. 1の（ii）に示した試料は，A,B,CとDの各7である．A-7からD-7への変化は，NaOH処理綿布（Fig. 1の（i））の場合と同様，セルロースI型からIとII型の混在する系への変化である．NaOH処理綿布と比較すると，C-7とD-7では明らかにII型構造が増加している．しかし，A-7の場合，DEAE置換基が導入されているにもかかわらず変化が認められない．これは，DEAE処理綿布が水洗による脱Na化の過程で，NaOH処理綿布と異なる水素結合の様式が生じたためと考えられる．また，A-7の場合は，DEAE置換基が無定型部分で置換されたため，結晶構造の変化が生じなかったと考えられる．Aの系列に対しては，同一構造とする仮定が成立し，CとDの系列では，DEAE置換基単独の保水率への寄与の度合いを求めるためには，さらに構造要因を考慮しなければならないと考えられる．

保水率を向上させるためには，通常，NaOH濃度を高くする必要性があるが，これは低濃度のNaOH溶液ではDSを大きくしても，上記で考察したような飽和現象が起こることに起因していると考えられる．

4 結　論

2－（ジエチルアミノ）エチルクロライド塩酸塩（DEAE•Cl-HCl）を用いた綿布への化学修飾による親水化処理を施し，その処理綿布の保水率と置換度（DS）の関係について検討を行った.

1）DEAE化処理綿布の保水率は，DSの増加と共に上昇し，NaOH溶液の濃度による保水率の影響を除いたDEAE•Cl-HCl溶液単独下でも，その値は増加するが，一定のDS以上になると飽和する傾向を示した.

2）同じDSを示す処理綿布でも，NaOH溶液の濃度が異なると結晶構造の変化により保水率が大きく変化することが明らかとなった.

参考文献

1）藤本礼造，細野正夫，辻和一郎，和歌崎信夫，繊学誌，30,T-273(1974).

2）水谷千代美，小野木禎彦，稲垣博，佐藤貴哉，宮本武明，繊学誌，48,326(1992).

3）水谷千代美，小野木禎彦，稲垣博，佐藤貴哉，宮本武明，繊学誌，48,677(1992).

4）飯田弘忠：有機合成化学，培風館,(1984), p.42.

5）大沼亥久三，薄墨正，徳永邦雄，中島正志：繊維，東京電機大学出版局,(1990),p.51.

乾式粉砕した綿繊維の構造変化

中野恵之，長谷川勝，杉本　太，瀬川芳孝，木村良晴*

＊京都工芸繊維大学

要旨　綿セルロースを乾式粉砕機を用いて粉砕し繊維形態を保持した粉末状試料を得た．その粉砕試料の形状や表面状態などの性質を検討し成形品や増量剤への用途開発を目的とした．

その結果，綿粉砕試料を応用利用する際，粉砕条件から使用目的に合わせた形態や表面性質を選択することがある程度可能なことが確認できた．

1　緒　言

綿繊維は主として衣料に多く用いられているが，粉末状に粉砕すれば，成形品や増量剤などとして，プラスチック材やコンクリート材への応用が考えられる．また従来の木材パルプに変わる材料としても有望となる．現在，綿繊維やパルプは水で繊維を膨潤させた状態で粉砕する湿式法が一般的な方法となっているが，一度水で膨潤させると次工程に進む時，場合によっては乾燥等の手間が必要になる．そこで，本研究では，綿繊維を乾式粉砕機を用いて粉砕し繊維形態を維持した粉末状試料を得て，その粉砕試料の形状や表面状態などの性質を検討し，成形品や増量剤への用途開発に向けての一助とすることを目的とした．

2　実　験

2.1　試料

都築紡績（株）より提供されたアメリカ（ｻﾝﾌｫｰｷﾝﾊﾞﾚｰ産，平均繊維径,13.0μm,平均繊維長,23.5mm）原綿を試料とした．

2.2　精練処理

非イオン性界面活性剤（1g/ℓ），炭酸ナトリウム（2g/ℓ）を含む水溶液中に繊維を浸漬し90℃において40分処理した．処理後，湯洗・水洗を2回行い，105℃で2時間乾燥した．　精練率は8.3%であった．

2.3　粉砕処理

フリッチェジャパン製（ロータースピードミルＰ－１４型）の乾式粉砕機を用い，試料を粉砕した．図１に装置の粉砕部分の概略図を示す．この粉砕機は8個の刃を伴ったローターとそのまわりを囲むステンレス製の篩リングがあり，前者が高速で回転し篩リングと刃によって試料が切断粉砕されるものである．ローター刃先の回転直径は87mmで刃先速度は6,000rpm時では27.3m/sec.となり，刃先と篩までの隙間は1.0mmである．本実験では，篩孔の径（篩径）が0.08、0.2、0.5、1.0、2.0、mmの5種類の径を有する篩リングを用いて，ローターの回転数を6,000rpm-20,000rpmに変化させて粉砕を行った．

2.4　繊維形態測定

粉砕試料を光学顕微鏡（Polaroid MP4型）により写真撮影した．得られた顕微鏡写真からキルビメーターを用いて繊維長を測定し，撮影時の基準長さの比率から実際の長さを算出した．粉砕試料の表面状態を，日立製作所（株）製走査型電子顕微鏡S-800型を用いて観察した．試料を白金・パラジウム蒸着の後，加速電圧６ｋＶで観察した．比表面積および細孔容積における装置及び測定方法は前報[1,2]と同様に行った．ゼータ電位測定は島津製作所（株）製の流動電位測定装置（ZP-10B型）を用いて行った．粉砕試料を水中に分散させ吸引濾過し板状にしたものを14mmの円形にくり貫いて試料とした．流動液には0.001mol／ℓＫＣｌ水溶液（pH 6.6）を使用した．測定は圧力範囲　0-500 gf/cm^2 で行い，ゼータ電位は50-400 gf/cm^2 における電位差から求めた．

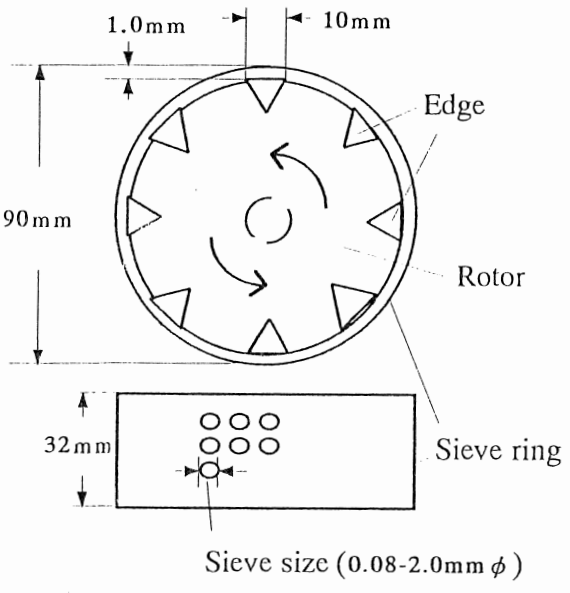


図１　乾式粉砕装置の粉砕部分の概略図

3　結果と考察

3.1　粉砕条件と繊維長の関係

図2に回転数6,000rpmにおける各篩径での粉砕試料の繊維長と重量%の関係を示す．使用した篩リングの篩径が大きい試料ほど繊維長分布が広範囲に分散していることがわかる．もとの綿繊維の平均直径は13.0μmであるので，この結果から粉砕試料のアスペクト比は20-120程度となることがわかった．

また，図3に篩径2.00mmと0.08mmにおけるロータの回転数と平均繊維長の関係を示す．篩径が2.00mmでは，回転数の増加とともに平均繊維長がやや減少する傾向はあるが0.08mmではほぼ一定の値を示した．回転数6,000rpmで粉砕したときの篩径と粉砕試料の平均繊維長は，篩リング径が小さいほど平均繊維長が小さくなっている．これらの結果から，平均繊維長はロータの回転数より，篩径の影響を大きく受けると考えられる．

なお，この粉砕時に発生する摩擦熱は試料の形状や表面状態に影響を与えるものと思われるが，粉砕試料のATRIRスペクトルは，もとの繊維とほぼ同じであり，あまり大きな変化は認められなかった．

電子顕微鏡写真の結果から，いずれの粉砕試料も表面が毛羽立っているのがわかった．また，篩径が小さくなるにしたがって繊維形態がくずれてひび割れたような状態になっていた．これは，篩径が小さくなる程，粉砕時に大きな摩擦熱や剪断力が加えられ，繊維表面の状態や繊維形態が変化したためと考えられる．

3.2　比表面積測定結果

粉砕時の篩径と粉砕試料の比表面積の関係を図4に示す．篩径が0.2mm以上の試料は粉砕時の篩径が小さいほど大きな比表面積を示している．これは，粉砕により試料が細分されて表面積が増加した結果と思われる．それに対して篩径が0.08mmの粉砕試料はより細かく粉砕されているにもかかわらず，小さな比表面積を示した．これは，黄色度の場合[3]と同様に篩を通過する際の摩擦熱により，粉砕試料の細孔がつぶされたためと考えられる．

3.3　t－プロット法による考察

試料表面の細孔（5～20Å）の容積を検討するため，t－プロット法による算出を試みた．t－プロット及び細孔容積の算出方法は前報[2]と同様に行った．

図5に粉砕時の篩リングの篩径と算出吸着ガス体積を示す．篩径1.0mm以上では細孔容積は粉砕前と同じであったが，0.5mm-0.2mmにかけては増加した．しかし，篩径0.08mmでは極端に細孔容積が減少した．この結果からも，篩径0.08mmの粉砕試料は粉砕時の摩擦により表面の状態が影響を受け，炭化とともにマイクロ孔が減少し，比表面積も低下したことが確

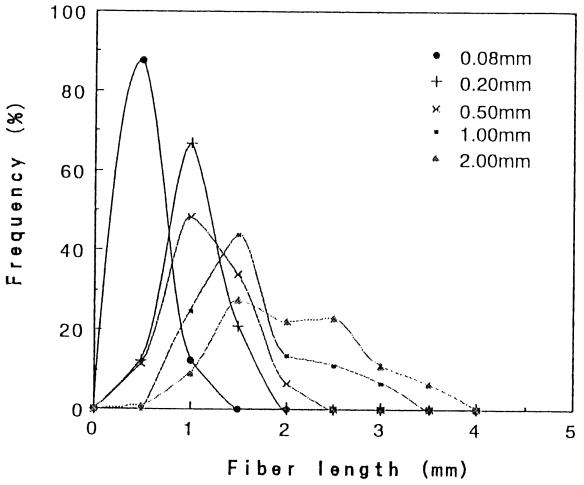


図.2　回転数6000rpmにおける各篩径での粉砕試料の繊維長と重量%の関係

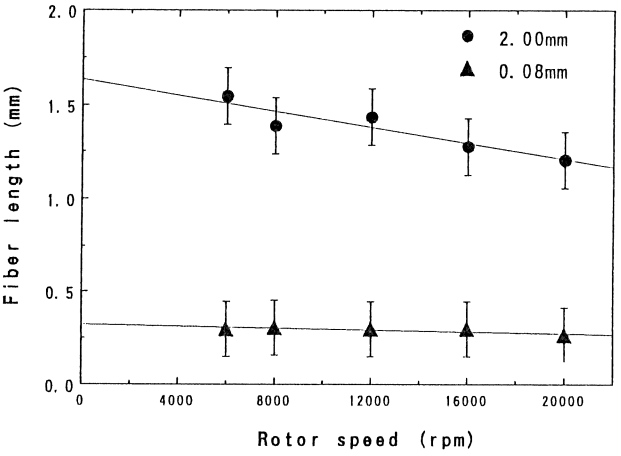


図.3　篩径2.00mmと0.08mmにおけるロータの回転数と平均繊維長の関係

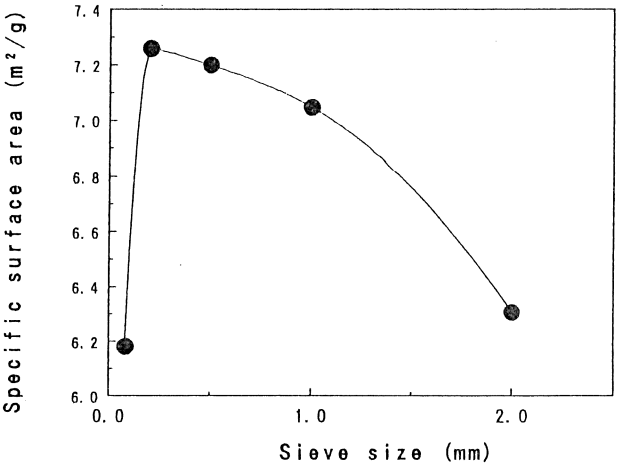


図.4　粉砕時の篩径と粉砕試料の比表面積の関係

認される．また，篩径0.2㎜以上の場合では，ほぼ同じ黄色度を示したことからもわかるように，表面のミクロ状態の変化はないと考えられる．一方，篩径が小さくなるとともに比表面積や細孔容積が少し増大するのは，物理的に試料が粉砕されたためと考えられる．

3．4　ゼータ電位測定結果

篩径と粉砕試料のゼータ電位の関係を図６に示す．篩径が小さくなるとともにゼータ電位がマイナス方向に移行していることがわかる．ゼータ電位がマイナス方向へ移行することは試料表面における酸性基の増加や結晶領域の減少などの要因が考えられることから粉砕時の発熱や剪断応力などの影響が現れたものと思われる．このような表面物性の変化はＡＴＲＩＲでは観測できない程度の微小な変化，もしくは表面直近傍の変化によるものと考えられ，粉砕試料の溶液中での分散挙動などに影響を与えるものと思われる．

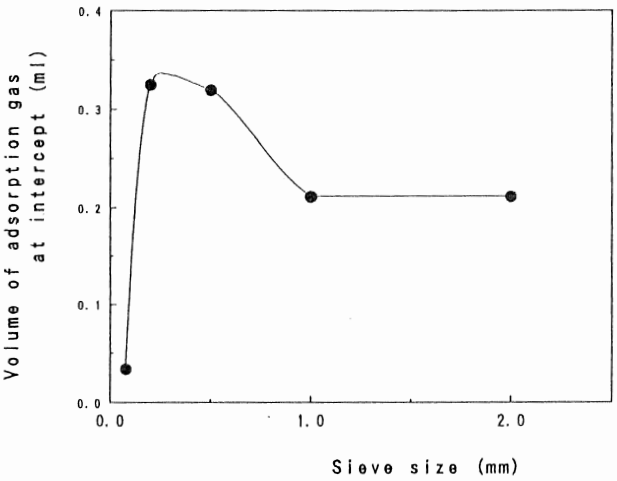
4　結　論

乾式粉砕機を用いて綿セルロースを粉砕し，その粉砕条件による形態や表面状態の変化から，成形品や増量剤などへの用途開発の可能性を検討することを試みた．その結果，以下のことがわかった．

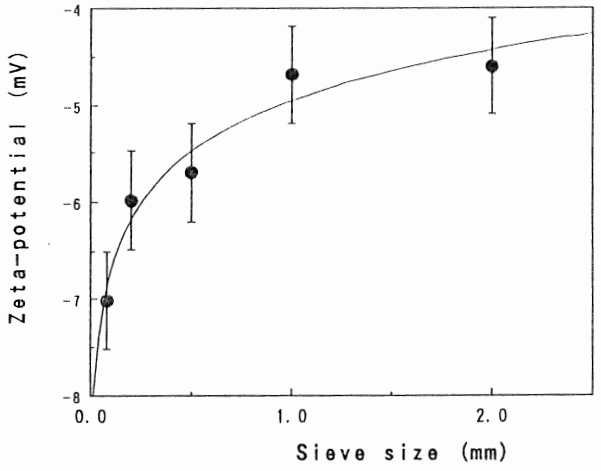
1）粉砕機の篩リングの篩径の違いによって種々の繊維長の粉砕試料が得られることがわかった．
2）篩径が小さく（0.08㎜）なると表面が炭化し，表面状態や形態に著しい影響を与えることがわかった．
3）表面が炭化を生じない場合（篩径0.2㎜以上），比表面積及び細孔容積は篩径が小さくなるとともに増加する傾向にあったが，篩径が0.08㎜の場合，両者とも急激な低下を示した．
4）篩径が小さくなるとともにゼータ電位がマイナス方向へ移行することがわかった．この結果から篩径が小さい場合，試料表面における酸性基の増加や結晶領域の減少などが考えられた．

以上の結果から，乾式粉砕機を用いて綿セルロースを粉砕した場合，粉砕条件によって試料の形態や表面状態が影響を受けることがわかった．

このことから綿粉砕物を応用利用する場合，使用目的に合わせて形態や表面性質を選択することがある程度可能なことが確認できた．



図．５　粉砕時の篩リングの篩径とマイクロ孔容積の関係



図．６　篩径と粉砕試料のゼータ電位との関係

参　考　文　献

1）．中野恵之，礒野禎三，石川　斉，瀬川芳孝，仙崎俊明，鈴木道隆，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.2　平成４年版，p.49．
2）．中野恵之，礒野禎三，古谷　稔，仙崎俊明，鈴木道隆，繊維学会誌，Vol.50(7),136(1994)．
3）．中野恵之，小紫和彦，木村良晴，日本繊維機械学会，Vol.49，No.6，T153(1996)．

研究報告既刊一覧

No. 1	(1965年 8月)	No.15	(1979年10月)
No. 2	(1966年 5月)	No.16	(1980年10月)
No. 3	(1967年 6月)	No.17	(1981年10月)
No. 4	(1968年 8月)	No.18	(1982年 9月)
No. 5	(1969年 8月)	No.19	(1983年10月)
No. 6	(1970年 8月)	No.20	(1984年10月)
No. 7	(1971年 6月)	No.21	(1985年10月)
No. 8	(1972年)	No.22	(1986年10月)
No. 9	(1973年)	No.23	(1987年10月)
No.10	(1974年)	No.24	(1988年10月)
No.11	(1975年)	No.25	(1989年 9月)
No.12	(1976年)	No.26	(1990年10月)
No.13	(1977年)	No.27	(1995年10月)
No.14	(1978年10月)		

研 究 報 告(第 28 号)

平成8年10月31日発行

編集

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所

発行

677　兵庫県西脇市野村町上ノ段1790-496

TEL(0795)22-2041 FAX(0795)22-3671