ISSN 1342-7709

研　究　報　告

第 29 号
平成9年度

Reports of Technical Center for Textiles

No.29
1997

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

県下繊維産業、特に播州織物は昨年後半からの円安傾向に伴い海外向けを中心に受注が増え、平成９年度上半期は僅かに前年比プラス生産となっております。とはいえ、昨今のアジアを中心とする経済情勢は先行きを全く不透明にしております。

グローバル化の進展する中で、今後とも引き続き現状を維持・発展させていくためには、付加価値の高い物づくりと同時にコスト削減に努力することは言うまでもありません。グローバル化とは「一番得をするところを求めてすべての物が世界中を駆けめぐること」とも言われるように、コストの低いところで生産し高く売れるところへ運ぶという資本主義の常道が、自由化と高速化の波のもとで国を越えて容易に行えるようになったことが大きな要因です。平成７年の超円高のころに比べて、為替相場が１ドル 120円前後を推移している現状は輸出にとって条件は悪くないと言えますが、地場産業の２１世紀に向けての行動は激動のアジア経済の中でますます厳しくなってきております。

しかしながら、播州織２１戦略ビジョンにもありますように、クイックレスポンス（ＱＲ）ならびに高品質、高付加価値化への対応がますます重要になってきていることは明らかであります。

県下繊維産業の技術振興を使命とする当所としては、常に業界の直面する技術的課題に対応するため、織物デザイン・織物企画設計部門、繊維材料・物性部門、染色・廃水処理部門、製織準備・製織部門、織物仕上加工部門等へ重点的に業務展開を図るとともに、産地の特性を踏まえつつ中長期的な展望に立っての研究・指導に努め、技術支援を積極的に推進してまいります。

ここに、平成８年度に実施した研究の成果をまとめましたので、ご高覧いただきますようお願いいたしますとともに、ご関心のある内容につきましてはご遠慮なくお問い合わせくださいますようお願い申しあげます。

平成９年１１月

兵庫県立工業技術センター
繊維工業指導所長　角田和成

目　次

1. 織物および糸表面の反射特性の測定について
……佐伯光哉, 藤田浩行, 平瀬龍二, 小紫和彦…… 1

2. 不織布の材料設計技術に関する研究
……藤田浩行, 佐伯光哉, 平瀬龍二, 小紫和彦…… 4

3. 反応染料用フィックス剤のカチオン構造の分類
……長谷川勝, 礒野禎三, 杉本　太, 平瀬龍二…… 7

4. 酵素処理残液の活性に関する研究
……瀬川芳孝, 中野恵之, 山崎博人……12

5. サイジング剤の粘弾性スペクトルによる評価
……礒野禎三, 杉本　太, 長谷川勝, 小紫和彦……15

6. 織物組織がデザインに及ぼす影響
……古谷　稔, 小紫和彦……18

7. 化学修飾によるセルロース繊維の改質材料の開発
……杉本　太, 中野恵之, 山崎博人, 礒野禎三, 瀬川芳孝, 長谷川勝, 小紫和彦……23

8. 綿繊維の酵素加工による高付加価値商品の開発
……中野恵之, 瀬川芳孝, 山崎博人, 小紫和彦, 木村良晴……27

9. 化学修飾によるポリエステル繊維の改質に関する研究
……山崎博人, 瀬川芳孝, 長谷川勝, 中野恵之……30

織物および糸表面の反射特性の測定について

佐伯光哉，藤田浩行，平瀬龍二，小紫和彦

要旨　先染織物は，さまざまな色に染色された糸をタテとヨコの糸に用い，立体交差させて組織した織物である．そのため，マクロ的に織物表面を観察した場合，予想しない色彩が観察されたり，視線方向により，色彩が変化して観察されることがある．本研究では，このような色彩変化を商品のデザイン的な特徴としてとらえるため，先染織物及びその染色糸の反射光の測定方法と，その特徴について検討した．

１．はじめに

先染織物の中には，シャンブレー，玉虫などの様に，織物表面に複雑な色の混在が認められることがある．これは，色の異なるタテとヨコの糸が立体的に交差し組織していること，糸が細い繊維から構成されているため，その表面での光の反射が非常に複雑であることが理由として考えられる．

この様な現象の発生は確認されていても，物理的には正確にとらえられていないと考える．そこで，この現象を商品デザインの一特徴として考え，物理的にとらえるため，簡単に測定する方法を紹介すると共に，その反射メカニズムについても検討したので報告する．

２．測　定

２．１　方法

織物表面反射光の強度，色彩は，照明（照明ベクトル）および視線の方向（視線ベクトル），それに対する織物の面の方向（法線ベクトル）を立体的に，どのように配置するかに関係する．この中で，視線ベクトルと，照明ベクトルが異なった場合，３つのベクトルの位置関係がかなり複雑なものとなるため，反射光の特徴を見つけることが困難となる．

そこで，視線ベクトルと照明ベクトルを同一方向に設定した図１のような測定装置を利用して測定することにした．

この装置は，照明装置，２軸回転式試料台，検出装置から構成されている．照明と視線位置は，同一点から行うことに設定するため，それぞれの装置の光軸は，近似的に平行となるように試料面から 7m の距離に隣り合わせて配置した．

試料台は，２軸方向の回転が可能である．１つの軸は，先に設定した照明・視線方向の光軸に対して，法線ベクトルのなす試料傾斜角度（入射角度）γ を 0 ～ 90 度の角度で傾斜させることが可能である．

さらに２つ目の軸は，試料面内において回転角度 θ で，360 度回転させることが可能である．この時，図示したように θ は，タテ糸方向を基準として，傾斜方向と一致する時を θ = 0deg とし，時計回りを正の方向とする．

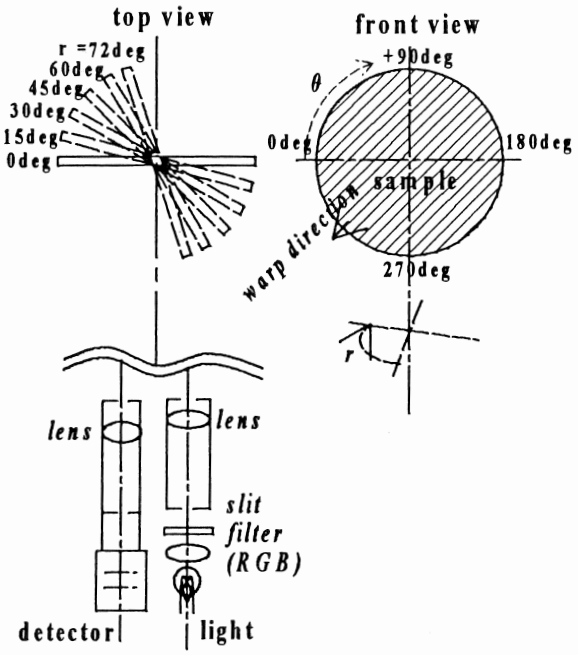


図１　表面反射特性測定装置

照明は，タングステン光源からの光をスリット，レンズを通すことにより，疑似平行光線とした照明を用い，光電管用増幅器と同調させるために，光源は，チョッパー型の回転シャッターにより 30Hz の断続光としたものを用いた．

また，照明光は干渉フィルタを通すことにより，RGB に対応した波長の照明光とすることが可能であり，簡易的に測色することが可能である．

検出装置は，検出光量に比例した電気信号に変換し，起電流をレコーダーにその大きさを記録する構造になっている．

２．２　織物の測定条件

測定に用いた試料はタテ糸が濃いオリーブ，ヨコ糸が明るいオレンジ，いずれも 40 番手の綿の染色糸で，密度が 123 × 88 (本/ｲﾝﾁ) の 2/1 の綾組織の規格のものである．

測定条件は，試料面の傾斜角度γ，回転角度θを以下のような範囲で測定した．傾斜角度は，15deg 間隔で設定し，γ=72deg を測定限界とした．

測色は，RGB の干渉フィルターを照明光に通して得られる，それぞれの波長の照明光を作り，その反射光の強度から測定した．

表１　測定範囲

傾斜角度：γ	試料面内回転角度：θ -180.0　0.0　+180.0
0.0deg 15.0 30.0 45.0 60.0 72.0	⟷ ⟷ ⟷ ⟷ ⟷ ⟷

２．３　糸の測定条件

織物の反射特性と，糸の反射特性を比較検討する目的で，タテあるいは，ヨコの糸のみの反射特性の測定を行った．

タテあるいはヨコ糸に使われている染色糸を 5cm 四角の板にソレノイドコイル状に巻いたもの（112 本／ｲﾝﾁ）を試料とした．このとき，糸の軸方向を基準に，斜面方向のなす角度をθとした．これを表１と同一の範囲で測定を行った．

３．結　果

３．１　織物の反射特性

試料織物表面反射光の RGB 分解測定して得られた結果より，反射強度の変化をＹ値に変換して図２に示した．実験結果の RGB 値の変化より，色彩が変化しており，図２から，反射強度の変化が，試料の傾斜角度γ，回転角度θに依存していることがわかる．このような織物反射光の異方性は，次のような理由で，織物組織が関係しているものと考えられた．

○ 織物を回転（0 ≦ θ ≦ 360deg）させて得られた測定結果に 0 ～ 180 と 180 ～ 360 deg で，周期性が観察され，これが，織物組織の幾何学的な周期性と一致している．

○ 試料を傾斜させた時に見られる反射強度の変化は，綾線の方向に一致している．（θ=20 度）

このように，織物表面に観察される色は，照明・視点方向ベクトル，それに，織物表面の法線ベクトルをどのように配置するかによって変化する．この時，織物表面では，タテ，ヨコ糸の幾何学的な条件による見え隠れ，部分的な糸表面の鏡面反射，シェーデングが生じて，このような結果となっているものと考えることができる

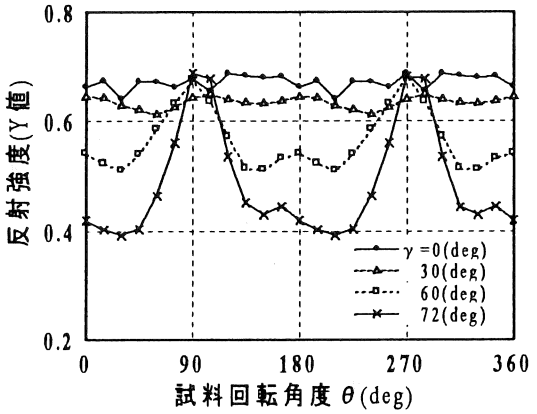


図２　試料織物の反射特性

３．２　糸の反射特性

糸の反射特性を図３に示す．傾斜角度０度の場合は，試料面の正反射方向と，視線方向が一致するため，正反射の強度を示しており，θの変化によらずほとんど一定である．しかし，傾斜角度γが大きくなるに従ってθ=90deg, 270deg 以外の角度での反射強度の変化に特徴が現れる．

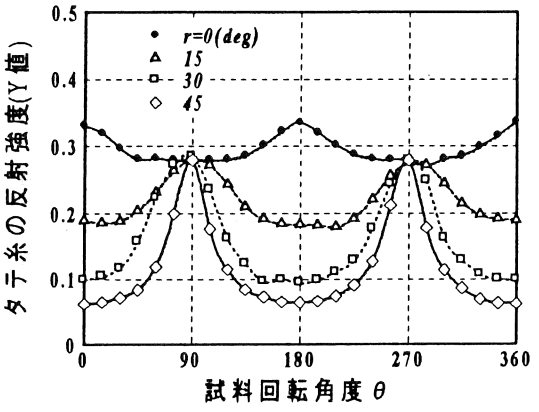


図３ タテ糸の表面反射強度(Y 値)とγ，θの関係

ここに見られる反射強度の変化は，図４に示した糸モデルにおける表面反射に見られるように，正反射が影響しているためと考えられる．

そこで，糸表面での反射特性をモデル化するため，この正反射の影響が小さいと考えられる，θ=0deg, 180deg の時について，傾斜角度γと RGB 分解反射強度の関係を調べた．

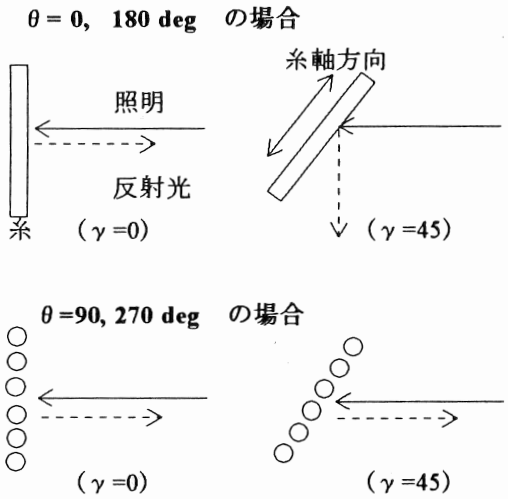


図４　糸表面での反射モデル

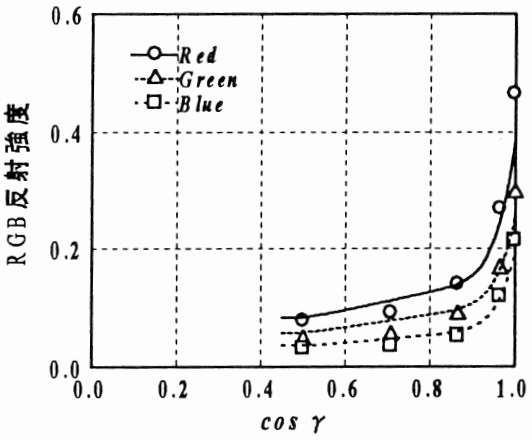


図５　タテ糸表面の RGB 反射強度

図５は，試料面の傾斜角度γと RGB に分解した波長毎の反射強度の関係をプロットしたものである．

ここで，糸表面における反射が一般の反射モデルに従っているかを調べることにした．物体表面における光の反射モデルとしてフォンのモデルがよく用いられる[1]．このモデルを今回の測定条件に特化させると，観測される反射光の強度 I は次式で示される．

$$I = Ka \cdot Ia + Kd \cdot Io \cdot \cos\gamma + Ks \cdot Io \cdot (\cos(2\cdot\gamma))^{2n} \quad (n = 1,2,3\cdots\cdots k) \qquad \cdots\cdots(1)$$

Ka ：環境光反射係数
Kd ：拡散光反射係数
Ks ：スペキュラ光反射係数
Ia ：環境光強度
Io ：入射光強度
γ ：入射角（傾斜角度）

この式は，環境光，拡散光，鏡面反射光の強度の項からなっており，これらの和が観測される位置における反射光の強度 I となる．この式を用いてプロットデータにフィットさせた結果が，図５のとおりである．このときの各項の係数を表２に示す．

表２　糸表面の反射モデルの係数

	Ka	Kd	Ks
R	0.005	0.15	0.22
G	0.004	0.10	0.14
B	0.003	0.06	0.12

この結果より，糸表面の反射は，一般的な反射モデルに対応させることが可能であった．このことより，マクロ的に糸を円筒状の物体としてモデル化することにより，織物としての反射をシミュレーションすることも可能であると考えられる．

４．まとめ

玉虫調織物の反射を測定し，織物と糸表面の反射の特徴を調べた．その結果，織物表面の反射は，照明，視線，表面の法線の３種類のベクトルに関係している．また，織物を構成する糸の反射は，糸の立体形状が関係している．糸の反射より，糸表面の反射モデルを作成することが可能であり，このモデルは，一般的なフォンの反射モデルに適合させることが可能であった．

〔参考文献〕

1) ｺﾝﾋﾟｭｰﾀｸﾞﾗﾌｨｯｸｽ,電子情報通信学会編(1991)

不織布の材料設計技術に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，平瀬龍二，小紫和彦

要旨　織物の耳糸くずの再利用例として不織布の作製を試み，その作製条件と土木・建築資材および農業用資材への用途展開に必要と考えられる強度，熱特性および通気特性との関係について検討した．なお，不織布の補強のために，綿繊維に繊維状バインダーとして熱可塑性樹脂を複合化して作製した．その結果，樹脂の配合率が，約20wt%でかなり強度は向上し，約40数wt%で熱伝導率が最大値を示すことなどがわかった．また，ウェブの熱伝導率シミュレーションを行ったところ，実験結果と比較的良い一致が得られた．

１．緒　言

繊維系廃棄物である織物の耳糸くずの再利用例として不織布を作製し，土木・建築資材および農業用資材などへの利用展開が考えられる．それらへの利用において，各用途に応じた特性を持つ不織布を作製する必要があり，その作製条件と各特性との関係について明らかにすることは重要である．さらに，それらの作製条件からあらかじめ不織布の特性が予測可能であるなら材料設計技術において有用である．また，播州織産地から排出される耳糸くずは綿が主であり，綿単体からでは，使用環境に耐えうる強度を保有する不織布を作製することは困難と考えられる．

そこで，本報告では，革新織機から排出された耳糸くずの再利用として不織布の作製を試みた．綿の耳糸くずに繊維状バインダーとして低融点の熱可塑性樹脂を複合化して不織布を作製することで，補強することを試み，その樹脂の配合率と強度および熱伝導率などの特性との関係について検討した．

また，作製したウェブの繊維の体積分率から熱伝導率の予測を試み，その結果についても検討を行った．

なお，今回，用いた熱可塑性樹脂は，綿繊維の生分解性という特徴を活かすために，生分解性の樹脂を用いた．

２．実験方法

実験試料は，革新織機から排出された耳糸くずから耳形成用のポリエステルたて糸を除去した耳糸くず（綿糸:40"）と繊維状である低融点（Tm=115℃）の熱可塑性樹脂（ポリブチレンサクシネート(PBS)；ユニチカ（株）製）を使用して不織布を作製した．以下に作製手順を示す．まず，カード機（（株）大和機工製）内で，上記の耳糸くずと熱可塑性樹脂を解繊および混合させて，ウェブを作製した．なお，樹脂の配合率は，4.8,9.1,20.0,33.3,42.9,50.0wt%の6水準とした．作製したウェブはニードルパンチ機（（株）大和機工製）により，機械的に繊維同士を絡めることにより，フェルト化した．パンチングは3回行った．そしてフラットホットプレス機（（株）東洋精機製作所製）により，繊維状バインダーである樹脂を融着（10分間，温度180℃処理）させて，試料の作製を行った．

試料作製に当たり，パンチングおよびホットプレスによる効果を調べるため，以下の３種類の試料を作製した．

① カードのみ
② カード＋ホットプレス
③ カード＋ニードルパンチ＋ホットプレス

作製した試料は，引張強度，熱伝導率および通気抵抗などの測定を行った．なお，各試験条件は以下のとおりである．

引張強度試験は，有効試料サイズを幅50mm，長さ100mmに調整し，引張速度を 50mm/minとして，カード方向およびその直角方向に引張った．熱伝導率測定は，定常法による測定機により行い，試料の高温部と低温部の温度差を10℃とした．通気抵抗は，一定流量を試料下面から送排出したときの大気圧との差圧から求める方法により行った．

３．実験結果および考察

3．1　樹脂の配合率と不織布の強度の関係

図１に②の条件により作製した試料の樹脂の配合率と単位目付(kg/m²)当たりの強度を示す．樹脂の配合率の増加に伴い，強度は増加し，カード方向およびその直角方向とも20wt%で，かなり強度を保有することがわかったが，カード方向に比べ，直角方向の強度は約1/5から1/3と低く，高い異方性を有していた．これは，カード機による解繊時に繊維がカード方向に配向したためと考えられる．

図２に条件②，③の試料の樹脂の配合率と強度比（カード方向の強度/直角方向の強度）の関係を示す．パンチングを行うことにより，カード方向の強度は多少低下したが，直角方向の強度は向上し，その結果，強度の異方性は低下した．これは，パンチングにより，カード方向に主に配向していた繊維が互いに絡んだためと考えられる．

3．2 樹脂の配合率と有効熱伝導率の関係

図３に条件②，③で作製した試料の樹脂の配合率と有効熱伝導率の関係について示す．②，③とも樹脂の配合率の増加に伴い，有効熱伝導率は大きくなるが，その勾配は低下して40数wt%で極大値となり，その後減少する傾向を示した．これは，試料内は，綿繊維特有の屈曲した形態により多くの空気層を含んでおり，樹脂の配合率の増加（綿繊維の相対割合の減少）に伴う試料内部の空気層の割合の低下により，有効熱伝導率は大きくなる．さらに，樹脂の配合率が40数wt%以上になると空気層の割合はさらに低下することにより，空気層より素材自身の影響が大きくなる．その結果，熱伝導率が綿よりも小さい樹脂の効果が大きく現れ，試料の有効熱伝導率が低下したと考えられる．

また，樹脂の配合率が少ない場合は，②の試料の方が③の試料よりも有効熱伝導率が小さくなったが，20wt%以上では，③の試料の方が小さくなった．これは，ニードルパンチの針により，試料に空隙が生じ，空気層の割合が増加したためと考えられる．なお，各繊維および空気の熱伝導率は以下のとおりである．

表　熱伝導率(単位：W/mk) の数値

	軸方向	軸と直角方向
綿	2.879	0.243
樹 脂	1.175	0.127
空 気	0.026	

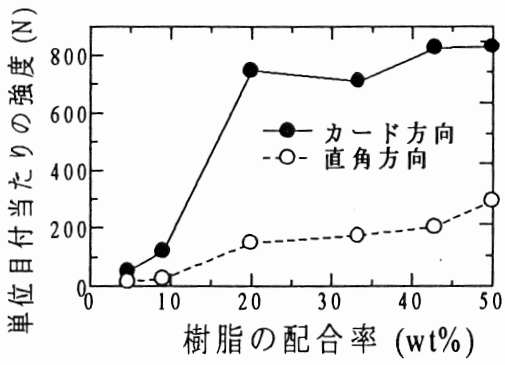


図１　樹脂の配合率と単位目付当たりの強度

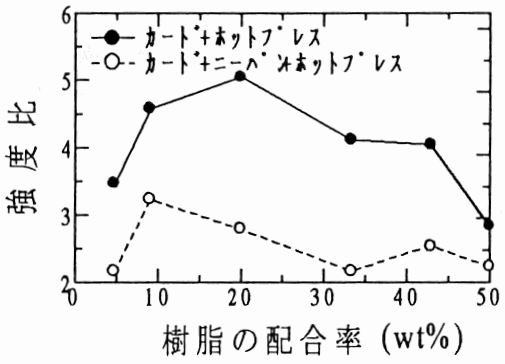


図２　樹脂の配合率と強度の異方性

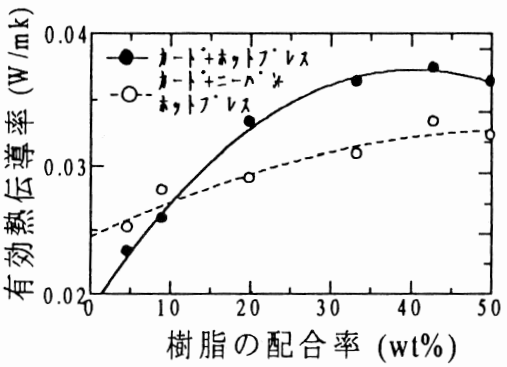


図３　樹脂の配合率と有効熱伝導率の関係

３．３ 試料の厚みと通気抵抗の関係

図４に条件①と③の試料の厚みと通気抵抗の関係について示す．どちらの試料も厚みが大きくなると，通気抵抗は増加した．また，ホットプレスをした試料の方が通気抵抗は大きくなったが，これは樹脂の融解により，空気が流れにくくなったためと考えられる．

３．４　ウェブの熱伝導率シミュレーション

ウェブおよびフェルトは多くの空気層を含むために有効熱伝導率が小さく，農業用の保温シートや断熱材などの熱特性を利用した用途が考えられる．ウェブの作製において，その熱伝導率が予測できれば，その作製条件を容易に設定することができる．

そこで，今回作製した条件①の試料について，熱伝導率の予測シミュレーションを行った．ウェブの有効熱伝導率の計算において，ウェブ に占める繊維の体積分率φ，熱伝導は高温部から低温部への熱の流れにおける繊維を通して伝わる熱伝導と繊維と平行に並ぶ空気層の複合部を通して運ばれる熱伝導からなると考えられるが，前者によって運ばれる部分の断面積割合を等価断面係数yと規定すると，ウェブの有効熱伝導率λeは，以下の式で表すことができる[1)]．

$$\lambda e = \lambda m \cdot y + \frac{(1-y)^2}{\frac{0.01\phi - y}{\lambda m} + \frac{1 - 0.01\phi}{\lambda a}} + \lambda r \qquad (1)$$

なお，λmは，繊維自身，λaは空気の熱伝導率である．また，λrはふく射による項であり，一定値とした．なお，yは，φが5%未満では，y=0.02，φが5%以上では，y=0.02+0.01(φ-5)と仮定している．

図５に条件①の試料の体積分率と熱伝導率の関係および(1)式を用いて，綿100%および樹脂100%のウェブの熱伝導率の予測計算結果を示す．なお，条件①の試料は，カード方向に繊維が配向しているため，熱流は繊維の直角方向の流れであると仮定した．その結果，条件①の試料の実験結果は，熱流が繊維と直角方向のシミュレーション結果の実線と点線の付近に分布しており，ほぼ正しく予測できた．なお，繊維方向が熱流と平行に配列している計算結果は，繊維自身の熱伝導の異方性のために，かなり大きくなっているのがわかる．

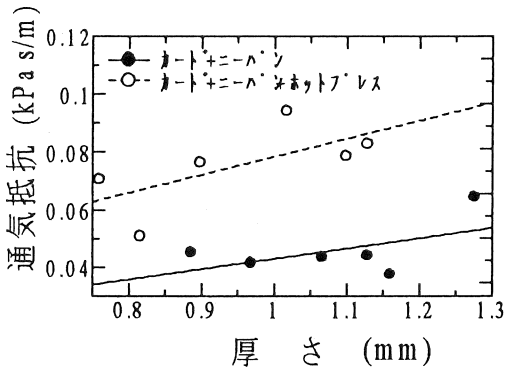


図４　厚さと通気抵抗の関係

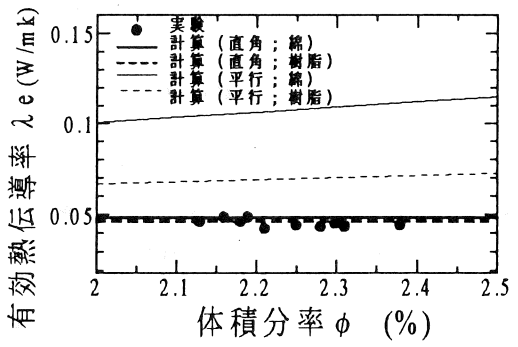


図５　ウェブの有効熱伝導率の予測

４．結　言

綿の耳糸くずと生分解性の熱可塑性樹脂を複合化して不織布を作製し，その作製条件と基礎物性（強度，熱伝導率および通気抵抗）などとの関係について明らかにした．また，ウェブの熱伝導率の予測の結果，実験値と良く一致したことから，材料設計支援への応用が可能と考えられる．

参考文献

1) 藤本尊子，丹羽雅子；繊維機械学会誌，63, T27 (1989)

反応染料用フィックス剤のカチオン構造の分類

長谷川勝，礒野禎三，杉本太，平瀬龍二

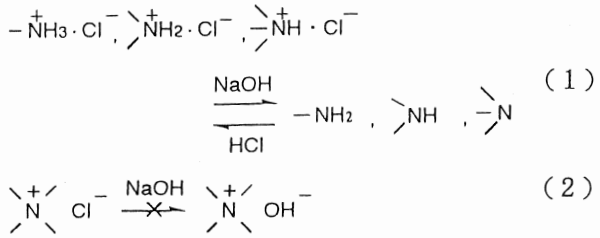
要旨　市販の綿－反応染料用フィックス剤（11種）のカチオン構造（アミン型，第４アンモニウム型ならびに，これらの混合型）の分類を行うために，電導度滴定，窒素の元素分析，FT-IR スペクトルを用いて検討した．電導度滴定で弱塩基性を示すアミン型を定量（アミン価-B）し，さらに，ケルダール法により求めた有機体窒素量からアミン価-Bを引いた値を第４アンモニウム型のアミン価（アミン価-A）とする分類法で行った．この取り扱いでは，アミン価-Aには，弱塩基性を示さない窒素構造のものの値も含む可能性があることから，FT-IR スペクトルでこの検証を行った．その結果，第４アンモニウム基の定量を直接行っていないことから，本研究の方法では，混合型のアミン価-Aの定量性に問題は残るが，カチオン構造の分類には有効性が認められた．

１．緒　　言

セルロース用フィックス剤は，当初，直接染料の湿潤堅牢度向上を目的として開発されたが，反応染料の隆盛とともに反応染料に応じた特性，効果を示すように改良され，今日に至っている．

綿－反応染料用のフィックス剤は，多数のカチオン構造を有する水溶性高分子で，そのカチオンはアンモニウム構造で構成されている．アミノ基の種類により第１，第２，第３級アミン型および第４アンモニウム型またはこれらの混合型に分類される．これらのアミノ基の種類とアミン価（単位重量当たりのアミノ基，第４アンモニウム基の数）は，繊維または染色物への吸着速度および平衡吸着率を決定し，繊維または染色物へのフィックス剤の吸着挙動を検討する場合に必要な要素であると考えられるが，これらの関係を調べた報告は見あたらない．

フィックス剤の研究分野で，アミノ基の種類とアミン価を求める統一した分析方法は開発されていない．イオン交換樹脂の分野では，弱塩基性陰イオン交換樹脂中のアミノ基の数は中和滴定で定量できるが，これに対して，強塩基性陰イオン交換樹脂の第４アンモニウム型（Ｉ型樹脂）の場合は定量できないことが知られている[1, 2]．この前者の挙動が水溶性高分子であるフィックス剤にも適用できるとすると，式(１)に示すようにアミン型は中和滴定で定量できるが，第４アンモニウム型はこの滴定で検出されない（式(２)）．



第４アンモニウム型と混合型は，ケルダール法により求めた有機体窒素量の値からアミン型を差し引くことにより定量できると考えられる．しかし，この結果だけでは第１，２，３級アミノ基の分類ができず，また弱塩基性を示さない窒素構造のものは検出されないことから，これらを調べるために FT-IR スペクトルの結果を併用した．

上記の方法で，市販フィックス剤のカチオン構造の分類を試みた．

２．実　　験

２．１　綿－反応染料用フィックス剤

フィックス剤水溶液は，５社，11種を試料として用いた．そのpH，蒸発残量（蒸発温度，105℃），組成を表１に示す．

表１　実験に用いた市販フィックス剤

DFA	pH	EA(%)	Composition
A	4	19	cationic polymer compound
B	10	19	polyallylamine type cationic polymer
C	8	50	Polyamine condensation compound
D	4	12	Cationic polymer
E	2	16	Polycationic polymer
F	4	22	Polyamine derivative
G	6	19	Polymer with quaternary ammonium salt
H	6	17	Polycationic compound
I	3	34	Polymer with quaternary ammonium salt
J	2	30	Polymer compound with cation
K	2	30	Polycationic polymer compound

試料水溶液のpHは，酸性，アルカリ性（試料ＢとＣ）の両者があった．メーカーにより分類法が異なると考えられるが，組成はポリアミン型，ポリカチ

オン型，第４アンモニウム塩型と表示されている．

２．２　電導度滴定

中和滴定は電導度滴定で，平沼自動滴定装置（COM-550，E-500）を用い白金電極で測定した．100ml容のポリプロピレン製容器に所定量のフィックス剤水溶液を秤取し，これに N/100NaOH溶液50mlを加え，N/10HClを0.1ml/20secの速度で滴下して滴定曲線を得た．

２．３　有機体窒素量

ケルダール法により行った．

２．４　FT-IRの測定

測定は，日本分光社製（FT/IR-5M）の装置で，乾燥（熱風乾燥，80℃，５時間）試料を用い，KBr 錠剤法により行った．

２．５　エネルギー分散型Ｘ線マイクロアナライザー（EDS）による元素分析

測定は，フィリップ社製（EDAX）の装置を用い，105℃の温度で乾燥した試料を用いて行った．

３．結　　果

３．１　電導度滴定によるアミン価-Bの定量

滴定曲線はフィックス剤水溶液の性質（pH，アミン型，アミン塩型）により３種類に分類することができた．その結果を以下に示す．

３．１．１　アミン塩型の滴定曲線

表１中の試料Ａの電導度滴定曲線を図１に示す．

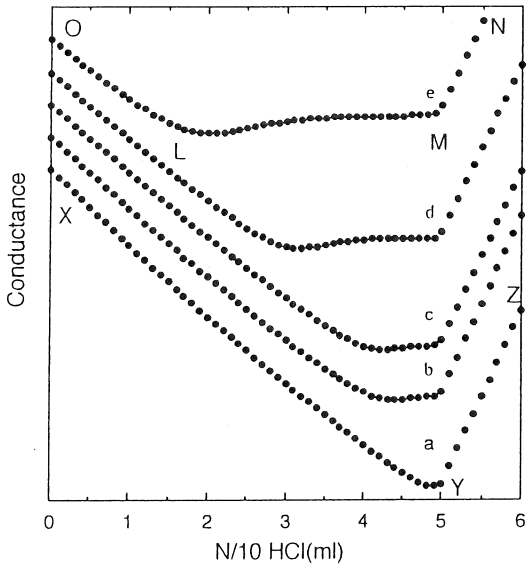


図１　試料Ａの電導度滴定曲線

a:0mg, b:4.9mg, c:8.3mg, d:23.5mg, e:36.9mg

縦軸はコンダクタンス，横軸はHClの滴下量(ml)である．図１中のａは，N/100 NaOH溶液50mlにN/10HClを滴下して得られる中和滴定曲線（Ｘ－Ｙ－Ｚ）である．図１中のｂ，ｃ，ｄとｅは，試料水溶液Ａを乾燥重量で4.9，8.3，23.5と36.9mgを加えた時の滴定曲線（Ｏ－Ｌ－Ｍ－Ｎ）である．

Ｍ点とＹ点が同じN/10 HCl量にあることから，試料ＡのpHは酸性域にあるが，フィックス剤ポリマー以外の中和に関与する酸性物質を含まず，アミノ基はすべて塩の形になっていることがわかる．

試料量とＬ－Ｍに相当するN/10 HClの滴下量との関係を調べると直線関係が認められ，この関係からアミノ基の量（アミン価-B）を求め，結果を表２に示した．

試料Ａの場合は，12.0%（乾燥試料重量に対する窒素量の百分率）であった．図１と同様の滴定曲線が得られた試料は，表１に示したＤ，Ｆ，Ｇ，ＨとＩである．上記と同様の取り扱いにより求めたこれらの試料のアミン価-Bも表２に示した．

３．１．２　一部アミン型を持つ試料の滴定曲線

試料Ｂの N/10HClによる滴定曲線を図２に示す．

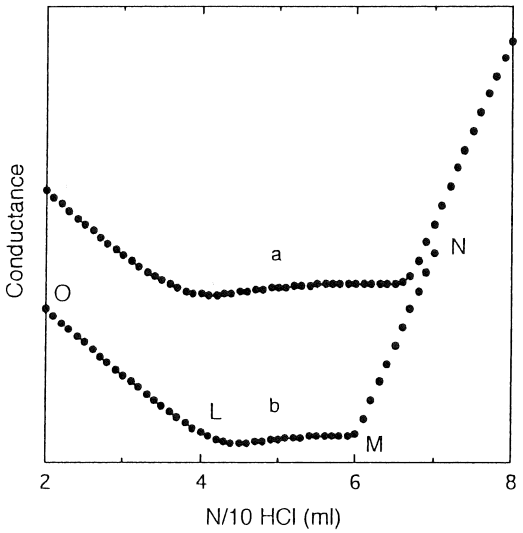


図２　試料Ｂの電導度滴定曲線

a:34.0mg, b:20.4mg

図２中のａとｂは，乾燥重量で20.4と34.0mgを含む試料である．

図１に示した試料Ａの場合と同様Ｏ－Ｌ－Ｍ－Ｎの滴定曲線が得られたが，N/10 HCl５mlを越えた位置にＭ点のあることが相違している．

この結果は，アミン塩型とアミン型が共存している系と考えられるが，アミン以外の弱塩基性物質が試料中に含まれていてもＭ点は５mlを越える．試料Ｂは pHが10程度のアルカリ性で，NH_3臭があった．もし，NH_3が緩衝溶液として用いられているとすると，NH_4Clの存在も考慮しなければならない．

N/10NaOHを試料に加えず，直接N/10 HClで滴定してアミン価-Bを求めると，アミン型＋NH_3量が求められ，その値は6.8%であった．図２から求めたアミン価-B（10.8%）から 6.8%を差し引いた値は，アミン

塩型＋NH_4Cl量に相当する．

試料Ｂを直接NaOH水溶液中で水蒸気蒸留して求めた有機体窒素量は1.1%で，これはNH_3＋NH_4Cl量に相当する．

試料Ｃも，図２と同様の電導度曲線が得られたが，NaOH水溶液中で直接水蒸気蒸留して求めた有機体窒素量（0.06%）と中和滴定で求めた値が（0.1%）ほぼ等しかったことから，この場合はアミン型は存在しないと考えられる．

３．１．３　強酸性を示す試料の滴定曲線

試料Ｅ，ＪとＫの電導度曲線は，N/10 HCl５ml以下の位置に変曲点のある曲線であった．図３に試料Ｋの電導度滴定曲線Ｏ－Ｌ－Ｍ－Ｎを示す．

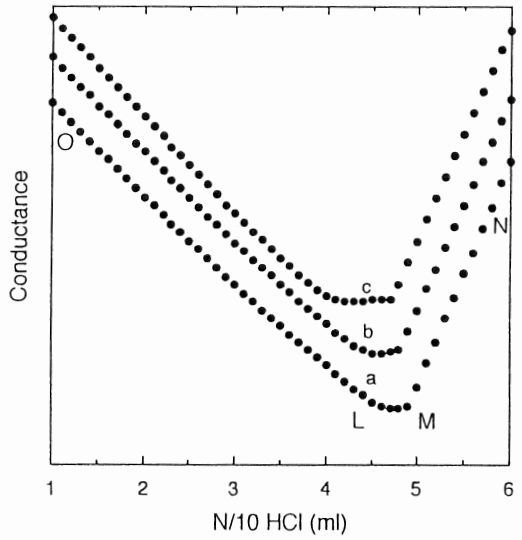


図３　試料Ｋの電導度滴定曲線
a:39.4mg, b:111.9mg, c:171.9mg

試料濃度が高くなるほどフラット部分Ｌ－Ｍが長くなり，Ｍ点は低 HCl側にシフトする．この結果は，Ｅ，ＪとＫの試料水溶液はすべて強酸性であることから，酸が添加したNaOHの一部を消費していると考えると説明できる．

表２に試料Ｅ，ＪとＫのアミン価-Bの値を示した．

３．２　アミン価-Bと有機体窒素量との関係

表２に電導度滴定から求めた各フィックス剤のアミン価-Bとケルダール法により求めた有機体窒素量を示す．また用いた各フィックス剤の乾燥物をEDSで調べた元素分析の結果も併せて示した．

アミン価-Bと有機体窒素量との関係では，試料ＡとＢはほぼ一致しているが，他の試料は有機体窒素量に相当するアミン価-Bを示さない．有機体窒素量とアミン価-Bとの差（アミン価-A）は，弱塩基性を示さない窒素構造のものである．

アンモニウム基，第４アンモニウム基の対イオンを調べる目的で，EDSによる元素分析を行った．検出

表２　市販フィックス剤のアミン価-B，有機体窒素量，含有元素

DFA	Amine value -B(%)	Organic N (%)	Element (EDS)
A	12.0	11.9	Cl(S)
B	10.8*	10.6(1.1)	Cl(Na)
C	5.2(0.1)	10.1(0.06)	Cl
D	5.0	13.2	Cl,S
E	4.8	8.7	Cl
F	2.1	6.6	Cl
G	1.4	8.5	Cl(S)
H	1.1	5.7	S
I	1.0	9.7	Cl(Na,S)
J	0.4	6.4	Cl
K	0.1	6.2	Cl(Na,S)

* ($-NH_2$+NH_3 6.8, $-NH_2$•HCl+NH_4Cl 4.0)

された元素は，塩素，イオウ，ナトリウムである．表２の括弧内の元素は，非常にピーク強度の弱い元素を示す．試料Ｈではイオウだけが検出されたが，他の試料ではすべて塩素が検出された．試料Ｄについては，塩素とイオウの強度比は10：７であった．イオウについては，フィックス剤ポリマーの構成成分（二酸化イオウ共重合体），合成時の残存物，硫酸塩（対イオン）からの由来が考えられる．

この結果から，対イオンとしては塩素が多いと推定されるが，より詳細な検討が必要である．

３．３　FT-IRスペクトルによるカチオン構造の分類

電導度滴定の結果から，Ｂの試料（アミン型とアミン塩型の混合型）を除くと，今回用いたフィックス剤はアミン塩型であった．これらの試料をNaOHでアミン型に戻し，両者のFT-IRスペクトルを比較した．試料ＢについてはHCl処理も行い，その結果を表３に示した．

NaOH，HCl処理は，アミン塩型またはアミン型相当量よりも幾分過剰のN/10NaOHまたはHCl溶液を乾燥（80℃）試料に添加し，その後80℃の温度で水分を揮散させて行った．

アミノ基とこの塩のN-H伸縮振動に基づく3300～3400cm^{-1}の吸収は，水分に基づくブロードな吸収と重なるため識別に用いることは困難な場合が多かった．

有効な吸収としては，NH_3^+（3000cm^{-1}）とNH_2^+またはNH^+（2750と2450cm^{-1}前後）である．さらに，NaOH処理によるこれらの吸収の消失と，消失に伴って出現するN-Hの変角振動に基づく吸収（1500～1600cm^{-1}）を調べた．

第４アンモニウム基には有効な特性吸収がないが，900～1000cm^{-1}の領域に数本の吸収強度の強い，C-Nに基づく吸収が現れる場合がある[3]ことから，この

表3　市販フィックス剤のFT-IRスペクトル

DFA	$-NH_3^+$ 3000	$-NH_2^+$, $-NH^+$ 2750, 2450	R_4N^+ 900～1000	RNH_2, R_2NH 1500～1600
A	○	×	995(w)	1560
B	○	×	995(w)	1560
C	×	○	915, 950, 990(m)	×
D	○	○	910, 960, 990(w)	1540
E	○	○	940, 960, 990(m)	1520
F	○	○	940, 960, 990(s)	1520
G	×	○	950, 960(m)	×
H	×	○	950(m)	1560
I	×	○	940, 960, 990(s)	1520
J	×	×	940, 960, 990(s)	×
K	×	×	940, 960, 990(s)	×

○ : absorption　× : no absorption
s : strong　m : medium　w : weak

領域についても調べた．この領域の吸収は第１，２，３級アミノ基の場合にもあるが，吸収強度は第４アンモニウム基に比べて弱い．今回の取り扱いでは，940～960cm^{-1}に吸収があり，さらに比較的吸収強度の強い場合（表３中m，sで示した）を第４アンモニウム基の存在とした．

NH_3^+の吸収が認められたのは，A，B，D，EとFの試料である．AとBの試料は，NH_2^+，NH^+の吸収がないことから，第１級アミノ基の構造であると考えられる．900～1000cm^{-1}の領域には，995cm^{-1}の強度の非常に弱い吸収が認められたが，アミン価-Bと有機体窒素量とがほぼ一致することから，この吸収はR_4N^+に基づく吸収ではないと考えられる．D，EとFの試料は，第１級アミノ基と第２または３級アミノ基の存在が認められた．これらの試料の900～1000cm^{-1}の領域の吸収は，EとFの場合は強度が強くR_4N^+の構造があると認められたが，Dの場合は非常に強度が弱くR_4N^+があるとは考えにくい．Dのスペクトルには1660と1615cm^{-1}に吸収が認められる．これらは，ジシアンジアミドとジエチレントリアミンなどとの重縮合物（ポリアミン系樹脂）に特徴的に認められ，1660cm^{-1}の吸収はグアニジン基に基づくと考えられる．ポリアクリルアミドのアミド基もこれらの位置に吸収があるが，表２に示した有機体窒素量が多いことからポリアミン系樹脂の吸収と考えた方が妥当であると考えられる．ポリアミン系樹脂の場合にはアミド構造と同様[4]，塩酸塩を形成しない窒素構造があると考えられる．

Cの試料は，NH_2^+，NH^+の吸収があり，NaOH処理で1500～1600cm^{-1}の領域に新たな吸収が現れないが，2800cm^{-1}前後に$-N(CH_3)_2$に基づく吸収が現れることから，アミン価-Bを示すアミノ基の構造は第３級アミノ基で，また，弱塩基性を示さない構造はR_4N^+であると考えられる．

G，H，I，JとKの試料にはNH_3^+の吸収がなく，G，HとIにはNH_2^+，NH^+の吸収があるが，JとKにはない．NaOH処理でHとIの試料は，1500～1600cm^{-1}の領域に新たな吸収が現れて来る．これらの結果から，アミノ基の構造は，Gが第３級アミノ基で，HとIが第２級アミノ基である．これらの試料の弱塩基性を示さない構造はR_4N^+であると考えられる．Hの試料は，他と異なり対イオンはSO_4^{2-}などが推定されるが（表２），スペクトル的にも他の試料と異なり，1720cm^{-1}に吸収が認められることから，エステル基に第４アンモニウム基を持つポリアクリル酸エステル系の構造が考えられる．

JとKの試料については，ほとんどすべてがR_4N^+基であるため，他の構造がスペクトルに現れなかったと考えられる．

4．考　察

4．1　市販フィックス剤のアミノ基の種類とアミン価

第４アンモニウム型は弱塩基性を示さないと言う仮定の下に，市販フィックス剤のカチオン構造の分類とその定量を行った．その結果を表４に示す．

表4　アミノ基の種類とアミン価

DFA	Amine B value (%) NH_2	NH_3^+	NH_2^+	NH^+	R_4N^+	A undetermined
A	−	12.0	−	−	−	
B	*6.8	*4.0	−	−	−	
C	−	−	−	5.2	4.9	
D	−		5.0		−	8.2
E	−		4.8		3.9	
F	−		2.1		4.5	
G	−	−	−	1.4	7.1	
H	−	−	1.1	−	4.6	
I	−	−	1.0	−	8.7	
J	−	−	−	−	6.1	0.3
K	−	−	−	−	6.0	0.2

* NH_3+NH_4Cl(1.1%)

試料AとBは有機体窒素量とアミン価-Bがほぼ一致し，FT-IR スペクトルは類似していた．試料Bについては，フィックス剤ポリマーの化学構造（ポリアリルアミン型）が示されている．この構造は，第１級アミン型であり，表４の結果は正しいと考えられる．

試料ＪとＫについては，FT-IRスペクトルが類似していることから，同一構造のものであると考えられる．アミン価-Bは非常に小さく，900～1000cm^{-1}の吸収が非常に大きく現れていることから，有機体窒素量はすべて第４アンモニウム型であると考えられる．この結果は，強塩基性陰イオン交換樹脂（Ｉ型樹脂）のイオン交換容量が中和滴定で測定できない現象と一致し，フィックス剤の第４アンモニウム型も中和滴定は検出されないという仮定が成立すると考えられる．この現象は，表２に示した EDSによる分析結果から，試料ＪとＫの第４アンモニウムの対イオンは塩素イオンであると考えられるが，この塩素イオンが水酸化物イオンとイオン交換しないためと考えられる[1]．

試料Ｃ，Ｅ，Ｆ，Ｇ，ＨとＩは混合型である．混合型については，今回の取り扱いでは塩酸塩を形成しない窒素構造を考慮していないことから，混合型のR_4N^+基の数値の精度は良くないと考えられる．

４．２　染料固着の機構

反応染料を固着させる機構が，染料の水溶性を高めるために導入されている置換基-SO_3Naとフィックス剤カチオンとのコンプレックス生成による不溶化と考えると，染料に吸着するフィックス剤のカチオン構造における最適構造があると考えられる．

表４の結果ではアミン型，第４アンモニウム型，混合型があり，どの型のものもフィックス剤として用いられている．この結果は，フィックス剤の染色物への吸着サイトは，染料置換基-SO_3Naだけではないことを示唆しているのかも知れない．

予備的に行った実験では，フィックス剤は染色されていない綿繊維にも吸着する（水洗で脱着しない）ことと，染色後の反応染料廃液にフィックス剤を添加しても不溶物は生成しなかった．これらの結果も，染料置換基-SO_3Naとフィックス剤との相互作用だけが染料を固着させる要因ではないと推定され，綿繊維またはこれの染色物の表面の界面電気的性質が関与していることが推定される．綿繊維のゼータ電位はマイナスであり，カチオンであるフィックス剤は綿繊維に吸着される．

染料の固着機構が，フィックス剤ポリマーの被覆効果で染料の移動を抑制すると考えると，吸着に対するアミノ基の種類は余り大きく関係しない．

しかし，染色物表面の界面電気的性質は，使用した染料の構造により変化することから，その界面電気的性質に応じたカチオン構造のものを用いなければならないのかも知れない．

このように市販フィックス剤のアミノ基の種類とアミン価が明らかになったので，この結果を今後の繊維または染色物への吸着挙動の検討に活用したいと考えている．

本研究を行うに当たり，有機体窒素量の測定を快くお引き受け頂いた，皮革工業指導所の有馬純治氏に感謝致します．

参 考 文 献

1)化学大辞典編集委員会，“化学大辞典２”，共立出版，(1963)，p.836.
2)R.R.Benerito, B.B.Woodward, J.D.Guthrie, Anal. Chem. 37, 1693, (1965).
3)北原文雄，早野茂夫，原一郎，“界面活性剤の分析と試験法”講談社，(1992),p.264.
4)社団法人日本分析化学会高分子分析研究懇談会，“新版高分子分析ハンドブック”紀伊國屋書店，(1995)，p.704.

酵素処理残液の活性に関する研究

瀬川芳孝，中野恵之，山崎博人

要旨　セルロース分解酵素であるセルラーゼを用いた酵素加工において，加工時間ごとの酵素活性力を分析した．その結果，加工開始から30分までは活性力の低下が大きく，その後は緩やかな低下を示し，加工終了時では30～40%の酵素が失活することがわかった．同じ素材の被加工物で同じ目的の加工であって，しかも残液の不純物除去や色汚染に問題がなければ失活量の酵素を追加して再利用が可能と考える．

１．緒　　言

近年，衣料用繊物の風合い改良として酵素加工が広く行われている．これは，綿やテンセルなどセルロース繊物に施され，繊維表面のセルロースを分解減量させ柔軟にしたり，余分の毛羽を分解して取り除いたりするものである．この酵素の特徴は，至適温度，至適ｐＨなど特定の条件下でそれぞれ特定の物質のみに働き，この条件をはずれると活性を失う．そこで，酵素加工における活性の変化や分解生成物の定量を行い，加工残液の有効性を明らかにすることにより，酵素加工法の効率化と省力化を図った．

２．実験方法

２．１　酵素加工

酵素加工は，温度保持が可能な二重ビーカーに市販セルラーゼ酵素（ナガセ生化学工業(株)製）1g/l液300ml（酢酸＋酢酸ナトリウム緩衝溶液でｐH5.5に調整）と精練された綿糸を3g入れ，スターラーで撹拌しながら55℃で60分処理した．

一方，仕上加工場２社でも，酵素の種類と濃度が若干異なるものの，同様の加工レサイプで酵素加工を行った．

２．２　酵素活性力の分析

セルラーゼ酵素の活性力を分析する方法には，ソモジ法，濾紙崩壊力法などがある．今回は，カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩（以下ＣＭＣと称す）を酵素で分解させ，生成した糖をアルカリ性で硫酸銅（ソモジ試薬）と熱して還元，酸化第一銅を生じ，これを酸性でヨウ素滴定法により算出するソモジ法を用いた．このソモジ法は，酵素製造メーカーによってＣＭＣを分解させる時間が10分から30分と若干異なっており，本分析では40℃で30分の分解時間を採用しているナガセ生化学工業(株)法を用いた．貴社の酵素活性力の定義は，40℃で１分間に１μmolのグルコースに相当する還元力を生成する酵素活性力を１ＣＵＮとしており，ＣＭＣ，ＵＮＩＴ，ＮＡＧＡＳＥの略である．

酵素活性力の分析を行った試料は，ラボテストおよび加工場ともその工程中の原液および時間ごとの処理液を数回サンプリングし，濾紙（5A)で濾過し繊維片を除いたものを用いた．

２．３　分解生成物の分析

高速液体クロマトグラフ（(株)日立製作所製 Ｌ-7000シリーズ）を用いて，分解生成物であるセロビオースとグルコースをリン酸-フェニルヒドラジン法により分析した．Ｄ(+)-セロビオース，Ｄ(+)-グルコースを測定した結果，保持時間６分と28分であった．分析条件は次のとおりである．

カ ラ ム　：＃3013-N（日立製作所製）
カラム温度：70℃
流　　量　：0.4ml/min.
試 料 量　：25μl
反応温度　：150℃
検 出 器　：励起光波長365nm，蛍光波長470nm
そ の 他　：グラジェント使用

また，分析試料は，前述の酵素活性力の分析に用いた処理液である．

３．結果と考察

３．１　酵素について

酵素とは生物が作る触媒で，その本体は蛋白質で生物ではない．特徴は，基質特異性が高く反応相手が決まっており，至適温度，至適ｐＨなど働きやすい条件がある．したがって，この条件をはずれると変性して失活する．調整する場合は，温度やｐＨなどの使用条件を整えてから酵素を添加し，使用後は失活処理を行う必要がある．

現在，工業的に利用されている酵素の大部分は，微生物を培養して生産されているが，一部動植物か

らの抽出により生産されているものもある．

繊維業界で利用されている酵素には，糊抜き剤として使用されている澱粉分解酵素アミラーゼ，ジーンズの洗い加工や綿，レーヨン，テンセルなどのセルロース系繊物の毛羽取り，風合い加工に使用されているセルロース分解酵素セルラーゼ，漂白工程に用いる過酸化水素の残留物除去に使用されるカタラーゼ，絹繊維表面の蛋白質であるセリシンの除去に使用されるプロテアーゼ，この他，今後注目を集めると思われるポリエステルの分解酵素エステラーゼ，綿の精練用プロトペクチナーゼなどがある．

本研究に用いたセルロース分解酵素のセルラーゼはセルロースをグルコースにまで加水分解できる酵素の集合体をいい，セルロース分子のグルコシド結合をランダムに切断するエンドグルカナーゼ，セロビオース残基に切断するエキソグルカナーゼ，セロビオースをグルコースに分解するβ－グルコシターゼなど主に３種類に分類できる．

３．２　酵素活性力の変化

市販酵素の活性力は，種類によって異なるが，レギュラー品で約700～1000ＣＵＮ/ml，高濃度品は約1500ＣＵＮ/mlであった．通常の酵素加工では，市販レギュラー品を１～２g/lに希釈して行っているため，酵素加工の初浴活性力は約１ＣＵＮ/mlである．

Fig.1に酵素加工における活性力の変化を示した．

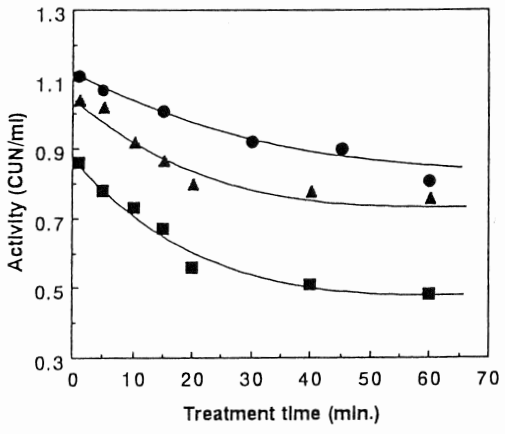


Fig.1　Changes in activity with enzymatic treatment time. Examination : pattern ; A(●),B(■),C(▲).

初浴の酵素活性力が0.86～1.11ＣＵＮ/mlと範囲が広いのは，被加工物の素材が綿かレーヨンかテンセルか，あるいは組織や重量など織物の規格や仕上げ目的によって異なる．●がＡ社，■がＢ社，▲がラボテストの結果である．いずれの酵素加工においても加工開始約30分までは活性力の低下が大きく，その後は緩やかな低下であった．ここで30分と60分後の残液の活性力を調べると，Ａ社が初浴の83%と73%，Ｂ社が63%と56%，ラボテストでは76%と73%保持されていることがわかった．

つまり，加工開始の早い段階で酵素が費やされ，加工終了時では30%～40%の酵素が失活したことになる．しかし，前述したとおり酵素は触媒の働きをするものであり，自身の変質はないはずである．失活原因として，加工液が部分的に至適温度，至適ｐＨの範囲を逸脱したものか，被加工物から失活及び分析操作に支障をきたす物質が出てきたものなのか，あるいは被加工物と酵素が適度以上の激しい接触によるものなのか，などが考えられるが，未だ明確にされていない．

また，セルラーゼは，多くの種類の酵素の集合体であることから，ＣＭＣを基質とするソモジ法での活性力は，どの種類の酵素が活性力に効いているのかも明確でなく，また，酵素加工においてどの種類の酵素が失活したのかもわからないため，単純に失活した量だけ酵素を追加して再利用することは危険かもしれないが，同じ素材の被加工物で同じ目的の加工，しかも，残液の不純物除去や色汚染に問題がなければ，30%～40%の酵素を追加して再利用してもよいと考える．

３．３　分解生成物の変化

酵素加工の目的は，余分の毛羽を取り除いたり，繊維表面のセルロースを分解して柔軟にすることなどである．毛羽を取り除く場合だと，分解の最終物であるグルコースやその前のセロビオースにまで分解する必要がなく，毛羽の根元のみを分解して繊維から脱落させればよいことになる．酵素も繊維の細部まで入り込むものや，大ざっぱなものをアタックするものなどさまざまである．こういう酵素の働きが行われている加工液の中では，目的の一つである繊維表面を分解しているものや脱落した毛羽を分解しているものもある．

そこで，高速液体クロマトグラフを用いて加工時間に対するセロビオースとグルコースの生成量を測定した．分析は，試料注入からの保持時間６分でセロビオースが，28分でグルコースのピークが現れ，このピーク面積から定量した．

Fig.2に酵素加工におけるセロビオースとグルコースの生成量の変化を示した．

セルラーゼによるセルロースの分解は，最終近くになると２量体のセロビオースとなり，次にはグル

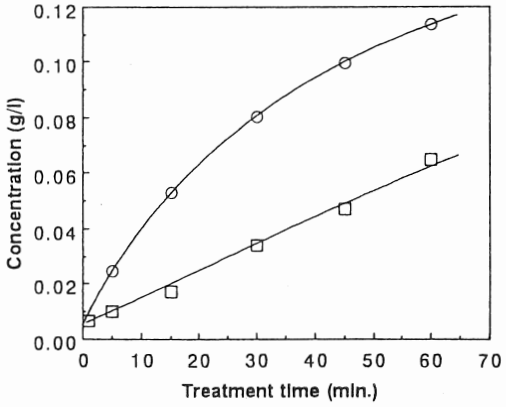


Fig.2 Concentration of Cellobiose and Glucose with enzymatic treatment time. Examination: Cellobiose(○),Glucose(□).

コースとなる．したがって，加工開始から急速にセロビオースに分解，順次グルコースに分解される．グルコースは，時間とともに直線的に生成され，セロビオースは，最初に多く生成され加工が終了に近づくにつれて生成量も減ってくることがわかった．

また，通常の加工時間である１時間よりも更に分解を放置しておくと，グルコース量がセロビオース量よりも多くなることもわかった．このように分解はどんどん進んでいるが加工目的と違ったところで分解も進んでいることから，分解生成物での加工の進行状態を判断することは困難と思われる．

４．結　　語

セルロース繊維の酵素加工は，経験と勘で行っているところが大きく，したがって，酵素加工製品の品質管理が強く要求されている．そこで，酵素活性力の分析技術を確立し，工程中の活性力の変化を分析することにより工程管理に寄与できるものと思われる．

また，今後予定しているポリエステルの酵素加工や酵素による綿の精練加工など種々の酵素加工に応用できるものと考える．

なお，実施にあたりナガセ生化学工業(株)様に多大のご協力を得ましたことを厚くお礼申し上げます．

参考文献

1)宋錚他，染色，Vol.13　No.3(1995)
2)菅井実夫他，大阪府立産業技術総合研究所報告　技術資料　No.5(1996)

サイジング剤の粘弾性スペクトルによる評価

礒野禎三, 杉本　太, 長谷川勝, 小紫和彦

要旨　織機の革新化・高速化に対応できるサイジング剤の開発を目標として, たて糸衝撃の周波数スペクトルによる解析と, サイジング剤の粘弾性スペクトルによる評価を行った. その結果, 織機の高速化により, たて糸の衝撃周波数範囲は拡大する. また, 衝撃周波数がシャットル織機に相当する 2Hz からエアー織機に相当する 20Hz に高くなれば, サイジング剤のガラス転移温度は数度高くなることが明らかとなった.

1　はじめに

先染織物製造において, 特に準備工程は合理化・省力化が遅れており, 産地全体としての短納期小ロット製品や高付加価値化製品への転換を困難にしている. また, 短納期に対応するため織機の革新化・高速化が進行しており, これに対応するため準備工程に対する要求は厳しさを増す一方である.

現状のサイジング技術は, シャトル織機に対応したものを配合の改良と着糊量の増加で対処しており, 織機の革新化・高速化に充分な対応ができていないと考えられる. そこで, 市販されているサイジング剤とサイジング剤の主成分であるポリビニルアルコール（PVAL）の粘弾性スペクトルによる評価を行い, 問題点の把握を試みた.

2　実験

2.1　たて糸張力のパワースペクトル測定

織機としては, 豊和工業 (株) 製レピア織機と日産自動車 (株) 製エアージェット織機を用いた. たて糸張力の検出はエイコー測器 (株) 製 IIS-4000 型テンションメーターを用いて行い, テンションメーターのアナログ出力を松下通信工業 (株) 製 VS-3310A 型シングルチャンネル FFT アナライザを用いてフーリエ変換を行いパワースペクトルを得た.

2.2　試料

試料としては, Table1 に示す市販の配合サイジング剤 2 種類及び PVAL の重合度とケン化度の異なるもの 11 種類を用いた.

2.3　フィルムの作成

試料を 5 ～ 10%の濃度となるように水と混合し, 80 ℃で加熱溶解した. その後, 室温まで冷却しガラス板上にキャストした. 乾燥は室温で行った.

2.4　粘弾性スペクトルの測定

フィルムを, セイコー電子工業 (株) 製 SDM5600-DMS200 型粘弾性スペクトロメータを用いて周波数 (f)1 ～ 20Hz 及び温度−60 ～ 160 ℃の範囲で粘弾性スペクトルを測定した. 得られた各周波数に対する損失正接 ($\tan\delta$) の温度分散よりガラス転移温度 (Tg) を求めた. また, アレニウスプロット (log f と 1/T のプロット) より主分散 (Tg) の見かけの活性化エネルギーを求めた.

3　結果と考察

製織時のたて糸に対する衝撃には, 織機の回転数の 0.5,1.0,2.0 倍の周波数成分が存在すると報告されているが[1,2], この報告では織機の回転数が 118rpm と低いため,200rpm のレピア織機と 430rpm のエアー織機についてたて糸張力のパワースペクトルを測定した.

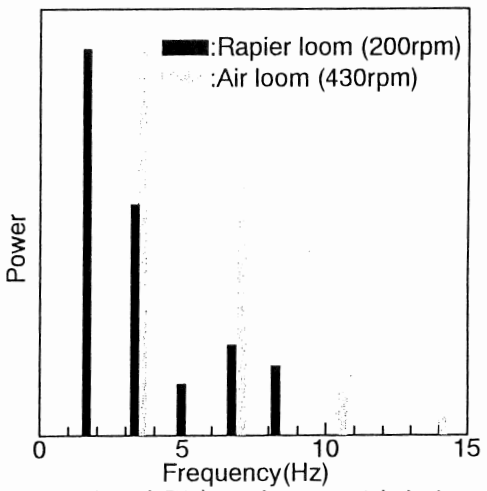


Fig.1 たて糸張力のパワースペクトル

その結果を Fig.1 に示すが, レピア織機の場合には, 織機回転数の 0.5 倍すなわち開口運動の基本周波数 1.65Hz の成分が最も多く, 以下織機の回転の基

Table 1 サイジング剤の性状

試料	商品名	性状	重合度	ケン化度
A	ジェットサイズ	市販の配合サイジング剤		
B	RC-50(12)	市販の液状配合サイジング剤		
C	L-580	市販ポリビニルアルコール	500	82
D	UP-050G	〃	500	88
E	UF-050G	〃	500	98
F	UP-100G	〃	1000	88
G	UF-100G	〃	1000	98
H	L-188	〃	1800	85
I	UP-180G	〃	1800	88
J	UF-170MG	〃	1700	92
K	UF-170G	〃	1700	98
L	UV	〃	1800	100
M	UP-240G	〃	2400	88
N	UF-250G	〃	2500	98

本周波数 3.30Hz, 回転数の 2.0 倍,2.5 倍及び 1.5 倍の順になっている. また, エアー織機では,0.5 倍,1.0 倍,1.5 倍,2.0 倍の順となった. ことより, たて糸の衝撃はおさ打ちより開口運動の影響が大きいと考えられる. また, 織機の回転数が早いエアー織機ではレピア織機より高周波成分が少なかった.

以上の結果より, たて糸衝撃の周波数は, シャトル織機 (120rpm) の 1 ～ 4Hz からエアー織機 (600rpm 以上) の 5 ～ 20Hz 以上と高くかつ広くなってきていると考えられる. 従って, たて糸はこのような広い範囲の周波数に対応する必要があると考えられる.

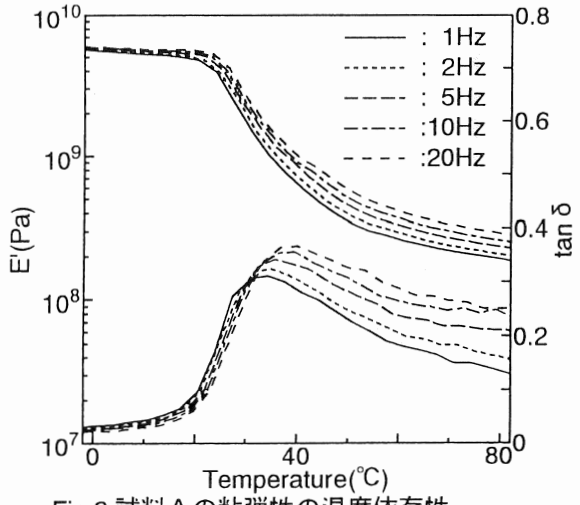


Fig.2 試料Aの粘弾性の温度依存性

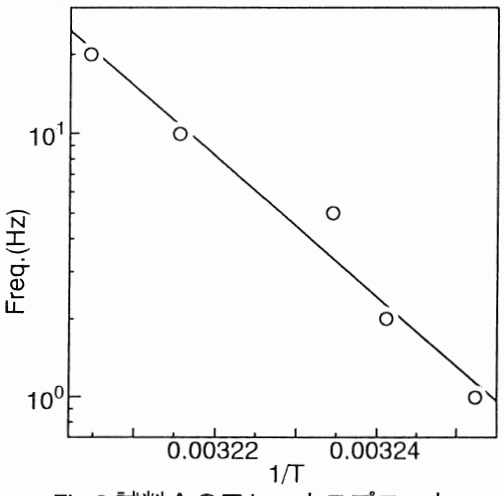


Fig.3 試料Aのアレニウスプロット

綿糸の見かけの動的弾性率 (E') を測定した結果, −30 ～ 150 ℃の範囲で, 温度と測定周波数が高くなれば少し高くなる傾向があるがほぼ 1×10^{10}Pa で一定している. しかしながら, 試料 A の E' は, Fig.2 に示すように, 約 20 ℃以下のガラス状領域, 20 ～ 50 ℃の転移領域及び約 50 ℃以上のゴム状領域が存在する. また, 測定周波数が高くなるとスペクトルは高温側へシフトしている. 他の試料もほぼ同様の傾向を示している.

サイジング剤の粘弾性と製織の関係は明らかでないが, Fig.2 より転移領域で使用されていると考えられる. そこで転移領域の目安となる Tg と測定周波数の関係について検討を行った. その結果を Table2 に

Table 2 サイジング剤の熱的性質

試料	ガラス転移温度 (℃)					活性化エネルギー	Tg の変化
	1Hz	2Hz	5Hz	10Hz	20Hz	(J/mol)	(K)
A	34.32	35.38	36.01	37.84	38.91	507.3	3.53
B	29.31	31.13	33.16	35.08	37.06	304.9	5.94
C	31.62	32.88	35.46	37.36	39.45	297.4	6.57
D	34.63	35.74	37.14	38.47	40.42	421.3	4.68
E	23.03	25.20	27.25	30.04	32.51	239.3	7.31
F	24.03	25.84	27.80	29.32	31.83	298.5	5.99
G	21.47	23.44	26.36	28.39	30.69	241.7	7.25
H	22.22	23.91	26.41	28.97	31.67	236.0	7.75
I	33.70	34.58	36.32	38.18	39.81	379.2	5.22
J	29.17	31.90	32.65	34.77	36.98	311.6	5.08
K	25.53	27.70	30.19	32.63	35.69	229.9	7.99
L	29.07	31.08	33.66	35.29	37.35	285.1	6.27
M	29.39	30.87	34.06	37.11	38.95	232.9	8.08
N	23.17	24.58	26.03	28.14	29.97	328.0	5.39

示すが，測定周波数がシャトル織機に相当する 2Hz からエアー織機に相当する 20Hz へ高くなると，Tg は市販サイジング剤の場合 35 から 39 ℃へと 4 ℃又は 31 から 37 ℃へと 6 ℃高くなった．また，PVAL の場合には，5 から 8 ℃高くなった．このことは，現状のサイジング剤では，織機の高速化に伴い室温を数℃高く保つ必要があることを裏付けていると考えられる．

また,Tg の周波数と温度関係を,Fig.3 に示すようにアレニウス式に基づいてプロットすると傾きよりガラス転移の見かけの活性化エネルギー求めることができ, 結果を Table2 に示す．Table1 と Table2 より, 重合度及びケン化度がガラス転移に及ぼす影響について検討を行ったが, 今回の実験範囲では関係を見出すことができなかった．

4 まとめ

製織時におけるたて糸衝撃の周波数スペクトルによる解析と, サイジング剤の粘弾性スペクトル評価を行った結果,

1. レピア織機の場合, たて糸の衝撃には織機の回転数の 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 倍の周波数成分が含まれる．
2. エアー織機の場合, たて糸の衝撃には織機の回転数の 0.5,1.0,1.5,2.0 倍の周波数成分が含まれる．
3. 織機の高速化により, たて糸衝撃周波数範囲は拡大する．
4. サイジング剤及び PVAL の Tg は, シャットル織機に相当する 2Hz よりエアー織機に相当する 20Hz になると数度高くなる．
5. PVAL の Tg と重合度及びケン化度との関係は見出せなかった．

参考文献

1) 太田幸一, 森実恵利, 三河繊維,246,(1995),33.
2) 太田幸一, 森実恵利, 三河繊維,247,(1996),19.

織物組織がデザインに及ぼす影響

古谷　稔，小紫和彦

要旨　数多くの織物の組織図（織物組織の１単位をタテ糸の上下で書き表したもの）の中から、任意に選んだ組織図に基づいて織物を試作し、組織図と織物の関係がどのようになっているかについて調べた。その結果、任意選択した組織図から、織物の完成をイメージし易いものと、イメージしにくいものがあることが分った。

１．はじめに

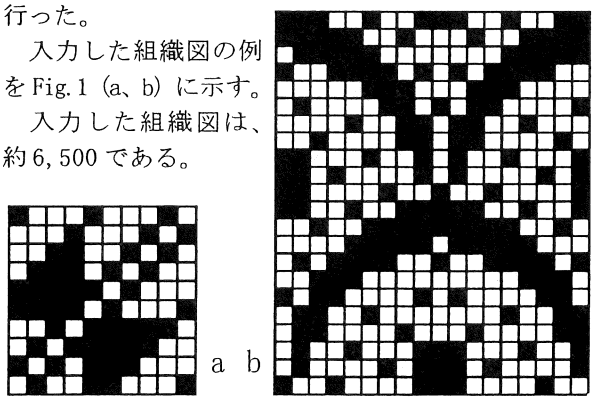
先染織物のデザインの高度化を図ることを目的に、組織図と織物の関係を調べることにより、組織図が織物の企画およびデザインに及ぼす影響について検討を行った。

２．組織図の入力

組織図と織物の見かけを比較し、デザインに及ぼす影響を調べるために、「織物組織意匠法」「四枚綜絖装組織編」等の組織図を参考に、組織図の入力を行った。

入力した組織図の例をFig.1（a、b）に示す。

入力した組織図は、約6,500である。



a　b

Fig.1　Textile　design.

組織のデータの入力に用いた装置は、次の通りである。

組織図の入力　　PC9821V7
　　組織入力プログラム　他
画像の保存　　PC9821V7
　　WINDOWS95　ｸﾞﾗﾌｨｯｸｿﾌﾄ

なお、入力した組織図は、電子ジャカード織機用の針データ（タテ糸の上下の動きを制御する）および画像処理が可能な画素のデータ（WINDOWSビットマップ形式）として保存した。

３．試料の作成（織物の試作）

次に、入力した組織図の針データを用いて、織物を作成した。

この織物の作成には、製織作業の時にタテ糸の制御に制約がなく、組織のデータ組み替えが簡単な電子ジャカード織機を用いた。試料用織物の作成に用いた装置は、次の通りである。

CGSデータの作成　　PC9821V7
製織　電子ｼﾞｬｶｰﾄﾞ　NJ-13　単動式　1344口
　　織機　ER-145型　片側ﾊﾞﾝﾄﾞﾚﾋﾞｱ　6丁

入力した組織データのうち、今回の研究用として、655種類の組織を任意に選択し、試料用の織物を作成した。

用いた素材は、次の通りである。

タテ糸　綿100番双糸
　　密度　120本／ｲﾝﾁ
　　染色　黒：スレン染色
　　白：蛍光晒し
ヨコ糸　綿精紡交撚100番双糸
　　密度　98本／ｲﾝﾁ
　　染色　黒：スレン染色
　　白：蛍光晒し

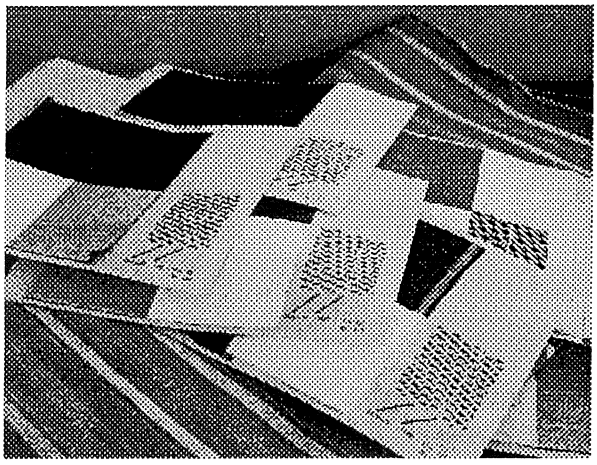


Fig.2 Sample book of textile　design.

作成した組織見本帳をFig.2に示す。また、閲覧し易いように、組織図と織物を一体化し、パネルに仕立てたものをFig.12に示す。

４．試料の検討

先染織物を企画・設計する場合、使用する素材、染色、色や組織の組合せなどの必要な要素が複雑に絡んでいる。

今回は、これらの要素のうち、組織図と織物の関

係に着目し、組織図が織物の表面のイメージに及ぼす影響について検討を行った。

織物の糸の動きにより組織図と実際の織物のイメージが似ており、完成が想定し易いものと、あまり似ていなくて、織物の完成が想定しにくいものがあることが分った。

組織図と実際の織物のイメージが似ている織物の

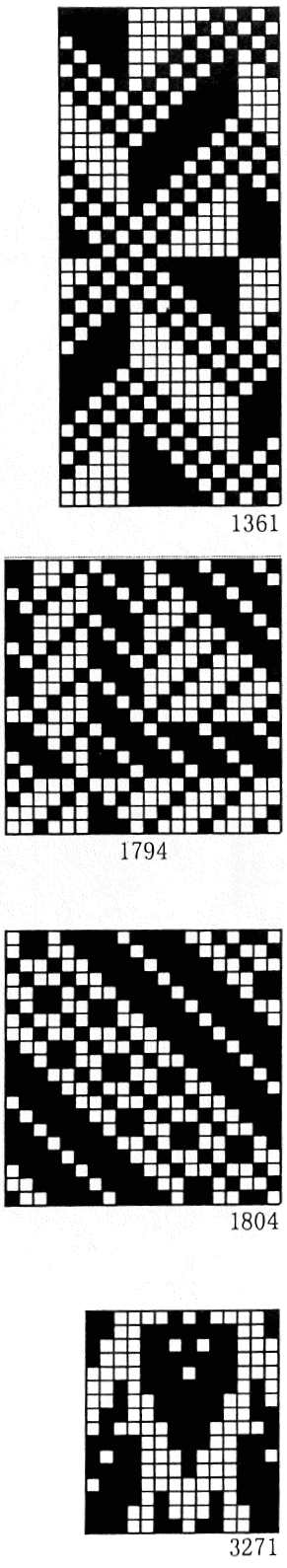


Fig.3
Textile design.

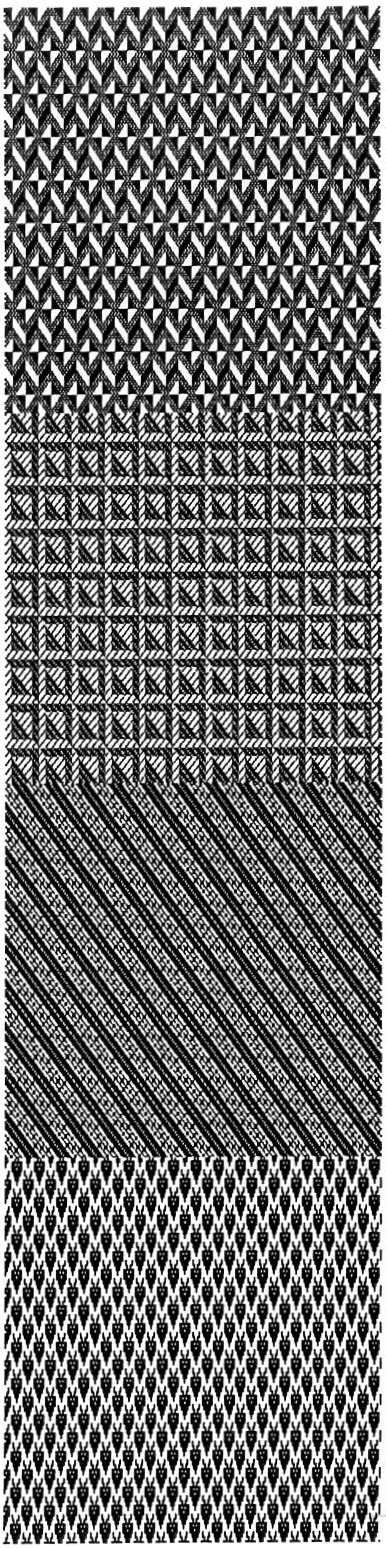


Fig.4
Image of textile design.

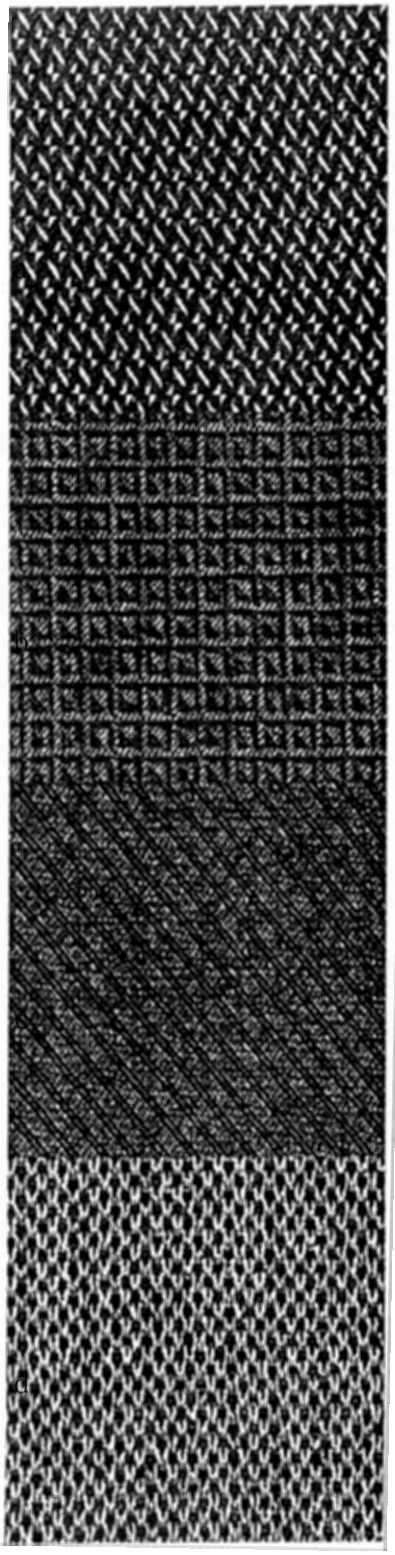
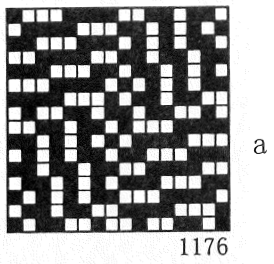


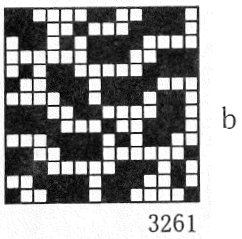
Fig.5
Image of textile.

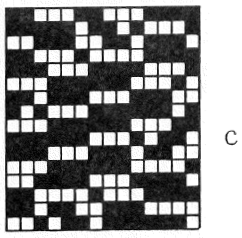
例をFig. 3, 4, 5に示す。組織図がFig. 3 (a, b, c, d)、組織図を織物の実寸に近い状態でシミュレートした図がFig. 4 (a, b, c, d)、実際の織物の図がFig. 5 (a, b, c, d) である。

組織図と実際の織物のイメージが似ていない織物の例をFig. 6, 7, 8に示す。組織図がFig. 6 (a, b, c, d)、組織図を織物の実寸に近い状態でシミュレートした図がFig. 7 (a, b, c, d)、実際の織物の図がFig. 8 (a, b, c, d) である。

次に、織物の中で、糸の挙動が意外な効果（例：直







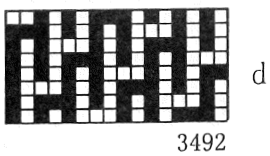


Fig.6
Textile design.

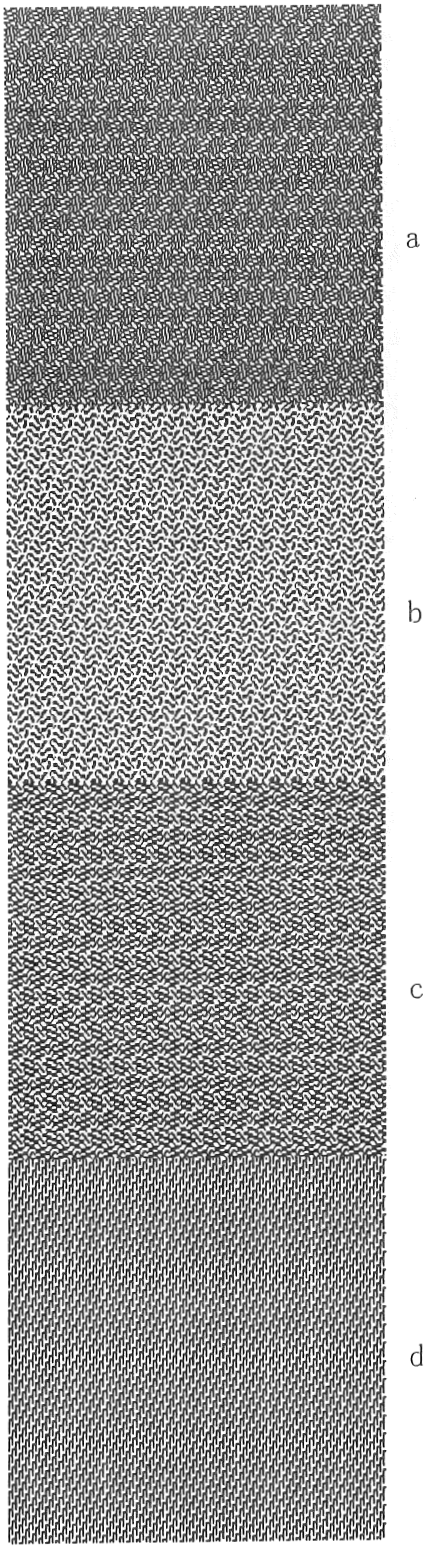


Fig.7
Image of textile design.

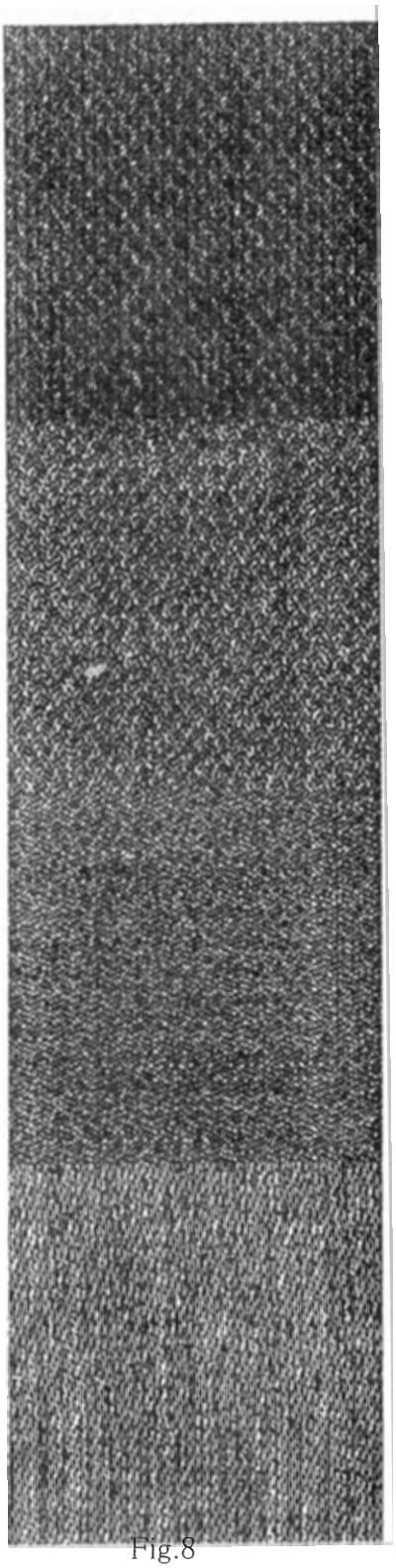


Fig.8
Image of textile.

線的な組織が織物では曲線に見える）をもたらす織物の在ることが分った。これらは、実際の織物が在ることで意外な効果を確認することができる。糸の挙動が意外な効果をもたらす織物の例をFig. 9, 10, 11に示す。組織図がFig. 9 (a, b, c, d)、組織図を織物の実寸に近い状態でシミュレートした図がFig. 10 (a, b, c, d)、実際の織物の図がFig. 11 (a, b, c, d) である。

なお、Fig. 3〜11のカッコ内のa, b, c, dは、同じ組織図から織物を作成したことを示す。

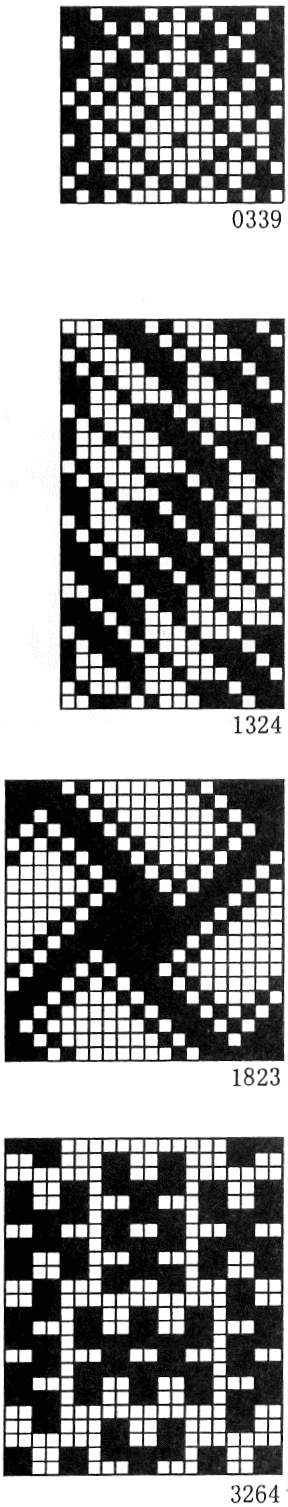


Fig.9
Textile design.



Fig.10
Image of textile design.



Fig.11
Image of textile.

５．おわりに

先染織物のデザインの高度化を図ることを目的に、組織図と織物の関係を調べた。

この結果、紙の上に書かれた図案である組織図と、実際に織物に仕上げたものと比較検討すると、織物の完成をイメージしやすいものと、しにくい物および糸の挙動が意外な効果をもたらす物が、混在していることが分った。

これは、織物を企画・設計する上で、組織のことを充分に勘案して、織物の企画・設計やデザインにかかる必要があることを意味している。

したがって、今回、研究用の試料として作成した655種類の組織見本（Fig.2 Fig.12）は、組織図と織物とがペアの形で保有されており、織物を企画・設計やデザインする上で非常に重要な参考資料となる。

また、コンピュータの発達に伴い、急速に進歩するグラフィック技術においても、実際の織物の状態を表現するために、今後、不可欠なデータになると考えられる。

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。

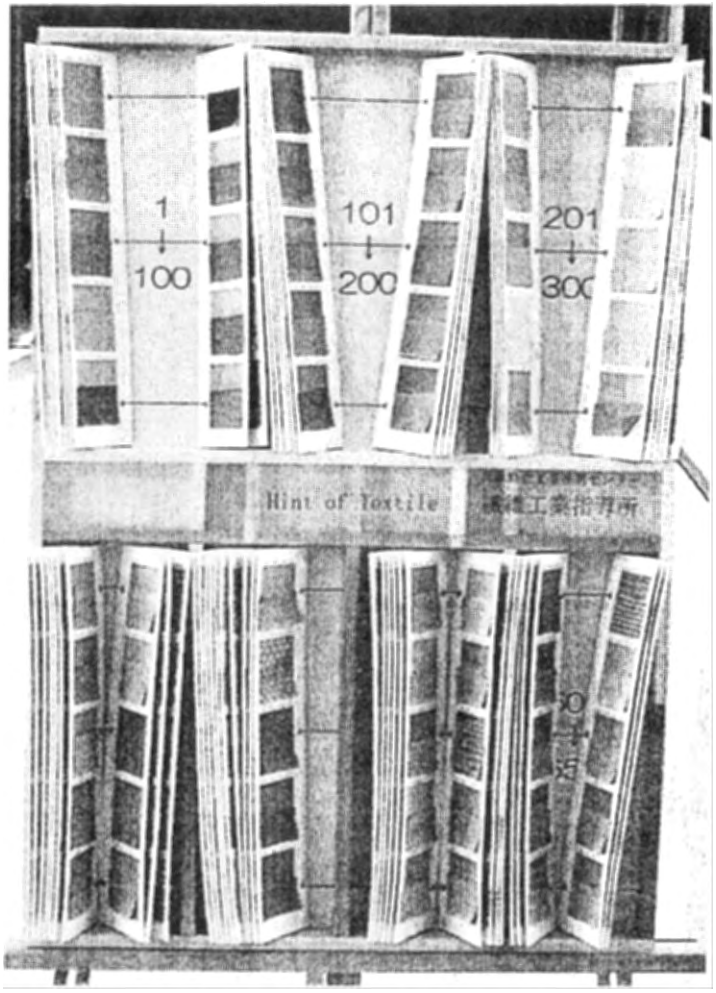


Fig.12 Sample book of textile design & textile.

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”
３）ジェフ・プロサイス著，“イラストで読むグラフィック入門”，インプレス，(1995)

化学修飾によるセルロース繊維の改質材料の開発

杉本　太，中野恵之，山崎博人，礒野禎三，瀬川芳孝，長谷川勝，小紫和彦

要旨　綿などのセルロース繊維に修飾剤として，ジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩（DEAE•Cl-HCl）を用いて化学修飾を行い，綿繊維に特有な風合いや繊維性能を損なうことなく表面に付与し，保水性ならびに染色性に富んだ改質材料が得られた．

1．緒　　言

セルロース繊維への置換基の導入は，カルボキシル基[1)]，アミノ基[2)]やスルホン基[3)]など多数あり，主に風合いや染色性の向上といった目的で処理がなされている．

置換基の導入による親水化処理として，カルボキシメチル化による保水化綿の製造[4,5)]などあるが，この場合，反応が非常に速やかに進行し，置換度（DS）が0.1～0.2程度で繊維はかなりの膨潤を示し，1.0では糊状のCMCとなり，繊維自体の性質が未処理のものと異なり，繊維性能を損なうため取り扱いが困難である．

そこで本法では，修飾剤にアニオン交換処理（カチオン化）によく用いられるジエチルアミノエチルクロライドを用いてセルロースをジエチルアミノエチル化（DEAE化）し，繊維本来の性質を変化させることなく表面処理を行い，改質による保水性をはじめ，風合いへの影響などについて検討を行った．

2．実　　験

2．1　DEAE化綿布の調製

DEAE化綿布の調製は，既報[6)]と同様の方法で行い，Table 1に示すように，修飾化剤の濃度により所望の保水率，DSを示すDEAE化綿布を得た．

2．2　測定条件

2．2．1　保水率の測定

綿布の保水率は，蒸留水に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．

2．2．2　DSの測定

DSは電気伝導度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で滴定して算出した．

2．2．3　X線回折

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．

Table 1　DEAE化綿布調製のための修飾化剤の濃度

Sample	NaOHaq. (%)	DEAE•Cl-HClaq. (%)	Water retention (%)	DS
R	—	—	49	—
A-1	3.8	0	57	0
A-2	3.8	5.0	66	0.06
A-3	3.8	10.0	72	0.09
A-4	3.8	20.0	76	0.16
A-5	3.8	40.0	76	0.22
B-1	7.7	0	59	0
B-2	7.7	5.0	70	0.06
B-3	7.7	10.0	75	0.09
B-4	7.7	20.0	87	0.18
B-5	7.7	40.0	91	0.25
C-1	11.5	0	65	0
C-2	11.5	5.0	78	0.07
C-3	11.5	10.0	85	0.10
C-4	11.5	20.0	100	0.20
C-5	11.5	40.0	103	0.30
D-1	15.4	0	76	0
D-2	15.4	5.0	90	0.07
D-3	15.4	10.0	103	0.13
D-4	15.4	20.0	115	0.21
D-5	15.4	40.0	119	0.32

2．2．4　KESによる風合い計測

風合い計測には，カトーテック社製KES-F1～4を用い，標準高感度条件[7)]に従い，20℃，65±2%RHの条件下で行った．布の引張特性，曲げ特性，せん断特性，圧縮特性および表面特性を測定し，各特性値を求め，これらの基本力学特性値からKES法の力学パラメータを算出し，婦人外衣用薄地布の基本風合い値（HV），KOSHI, HARI, SHARI, FUKURAMI, SHINA YAKASAおよびKISHIMIを評価した．

2．2．5　引張および引裂強度の測定

引張強度の測定には，島津製AUTOGRAPH AG-1000Bを用い，試験片幅2cm，把握長10cm，引張速度1.0cm/minの条件で測定を行った．

引裂強度の測定には，大栄商事製エレメンドルフ型引裂試験機を用い，JIS L1096に準じて測定を行った．

2．2．6　DEAE化綿布の染色および評価

DEAE化綿布の染色は，以下に示す染色処方，条件

（Fig.1）で，酸性染料による染色を行った．

マクベス社製Color-eye 7000測色機を用い，JIS Z 8722[8]に従って，染色物の最大吸収波長520nmにおける反射率を測定して，染色物の染色性を評価した．

評価法としては，得られた染色物の反射率曲線の最大吸収波長において，反射率をKubelka-Munk関数式（１）によりK/S値を算出した[9]．なお，Kは物質の吸光係数，Sは物質の散乱係数，Rは反射率を示す．

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

Kubelka-Munk関数は均質拡散反射光について理論的に導かれる関数で，各波長において，式(１)で求められたK/S値と染色濃さの間に直線関係が保たれる．したがって，試料の反射率をKubelka-Munk関数で処理することによって，各試料のK/S値を算出し，それらの値と染色濃度の関係より染色性を検討した．

（染色処方）

酸性染料：C.I.Acid Red 88(Roccelline NS conc.120%) 1.5%o.w.f.

硫酸アンモニウム（無水）：3.0%o.w.f.

浴比：1：85

pH：6.3±0.3

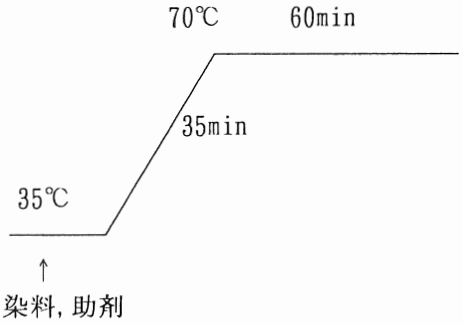


Fig.1 DEAE化綿布の染色条件

３．結果および考察

３．１　DEAE化綿布の加工性について

Table１に示す試料を調製し，その時の保水性におよぼす結晶構造の変化をX線回折により調べた結果，Fig.2に示すように，NaOH溶液の濃度が7.7%以下では，NaOH処理綿布（Fig.2の左図），DEAE化処理綿布（Fig.2の右図）の回折パターンは原布Rとほとんど変わらずに，保水率はA-5で76%，B-5で91%と原布の保水率（R:49%）に比べて，それぞれ55%，86%に増加した．一方，NaOH溶液が11.5%以上の濃度では，マーセル化反応によるセルロース（Ⅰ）型からセルロース（Ⅰ）と（Ⅱ）型の混在する変化の

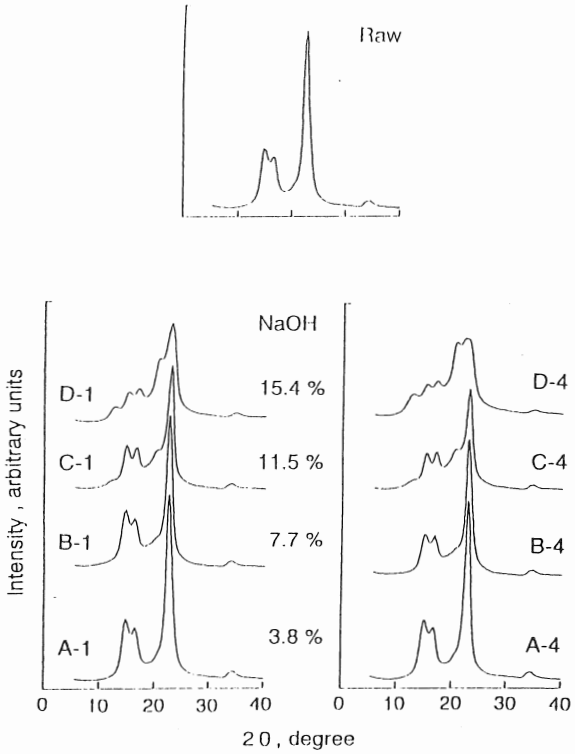


Fig.2 NaOHaq.およびDEAE・Cl-HClaq.処理綿布のＸ線回折図

パターンが見られた．しかし，これらのNaOH濃度における保水率は，A-5で103%，D-5で119%と原布と比べ100%以上の保水率の向上は見られるものの，結晶構造の変化とともに外観の形態変化も著しく変化し，綿繊維本来の風合いや力学的強度が損なわれ，本研究で意図する素材としては適していない．つまり，問題となるのは繊維形態が変化せずに，繊維表面で化学修飾が選択的に起こることが望ましいと言える．したがって，上記の影響の因子として，NaOH溶液の濃度の要因が大きいと思われるので，DEAEによる改質や風合いを検討するためには，繊維のマーセル化が起こるNaOH溶液の濃度以下（文献[10]では８%程度と言われている．）で行う必要のあることがわかった．

そこで，マーセル化反応の起こるNaOH溶液の濃度以下（Table１の試料A,B）の条件で改質した綿布のKESによる風合い評価の検討を行い，DEAEによる改質の影響を調べた．

試料には，R,A-1,A-4,B-1およびB-4を調製し，KES（標準高感度条件）により評価した結果，Fig.3に示すように，処理綿布の風合いは原布Rのものとほとんど変化が認められなかった．

また，処理綿布の力学的性能の変化について検討するため，試料は上記と同様のものを調製し，保水率が原布Rの50～90%程度高いものを調製し，引張

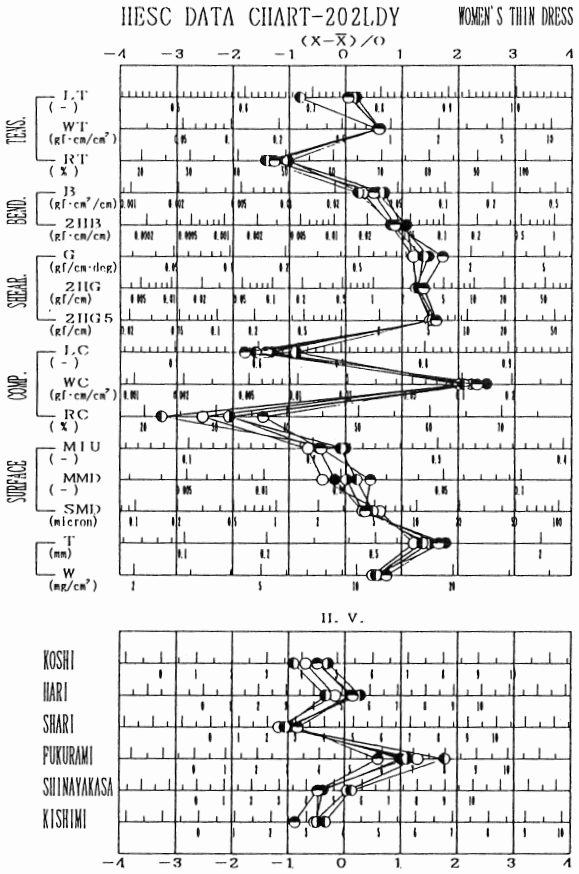


Fig.3 KES-Fシステムを用いたDEAE処理綿布の風合い計測

●：R
○：A-1　◑：B-1
◐：A-4　◓：B-4

Table 2　DEAE化綿布の力学的強度

Sample	Tensile Strength (kg/cm)		Elongation at break (%)		Tearing strength (kg)	
	(warp)	(weft)	(warp)	(weft)	(warp)	(weft)
R	9.82	6.26	14.73	27.43	0.65	0.38
A-1	10.01	6.32	14.91	27.58	0.67	0.43
A-4	9.98	6.37	14.41	26.93	0.63	0.40
B-1	9.83	6.23	15.80	30.80	0.66	0.40
B-4	9.86	6.16	15.97	28.92	0.62	0.39

および引裂強度を測定した．結果をTable 2 に示すように，保水率が高い試料（A-4:76%，B-4:87%）でも，原布Rの結果とほぼ同程度の数値が得られ，このことから，この程度の保水率の変化において引張や引裂強度にほとんど影響を与えないことがわかった．

3．2　DEAE化綿布の染色性について

DEAE化綿布の染色性を調べるために，酸性染料を用いて染色を行った．なお，DEAE化未加工の綿布では，酸性染料は全く染着せず，DEAE化された反応部分に酸性染料が染着されるため，加工後の染色性を検討するには好都合である．

2.2.6に示す染色処方，Fig.1の染色条件により，染料濃度は一定で，修飾剤の濃度をTable 1 に示した試料を用いて染色を行い，2.2.6にしたがって染色性を評価した結果，Fig.4に示すように，DEAE置換基のDSとK/S値に直線関係が得られ，また，NaOH溶液の濃度の増加とともにその直線の勾配は増加傾向を示し，このDS値の範囲内で良好な染色性が認められた．したがって，この直線下において，染着性によるDEAE化綿布の加工性の評価ができることが示唆された．

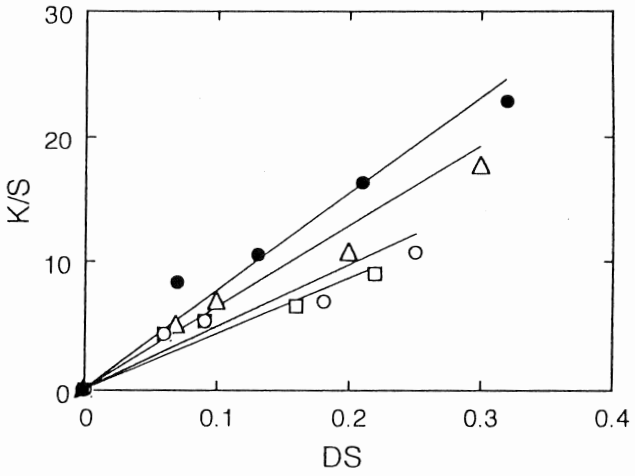


Fig.4 DEAE化綿布のK/SとDSの関係

□：NaOHaq., 3.8%
○：NaOHaq., 7.7%
△：NaOHaq.,11.5%
●：NaOHaq.,15.4%

4．結　　論

DEAE•Cl-HClを用いたセルロース繊維への親水化処理を施し，その処理繊維の繊維性能について下記の結果を得た．

1）セルロース繊維の結晶構造を変化させることなく，DEAE化を綿布に施し，原布に比べ55～86%の保水率の増加が認められた．

2）マーセル化が起こる水酸化ナトリウム溶液の濃度以下でDEAE•Cl-HCl溶液による修飾化を行うことにより，セルロース繊維の風合いや力学的強度の変化は原布とほとんど変わらなかった．
3）DEAE化綿布は，DSとK/S値の間に直線関係が得られ，良好な染色性が得られた．

参 考 文 献

1）I.Racz, A.Deak and J.Borsa, Textile Res.J., 65, 348(1995).
2）高橋史朗，愛甲 裕，繊学誌，30，T-266 (1974).
3）T.L.Ward，R.R.Benerito and R.J.Berni , Textile Res.J., 42, 119(1972).
4）藤本礼造，細野正夫，辻和一郎，和歌崎信夫，繊学誌，30，T-273(1974).
5）水谷千代美，小野木禎彦，稲垣博，繊学誌, 48, 326(1993).
6）杉本 太，中野恵之，磯野禎三，瀬川芳孝，長谷川勝，兵庫工技センター研究報告，6, 47 (1996).
7）川端季雄：「風合い評価の標準化と解析」，第2版，風合い計量と規格化研究委員会，日本繊維機械学会，p.66(1980).
8）JIS Z 8722, 4.3.3,「分光立体角反射率の測定」(1994).
9）吉村由利香，村田真美，澤田和也，上田充夫，繊学誌，52, 32(1996).
10）浅原照三：「新染色加工講座 仕上加工Ⅰ」，初版，11巻，共立出版，(1972)p.53.

綿繊維の酵素加工による高付加価値商品の開発

中野恵之，瀬川芳孝，山崎博人，小紫和彦，木村良晴[*1]

繊維工業指導所　　＊1　京都工芸繊維大学

要旨　綿繊維を粉末状に粉砕することによって新たな材料として活用することが考えられる．綿繊維を乾式粉砕機を用いて粉砕し，さらに酵素処理を行い綿資源利用に向けて有用性の高い材料を開発することを試みた．その結果，綿粉砕物を応用・利用する場合に酵素処理を行うと使用目的に合わせた繊維長の選択や形態を選択できることがわかった．

1　緒　言

我々は，綿繊維を乾式粉砕機を用いて粉砕し，得られた綿セルロース粉砕物を成形品や増量剤などに利用するための検討を行ってきた．前回は乾式粉砕機で粉砕された繊維の形態変化や，表面状態の検討を行った[1]結果，粉砕時に用いる篩リングのメッシュの大きさによって粉砕試料の繊維長，形態，表面状態などが影響を受けることがわかり，繊維性状をある程度選択できることがわかった．本研究では乾式粉砕機を用いて粉砕した綿繊維粉砕物をさらに酵素処理を行い綿資源利用に向けて有用性の高い材料を開発することを試みた．

2　実験方法

2.1　試料

都築紡績（株）より提供されたアメリカ原綿（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）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分間処理した．処理後，湯洗・水洗を2回行い105℃で2時間乾燥した．

2.3　粉砕処理

精練処理を行った試料をフリッチェジャパン製（ﾛｰﾀｰｽﾋﾟｰﾄﾞﾐﾙP-14型）の乾式粉砕機を用いて試料を粉砕した．本実験では，回転数6,000rpmで篩リングは0.08，0.5，2.0mmの3種類の径を用いた．

2.4　酵素処理

酵素は，長瀬産業（株）製のセルライザーを用いて行った．酵素濃度1.0g/L，酢酸ナトリウム0.5g/L，酢酸0.2g/L，pH5，の水溶液を調整し，繊維試料1.5gを入れて45℃で撹拌しながら，1，4，12，24，48，168時間処理した．その後，処理繊維を吸引濾過し，80℃で20分間失活処理した後十分に水洗し乾燥した．各処理繊維の未処理繊維に対する絶乾重量をザルトリウス製MA30型天秤で測定し，重量減量率を求めた．

2.4　繊維長測定

試料を光学顕微鏡（Poraloid　MP4型）により写真撮影し，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て，撮影時の基準長さとの比率から実際の長さを算出した．

2.5　電子顕微鏡観察

試料の表面状態を，走査型電子顕微鏡（日立製作所製，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．

2.6　比表面積測定

前報[1]と同様の装置及び測定方法を用いて行った．

2.7　広角Ｘ線回折分析

広角Ｘ線回折（ＷＡＸＳ）はＭＡＣサイエンス社製のMXP18AV型を用いて，40KV，20mAで発生したＣｕ-Ｋα線をＮｉフィルターとして試料に照射して分析を行った．

2.8　粒度分布測定

粒度分布測定は堀場製作所製の光散乱粒度測定装置（ＬＡ－９１０型）を用いて行った．

3　結果と考察

3.1　酵素処理試料の電子顕微鏡観察

精練処理後に0.08mmの篩リング径を用いて粉砕した綿繊維とこれにセルラーゼ処理を行った試料の電子顕微鏡写真を比較すると粉砕のみを行った試料では，繊維表面に細かなケバが発生していた．これは，粉砕時に繊維が篩リングを通過する際に受ける摩擦により発生したものと思われる[1]．この試料に酵素処理を行ったものでは1時間の処理時間においてケバがほぼ消失していることがわかった．セルラーゼ作用はこのように表面から進行していくことが推測される．さらに処理時間が長くなると繊維表面はなめらかになり，168時間処理では繊維の分解が進行し繊維自身にひび割れが発生している．この結果から綿繊維のセルラーゼ処理により，初期の段階ではケバのような突起物が効率よく排除され，徐々に表面がなめらかとなり，さらに処理されると繊維内部の非晶部が攻撃され，繊維自身の劣化を生じるものと考えられる．図１に0.5ｍｍの篩リング径を用いて粉砕した試料に酵素処理を行った試料の電子顕微鏡写真を示す．この結果も粉砕処理によって繊維表面にケバが発生すること，かつ酵素処理によってそのケバが消失し，168時間処理した試料では繊維自身のひび割れが発生することから，酵素処理の効果が粉砕条件の違いに関係なくこの様な挙動

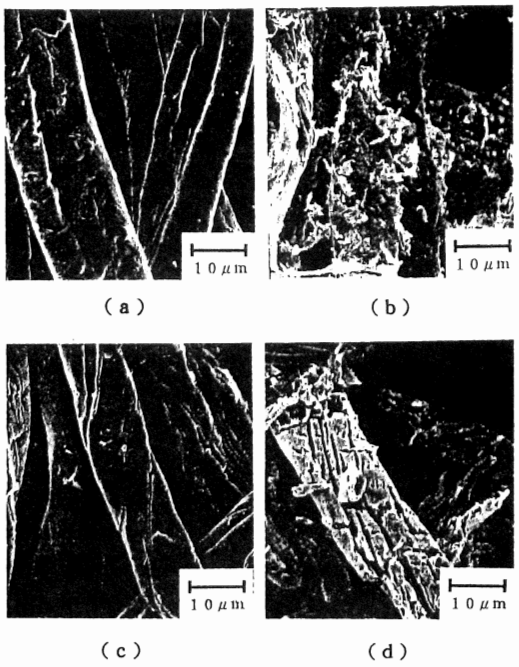


図１　電子顕微鏡写真　(a)未処理試料，(b)粉砕試料
(c)4時間酵素処理，(d)168時間酵素処理

を示すことがわかる．また，繊維のひび割れの様子が縦・横両方向に発生することは，綿繊維のマクロ構造の状態を示唆するものと思われる．

３．２　酵素処理時間と重量減少率の関係

図-２に酵素処理時間と重量減量率を示す．粉砕試料は原綿に対して全体的に分解速度が早く大きな重量減量率を示した．これは，粉砕時に発生する繊維表面のケバが酵素処理の初期の段階で脱落するためと思われる．また，篩リング径2.0及び0.5㎜を用いて粉砕した試料ではほぼ同様な重量減量を示したが，篩リング径0.08㎜の粉砕試料では前者に対して，重量減少挙動が処理時間とともに小さくなってきている．これは，篩リング径の小さい試料では粉砕時に表面が発熱することから炭化を起こし，酵素処理に影響を与えていると考えられる．

３．３　比表面積と酵素処理効果の影響

図３に比表面積及びマイクロ孔容積と酵素処理時間の関係を示す．比表面積とマイクロ孔容積は初期の段階で急に減少する．これは繊維表面のケバ部分の減少の影響によるものと思われる．その後，酵素処理に伴い繊維長の減少や繊維の表面状態の変化などから比表面積，マイクロ孔ともに増加していき50時間ほどで比表面積は安定し，マイクロ孔容積は再び減少する傾向になる．これは，綿繊維表面に対する酵素処理の影響を分子レベルで評価していると考えられる．

３．４　酵素処理時間と繊維長の関係

図４に原綿と各篩リング径を用いて粉砕した試料の酵素処理時間と繊維長との関係を示す．篩リング径が小さな試料ほど全体的に繊維長は短く，酵素処理時間によりさらに短くなっていく様子がわかる．この繊維長の低下も試料全体の表面積の増加を促し，酵素の処理効率を上げているものと思われる．

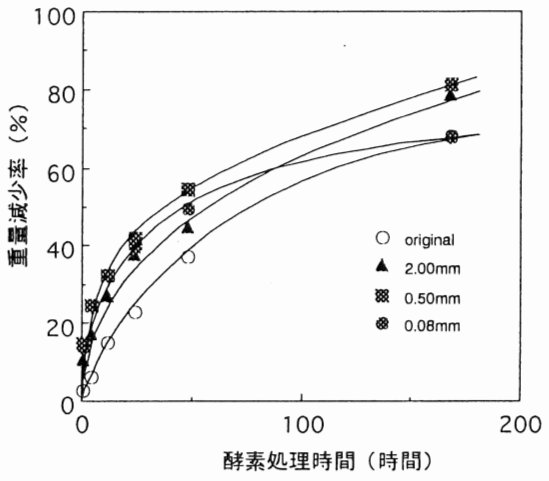


図２　酵素処理時間と重量減少率の関係

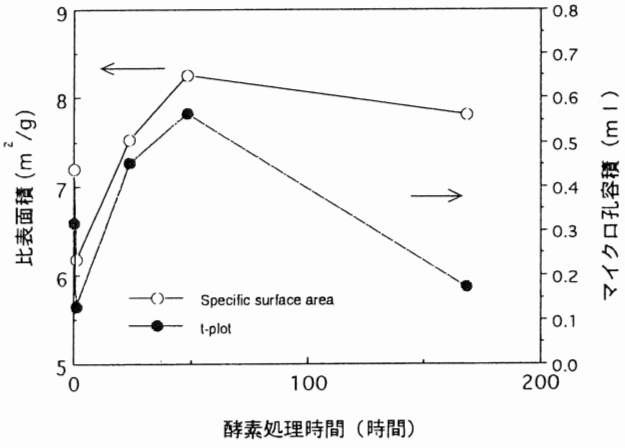


図３　酵素処理時間と比表面積およびマイクロ孔容積の関係

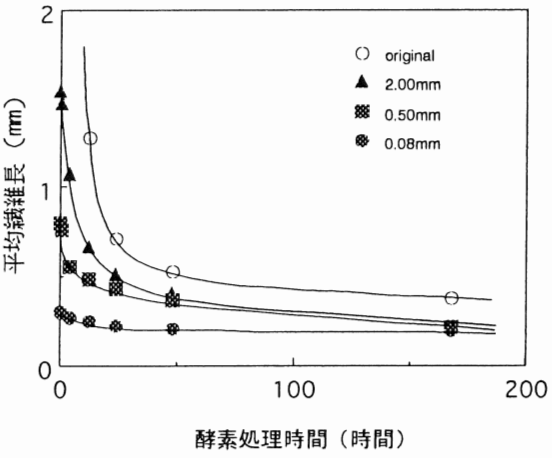


図４　原綿および各径の篩リングを用いて粉砕した試料の酵素処理時間と繊維長との関係

３．５　X線回折による結晶性分析

図５にX線分析結果．図６に酵素処理時間と結晶領域の関係を示す．加工の初期の段階で非結晶部分は大きく減少し，その後一定になった．結晶サイズについても同様に，初め減少しその後一定になる傾向が見られた．

３．６　酵素処理による粒度分布変化

図７に0.08mmの篩リングを用いて粉砕した試料の酵素処理における粒度分布を示す．酵素処理によって，平均粒径は小さくなり，かつ分布範囲も狭くなっていることがわかる．

粉体における粒径は，小さく，範囲が均一なことが望まれるため，酵素処理は有効な処理方法と考えられる．

４　結語

乾式粉砕機を用いて綿繊維を粉砕し，その粉砕試料に対して酵素処理を行い繊維状態の変化を検討した．その結果以下のことがわかった．

１）粉砕試料は粉砕時に繊維表面にケバが発生するが，短時間の酵素処理によってそのケバは削除可能であることがわかった．さらに酵素処理を続けると繊維表面はなめらかとなり，さらには繊維自身にひび割れを生じることがわかった．

２）酵素処理時間と試料の重量減少率については，より小さく粉砕されている試料の方が初期の段階で大きな重量減少率を示した．これは繊維表面のケバの脱落によるものと考えられる．

３）酵素処理効果により，比表面積およびマイクロ孔容積は初め急に減少するが，その後増加していく．比表面積の増加は一定値で安定するがマイクロ孔容積は再び減少傾向となる．

４）酵素処理時間に伴い，繊維長は短くなる．この繊維長の変化は比表面積を増加させ，酵素処理の効果を増加させた．

５）酵素処理した綿繊維の広角X線回折により，加工の初期段階においては結晶化度が増加し結晶サイズは減少したが，その後の段階ではどちらも一定になることが確認された．

６）粉砕した試料の酵素処理における粒度分布は酵素処理によって，平均粒径は小さく，分布範囲は狭くなった．粉砕試料の粒径は，小さく，範囲が均一なことが望まれるため，酵素処理は有効な処理方法と考えられる．

以上の結果から，綿粉砕物を応用・利用する場合に酵素処理を行うと使用目的に合わせた繊維長の選択や形態を選択できることがわかった．

参考文献

１）中野恵之，小紫和彦，木村良晴，繊維機械学会誌，Vol.49,No.6,T153(1996)．

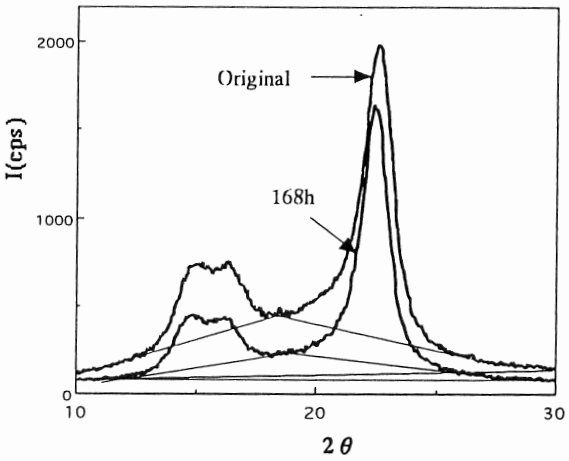


図５　X線分析結果

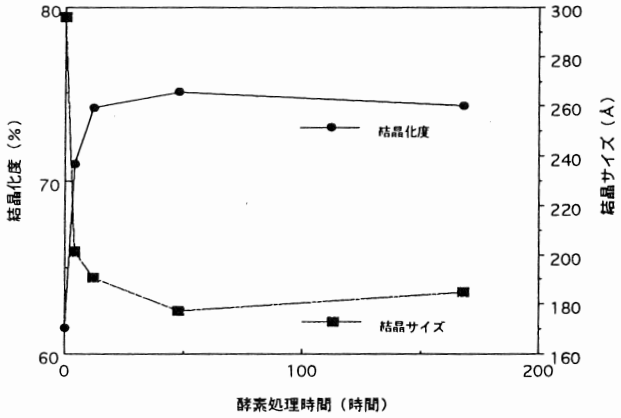


図６　酵素処理時間と結晶領域および結晶サイズの関係

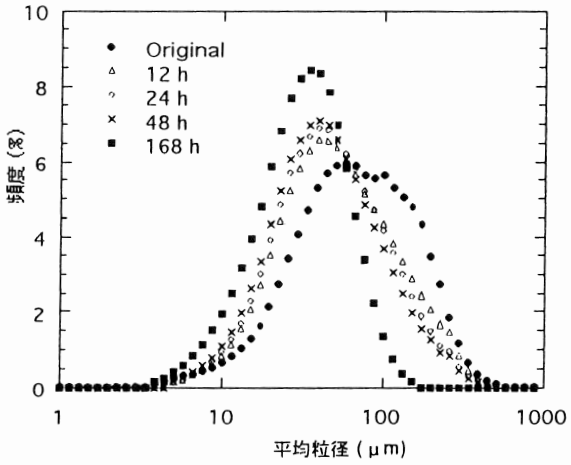


図７　0.08mmの篩リングを用いて粉砕した試料の酵素処理と粒度分布の関係

化学修飾によるポリエステル繊維の改質に関する研究

山崎博人，瀬川芳孝，長谷川勝，中野恵之

要　旨　ポリエステル繊維に吸水・吸湿の特性を付与し衣料としての高質化を図るため，グラフト重合法を用い，カチオン可染型ポリエステル編物へのポリアクリル酸の化学修飾を試みた．アクリル酸モノマーの濃度を変えることで，化学修飾率5.0～38.2wt%の試料を得た．化学修飾繊維は表面形態の変化を伴わず，融解温度も化学修飾により大きく下がらないことを電子顕微鏡観察，熱分析測定の結果より認めた．化学修飾率38.2wt%の試料では水分率4wt%，帯電圧半減期0.3(sec)の値を示すなど，ポリエステル繊維の親水化に伴う良好な研究成果を得た．

1．緒　言

ポリエステル繊維は天然繊維の綿に比べ吸水・吸湿性に乏しいため，親水性の特性を付与することは機能性の向上はもとより，衣料の高質化につながる．本研究では化学修飾によるポリエステル繊維改質の可能性を検討するに当たり，繊維素材にはカチオン可染型ポリエステル編物を，化学修飾試薬には親水性ポリアクリル酸を選び，また改質法にはグラフト重合法を利用した．カチオン可染型ポリエステルはアニオン性の官能基をポリエステル骨格内に組み込むことで，カチオン染料への染色能を持たせた機能性繊維素材である．従って，レギュラーポリエステル繊維に比べ結晶性が低くなるため，グラフト重合による化学修飾の程度は高くなると予想される．事実，著者が予備実験的にレギュラーポリエステルとカチオン可染型ポリエステルを素材に用い，同条件下でポリアクリル酸による化学修飾に供したところ，レギュラーの10wt%に対しカチオン可染型は15wt%と高い重量増加を示した．本研究における化学修飾の確認は熱分析，赤外分析等より行い，化学修飾による改質効果は水分率測定，帯電性試験より評価した．

2．実　験

2．1　試料

実験に供したポリエステル繊維素材は，株式会社色染社より購入した両面編，75デニール，目付182g/m^{2}のカチオン可染型ポリエステルニットスムース(帝人製)を沸とう水で２時間処理した後，乾燥して用いた．

2．2　試薬

アクリル酸モノマーは特級市販品をそのまま用いた．乳化剤には第一工業製薬株式会社製プライサーフA･217E(非イオン･アニオン界面活性剤,HLB=14.9)を用い，また，その他の試薬は市販品をそのまま用いた．

2．3　化学修飾と後処理

化学修飾はグラフト重合法によった．220mm×220mmのカチオン可染型ポリエステル編物を入れた2000ml扁平丸底フラスコ中に，蒸留水900ml，モノクロルベンゼン7.2g,乳化剤1.8g，重合開始剤過酸化ベンゾイル0.9gおよび所定量のアクリル酸モノマーを入れ，重合用懸濁水溶液を調製した．溶融凍結法による窒素置換を十分施した後，このフラスコを振とう恒温槽中，100℃，100r.p.m.，1hの条件下に置き重合反応を進めた．

各試料の化学修飾率は反応生成物を蒸留水に24h浸漬後，蒸留水で2hおよび0.02wt%炭酸ナトリウム水溶液中で2h煮沸処理を施し，ポリアクリル酸のホモポリマーを完全に除去した精製試料の絶乾重量増加より導いた．

化学修飾率（%）＝（w_1-w_0）／$w_0\times$ 100

（ここで，w_0は修飾前のポリエステルの絶乾重量，w_1は化学修飾精製試料の絶乾重量）

2．4　赤外吸収スペクトル

日本分光FT／IR-5M装置を用い，KBr法により測定した．

2．5　表面観察

(株)日立製作所製S-800走査電子顕微鏡を用い,Pt＋Pd蒸着処理を施した試料の表面形態を観察した．

2．6　熱分析

1)　DSC測定　セイコー電子工業(株)製DSC220C型示差走査熱量計を用いて，試料量8.0mg，昇温速度5℃/min，窒素流量100ml/minで測定した．

2)　TG/DTA測定　セイコー電子工業(株)製TG-DTA220型熱重量示差走査熱量計を用い，試料量7.0mg，昇温速度10℃/min，窒素流量200ml/minで測定した．

2．7　水分率測定

試料の水分率測定には平沼産業株式会社製カールフィッシャー水分計AQ-7を用いた．

なお，試料は20℃，65%RHの条件下で一昼夜放置した後，測定に供した．

2．8　帯電性試験

帯電性試験にはシシド静電気株式会社製スタチック・オネストメーター Type S-5109を用い，試料の帯電時の電荷量とその半減期を測定して，静電気減衰特性を求めた．試料調整条件あるいは測定条件は

JIS L 1094-1988に準じた．測定は１試料につき試験片５枚を用いたが，各試験片の表裏を測定して平均値を導き，それを１試験片当たりの測定値とした．

３．結果と考察

3．1　化学修飾率と確認

仕込み時のアクリル酸モノマー濃度を0．7～2．1ml/lに変えることによって，化学修飾率5．0～38．2wt%の試料を得た．ポリアクリル酸のグラフト重合体に熱処理を施せば，脱水反応によって特性吸収スペクトルを得ることから[1]，化学修飾の確認のため赤外分析を行った．未処理試料と修飾率15．5wt%試料の赤外吸収スペクトルに違いは認められなかったが，窒素雰囲気下，220℃，40minの熱処理を同試料に施した後，再び赤外分析に供した．その結果，Fig．1に示すとおり改質ポリエステルでは1800cm^{-1}，1750cm^{-1}に新たな吸収ピークが観察されるようになる．この吸収は前述のポリアクリル酸の脱水反応により生ずる酸無水物の特性吸収と一致することから，カチオン可染型ポリエステルへのポリアクリル酸の化学修飾を裏付けることができた．

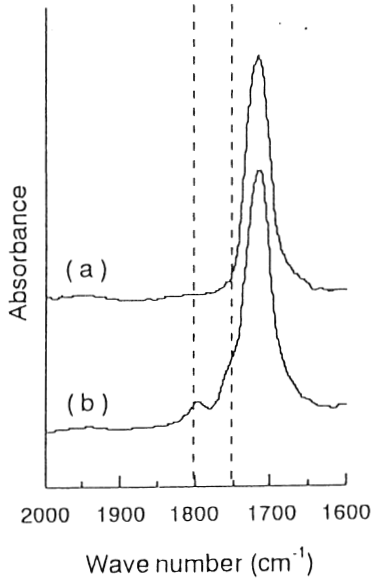


Fig. 1. Change in characteristic absorption bands assigned to acid anhydrides in infrared spectra of grafted-polymer by heating at 220 °C: Grafting, 15.5%(wt); time of heating, (a), none; (b), 40min.

3．2　修飾試料の表面観察

走査型電子顕微鏡による化学修飾試料表面の観察を行った．Fig．2は加速電圧6kV，700倍で捕らえた電子顕微鏡写真である．繊維表面にポリアクリル酸の膠着はなく，化学修飾に伴う繊維表面形態の変化は観察されないので，ポリエステル繊維の特長である光沢，さらりとした風合い等を保持しながら，高い吸湿性が付与されたものと考える．



Fig. 2. SEM micrograph of grafted-polymer. Grafting, 15.5%(wt). (—) scale, 10μm.

3．3　熱特性

化学修飾率20wt%未満の試料3点と未処理試料の熱分析測定を行い，得たDSCサーモグラムをFig．3に示す．化学修飾を施した各試料の融点は242～247℃の範囲にあり，化学修飾率の上昇に伴う大幅な融点の降下は認められない．また，結晶融解ピークは分離せず単一であることから，試料組成が均一であることを示唆する．昇温開始から90℃までの温度域に見られる吸熱ピークは，試料の分子間内外の水分解離に起因するものである．同試料の熱安定性を見るため熱重量分析を行った．昇温過程での水分による重量損失の補正を加え，絶乾状態と見なされる試料の

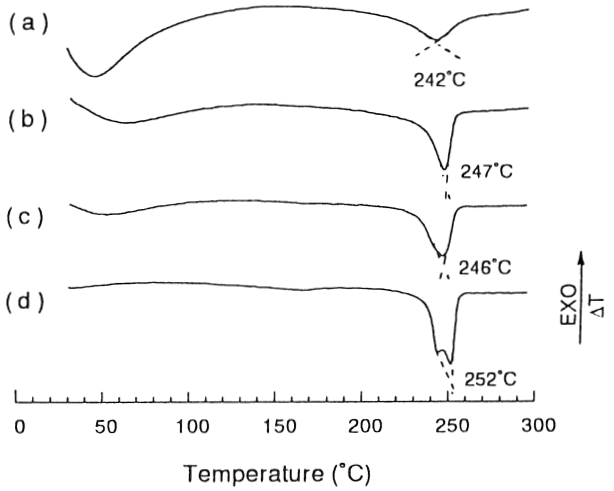


Fig. 3. The DSC thermograms for grafted-polymers: grafting: (a), 18.5wt%; (b), 15.5wt%; (c), 7.6wt%; (d), Non.

重量減を測定した．試料重量が1wt%，2wt%，3wt%と減少した際の，試料温度を追跡した試験結果をFig. 4に示す．特定の重量減での温度推移は，化学修飾率の増加に伴いやや降下する傾向にあり，化学修飾率の上昇が試料の熱安定性の損失につながることをグラフは示す．熱分解の過程がグラフトしたポリアクリル酸より進行するためであろう．

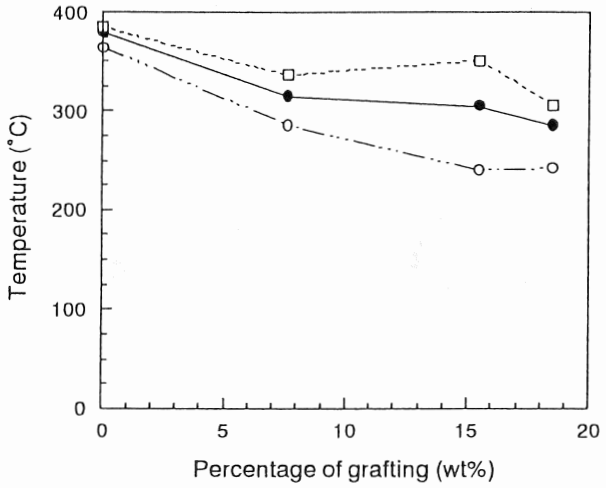


Fig. 4. Grafting percentage dependences of thermal decomposition temperatures for specified weight loss: weight loss, ○, 1%(wt); ●, 2%(wt); □, 3%(wt).

3．4　吸湿効果の評価

カチオン可染型ポリエステルへの親水性ポリマーの化学修飾に伴う吸湿効果を評価するため，試料の水分率を測定した．Fig. 5は標準状態（温度20℃，湿度65%RH）で一昼夜放置した試料の水分率と化学修飾率の関係を示す．化学修飾を施すことで水分率は未処理試料の約1wt%に対して3～4wt%に上昇するものの，化学修飾率15wt%を超えてくると水分率はほぼ横ばいとなり，化学修飾率の増減にさほど左右されなくなる．

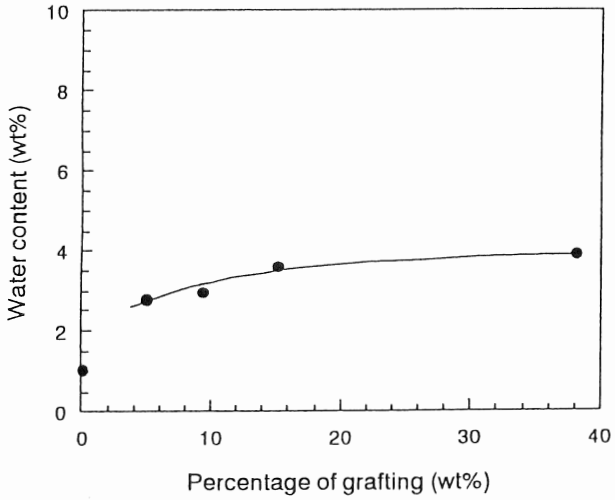


Fig. 5. Plots of grafting percentages against water contents in grafted-polymers.

3．5　帯電効果の評価

親水性ポリマーによる化学修飾は，帯電に伴う静電気発生の軽減効果に期待できる．帯電圧およびその半減期を測定することで，試料の帯電効果を評価した．Fig. 6は化学修飾率と帯電圧の関係をプロットしたものである．化学修飾率15wt%未満の試料の帯電圧は1. 28～1. 34kVの範囲にあり，化学修飾率に伴う帯電圧の変化は乏しく，かつ，未処理試料(1. 41kV)との差は僅かしかない．しかし，化学修飾率38. 2wt%の試料になると帯電圧は0. 66kVにまで大きく低下し，その値は未処理試料の約1/2倍となる．また，同試料の半減期の測定結果をFig. 7に示す．化学修飾率の低い状態の試料でも，半減期＜3(sec)で未処理試料の約100倍の速さを示し，更に，化学修飾率38. 2wt%では0. 3(sec)と極端に速い半減期になり，その効果は

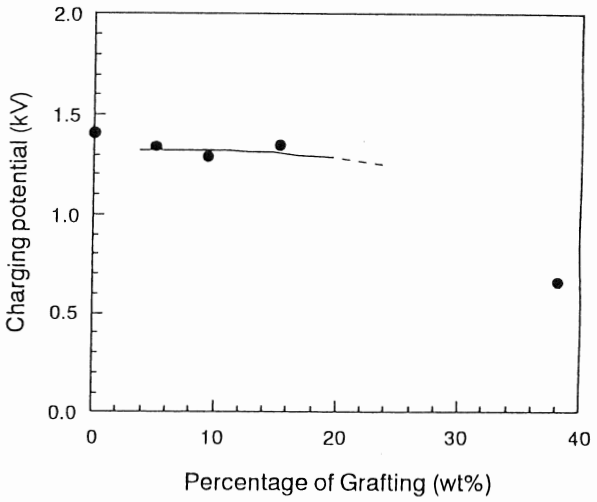


Fig. 6. Plots of the charging electrostatic potential *vs.* percentage of grafting.

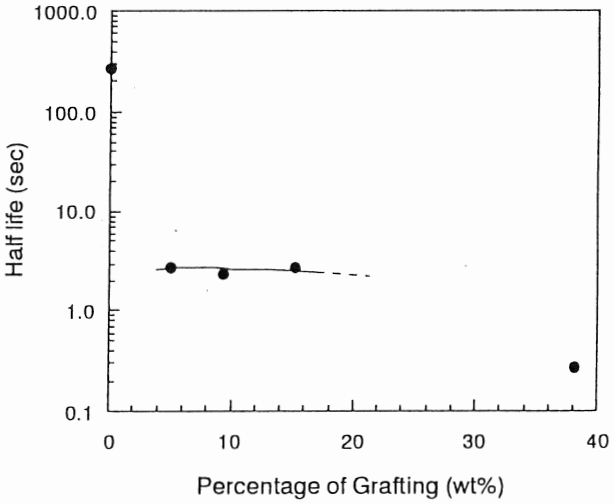


Fig. 7. Plots of grafted percentage *vs.* the half life of charging electrostatic potential.

著しく現れる．市販の導電性物質練込みによる制電加工ポリエステルの場合，半減期は60(sec)[2]であることからも，本研究で得た繊維試料の放電能の高さが伺える．化学修飾を施した試料は，合成繊維素材に生じやすい静電気の発生を低く抑えることを可能とし，付加価値の高い素材になると考えられる．

4．まとめ

カチオン可染型ポリエステル編物にグラフト重合法でポリアクリル酸を化学修飾することにより，親水性能を付与したポリエステル繊維を合成した．化学修飾率5.0～38.2wt%の試料を，アクリル酸のモノマー濃度を変えることで得た．この化学修飾繊維は表面形態の変化を伴わず，ポリエステル繊維の光沢などの特長は維持したままであった．また，化学修飾により融点の大きな降下はなく，熱安定性も良好なことを熱分析の知見より得た．

親水性能を評価するにあたり，水分率測定と帯電性試験を行った．化学修飾繊維は未処理試料に対し，約３倍高い水分率の値，約100倍速い帯電圧半減期を示すなど，化学修飾に伴う良好な改質効果を認めた．特に，化学修飾率の高い試料(38．2wt%)では水分率4wt%，半減期0.3(sec)と親水化による特長が際立って現れるなど，付加価値の高いポリエステル繊維素材の調製に成功した．

参考文献

1) A. Eisenberg, T. Yokoyama and E. Sambalido, J. Polym. Sci., A-1, 7, 1717 (1969)
2) 織物及び編物の帯電性試験，JIS L 1094 (1988)

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 10 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 10 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)	No.28	(1996 年 10 月)

研究報告(第 29 号)

平成 9 年 11 月 10 日発行

編集

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導書

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