ISSN 1342-7709

研　究　報　告

第　30 号

平成10年度

Reports of Technical Center for Textiles

No.30

1998

兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所

〒677-0054　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

最近の我が国経済は非常に厳しい状況にあり、国内総生産の60%を占める個人消費の低迷、各企業の設備投資意欲の減退などが大きく響いて、我が国経済は4・4半期連続のマイナス成長を記録しています。繊維業界もこうした我が国経済の影響を受け、減収減益になっています。播州織を中心とした県下繊維産地業界においても、昨年は僅かに上昇した生産量が今年は我が国経済と同様に減少傾向にあり、不況の波をもろに受けています。しかし、経済企画庁ではこの不況が底打ちを脱却したようだとの発表があり、繊維業界でも「この下期を底に4～6月から回復に向けての萌芽が見られ、来年後半には薄明かも」との話しがあります。

また、通商産業省では繊維ビジョンの最終的なとりまとめが現在行われていますが、6月の中間とりまとめにおいて、繊維産業の今後の発展のため、「消費者とともに価値を創造する仕組みの構築」、「アジアを軸とする世界の繊維産業としての発展」、「ニューフロンティアの拡大による基幹産業としての基盤の整備・強化」、「やる気のある産地企業の自律的・持続的発展と産業集積の高度化」、「人材の確保・育成」という5つの改革が提言されており、この改革のために、繊維産業における主体的な取り組みが期待されています。

このような繊維を取り巻く厳しい状況の中で、播州織をはじめとする繊維産地業界を支援すべき繊維工業指導所では、業界ニーズ、繊維ビジョン、播州織21戦略ビジョンを基に各種研究開発、技術相談・指導、依頼試験を行っています。この度、平成9年度の研究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、ご関心のある研究については、詳細な説明、指導をさせていただきますのでお問い合わせ下さいますようお願い申し上げます。

平成10年12月

兵庫県立工業技術センター
繊維工業指導所
所長　山口　幸一

目　次

1. 表面反射特性を利用した織物製品イメージの表現
……佐伯光哉, 藤田浩行, 平瀬龍二, 古谷　稔, 小紫和彦…… 1

2. 不織布の材料評価技術に関する研究
……藤田浩行, 佐伯光哉, 中野恵之, 平瀬龍二, 長谷川勝…… 5

3. 経糸用糊材の開発に関する研究
……平瀬龍二, 長谷川勝, 竹内茂樹, 佐伯光哉, 中野恵之……10

4. 染料のフィックス剤に対する吸着挙動の検討
……長谷川勝, 礒野禎三, 杉本　太, 平瀬龍二……13

5. スリップ防止加工の高度化に関する研究
……瀬川芳孝, 中野恵之, 古谷　稔, 長谷川勝……17

6. オゾンによる綿製品の劣化に関する研究
……礒野禎三, 杉本　太, 平瀬龍二……21

7. 高感性織物開発に関する研究
……古谷　稔, 中野恵之, 瀬川芳孝, 長谷川勝……24

8. 光触媒を利用したポリエステル繊維の表面処理について
……杉本　太, 長谷川勝, 礒野禎三, 瀬川芳孝, 中野恵之, 平瀬龍二, 小紫和彦……27

9. セルロース系繊維の酵素処理モニタリング技術
……中野恵之, 瀬川芳孝, 小紫和彦, 平瀬龍二, 杉本　太, 仙崎俊明, 角田和成, 木村良晴……33

表面反射特性を利用した織物製品イメージの表現

佐伯光哉，藤田浩行，平瀬龍二，古谷稔，小紫和彦

要旨　先染織物表面を，立体的に見た場合に，観察される色彩等の表面反射の変化について，これを商品のデザイン的な特徴と考え，商品企画，およびﾌﾟﾚｾﾞﾝﾃｰｼｮﾝの際に評価する手段として活用するため，この色彩等の変化を予想し，CG ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより再現する方法について検討した．その結果，織物構造の幾何学モデルを用いた方法により，色彩の変化を伴う織物表面での反射の特徴を予想することが可能であった．

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．

前報では，この現象を，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の検討を行った．[1)] 今回は，この結果を利用し，織物構造の拡大した幾何学モデルを用いたＣＧｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより表面反射を予想した．さらに，これを利用した織物立体曲面のｲﾒｰｼﾞ表現方法についても検討したので報告する．

２．織物の異方反射について

試料として，綿の 2/2 の綾組織で，タテ糸がオリ

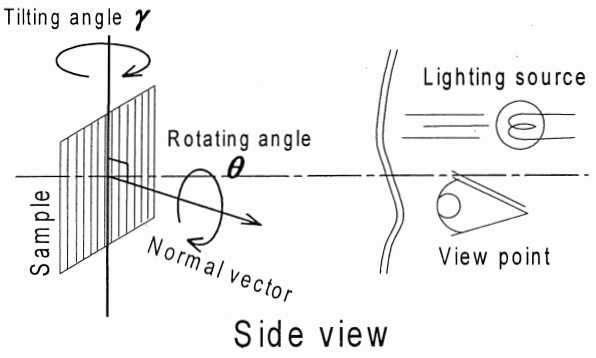


図１　異方反射特性の計測環境

ーブ，ヨコ糸が明るいオレンジに染められた織物を用いて，異方反射の特性を計測した．図１は，測定時の照明，観測位置，それに試料の位置関係を示したものである．また，図２は，織物の異方反射による輝度の変化を測定した結果である．この結果より，試料の表面反射の輝度変化は，織物組織に従った糸の立体交差による糸同士の「隠し合い」によるとこ

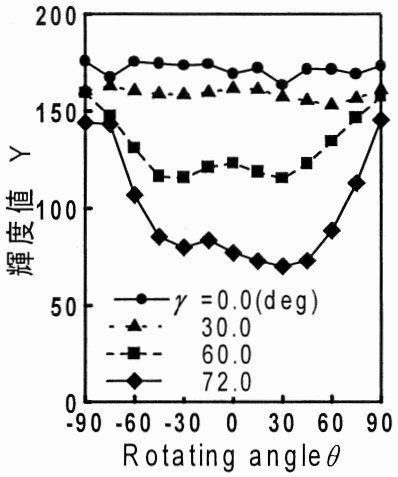


図２　異方反射による輝度の変化

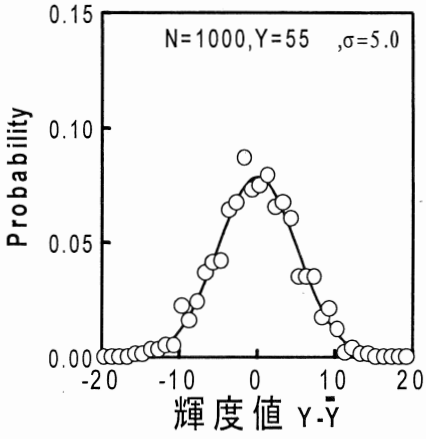


図３　輝度の頻度分布

ろが大きいと考えられた．このほか，織物表面に見られる輝度むらも，異方性がある．計測した画像より，輝度分布を示したのが図３である．図３は，輝度Ｙ値の分布に正規分布関数をフィットしたものであるが，このように，輝度値の分布は，正規分布していることが明らかであった．そこで，輝度の分布の標準偏差σを分布状態を示すﾊﾟﾗﾒｰﾀとして用いることにする．また，次式は，糸の表面が均質なものと仮定したときの，糸表面での反射特性を示し

たものを，測定した結果より導いたものである．

$$I = Ka \cdot Ia + Kd \cdot Io \cdot \cos\gamma + Ks \cdot Io \cdot (\cos(2\cdot\gamma))^{2n}$$

$$(n = 1,2,3\cdots\cdots k) \qquad \cdots\cdots(1)$$

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）

3．異方性反射用 LUT の作成手法

織物構造を模した幾何学モデルを作成し，CG により，その糸モデルの表面に，反射特性を適応すれば，糸同士の「隠し合い」をｼﾐｭﾚｰﾄすることが可能であると考えられる．そこで，この結果として得られるｼﾐｭﾚｰﾄ画像より，異方反射の特徴である表面反射色と，輝度分布に関する情報を取得することにより，異方反射再現のための LUT(Look Up Table)の作成を行う．図４に LUT 作成方法を示す．

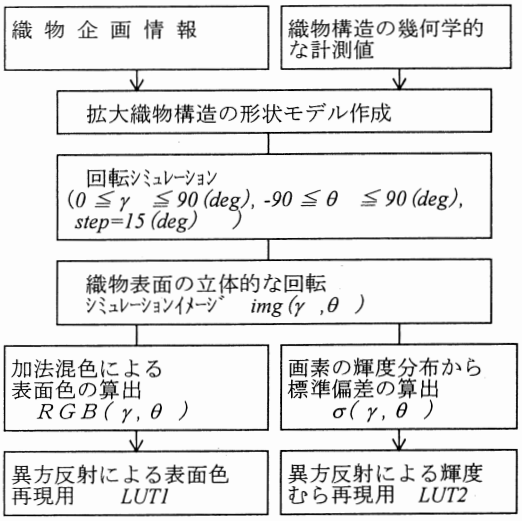


図４　LUT 作成方法

3．1　織物微細構造の模擬

織物の製造では，織物の組織，糸の本数，糸の素材・色・太さなどが織物製造情報として，予め決められている．織物の幾何学モデルを作成するにあたっては，実物の織物構造要因として，織物中の糸の屈曲状態などを調べる必要がある．そこで，織物の拡大画像から，計測して得られた情報を形状モデルに反映させた．

形状モデリングは，織物設計情報，織物構造要因から，その程度に合わせた立体形状を自動的に生成するツールを作成し，形状モデルの作成に使用した．

3．2　CG によるｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ

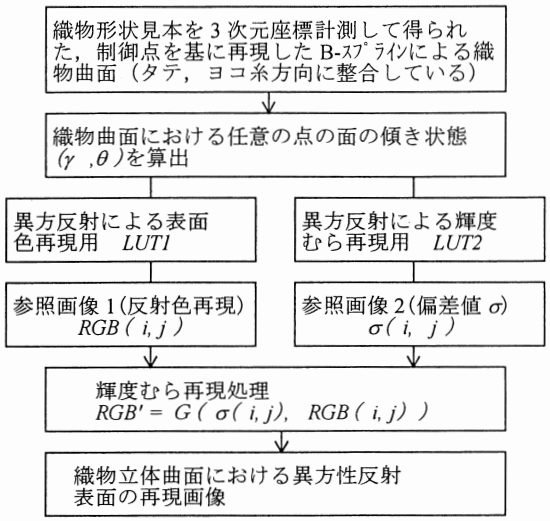
作成した形状モデルに，CG によるﾚﾝﾀﾞﾘﾝｸﾞ*a)処理を実施することにより織物表面をｼﾐｭﾚｰﾄした．ﾚﾝﾀﾞﾘﾝｸﾞは，3DCG のｸﾞﾗﾌｨｯｸｽﾗｲﾌﾞﾗﾘとして Dore'[2)]を用いて行った．ただし，ｼｪｰﾃﾞｨﾝｸﾞについては，既存のルーチンは使用せず，糸モデルを構成している三角形面ごとに，反射特性から算出した輝度を設定することにより行った．

3．3　反射色・輝度分布情報の取得

CG ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝの結果より得られた画像は，織物構造をミクロ的に見た状態を示したものである．これをタテ，ヨコの糸が識別できない程度の距離を於いて観察した時の織物表面の色を，γ,θの関数として決定する必要がある．そこで，CG ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより得た画像を各画素から構成されるﾃﾞｨｻﾞ表示*b)画像と仮定した．そして，加法混色法を適応することで，画像の色を決定した．色彩情報の処理は，XYZ 表色系において混色を行った．また，画像の輝度値 Y の頻度分布より標準偏差σを求め，輝度の分布状態を示すﾊﾟﾗﾒｰﾀとした．

4．実　験

4．1　LUT 作成実験・織物曲面への適用



γ ； 面の照明光の入射角度
θ ； タテ糸と，面の傾斜方向とのなす角度，
RGB ；画像上の画素の R,G,B 値
(i, j) ；画像上のの画素の座標値

図５　異方性織物質感再現の方法

CG による織物曲面のｼﾐｭﾚｰｼｮﾝは，図１(P.1 参照)に示した幾何学的条件で行った．視線，照明を同一方向，平行光線とし，織物面の傾きを決める要因として，　γ＝０～90°，θ＝０～180°の範囲で回転移動させた．ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ画像データのｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ数は，γが 15°おきの７段階，θが 15°おきの 13 段階の設定で，合計のｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ数は，91 点である．織物への適用，ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ環境の設定は，図１に示し

たように，視点，照明点を同一点とし，平行光線による照明，正投影による観察環境とした．

また，作成したLUTから異方性を加味した織物立体曲面のﾚﾝﾀﾞﾘﾝｸﾞｲﾒｰｼﾞを得る方法を図５に示した．ここで，参照画像から再現画像を得るための画像処理のための関数G(σ, RGB)は，太田らの式[3]を応用したもので，次に説明する．

参照画像１の画素(i,j)のR,G,Bの値をxy色度座標に変換した値を(xo, yo, Yo)とし，求める輝度分散画像のデータをXm,Ym,Zmとした時，

$$Ys = (Yg / Yo - 1) \times F$$
$$Ym = Yo + Ys$$
$$Xm = xo \times Ym / yo$$
$$Zm = (1 - xo - yo) \times Ym / yo$$

ここで，

Yg：輝度の平均Yoとし，参照画像２の対応する座標(i,j)における標準偏差σに従って正規分布するように出力する関数gにより求められた輝度値（ Yg = g(σ, Yo) ）

Ys：輝度の変化を標準化したY値

F ：輝度変化の強度

(i, j)：画像上の画素の座標値

５．結果と考察

５．１　織物構造の計測と幾何学モデル

計測結果より織物中の糸は，扁平した断面形状をであり，扁平したパイプ状の物体と仮定した．モデリングでは，12角の断面を持ったパイプとして，三角形パッチでその表面を近似した．また，タテ糸は，ヨコ糸と上下に交差しながら，左右にも振れ，その結果，らせん状に存在していた．この点は，異方性に関係深いものと考え，忠実に再現した．図６に，織物構造拡大モデルのｲﾒｰｼﾞを示した．

５．２　表面色の異方性結果

図６は，今回の手法により，取得した色彩の変化を示したものである．計測により取得した色彩の変

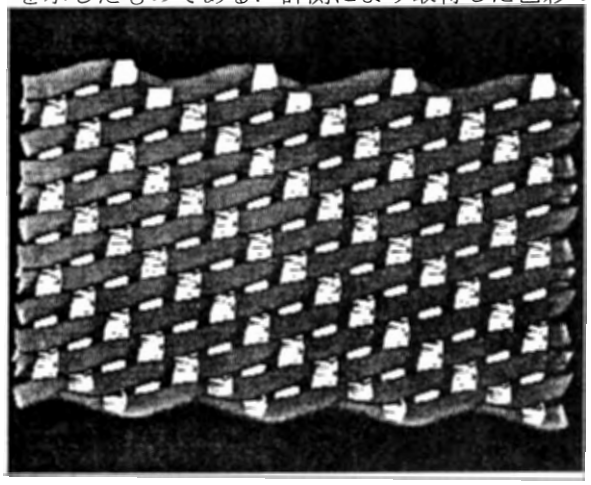


図６　織物拡大構造のモデリングイメージ

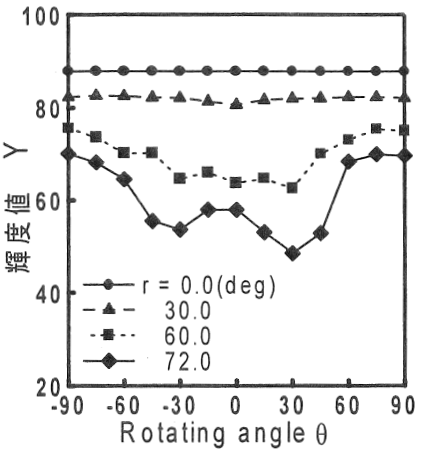


図７　ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝによる輝度の変化

化（図２）と比較すると，γ=0度においての変化で，若干の違いが見られる．計測と，ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝの違いは，照明，視点が同一点，平行光線という点であると考えられる．しかし，その差は，現実的に避けることは困難であるので，ほぼ同一であると判断した．これより作成したLUT １，２を図８，９に示した

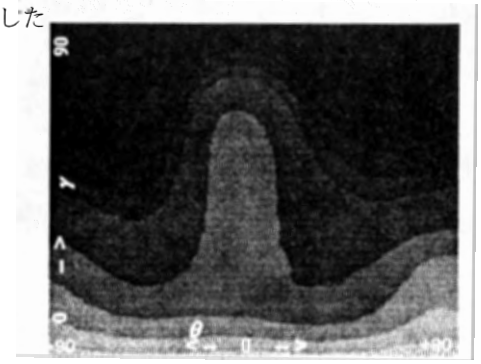


図　８　　LUT-1
（表面反射色の再現用）

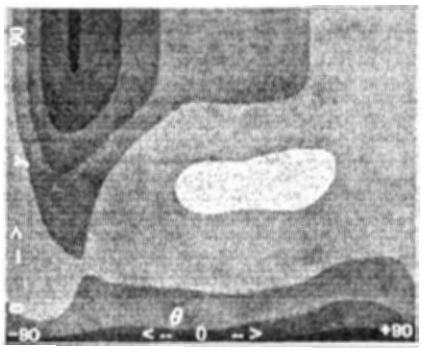


図　９　　LUT-2
（　輝度分布の標準偏差σの再現用　）

５．３　織物曲面への適用

図10は，３次元座標計測により取得したデータを制御点に用い，Bｽﾌﾟﾗｲﾝ曲面により曲面を生成したものである．制御点は，織物のタテ，ヨコ方向に整合しているため，表面上の任意の頂点のタテ，ヨ

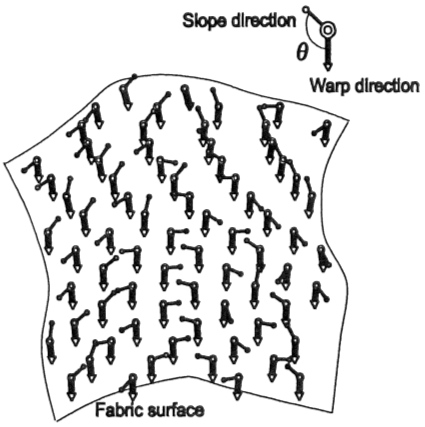


図 10　織物立体曲面の θ 角の分布

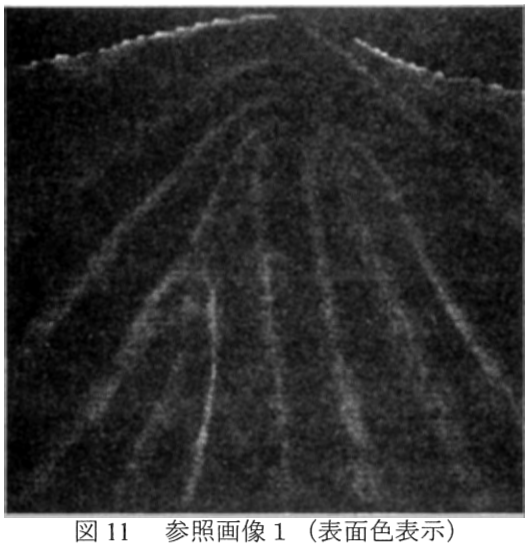


図 11　参照画像 1（表面色表示）

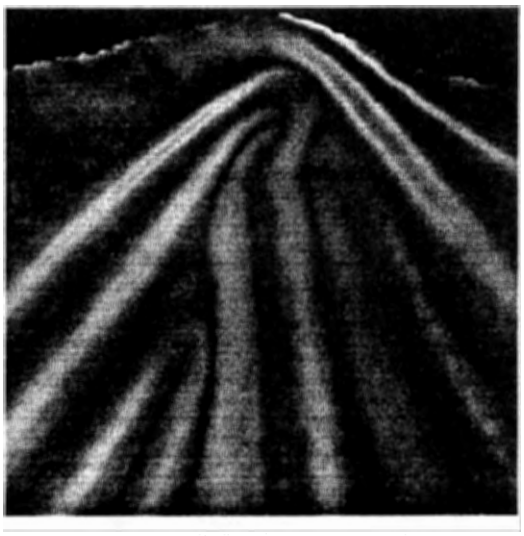


図 12　参照画像 2（σ の分布画像）

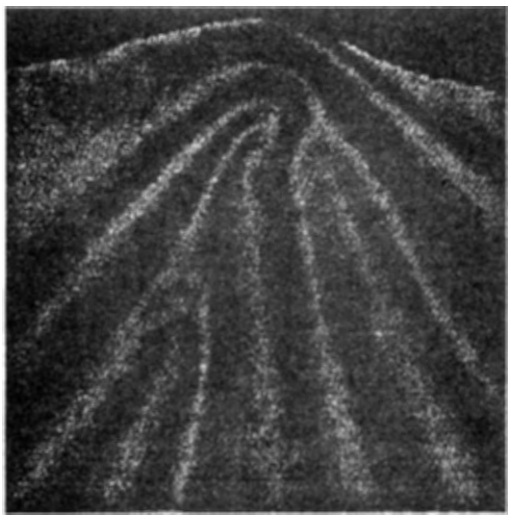


図 13　織物の異方性反射特性再現画像

コ方向のベクトルを算出可能である．また，面の法線から，面の傾斜方向のベクトルも求められるので，その間の角度 θ を図 10 に表示した．面に対する照明光の入射角度 γ は，法線と照明のベクトルより算出可能であるので，図８，９の LUT を γ と θ の２つのﾊﾟﾗﾒｰﾀに従ってマップした画像が，図 11，12 である．そして，これらの画像から，関数 G (σ, R, G, B)により，異方反射表面のﾚﾝﾀﾞﾘﾝｸﾞ画像，図 13 を生成することができた．参照画像１は，表面の反射色についてのみ再現したものであるが，紙か，フイルム状の表面のように見える．しかし，輝度変化も加えた図 13 は，織物の質感に近づいていることが分かる．

６．結　論

今回示した手法により，織物拡大モデルを用いたｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより，糸同士の「隠し合い」によると考えられる反射異方性のｼﾐｭﾚｰﾄが可能であった．また，この結果を用いた織物立体曲面のﾚﾝﾀﾞﾘﾝｸﾞでは，織物の質感に近づけることが可能であった．

［用語説明］
*a）ﾃﾞｨｻﾞ表示：単色画素の組み合わせにより、表示色の補間を行い、色の疑似表示を行う手法。
*b）ﾚﾝﾀﾞﾘﾝｸﾞ：ＣＧの処理用語で、物体表面の色、陰影、影づけ、テクスチャなどの質感表現処理のこと。

［参考文献］
1）佐伯ほか，繊維工業指導所研究報告，兵庫県立工業技術ｾﾝﾀｰ繊維工業指導所，No29 号，P1（1997）
2）"Dore' Programing Manual"，ｸﾎﾞﾀｺﾝﾋﾟｭｰﾀ，（1989）
3）太田, 小紫ほか，繊維機械学会誌，Vol.43，No12，T114（1990）

不織布の材料評価技術に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，中野恵之，平瀬龍二，長谷川勝

要旨　不織布の表面粗さをフラクタルの概念を応用し，定量的に評価する手法を提案した．その結果，フラクタル次元は不織布の方向により変化することから，繊維配向度などの定量化に役立つと考えられる．また，不織布の曲げ試験の結果，曲げ剛性を最大とする樹脂の最適な配合率が存在することがわかった．この挙動の解析のため，不織布の断面構造をモデル化し，繊維と樹脂の配合比およびヤング率が曲げ剛性に与える影響について検討を行ったところ，曲げ剛性が極大値を持つ条件が存在することがわかった．

1．緒　言

不織布は構成する繊維の分散度や配向度および繊維長の分布などにより，大きく特性は変化する．特に，カード機によるウェブから作製した不織布は，機械方向（MD）に繊維が配向するために物性に異方性が生じ，使用上問題となることがあるため，作製条件と特性の関係を十分に把握する必要がある．また，不織布は，不均一な構造であり，いわゆる”むら”が存在するため，品質検査を行うことは重要である．不織布の品質検査は，主に目視で行っているのが現状であり，一部，画像処理を利用することにより，不均一性を定量化するシステムも開発されている．さらに，綿の不織布は，おしぼりなど生活用品や衣料品などに利用されていることから，その触感に関する評価も重要になってくると考えられる．

そこで，本研究では，綿から作製した不織布の曲げ特性と表面特性を計測し，異方性の評価方法についての検討を行った．

曲げ特性については，不織布の断面構造をモデル化することで，樹脂の配合率およびヤング率が曲げ剛性に与える影響について検討した．表面特性に関しては，フラクタルの概念を用いた定量化手法の提案をし，その有効性の検討のため，実験結果を基にした粗さ曲線のシミュレーション実験を行った．

2．実験方法

不織布は，革新繊機の耳糸くず（綿糸）と生分解性の熱可塑性樹脂（ポリブチレンサクシネート(PBS)）により作製した不織布[1]を用いた．作製した不織布はMDおよび直角方向について，カトーテック(株)製の曲げ試験機および表面試験機により，曲げ特性および表面粗さ曲線を求めた．曲げ試験は純曲げ試験で，曲率0.5cm^{-1}まで変形させ，曲率0.1～0.4cm^{-1}の傾きから曲げ剛性を算出した．粗さ曲線からは，平均粗さおよび平均偏差を求めた．さらに，フーリエ変換により得られるパワースペクトル密度関数の周波数とパワースペクトルの関係から粗さ曲線のフラクタル次元を求めた．その詳細については，次に述べる．

3．粗さ曲線のフラクタル解析

3.1　フラクタル解析方法

フラクタル解析において，粗さ曲線のような二次元曲線のフラクタル次元は，その波形を正方形などの有限の大きさを持つ小領域で被覆して，波形を含む小領域の総数と小領域のサイズとの関係から求めるBox-counting法[2]や波形のパワースペクトル密度関数を求め，その周波数とパワースペクトルの関係から求める方法[3]（以降，スペクトル法と呼ぶ）などがある．Box-counting法は，機械加工面の表面粗さや破断面などの形状の定量的評価手法として用いられている[4,5]．しかし，織物の粗さ曲線の場合，粗さのスケールが，織物の空間的なスケールに比べて極端に小さいため，Box-counting法を適用するのは好ましくないと考えられる．

一方，スペクトル法は，周波数fとパワースペクトル$S(f)$が，(1)式のような関係にあるとき，その波形はフラクタル性を有しているといい，その傾きβから

$$S(f) = f^{-\beta} \qquad (1)$$

フラクタル次元Dを(2)式から求めることができる[6]．

$$\begin{aligned} D &= 2 && (0 \leqq \beta < 1) \\ D &= 1 + (3 - \beta)/2 && (1 \leqq \beta \leqq 3) \\ D &= 1 && (3 < \beta) \end{aligned} \qquad (2)$$

しかし，自然界の諸形状，諸現象は，完全なフラクタル性を有するものは存在しないから，その周波数fと$S(f)$を両対数座標上にプロットし，最小二乗法により，直線近似したときの傾きを $-\beta$（(3)式）とすることで，フラクタル次元を求めた．なお，Cは定数である．このフラクタル次元により粗さ曲線の周波数分布の定量化が可能であると考えられる．

$$\log S(f) = -\beta \log(f) + C \qquad (3)$$

3.2 粗さ曲線のシミュレーション

実際の粗さ曲線から求めたフラクタル次元を基に逆フーリエ変換を利用して波形のシミュレーションを行い，実際の波形との比較・検討を行った．シミュレーション方法について以下に述べる．

不規則変動を表すモデルとして，非整数ブラウン運動$B_H(t)$がある．これは変数をtとし，$0<H<1$の値をとるパラメータHによって特徴づけられ，正の任意のスケールaに対して(4)式が成り立つものである[7]．

$$B_H(t+\tau)-B_H(t) = a^{-H}\{B_H(t+a\tau)-B_H(t)\} \qquad (4)$$

なお，フラクタル次元Dは，パラメータHと(5)式の関係がある．

$$D=2-H \qquad (5)$$

この$B_H(t)$は，係数Caを用いて，(6)式のように，逆フーリエ変換により表すことができる[8]．なお，fは周波数である．

$$B_H(t) = \int Ca \exp(j2\pi ft)\,df \qquad j=\sqrt{-1} \qquad (6)$$

(6)式の係数Caには，波形の振幅の大きさに対応する項k，βのべき乗で減衰する項 $f^{-\beta}$，そして不規則性を導入するために乱数であるrを導入した．

$$Ca = k f^{-\beta} \exp(j2\pi r) \qquad (7)$$

なお，乱数rは，０～１の範囲で一様に分布するように発生する一様乱数とした．以上の方法で，不規則変動曲線を発生させるためのプログラムを作成した．

4．結果および考察

4.1 樹脂の配合率と不織布の曲げ剛性の関係

図１に樹脂の配合率と曲げ剛性の関係を示す．樹脂の配合率の増加にしたがって，曲げ剛性は大きくなるが，30数%で曲げ剛性は最大となり，その後減少する傾向を示し，曲げ剛性を最大とする最適な配合率が存在することがわかった．また，MDの方が直角方向よりも曲げ剛性は大きくなっている．これは，MDに繊維が配向したためと考えられる．樹脂の配合率により曲げ剛性が最大値を持つ要因について，不織布の断面構造を樹脂と綿繊維からなる複合材料として，簡単なモデル化を行い，その曲げ剛性についての考察を行った．

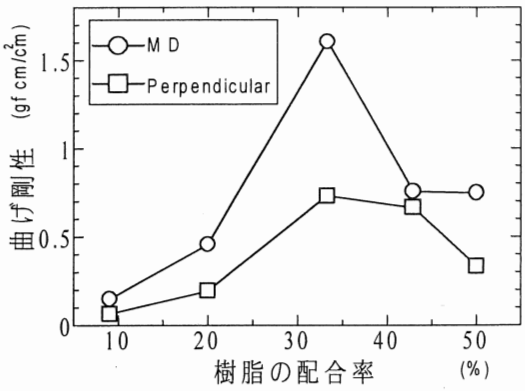


図１　樹脂の配合率と曲げ剛性

4.2 不織布の断面構造のモデル化

はりに曲げモーメントMが作用するとき，その曲率半径ρおよびはりのヤング率E，断面二次モーメントIとの関係は，$1/\rho=M/EI$の関係があり，このEIを曲げ剛性といい，この値が大きいほど曲げ変形しにくい．そこで，その断面構造を図２のとおりモデル化を行い，その樹脂の配合率および樹脂層と綿繊維層の各層のヤング率の比が，曲げ剛性EIに与える影響について検討し，曲げ剛性が極大値を持つ要因について検討した．

図２のとおり，上から樹脂のみの層，綿繊維による層，空気層の三つの層がこの順序で重なり合い，中央で対称な構造となっているとし，各層数は，2nとする．また，断面の幅b, 各層の厚みは各々 tp, tc, taとし，全体の厚みはh_0とする．簡単のため，樹脂と綿の比重は同一であるとすると，樹脂の配合率xは，tp / (tp+tc)となる．

ここで，樹脂のヤング率をEp，綿繊維の層のヤング率をEcとすると，不織布の曲げ剛性EIは，(8)式で表現することができる．

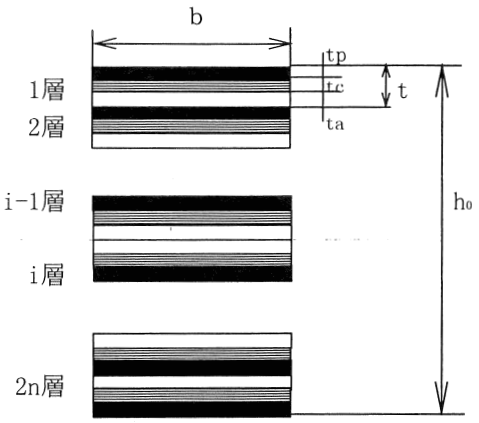


図２　不織布の断面構造モデル

$$EI=\frac{b}{12}\sum_{i=1}^{n}[[Ep\{(h_0-2t(i-1)^3-(h_0-2t(i-1)-2tp)^3]$$

$$+[Ec\{(h_0-2tp-2t(i-1))^3-(h_0-2tp-2t(i-1)-2tc)^3\}]] \quad (8)$$

ただし　t=tp+tc+ta

このモデルでは，綿繊維と樹脂の接着の評価に関したモデル化が行われていない．そこで，綿繊維のヤング率 Ec が樹脂の配合率に応じて変化すると仮定することにより表現が可能と考えた．そのヤング率 Ec は，前報[1]の樹脂の配合率と強度の関係から(9)式のように近似することが可能である．a は定数である．なお，その関係を図３の太線で示す．

$$Ec=2a\ ((\exp(-15x)+1)^{-1}-0.5) \quad (9)$$

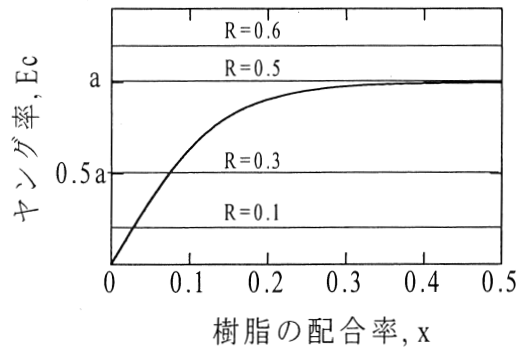


図３　ヤング率Ecの変化

空気層の全体の厚み(=ta･2n)は，樹脂の配合率 x に関わらず，一定とし，全体の50%の厚みを有するとした．つまり，ta･2n=2/h₀ の関係から，樹脂の配合率 x の範囲は，0.0～0.5となる．また，各層が，10層(n=5)重なった構造であるとした．曲げ剛性は，樹脂の配合率だけでなく，ヤング率 Ep および Ec の相対変化も影響を及ぼしていると考えられる．そこで，樹脂の配合率 x だけでなく，Ep と(9)式の定数 a の比 R(=Ep/a)も変化させて曲げ剛性を求め，等高線表示したのが図４である．この中で，R が，

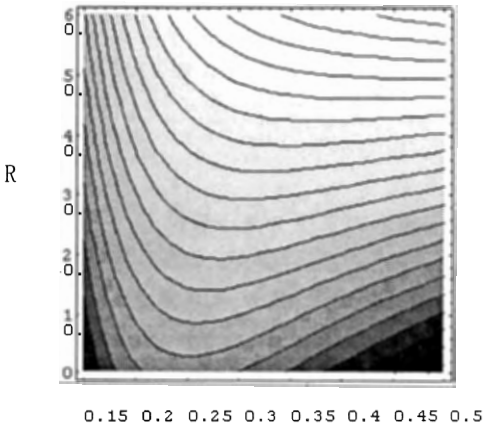


図４　曲げ剛性の等高線

0.1, 0.3, 0.5および0.6の場合の樹脂の配合率と曲げ剛性の関係を示したのが，図５である．曲げ剛性 EI は，$Epbh_0^3$ で除し，無次元化した．なお，各比の樹脂のヤング率 Ep と Ec を対比させるため，Ep を図３に細線で示した．図５において，R=0.1, 0.3 の場合，曲げ剛性は極大値を有するのがわかる．(8)式および図４から R<0.5の場合，曲げ剛性は極

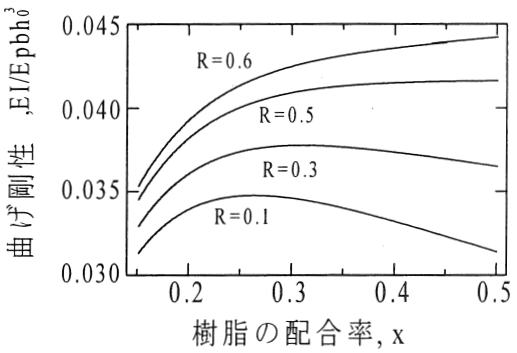


図５　曲げ剛性の変化

大値を有する分布を示し，R≧0.5の場合は，樹脂の配合率が大きいほど曲げ剛性が大きくなる結果となった．これは，樹脂自身のヤング率が綿繊維と樹脂の接着により補強される層よりも強ければ（R≧0.5，図３参照），樹脂の増加により曲げ剛性が大きくなるのは当然である．しかし，樹脂自身の曲げ剛性が，綿繊維と樹脂との接着層の曲げ剛性よりも小さい領域が存在する場合（R<0.5，図３参照），曲げ剛性を最大とする樹脂の配合率が存在するのは，定性的に理解できる．

また，極大値を有する樹脂の配合率は，Rが0.5に近い数値になるほど，大きな値を有し，例えば，R=0.1,0.3のときの最大曲げ剛性を有する樹脂の配合率xは，それぞれ，0.265,0.310となった．なお，R=0.3の場合の配合率0.310は，図１における実験結果と近い傾向を示した．

4.3　表面粗さのフラクタル解析

図６に，樹脂の配合率が，50%の試料のMDとその直角方向の粗さ曲線を示す．この波形のフラクタル次元を3.1の方法で求めた．その結果，フラクタル次元は，MDが1.128，直角方向が1.515となった．また，平均粗さもMDが3.592μm,直角方向が，4.596μmと直角方向が大きくなった．その他の配合率の試料についても，フラクタル次元および平均粗さは，直角方向の方が大きくなる傾向を示した．平均粗さのこの傾向については，MDに繊維が配向したため，MDでの表面凹凸が小さくなったためと考えられる．フラクタル次元は，パワースペクトルの相対的な変化から求めるため，粗さ曲線の振幅値の影響は受けない．フラクタル次元が大きくなるということは，短い波長のパワーが長い波長のパワーに対して，相対的に大きくなる分布を示す場合であり，MDは，繊維が配向したため，その凹凸の周期が直角方向に比べ，長くなり，このような傾向を示したと考えられる．

以上の結果からも，平均偏差だけでなく，フラクタル次元を利用することにより，表面特性の定量化が期待できる．

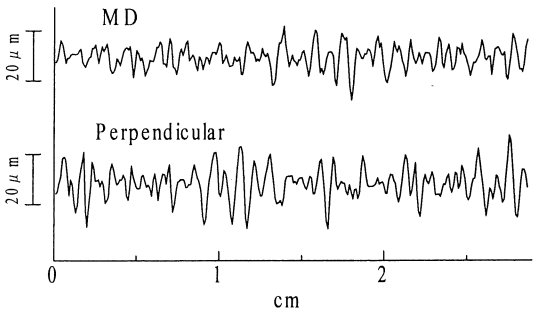


図６　不織布の表面粗さ曲線

4.4　表面粗さ波形の生成

図７に図６のMDの粗さ曲線波形のフラクタル次元を基に，3.2の各式を用いて，表面粗さ波形の生成を試みた．図７における上の図が，実験波形，下の図が計算によるｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ波形である．これらの図を観察すると，視覚的によく似た波形となっているのがわかる．この手法を用いれば，任意のフラクタル次元の曲線の生成が可能であるとともに，データの圧縮技術やデザインの生成など多様な方面への利用ができる．

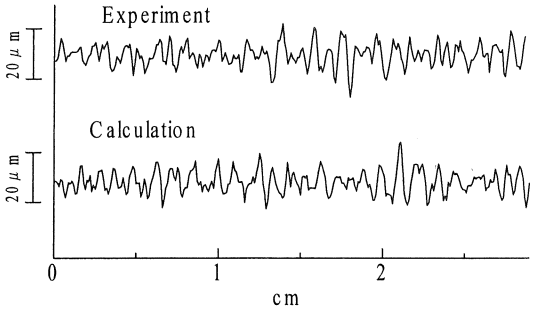


図７　実験波形とシミュレーション波形

５．結　言

不織布の表面粗さをフラクタル次元により定量化する手法を提案した．その結果，フラクタル次元は，不織布の方向により異なった値を示し，繊維配向度などの定量的評価に役立つと考えられる．また，実験波形のフラクタル次元から，粗さ曲線を生成する手法について提案し，実験波形と視覚的に近い波形の生成が可能となり，手法の有効性が確認できた．

不織布の曲げ試験の結果，曲げ剛性を最大とする最適な樹脂の配合率が存在することがわかったが，この挙動の解析のため，不織布の断面構造をモデル化し，繊維と樹脂の配合比およびヤング率が曲げ剛性に与える影響について検討を行ったところ，曲げ剛性が極大値を持つ条件が存在することがわかった．

参考文献

1) 藤田浩行,佐伯光哉,平瀬龍二,小紫和彦；兵庫県立工業技術センター研究報告書,No.7,97(1997)
2) 高安秀樹；トライボロジスト,40,7,p527(1995)
3) 高安秀樹；″フラクタル″，p23,朝倉書店(1986)
4) 渋谷嘉久,川口尊久,鏡重次郎,畑沢鉄三;トライ

ボロジー学会トライボロジー会議予稿集, P317 (1995)
5) 内藤公喜, 藤井透; 日本機械学会論文集（A編) **62**, 603, P194(1996)
6) T. Higuchi; Physica, D, 46, P254(1990)
7) 3)の文献のP152
8) 伊藤憲朗, 塚田忠夫; 日本設計工学会誌, **27**, No. 12, P525(1992)

経糸用糊材の開発に関する研究

平瀬龍二，長谷川勝，竹内茂樹，佐伯光哉，中野恵之

要旨　現在，製織に使用されている経糸用糊材は分解性および水への溶解性などに問題がある．分解性，溶解性および糊皮膜の柔軟性などの問題を解決する糊材として，澱粉のグルコピラノース環を開いたジアルコール澱粉に注目し，その物性について検討した．澱粉のメタ過ヨウ素酸ナトリウムによる酸化で生成するジアルデヒド澱粉を，さらに，水素化ホウ素ナトリウムで還元してジアルコール澱粉を得た．ジアルコール澱粉は水への溶解性に優れており，澱粉と比較して糊皮膜の柔軟性も向上していた．

１．緒　　言

紡績糸を製織するためには経糸に糊付けを施す必要がある．以前は経糸用糊材として澱粉が使用されていたが，織機の高速化等に伴い，ポリビニルアルコール（PVA）が主流となってきた．現在，主に用いられている糊材は主成分であるＰＶＡに 30 ～ 40 %の澱粉，油剤等を加えた配合糊である．

繊維用の糊材に要求される主な性質を次に示す．

①糸との接着力が大きい．

②糊皮膜が柔軟性に富む．

③経糸シートのデバイドが容易である（糊皮膜が裂け易い）．

④製織後の糊抜きが容易である（水への溶解性が高い）．

⑤生分解性を有する．

配合糊はＰＶＡと澱粉を含んでいるため，それぞれに由来する問題点を有している．澱粉は冷水には溶解しないため，糊の調整に高温を必要とする．また，澱粉の老化現象により糊液の保存性も劣る．ＰＶＡは糊液の生分解性が低い．また，水への溶解性が悪いため，織布から糊が抜け難い．

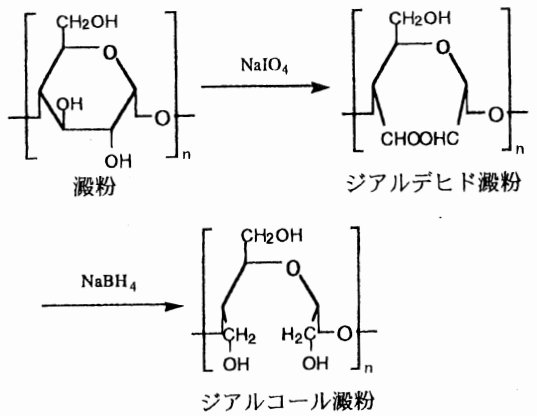


図１　ジアルコール澱粉の合成経路

今回は，天然素材である澱粉を出発原料として，先述の問題点を解決する経糸用糊材の開発を目指した．糊材として澱粉の最大の欠点は糊皮膜の低い柔軟性である．澱粉皮膜の柔軟性を改善する手段として，澱粉の水酸基に置換基を導入する方法と澱粉分子の骨格をなす嵩高く剛直なグルコピラノース環を開く方法があると考える．本研究では，後者の方法により，澱粉の改質を行った．

澱粉はメタ過ヨウ素酸ナトリウムによる酸化で，２，３位炭素間結合の選択的な切断が起こり，ジアルデヒド澱粉になる．ジアルデヒド澱粉は水に難溶であり，目的糊材の性能を満たしていないため，このものの水素化ホウ素ナトリウムによる還元で生成するジアルコール澱粉に注目し，その物性について検討した．図１に一連の反応式を示す．

２．実験方法

２．１　強伸度測定用糊フィルムの作成

糊の約 10 %水溶液を作成し，スチロール製のケースにキャストすることにより，強伸度測定用の糊フィルムを得た．

２．２　強伸度測定

(株)島津製作所製の定速伸長型引張試験機 AG–1000B を用いて糊フィルムの強伸度測定を行った．測定条件は，試料幅：10mm，有効試料長：30mm，引張速度：30mm/min とした．測定は 20 ℃,65%RH の雰囲気下で行った．

２．３　ジアルデヒド澱粉の酸化度測定[1)]

ジアルデヒド澱粉は市販品（ナカライテスク(株)）を用いた．測定の前に，減圧下，100 ℃でジアルデヒド澱粉を乾燥した．ジアルデヒド澱粉約 0.15g を精秤して 100ml のフラスコにとり，0.25N NaOH 10ml をピペットで加え，フラスコを静かにふりまぜ，ただちに 80 ℃で正確に２分間加熱した．次に，流水ですばやく１分間冷却し，0.25N 硫酸 15ml を加え，さらに，50ml の蒸留水とフェノールフタレイン 1ml を加えた．このものを 0.25N NaOH で滴定し，消費された塩基量より，ジアルデヒド澱粉の酸化度を算出した．

２．４　ジアルデヒド澱粉の還元反応[2)]

蒸留水 100ml にジアルデヒド澱粉５ｇを懸濁させ，所定の温度に調整した．懸濁液を撹拌しながら，水

素化ホウ素ナトリウム 0.875 g を蒸留水 7.5ml に溶解したものをゆっくり滴下した．滴下終了後，液温を所定の温度に保ちながら，さらに撹拌した．次に，必要に応じて，反応混合液に希酢酸を加えて所定の pH に調整した後，メタノール中に投入し，ジアルコール澱粉の沈殿を得た．

3．結果と考察

まず，既存の糊材である澱粉，ＰＶＡおよび配合糊について糊フィルムの強伸度測定を行った．その結果を表１に示す．

表１　糊フィルムの強伸度測定結果

物性	澱粉	PVA	配合糊
強度(kgf/cm ^{2})	4.7	4.3	1.6
伸度(%)	6.7	325.1	192.9

この結果より，澱粉はフィルムの伸度（柔軟性）が著しく劣っていることが判明した．これは，先にも述べたように，澱粉の剛直な分子構造に起因すると考える．この先，配合糊フィルムの力学的物性を目標にして検討を進めた．

初めに，ジアルデヒド澱粉についてフィルムの強伸度測定を行った．今回，使用したジアルデヒド澱粉の酸化度は 83.7%であった．このもののフィルム物性は水素結合のためか非常に硬くて脆いものであった．水への溶解性の悪さからも，繊維用糊材としては不適切であると考える．

次に，ジアルデヒド澱粉のアルデヒド基を還元してアルコールに変換したジアルコール澱粉について検討した．さまざまな条件で還元反応を行い，生成したジアルコール澱粉のフィルム物性との関連を調べた．

反応温度とフィルム物性との関係を表２に示す．反応は４時間行い，酢酸による反応溶液の pH 調整は行わなかった．

表２　反応温度とフィルム物性の関係

反応温度(℃)	10	20	30
強度(kgf/cm ^{2})	7.5	6.3	6.0
伸度(%)	4.4	5.3	3.6

フィルムの強度と伸度ともに反応温度による大きな影響はなかった．また，フィルム伸度の改善は観察できなかった．

反応時間とフィルム物性との関係を表３に示す．反応は 20 ℃で行い，酢酸による反応溶液の pH 調整は行わなかった．

表３　反応時間とフィルム物性の関係

反応時間(hr)	3	4	6	16
強度(kgf/cm ^{2})	4.9	6.3	6.6	6.4
伸度(%)	6.1	5.3	4.3	3.1

この場合も，フィルムの強度と伸度に対する反応時間の影響はみられなかった．

次に，反応溶液の pH がフィルム物性に与える影響を調べた．反応は 20 ℃で４時間行った．なお，酢酸による pH の調整を行わない場合，反応溶液の pH 値は 10.6 であった．結果を表４に示す．

表４　反応溶液 pH 値とフィルム物性の関係

pH 値	10.6	7.8	6.8	5.9
強度(kgf/cm ^{2})	6.3	1.1	0.7	0.1
伸度(%)	5.3	88.1	129.4	191.5

反応溶液の pH 値により，フィルム強度，伸度は大きく変化した．反応溶液が酸性になるとフィルム強度は減少し，伸度は増加した．これは，水素化ホウ素ナトリウムの分解物が作用していると考える．

水素化ホウ素ナトリウムは分解して水酸化ナトリウムとホウ酸を生成する．塩基性側では，水酸化ナトリウムとジアルコール澱粉のヒドロキシル基との反応によりアルコラート（−ONa）を生成していると考える．このため，フィルムの柔軟性（伸度）が低かったのではないかと考えている．反応溶液が酸性になると，ヒドロキシル基に戻るため，フィルムの柔軟性が増大してくる．また，ホウ酸の影響も考えられるが，今のところ，詳細は不明である．

現時点では，pH=7.8 で合成したものが強伸度のバランスから最も優れていると考える．

この糊材は溶解性についても改善されており，常温の水に可溶であった．さらに，ジアルコール澱粉は酸により，エリスリトールとグリコールアルデヒドに分解されることが知られている[3]．また，この化合物は分子鎖にエーテル結合を含むことから，生分解性を有する可能性があると考える．

４．結　　論

ジアルコール澱粉のフィルム物性は，反応溶液のpH値により大きく変化した．反応溶液を酸性にすると，フィルムの伸度は向上し，逆に，強度は減少した．糊フィルムの強伸度特性より，pH=7.8で合成したジアルコール澱粉が最も経糸用糊材に適していると考える。

また、この糊材は常温の水に溶解することより，糊抜き性についても改善されていると考える．

今回得られた糊材は，力学的物性（強伸度）において，澱粉より優れているが，ＰＶＡよりは劣るものであった．今後は，この糊材のさらなる物性向上を目指す予定である．

参考文献

1) 稲野光正，工業化学雑誌， **71(10)**, 1687 (1968)
2) 師岡淳郎他，繊維学会誌， **47(7)**, 329 (1991)
3) 中村道徳，貝沼圭二：「澱粉・関連糖質実験法」，学会出版センター， p. 120 (1986)

染料のフィックス剤に対する吸着挙動の検討

長谷川勝，礒野禎三，杉本　太，平瀬龍二

要旨　フィックス処理による糊付け不良を解消する目的で，表面疎水化糸の検出法と表面疎水化を起こす可能性に対するフィックス剤ポリマーの分類を行った．検出法としては，現場でも行える簡易な浮沈法で行った．その結果，ポリビニルアミン型のフィックス剤が強い疎水化を起こすことが明らかとなり，また，疎水化された糸の検出が浮沈法で可能であった．

1．　緒　　言

織機の高速化，高度化に伴って適切にたて糸の糊付けをすることが，重要な課題となっている．綿糸を反応性染料で濃色に染めた場合，糊の付着量または被覆の仕方に問題を生じ，その結果製織時に糸切れのトラブルを発生することがある．この原因としては，染色堅牢度向上のために使用されているフィックス剤の影響で，糸が若干疎水化されているためと考えられている[1, 2]．しかし，フィックス剤はカチオン性の高分子電解質であり，親水性は非常に高く，これらが染色糸を被覆しても表面疎水化は起こり難いとも予想される．フィックス剤以外の他の要因も考えられることから，フィックス剤で被覆した時の布または糸の表面状態の変化を簡易な浮沈法（水上に浮くか，沈むか）で調べた．

2．　実　　験

2.1　フィックス剤

フィックス剤として使用されている９種類の高分子ポリカチオン水溶液（里田加工㈱）を用いた．その高分子ポリカチオンを表１に示す．

表１　実験に用いたフィックス剤

No.	高分子ポリカチオン
1	ジシアンジアミド・ジエチレントリアミン重縮合物
2	ジメチルアミン・エピクロルヒドリン付加重合物
3	ポリジアルキルアミノエチルメタクリレート塩
4	ポリエチレンイミン塩
5	ポリビニルアミン塩
6	ポリアリルアミン塩
7	ポリジアリルアミン塩
8	ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド
9	ジメチルジアリルアンモニウムクロライドと SO_2 の共重合物

以後この番号（１～９）で表示する．

2.2　使用綿布とその染色

綿布としてはかなきん３号の添付白布を用い，糸での実験はこの布から糸を抜いて使用した．染色は表２に示す反応染料を用い，染料濃度を変量（0.5～８％）し，常法に従って染色した．

表２　実験に用いた染料

カヤセロン　リアクト染料，高温（130 ℃）中性固着型			
A	Red CN-3B	F	Blue CN-MG
B	Red CN-7B	G	Dark Blue CN-R
C	Yellow CN-4G	H	Brown CN-AL
D	Yellow CN-ML	I	Turquoise CN-2G
E	Golden Yellow CN-GL		

2.3　フィックス剤の綿布への吸尽

５ g/l のフィックス剤水溶液 60ml に３ g の未染色布を 50 ℃の温度で 30 分間浸漬した．室温に戻した後，マングルで絞り（絞り率 100 ～ 110 %），35 ℃の温度で乾燥した．染色布の場合は未染色布の場合と浸漬，熱処理条件は同じであるが，その後約 1000ml の温湯で水洗し，乾燥した．

2.4　疎水性の評価法

フィックス剤処理を行った布または糸が水に浮くか，沈むか（浮沈法とする）で疎水性の評価を行った．綿は 1.5 程度の比重で，水面に投入すると通常は即座に沈む．浮沈の測定は４～５ mm 平方の布（A法）と６～７ mm の糸を指で強く丸めた試料（B法）を約５ cm の高さから水面に落として行った．浮力の評価は◎，○，△，×で行った．

◎：沈めるのに力がいる．
○：すべて浮く（繰り返し５回）
△：一部浮く

×：すべて沈む

3. 結果と考察

3.1 フィックス剤のカチオン構造

表3に本実験に用いたフィックス剤の pH，蒸発残量とアミン価-B（N-B）の値を示す.

表3 フィックス剤の pH，蒸発残量，アミン価-B

No.	pH	蒸発残量(%)	N-B(%)*	N(%)**
1	7	28	2.3	50
2	7	23	4.8	10.2
3	8	16	0.4	4.6
4	3	25	14.0	17.6
5	9	19	12.2	17.6
6	6	18	14.9	15.0
7	8	21	9.6	10.5
8	3	17	0.3	8.7
9	3	22	0.2	6.2

* 1～3級アミン窒素の重量%

** 化学構造式より求めた窒素の重量%

pH については酸性のものもアルカリ性のものもあった. 蒸発残量は 16～28 %の範囲にあった. N-B については前報[3]で示したが，塩酸塩形成可能な窒素の量であり，第4アンモニウムやアミド結合の窒素は検出されない. N%は化学構造式より求めた窒素の重量%である.

フィックス剤1は通常ポリアミン系として分類され，イミダゾリン環を持つ構造が推定されているが，3次元化した網状構造も考えられている. N%に比べてN-B %が小さく，塩酸塩形成可能な窒素は非常に少ない. フィックス剤1のカチオン構造は2または3級アミンであると考えられる.

フィックス剤2～9はポリカチオン系に分類されている. フィックス剤2，3，8，9は第4アンモニウム型に分類されているが，フィックス剤3，8，9の場合はN-B %が非常に小さいことから第4アンモニウム型と考えられる. しかし，フィックス剤2の場合のカチオン構造は，N-B %とN%の値から第4アンモニウム型以外の構造も持つと考えられる.

フィックス剤4，7は2級アミンが主体構造であるが，4については橋架け構造も考えられ[4]，1級，3級のアミンも含む.

フィックス剤5，6は1級のアミンが主体である. フィックス剤5のポリマーはポリN-ビニルホルムアミドのアルカリ加水分解物であるが，N%とN-B %の値から，100 %の加水分解物ではないと考えられる.

3.2 フィックス剤吸尽未染色布の浮力

綿布にフィックス剤を付着させた試料の疎水性の評価をA法（布），B法（糸）で調べた結果を表4に示す.

表4 フィックス剤付着未染色布，糸の浮力

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A法	×	×	○	×	◎	○	×	×	×
B法	×	×	×	×	◎	×	×	×	×

疎水性 ◎→○→× 親水性

A法では3種類のフィックス剤3，5，6で浮力が観察され，B法では5の1種類だけであった. 注射器で布の上に水滴を静かに乗せてその形状の変化を観察したところ，フィックス剤5の場合は，2～3秒間球状を保持したことから，かなり強く疎水化されていた. フィックス剤6，3については，綿布に比べると水滴の広がる速度が幾分遅く，3よりも6の方がこの傾向が強かった.

この実験では，未染色布にそれぞれのフィックス剤が付着または弱く吸着している（綿表面の水酸基との相互作用有り）状態であることから，フィックス剤ポリマーが水に溶解すると，水面に浮いている布または糸は沈む. 従って，浮力を生じる撥水性に対しては，フィックス剤ポリマー自身の性質，例えば水に対する溶解能，溶解速度やフィルム形成能が関係してくる. 溶解速度の遅いものは長時間水面に浮いていると考えられる.

フィックス剤で被覆していない糸の濡れ過程では，水が糸中に内包している空気を追い出しながら繊維間または内に浸透し沈む. しかし，もしフィルム状にフィックス剤ポリマーが被覆していると，気泡が拡散し難く，気泡による浮力が発生してくると考えられる.

上記の結果から，未染色布に付着させたフィックス剤自身は5を除くと強い疎水性を示さないことが明らかになった.

3.3 フィックス剤吸着染色布の浮力

染料濃度8 %（owf）で染色した綿布に対しては，表5に示すA法ではフィックス剤3，5，6を吸着させた試料以外にも浮力が認められ，染料分子へのフィックス剤の吸着により未染色布とは異なる濡れ

性の変化が示唆された．表５に示した０列はフィックス処理を行っていない系列であるが，D，F，H，Iのように染色布自身が浮力を示すものもあった．

表５　フィックス処理染色布の浮力（A法）

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	×	×	×	○	×	◎	○	○	×	×
B	×	×	×	○	×	◎	○	○	×	×
C	×	×	×	◎	△	◎	○	○	○	△
D	△	×	○	○	○	◎	○	○	○	○
E	×	×	×	○	○	◎	○	△	×	×
F	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○
G	×	○	×	×	×	◎	○	○	○	○
H	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
I	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○

疎水性　◎→○→△→×　親水性

フィックス処理を行っていない染色布自身に浮力が観察されたので，染色時の染料濃度％が何％になると浮力が発生してくるのかを知る目的で，D，F，H，Iで染色した布自身の撥水性の評価をA法で新たに行った．結果を表６に示す．

表６　染色布自身の浮力（A法）

	染料濃度（owf）					
	0.5	1	2	4	6	8
D	×	×	×	×	×	×
F	×	×	×	×	×	×
H	×	×	×	△	○	○
I	×	×	×	×	×	×

疎水性　○→△→×　親水性

予想に反して，Hの染料で染色した布のみが４％以上の染料濃度で浮力が観察されたが，他のD，F，Iでは８％ owf の濃度でも浮力が観察されなかった．この結果から，布の状態で測定するA法での表面疎水化の検出は，繰り返しの再現性が乏しいことが明らかになり，採用できなかった．

ここには示さないが，糸の状態で測定するB法ではどの染色布も浮力を示さなかったことから，Hの染料で染色した布の疎水性は弱いと考えられる．

A法では，未染色布の場合は繰り返し実験の再現性があったが，染色布の場合は，はさみによる切断面の毛羽や布中の気泡による影響で，実験の再現性は乏しかった．これに対して表７に示すB法では糸を指で強く丸める操作により，毛羽どうしが集合して浮力を減少させるのと気泡の除去がある程度行えることから実験結果の再現性は高かった．

表７　フィックス処理染色糸の浮力（B法）

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×
B	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×
C	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×
D	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×
E	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×
F	×	×	×	×	×	◎	○	×	×	×
G	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×
H	×	×	×	○	×	◎	○	×	×	×
I	×	×	×	×	×	◎	×	×	×	×

疎水性　◎→○→×　親水性

糸の状態で測定するB法の方が，毛羽と気泡の影響を軽減でき，疎水性の簡易な評価法としては良い方法と考えられる．

B法では未染色糸と同様フィックス剤５を用いた時に強い浮力が観察され，他のフィックス剤で浮力が観察されたのは未染色糸の場合と同じであった（３とH，６とF，Hの組み合わせ）．

フィックス剤３，５，６を使用した時に浮力が観察されたのは表３のA法の場合も同じであった．フィックス剤５を用いると表面が疎水化されることは，表４，５と７の結果から明らかである．フィックス剤３と６については，表５と７の結果からも認められるように，B法で検出する浮力より弱いけれども，幾分水に対する濡れ性を低下させる傾向があると考えられる．

フィックス剤５と６については，耐塩素堅牢度を向上させるために開発されたフィックス剤で，吸水性の低下がすでに指摘されている[5]．

これらの結果から，特定のフィックス剤以外は水に対する濡れ性を低下させないと考えられる．

フィックス剤５を吸尽させた試料を水面に置くと，長時間浮いているがその後沈み，再度浮上してくるという現象が観察される．この挙動は糊付け糸でも同じで，浮上の力は糸に内包された気泡による．フィックス剤５の使用糸と糊付け糸とが同じ挙動を示すことから，糊剤の一成分であるポリビニルアルコールと同様，フィックス剤５は他のフィックス剤

に比べてフィルム形成能があり，さらに，室温下での水に対する溶解能が低いと推定される．

フィックス剤５，６のカチオン構造は１級アミンである．他のカチオン構造に比べてイオン解離度の低さを考慮すると，水に対する溶解性の低さは推定できる．フィックス剤３については，第４アンモニウム型で溶解性は高いと考えられるが，このポリマーの場合は分子量が高いためと考えている．

４．ま と め

フィックス剤処理により表面疎水化が観察されたのはフィックス剤３，５，６で，フィックス剤１，４，７，８，９の場合は観察されなかった．フィックス剤５はすべての系で強い浮力が観察された．フィックス剤６，３にも一部浮力を示す組み合わせがあった．これらに対しては，糸の状態で測定するＢ法で調べることにより検出可能である．

参 考 文 献

1)麻生信之，横井克行，埼玉県繊維工業試験場，“平成８年度研究報告”28（1996）.
2)宮本忠彦，“静岡県浜松工業技術センター研究報告”，7, 103（1997）.
3)長谷川勝，礒野禎三，杉本太，平瀬龍二，“兵庫県立工業技術ｾﾝﾀｰ繊維工業指導所研究報告”29, 7（1997）.
4)大森英三，“高分子凝集剤”㈱高分子刊行会，（1986），p.52.
5)金子隆英，染色工業，39，536（1991）.

スリップ防止加工の高度化に関する研究

瀬川芳孝，中野恵之，古谷　稔，長谷川勝

繊維工業指導所

要旨　織物を衣料用として用いる場合は，当然ミシンを使って衣服に縫製する．この衣服には，着用時に引張り力が加わるため，ミシン縫い目が開いてしまう織物では衣料用として使えない．そこで，仕上加工工程では，柔軟性や撥水性等の機能性付与の他に，ミシン縫い目が開かないようにスリップ防止加工を行っている．このミシン縫い目が開く度合いは，織物の組織や糸の規格等が大きく影響することから，本研究では，スリップ防止加工技術の向上を図るため，織物組織や規格とスリップの関係を検討した．

1　緒　言

織物製造工程の最終工程である仕上加工では，シルケット加工や樹脂加工，酵素加工，ワッシャー加工などを行い，光沢や柔軟性，防縮性など目的にあった機能性を付与し，織物の高付加価値化を図っている．

播州織物の品質基準に「縫い目滑脱抵抗力は３㎜以下」，つまり，ミシンの縫い目が引っ張りによってスリップする幅が３㎜以下と定められている．この基準に適合させるため，仕上加工場では，種々の加工の他にスリップ防止加工も行っている．

このスリップ防止加工は，シリカやセラミックなどの超微粒子を織物に付与し，糸同士の摩擦抵抗力を上げてスリップを防ぐものである．この加工剤の濃度は，原布のスリップ程度によって決めており，多く使用すると織物の風合い調整を困難にする．したがって，品質基準に適合する最少加工剤量が決定できれば風合いの向上と加工の安定性，加工前のラボテストの簡素化，短納期対応など数々のメリットがある．

そこで，各種組織や規格の異なる織物にスリップ防止加工を施し，織物組織や密度，番手とスリップ安定性の関係について検討した．

2　実験方法

2．1　試　料

試料織物は，たて糸よこ糸共綿120番手双糸の晒糸を用い，組織を平，綾，朱子，オックス（2/2，3/2，4/2）の６種類，各々組織のよこ密度を98，87，76，65本/インチの４段階に変えて合計24点を製織した．但し，たて密度は120本/インチ一定とした．

また，企業で製織されたものの中から，各種組織，密度，番手の異なる綿織物を無作為に調達し試料とした．調達した試料を組織別に分類すると，ドビー41点，平40点，綾22点，オックス10点，ヘリンボン９点，袋１点の合計123点である．

2．2　スリップ防止加工

試料織物を毛焼き－糊抜き－シルケット加工した後，それぞれ４分割し，スリップ防止加工剤濃度０，0.5，1.0，3.0wt%に柔軟剤を一律0.5wt%添加した液を用い，２dip，２nip 法で浸漬－絞りを行い乾燥した．絞り率は，加工剤の付着量を一定にするため，全て100%とした．その後，幅調整と斜形修正のためヒートセット加工とサンフォライズ加工を行った．

使用したスリップ防止剤は，カタロイドＳ－20(触媒化成工業(株)製)，柔軟剤は，シリコンソフナーＡＹ－820(大原パラヂウム化学(株)製)である．

2．3　スリップ幅の測定

スリップ幅は，JIS L 1096 6.21.1 B法にある縫目滑脱法に基づき，引張試験機（(株)島津製作所製オートグラフＡＧ－1000B型）で荷重５kgfまで引張り，約30分放置後500gfの荷重をかけて，ミシン縫い目の開き幅を測定した．織物のたて糸に直交縫い目の開きをたて方向，よこ糸に直交縫い目の開きをよこ方向とし，各試料共たて，よこ３点ずつ測定した．

3　結果と考察

スリップの大小は，織物の組織や密度，糸の素材や番手に起因するところが大きい．これは，たて糸とよこ糸の交錯の仕方や交錯点数，糸の番手や織り密度から求めるカバーファクター，この他，単糸か双糸，スパンかフィラメント等の糸構造によって左右されると

考えられる．カバーファクターとは，糸を隙間なく並べたときの被覆面積の割合をいい，糸の素材によって異なるが綿番手に換算すると次式で表される．

$$\text{たてカバーファクター} Kw = Nw / \sqrt{Sw}$$
$$\text{よこカバーファクター} Kf = Nf / \sqrt{Sf}$$
$$\text{クロスカバーファクター} Kc = Kw + Kf - Kw \times Kf / 28$$

Nw：たて密度　Sw：たて糸番手
Nf：よこ密度　Sf：よこ糸番手

今回試験用に試作した織物は，たて糸の番手と密度が120番手双糸，120本/インチと共通で，よこ密度のみ変えているため，たてカバーファクターKwは全て同じ値15.5となり，よこカバーファクターKfが異なる．したがって，各織物の４段階に変えたよこ密度をよこカバーファクターKfに置き換えて論じた．

まず，組織の違いによるスリップ安定性を検討した．図１に織物組織とスリップ幅の関係をよこカバーファクターKf別に示した．このデータは，スリップ防止剤を入れずに加工した原布の測定結果である．図１より，たて方向，よこ方向とも平織物が最もスリップが小さく，次いで綾織物，朱子織物，オックスの順となる．また，このスリップ幅は，よこ方向の方が大きく，しかも，よこカバーファクターKfが8.4の織物では各組織共一段とスリップし易くなることがわかる．一方，たて方向のスリップは，よこカバーファクターKfに影響しないようである．この平，綾，朱子の順は，山田氏らの報文[1]でも実証されているがオックスについては研究されていない．今回の測定結果で，オックスのスリップ特性に特異な傾向が見られた．オックスとは，基本的にたて糸とよこ糸がそれぞれ２本ずつの引き揃えの平組織をいうが，本文では，これをオックス2/2とし，たて糸が３本，よこ糸が２本をオックス3/2，たて糸が４本，よこ糸が２本をオックス4/2と表現し，３点のオックスを比較した．スリップの大小は，たて方向とよこ方向で異なり，たて方向は，オックス2/2が最も小さく，次いでオックス3/2，オックス4/2となる．よこ方向は，この逆でオックス2/2が最も大きくなる．つまり，オックス2/2は，たて方向はスリップが小さいが，よこ方向は最もスリップし易いことになる．この傾向は，よこ密度を４段階に変化させても同じ結果となっている．オックス2/2の方が，オックス3/2，4/2に比べて交錯点数が多く，当然スリップは小さいと考えられていた．しかし，たて方向は理論どおりであるが，よこ方向はスリップし易いことがわかった．このオックス4/2のよこ方向のスリップが小さいことを考察すると，よこ糸に直交する縫い目に力が加わったとき，たて糸の引き揃えの４本が重なり合って，より太い一本の束となってよこ糸に接し，摩擦抵抗力を大きくしているものと推察される．

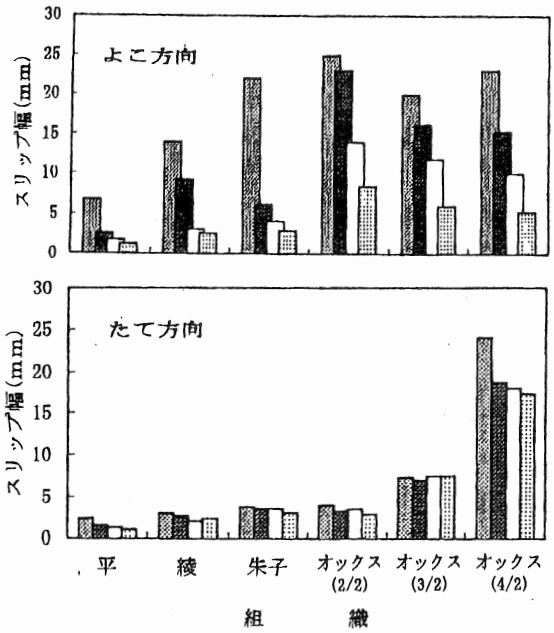


図１　織物組織とスリップ幅の関係
よこカバーファクターKf：　8.4　9.8　11.2　12.6

また，各組織におけるスリップ防止加工の必要性やその効果について検討した．図２に平織物のスリップ防止剤濃度がスリップ幅に及ぼす影響について，よこカバーファクターKf別に示した．同様に，図３には綾織物，図４に朱子織物，図５にオックス2/2，図６にオックス3/2，図７にオックス4/2を示した．

平織物は，相対的にスリップは小さいが，よこ方向では，よこカバーファクターKfが8.4の織物で品質基準のスリップ幅３mmを超えている．このよこカバーファクターKfが9.8までの平織物は，スリップ幅が３mm以下に止まっているのに対して，これを過ぎると急にスリップし易くなることから，よこカバーファクターKfが9.8と8.4の間にスリップ安定性の変化点があるものと思われる．よこカバーファクターKfが8.4の様なよこ密度の少ない限界を超えている織物では，スリップ防止加工剤の濃度が1.0wt%くらいでは改善されず，3.0wt%程度必要であることがわかる．

綾織物のたて方向も平織物と同様にスリップが小さいが，よこ方向は，よこカバーファクターKfが11.2を下回り9.8や8.4になると比例的に大きくスリップする．

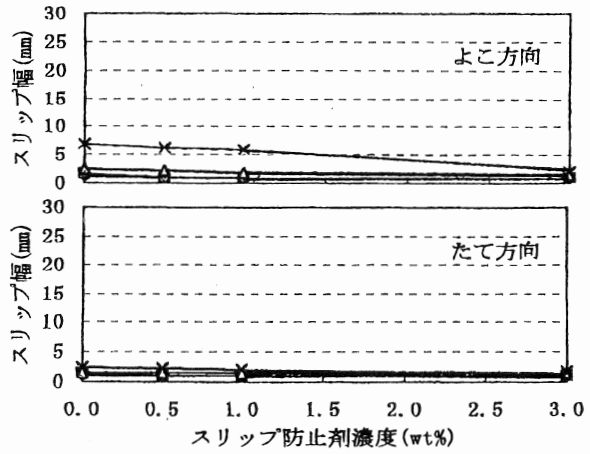


図２ スリップ防止加工における加工剤濃度とスリップ幅の関係（平織物）

よこカバ-ファクタ-Kf：-✳-8.4 -△-9.8 -▨-11.2 -◆-12.6

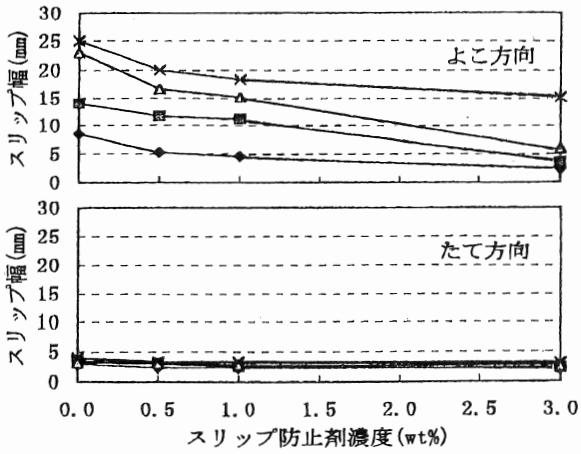


図５ スリップ防止加工における加工剤濃度とスリップ幅の関係（オックス2/2）

よこカバ-ファクタ-Kf：-✳-8.4 -△-9.8 -▨-11.2 -◆-12.6

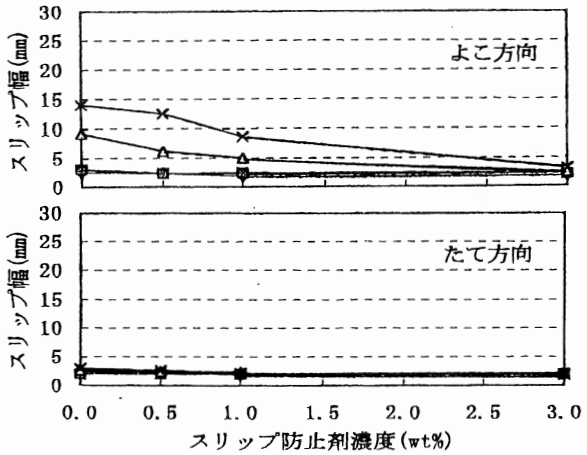


図３ スリップ防止加工における加工剤濃度とスリップ幅の関係（綾織物）

よこカバ-ファクタ-Kf：-✳-8.4 -△-9.8 -▨-11.2 -◆-12.6

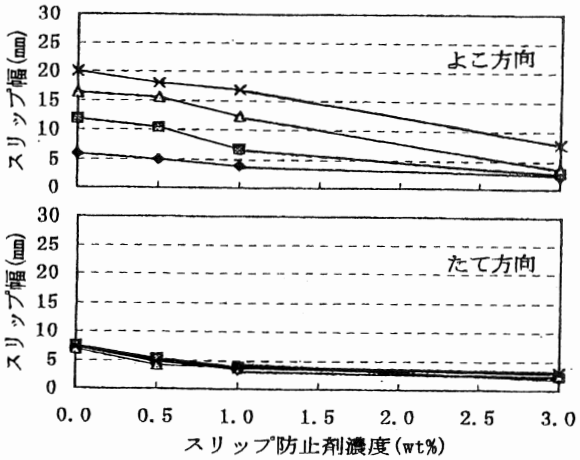


図６ スリップ防止加工における加工剤濃度とスリップ幅の関係（オックス3/2）

よこカバ-ファクタ-Kf：-✳-8.4 -△-9.8 -▨-11.2 -◆-12.6

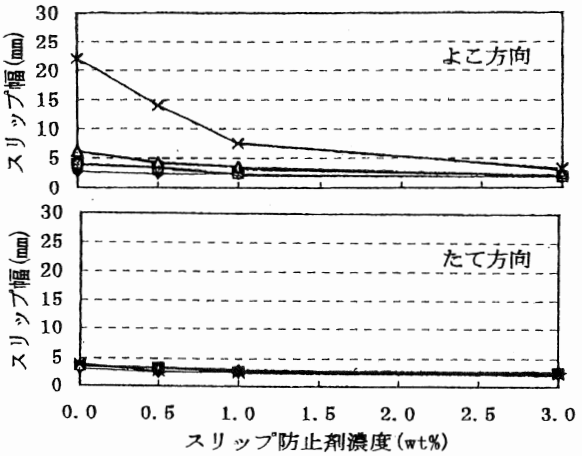


図４ スリップ防止加工における加工剤濃度とスリップ幅の関係（朱子織物）

よこカバ-ファクタ-Kf：-✳-8.4 -△-9.8 -▨-11.2 -◆-12.6

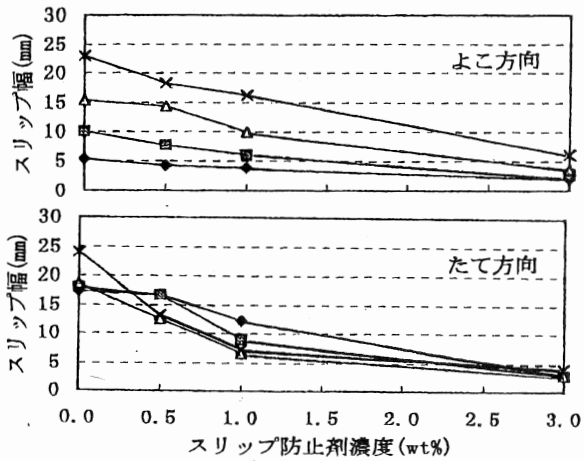


図７ スリップ防止加工における加工剤濃度とスリップ幅の関係（オックス4/2）

よこカバ-ファクタ-Kf：-✳-8.4 -△-9.8 -▨-11.2 -◆-12.6

よこカバーファクターKfが11.2までの織物はスリップ防止加工は必要ないが，よこカバーファクターKfが9.8の織物で2.5wt%，8.4の織物では3.0wt%のスリップ防止加工剤が必要と思われる．また，スリップ安定性が急に悪くなる変化点は，よこカバーファクターKfが11.2と9.8の間にあり，平織物よりもスリップし易い組織であることがいえる．

朱子織物のたて方向も，よこカバーファクターKfに関係なく平織物，綾織物と同じような傾向を示しているが，原布では綾織物よりも若干スリップが大きい．よこ方向のスリップは，よこカバーファクターKfが12.6から9.8までは緩やかにスリップが大きくなるが，9.8を下回ると急にスリップし易くなる．朱子織物のスリップ安定性の変化点は，この9.8から8.4の間にある．スリップ防止加工の効果は，朱子織物の方がよく，よこカバーファクターKfが9.8以上の織物は，加工剤濃度1.0wt%程度で充分に改善される．

オックスのたて方向は，2/2を除き品質基準値を超え，よこカバーファクターKfに関係なくほぼ同程度のスリップ幅を示している．一方，よこ方向は2/2＞3/2＞4/2と順はあるものの，スリップ幅がたて方向に比べ非常に大きい．そして，よこカバーファクターKfに大きく起因し，その値が小さくなればスリップ幅が大きくなっている．したがって，よこカバーファクターKfをできる限り大きくとれる規格が必要である．当然，全てのオックスにおいてスリップ防止加工を施さない限り商品として使用できない．この加工では，スリップ防止剤が3.0wt%以上必要ではあるが，その効果は，他の組織に比べて非常に大きい．スリップ防止剤を多く使用することは，織物の風合いを硬くするが，もともとオックスは柔らかい組織であるため多少は緩和される．

次に，近年業界で製織された織物での試験結果をまとめた．表１に各スリップ防止剤濃度ごとに加工した織物において，スリップ幅がたて方向，よこ方向どちらかが３㎜以上となる織物の点数および割合を各組織ごとに示した．スリップ防止剤を入れずに柔軟剤のみ0.5wt%加えて加工した原布では，やはり平織物が40点中３点(７%)と最も少なく，ドビー，綾では約45%，オックスやヘリンボンでは70%～80%が３㎜以上スリップする．全体として37%の織物が品質基準に不適合となり，何らかのスリップ防止加工が必要である．平織物の内，不適合の３点を調べると２点は，20番手３子と30番手双糸で，しかも，密度が28×25，45×32本/インチと極端に少ないものであり，当然スリップが大きくなる．したがって，一般的な平織物に関してはスリップ防止加工は不必要と考えられる．一方，これらの不適合の

表１　滑脱抵抗力(スリップ)の品質基準不適合織物数

組　織	織物数	スリップ防止剤濃度(wt%) 0.0	0.5	1.0	3.0
ドビー	41	18(44)	9(22)	7(17)	2(5)
平	40	3(7)	2(5)	2(5)	1(2)
綾	22	10(45)	9(41)	6(27)	4(18)
オックス	10	7(70)	6(60)	3(30)	2(20)
ヘリンボン	9	7(78)	5(56)	4(44)	0(0)
袋	1	1(100)	1(100)	1(100)	0(0)
合計	123	46(37)	32(26)	23(19)	9(7)

但し，数字は点数，(　)内は割合(%)である．

織物をスリップ防止剤濃度0.5wt%で加工すると，ドビーの効果は大きく半数がクリアーできるが，綾やオックス，ヘリンボンは殆んど効果がない．特にオックスと綾は，濃度3.0wt%で加工しても約20%が改善されず，もっと高濃度のスリップ防止剤による加工や高性能の加工剤の開発などが必要となる．これらの各組織において番手や密度，カバーファクターとスリップ幅の関係を検討したが分析試料数が少なかったため，はっきりとした相関が見い出せなかった．したがって，今後は，より多くの試料を分析し，各組織ごとに検討を加える予定である．

４　結　語

各種織物にスリップ防止加工を施して，織物組織や密度，番手とスリップ安定性の関係について検討した．その結果，①組織別では平織物が最もスリップが小さく，次いで綾織物，朱子織物，オックスの順となる．②オックス2/2，3/2，4/2は，たて方向は2/2が最も小さく，3/2，4/2の順となり，よこ方向はこの逆となる．③一般に平織物の大部分はスリップ防止加工は不必要である．④綾，朱子，オックスをはじめとして産地の約40%の織物にスリップ防止加工が必要であることがわかった．この試験は，播州織加工技術委員会の協力を得て実施したもので，ご協力を賜りました皆様には厚くお礼を申し上げます．また，今回試験した147点のデータと織物見本を組織別にまとめ「スリップ防止加工データ集」を作成し，各仕上加工場に配布した．

参 考 文 献

1)山田，丹羽，繊維製品消費科学，28[8]，326(1987)

オゾンによる綿製品の劣化に関する研究

礒野禎三, 杉本　太, 平瀬龍二

要旨　綿繊維製品への大気中オゾンの影響を明らかにするために, 高温高湿下で綿なま糸, 精練漂白糸および染色糸のオゾン暴露試験を行った. その結果, 染色糸は退色と引張強さの低下が起こったが, 精練漂白糸は今回の条件下ではほとんど変化がみられなかった. なま糸は, 染色糸に比べると程度は少ないが退色と引張強さの低下が起こった. このことにより, オゾンは綿繊維を劣化させないが色素と反応する. さらに, オゾンと色素の反応は綿繊維の劣化を引き起こすと考えられる.

1　はじめに

繊維製品に対する大気汚染物質の影響としては, 窒素酸化物によるアセテート製品の変退色やオゾンによる分散染料で染色したアセテートやナイロン製品の退色が良く知られており, 窒素酸化物による変退色は, 試験方法もJIS規格化されている[1]. また, オゾンに対する染色堅牢度の試験方法はISO規格化されている[2]. これらの現象については, その退色機構等についても良く研究されている[3]. しかしながら, これらの組合せ以外についての報告はあまり多くなく, また, 試験方法も規格化されていない. そこで, 最近話題となっているオゾンの綿製品に対する影響について検討を行った.

オゾンについては, 成層圏オゾンの減少が大きな問題となっており, オゾンを破壊するクロロフルオロカーボン類等の使用が規制されている. しかし対流圏オゾンは, 地域差が大きいが増加する傾向にあり, 最近の50年で約2倍になったとされている[4]. 対流圏オゾンは, 成層圏オゾンの降下も考えられるが, 主に窒素酸化物や非メタン炭化水素に対する紫外線照射により発生し, 光化学オキシダントの主体となっている. 環境中の濃度としては, 神奈川県で月平均値2.5～9.1pphm(標準状態で1pphm=1.013mPa), 月最高値8.7～21.0pphmが報告されているが[5], 世界的規模では最高115pphmの濃度が観測されている[6]. さらに, 室内においてはコピー機やプリンターより多量に排出されており,UL規格ではこれらの事務機器に対して30pphm以下を要求している[7].

オゾンの綿繊維製品に対する影響としては, N.J.Beloinが種々の直接, 反応及び分散染料で染色した綿繊維の一部がオゾンにより変退色したと報告しているのみである[8].

そこで, オゾンの反応染料で染色した綿糸に対する影響を, 機械的性質と変退色の両面から検討を行った.

2　実験

2.1　試料

綿糸としては, 東洋紡績(株)製綿コーマ40番手単糸を用い, チーズ状で精練漂白や染色等の処理を行った. 精練漂白, 染色及び柔軟処理は常法により行った. 染料としてはホルマザン系の2官能型反応染料C.I.Reactive Blue 221を3%o.w.f.用いた.Table1に, 処理方法と処理後の綿糸の引張試験結果を示す.

Table 1 処理方法と処理糸の物性

試料	処理方法	引張強さ (MPa)	伸び率 (%)
A	未処理(なま糸)	323.7	5.4
B	精練漂白	371.8	7.1
C	精練漂白–柔軟	297.0	6.5
D	精練漂白–染色	382.6	6.0
E	精練漂白–染色–柔軟	298.0	6.4

2.2　オゾン暴露試験

オゾン暴露試験は, 試料をポリプロピレン製染色用コーンに約5mmの厚さにソフト巻を行い,(株)山崎精機研究所製GLP–91–C型ガス腐蝕試験装置を用いて行った.

装置の概要をFig. 1に示すが, 本装置は所定のガス濃度, 温度, 湿度に調整された空気が, 試験槽に1000ℓ/hour供給される. 試験槽の容量は91ℓであるので1時間当たり約11回換気される.

2.3　測定

オゾン暴露後の試料は, 引張試験と測色を行った.

引張試験は, 敷島紡績(株)製ST–2000型全自動単糸強力試験機を用いてJIS–L–1095に準拠して行った.

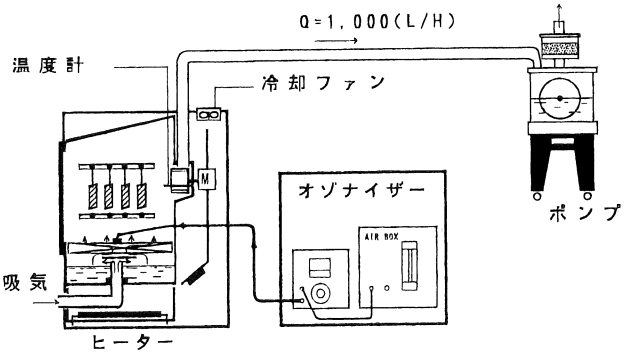


Fig. 1 暴露装置

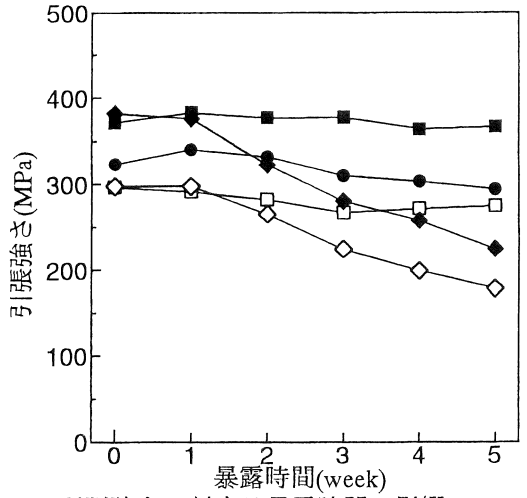


Fig.2 引張強さに対する暴露時間の影響
A(●);B(■);C(□);D(◆);E(◇).

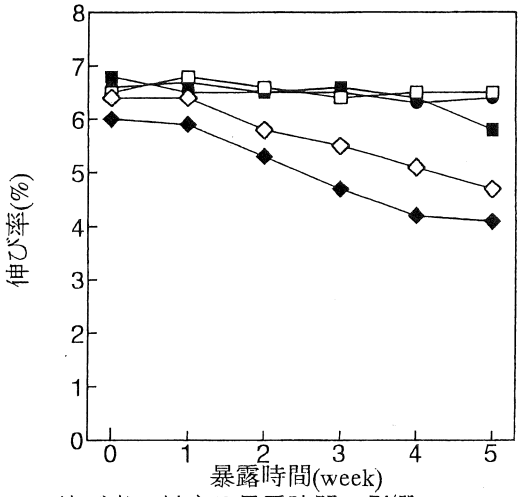


Fig.3 伸び率に対する暴露時間の影響
A(●);B(■);C(□);D(◆);E(◇).

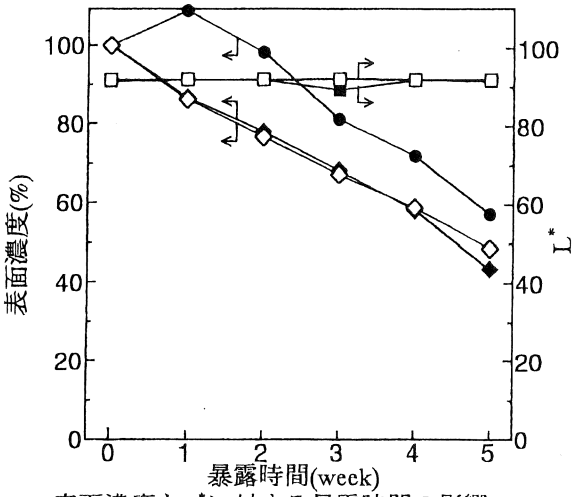


Fig.4 表面濃度とL*に対する暴露時間の影響
A(●);B(■);C(□);D(◆);E(◇).

測色は, マクベス製COLOR-EYE7000型分光光度計を測定部に用いた(株)住化分析センター製SICO-MUC20型CCMシステムを用いて行い, 退色の評価も同システムを用いてオゾン暴露前の試料の表面濃度を100%として行った.

3 結果と考察

オゾン暴露に影響を与える要因としては, オゾン濃度の他に温度と湿度が影響を与えると報告されている. 本研究では傾向の把握に重点を置いたため, オゾン濃度250pphm, 温度50 ℃及び湿度98%と苛酷な条件下でオゾン暴露試験を行った.

Fig.2に引張強さに及ぼす暴露時間の影響を示す. 1週間では少し強くなる試料もみられるが, それ以降では, なま糸Aは時間の経過とともに徐々に強さが低下した. 精練漂白糸B, Cは時間の経過による変化はほとんどみられなかった. しかしながら, 染色糸D, Eは時間の経過とともに強さが低下した. 破断時の伸び率をFig.3に示すが, なま糸及び精練漂白糸は時間経過による変化はほとんど無かったが, 染色糸D, Eは時間の経過とともに伸び率が低下した. 以上のことにより, 染色糸はオゾン暴露により劣化することが明らかとなった. しかし, 精練漂白糸は今回の条件下ではオゾンの影響を受けなかった. なま糸は, 染色糸ほどの変化はみられないが, オゾンにより劣化した. 柔軟処理はオゾン暴露に影響を与えなかった.

Fig.4に染色糸の表面濃度と精練漂白糸の明度L*に対する暴露時間の影響を示す. 染色糸D,Eは時間の経過とともに表面濃度が低下した. 精練漂白糸B,Cは, 染色していないためL*で評価したが, 暴露による影響はみられなかった. また, 柔軟処理による影響は認められなかった. なま糸Aは, 染色していないが生成りの色を基準として評価すると, 1週間以降は染色糸と同様に時間の経過とともに表面濃度は低下

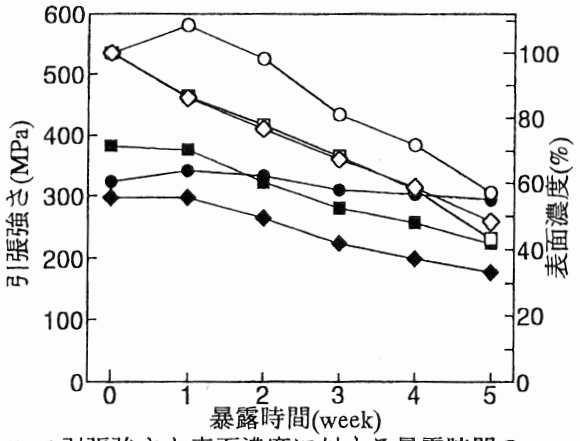


Fig.5 引張強さと表面濃度に対する暴露時間の影響,A(● ○);D(■ □);E(◆◇).実記号:引張強さ,空記号:表面濃度.

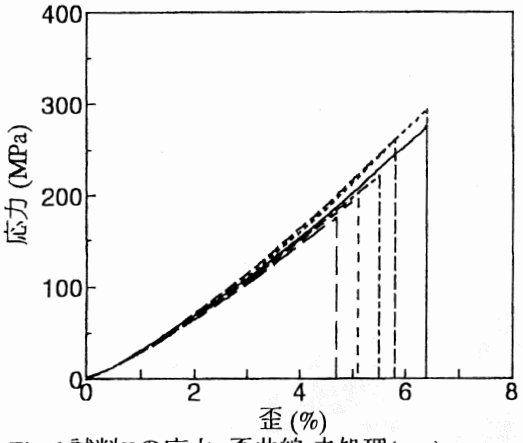


Fig.6 試料Eの応力-歪曲線,未処理(—);1 week(----);2 weeks(– –);3 weeks(–·–);4 weeks(– · –);5 weeks(— ·).

した.

Fig.5 に染色糸 D,E となま糸 A の引張強さと表面濃度に対する暴露時間の影響を示す. 染色糸は, 明らかに引張強さの低下と表面濃度の低下が相関して起こっている. また, なま糸も, 引張強さの低下割合は小さいが, 染色糸と同様に引張強さの低下と表面濃度の低下が相関して起こっている. このことにより, オゾンによる綿繊維の劣化は色素の退色が引き起こしていると考えられる.

Fig.6 に試料 E の S − S 曲線に及ぼす暴露時間の影響を示す. S − S 曲線の形状はほとんど変化せず, 破断時の引張強さと伸び率が低下している. このことにより, 繊維表面の変化ではなく単繊維が劣化したものと考えられる.

4 まとめ

様々な処理を行った綿糸のオゾン暴露試験を行い, 引張特性と退色について測定した結果,

1. オゾン暴露により, 染色糸及びなま糸の引張強さは低下し, 染色濃度も低下した.
2. 精練漂白糸は, ほとんど変化しなかった.
3. 柔軟剤処理による影響は無かった.
4. オゾンは色素と反応し, さらに, この反応により綿繊維を劣化させると考えられる.

参考文献

1) JIS L 0855 窒素酸化物に対する染色堅牢度試験方法
2) ISO 105/G03 Textiles–Tests for Colorfastness. Colorfastness to Ozone in the Atomosphere.
3) R. A. F. Moore et al. *Text.Chem.Color*,**16**, (1984),250
4) 環境庁地球環境部, オゾン層破壊, 中央法規出版,(1995),p186
5) 才木義夫, 日化誌,**1990**,1318
6) A.J.Haagen-Smit,M.F.Brunelle, *Int.J.Air.poll.*,**1**,(1958),51
7) UL 114 Standard for safety–Office appriances and business equipment.
8) N.J.Belon,*Text.Chem.Color*,**5**,(1973),128

高感性織物開発に関する研究

古谷　稔，中野恵之，瀬川芳孝，長谷川勝

要旨　棒刀・伏せ機装置に替わる均等組織付与技術を導入した新しい写真織の製造方法を開発し，この製造方法で製造した写真織は，ミシン縫い目のスリップ量が減少し織物としての安定度が増すことがわかった．

１　緒　　言

コンピュータの進歩により，デジタル画像処理が高度化され、織物の生産に対して，感性を優先するデザイン面から直接アプローチすることが容易になった．そこで，パソコンで製織データが作製できる写真織について，その製造方法と製品の性能について研究を行った．

写真織は，１８５０年頃に西欧で発達したジャカード織物の一種である．その頃の技術では，精密な下絵を描いた上で，充分に吟味された濃淡の織物見本を基に，ジャカード紋ほり職人が精密な写真織になるように紋組織を決定しジャカード織機で製造していた．その後，ジャカード織機に棒刀及び伏せ機装置を付けて製織できるようになった．

本研究では，この棒刀，伏せ機装置を使わず，しかも、より組織を安定させるために、電子ジャカード織機とパソコンを用い，写真などの基絵を画像処理して写真織を製織する技術を開発した．

写真織は，色糸の疎密を利用して写真を表現するため糸の組織点が不均衡で，織物の物性，特にミシン縫い目のスリップ（滑脱）が大きい欠点がある．したがって，主にインテリア用品に用いられ衣料用にはならなかった．写真織は，平組織や綾組織など組織点の均衡がとれている織り方では表現できないた



図１　基になる写真



図２　図１を二値化した画像

めスリップしやすいことは当然であり，本研究で開発した新しい写真織では組織点をより多く付加させ，写真織のデザイン的表現力及びスリップ安定性の向上を図り，衣料用織物としての実用化について検討した．

2　写真織の製造と実用化の検討

新しい写真織は，画像処理的手法により棒刀及び伏せ機装置を必要とせず，同等の効果を引き出す方法を導入したもので，一定の距離を保つ組織点を二値化した画像に付与することが特徴である．本研究のテーマであるスリップ安定性の向上には，組織点の数を多くとる必要があり，写真織の実用化には不可欠な技術であると考えられる．

ここで，新しい写真織の製織工程を示す．

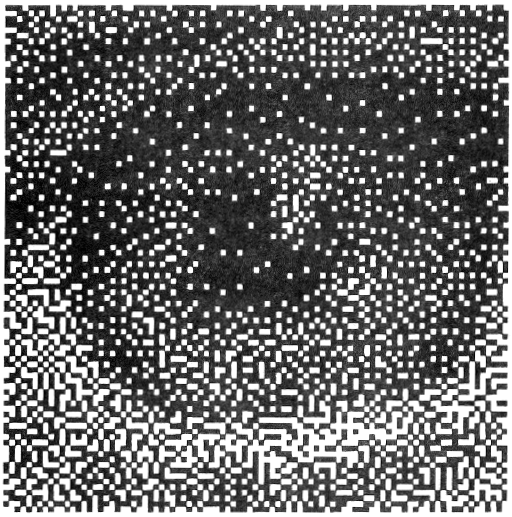


図３　図２を拡大した画像

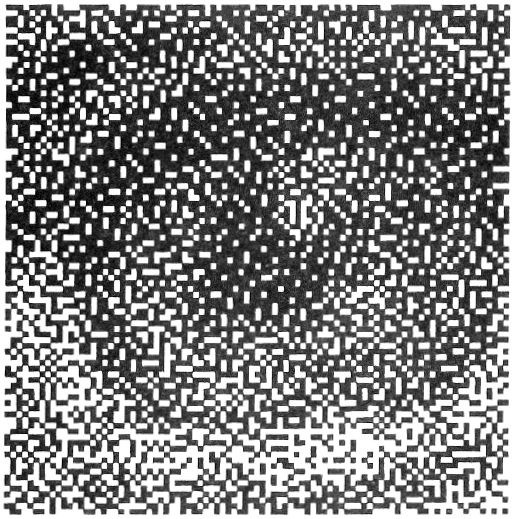


図４　写真織用のデータ

①基になる絵（ビデオ，写真，グラビア等）（図１）
②パソコンへ画像入力(デジタルカメラ等)
③画像処理（画像の整理，画像の二値化）（図２，図３）
④電子ジャカード用データの作成（棒刀・伏せ機の概念の導入）（図４）
⑤電子ジャカード織機による製織．

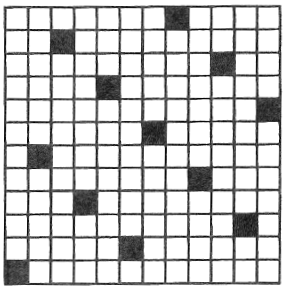


図５　白い部分に用いた組織

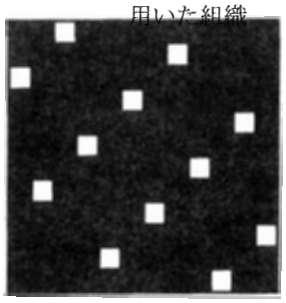


図６　黒い部分に用いた組織

図１は基になる写真であり，グラビアは勿論のことビデオからでも可能で，これをパソコンに入力し，二値化したものが図２である．組織点の均衡状態を見るため，図２の眼の部分を拡大したものを図３に示した．図３でわかるように連続した黒や白い部分が多く，組織点の数も少なく均衡がとれていないことがわかる．このデータを用いても製織できるがスリップ幅が大きく商品化が難しい．そこで，図４に見られるように二値化処理した画像に，棒刀及び伏せ機装置の働きに変わる均等組織付与技術を導入して，組織していない部分にデザイン的表現力を低下させることなく組織点を付加した．すなわち，図３の白い部分に図５を，黒い部分に図６の組織を付加するもので，この時に用いる組織のレピートサイズは、８×８～１６×１６（たて糸レピート本数×よこ糸レピート本数）が適当で，これより小さいと表現力が著しく低下し，大きすぎるとダイヤ状の柄が紋ぐせとして浮かんでくる欠点がある．また，白い部分と黒い部分に異なるサイズの組織を付与することも可能で，二値化した画像全体のたて糸とよこ糸が織物表面に現れている割合が大きく違う時には，この差を小さくでき，組織の均衡が図れるとともに製織性も向上する．

このように製織を改良した写真織は，組織点が多く当然スリップ安定性も向上していると考えられる．

そこで，従来の写真織（製織工程の③までで製織したものとする）や一般的な標準組織の織物と比較して衣料用としての実用化を検討した．比較検討し

た織物は，標準的な平織，綾織，朱子織，オックス，バスケット織（2種類）の6種類と従来法による写真織及び新しい写真織の計8種類で，同一の素材，番手，密度で製織した．このスリップ量の測定は，JIS L 1096 D 法に規定されており，ミシンの縫い目を5 kgfの荷重で引張った際に開く幅を測定するもので，産地の織物品質基準として3㎜以下とされている．この基準は，標準的な組織の織物でも難しく，一般にスリップ防止加工を施すのが通例となっている．したがって，調整した8種類の織物に対してスリップ防止剤濃度を0%，0.5%，1%，3%の4段階で加工しスリップ幅を測定した．

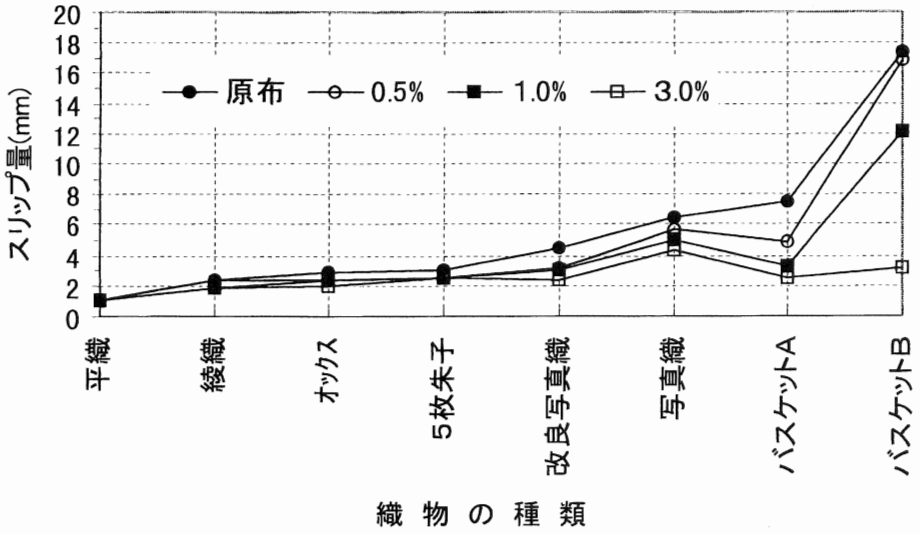


図7　織物とスリップ防止剤の使用効果

その結果を図7に示した．織物の組織別で比較すると，スリップ量が小さい織物は，平織，綾織，オックス，朱子織の順で，写真織は，これらより悪いがバスケット織（3/2）及び（4/2）よりスリップしにくいことがわかる．特に，バスケット織（4/2）はスリップしやすいがスリップ防止剤3%（□印）で加工することで大幅に改善されることがわかる．これは，組織点が均衡にあるためで写真織のように不均衡な織物はその効果が少ない．しかし，新しい写真織は，従来の写真織と比較してスリップしにくいことがわかる．これは，組織点が増えたことに起因していると考えられ，しかも，従来の写真織ではスリップ防止加工を施しても3㎜以下にはならなかったものが，わずか1%（■印）の加工剤で3㎜以下に抑えられることがわかる．したがって，新しい写真織は，加工剤の助けを借りるものの衣料用への実用化が可能であることがわかった．

3　結　　果

棒刀・伏せ機装置に替わる均等組織付与技術を導入した新しい写真織は，デザイン的表現力を向上させるとともに，ミシン縫い目のスリップ量が減少し織物としての安定度が増すことがわかった．

この結果，新しい写真織を衣料用途に向く素材として位置づけることができた．

参 考 文 献

1) 田島弥一，織物組織意匠法，京都書院，(1965)，p．24
2) 林　雅子，被服材料学，実教出版，(1975)，p．65
3) Jeff Prosise，グラフィックス入門，インプレス，(1965)，p．24

光触媒を利用したポリエステル繊維の表面処理について

杉本　太，長谷川勝，礒野禎三，瀬川芳孝，中野恵之，平瀬龍二，小紫和彦

要旨　光触媒機能を有する酸化チタンを用いて，紫外線照射によるポリエステル繊維の表面処理を挙げ，その表面変化の観察を紫外線単独で照射した場合との比較検討を行った．その結果，酸化チタンを用いて，水中で紫外線照射処理をした試料は、UV単独で処理したものと表面形状が明らかに異なり，穴状の凹凸構造が得られた．また，その表面形状の変化の進行は，気相系で酸化チタン-UV照射したものの方が速いことが判明した．

1．緒　　言

酸化チタンはこれまで白色顔料やポリエステル糸などの艶消し剤として主に用いられてきたが、現在，その光触媒としての機能が注目を浴びている[1)]．

その原理は，酸化チタンが波長380nm以下の近紫外光を吸収すると，価電子帯から伝導帯へ電子が励起され，それにより価電子帯は正孔(h^+)が，伝導帯には電子(e^-)が生成する．生成した正孔は，酸化チタン表面の吸着水のOH^-に補足されてOH・となり，その強力な酸化力により有機物成分を分解する[2)]．一方，電子は空気中の酸素又は水中からの溶存酸素を還元してO_2^-となり，H^+と反応してHO・を生成し，酸化分解に寄与する[3)]．

こういった触媒作用により，防菌，防汚および防臭効果を利用した製品[4)]，大気中のNOxの除去剤[5·6)]，水処理[7~9)]など幅広い用途がある．

そこで、上記のような酸化チタンの触媒機能に着目し，酸化チタンを用いた紫外線照射によるポリエステル繊維表面の改質を挙げ，繊維表面の保水や吸湿性，帯電性や染色における黒濃色化処理や深色化（彩度の高い発色）の改善など機能性の開発を目標とした．特に本報では，試料にPETフィルムを用い，その表面変化の観察を紫外線単独で照射した場合との比較検討を行い，新しい知見が得られたので報告する．

2．実　　験

2.1　試料および光触媒

PETフィルム（ダイヤホイル,三菱樹脂（株）製）は,厚さ100μmを使用し，試料表面をメタノールで洗浄後,実験に供した．

使用した酸化チタン粉末は，富士チタン工業（株）製光触媒用酸化チタンTP-2Y（一次粒子:0.05μm,アナターゼ型）を使用した．

2.2　装置および測定条件

紫外線照射装置は，光源として，発光管の有光長70mm,400Wの高圧水銀ランプ（理工科学産業（株）製UVL-400HA型）を用い，中心から約50mmの距離で最大24時間まで照射した．試料は，200mg/lの二酸化チタン懸濁液中に浸漬した場合および，試料表面に酸化チタン粉末を付与させ，適度な湿度を与えた気相系の場合で紫外線照射(UV)を行った．所定時間照射を行った後，試料表面に付着している酸化チタンを水洗除去し，風乾して表面観察に供した．洗浄後の試料表面の酸化チタン除去の確認は，元素分析により行った．

なお，装置の概略をFig.1に示す．

試料表面の観察は，日立製作所（株）製S-800走査型電子顕微鏡(SEM)を用い，深さ方向の観察は，デジタルインスツルメンツ社製，Nano Scope IIIa走査型プローブ顕微鏡(AFM)を用いて測定した．

酸化チタンの元素分析は，フィリップス社製EDAXエネルギー分散型X線マイクロアナライザーを用いた．

粒度分布測定は，堀場製作所（株）製LA-910型光散乱粒度分布測定装置を用いて酸化チタン粉末を蒸留水に懸濁させて測定を行った．

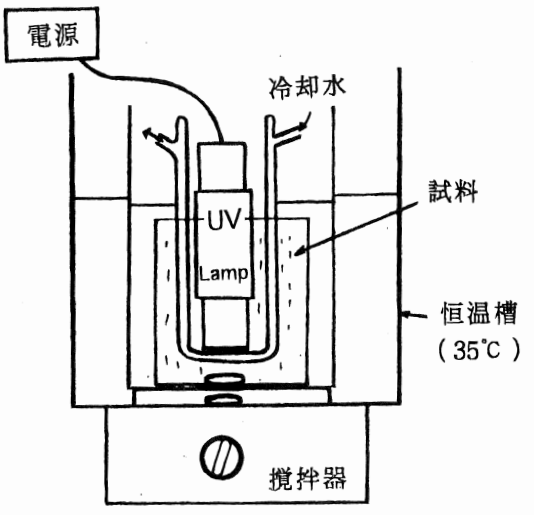


Fig.1　紫外線照射装置



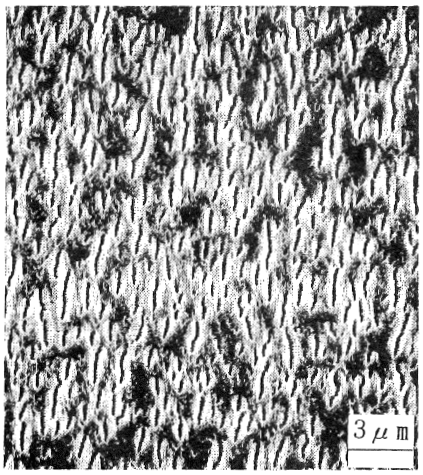
未処理



５ｈ



１０ｈ



２４ｈ

Fig.2 水中に浸漬した状態でのUV単独処理における試料のSEM像

３．結果および考察

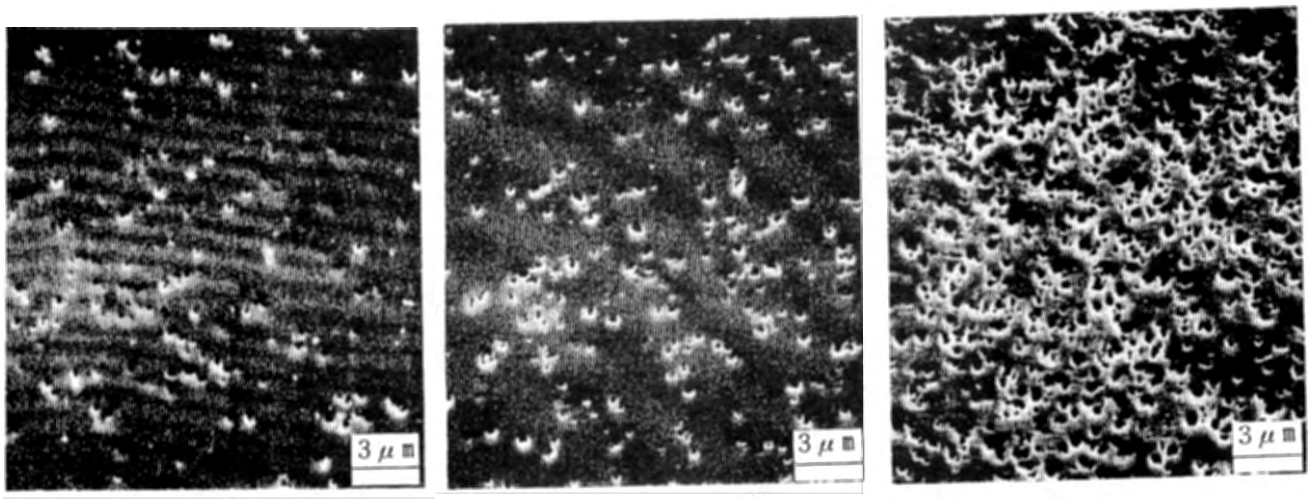
３．１水中に浸漬させて紫外線照射した場合の試料表面の変化

水中にPETフィルムを浸漬させた状態で紫外線を最大24時間照射した結果，UV単独（触媒無添加）の場合，Fig.2に示すように表面の形状は，24時間の照射で，長さ0.5～3μm程度の縞柄の凹凸が見られ，深さはFig.4(2)のAFM像により，数10nm程度であった．

一方，水中に酸化チタン粉末を懸濁させた200mg/l溶液にPETフィルムを浸漬させた状態で紫外線照射処理したものは，深さ数10～60nmで(Fig.4(3))，穴状の形態（口径約0.1～0.5μm）が，Fig.3のSEM像により観察され，UV単独処理とは異なる酸化チタンの効果が得られた．この酸化チタンの光触媒能は，適度の水分がないとその効果は得られない．かつ，触媒と接する部分でこの効果が起こるものと考えられた．

３．２気相中で紫外線照射した場合の試料表面の変化

触媒による凹凸効果を見るため，試料表面に酸化チタンを付与させ，適度な湿度を与えた気相系でUV照射を行い，その表面の凹凸変化の度合いを観察した．その結果，UV単独で処理した試料は，Fig.5に示すように，24時間のUV照射でも水中の場合に比



５ｈ　　１０ｈ　　２４ｈ

Fig.3 水中に浸漬した状態での酸化チタン-UV処理における試料のSEM像

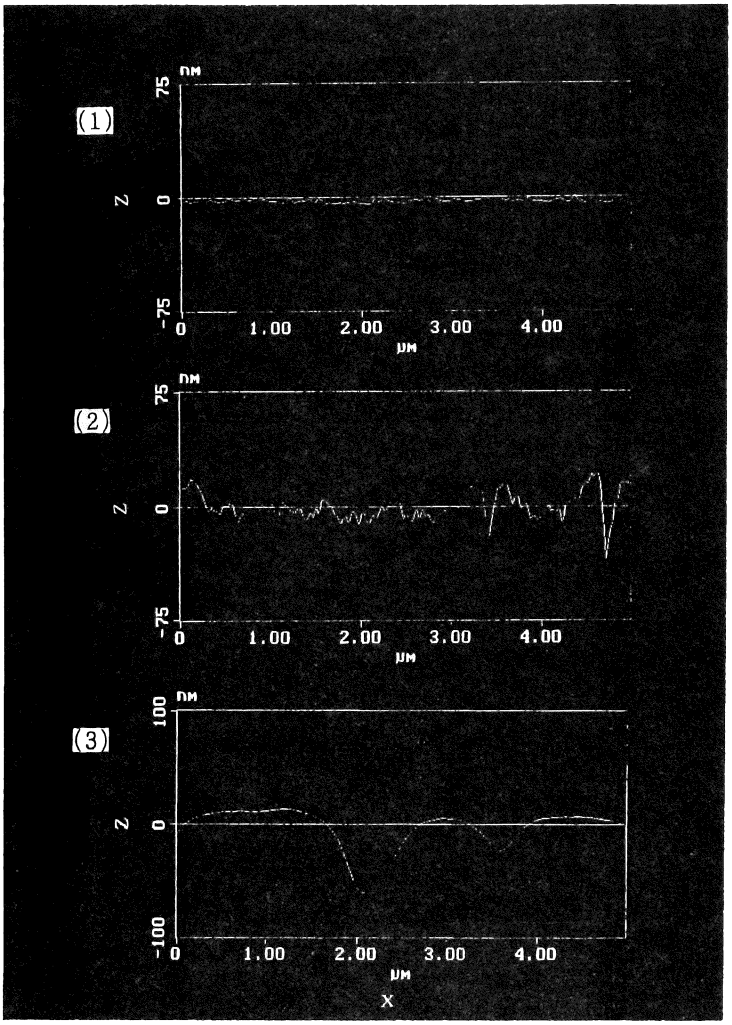


Fig.4 水中に試料を浸積した場合のAFM測定における深さ方向の分析
(1)Blank,(2)UV 24h,(3)TiO_2 200mg/l+UV24h

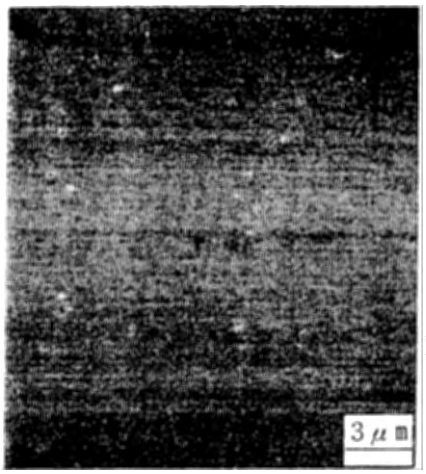


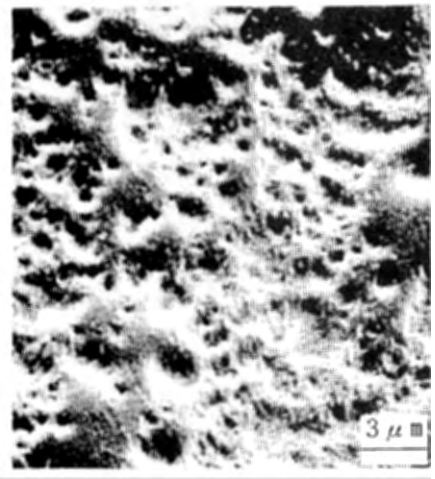
Fig.5 気相中でのUV単独処理における試料のSEM像



5 h

べ表面の縞柄の構造は認められず，未処理(Fig.2)の場合とほとんど変わらなかった．また，AFMによる深さ方向の凹凸変化も未処理の場合(Fig.4(1))とほぼ同様であった．

一方，酸化チタンで処理した表面の凹凸構造は水中の場合と異なり，Fig.6,7に示すように，15時間のUV照射で穴状の形状も全体的に凹凸が顕著になり，口径およびその深さも最大で各々約2μm,130nmであり，その規模も大きい．また、Fig.3の場合と比べると，表面の凹凸の滑らかさが異なっている．水中で行った場合，表面が洗い落されているように推察される．気相系で行ったものは，表面を元素分析しても酸化チタンの存在は認められず，PETのオリゴマー的なものが生成しているものと思われる．したがって，酸化チタンの接する度合いが大きいほど，その変化は大きく，また，UVの照射時間が5時間でも表面形態の変化が大きく，水中の場合よりもその進行の速いことが明らかとなった．



15 h

Fig.6 気相中での酸化チタン-UV処理における試料のSEM像

3．3試料の表面変化におよぼす酸化チタンの粒子径の影響

酸化チタン粒子は，一次粒子で0.05μmであるが，水中では粒子の凝集が考えられる．そこで，酸化チタン粉末を蒸留水に懸濁させ，粒度分布を測定した．結果をFig.8に示す．図より酸化チタンの粒子径は約0.1～20μmの範囲の分布状態で凝集しており，その平均粒径は4.42μmであった．また，酸化チタン存在下でUV照射を行い，所定時間後，未水洗の酸化チタンが付着した状態で，試料のSEM像を観察した結果，Fig.9に示すように，酸化チタンの凝集した粒子が試料に接している部分で，穴状の凹凸が見られるのがわかる．したがって，SEM像の凹凸の大きさや酸化チタンの凝集した粒子径から考えると，粒子径が0.1～0.5μm前後の大きさで光触媒の効果が発揮され，それ以上の粒子径の場合，表面積の低下および試料表面からの粒子の脱落のし易さなどから考えると，その効果は小さいものと思われる．

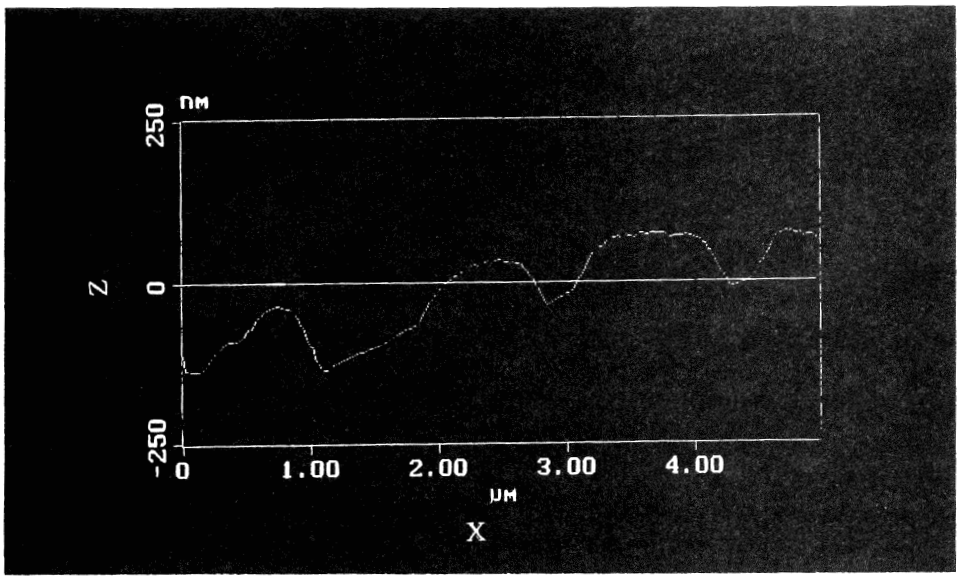


Fig.7 気相中に試料を置いた場合のAFM測定における深さ方向の分析
TiO_2 200mg/l+UV24h

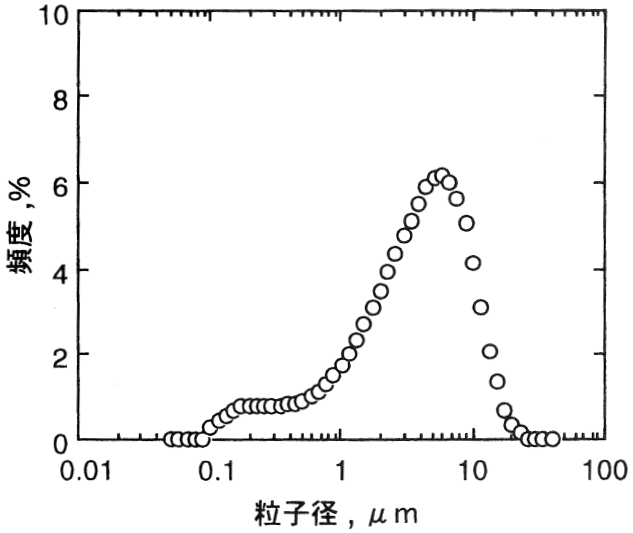


Fig.8 酸化チタン粉末の粒度分布

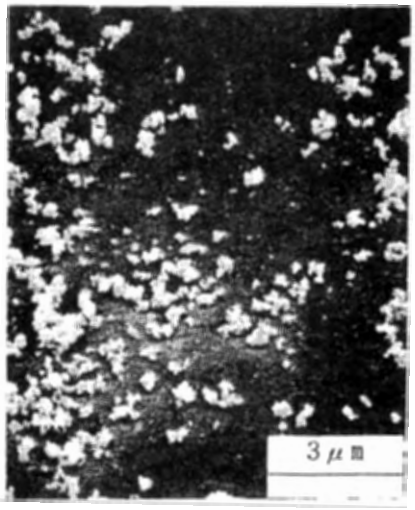


Fig.9 試料に酸化チタンが付着した状態のSEM像

4．結　論

光触媒機能を有する酸化チタンを用いて，紫外線照射によるポリエステル繊維表面の処理を挙げ，その表面変化の観察を紫外線単独で照射した場合と比較検討した結果，

1）水中で酸化チタンによりUV処理した試料は，穴状形状を示したのに対し，水中でUV単独処理した場合，24時間の照射で縞柄の構造が認められ，両者の表面は明らかに異なるものとなった．

2）試料を気相系でUV照射した場合，24時間の照射においても，縞柄の形状は認められなかった．一方，酸化チタンで処理した場合，表面の穴状構造の凹凸は見られたが，水中の場合に比べてその変化は著しく，その凹凸の規模も大きかった．また，気相系の方が，表面変化の進行が速いことがわかった．

3）光触媒の効果は粒子径0.1～0.5μm前後で大きく，それ以上の粒子では表面積の低下や試料表面か

らの粒子の脱落などで，その効果は小さいものと考えられる．

本研究を進めるにあたり，触媒の提供ならびに貴重なアドバイスをして頂きました富士チタン工業株式会社 金沢吉十郎氏，村上　武氏の各位に深謝の意を表します．

参 考 文 献

1）清野学編：「酸化チタン（物性と応用技術）」，技報堂出版(1993)p.35.
2）佐藤敦久編：「水処理（その新しい展開）」，技報堂出版(1992)p.204.
3）窪川裕，本多健一，斉藤泰和編：「光触媒」，朝倉書店(1995)p.56.
4）豊田宏，工業材料，46(5),110(1998).
5）山下貢，工業材料，46(5),114(1998).
6）沢野新吾，工業材料，46(5),28(1998).
7）周岳渓，久永輝明，田中啓一，日化第75秋季年会予稿集，p.314(1998).
8）國藤勝士，前田新悟，本行節輝，日化第75秋季年会予稿集，p.313(1998).
9）田中啓一，A.P.Rivera，M.F.V.Capule，久永輝明，用水と廃水、38,279(1996).

セルロース系繊維の酵素処理モニタリング技術

中野恵之，瀬川芳孝，小紫和彦，平瀬龍二，
杉本　太，仙崎俊明，角田和成，木村良晴[*1]

繊維工業指導所　　＊１　京都工芸繊維大学

要旨　綿，麻 などのセルロース系織物を酵素減量処理する際に，加水分解の進行度をアッセイする必要がある．ここでは，酵素処理により生成するグルコースを検知するセンサーの基礎検討や，それをもとに化学発色を応用した高感度グルコース検出系の開発結果を示す．さらに，それを組み込んだ検出機器の実用化の可能性を模索した．

１　はじめに

通常，綿やレーヨン等のセルロース系繊維の風合い改質には，セルラーゼを用いた酵素処理を行っている．この酵素処理における評価は，生地の減量率や引裂強度，引張強度の物性試験で対応しているが，これらの評価方法には時間がかかり，加工時の酵素処理状態を瞬時にしかも的確に評価する方法ではない．

したがって本研究では，これらの評価方法以外に酵素処理効果を工程中に把握する方法を模索し，酵素処理技術の確立や品質管理技術や酵素処理工程の省力化に役立てることを目的として酵素処理液の分析を中心に検討を進めてきた．

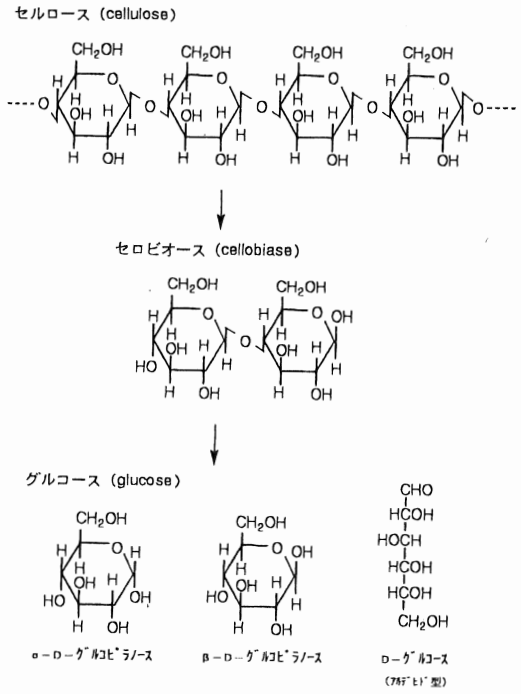


図１　セルラーゼによる綿繊維の分解

セルラーゼを用いてセルロース系繊維を分解する場合，初めにセロビオースに分解され，さらにグルコースに分解されることがわかった[1)]．（図１）そこで，これら糖類を分析，定量することから，セルラーゼによってセルロース繊維が分解していく状態を考察した．前回の報告では，液体クロマトグラフを用いて精密な処理液の分析を試みた[2)]．結果として，処理液中に含まれる糖類の濃度や，同じセルロース系繊維でも天然繊維である綿と再生繊維であるレーヨンでは分解状態に違いがあることが推測できた．液体クロマトグラフ法では詳細な分析かつ検討は可能であるが，分析時間が約40分も必要なことから，実際の酵素処理時間が60分程度であることを考慮すると，処理時間中に処理効果を評価することは不可能である．したがって今回は，分解糖のうちグルコースに分析対象をしぼり，センサー膜や化学発色法を利用し，より簡易で短時間での測定方法の確立を試みた．

２　実験

２．１　センサー膜を利用したグルコース定量測定

液体クロマトグラフを用いた分析では，処理液中の糖成分を高精度に測定できるが，測定時間が40分と長く，実用的ではないことがわかった．このため酵素処理分解生成物を簡易に，しかも短時間に定量分析するために，医薬用の血糖値測定器のセンサー膜部分を応用し，精度の高い分析を試みた．この市販測定器は30秒ほどで測定可能であり，また，センサー膜を測色する方法でも１分程度で測定できるため，実用に適している．このセンサー膜を利用したグルコース測定方法での測定可能な濃度を見極め，酵素処理のモニタリングに実用できるか検討した．

血糖値の測定を目的に市販されているメディセーフリーダーＧＲ-１０１を用いて，酵素処理において分解生成すると思われるグルコース濃度を想定した１g/L以下の５段階濃度の試薬グルコースの測定を行った．このセンサー膜は糖の量によって発色濃

度が異なり，紫色に反応したセンサー膜部分をミノルタ（株）製の色彩色差計ＣＲ-２４１型で測色し，ＣＩＥ（Ｌ* ａ* ｂ* ）色差式[3]を用いて濃度を算出し検量線を求めた．

（ＣＩＥ（Ｌ* ａ* ｂ* ）表色系による色差式）
ＣＩＥ（Ｌ* ａ* ｂ* ）色差式はＬ* ａ* ｂ* 系の測色値を得た後に次の演算処理をした数値である．
つまり色空間を設定し，その距離の違いをベクトル量で表現したものを色差として定義している．

$$\Delta E(L^* a^* b^*) = \{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2\}^{1/2}$$

⊿Ｅ：色差
Ｌ* ａ* ｂ* ：ＣＩＥ表色系による測定値

２．２　化学発色によるグルコース定量測定
血糖値測定用の市販品メディセーフリーダーＧＲ－１０１は安価で測定時間も短いが，低濃度の測定精度が不十分であった．そこで，0.2g/L以下のグルコース濃度５段階を調整し，化学発色法により黄色に発色させ分光光度計を用いて定量測定を行った．また，実用化について短時間での測定が必要なため，測定時間の検討も行った．

２．２．１　試薬
（酵素）
グルコースオキシダーゼ（以下ＧＯＤと略す）
ペルオキシダーゼ（以下ＰＯＤと略す）
（基質）
Ｄ－グルコース
ｏ－メトキシベンジジン（以下ｏ－ＤＡと略す）

２．２．２　準備
１）リン酸緩衝液（以下ＰＢＳと略す）ｐＨ６，0.1mol/Lの調整は，リン酸二水素カリウム・0.1mol/L溶液140mlとリン酸二水素ナトリウム・0.1 mol/L溶液20mlを合わせて行った．
２）ＧＯＤ溶液　：25mg/10ml(of PBS)
ＰＯＤ溶液　：5mg/10ml(of PBS)
ｏ－ＤＡ溶液：15mg/10ml(of 0.01N塩酸)
を調整する．
３）ＰＢＳ：ｏ－ＤＡ溶液＝25：1を混合，100ml調整しＡ液とした．

２．２．３　反応操作
Ａ液を5.0mlにＰＯＤ溶液を0.2ml，ＧＯＤ溶液を0.2mlを入れ，それに測定液を0.5mlを混合し軽く振り混ぜた後，蓋をして30℃の恒温水槽に保持した．

２．２．４　測定
発色は分光光度計（日立製作所（株）製，U-2000A）を用いて、波長450nm固定で測定した．

３　結果と考察
メディセーフリーダーＧＲ-１０１による測定では，紫色の発色はあるものの測定器の検出感度が悪く１g/L以下のものはすべて測定不能であったが，色彩色差計ＣＲ-２４１型を用いて測色した場合の色差はグルコース濃度と比例した（図２参照）．しかし，この測定法もセンサー膜に限界があり濃度0.2g/L以下では，相関はとれなくなった．酵素効果をモニタリングする場合に必要なグルコース測定濃度は実際の処理液を液体クロマトグラフで分析した結果から0.2g/L以下と推測できるため，この方法では不十分であることがわかった．しかし，酵素処理における過度処理を防ぐ警告程度の指標であれば利用可能と思われる．
化学発色させたグルコース溶液では，0.0125ｇ/L濃度においても発色が確認できる．低濃度においても視覚によって充分に発色濃度が確認できることがわかった．視覚による感覚的な確認も考えられるが，実際の処理工程では，処理液中に脱落した染料や毛羽などの不純物も多く含まれると思われるため，分光光度計等の機器による測定が望ましいと思われる．
図３に分光光度計を用いて測定した各グルコース濃度での発色時の波長曲線を示す．この結果から，各濃度において最大吸収波長の４５０nmでの測定が適切と考えられ，図４に４５０nmにおいて測定した検量線を示す．その結果から、低濃度のグルコースの定量測定においても十分な測定精度が得られることがわかった．

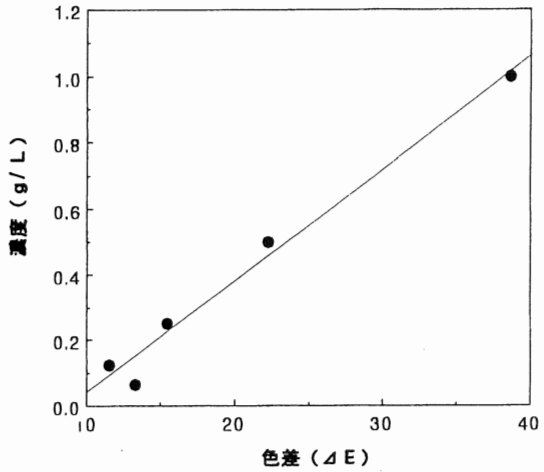


図２　色彩色差計ＣＲ-２４１型を用いて測色した場合の色差とグルコース濃度の関係

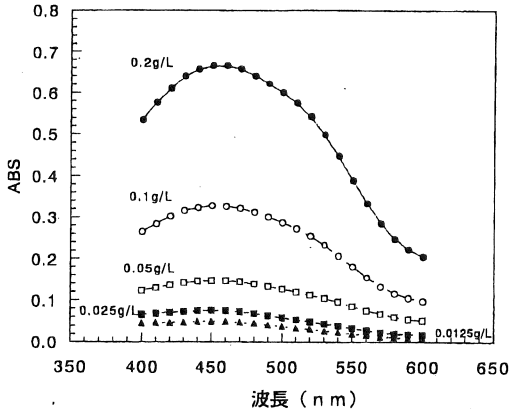


図３　分光光度計を用いて測定した各グルコース濃度での発色時の波長曲線

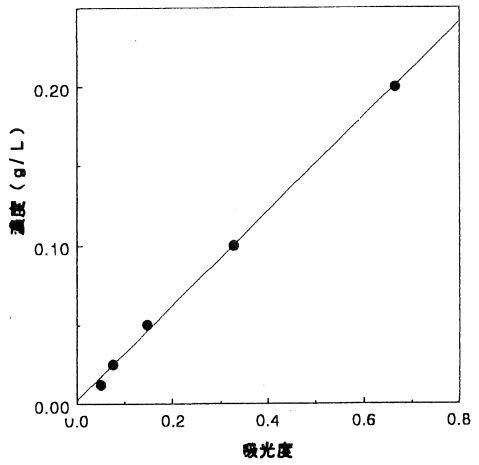


図４　分光高度計で波長４５０nmにおいて測定した検量線結果

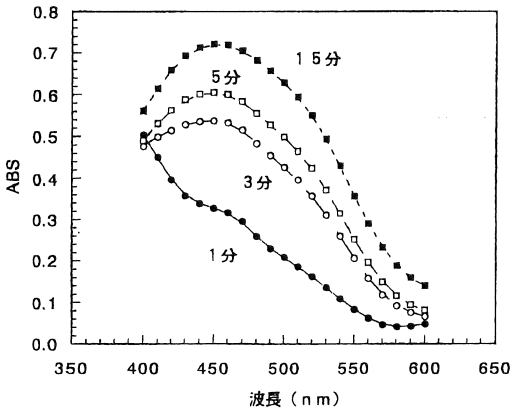


図５　グルコース発色時の反応時間と吸光度曲線の変化

この測定精度であれば，実用での酵素処理開始から分解状態のモニタリングが充分に可能と考えられる．測定時間については，１分～15分における波長測定を行った結果，１分では吸光度曲線が安定しないが，３分で安定した波形となった（図５参照）．反応系を考えた場合，この反応は連続で進み，一定値で安定することはないと思われるため，反応時間を正確に３分に固定し迅速に測定すれば，短時間で精度良く測定できることが明らかとなった．

これらの結果をもとに，酵素によるグルコース分解を評価するコンパクトな装置の試作が可能と考えられる．このような装置を開発すると，酵素処理中に処理布がどの程度の減量加工が施されているか推測することが可能で，過剰処理による布強度の低下による事故を未然に防ぐことができると考える．

４　まとめ

セルロース系織物の酵素減量処理時に加水分解の進行度をアッセイするため，酵素処理分解時に生成するグルコースを検知するセンサーの基礎検討や化学発色を応用した高感度グルコース検出系の開発を検討した．その結果，以下のことがわかった．

１）センサー膜を利用した定量分析は，測定時間が短く理想的な方法であるが，充分な測定精度は得られなかったが，もう少し精度が上がれば酵素処理工程中に過剰処理の警告は可能と考えられる．

２）化学発色法による研究結果から，グルコースを定量するには十分な測定精度が得られた．さらに，実際の工程では毛羽や脱落染料による不純物の問題があるが，解決策として類似の測定法である発光分析法分析も可能と思われる．

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発事業（略称：ＮＥＤＯ）から中小企業事業団が受託している中小企業創造基盤技術研究事業に係る研究成果である．

参考文献

１）中野恵之他，第43回高分子研究発表会（神戸）要旨集,p55(1997)
２）中野恵之他，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.7,平成９年版,p67
３）須賀長市，耐候光と色彩，スガ試験機（株），(1977),p207

研究報告既刊一覧

No. 1	(1965 年　8 月)	No.16	(1980 年 10 月)
No. 2	(1966 年　5 月)	No.17	(1981 年 10 月)
No. 3	(1967 年　6 月)	No.18	(1982 年 10 月)
No. 4	(1968 年　8 月)	No.19	(1983 年 10 月)
No. 5	(1969 年　8 月)	No.20	(1984 年 10 月)
No. 6	(1970 年　8 月)	No.21	(1985 年 10 月)
No. 7	(1971 年　6 月)	No.22	(1986 年 10 月)
No. 8	(1972 年　　)	No.23	(1987 年 10 月)
No. 9	(1973 年　　)	No.24	(1988 年 10 月)
No.10	(1974 年　　)	No.25	(1989 年 10 月)
No.11	(1975 年　　)	No.26	(1990 年 10 月)
No.12	(1976 年　　)	No.27	(1995 年 10 月)
No.13	(1977 年　　)	No.28	(1996 年 10 月)
No.14	(1978 年 10 月)	No.29	(1997 年 11 月)
No.15	(1979 年 10 月)		

研究報告(第 30 号)

平成 10 年 12 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所

発行

〒 677-0054　兵庫県西脇市野村町上ノ段 1790-496

TEL(0795)22-2041　FAX(0795)22-3671