オゾンを利用した羊毛トップ・スライバーの連続防縮加工の工業化

I 性能評価^{*1}

倉敷紡績株式会社羊毛事業部 唐川忠士・梅原 亮・市村 恒
倉敷紡績株式会社技術研究所 中瀬一博・大島邦裕

Continuous Shrink-Resist Process of Wool Top Sliver with Ozone I Performance

Tadashi Karakawa^{*2}, Ryo Umehara^{*2}, Hisashi Ichimura^{*2}, Kazuhiro Nakase^{*3} and Kunihiro Ohshima^{*3}

^{*2}Headquarters, Wool Textile Division, Kurabo Industries Ltd., 2-4-31 Kyutaro-machi, Chuo-ku, Osaka, 541-8581, Japan

^{*3}Technical Research Laboratory, Kurabo Industries Ltd., 14-5 Shimokida-cho, Neyagawa, Osaka 572-0823, Japan

Abstract: Continuous shrink-resist process of wool top sliver without use of chlorine agents has been recently developed in order to minimize Adsorbable Organic Halogens (AOX) being discharged from chlorine-based shrink-resisting process. The process consists of two steps of oxidation and subsequent reduction with bisulfite, i.e., (1) the oxidation with potassium hydrogen persulfate by pad/steaming as the first and (2) with ozone bubbled in acidic aqueous solution by a line mixer as the second. The characteristic feature of the proposed process was compared with other existing processes in view of comparison with properties of the treated wool. Washability performance of the treated wool products met with IWS TM 31 requirement. The treated fabric hand and fiber friction μ_a of the tip to root direction were generally the same as those of similar fabric made from untreated control, while, the friction μ_w of the root to tip direction increased. The difference of ($\mu_a - \mu_w$), i.e., D.F.E. was remarkably reduced, probably leading to the high resistance to pilling of the treated fabrics. FT-IR, Allwörden test and SEM observation revealed that the proposed process was a just surface treatment without serious damage to the cuticle, maintaining the yarn strength and the water repellency of untreated wool.

(Received 29 October, 2001; Accepted 17 December, 2001)

1. 緒 言

羊毛は、衣料用繊維として、特有の風合を有し、吸湿性、放湿性、保水性、保温性、難燃性に優れ、更に動物繊維特有の撥水性を兼ね備えた特異な繊維である。しかし、羊毛繊維の表皮組織構造から由来するフェルト性は、衣料用としては好ましくなく、古くから、主に塩素剤を主流とする防縮加工の研究が行われ、Moncrieff[1]やMakinson[2]等の著書にその足跡が記述されている。

FeltmannとMcPhee[3]によって見出された羊毛表面へのポリマーの拡張に関する研究から端を発して、羊毛表面を

塩素剤で親水化し、親水性樹脂(Hercosett樹脂;ポリアミドエピクロロヒドリン)で被覆するChlorination/Hercosett方法(以下、CI/Hercosettと記す)が、防縮性や生産性等において優れ、全世界中の羊毛業界に技術導入された。更に、塩素処理を均一にするための装置、Kroy[4]やSplit Pad[5]の開発に至って完成の域に達している。

一方、動物繊維の表面は、すべて、撥水性であり、撥水性を保ちながら、いかに羊毛繊維に防縮性を付与するかの研究も梅原等[6]によって報告されている。

1985年後半から始まった環境保全の運動は、羊毛産業にも及び、特に、CI/Hercosett防縮工程から排出されるHercosett樹脂や可溶性蛋白質、残脂、活性剤、柔軟剤と残留塩素とが反応して、吸着性有機ハロゲン化合物(Adsorbable Organic Halogens, AOX)を生成し、発ガン性を持つ可能性があることが指摘されている[7]。またドイツでは排水中のAOXの規制値が設定されている[8]。

*1)この報文を『オゾンを用いる羊毛の防縮加工に関する研究(第1報)』とする。

(連絡先)倉敷紡績(株) 技術研究所 中瀬一博

E-mail: Kazuhiro_Nakase@kurabo.co.jp

AOXの問題を解決するために、近年、CI/Hercosettに代わる方法として、過硫酸水素カリウム／樹脂加工[9-11]、プラズマ／樹脂加工[12,13]、酵素処理[14,15]等の研究開発が各国の研究機関で行われている。また、オゾン・ガスを利用した Thorsen[16-18]等の研究やオゾン水を利用した方法が特許公報[19,20]に開示されているが、いずれも工業化には至っていない。著者らは、オゾンが、自然界で、フッ素に次ぐ強力な酸化力を持ち、過硫酸水素カリウムや塩素よりも強い酸化力を示し、水に対する溶解度が酸素より数倍高い程度であり、放置すると酸素に戻り、二次公害を起こさないため、塩素に代わる有効な酸化剤であることに着目し、羊毛繊維を過硫酸水素カリウムで一次酸化した後、水中下で5 μm 程度の超微細気泡化したオゾン・ガスを羊毛繊維に吹き付け、羊毛の表層部分を二次酸化し、亜硫酸塩で還元処理する方法を考案し、羊毛スライバーの連続防縮加工装置を開発した[21-23]。

本報では、上記装置を用いて、オゾン処理羊毛の性能について述べる。処理は、生産規模の条件で行い、防縮性、撥水性、ピリング性、繊維強力、FT-IRによる羊毛表面の酸化状態、SEMによる表面観察を行い、その性能を評価した。

2. 実験

2.1 羊毛試料

オーストラリア産20.7 μm のメリノ種羊毛からなるトップ・スライバー（ゲレン 25 g/m；平均繊維長 75.0 mm）を使用した。参照試料作製に関しては、Kroy 連続防縮装置[4]で、上記羊毛試料を用い2種類の処理、即ち、塩素処理（以下、Chlorination処理と記す）とCI/Hercosett処理を行った。

2.2 耐洗濯収縮試験

過硫酸水素カリウム／オゾン／酸性亜硫酸塩処理（以下、PMS/Ozone/Bisulfite処理と記す）、Chlorination処理、CI/Hercosett処理からなる3種類の羊毛トップ・スライバーを用い、Z 480 X S 260の撚り数で2/48 Nmのメリヤス梳毛糸を紡績し、1本取り12ゲージの編機で編立してカバー・ファクターC.F. 0.41になるように調製し耐洗濯収縮試験用の編地を作製した。IWS WM TM 31(Wool Mark Test Method 31)[24]に準拠して、洗濯試験機のみをキューベックス(Cubex International Shrinkage Testing Apparatus)に代えたキューベックス試験方法及びWascator洗濯試験機を用いるIWS TM 31方法を用い耐洗濯性を評価した。

2.3 ピリング試験

C.F. 0.41に編立てられた編地を試験試料とし、ICIピリング試験機を用いるJIS L 1076.6.1A法に従って耐ピリング性を評価した。

2.4 撥水性試験

1 Lのビーカーに蒸留水800 mLを入れ、各種処理羊毛スライバーを手で開繊して1 gを秤量し、3 cmの高さから

水面に落とし、繊維塊の水面から沈降速度を観察した[6]。

2.5 塩基性染料による染色性

羊毛が酸化されると、その度合いによって塩基性染料の着色に差が生じる。1 g/LのAstrazon Blue 3RL(バイエル社製)を溶解した水溶液に、浴比1:100、pH 4(酢酸調整)、20 $^{\circ}\text{C}$ 、5分間、各種処理羊毛繊維塊を浸漬した後、絞り、水洗して着色状態を観察して羊毛の酸化状態を評価した。

2.6 Allwörden反応

羊毛繊維の表皮組織の最外層を形成するエピクチクルやその下部に位置するA層の存在を調べるために、LeederやBradbury[25]の方法に従って、ガラスプレート上に処理された羊毛単繊維を数本置き、飽和塩素水を数滴落として、直ちに光学顕微鏡で羊毛表面に現れる『泡』の形成状態を観察した。

2.7 FT-IR測定[26, 27]

FT-IR測定は、Nicolet Magna 760型フーリエ変換赤外分光装置を用いて、各種処理された羊毛を1回反射型ATR法により、700–2000 cm^{-1} の範囲で測定した。未処理羊毛のアミドIIバンド(CONH) (1515 cm^{-1})の吸光度を1とした時の処理羊毛のシスチン酸化物（シスチンモノオキシサイド： K-SO-S-K (1078 cm^{-1})、シスチンディオキシサイド： $\text{K-SO}_2\text{-S-K}$ (1120 cm^{-1})、システイン酸： K-SO_3^- (1040 cm^{-1})、ブンテ塩： K-SSO_3^- (1024 cm^{-1})のバンドの相対吸光度を求めた。

2.8 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

E-1030型日立イオンスプッターを用い白金-パラジウム蒸着（厚さ10 nm）を処理羊毛繊維に施した後、日立S-4500型走査型電子顕微鏡を用いて、羊毛繊維表面の損傷状態を観察した。

2.9 単繊維摩擦係数の測定

乾燥状態の羊毛繊維を試料とし、JIS L 1015に準拠して、レーダー式摩擦係数測定試験機を使用し、掛け糸荷重200 mg、円筒周速度90 cm/minの条件で測定した。

2.10 紡績糸の強力・伸度測定

JIS L 1095 9.5.1に準拠し、梳毛メリヤス糸をツエルバガー・ウスター社製テンソラビッド引張試験機に装填して糸の強力・伸度を測定した。

2.11 連続防縮処理

クリール、パッダー、スチーマー、サクシオン式水洗機、オゾン処理槽、4槽からなるサクシオン式水洗機、サクシオン式ドラム乾燥機からなる装置を直列に配置した連続式処理装置を用いて、羊毛スライバーを連続的に処理した[21-23]。

1. 羊毛トップ・スライバーの開繊工程(a)

スライバー(25 g/m)9本をロータリー・ギルに送り、1.66倍にドラフトして帯状に開繊した。稼働速度は、2 m/minであり、スライバーの供給量は、271 g/min(25 g/m X 9 ends X 1/1.66 X 2 m/min)であった。

2. パディング工程(b)

50 g/L 過硫酸水素カリウム(PMS)(デュボン(株)製、

2KHSO₅・KHSO₄・K₂SO₄ からなる無機塩)と 2 g/L 浸透剤 (アルコポール 650) (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) からなる水溶液に、常温、pH 2.3、2 秒間浸漬してマングルで、絞り率 80 %に絞り、含浸量を 4.0 %owf に調整した。

3. スチーミング工程(c)

コンペアー・ネット上で、95 °C、5 分間スチーム処理し、一次酸化を行った (見掛け反応量 4.0 %owf)。

4. オゾン処理工程(d)

オゾン発生装置として、250 g/hr オゾナイザー (クロリン・エンジニアズ(株)製「OZAT CF-3」) を用い酸素ボンベから酸素を 40 L/min 供給し濃度 0.106 g/L のオゾンを発生させた。オゾン・ガスの供給量は、4.24 g/min (0.106 g/L X 40 L/min)となり、羊毛に対する見掛けの反応量は、スライバーの供給量から 1.56 %owf であった。供給されたオゾン・ガスは、ライン・ミキサーを通して、pH 1.7 (硫酸調整)40 °C の水溶液からなるオゾン反応槽に吹き込み、5 μm 前後の超微細気泡にし、帯状のスライバーに吹き付け、33 秒間反応させた。

5. 還元処理工程(e)

40 g/L 酸性亜硫酸ナトリウム水溶液からなる水洗槽に送り、40 °C、pH 5.5、33 秒間処理した。

6. 水洗処理

35 °C の水で、33 秒間水洗処理した。

7. 湯洗処理

45 °C の湯水で、33 秒間湯洗処理した。

8. オイリング処理

0.1 g/L アルカミン CA New (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) と 0.1 g/L クロスルーベ GCL (クロスフィールズ/三木(株)製) を含む水溶液で、40 °C、33 秒間処理した。

9. 70 °C の熱風で処理する乾燥工程

参照試料作製に際し、本研究と同一の羊毛トップを用い、実生産規模の Kroy 連続防縮装置を使用して Chlorination 処理のみ及び Cl/Hercosett 処理を行った。

10. Chlorination 処理[4](I)

塩素処理量 2.0 %owf 活性塩素酸
還元処理濃度 0.8 %owf 亜硫酸ソーダ

11.Cl/Hercosett 処理[4](J)

塩素処理量 2.0 %owf 活性塩素酸
還元処理濃度 0.8 %owf 亜硫酸ソーダ
樹脂 2.0 %owf Hercosett

3. 結果及び考察

3.1 オゾン処理条件の検討

Table 1 及び Table 2 に各種酸化剤の標準酸化還元電位 (E⁰)[28]と 25 °C、0.1 MPaにおける水に対する溶解度[28,29]を示す。

Table 1 Standard oxidation-reduction potentials in acidic and alkaline solutions.

Oxidizing agent	Equation	E ⁰ , (V)	Medium	Reference
F ₂	F ₂ + 2e ⁻ = 2F ⁻	2.87		28
O ₃	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = O ₂ + H ₂ O	2.07		28
PMS		1.44	Acidic	26
Cl ₂	Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Cl ⁻	1.36		28
O ₂	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = 2H ₂ O	1.23		28
O ₃	O ₃ + H ₂ O + 2e ⁻ = O ₂ + 2OH ⁻	1.24	Alkaline	28

Table 2 Solubility in pure water.

Oxidizing agent	Solubility		Reference
	25°C, 0.1 MPa	(g/L)	
O ₃	0.0155		29
O ₂	0.0081		29
Cl ₂	6.4100		28
NaClO	264.3000		28
PMS	256.0000		28

Fig.1 Stain test with Astrazon Blue 3RL of ozone-treated wool fibers.

Wool fibers, 2 g were treated for 10 min with ozone bubbled in water at pH 1.7 (adjusted with sulfuric acid) under a given temperature. Ozone gas was fed to the water at the rate of 83 mg/min.

オゾンでは、酸性側では、標準酸化還元電位(E^0) 2.07 V でありアルカリ側では、1.24 V である。従って、酸性側の方が、酸化力が強い。又、オゾンの半減期は、pH 2 で 10^3 から 10^5 秒、pH 10 で 10 秒と報告されている[29]。羊毛の防縮加工でよく使用される NaClO 、 KMnO_4 、 KHSO_5 は、オゾンよりも数千倍から数万倍も溶解する。このことは、羊毛の繊維内部まで浸透、拡散することを意味し、繊維を脆化させる起因となるが、オゾンの場合、溶解度が極端に低く、そのため、羊毛繊維の表層部分、特に、スケールの先端部分に集中することになると考えられる。水温が低くなれば、オゾンの溶解度は増加するが、反応性は低い。Fig.1 は、恒温槽に羊毛繊維塊を水面近くに取り付け、底部からオゾン・ガスをバブリングさせて、反応に及ぼす温度の影響を Astrazon Blue 3RL で染色し、着色状態を検討したものである。着色量が多いほど、羊毛表面は酸化されていることを意味する。本研究で取り扱った液相下の気相反応では 40 °C が最適であることがわかった。40 °C を越えると、オゾンの水に対する溶解度が極端に低下し、水分解や反応系外への散逸が加速されるものと考えられる。しかし、密閉系で、水分を含んだ羊毛スライバーをオゾン・ガスで処理する Thorsen 等[16-18]の研究では、100 °C でオゾンを反

応させている実験が報告されている。

3.2 連続処理工程の検討

酸化・還元処理からなる羊毛スライバーのオゾン処理について、各工程における処理効果について検討した。Table 3 は、各工程からサンプリングしたスライバーを 2/48 Nm, Z 480 X S 260 の条件で紡績し、耐洗濯性、耐ピリング性について調べたものである。還元処理を伴わない PMS 酸化処理のみ(Sample B)、Ozone 酸化処理のみ(Sample C)では耐洗濯性、耐ピリング性は極めて悪い。

PMS/Bisulfite 処理における Byrne 等[11]の研究において、IWS TM 31 に合格するためには、PMS の酸化量は、6-8 %owf 必要であると報告している。一方、オゾン酸化による Thorsen 等[16-18]の研究では、オゾン量、4-6 %owf 以上が耐洗濯性を付与するために必要であるとしている。

酸化・還元処理を伴う PMS/Bisulfite 処理(Sample F)、Ozone/Bisulfite 処理(Sample G)でも羊毛への酸化量が低いため満足な耐洗濯性、耐ピリング性の結果は得られなかった。

しかし、PMS による一次酸化(4.0 %owf)、オゾンによる二次酸化(見掛け、1.56 %owf)を併用し、還元処理を行うことによって(Sample H)、初めて、Cl/Hercosett 処理と同等

Table 3 Washability and pilling performance of continuous shrink-resist treatment of wool top sliver with ozone.

Sample code	Abbreviation	Oxidation with				Reduction with	Area felting shrinkage (%)		Pilling ICI 5 hr
		PMS			Ozone	Bisulfite	Cubex 3 hr	Wascator 5A X 5	
		Conditions				Condition			
		a	b	c	d	e			
A	Untreated	Nil	Nil	Nil	Nil	Nil	-72.1 ^{a)}	-66.8	1-2
B	PMS	+	+	+	Nil	Nil	-63.9	-	2-3
C	Ozone	Nil	Nil	Nil	+	Nil	-54.5	-	3
D	PMS/Ozone	+	+	+	+	Nil	-38.2	-	2-3
E	Bisulfite	Nil	Nil	Nil	Nil	+	-69.1	-	2-3
F	PMS/Bisulfite	+	+	+	Nil	+	-55.2	-	2-3
G	Ozone/Bisulfite	Nil	Nil	Nil	+	+	-13.7	-	2-3
H	PMS/Ozone/Bisulfite	+	+	+	+	+	-3.9	-1.5	3-4
I	Chlorination						-6.2	-	2
J	Cl/Hercosett						-3.5	1.2	2

a) Minus(-) figures show the felting and contraction (%) of the knitted fabrics after washing.

1. The a, b, c, d and e of the above Table correspond to the symbols given to the continuous processing conditions, described in the “Experimental Section 2.11”.
2. The samples coded as B to H were subsequently proceeded to the treatments of water rinsing, oiling and drying based on the conditions in the “Experimental Section 2.11”.
3. The samples coded as I and J were prepared by Kroy machine based on the conditions in the “Experimental Section 2.11”.

かそれ以上の耐洗濯性，耐ピリング性を示した．これは，PMS とオゾン酸化処理のみでは，シスチン-S-S- 結合は一部しか切断されず，還元処理を施して，初めて，大部分が切断されるものと考えられ，Denning 等[26]の結果と一致することがわかった．

3.3 FT-IR による羊毛表皮組織の酸化反応分析

20 μm のメリノ種羊毛のクチクル細胞の厚さは，約 0.5 μm と言われ[30,31]，通常，2 枚重ねになっている．ATR 測定法では，繊維表面から 1 μm 以内が測定範囲であり，羊毛のクチクルの酸化状態を分析するのに有効な手段である．Fig.2 ， Table 4 に FT-IR の分析結果を示す．

PMS/Ozone 酸化処理(Sample D)すると，シスチン・モノオキサイド(-SO-S-)，スルホン酸(-SO₃H)が生成し，更に酸性亜硫酸塩で還元処理する(Sample H)とシスチン・モノオキサイドが減少し，ブンテ塩(-S-SO₃⁻)が多量に生成している．一方，Cl/Hercosett 処理(Sample J)では，スルホン酸の生成は，認められるが，ブンテ塩の生成量は，PMS/Ozone/Bisulfite 処理(Sample H)に比べて遙かに少なかった．PMS による一次酸化，オゾンによる二次酸化を併用した後，酸性亜硫酸塩で還元処理することによって，シスチン結合(-S-S-)は効率良く切断され，防縮性が付与されたものとする．

Table 4 FT-IR relative absorption intensity ^{a)} of shrink-resisted wool tops.

Sample	Cystine monoxide -SO-S- (1078 cm ⁻¹)	Cystine dioxide -SO ₂ -S- (1120 cm ⁻¹)	Cysteic acid -SO ₃ ⁻ (1040 cm ⁻¹)	Bunte salt -SSO ₃ ⁻ (1024 cm ⁻¹)
Untreated	0.150	0.056	0.132	0
PMS/Ozone	0.217	0.059	0.414	0
PMS/Ozone/Bisulfite	0.100	0.031	0.238	0.391
Cl/Hercosett	0.132	0.038	0.292	0.150

a) Relative absorbance was calculated under the assumption that absorbance of amide II band (1515 cm⁻¹) is unity.

Fig.2 FT-IR spectra of shrink-resisted wool tops; treatment conditions as in Table 3:
(1) Untreated, (2) PMS/Ozone-treated,
(3)PMS/Ozone/Bisulfite-treated,
(4) Cl/Hercosett-treated.

3.4 紡績糸の強力・伸度

各種処理スライバー(Sample A, H, J)を 2/48 Nm, Z 480 X S 260 に紡績し，糸の強力・伸度を測定した結果を Table 5 に示す．本研究で取り扱った防縮加工は，羊毛表皮のみを酸化・還元処理する方法であり，内部組織であるコルテクスの改質操作を想定したものではない．従って，強力・伸度とも未処理羊毛と大差なく，逆に Cl/Hercosett 処理では，樹脂で羊毛表面を補強しているにもかかわらず，糸の強力が低下していることがわかった．

Table 5 Tensile strength and elongation of yarn spun from shrink-resisted wool tops.

Sample	Undyed yarn ^{a)}	
	Strength (gf)	Elongation (%)
Untreated	198	16.8
PMS/Ozone/Bisulfite	197	15.7
Cl/Hercosett	177	14.5

a) Yarn count 2/48 Nm, twist Z 480 X S 260.

3.5 単繊維表面摩擦係数の測定

Table 6 に動摩擦係数の測定結果を示す。Fig.3 は、Table 6 をグラフ化したものである。PMS/Ozone/Bisulfite 処理羊毛(Sample H)の表面では、毛先から毛根方向への動摩擦係数(μ_a)は、未処理羊毛と同程度であるが、毛根から毛先方向への動摩擦係数(μ_w)は、Chlorination 処理(Sample I)、Cl/Hercosett 処理(Sample J)に比べて増加を示し、その差($\mu_a - \mu_w$)、即ち、防縮性の度合いを示す尺度となる摩擦係数の異方性(D.F.E.)は減少している。従って、本方法によるオゾン処理は、繊維全体として、増摩擦性を帯びていることがわかった。

Table 6 Coefficient of dynamic friction of dry fiber taken from shrink-resisted wool tops.

Sample	Friction measurements		
	$\mu_a^{1)}$	$\mu_w^{2)}$	$\mu_a - \mu_w^{3)}$
Untreated	0.313	0.189	0.124
PMS/Ozone/Bisulfite	0.320	0.273	0.047
Chlorination	0.249	0.211	0.038
Cl/Hercosett	0.240	0.199	0.041

1) Tip to root direction. 2) Root to tip direction.
3) Difference(D.F.E.)

Fig. 3 Graphic chart relative to dynamic friction of dry fiber taken from shrink-resisted wool tops.

▲: μ_a , Tip to root direction.
■: μ_w , Root to tip direction.
(1) Untreated, (2) PMS/Ozone/Bisulfite-treated,
(3) Chlorination-treated,
(4) Cl/Hercosett-treated.

3.6 SEM による観察

PMS/Ozone/Bisulfite 処理(Sample H)、Chlorination 処理(Sample I)及び Cl/Hercosett 処理(Sample J)の SEM の写真を Fig.4 に示す。PMS/Ozone/Bisulfite 処理(Sample H)では、スケールが剥離されたり、多くのたて『しわ』が見られず先

Fig. 4 Scanning electron micrographs of shrink-resisted wool fibers.

(1) Untreated, (2) PMS/Ozone/Bisulfite-treated,
(3) Chlorination-treated, (4) Cl/Hercosett-treated

端部分のみが丸みを帯びているが、Chlorination 処理 (Sample I)では、スケールの厚さが薄くなっており、たて『しわ』があらわれ可溶性蛋白質が繊維表面に流出しスケールの先端部分に沈着したような形状が見られる。Cl/Hercosett 処理(Sample J)では、スケール表面が樹脂で均一に被覆されていることがわかる。

3.7 Allwörden 反応

飽和塩素水で未処理羊毛を処理すると、Allwörden『あわ』[25]と言われる気泡が繊維表面に観測される。これは、羊毛の表皮組織を形成するエピクチクルとその下部に位置する A-層と言われるシスチン含量が非常に高い撥水性を帯びた抵抗性膜の存在を確認するための技法であるが、Fig.5 に示すように、未処理羊毛、PMS/Ozone/Bisulfite 処理(Sample H)には Allwörden『あわ』が見られるが、Chlorination 処理(Sample I)、Cl/Hercosett 処理(Sample J)には見られない。これは、エピクチクル層と A-層が塩素によって完全に破壊され、羊毛の表皮組織が著しく損傷されていることを示す。

Fig.5 Allwörden reaction on the fibers taken from shrink-resited wool tops.

- (1) Untreated, (2) PMS/Ozone/Bisulfite-treated,
(3) Chlorination-treated, (4) Cl/Hercosett-treated

3.8 撥水性

Fig.6 に沈降速度から見た撥水性を示す。未処理羊毛と PMS/Ozone/Bisulfite 処理羊毛(Sample H)の繊維塊は、10 時間の放置では、繊維塊の沈降は見られないが、Cl/Hercosett

処理羊毛(Sample J)では、5 分間の放置で繊維塊は沈降する[6]。これは、明らかに、羊毛の撥水性を示す表皮組織が損傷していることを示す。

Fig.6 Water repellency test of various treated wool fibers.

- (1) Untreated, left for 10 hrs.
(2) PMS/Ozone/Bisulfite-treated, left for 10 hrs.
(3) Cl/Hercosett-treated, left for 5 min.

4. 結 言

塩素剤を使用せず、過硫酸水素カリウムで羊毛を一次酸化し、水溶液下で、オゾン・ガスをライン・ミキサーで超

微細気泡にして、羊毛トップ・スライバーに吹き付けて二次酸化し、次に酸性亜硫酸塩で還元処理することによって、現在、世界的に普及している Cl/Hercosett 処理防縮加工と同等な高度の防縮性を保持し、同時に耐ピリング性も付与できることがわかった。特に、本防縮加工処理の特徴として、酸化処理のみでは防縮性が付与されず、還元処理を施して初めて高度の防縮性が得られることが確認できた。又、処理された羊毛は、天然の羊毛に近い状態で撥水性が保持されていることもわかった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、ご支援ご尽力いただきました倉敷紡績株式会社 常務取締役 羊毛事業部長 奥野 茂範氏及び同常務取締役 技術研究所長 福井 雅之氏並びに羊毛事業部及び技術研究所の関係各位に深く感謝致します。

文 献

- 1.R.W.Moncrieff, *WOOL SHRINKAGE AND ITS PREVENTION*, The National Trade Press Ltd, London(1953).
- 2.K.Rachel Makinson, *SHRINKPROOFING OF WOOL*, Marcel Dekker INC, New York and Basel(1979).
- 3.H.D.Feltmann and J.R.McPhee, *Text. Res. J.*, **34**, 634(1964).
- 4.*Jpn. Tokkyo Koho*, S61-39430.
- 5.R.Umehara and Y.Shibata, *The latest information of natural fibers for use of clothing*, Sen'i Ryutsu Kenkyukai, 88-106(1991).
- 6.R.Umehara, Y.Shibata, H.Ito, M.Sakamoto and T.Miyamoto, *Text. Res. J.*, **61**, 89(1991).
- 7.T.Shaw, *Proc. 8th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Christchurch, **4**, 533(1990).
- 8.H.G.Hebecker, *Proc. 8th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Christchurch, **1**, 81(1990).
- 9.P.Sehurek, R.G.M.Metelerkamp and F.A.Barkhuysen, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, **1**, 199(1995).
- 10.R.J.Denning, G.N.Freeland and G.B.Guise, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, **1**, 208(1995).
- 11.K.M.Byrne, A.Ryder, J.Jackson and W.Lavocah, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, **1**, 234(1995).
- 12.T.Klausen, H.Thomas and H.Höcker, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, **2**, 241(1995).
- 13.J.Herrling, B.Gilleßen, T.Klausen, H.Thomas and H.Höcker, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, **2**, 249(1995).
- 14.R.Levenu, Y.Cohen and D.Barkai, *J. Soc. Dyers Col.*, **112**, 250(1996).
- 15.R.Monteverti, V.Lavelli, Y.M.Galante, C.Tonin, R.Innocenti and F.Ramazio, *Proc. 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, **2**, 307(1995).
- 16.W.J.Thorsen, *Text. Res. J.*, **35**, 638(1965).
- 17.W.J.Thorsen and R.Y.Kodani, *Text. Res. J.*, **37**, 975(1967).
- 18.W.J.Thorsen and R.C.Landwehr, *Proc. 5th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Aachen, **3**, 295(1975).
- 19.*Jpn. Tokkyo Koho*, S43-24236.
- 20.*Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, S50-126997, H3-19961, H7-11565, S55-142759.
- 21.*Jpn. Patent Appl.* 2001-057004, Kurabo(2001).
- 22.*European Patent Appl.* 01117262.4, *U.S. Patent Appl.* 09/902,256, *Chinese Patent Appl.* 01124367.8, *Australin Patent Appl.* 55928/01, Kurabo(2001).
- 23.*Jpn. Patent Number* 3200054, Kurabo(2001).
- 24.ISO Test Method 6330.
- 25.J.D.Leeder and J.H.Bradbury, *Text. Res. J.*, **41**, 563(1971).
- 26.R.J.Denning, G.H.Freeland, G.B.Guise and H.Hudson, *Text. Res. J.*, **64**, 413(1994).
- 27.F.J.Douthwaite and D.M.Lewis, *J. Soc. Dyers Col.*, **10**, 304(1994).
- 28.Nihonkagakukai, *Kagaku Binran Kisohen II*, Maruzen, 464(1993).
- 29.H.Sugimitsu, *Basic Knowledge of Ozone and Its Application*, Korin, p194, p 248(1996).
- 30.J.H.Bradbury, *Advan. Protein Chem.*, **27**, 111(1973).
- 31.J.H.Bradbury, *Pure Appl. Chem.*, **46**, 247(1976).