被服材料における 最近の進歩特集

綿素材とその加工

福岡 重 紀

1. はじめに

綿は衣料用に消費される最大の繊維素材であり、ポリエステル/綿混を含めると全繊維中の比率は、46%に達している。表1に示した衣料用繊維消費の素材別比率に見られるように、綿の比率は1982年よりも1984年が若干高くなっている。これは消費者の綿製衣料に対する根強い支持の表れと思う。一方、主な布帛の染色加工量の変遷を示す図1によると、綿織物の加工量は低下してきている。綿製品の消費が根強いのにに対して供給量と考えられる染色加工量が低下しているのは、輸入製品の増加によるものと思う。輸入綿製品に抗して、染色加工量を維持し、拡大するには市場ニーズに即応した高付加価値商品の開発、実需直結型生産販売態勢づくり、コストダウン等が染色加工業者にとっての課題と考えられる。ここでは高付加価値商品開発の為に、綿の加工技術の最近の動きを次の4分野に分けて概観してみる。

- (1) 素材：天然物である綿には種類が多い。その特徴をふまえて使用する。いわゆる原綿による特化である。又バイオテクノロジーに関連し、ハイブリッド綿も新しい話題である。
- (2) 複合：消費者の多様なニーズに答える一つの有力な方法が複合である。綿は複合繊維の成分として有用である。
- (3) 改質：綿の弱点である寸法安定性、イージーケア性に対する研究は古くから続いている。
- (4) 特殊加工：機能性や審美性付与の加工である。最近では原綿とか綿糸の状態では化学処理する方法も提案されている。

2. 素 材

綿は産地により繊維長、織度、強力など品質が異なる。品質の異

表1 衣料用繊維消費の素材別比率¹⁾

繊維素材	1984	1982
天然繊維	47.1	44.1
綿	31.3	28.2
レーヨン、アセテート	2.4	2.7
合成繊維	47.9	50.7
ポリエステル	31.4	33.8
フィラメント	12.2	13.5
綿混	14.6	15.3
アクリル	8.9	9.1
その他	2.6	3.0

図1 染色加工量の変遷²⁾

なる原綿を混綿して一定品質の綿糸をつくるのが紡績の一つの技術であった。最近では、単一の品種の原綿でその品質特徴をいかした綿糸をつくるとか、細番手用原綿配合で太番手の綿糸をつくるとかがさかに行われている。その一例を表2に示した。

一方、化学的手法による原綿の改質で高付加価値綿糸

Cotton Fabrics and Their Finishing

筆者紹介 SIGEKI FUKUOKA, TOYOBO CO., LTD. 東洋紡績(株)総合研究所 主席研究員

筆者は、天然繊維、合成繊維の染色・加工が専門で、特に天然繊維の染色・加工では数少ない研究者の一人である。共著に「実用染色講座」(色染社)がある。綿の特化加工が注目されているが、綿の利用の間の広さ、奥深さを実例をもとに紹介頂いた。趣味はテニス。

表2 代表的な原綿とその利用例³⁾

綿 種	特 徴	ブランド例 (会社名)
海 島 綿	世界最高級の超長綿 産出が西インド諸島に限られ、 生産量も極めて少ない。 協会会員にのみ限定販売	海島綿(同興紡)
エジプト綿 (ギザ45)	標準繊維長 1.54 インチ 短繊維含有率少なく(14%以下) 細くて長い 強力と光沢に特徴	イシス(東洋紡) フィンクス(鐘紡) ロイヤルナイル(日清紡) メナコット(倉紡) ブルーナイル(日東紡) ソアコット(ユニチカ)
スーパー綿	米綿の中でも繊維長の長い スーパー綿を会員に限定販売	スーパー綿(ユニエイス)
ペルー綿 (ピマ)	標準繊維長 1.44 インチ 弾力性ありウール・タッチ	アスペロ(敷紡) トルナソール(富士紡)
中 国 綿	ウイグル自治区産の長繊維綿	トルファン(ユニチカ)

をつくることも提案されている。その1つが、東洋紡が発表したサリタである。サリタは特殊な化学処理をされた綿を用いた綿糸で、通常のシルケット綿糸と異なり風合いがふっくらとソフトで優雅な光沢をもち、綿の自然の味を生かした綿糸といわれている。通常ダブルシルケットをした綿編地は光沢、染色性、吸汗性にすぐれるが、曲げ、剪断・圧縮特性の点で不満が持たれていた。サリタは光沢、染色性、吸汗性はダブルシルケット製品と等しく且つ曲げ・剪断・圧縮特性を改善したものである。サリタはソフト、光沢、発色の良さを生かして紳士、婦人の高級ニットシャツに使われている。

異種交配による品種改良(ハイブリッド綿)も素材にまつわる話題の1つであろう。品種の退化や植物活力の衰えを防がねばならないという必要にせまられた面と多収性や機械収穫適性を求めて研究されている。ニューメキシコで実験中のハイブリッドNX-1では確実に成果が得られつつあるようである。

3. 複 合

綿は吸湿性をはじめとする種々の優れた特性を持つ反面、しわになり易く収縮しやすい欠点を持つ。この欠点を補う為にポリエステル繊維との混紡が行われてきた。最近では、更に積極的に綿の良さを生かす為の複合が行われている。複合繊維素材についてはいくつかの報文もある⁴⁾。綿はポリエステル繊維にない吸湿性を持ち、肌触りが良いことから両素材の複合が、その構造をいろいろに変えて行われている。綿が用いられた単繊維間複合の例を表3に示した。最近有名なのが綿を外層に、ポリエステル繊維を内層にした構造の複重層糸である。又、フィラメント織・編物の均一性、ドレープ性と綿織・編物のドライで且つ暖かみのあるタッチを得る為にポリエステルフィラメントと綿の混織が行われている(東洋紡/マナードC)。

衣服を着用した場合の快適性に大きく影響するのが、衣服の開口部や衣服材料を通しての水分、熱、空気の移

表3 綿が用いられた単繊維間複合

素材の組合せ	断面方向 複合状態	作用効果、特徴	会社名/ブランド名
綿/羊毛	複重層混合 (シースコア)	ソフト/バルキー、保温性	東洋紡/シングラード
綿/アクリルS	混 紡 (一様混合)	—	(各社)
	複重層混合 (シースコア)	内層のアクリルバルキー糸を綿で包む → ソフトでバルキーな風合い	ユニチカ/ポーポラン
綿/ポリエステルS	混 紡 (一様混合)	—	(各社)、東洋紡/ゴールヤン (ファインデニール使い)
	複重層混合 (シースコア)	内層のポリエステルSを綿で包む → 綿の風合い	ユニチカ/バルバー、東レ/チベア 東洋紡/スキート (布帛) クラレ/スバルコット
綿/ポリエステルF	混 織 (一様混合)	均斉性のある細いヤーン (薄地ニット用)	東洋紡/マナードC

S: ステープルファイバー

F: フィラメント

動特性である。人体と衣服との間で形成される微空間の温度、湿度、気流のことを総称して衣服内気候と称されている⁶⁾。種々の衣服材料を衣服内気候の点から評価していくと単一素材で満足できるものはなく、複合素材で快適性を示す方向にせざるを得ない。その一例が綿と特別なポリエステル繊維が組合されて三層構造を持った糸(東洋紡/アルザス RH50)である。綿はその吸湿性故に、快適と感じる衣服内気候の為の重要な素材である。

4. 改 質

綿織・編物はしわになり易く収縮する欠点を持つ。この欠点を改善するのにサンホライズ加工で代表される機械的処理とマーセル化、液体アンモニア処理、樹脂加工の化学的処理が古くから研究されてきた。液体アンモニア処理も含めて各種のマーセル化法が西島らによって表4の様にまとめられている。この中では、60℃以上の苛性アルカリ水溶液に浸漬し、アルカリの浸透を良くし均一処理を目的とした高温マーセル化や、苛性アルカリ水溶液に布をパッド後乾熱処理する方法が数年前より提案されている方法である。苛性ソーダの高濃度水溶液も60℃以上の高温になるとその液粘度も低く綿繊維への浸透も良くなる。この結果均一なマーセル化効果が得られる。更に特徴的なのは風合いがソフトなことである。しかし25重量%近い水溶液を80℃以上にして使うことからくる操作上の安全性危惧の為に、普及はしていないようである。

ある。

ドライマーセル化が実用化された例は今のところ聞いていないがニットに適用されるといわれている⁷⁾。苛性ソーダ水溶液にパッド後テンター上で乾熱処理をされるが、布への苛性ソーダの浸透を助ける助剤と、パッダーからテンター上へ移る間の寸法保持法がポイントの様に思う。

綿およびポリエステル/綿混の樹脂加工の研究成果は、主として米国の文献に見られる。この中では遊離ホルムアルデヒドの低減に関する研究が中心である。樹脂加工に使用されるDMDHEU(ジメチロールジヒドロキシエチレンウレア)で加工された布上からのホルムアルデヒドの遊離に影響するのは、加工時の樹脂濃度、触媒、熱処理条件、後洗浄条件等である^{8,9)}。又、樹脂加工布のpHや保管中の雰囲気温度もDMDHEUの分解に影響する。遊離ホルムアルデヒドの問題の中にホルムアルデヒドの移染がある。ホルムアルデヒドの移染は染色加工場、縫製工場や店頭で起る。環境からのホルムアルデヒドの移染の起り易さは繊維の種類によって異なり、羊毛、ナイロンはホルムアルデヒドを吸着しやすく、移染が起り易い。各種繊維について、65℃、65%RHでのホルムアルデヒドの繊維と大気への分配係数を表5に示した¹⁰⁾。

DP(デュラブル・プレス)性改善研究の1つは、混合触媒である。硫酸アルミニウムとクエン酸¹¹⁾、硼弗化金属塩と塩化マグネシウム¹²⁾等の組合せで、単独使用

表4 各種マーセル化法

マーセル化の種類	適用温度処理時間	アルカリ濃度	特 長
A. 通常マーセル化 (conventional mercerisation)	15~20℃ 30~60 sec	NaOH 20~35° Bé	○光沢の増加 ○染料親和性の増大 ○引張強力の増加 ○形態安定性の改良
B. 低温マーセル化 (cold mercerisation)	-10~0℃ 20~60 sec	NaOH 20~35° Bé	○透明感 ○光沢効果非常に大 ○凝麻加工 ○冷凍設備が必要
	2~6℃ 20~60 sec	NaOH 15~16° Bé	○硬い高級ボイル風合い
C. 高温マーセル化 (hot mercerisation)	80~110℃ 5~50 sec	NaOH 29~33.5° Bé	○記号Aの特長をさらに改良、増大 ○風合いがソフト ○防しわ性(特に湿潤時の) ○W & W性の改良 ○糊拔、精練工程の省略可能
D. 液安マーセル化 (liquid ammonia mercerisation)	-33℃以下 1~10 sec	NH ₃ 100 %	○風合いがソフト ○W & W性の改良 ○防しわ性/強度性質のバランス改良 ○厚生地(ベルベット、コール天、デニム、 ベッドシーツなど)、縫糸に主として適用 ○設備費大
E. ドライマーセル化 (“Mercevic”)	テンター温度 100~110℃ (Dry後水分10%保持)	NaOH 20~23° Bé ソフナー浸透剤添加	○光沢増極めて大。 ○染料親和性の増大著しい。 主にニットに適用するが織物も可。

表5 ホルムアルデヒドの分配係数

纖 維	分配係数: K
綿	1,840
レーヨン	2,460
ポリエステル	100
ポリエステル・綿混 (50/50)	980
ナイロン	3,655
アクリル	52
羊 毛	212,000

の場合よりも DP 性と強力のバランスが良い結果となっている。

樹脂加工での架橋分布のコントロールの重要性は、我々もすでに指摘した¹³⁾。架橋分布が樹脂パッド後の乾燥速さやキスロール方式、泡加工方式の低ピックアップ樹脂付与法との関係で検討されている¹⁴⁾。目付 124 g/m²の綿織物について、DMDHEUを用いた樹脂加工で同じ結合窒素量の場合架橋分布の均一性は、次の順に高い。2ディップ2ニップで100%ピックアップ、25℃×24時間乾燥>ガストン方式の泡加工で35%ピックアップ>キスロール方式の付与で35%ピックアップ>2ディップ2ニップで100%ピックアップ、160℃、50秒乾燥>泡加工で20%ピックアップ>キスロール方式で20%ピックアップ(泡加工、キスロール方式での乾燥は120℃×2分)。

DP 性の付与にイソシアネート系化合物の使用が検討されている。DMDHEUに、亜硫酸で末端封鎖されたポ

リイソシアネートであるシンタプレット BAP やポリウレタンの水分散液を併用し、まもう強力保持に有効なことが報告されている^{15,16)}。羊毛/綿混織物への加工も報告されているが、日本でも羊毛/綿混織物が出始めており参考になろう。

5. 特殊加工

ここでいう特殊加工とは、綿がもともと持ち合わせていない性質を化学的改質で付与しようとするものである。最近話題になっているのは、防炎加工、抗菌・防臭加工、イオン性基の導入による染色性の改良、プラズマ加工等であろう。

(1) 防炎加工

作業服や寝装品の分野に綿の難燃製品が期待されることから、綿の防炎加工が注目されだした。耐久性の防炎加工技術としては2つの方法が有名である。1つは加工剤としてテトラキス・ヒドロキシメチル・ホスホニウム化合物とアミドの予備縮合物を用い、アンモニアガス処理で布帛に固着する方法(プロバン)である。この予備縮合物はアンモニアと反応して、木綿繊維中で3次元ポリマーを形成する。加工布の特長は下記の通りとされているが、加工に当ってはアンモニアガス処理のための特別な設備が必要である。加工布特性の一例を表6に示す。

表6 プロバン防炎加工布

生 地 名				DC 4652	DC 4667			
織 組		維 織		綿 100% ツイル	綿 100% ツイル			
規 格		番手 T×W		30/2×30/2	36/2×24/2			
		本数 T×W		109×58	117×57			
*1 (炭化長 cm) 性	東 洋 紡	JIS	洗たく 前	9.0×8.5	9.1×8.7			
		JIS	洗たく 後	9.8×9.0	10.1×9.1			
		合 否		合 格	合 格			
	オルブライト アンド ウィルソン	DIN	洗たく後 接炎 3秒	0.3×0.4	0.4×0.4			
		DIN	洗たく後 接炎 15秒	5.3×6.5	5.1×4.7			
		合 否		合 格	合 格			
		BS	洗たく後	5.3	5.5			
		合 否		合 格	合 格			
*2 特 性 値				生 機	仕 上	生 機	仕 上	
	重 量 (g/m ²)				292		292	
	密 度	T	109	115	117	123		
		W	58	57	57	56		
	抗 張 力 (伸度)	T	88	90(15)	88	84(16)		
		W	45	48(16)	63	55(14)		
	引 裂 強 力	T	2,030	1,930	1,800	1,780		
		W	1,330	1,650	1,830	2,530		
	サンフォライズ収縮 (％)	T		1.2		1.1		
		W		1.0		1.1		
	遊離ホルマリン (ppm)				130		130	

プロパン加工布の特長

- 強力保持率が高い
- 洗濯耐久性に優れている
- セルロースの反応基はそのまま残るため、他の付帯加工がしやすい
- 使用染料が主としてバット染料に限定される

他の1つはホスホノカルボン酸アミド系化合物をメチロールメラミン樹脂等と布帛に付与し熱処理で固着する方法である。この方法ではホスホノカルボン酸アミドがセルロースと直接又はメラミン樹脂を介して反応する。又架橋も起り強力が低下する傾向にある。この為にポリエチレン系柔軟剤を加工浴に添加するとか、ソーピング後シリコンソフナーをトッピングするとかするとよい。

プロパン加工布に比較すると染料の使用可能範囲は広い。一方米国では家具等のタバコの火によるいぼり燃焼についての研究がある¹⁷⁾。いぼり燃焼はセルロース系繊維特有の問題であり日本でもこの分野の研究も必要のように思う。

(2) 抗菌・防臭加工

抗菌・防臭加工に使用される薬剤は人体に対して害のあるものであってはならない。以前の有機水銀系や錫系の化合物は姿を消した。現在では種々の安全性テストで選抜されたものが使用されている。使用されている化合物としては、繊維素反応型第4級アンモニウム化合物やジフェニル・エーテル系の芳香族ハロゲンが主体である。両化合物の化学構造と抗菌メカニズムを表7に示した。繊維素反応型第4級アンモニウム化合物の1つで加工した(バイオシル®加工)靴下で我々が行った試着テストでの水虫と臭いへの効果を図2に示した。社内モニターの試験は水虫だと思ふ人と臭いを気にする人、103名(男性のみ)を選び、3カ月連続着用後の結果を自記させた。

期間は昭和59年11月下旬～翌年2月迄である。その結果かなりの人に効果がみられた。社外モニターの試験は、京阪神間に居住する男性で、水虫だと思ふ人と臭いを気にしている人、130名を選び、3カ月連続着用後の結果を自記していただいた。期間は昭和60年6月中旬～9月中旬である。この結果からもかなりの人に効果がみられた。

抗菌、防臭加工綿は、靴下の他、肌着、タオル、寝装寝具、スポーツウエア、インテリア、病院用品、靴中敷等に使用されている。

(3) イオン性基の導入

セルロースのイオン化にはアニオン化とカチオン化がある。アニオン化としては、カルボキシメチル化、無水フタル酸によるエステル化、アクリル酸のグラフト重合、プロパンサルTONの反応等が考えられる。又カチオン化は、3-クロロ、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドが使用される。これはアルカリ触媒でセルロースと反応する。セルロースをCell-OHと表すと次の反応式である。

アニオン化されたセルロースはカチオン染料可染となるが、耐光堅牢度、湿堅牢度が充分でない為に実用性は低い。カチオン化されたセルロースはアニオン性染料の吸収率が增大する。カチオン化された綿布と通常の綿布を、同浴で反応染料等で染色すると、前者は濃色に、後者は淡色になる。原綿でカチオン化を行い、紡績工程で通常の原綿と混綿し、布帛としてから染色すると霜降り

表7 最近の代表的抗菌防臭加工剤

区 分	ジ フェニル・エーテル系	シリコン第4級アンモニウム塩系
主 薬 剤	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) Phenol	3-(trimethoxy Silyl) -propyldimethyl Octadecyl -ammonium chloride
主薬剤メーカー	Ciba-Geigy 社	Dow-Corning 社
抗菌メカニズム	細胞壁や細胞膜に働いて代謝機能を阻止したり酵素などに働き、再生機能を破壊する。	微生物が加工布に触れると、細胞膜に存在する酵素の代謝機能が不活化になり特に呼吸機能が破壊される。細胞膜構造の変化により遂には細胞膜・壁に孔が生じ内容物が湧出し死に至る。抗菌成分は繊維に固定化されており細胞質内へは入らない。従って核に影響を与えずに耐性菌が生じない。

防衛性を強調するにはさらに強力な抗微生物剤を用いた方がよい。

図2 バイオシル加工くつ下の効果

効果がえられる。カチオン化処理は、原綿状、糸、布のいずれでも可能であり、実用性のある化学改質法の1つである。

(4) プラズマ加工

合成繊維の表面改質にプラズマ加工が話題になっている。綿加工へのプラズマの利用は、かなり早くに検討されている。この時の着眼点は、綿布の糊拔・精練に先立ってプラズマ処理をすることにより、糊剤であるPVAの除去が容易にならないかということにあった¹⁸⁾。予めプラズマ処理をすると、その後の水洗は、低温でもPVAはかなり除去されるが、トータルとしての経済性が高いとはいえず実用化はされていない。

6. おわりに

綿加工の最近の動向を、素材、複合、改質、特殊加工の4分野について述べた。いずれの分野に於ても、綿は本来の特性を生かして、商品企画意図に従って使うことが大切と思う。

引用文献

- 1) 日本化学繊維協会； 内需衣料用及び家庭用繊維消費量調査報告書(昭60.10)
- 2) 早川；繊維誌，**38**，P429(1985)

- 3) 市川；染色工業，**33**，375(1985)
- 4) 一志，原田；染色工業，**32**，5(1984)
- 5) 原田，土田，丸山；繊維誌，**35**，1(1982)
- 6) 早川；繊維誌，**38**，P429(1985)
- 7) K. H. GOTTSALK et al.; *Melliand Textilber.*, **61**, 72 (1980)
- 8) Y. K. KAMATH et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 519 (1985)
- 9) Y. K. KAMATH et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 663 (1985)
- 10) Y. K. KAMATH et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 589 (1985)
- 11) S. N. PANDEY et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 125 (1985)
- 12) B. A. KOTTES et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 363 (1985)
- 13) T. KUROKI et al.; 第51回 Text. Res. Inst. Annual Conference, 1981年4月7日 於 New York
- 14) N. R. BERTONIER et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 77 (1985)
- 15) J. A. RIPPO et al., *Text. Res. J.*, **55**, 239 (1985)
- 16) R. J. HARPER, Jr. et al.; *Text. Res. J.*, **55**, 761 (1985)
- 17) C. CHEEK et al., *Text. Res. J.*, **55**, 271

- (1985)
18) J. E. LYNN et al.; *Am. Dyestuff Repr.*
58, No. 20, 20 (1969)

本報文に関連して、各項目毎に下記文献を挙げておくので参考にされたい。

- (1) 素 材
馬場; 日本紡績月報, No. 422, 4 (1982)
- (2) 複合素材
原田; 繊維誌, **34**, P 315 (1981)
一志; 「複合素材」新しい衣料材料の普及・講演会,
繊維学会 (1983. 3. 24) 東京
安田, 福岡, 原田; 繊維誌, **37**, P 147 (1984)
- (3) 衣服の快適性
原田, 土田, 内山; 繊維誌, **35**, P 203 (1982)
内山, 土田, 原田; 繊維誌, **35**, P 210 (1982)
原田, 土田, 中田; 繊維誌, **35**, P 247 (1982)
土田, 原田, 大島, 内山; 繊維誌, **35**, P 302
(1982)
- (4) マーセル化
A. Timothy, et al.; *Text. Chemist & Colorist*,
3, 234 (1971)
K. Brederick, et al.; *Textilveredlung*, **9**, 251
(1974)

- 特開昭 49-110996
松井; 染色工業, **21**, 656 (1973)
- (5) 樹脂加工
黒木, 原田; 染色工業, **28**, 506 (1980)
- (6) 防炎加工
A. Maeder, et al.; *Text. Res. J.*, **39**, 375 (1969)
福岡; 加工技術, **19**, 380 (1984)
- (7) 抗菌・防臭加工
早川; 繊維学会「新しい衣料材料の普及展示・講演
会; 昭 59. 3. 27
弓削; 繊維誌, **32**, P 150 (1979)
石坂; 繊維科学, **27** (9), 32 (1985)
早川, 石坂; 染色工業, **32**, 266 (1984)
弓削; 染色工業, **30**, 478 (1982)
高麗; 防菌防黴, **12**, 391 (1984)
- (8) イオン化
曾根; 繊維誌, **37**, P 305 (1981)
大石, 小杉; 染色と加工, **23** (3), 7 (1980)
特公昭 46-40510
- (9) プラズマ処理
特開昭 58-60060
特開昭 58-87363
堀田, 後藤, 田中; 染色工業, **32**, 322 (1984)
(昭和 61 年 5 月 16 日受理)

スペシャルティのためのケミカルテクノロジーシンポジウム “光とファインケミカルズ”

主 催 (社)日本能率協会
日 時 昭和 61 年 9 月 10 日 (水) ~ 12 日 (金)
10:00 ~ 17:00
場 所 国際証券青山支店 3F 大ホール (東京都港区南
青山)
内 容 9 月 10 日 (水) 情報機能関連材料
9 月 11 日 (木) 半導体関連材料
9 月 12 日 (金) 光化学反応応用材料

参加費 (社)日本能率協会及び協賛団体会員 71,000 円
会員外 81,000 円
問い合わせ先
(社)日本能率協会
ファインケミカルテクノロジーセンター
〒105 港区芝公園 3-1-22
TEL 03 (434) 6211 内線 2381・2377
担当 久保・牧野