「天然繊維の形状保持」特集

液体アンモニアと形態安定加工

柳 内 雄 一

1. 綿100%のノーアイロンシャツ
“純綿 SSP 登場”の意義

日清紡では平成5年12月に“純綿 SSP”のワイシャツを発売した。以来10ヶ月が経過したが、市場での評価は良好で販売量は急速に伸びている。続いて発売したブラウスも好調である。

形態安定加工の大ブームの中で、純綿 SSP も単なる一品種と見過される場合もあるが、実はこの製品は、技術的に綿の歴史始まって以来の画期的な意味を持つものである。

綿には8000年もの歴史があるが、縮むとか、しわになるとか、洗濯を繰り返すと硬くなるとかの綿特有の性質を改善しようとする試みは、40数年前から始まったものに過ぎない。きっかけは、防縮性や防しわ性にすぐれた各種合繊の登場にあった。そこで、合繊に市場を奪われる事を防ぐために、各種の防しわ加工技術が登場した。

当初はエチレン尿素などの初期の防しわ加工剤による軽度の防しわ加工であったが、ノーアイロンにはほど遠いものであったため、その次に開発されたのが湿防しわ性をも付与したいいわゆる「ニューコットン」であった。

水がアイロンとのキャッチフレーズで紡績各社から華々しく発表されたのが、約35年前の事である。

水がアイロンとうたわれた様に、洗濯後絞らずに形を整えて吊り干しにする事により、ノーアイロンとようやく云えるレベルに到達していた。しかし、弱点は防しわ加工による強度低下と風合の硬さであった。

しかも、ニューコットン登場の直後にテトロン綿65・35の混紡織物が開発されたため、その極めて優れた機能性によって、ニューコットンはたちまちの内に駆逐されてしまったのである。

更に、このニューコットンの技術をテトロン綿混に応用して成功したのがパーマネントプレス加工であった。パーマネントプレス加工は約30年前に発売され、以降10年程はパーマネントプレスの時代が続いた。

パーマネントプレス加工はテトロン綿65・35混のプリキュア法が主体であったが、縫製の工夫もあって、非常に良好なノーアイロン性を達成していたのである。

ところが、新規性を求めてテトロン混率が次第に下がって行くと共に、ホルマリン規制のために防しわ加工の程度が下がって行き、更には好みの変化で縫目のバックリングよりも、如何に手の込んだ縫い方をしてあるかの方に重点が移り、終にノーアイロンシャツは姿を消してしまったのである。

この様な動きと同時に、10年程前から天然志向の傾向が強まり、綿100%の素材が新鮮な感覚で見直される様になった。綿の国内消費量は数年前、終に合繊の消費量を一時越えた。

しかし依然として綿固有の問題点である縮み、しわ、洗濯後の硬さは解決されて居なかったのであるが、日清紡ではこの解決策の切り札として平成2年末に本格的な液体アンモニア加工機を国内で初めて設置し、プリキュア法の樹脂加工と組み合わせてスーパーソフト加工として販売した。

今回の純綿 SSP は、このスーパーソフトを更に発展させポストキュア法と組み合わせる事により、性能を大巾に向上させ、終にノーアイロンと呼べる純綿のワイシャツを完成したものである。

冒頭に記した様に純綿 SSP は綿100%のノーアイロン製品として消費者に本格的に受け入れられて居る訳であるが、これは世界でも初めての事である。

Liquid Ammonia Process and No Iron Shirts

著者紹介 YUICHI YANAI

Miai Research Institute, Nisshinbo Industries, Inc.

日清紡績株式会社美合工場研究所 参与・所長、技術士

著者はパーマネントプレス、スーパーソフト、SSPの開発に業績を上げられている。趣味は音楽、旅行、読書、ハイキング、ゴルフ。

本稿では、綿100%のノーアイロンシャツの登場に至る経緯と液体アンモニア加工の現状について概説している。

2. 純綿 SSP の加工工程

SSP 加工のポイントは、液体アンモニア加工による綿の高性能化と、永年のノウハウを結集した樹脂処方によるポストキュアと、パーマネントプレス加工以来の高い縫製技術の組み合わせにある。

SSP の加工工程を図示すると下記の様になる。

液体アンモニア加工については後述するとして、ポストキュアについての特長をまとめると次の通りである。

1) 顕著な防縮効果

パーツに裁断され、縫製作業が行われる過程で布がもまれ、それ迄に受けた張力が緩和されるためか、でき上がった製品の洗濯収縮は著しく少ない。純綿 SSP は洗濯10回後で1%以内というレベルである。

2) パッカリング防止効果

ミシン目には、どうしてもパッカリングと呼ばれる凹凸ができる。これをアイロンで一次的に消す事はできるが、通常は洗濯をすれば、再び現れて来る。

ところが、ポストキュアの場合はアイロンでパッカリングを抑え、そのままの形で防しわ加工剤によって固定するため、洗濯後も平らなままである。

又、テトロンの縫糸がある程度ヒートセットされているものと思われ、これもパッカリングの発生を少なくしている。

3) プリーツ性付与

プリキュア法の場合は、特に綿100%布であるとプリーツの付与は非常に困難となるが、ポストキュアであれば綿100%布でも、プリーツの付与が可能である。又、プリーツと迄は行かなくとも、各所の折り目がシャープ

になるという特長がある。

4) 性能・強度バランスの向上

ポストキュアとは、生地未反応状態で防しわ加工剤を付与しておき、ワイシャツ等に縫製した後で熱処理を行い、加工剤を反応させる方法である。

従って必然的に加工剤付与から熱処理迄に時間がかかり、最短でも1週間は経過する。実はこの経過時間により思わぬ好結果が生ずる。即ち、通常のプリキュアのように、加工剤付与直後に熱処理をする方法よりも、防しわ性、強度共に向上するのである。

この効果が何故起こるのかについては、現在究明中であるが、加工剤の分布が均一化されるとか、水素結合の配列が良くなるとかの理由ではないかと推定している。

熱処理までの時間経過に伴う性能変化

3. 純綿 SSP の WW 性

純綿 SSP の WW 性は、タンブルドライで3.5級前後である。実は、この3.5級に達するか否かがノーアイロンとなるか否かの境目となる。

3.5級未満であると、アイロンなしでは気になるレベルであり、ノーアイロンではなく、イージーアイロンと呼ばざるを得ない。

しからば、防しわ加工の程度を強くして WW 性を上げれば良いではないかと云う事になるが、それ程簡単ではない。防しわ性を上げる程強度が低下するという大問題があるのである。

勿論、最初から丈夫な織物を使えば問題はある程度解

決するが、ワイシャツやブラウスにそれ程厚い生地を使う訳にも行かない。従って、綿100%の薄い生地で実用強度を保ちながら、3.5級を如何に達成するかが、40年来からの課題であったのである。

純綿 SSP がこの課題を解決した理由は、第一が液体アンモニア加工であり、第二が処方工夫、第三が前述したポストキュアの効果である。

液体アンモニア加工ありとなしでの性能の違いを、大まかに示すと下記の通りである。

		液体アンモニア加工	
		あり	なし
WW 性	樹脂前	2.0級	1.0級
	樹脂後	3.5々	3.0々
乾防しわ	樹脂前	210°	180°
	樹脂後	290°	270°

この様に、純綿 SSP が世界で初めて本格的な綿100%のノーアイロンとなり得るには、液体アンモニア加工が不可欠な条件なのである。

念のためノーアイロンに関する日本以外の状況を記す。

先ず、ドイツには後述する様に液体アンモニア加工機が1台あり、これを使ったプリキュア方式のノーアイロンシャツが販売されている。その WW 性は純綿 SSP と同レベルであるが、プリキュア方式であるため、パッカリングが目立ち純綿 SSP には及ばない。

アメリカでは、今年の6月の父の日に向けて、ノーアイロンと称する綿100%のワイシャツが大々的に発売された。しかし当地の新聞によれば、これらはノーアイロンとは呼べないとの評価を受けている¹⁾。当方でも実際にテストしてみたが、生地が厚過ぎる上に、手触りが悪く、且つパッカリングが目立ち、純綿 SSP のレベルには、はるかに及ばない。

4. 液体アンモニア加工機の歴史と現状

綿の液体アンモニア処理の最初の実用機は、苛性ソーダによるシルケットの代わりに、縫い糸を連続的に液体アンモニアで処理しようとするものであった²⁾。

この方法はプログレード法と呼ばれ、1969年にスコットランドのジェービーコーツ社により発表された。このプロセスでは糸を連続的に-33℃、接触時間約0.7秒で

液体アンモニア浴中に通し、続いて熱水浴(0.1秒、93℃)に通す。この間アンモニア膨潤時の長さに対し10~30%ストレッチをかけ、引き続き糸を巻取り加熱空気で乾燥する。

この方法は、アンモニアの回収を考慮していない方法であった事もあり、現在では行われていない。

糸の液体アンモニア加工であるプログレード法と平行して、ノルウェーテキスタイルリサーチ大学とノルウェー中央工業研究所により、織物の液体アンモニア処理についての開発が行われた。この研究は1963年に始まり、1968年に1号機が設置された。この方式の世界ライセンスは、サンフォライズ社により取得され、サンフォセット法と呼ばれている。

現在の液体アンモニア加工機の設置状況は下記の通りである。

国名	企業名	台数	設置時期	備 考
ノルウェー	テデコ	1	1968年	
アメリカ	バーリントン	3	1973々々	現在は休止
	リーガル	2	1975々々	
	グラニットビル	(1	1976々	タイに移設)
	ダンリバー	1	1977々	
ドイツ	マルティーニ	1	1979々	現在は休止
スペイン	サエズメリノ	1		
中国	上海第二印染廠	1	1982々	
ベルギー	ベラムテックス	1		
日本	日清紡	1	1990々	水洗式
		1	1994々	
		1	1994々	
タイ	タイ敷紡	1	1994々	アメリカより移設
合計		15	稼動機 計9台	

液体アンモニア加工機の開発は、糸の加工から始まった事からも分かる様に、苛性ソーダによるシルケット機の代替との性格が強かった様である。即ち、液体アンモニアの布地への浸透力が極めて強力であるため、厚地の加工が容易であることや、苛性ソーダと違ってレーヨンの防縮に使えることに注目されたものの様である。

液体アンモニア1号機の設置は昭和43年(1968年)であるが、もしこれが昭和35年(1960年)頃に日本に設置できる状況にあったとすれば、日本でのニューコottonの開発に応用され、その後の繊維の歴史は大きく変わったのではないかと思う。

しかし、残念な事に、現在の形の液体アンモニア加工

機が本格的にアメリカに設置され出したのは昭和48年(1973年)であり、時代は既にテトロン綿混一辺倒になっていた。

そしてアメリカでの使用法は、デニムの寸法安定及びソフト化であった。一時、綿100%薄地へのノーアイロンの試みもあったが、おそらく縫製をも含む総合的な品質が不十分であったためか不成功に終わっている。

このノーアイロンの試みがアメリカで行われていた昭和50年(1975年)の頃、当社を含む日本の紡績数社ではアメリカの設備を借用した試験加工を行った。当社の場合は、この試験加工で液体アンモニア処理の極めて優れた特性に着目し、その後数年に亘って、独自の小規模実験を繰り返し、液体アンモニア加工を採用すべしとの技術的な結論を下していた。

しかし日本国内の市場はテトロン綿混の世界であり、かつ、設備費及び契約料が非常に高額であった事から、設置の決定は10年以上あおづけとなった次第である。

尚、アメリカに当初設置された7台は、その後デニムの仕上げにワッシャー加工が導入されるに及んで、ソフト仕上げの必要性がなくなり、全て停止し現在に到っている。今年(平成6年)になって、その内の1台がタイに移設され、稼動を始めている。

面白いのは上海にある設備である。最近迄はやはりシルケットの代りとしての使われ方であった様であるが、当社のSSPの成功に刺激されたのか、ノーアイロン用への利用を始め、盛んに宣伝を始めている。

尚、日本にはこの他に旭化成が昭和59年(1984年)にベンベルグの防縮用として独自で製作した小規模の液体アンモニア加工機があり、現在も稼動している。

5. 液体アンモニア加工装置

下記の様な構造の装置であり、処理室の中に入った布は、液体アンモニアに数秒浸った後、直ちに加熱シリンダーに接触してアンモニアが除去される。除去されたアンモニアは、殆ど全量が回収されて再利用される。布にはアンモニアは全く残留しない。

従って、当然の事であるが、最終仕上がり布にはアンモニアは全く含まれていない。

6. 液体アンモニアの作用

1) 液体アンモニアの性質

液体アンモニアとは、アンモニアの水溶液の事ではなく、常温ではガス状のアンモニアを -34°C 迄冷却して液体にしたものである。化学的には水と似ているが、水より粘度や表面張力が低いので綿繊維に容易に浸透する。

液体アンモニアと水との物性比較

	液体アンモニア	水
構 造	NH_3	H_2O
分子量	17	18
沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	-33.4	100
氷 点 ($^{\circ}\text{C}$)	-77.7	0
密 度 (g/cm^3)	0.68	1.00
蒸発熱 (cal/g)	327	537
粘 度 (cp)	0.266	1.002
表面張力 ($10^{-5}\text{N}/\text{m}$)	34.4	72.8

アンモニア加工機概念図

2) 液体アンモニア加工による綿繊維の変化

液体アンモニア加工により、綿繊維は外観、中身共に変化する。要約すると下記の通りである。

- *断面が丸くなり中空部分が小さくなる
- *ねじれがなくなり滑らかになる
- *フィブリルの配列が整頓され間隔が平均化される
- *結晶化度が下がる
- *結晶構造がやや疎な形に変わる

液体アンモニアはセルロースにすばやく浸透し、繊維の非晶部はもちろん、結晶中の水素結合をも壊し、水酸基とコンプレックスを生成する。アンモニア分子はセルロースを溶解させる程大きくはないが、結晶に浸透してセルロース分子鎖の間隔を広げる事ができる。これらの事実の多くは、1936年の Barry, Peterson, King らのセルロースに対する液体アンモニアの作用の初期の研究まで遡ることが出来る²⁾。

彼らはアンモニアをドライアイス/アセトンにより、約-50℃で液化し、5~10時間ラミーを処理する事により、101面間隔が未処理セルロースでは6.28Åであるが、アンモニア膨潤セルロースでは8.88Åに増大する事を発見した。このアンモニアセルロースコンプレックスは、無水グルコースユニットにつき、約1モルのアンモニアを含んでいた。コンプレックスは、105℃数時間加熱することによりアンモニアを全て失うと共に、構造が変わり、101面間隔が減少し7.9Åになった。尚、アルカリマーセル化セルロースは、101面間隔が7.7Åである。計算されたセルロースの単位格子の体積は、処理前の状態で671Å³であるのに対し、アンモニア膨潤で881Å、NH₃処理後乾燥させると702Åであった。

この変化の様子を図示すると下記の様になる。

3) 液体アンモニア加工の効果

液体アンモニア加工によって、下記の効果が同時に達成される。

- *縮みにくくなる
- *しわになり難くなる
- *繊維一本一本の反発性が増す
- *やわらかくなる
- *強くなる

これをシルケット又は樹脂加工と比較してみると、シルケット加工には防縮と強度向上の効果はあるが、防しわと柔軟の効果はない。樹脂加工には、防縮と防しわ向上の効果はあるが強度が落ちる。

従って、上述のいくつもの効果が同時に達成されるという事は、綿の WW 性を追求して来た者にとっては、誠に夢の様な話なのである。そして、これを綿の WW 加工に応用しようとするのは、当然の帰結ではないかと考える。

7. 液体アンモニア加工の将来

以上述べて来た様に、液体アンモニア加工は綿が本来持っている特性を最大限発揮させる加工である。形の変化だけから言っても、綿花が生育しボールがはじける前の張り切った姿を再現している訳であり、いわば綿に再び生命を与える加工と云ってもよい。

合繊、特にテトロンの隆盛の陰でやや古臭いものと扱われ勝ちな綿であるが、その肌触りと優れた吸水性、吸湿性は合繊では到底実現できないものである。特に高温多湿の東アジアの人々にとっては、第二の肌とも云うべき存在である。その綿に液体アンモニア加工を施せば、綿の有用性は一段と高まる事は確実である。

液体アンモニア加工の性能は SSP の普及によってかなり広く知られる様になったが、綿製品全体に対する加工の割合は、まだまだ微々たるものである。SSP がきっかけとなって、液体アンモニア加工が更に普及し、綿の新時代が始まる事を期待するものである。

引用文献

- 1) The Wall Street Journal, May 11th 1994.
- 2) Menachem Lewin, Stephen B. Sellso, Chemical Processing of Fibers and Fabrics. Fundamentals and Preparation Part A P.177.

(平成6年8月4日受理)