羊毛特集

[VII] 羊毛繊維のセット

—理論と実際—

桜井 雅志*・別宮不二雄**

1. はじめに

セットとは、羊毛を一定の形に固定するための処理であり、換言すれば、羊毛に応力緩和を与える処理であるともいえる。今日では、羊毛繊維のセットは、その実際面での利用技術の点で、毛製品の製造技術にとって必要不可欠のものとして、広く利用されている。

現象的には、セットの研究が本格的に行なわれる以前から、すなわち 1930 年代に Speakman 等によってこの研究がとり上げられる以前から、セットの原理を用いた種々の加工処理が、多分全く経験的に存在していたわけで、その代表的なものは、毛織物仕上工程中のクラブニング、ブローイングがそれに相当するものである。近年になって、織物の仕上加工に関する研究、特に化学処理を導入した加工技術が進歩するにしたがって、セットの応用技術も一段と進歩した。

上に、セットの実例として二つの仕上工程に触れたが、実際にセットの現象を利用している工程には、トップエージング、スリパーセッター、糸蒸し、織物のペーパープレス、があり、また、あらゆる段階での乾燥、バックウォッシングでも、この現象は起こっている。

羊毛繊維のセットに関する基礎的な機構等については、複雑な化学反応を伴うために、未だ不確定な点も多いが、微細構造の解明と平行して次第に明かになっていくことと思われる。集合体のセット現象については、当然のことながら、その単位たる繊維自体の現象に支配されるが、トップ、糸、織物とその集合体の形が複雑になるにしたがって、集合体としての特殊な現象が加わり、次第に複雑となる。したがって、その現象を、単繊維の現象のみで解析することは不可能な場合がある。

2. セットの機構

すでに衆知の如く、羊毛繊維はケラチンより成っており、その分子鎖は、繊維の長さの方向にスパイラル状に伸びている。更にこれらの分子鎖は相互に結合して三次元的なネットワークを作っている。それらの結合には、塩基性側鎖と酸性側鎖間の電気的相互結合、S-S 結合、水素結合、ファンデルワールス力によるものが、複雑に組合わされている。

2.1 伸長繊維のセット

セット機構の研究の大部分は単繊維で行なわれてきた。その意味では、伸長単繊維を用いたモデル実験がセット機構の解明ひいては利用技術の出発点になっているといえよう。

羊毛繊維を水中で 40% まで伸長し、そのまま沸騰水中で処理する。与えられたセット量は、そのあと繊維をフリーな状態で沸騰水中で緩和させ、その時の残留伸長を、パーマメントセットとして評価する¹⁾。この時、沸騰水中の緩和に耐えられない、比較的弱いセットは、その間に消失するが、これを一時セット(テンポラリーセット)として区別する。この区別は一応便宜的なもので、この両者の間に機構的に明瞭な境界があるとは思われない。このセット効果は、伸長セット処理時の水温、pH、時間、および弛緩処理の条件に左右される。

実験の便宜上、普通は 40% の伸長を与えるが、実際に、織物中の繊維はクリンプの伸びを入れてせいぜい数%以下で、果して、このような大変形での現象が、織物中に存在する単繊維の挙動に適合するか否かに疑問が残る。事実、大変形の場合と微少変形の場合とでは、そのセットの挙動にいくつかの相異点が見られる。

羊毛繊維のセット機構については、多くの研究が報告されているが、その代表的な 2 つのものについて紹介する。

2.2 SH-SS 交換反応説

現在ほぼ定説として受入れられている、SH-SS 交換反応は、SH 基が触媒的に作用して SS の開裂が起こり、

Wool Setting-Theory and Practice

* MASASHI SAKURAI

** FUJIO BEKKU

国際羊毛事務局技術部

第1図 SH-SS 交換反応による SS 結合の再配列

分子鎖間の相互流動を生じ、再び新しい SS 結合が再生するというセットの過程で、SH と SS との交換がその主役を演ずるという考え方である^{2,3)}。これを図式化すると第1図のようになる。SS 結合の開裂および再配列がセットのプロセスとして重要なことは衆知であるが、ここで SH 基が触媒としてこれに関与するということである。熱湯で煮沸することは、SS を開裂して SH 基の数を増すことであり、また還元剤の存在下でセットすることも、同じ理くつになる。

逆に SH 基が破壊されたり、あるいはブロックされたりすると、この交換反応を抑制することになるのでセットの進行は妨げられる。

2.3 架橋結合安定化説

古く Speakman によって提出されたこの理論は、その幾つかの研究グループによって、実験的に支持されている。例えば Robson⁴⁾ らは、SH-SS 交換反応には限度があると主張し、確かにこの反応はセットに寄与して

いるだろうが、強力なパーマメントセットに必要な分子配列の安定化には不十分であって、そのためには新しい安定な架橋結合の導入が必要である、としている。

SS 結合が開裂してランチオニン (LAN) なる、より安定な架橋の生成、あるいはリジノアラニン (LAL) のような新しい安定な架橋結合の生成が、真に安定なセット効果に寄与する⁵⁾。安定なセットが得られる度合は、LAN と LAL の架橋の数に比例することからも支持されている。

以上の2つの理論によるセットの促進と抑制とを広範囲にわたって要約したのが第1表である。

詳細の機構の解釈に差こそあれ、SS 結合の開裂および再生と新架橋生成の可能性は、セットの根本をなすものであろう。

しかし、それだけでは充分な説明にはならないように考えられる。たしかに分子鎖間架橋の開裂、相互流動に続き、上述のような一次結合の再生の機会はあるだろうが、そんなに多くのチャンスがあるであろうか。まして繊維中に存在する単繊維の微少変形に対応する分子鎖の相互流動の結果としては、その機会は余りにも少ないのではないだろうか。とすれば、再架橋とか新架橋の生成もさることながら、繊維の変形に対応した分子鎖の相互流動そのものにセットの主原因を求むべきで、主鎖の開裂はその流動促進、また再結合等はそれより安定化という点で、水素結合の開裂および再生を補助していると考えることが出来るし、その方が自然ではなからうか。

第1表 羊毛繊維のセットに関する各種化学処理の効果

化学処理	処理の効果	SH-SS 交換反応説	架橋結合安定化説
熱水、酸性	セット抑制	SH 基のイオン化 ($-S^{\ominus}$) 抑制	S-S 結合の開裂及びリジン側鎖の $-NH_2$ 基の架橋化防止
フロロジニトロベンゼン	セット抑制	SH 基の封鎖	リジン側鎖の $-NH_2$ のブロッキング即ち架橋化防止
亜硝酸による脱アミノ化	セット抑制	SH 基のイオン化 ($-S^{\ominus}$) 抑制	リジン側鎖の $-NH_2$ の架橋化防止
過酸化物による酸化	セット抑制	SH 基の酸化	S-S 結合の酸化と新架橋の形成防止
有機水銀物との反応	セット抑制	SH 基の封鎖	新架橋結合の形成防止
熱水、蒸気	セット促進	S-S 結合開裂に伴い $-S^{\ominus}$ を余分に供給	加水分解による S-S 結合の開裂に伴う LAN 及び LAL の形成
熱水、アルカリ性	セット促進	SH 基を $-S^{\ominus}$ にイオン化し多量の $-S^{\ominus}$ は S-S 結合の開裂によって形成される	S-S 結合の求核的開裂、LAL と LAN の形成
水溶性還元剤媒体	セット促進	SH 基の余分な供給	酸化により再形成するような S-S 結合の開裂
水中での硫黄分解	セット促進	SH 基の余分な供給	一部可逆的な S-S 結合の加硫化開裂

第2図 セットの耐久性に及ぼす後処理の影響

3. セットの耐久性

羊毛繊維を伸長セットし、次いで外力を除いて、熱水中で弛緩させてやると、残留応力のためにセットの一部が消失し収縮が起こる。セットの条件が同じならば、その時のセットの消失は弛緩処理の時間、水温、pH に左右される。例えば、水温については低温では、水素結合の開裂により残留応力が無くなるまで収縮が起こるが、70°C を超えると SS 結合の開裂が起こり始める。したがって、水温と弛緩処理による収縮（セットの消失）とは直線関係を示さない。

ここでもう一度、SH と SS の交換反応の理論をあてはめると、この場合にも SS の開裂はあり得るから、セット処理の場合のように、SH をブロックしてやればこの交換反応は抑制され、弛緩による収縮が少ない。すなわち、セットはより安定化するということになる。例えば、第2図は、熱水セットした羊毛を沃化ソーダで後処理すると、SH が酸化して SH 機能を減少し、交換反応を抑制することによって、セットが安定化するものである。

工業的には実行に移されていないが、ホルムアルデヒドで後処理することによって架橋を積極的に導入すると、セットが安定化することも実験的に証明されている。

なお、1°C の水の処理で得られたセットは、1°C の水中弛緩で消滅する」というようなことが、よく想像されるようであるが、セットとその安定性との関係はそんな簡単なものではない。セット温度が高いほど、また弛緩温度が低いほど、得られるセットの値は高いのは当然であるが、一口でいって、1°C で与えたセットを 1°C で弛緩させてもなおかつ一部のセットは残留する。考えて見れば、先に述べたようにセットは分子鎖間結合の開裂や再生のみではなく、その相互流動変位を伴うのであるから、当然の帰結ともいえる。

4. セットの実際——トップ

トップを長時間静置して、トップメーカーキング工程で受けた歪力を緩和し、紡績性を向上させようとするエージング工程は、羊毛繊維のセットの観点からこれをとらえることが出来る^{6,7)}。

エージング中、ある程度引伸ばされた状態で一時的なセットが繊維に与えられる。これが、よく経験的にいわれるところの、“よくエージングした糸はふくらみがある”とか、“その糸で織った織物はふくらみがある”とかいう現象を説明しうる鍵になる。すなわち、紡績中あるいは仕上工程中にその一時セットが一部あるいは大部分消失して繊維に収縮が生ずれば、当然、かかる帰結となるわけである。

トップエージングが、繊維の一時セットを目的とするからには、当然その効果は温度、水分、時間に影響される。Chaikin¹¹⁾らの研究によれば、この中で温度の影響が最も大きく、常温では湿度を高くしても大してエージング効果に差はないが、50°C で数時間エージングすると、常温で数週間行なった時と同じ効果が得られるという。彼等はこの結果を基にし、水蒸気を用いる連続式トップエージングの開発まで発展させた。

5. セットの実際——毛織物

5.1 クラッピング

織物をシリンダーに巻きつけそのまま熱水槽の中で処理するクラッピング工程は、古くから毛織物の主要セット工程として行なわれてきたもので、別宮は⁹⁾毛織物の応力緩和という観点から、このクラッピングによるセット機構を一部明かにした。第2図は、モデル的クラッピングによる内部応力の変化を図示したものである。織卸しの毛織物を把持したまま、20°C の水に浸漬すると、紡績および織布の時に加えられていた内部応力が瞬間的に発生してくる。この時織物が固定されていなかったら、この応力に対応する緩和収縮が発生することになる。次いでクラッピングを想定して熱水（図の場合は 70°C）に置換すると、内部応力は図のように緩和されてくる。一定値になった時、このセットを安定化させるために冷却水に換えて処理を終る。結局、1cm 幅当り約 45 g の内部応力は、70°C のクラッピングで約 27 g に緩和され、その分だけセットが行なわれことになるが、一方未だ約 27 g の歪力が残留していることを示す。もちろん、水温を高くすれば、緩和も大きくそれだけセットも大きい。

このようにして、織組織の安定化、艶の付与および風合の改善が可能となる。織組織の安定化は、上述のようにセットの直接効果として説明出来るが、他の物性変化

第3図 織物の熱水クラッピングにおける応力変化の一例

もその間接効果として説明出来る。

近年では、熱水処理を連続して行なう連続クラッピングも広く利用されている。

熱水クラッピングでは、必ず冷却工程を伴うが、この際、羊毛繊維内部及び集団として、興味ある変化が起こっていることを示す現象が観察される。詳細は省略するが、この冷却工程はセット効果の一部を負担する重要なものである。また、実験的には、急冷よりも徐冷の方がセット効果も大きく風合もよい。

5.2 フラットセット

フラットセットとは、広くは織物の平面状のセットを称するものであり、上述のクラッピングもこれに含まれるものであるが、普通は、還元剤のセット作用を利用しこれの存在のもとで短時間でなう化学セットを、フラットセットと称している。この場合、蒸じゅう機の温水中に NaHSO_3 あるいは MEAS (モノエタノールアミンサルファイト) のような還元剤を添加し、より短時間で高度のセットを狙う方法もあるが、パッドスチーム法の方が能率的である。例えば、 NaHSO_3 の 1.0% 水溶液、あるいは MEAS の 2.0% 水溶液にパッドレ、50% 位に絞り、続いて 3~5 分蒸じゅう機でスチーミングすれば、組織の安定化はもとより、表面の光沢、弾性等の織物の基本的性能が助長される。

この方式は現在世界的に広く利用され、セット工程の合理化の担を担っている。また、短時間セットのために連続化が可能となり、今後はこの方向に発展すると思われる。例えば、スウェーデンで開発したものに、蒸じゅう機の代りに、モンフォルト社のリアクター (一種のフェルトカレンダー) を利用したものがある。同じスウェー

デンで開発した技術で、毛織物の耐しわ性向上を目的とした、 NaHSO_3 と尿素を併用したフラットセットがある。前者 100 g/l と後者 600 g/l との混合液で、70°C で 5 秒処理する (連続式) か、パッチ方式で低温で処理する。たしかに、セット性、耐しわ性において効果が認められるが、条件がクリティカルで実用性に乏しい。

5.3 プレセンシタイズ

衣服の状態で、例えば折目付けなどのセットを行なうために、あらかじめ織物の仕上工程中に化学薬剤による前処理を行なうことである。

織物の pH を調節後、MEAS あるいは MEABS (BS: バイサルファイト) の水溶液に浸漬し、2.5 % owf になるように絞り短時間で乾燥する。最後に軽く蒸じゅう等の仕上げをし、還元剤の未反応部分を織物に意識的に残留させる。したがって、乾燥および蒸じゅう等の熱処理が強すぎるとその段階でフラットセットが進行してしまい、衣服においてのセット効果が減殺される。

処理した織物は、ズボン等の衣服に縫製された後、水を噴霧すると、与えられていた還元剤がこれに溶解して、処理液を噴霧したと同じ状態になるので、ホフマンプレスでスチーミングし折目などに耐久性セットを与える。

5.4 ドライセット

上述のように、縫製後に薬液や水を噴霧する工程を導入することは作業の能率を低下し時にはトラブルを誘発することにもなるので、できればこれを避けたいとの観点から水を使用せずにセットできるドライセットなる方法が開発された⁹⁾。これも原理的には前述のプレセンシタイズと同じであるが、MEAS または MEABS の代りに、ジエタノールアミンカーボネートと尿素の混合液を用いる方法で、前者の 2% と後者の 5% を織物に付着させる。尿素をスチームセット時の吸湿剤として用いるところに特徴がある。この場合、均一な加熱処理のための厳密なコントロールが必要である。

6. セットの実際——その他

還元剤の利用により高度のそして短時間のセットが可能になったことは、上述の応用例以外にもいくつかの応用面を生み出し、将来は他の加工と併用させて、更に用途が開けるものと思われる。

ズボンやスカートなどの耐久性折目付けは衆知のことなのでこれを描くとして、エンボス加工や純毛ストレッチ織物の製造にも利用出来る¹⁰⁾。

還元剤を含浸させた毛織物をエンボスの型布と同時に蒸じゅう機に巻き込んで、スチーミングすれば、耐久性

のあるエンボス加工が出来るし、また、紡毛織物のパイルの固定にも利用出来る。

また機械的に与えうるストレッチ織物の一方向または両方向の伸縮性を、この化学セットにより安定化することも可能である。

世界的なジャージブームに伴ない、ジャージ編地およびその縫製品、ドライクリーニングおよび水分に対する長さの安定性が問題となっている。日本では、純毛ジャージの生産量が未だ少ないために未ださ程のトラブルとなっていないようであるが、海外ではかなり問題となっている。これを解決するためには強力なセットによる緩和収縮の防止が必須の手段であるが、このセットに持込むまでに、この伸び易い編地を如何に充分緩和させておくかということがより難しい技術であり、これまでのところ、完成された技術の確立は未だしの感がある。

7. お わ り に

基礎研究の面では、functional group の繊維内導入（分子鎖間架橋）が今後の発展の方向の一つとして興味をひく。条件次第では、セットおよび耐しわ性の向上に寄与する可能性もある。

応用面からは、原毛から製品に至るすべての工程でセットが介在しているので、トップエージング、スリパーセッティング、粗糸および精紡糸のエージング、糸蒸し

および各種の仕上工程など繊維集団のセット現象を、もっと研究されるべきであろう。これには多分に作業上の問題、例えば、トップあるいは粗糸のエージングと紡績性との関係が入るので、工場かまたは産学協同の形での研究が望ましい。そしてそれが工程の合理化および品質の改善に高度に貢献する土台になると信ずる。

文 献

- 1) A. J. Farnworth ; *Text. Res. J.* 27, 1957, pp. 632
- 2) B. Milligan, J. B. Caldwell and S. J. Leach ; 3rd *Int. Wool Text. Res. Conf.*, Paris II, 1965, pp. 238
- 3) B. Milligan ; *New Zealand Textile Journal*, Vol. X, 1968, No. 4.
- 4) A. Robson, M. J. Williams and J. M. Woodhouse ; *J. Text. Inst.* 60, 1969, pp. 140
- 5) M. Edwards, A. Robson, C. Wood ; 3rd *Int. Wool Text. Res. Conf.*, Paris II, 1965, pp. 261
- 6) J. Lawes and M. Townsend ; 2nd *Int. Wool Text. Res. Conf.*, Harrogate 51, 1960, pp. 1, 274
- 7) 坂井 ; 羊毛, 21, 1968, No. 13, pp. 42
- 8) 別宮 ; 3rd *Int. Wool Text. Res. Conf.*, Paris, II, 1965, pp. 212
- 9) 特許公報 : 昭 42-11478
- 10) *Wool Science Review*, No. 1964, pp. 17
- 11) A. D. Dircks and M. Chaikin ; 3rd *Int. Wool Text. Res. Conf.*, Paris, IV, 1965, pp. 111

グリーンビレ展示会報告 <ガイド装置——トリコットの微細端部の検出>

広範囲の材料に使える効率的かつ鋭敏なガイド装置を、ロックフォード・サーボ社のゼネラル・ウェブ・ダイナミックス支社が展示した。400-b 型ウェブアライナと称し、トリコットの微細端部を検出するのに使えるが、空気圧の調節により、ラミネート中の結合布の合せ目を追うことができる。

《ニット-ド-ニット装置——シングルヘッド実験機またはマルチヘッド実用機》

最新のニット-ド-ニット装置として、シリーズ 800 カロライナ機が展示された。回転数 800 rpm で運転するように設計されており、シングルヘッド実験機ないしはマルチヘッド実用機として使用可能である。

[Textile Weekly [13, Dec.] 737, 739 (1968)]