

パルスコロナを用いた羊毛の防縮加工

Shrink-proofing of Wool Fabrics by Pulse-Corona Processing

田原 充*
Mitsuru Tahara

(2006年8月29日 受理)

キーワード：羊毛，防縮，プラズマ，パルス，コロナ

1. はじめに

羊毛は保温性に優れ、はっ水性と吸湿性を合わせ持ち、濡れると発熱する性質があり衣料に適した繊維であるが、洗濯するとフェルト化し収縮する欠点がある。防縮加工していない毛製品はドライクリーニングされるが、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンのような塩素系の溶剤は使用が困難な状況となりつつある。将来的には毛製品全般にわたってドライクリーニングを必要としないウォッシュャブルな製品が求められると考えられる。現在、羊毛の全生産量のうち防縮加工を行っているものは約2%（日本では約6%）であるが、将来的には敷物以外の毛製品が防縮加工品となる可能性がある¹⁾。これまでも水系で洗濯できる防縮加工をするため種々の方法が考えられてきた。

まず、化学的に羊毛を改質することが試みられた。過マンガン酸カリウム、モノ過硫酸やジクロロイソシアヌル酸を用いた酸化防縮法が1960年代の主流となった¹⁾。次に高分子で羊毛表面を覆うことが検討された。樹脂による加工だけでは耐久性がないため、塩素化／樹脂加工が防縮羊毛の主流となり、Hercoset、Basolan FやDylan GRBなどの商品名で上市された。また、布の状態で行う反応性の樹脂Sirolan BAPが開発された。現在、羊毛に塩素化剤を非常に短時間反応させ、羊毛表面だけを改質するクロイ法、スプリットパッド法やダイラン／ウールコーマースSRWシステムが開発されている。これらの処理の後に樹脂加工することで、

より完璧な防縮が可能となる。

しかし、これらの方法は塩素系薬剤を使用するため有機塩素化合物の生成による環境への負荷が生じる。ヨーロッパでAOX（吸収性有機ハロゲン化合物）の規制が問題となりつつあり、羊毛の防縮加工において塩素に代わる方法が求められている²⁾。

羊毛を低温プラズマ処理することによって防縮性が得られることは以前から知られており³⁾、塩素を用いない防縮法が広い用途で要求されている中で低温プラズマ処理がその要求を満たすものと期待されている⁴⁾。低温プラズマ処理の繊維への応用は比較的最近研究が始められ、親水性、制電性、染色性などの向上が研究されてきた⁵⁾。我々は、今後の低温プラズマ処理による防縮技術のための基礎的な知見を得ることを目的として低温プラズマ処理による羊毛の収縮性の変化について検討を行ってきた。その結果、低温プラズマ処理した後に樹脂加工を行った羊毛はウォッシュャブルの基準を十分に満たす防縮性を有することがわかった^{6,7,8)}。

樹脂加工は単独では繰り返し洗濯に耐えないが、塩素化などの前処理によって耐久性を得ることができる。ここで塩素に代わって低温プラズマ処理を用いることは、以下のような利点がある。低温プラズマ処理はドライプロセスであり、排水の問題がない。塩素のような局所的な急激な反応が起こらないため、後工程の染色でのむらの心配がなく均一な処理が可能である。しかし、低温プラズマ処理は処理時に減圧にする必要があり、減圧チャンバーが必要なため装置が高価となり、さらに水分を多く含む羊毛は減圧のため時間を要するという問題がある。

* 化学環境部 繊維応用系

2. パルスコロナ処理

最近、大気圧プラズマ処理^{9,10)}あるいはパルスコロナ処理¹¹⁾が開発され、減圧せずに羊毛織物を連続処理できる可能性が生まれてきた。

大気中で利用されているコロナ放電は尖った金属の先端でおこる部分的な放電である。現在、紙やフィルムの印刷性を改善するのに用いられている。また、コロナでは電極にかかる電圧（印加電圧）が高いほど処理効果が上がるが、印加電圧をあまり高くすると放電が一ヶ所に集中し、スパークとなって処理物を損傷する。しかし、電流をパルス状にオンオフすることで、非常に高い電圧をかけたときでも安定した放電が得られる。この放電をパルスコロナ放電という。パルスコロナでは通常のコロナの10倍以上の電圧でもスパークが起きないため、コロナでは良好な効果が得られなかった繊維製品や立体的なプラスチック成型品、たとえば自動車のバンパーなども処理が可能である。

そこで我々は空気中で行えるパルスコロナ処理に着目し、これを羊毛の防縮加工に応用することを試みた^{12,13)}。この方法は従来の高周波を用いたコロナと異なり、パルスのため試料の温度が上がらず、試料を、熱によって損傷することがなく、高い電圧を印荷できることから大きな処理効果が得られる^{14,15)}。

パルスコロナ処理では図1に示すような球ギャップによって極短パルスを発生している。このパルスは周波数120 pps(1秒間にパルス回数が120)となる。さらに、一つのパルスを詳しく見ると図2のような急峻なパルスの自己減衰波形である。実際の処理はナイフ状電極の下に試料を通過させ連続処理の形で行う。

羊毛に低温プラズマ(O₂, 100 W, 15 sec)およびパルスコロナ処理を行った場合の羊毛表面の化学変化をESCAの分析によって調べたところ、炭素C_{1s}のスペクトルではいずれの処理によっても-C-O-, C=O, -COO-の成分が増大した。また、図3の硫黄S_{2p}のスペクトルでは164 eV付近のピークはジスルフィド結合をしている硫黄元素の存在を示しているが、パルスコロナ処理を行うとジスルフィド結合が切断し、酸化した硫黄が生成することを168 eV付近に生成したピークが示している¹⁶⁾。図3に示すように低温プラズマおよびパルスコロナいずれの処理によっても、羊毛表面の化学構造は同様の变化を受け親水化することがわかる。

3. パルスコロナ・樹脂を併用した防縮加工

羊毛織物をパルスコロナによって処理することで面

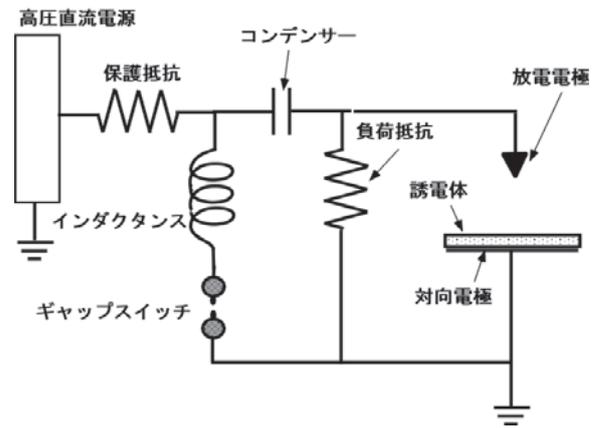


図1 パルスコロナ放電装置

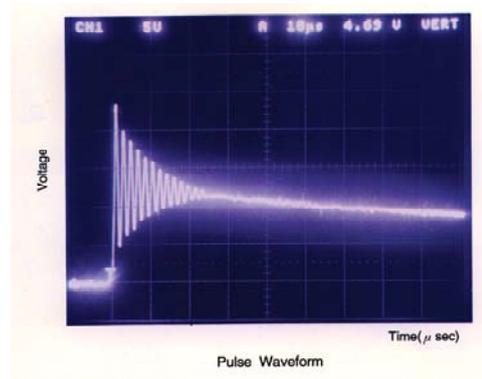


図2 1パルスの波形

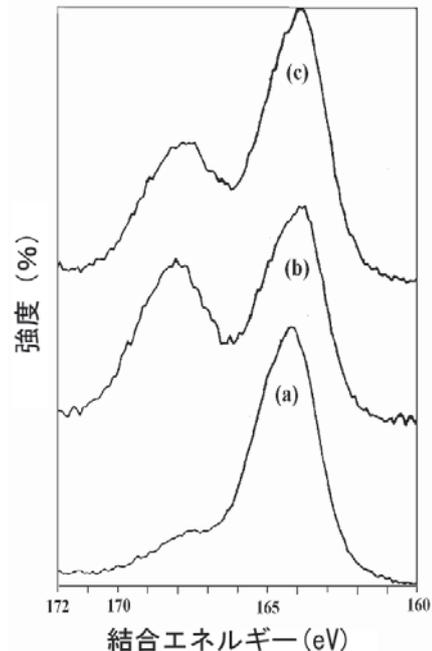


図3 羊毛のS_{2p} ESCA スペクトル
(a) 未処理
(b) パルスコロナ処理
(c) 酸素プラズマ処理(100 W, 15 sec)

積収縮率（収縮試験は IWS TM 185 に準拠してキューベックス試験機で3時間行った¹⁶⁾）は47%から20%

となり大きく防縮性が改善される¹⁷⁾。さらに、完璧なマシンウォッシュブルな防縮法を検討するため、パルスコロナ処理後に樹脂加工を行った。我々は既に低温プラズマ処理と防縮加工樹脂を併用することによって、少ない樹脂の付着量で防縮性を改善できることを報告した⁶⁾。羊毛の防縮を目的とした樹脂加工において、低温プラズマ処理を行わない場合には樹脂量をかなり増加させなければ、収縮性を改善することは困難である。羊毛に低温プラズマ処理を行うと収縮率を減少できるが、さらに樹脂加工と併用すると、少量の樹脂で非常に良好な防縮性が得られる。これは繊維に接着している樹脂が洗濯によって剥離、脱落することが少なくなるためと考えられる。これはSEM観察から次のようなことが考えられる。低温プラズマ処理を前もって行った試料では樹脂が繊維上の一部に塊まることがなく、繊維表面全体に樹脂が拡がり、多くの箇所でスケールエッジを覆い隠しているため、羊毛特有の摩擦係数の異方向性が減少する。さらに繊維表面に薄い樹脂の被膜層を形成し、洗濯中の繊維相互の接触による摩擦を軽減すると考えられる。さらに、織物上の加工では樹脂が繊維上に拡がり、塊りを作らないため、糸中の繊維間を接着している樹脂の各接着箇所が増える。そのため、洗濯による繊維間接着の耐久性が向上し、洗濯中の単繊維の移動を抑えることが容易となり、繊維同士の摩擦が減少すると考えられる。

低温プラズマ処理に代わってパルスコロナ処理で良好な防縮性が得られるなら、密閉した減圧チャンバーを使用しないため、低コストで連続処理が可能となり、早期の実用化が期待できる。そこで、低温プラズマ処理およびパルスコロナ処理を樹脂加工の前処理とした場合の収縮性を比較検討した。図4に樹脂としてウレタン系の防縮加工剤 Synthappret BAP を用いた場合の面積収縮率と樹脂付着量の関係を示した。前処理として低温プラズマ処理、あるいはパルスコロナ処理のどちらを行っても同様の結果が得られ、樹脂付着量が0.7%以上で収縮率はほぼ0%となる。

図5に示すようにパルスコロナ処理後に樹脂加工した試料では低温プラズマ処理後に樹脂加工した試料と同様に、樹脂が大きく塊まることがなく、繊維表面に樹脂が拡がり、さらに、図6に示すように多くの箇所でスケールエッジを覆い隠している。

防縮加工でよく用いられる樹脂の欠点は風合いが硬くなることである。そのため樹脂量を減らすことが重要になってくる。すでに報告したように低温プラズマ処理後に樹脂加工を行うと少ない樹脂量で良好な防縮性が得られた⁶⁾。低温プラズマ処理に代えてパルスコ

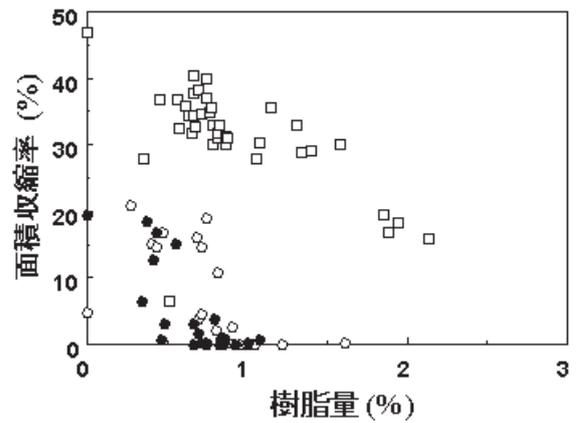


図4 Synthappret BAP の樹脂量と面積収縮率の関係
 □：未処理
 ○：酸素プラズマ処理 (500 W, 10 min)
 ●：パルスコロナ処理

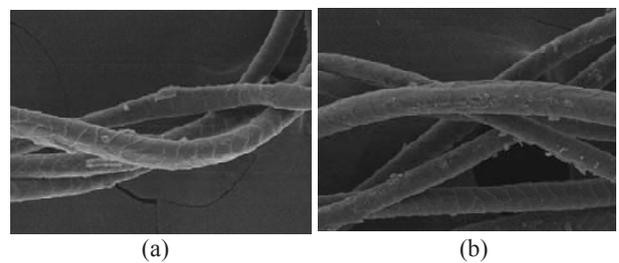


図5 パルスコロナ処理後樹脂加工 (Synthappret BAP) した羊毛のSEM写真
 (a) 樹脂加工のみ (b) パルスコロナ／樹脂加工

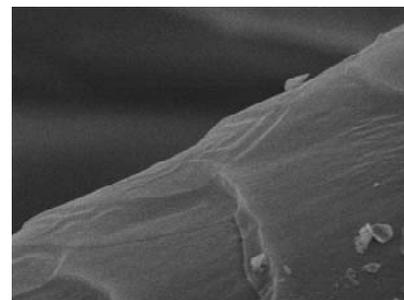


図6 パルスコロナ処理後樹脂加工 (Synthappret BAP) した羊毛スケールのSEM写真

ロナ処理を前処理とした場合の樹脂加工でも、低温プラズマ処理と同様の樹脂量で良好な防縮性が得られた¹²⁾。このときの風合いをKESによって数値化した。その結果、図7に示すようにFUKURAMI以外のSHARI, HARI, KOSHIなどの風合いはパルスコロナ処理の有無とは関係なく樹脂の量と関係していることがわかる。つまり樹脂量が少ないほど風合いは元布に近くなり硬化を抑えることができる。パルスコロナ処理を行うことによって防縮に必要な樹脂量を減少させることが可能となるため、風合への影響を小さくできる。

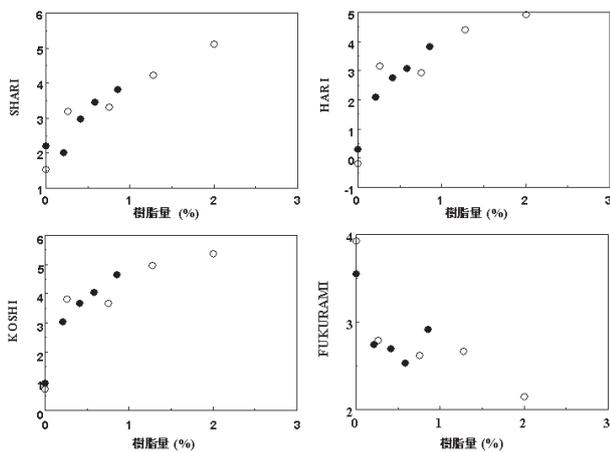


図7 KESの測定値とSynthappret BAPの樹脂量の関係
○：樹脂加工のみ
●：パルスコロナ処理後：樹脂加工

以上のようにパルスコロナ処理を樹脂加工の前処理として防縮加工の工程に取り入れることで塩素系薬剤なしに防縮性が大きく改善され、家庭で洗濯機を用いて繰り返し洗濯できる毛織物の製造ができることがわかる。

4. パルスコロナ・酵素を併用した防縮加工

羊毛改質における酵素利用は工業的にはこれからの分野であるが、無塩素の防縮法として注目されており、スイスのシェラー社などが酵素を用いた防縮方法を発表している。羊毛の酵素処理ではCMCやコルテックスを分解しやすいが、防縮加工に应用する場合はこれらを損傷せずに繊維表面のケラチン質であるクチクルだけに酵素を作用させることが重要である。これまで羊毛を酵素単独処理することによって防縮性を得ることは困難とされてきた。

亜硫酸ナトリウムや過酸化剤で羊毛を処理した後、酵素を作用させると効果的に処理ができるといわれているが¹⁸⁾。我々は低温プラズマ処理を酵素の前処理として用いると酵素による分解が羊毛表面に留まり、酵素処理単独の場合よりも収縮性が大きく改善されることを報告している¹⁹⁾。酵素処理を単独で行った場合、酵素の種類にかかわらず防縮効果は小さい。しかし、前処理として低温プラズマ処理を行った場合は良好な防縮性を示すようになる。これは、あらかじめ羊毛に低温プラズマ処理を行うことで、羊毛の表面クチクルを親水性に改質し、酵素の作用を受けやすくし、羊毛表面のクチクル層での表面改質が向上したため防縮性が良好になったと考えられる。

低温プラズマ処理に代わってパルスコロナ処理を

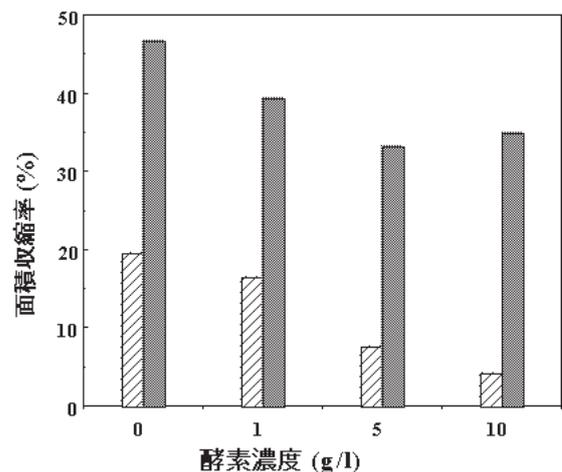


図8 面積収縮率とSavinase酵素濃度の関係
■：Savinase処理のみ
▨：パルスコロナ処理後Savinase処理

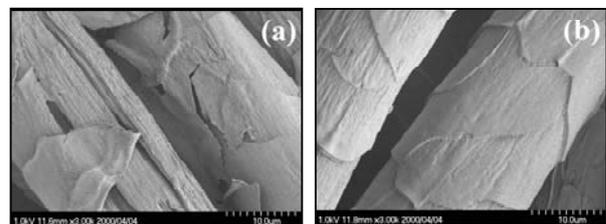


図9 パルスコロナ処理後酵素Savinase (5 g/l) 処理した羊毛繊維のSEM写真
(a) Savinase処理のみ
(b) パルスコロナ処理後Savinase処理

行った場合の羊毛織物の収縮率の変化を検討した。図8はケラチン分解性が高い酵素であるSavinase Type EX (ケラチン分解酵素, ノボザイムズジャパン (株)) を用いたときの面積収縮率を示す。Savinase単独の処理では防縮率の向上はあまり認められない。しかし、パルスコロナ処理を前もって行うことによって収縮性は大いに改善されることがわかる。この現象は低温プラズマ処理を行った後、酵素処理した場合と同様であり、パルスコロナと酵素の複合処理によって良好な防縮効果が得られることがわかった¹⁹⁾。

Savinase処理した羊毛は通常のプロテアーゼ酵素を用いた場合と比べ表面の大きな損傷は少ない。しかし、SEMを用いて細部を観察したところ、パルスコロナ処理を行わずSavinase処理した羊毛では、図9(a)のようにスケールが破碎しているような過剰な分解を起こしている繊維と処理による影響が全く見られない繊維が混在している²⁰⁾。それに対してパルスコロナ前処理を行った羊毛では図9(b)のように酵素によるスケールの破壊は起こらず、均一に表面が処理されていることがわかる。酵素処理がむらになることはスポットフェルトの原因となり、防縮性の向上を妨げる²¹⁾。未処理羊

毛が1.0%混入した編み物の収縮率が5倍となった例が報告されている²²⁾。

重量減少については Savinase を用いた場合、図10に示すようにパルスコロナ前処理の有無の差はほとんど認められない。しかし、図9に示すように繊維の表面形状はパルスコロナ処理の有無によって大きな違いがある。また、強度低下についても、パルスコロナ前処理をした場合の強度低下が小さい。このような結果は、酵素による羊毛の分解速度がパルスコロナ前処理によって変わるのではなく、羊毛の分解される部位が異なることを示唆している。すなわち、パルスコロナ前処理した試料では強度に関係しない羊毛のクチクル表面が酵素によってより多く分解され、コルテックスの分解が抑えられるため強度低下が小さいと考えられる。特に、ケラチン分解酵素の成分を良く精製すると羊毛繊維の強度低下が非常に小さくなることがわかっている²³⁾。

さらに、KESによって風合いを測定した結果、樹脂加工と比べて酵素処理では元布との風合いの変化が非常に小さいことがわかった。また、樹脂加工では全般的に硬くなる傾向にあったが、酵素処理では逆に柔らかくなる傾向を示した。しかし、酵素濃度と FUKURAMI, SHARI, HARI, KOSHI などの風合いには明確な関連が得られなかった。

5. おわりに

欧州では現在、排水中の AOX をなくすため、羊毛の防縮加工にプラズマ処理の研究が盛んに行われており、一部では実用化されている²⁴⁾。

パルスコロナ処理を羊毛の防縮加工に応用する技術についてはどのくらいの厚みの毛織物まで可能であるかなどの検討課題を残しているが、梳毛糸ではほぼ検討を終えており、実験室レベルではなく、実証試験による実用化の可能性を検討する段階にあると考えている。

パルスコロナ処理はプラズマ処理と比べ空气中で処理ができるため、プラズマ処理よりも実用化が容易と考えられるが、繊維産業の中国シフトのため、国内での環境問題への投資は後手になる傾向があり、実用化には時間がかかると思われる。

また、パルスコロナ処理を酵素と併用する場合では酵素の精製、価格に問題を残しているが、酵素処理によって元布よりも柔らかくなることからオリジナルの羊毛以上の付加価値を持つ新しい繊維材料を創設できる可能性がある。

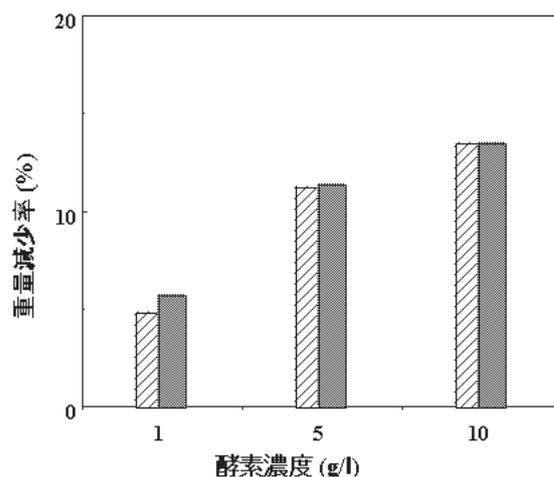


図10 種々の濃度において酵素 Savinase 処理をした羊毛の重量減少：

- ▨ : Savinase 処理のみ
- : パルスコロナ処理後 Savinase 処理

参考文献

- 1) 改森道信：染色工業，**41** (1993) p.347
- 2) R. Innocenti: Int. Text. Bull., No.1 (1995) p.22
- 3) K. S. Gregorski and A. E. Pavlath: Text. Res. J., **50** (1980) p.42
- 4) W. Rakowski, R. Osella and O. Demuth: Proc. 17th IFATCC Congress, Vienna (1996) p.165
- 5) 広津敏博, 須田昌男; 繊維機械学会誌, **38** (1985) p.P135
- 6) 田原 充, 森田 均, 宮崎克彦, 宮崎逸代, 高岸 徹: 繊維機械学会誌, **47**(1994) p.T275
- 7) A. Hesse, H. Thomas and H. Hocker: Text. Res. J., **65** (1995) p.355
- 8) A. Hesse, H. Thomas and H. Hocker: Text. Res. J., **65** (1995) p.371
- 9) T. Yokohama, M. Kogoma, S. Kanazawa, T. Moriwaki and S. Okazaki: J. Phys. D, Appl. Phys., **23** (1990) p.374
- 10) 解野誠司, 脇田登美司, 佐藤幸弘, 紀村 健, 内山 宏: 繊維学会誌, **51** (1995) p.186
- 11) 析沢郁男: 塗装工学, **29** (1994) p.210
- 12) 田原 充: 繊維学会誌, **55** (1999) p.P-103
- 13) 田原 充: 繊維機械学会誌, **52** (1999) p.P417
- 14) K. Akutsu, A. Iwata and Y. Iriyama: J. Phot. Sci. Tech., **13** (2000) p.75
- 15) 岩田顕範: 染色工業, **47** (1999) p.75
- 16) 田原 充, 高岸徹: 繊維機械学会誌, **46** (1993) p.T35
- 17) 田原 充, 馬淵伸明, 高岸徹: 繊維学会誌, **59** (2003) p.153
- 18) R. Levene, Y. Cohen and D. Barkai: J. Soc. Dyers Colour., **112** (1996) p.6
- 19) 田原 充, 高塚 正, 木村裕和, 高岸 徹: 繊維機械学会誌, **50** (1997) p.T335
- 20) A. Riva, J. Cegarra, and R. Prieto: J. Soc. Dyers Colour., **109** (1993) p.210
- 21) C. A. Anderson, H. J. Katz, and G. F. Wood: Text. Res. J., **38** (1968) p.559
- 22) J. Lewis: Crimp, No.41 (1979) p.10
- 23) 田原 充, 趙 盛美, 高岸 徹: 平成15年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集 (2003) p.30
- 24) H. Hocker: Pure Appl. Chem., **74**, 3 (2002) p.423