

# CNFを利用した繊維加工の耐水性向上

東みなみ\*

## Study on Improvement of Water Resistance of the Textile Treatment Using CNF

Minami HIGASHI

これまで、県内の繊維業界の商品の多様化に対応するために、顔料定着や絹繊維の摩擦によって起こる繊維の損傷（スレ）の抑制を目的とした樹脂加工処理について検討してきた。その中でCNFの添加により樹脂が強化され、これらの処理効果が向上することがわかったが、湿潤摩擦堅牢度でその効果が得られないことと洗浄への耐久性について課題が残っていた。今回、この課題について検討した結果、カチオン系処理剤を使用することにより、これらの性能が改善することがわかった。

**Keyword** : CNF, 絹, 樹脂加工

### 1. 緒 言

県内の繊維業界の商品の多様化に対応するために、これまでに摩擦堅牢度が低いとされる顔料染色のバインダー処理や絹繊維の摩擦によって起こる繊維の損傷（スレ）の抑制を目的とした樹脂加工処理の検討の中で、CNF（セルロースナノファイバー）の添加により樹脂が強化され処理効果が向上することがわかった<sup>1)</sup>。しかしながら、乾燥摩擦堅牢度は向上するものの湿潤摩擦堅牢度において効果が得られないことと洗浄への耐久性には課題が残っていた。またCNFのみを繊維表面に付着させる表面処理により特性が変化することが報告されているが<sup>2)</sup>、洗浄に対する耐性については解決しておらず、今回その解決方法について併せて検討した。なお樹脂加工した製品はクリーニング溶剤は使用できないことから、洗浄は水系で行うことになるため、実用においては水系の洗浄への耐性が必要となる。

CNFの耐水性付与については、熱処理とカチオン系薬剤処理を検討した。セルロースの疎水化については、200℃以下の加熱<sup>3)~5)</sup>、カチオン系の物質を吸着させる方法などが報告されており<sup>6)7)</sup>、今回CNFを利用した繊維加工への応用について検討した。

近年の大島紬業界においては県内の植物や鉱物など使用した地域性やストーリー性がある製品の需要が高まっており、今回は鹿児島県産の粘土を顔料として用いた。また、大島紬は緻密な緋を作るための締め加工は通常16反の同じ柄の製品が製造されているが、その一部が在庫となることもあり、様々な用途への利用が求められる。しかしながら、大島紬に使用される糸は他の織物より撚りが少なく、スレに弱いことが用途の幅を狭めるために、和装以外の用途に

も使用するためにはスレ抑制処理が必要である。

また、本県では県内産の竹を原料にしたCNFが製造されているが、竹害の改善や地域資源の活用につなげるための新規用途開発として、県内産の竹CNFを利用した繊維加工についても取り組んだ。

本研究では、CNFを利用した樹脂加工（県内産粘土を顔料とした色のバインダー処理および大島紬生地を対象としたスレ抑制処理）について水系の洗浄に対する耐性の向上について検討した。またその結果を元に、新たな繊維加工やCNFの利用方法につなげることを目的として、CNFのみを使用した加工への応用について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 顔料染色の摩擦堅牢度向上処理

##### 2. 1. 1 顔料染色サンプル

染色堅牢度用添付白布絹(14目付相当)を顔料染色しサンプルを作成して用いた。

顔料染色の方法は以下のとおりである。

- (1) PG処理剤（(株)田中直染料店）を繊維重量の10%溶液に調整した液に20分浸漬させ、水洗後に脱水し、乾燥させ前処理を行った。
- (2) 顔料（鹿児島県産有色粘土（黄色））を繊維重量の2%分散液に浸漬し、顔料を吸着させた。
- (3) ネオバインダー（(有)三木染料店／アクリル系樹脂剤）を2%、CNF（中越パルプ工業(株)製）を0.2%の濃度で調整した液に30分浸漬した。
- (4) 絞り度（吸水した繊維重量／乾燥した繊維重量×100）が200%になるようにローラーで絞り、95℃で乾燥後、135℃で5分間、樹脂の硬化を行った。

\*食品・化学部

## 2. 1. 2 熱処理による検討

2. 1. 1で作成したサンプルについて、乾燥機を使用して130℃、150℃、180℃でそれぞれ5分、30分、120分の条件で熱処理を行った。

## 2. 1. 3 カチオン系処理剤による検討

2. 1. 1で作成したサンプルについて、化学染料の色止めに使用されるカチオン系処理剤2種(表1)を用いた。

カチオン系薬剤処理はバインダー処理工程(2. 1. 1(3))の前、同時、後で行い、前と同時の条件では濃度はいずれも5%、後の条件では1、2、5%で行った。

表1 使用処理剤の主成分

| 処理剤  | 主成分         |
|------|-------------|
| 処理剤A | ジシアンジアミノ縮合物 |
| 処理剤B | ポリアミン系縮合物   |

## 2. 2 スレ抑制処理

### 2. 2. 1 サンプル

大島紬生地(白地)は糊抜きをして用いた。なお、一般的に大島紬に使用する糸は、風合いを柔らかくするために撚り数が少ない糸を使用することから、スレに弱いとされている。

### 2. 2. 2 使用処理剤

ファインガード((有)三木染料店/ウレタン系樹脂剤)を2%に調整し、CNFを0.2%または0.5%になるように加えたものを処理液とした。

### 2. 2. 3 処理方法

2. 2. 2の処理液にサンプルを30分浸漬し、絞り度が200%になるようにローラーで絞り、95℃で乾燥させた。

## 2. 3 CNFによる表面処理

### 2. 3. 1 サンプル

大島紬生地(白地)は糊抜きをして用いた。CNFは中越パルプ工業(株)製のものをを用いた。CNFの固定化を目的にカチオン系処理剤を用いた。

### 2. 3. 2 処理方法

(1) 大島紬生地(絹)にCNF分散液に30分浸漬し、絞り度が200%になるようにローラーで絞った。

CNF濃度をそれぞれ0%、0.01%、0.1%、0.5%で1回処理および0.1%濃度は3回処理の条件で行った。

(2) 後処理として、カチオン系処理剤液に30分浸漬し、絞り度が200%になるようにローラーで絞り、95℃で乾燥した。

それぞれのサンプル作成条件は表2の通りである。

表2 CNFによる表面処理条件

| 試験 | CNF処理条件               | 後処理 | 洗浄 |
|----|-----------------------|-----|----|
| ①  | 1回処理:                 | 無   | 無  |
| ②  | 0%, 0.01%, 0.1%, 0.5% | 無   | 有  |
| ③  | 3回処理: 0.1%            | 有   | 無  |
| ④  |                       | 有   | 有  |

## 3 評価方法

### 3. 1 顔料染色の摩擦堅牢度向上処理

処理後の生地について、洗濯への耐性を評価するためにJIS L 0844 A-1法による洗濯試験の前後に摩擦堅牢度試験(JIS L 0849 摩擦に対する染色堅牢度試験 摩擦試験機II型 乾燥・摩擦)を行った。なお、摩擦堅牢度試験は染色物の摩擦による汚染の程度を1級(最も悪い)から5級(最も良い)までを9段階で判定するものであり、乾燥摩擦試験は乾燥した綿布で、湿潤摩擦試験は湿潤させた綿布で摩擦する。

サンプル生地は分光反射率測定((株)ミノルタCM-3600d)で測色し、染色効率は明度L\*値を用い(数値が低いほど効率がよい)、洗濯試験における色落ちは洗濯試験前のサンプルを基準とした色差により評価した。

### 3. 2 スレ抑制処理

スレ抑制処理後に3. 1の方法で洗濯試験を行ったサンプルについて、摩擦堅牢度試験機の摩擦子に200μLの水で湿潤させた綿白布を付け、サンプル上を400回往復させた後の繊維の損傷の程度を走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクMiniscope TM-3000)により観察した。

### 3. 3 CNFによる表面処理

処理後および3. 1の方法で洗濯試験を行ったサンプルについて、吸水性(JIS L 1907 繊維製品の吸水性試験方法 バイレック法)、剛軟度試験(JIS L 1096 一般織物試験法 45°カンチレバー法)を使用して行った。

処理液の粘度はB型粘度計(ブルックフィールド製デジタルビスコメーターDV-II)で測定した。

## 4 結果および考察

### 4. 1 顔料染色の摩擦堅牢度向上処理

#### 4. 1. 1 熱処理による検討

結果を表3に示す。熱処理温度130℃、150℃において処理時間に関わらず、湿潤摩擦堅牢度は向上しなかった。

180℃の条件においては時間が長くなるほど摩擦堅牢度は乾燥、湿潤ともに低下した、180℃で熱処理によりサンプルの色が著しく変化した。加熱による変色については、顔料のみ、バインダー処理のみのサンプルを180℃で熱処理したところ、顔料は黄色から黒色、バインダーは透明から黄色に変色したために、それぞれ熱による変性より変色し

たとえられた。180℃処理のサンプルの摩擦堅牢度が処理時間が長いほど摩擦堅牢度が悪くなったことについては、摩擦による試験白布の汚染で評価する試験であることから、顔料が黒く変色することにより、汚染の評価が悪くなったことが考えられた。今回の無機顔料と樹脂バインダーを使用する染色において、熱処理による耐水性向上の効果は得られず、適当な方法ではないことがわかった。

表3 熱処理結果

| 処理条件  |      |      | 摩擦堅牢度 |     | 変色  |
|-------|------|------|-------|-----|-----|
| CNF添加 | 熱処理  | 時間   | 乾燥    | 湿潤  |     |
| 無     | 無    | —    | 3     | 2-3 | 無   |
| 有     | 無    | —    | 4     | 2-3 | 無   |
|       |      | 5分   | 4     | 2-3 | 無   |
|       |      | 30分  | 4     | 2-3 | 無   |
|       | 130℃ | 120分 | 4     | 2-3 | 無   |
|       |      | 5分   | 4     | 2-3 | 無   |
|       |      | 30分  | 4     | 2-3 | 無   |
|       |      | 120分 | 4     | 2-3 | 無   |
|       | 150℃ | 5分   | 4     | 2   | 黒／黄 |
|       |      | 30分  | 3-4   | 2   | 黒／黄 |
|       |      | 120分 | 3     | 1-2 | 黒／黄 |

#### 4. 1. 2 カチオン系処理剤による検討

バインダー処理前、処理時にカチオン系処理剤を使用した条件では、バインダー処理時に凝集物が生じた。これは、サンプルに付着、またはバインダー液中のカチオン系処理剤とマイナスに帯電しているバインダーとの相互作用によるものと考えられた。表4に染色サンプルの測色結果(L\*値)を示す。ここで処理剤なしの条件より処理剤を使用した条件においてL\*値が高くなったことは、バインダーが凝集したことで、顔料の定着効率が低下したことが原因だと考えられた。またいずれのサンプルも染色物に凝集物が付着することによる白色の汚染が見られた。

バインダー処理後の条件における測色と摩擦堅牢度試験の結果を表5に示す。いずれの条件においてもバインダーが沈殿する様子は見られず、生地汚染はなかった。

処理剤Aは濃度が高い条件ほど、洗濯試験前後の色差が大きくなったことから、洗濯試験で色落ちが生じたと考えられる。

処理剤Bは染色直後のL\*値が処理無と同等であることから染色効率の低下はなく、洗濯試験後の色差が1以下(一般的に同じ色とされる)であり、洗濯試験後の摩擦堅牢度試験は、処理剤濃度1%および2%の条件で、乾燥、湿潤ともに摩擦堅牢度を向上させることができた。

表4 染色サンプルの測色結果

| サンプル名 |     | L*値  |
|-------|-----|------|
| 処理剤なし |     | 79.0 |
| 前     | A-1 | 83.4 |
|       | B-1 | 83.6 |
| 同時    | A-2 | 83.4 |
|       | B-2 | 83.1 |

表5 染色サンプルの測色および摩擦堅牢度試験結果

| サンプル名 | 処理剤濃度 | 洗濯試験前 |       |     | 洗濯試験後 |       |     |     |
|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-----|-----|
|       |       | 色/L*値 | 摩擦堅牢度 |     | 色差    | 摩擦堅牢度 |     |     |
|       |       |       | 乾燥    | 湿潤  |       | 乾燥    | 湿潤  |     |
| CNF無  | なし    | 79.2  | 3     | 2-3 | 0.5   | 3     | 2-3 |     |
| CNF有  | なし    | 79.0  | 4     | 2-3 | 0.2   | 3-4   | 2-3 |     |
| 後処理   | A-3   | 1%    | 79.4  | 4   | 3-4   | 1.1   | 3-4 | 3-4 |
|       | A-4   | 2%    | 78.4  | 3-4 | 3-4   | 2.4   | 3-4 | 3-4 |
|       | A-5   | 5%    | 77.0  | 3-4 | 3-4   | 4.3   | 3-4 | 3-4 |
|       | B-3   | 1%    | 78.4  | 4   | 3-4   | 0.9   | 4   | 3-4 |
|       | B-4   | 2%    | 78.1  | 4   | 3-4   | 0.9   | 4   | 3-4 |
|       | B-5   | 5%    | 78.8  | 4   | 3-4   | 0.8   | 4   | 3   |

#### 4. 2 スレ抑制処理

図1は、スレ抑制処理後に洗濯試験を行った後に、湿潤摩擦を加えた後のSEM画像である。CNF0.5%後処理有の条件は、繊維の乱れる状態や毛羽状になる繊維が少なくなったことが確認できた。通常、大島紬の糸は原糸60本程度が撚られ、緯糸の撚数は100回/mと他の織物よりも撚数を少なくすることでしなやかな風合いが出されている。このため生地表面の摩擦によって糸が乱れたり毛羽が生じやすいが、改善することで用途が多様化できるようになる。

#### 4. 3 CNFによる表面処理

表2に示す試験①から④の剛軟度について、それぞれ図2から5に示す。図2において、CNFなしと比較してCNF0.01%、0.1% (1回処理)では4~5mm小さくなっており、柔軟性が増していることがわかった。一方、0.1% (3回)、0.5%では感触の違いは感じるものの剛軟度の値としてはCNFなしと比較しほとんど変化がなくなった。今後、違いを数値化できる別の評価方法を検討したい。

CNF0.01および0.1%の条件で柔らかくなったことについて、一般的に布帛に柔軟性を持たせる手法として、繊維(フィブリル)間の摩擦を低減させるために、界面活性剤のほかに鉱物粒子が柔軟剤の成分として使用されるが<sup>9)</sup>、少量のCNFが付くことで、粒子の付着に似た状態になった可能性があると考えた。CNF0.1% (3回)の条件では、生地上にCNFが重なったことで、固さがでたと考えた。

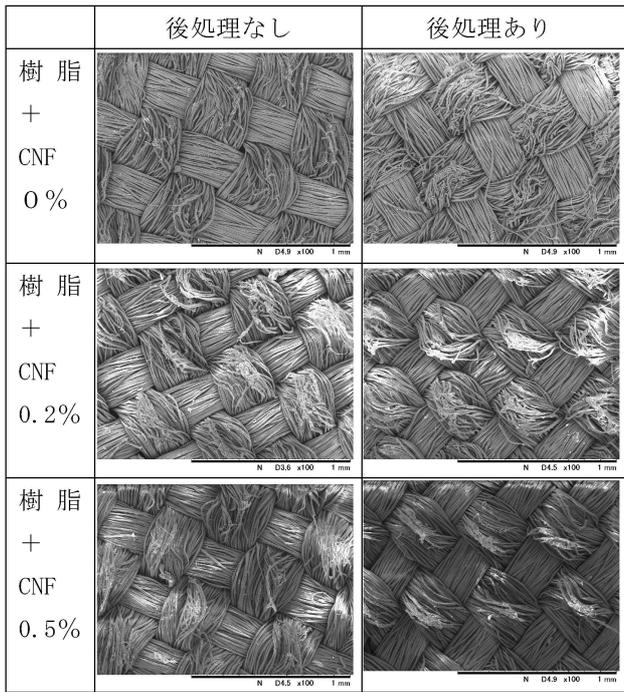


図1 スレ抑制処理結果

0.5%条件が0.1%（3回）条件より値が小さいことについては、0.1%分散液の粘度が2mPa・sであるのに対し、CNFの0.5%分散液は150mPa・sと高くなっていることから、処理液が繊維へ浸透しづらくなり、CNFの付着量が減少したのではないかと考えた（表6）。

図2（試験①）と図3（試験②）において、後処理なしの洗濯試験前後を比較すると、試験①で見られたCNF濃度による数値差が、試験②で小さくなったことから、洗浄によりCNFは落ちたのではないかと考えられる。図4（試験③）と図5（試験④）で後処理有の洗濯試験前後を比較するとCNF濃度0.01%、0.1%サンプルはサンプルごとの差が維持されており、後処理をすることで洗浄してもCNFが残っていることが示唆され、CNFを固着させて生地の固さを変化できることがわかった。

吸水性試験の結果を図6（試験①）、図7（試験④）に示す。試験①後処理なしではCNF付着量により大きくなったが、試験④後処理では、吸水性が全体として低くなった。特にCNF濃度0%条件で低くなったことからCNFよりも絹への作用が大きいと考えられた。この結果から、CNFによる吸水性の付与を目的とする場合は、試験①のように固着を必要としない用途では可能であることがわかった。このような用途としては、洗濯時の柔軟剤などがあるが、一般的にカチオン系の界面活性剤が主流であり、これらを使用することで柔軟性は向上するが吸水性は低下する。このような用途においてはCNFは柔軟性と吸水性を併せて向上させるのに有効であると考えられる。

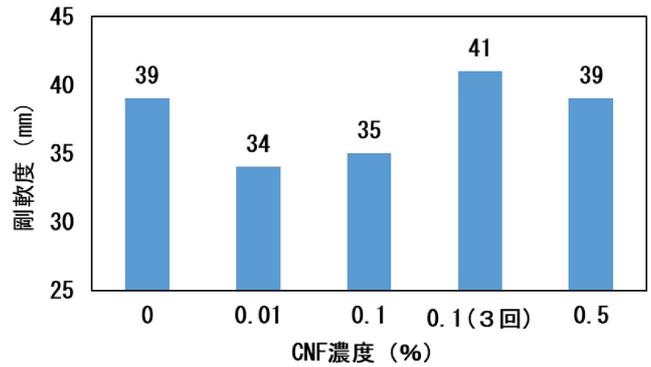


図2 剛軟度（試験①）

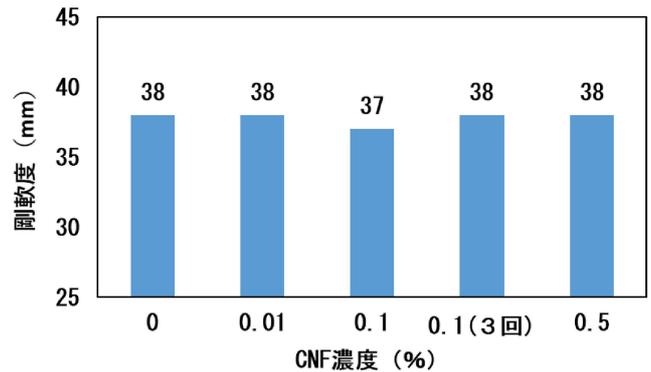


図3 剛軟度（試験②）

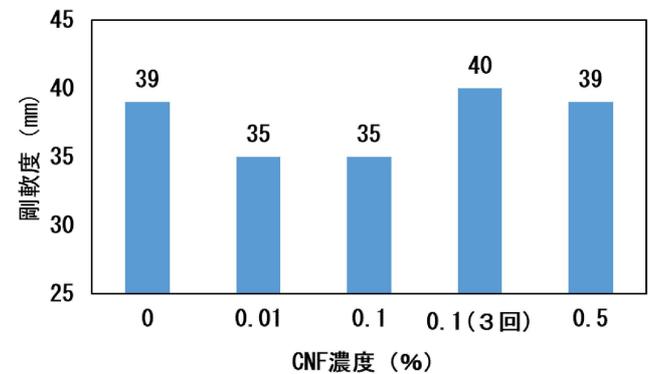


図4 剛軟度（試験③）

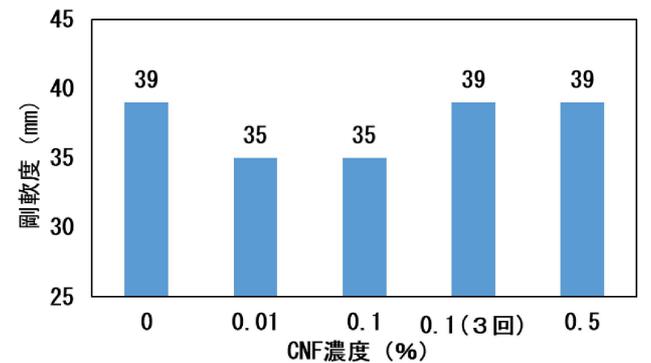


図5 剛軟度（試験④）

表6 処理液の粘度

| CNF濃度 (%) | 粘度 (mPa・s) |
|-----------|------------|
| 0.1       | 2          |
| 0.5       | 150        |

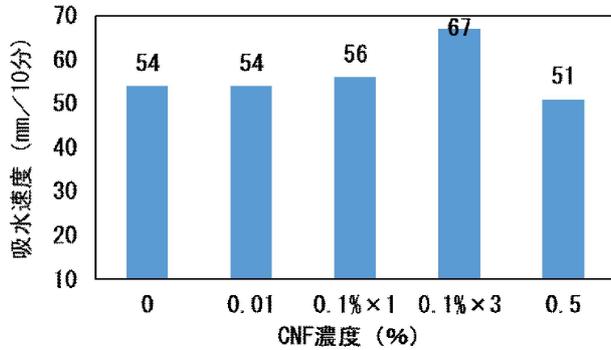


図6 吸水速度 (試験①)

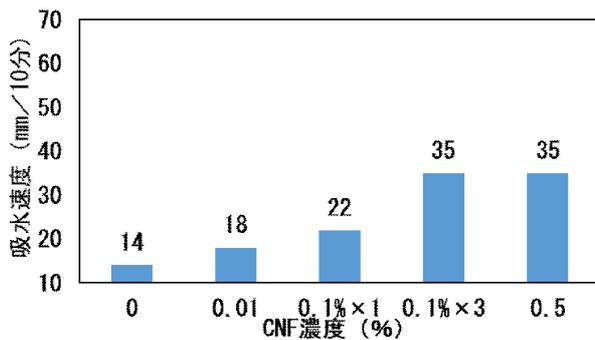


図7 吸水速度 (試験④)

## 5. 結 言

今回、顔料染色のバインダー処理や絹繊維のスレ抑制処理を目的とした樹脂およびCNFによる加工処理において洗浄への耐性方法と、CNFによる表面処理について検討した結果、以下の知見が得られた。

### (1) 顔料染色の摩擦堅牢度向上処理

顔料染色のバインダーとして使用されるアクリル系樹脂処理剤にCNFを添加およびカチオン系処理剤の使用によって、耐洗濯性がある摩擦堅牢度向上処理を行うことができた。

### (2) スレ抑制処理

絹繊維のスレ防止に使用されるウレタン系樹脂処理剤にCNFを添加およびカチオン系処理剤を処理することで、耐洗濯性があるスレ防止処理を行うことができた。

### (3) CNFによる表面処理

大島紬生地へのCNF固着について、カチオン系処理剤の使用により低濃度 (0.01%, 0.1%) においては洗濯による耐性を付与し、生地に柔軟性は付与できたが、吸水性は低下した。CNFを固着させて柔軟性やドレープ性が必要で吸水性が低い (水系の汚染をしにくい) 用途や、固着はさせず、柔軟性と吸水性を付与する用途には有効である可能性があり、今後の用途展開につなげたい。

## 参 考 文 献

- 1) 東みなみ：鹿児島県工業技術センター研究報告, 33, 13-17 (2019)
- 2) 濱田仁美：繊維製品消費科学, vol158, No4, 309-312 (2017)
- 3) 中西茂子ら：日本家政学会誌, vol138, No12, 1073-1081 (1987)
- 4) 中西茂子ら：日本家政学会誌, vol139, No2, 127-137 (1988)
- 5) 中西茂子ら：日本家政学会誌, vol139, No7, 683-689 (1988)
- 6) 仙波健ら：成形加工, vol126, No7, 355-358 (2014)
- 7) 佐藤明弘：セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用, 247-251 (2016)
- 8) 中村和吉：オレオサイエンス, vol113, No11, 527-532 (1981)
- 9) 鶴田康生ら：粘土科学, vol121, No4, 153-159 (1981)