

絹製品の薬剤処理におけるCNFの利用に関する研究

東みなみ*

Study on the Use of CNF in the Chemical Treatment of Silk Product

Minami HIGASHI

絹製品の薬剤処理において、薬剤の分散や補強を目的にセルロースナノファイバー（CNF）を利用し、処理後の外観や風合いの変化が少なく、繊維や色の耐久性を向上させる処理条件について検討した。その結果、樹脂系薬剤にCNFを添加することで、顔料染色の摩擦堅牢度向上や絹繊維の湿潤状態の摩擦によってできる繊維の毛羽立ち（以下、スレ）抑制効果が向上し、製品の品質向上に有効であることがわかった。

Keyword : セルロースナノファイバー, 絹, 繊維加工

1. 緒言

近年、県内の絹織物業界では、和装重要が低迷する中で洋装・インテリア等の商品展開にも取り組んでいるが、家具やカーシートなどさらに用途を広げて展開する場合、繊維や色の耐久性がより必要になることから、それらに対応する技術が求められている。

絹製品の製造工程では、色落ち防止、帯電防止、柔軟処理のように、様々な目的に応じた薬剤処理が行われるが、効果を上げるために薬剤の濃度を上げると外観や風合いの変化が起こることがあり、要求される効果が得られないという課題がある。

一方、今回着目したセルロースナノファイバー（以下、CNF）は、木質パルプ等を原料とした天然材料でありながら、特異な性質を持つ新素材として活用が期待されている¹⁾。その中では、プラスチック等の材料の強化^{2) 3)}や樹脂膜の強度向上⁴⁾、油や微粒子を分散させる作用^{5) 6)}やその分散作用による紫外線カット効果の向上⁷⁾、木材塗装の耐候性向上^{8) 9)}などの報告がされている。

本研究では、CNFを利用し、絹製品の薬剤処理に用いる樹脂系薬剤（摩擦による色落ちや繊維の損傷の抑制を目的とする）および紫外線防止剤の効果向上について検討した

それぞれ具体的には、摩擦堅牢度が低いとされる顔料染色と泥染染色、撚りが少ない糸を使用するために湿潤状態での摩擦によってスレが起こりやすい大島紬生地、紫外線で退色しやすい植物染料染めを対象として、①顔料染色の摩擦堅牢度向上処理、②泥染染色の摩擦堅牢度向上処理、③スレ抑制処理および④耐光堅牢度向上処理について、CNF添加による外観変化がなく、剛軟度試験+5mm以下、堅牢度試験において1等級以上向上させることを目標として検討した。

2. 実験方法

2. 1 顔料染色の摩擦堅牢度向上処理

2. 1. 1 サンプル

摩擦堅牢度が低いとされる顔料染色のサンプルを作成して用いた。

最初に、顔料吸着のためのカチオン化処理を目的に、染色堅牢度試験用添付白布絹について、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、乾燥させた。

次に、上述の生地について、顔料（鹿児島産有色粘土）を繊維重量の2%分散液に浸漬し、顔料を吸着させたもの

表1 使用CNF¹⁰⁾

	CNF1	CNF2	CNF3	CNF4
商品名	ナノフォレストBB	ナノフォレストLB	レオクリスタI-2SX	セリッシュKY-100G
メーカー	中越パルプ工業(株)		第一製薬工業(株)	ダイセルファイニング(株)
製造方法	物理的解繊 (水中対向衝突法)		化学的解繊 (TEMPO酸化法)	物理的解繊 (高圧ホモジナイザー法)
原料	竹パルプ	木質パルプ(広葉樹)	パルプ	パルプ
サイズ(幅)	数nm~数μmの範囲で数μm程度を除去したもの		約4~10nm	0.01μm~1μm
その他	両親媒性(疎水性 竹>木)		親水性が高い	-

* 食品・化学部

をサンプルとして用いた。

2. 1. 2 使用薬剤

顔料染色のバインダーとして使用されるアクリル樹脂系のネオバインダー#716 ((有)三木染料店)を用いた。

2. 1. 3 処理方法1 (CNFの種類による検討)

CNFは、製造方法または原料が異なるCNF 1~4 (表1)を使用した。なお、表1はサンプル入手時の情報である。

ネオバインダー#716を10ml/L, CNF 1~4をそれぞれ0.2%になるように調整し、処理液とした。処理液にサンプルを20分浸漬後、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、樹脂の硬化のために135℃で5分間熱処理を行った。なお、この処理方法はメーカーによる推奨処方(以下推奨条件)である。

2. 1. 4 処理方法2 (CNFの濃度による検討)

ネオバインダー#716を10ml/L, CNF 1をそれぞれ0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5%になるように調整し、推奨条件で処理を行った。

2. 2 泥染染色の摩擦堅牢度向上処理

2. 2. 1 サンプル

摩擦堅牢度が低いとされる大島紬泥染生地を糊抜きして使用した。

2. 2. 2 使用薬剤

摩擦堅牢度向上やスレ抑制に使用される水溶性ウレタン樹脂系ファインガードD50 ((有)三木染料店)を用いた。

2. 2. 3 処理方法

ファインガードD50を20ml/L, CNF 1~4をそれぞれ0.02g/Lになるように調整し、推奨条件で処理を行った。

2. 3 スレ抑制処理

2. 3. 1 サンプル

大島紬生地(白地)を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. 3. 2 使用薬剤

ファインガードD50 ((有)三木染料店)を用いた。

2. 3. 3 処理方法

ファインガードD50を20ml/L, CNF 1をそれぞれ0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5%になるように調整し、推奨条件で処理を行った。

2. 4 耐光堅牢度向上処理

2. 4. 1 サンプル

絹生地(染色堅牢度試験用添付白布絹)をキハダ抽出液(アルカロイド系/耐光堅牢度(1-2級程度))で1回染色後、水酸化アルミニウム溶液1g/Lで媒染を1回行ったものをサンプルとして用いた。

なお、草木染めの耐光堅牢度は低いものは1-2級、高いものは4級程度であるが、今回は紫外線照射時間を短時間で行うために、堅牢度が低いサンプルを用いた。

2. 4. 2 使用薬剤

繊維に用いる耐光堅牢度向上剤として一般的なベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤であるUVS-327(大和化学工業(株))耐光性向上剤を用いた。

2. 4. 3 処理方法

UVS-327 25, 50, 100ml/L溶液に対して、それぞれCNF 1を0, 0.01, 0.1, 0.2, 0.5%になるように調整し、処理液とした。処理液にサンプルを20分浸漬後、絞り度200%になるようにローラーで絞り、乾燥させた。

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、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)および剛軟度試験(JIS L 1096 カンチレバー式)を行った。

3. 2 泥染染色の摩擦堅牢度向上処理

処理後の生地について、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)を行った。

3. 3 スレ抑制処理

処理後の生地について、摩擦堅牢度試験機の摩擦子に200 μ l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を顕微鏡((株)ハイロックス RH-2000)により観察し、剛軟度試験(JIS L 1096 カンチレバー式)を行った。

3. 4 耐光堅牢度向上処理

処理後の生地について、耐光堅牢度試験(JIS L 0842 紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅牢度試験方法照射時間8時間)を行い、分光反射率測定((株)ミノルタCM-3600d)を行った。

処理液について、粒度分布測定((株)セイシン レーザー回折散乱式粒度分布測定器 LMS-2000e)を行った。

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 CNFの種類による検討

外観変化は、いずれの処理条件においても見られなかった(表2)。

摩擦堅牢度は、CNFなしと比較し、CNF 1, 2, 4の添加によって向上する傾向が見られ、CNF 1においてはCNFなしより1等級向上した(表2)。CNFの添加効果としては、CNF同士がネットワーク構造を形成したり、被着材の表面の孔や隙間に入り込むことによるアンカー効果により樹脂の接着が強化され¹¹⁾、堅牢度の向上につながったと考えられる

CNFの種類による違いについては、CNF製造方法によって、サイズやサイズ分布が異なることと表面構造（親水性、疎水性部位の割合）の違い¹²⁾¹³⁾がCNFのネットワーク形成や樹脂との親和性に影響したと考えられ、今後はそれぞれのCNFの特性と得られた結果との関連について調べたい。

剛軟度は数値が大きいほど固いことを示す。一般的に大島紬生地は柔らかくしなやかな風合いが長所とされており、生地が固くなることは好まれないことから、風合いの変化を感じにくい値として、今回はCNFなしの値+5mm以下を目標とした。今回、CNF 1 から 4 の結果は、-1mmから+3mmと誤差の範囲であったことから生地の固さは大きく変化しないことがわかった（図1）。

表2 外観変化と摩擦堅牢度に及ぼすCNF種類の影響

CNF種類	CNFなし	CNF 1	CNF 2	CNF 3	CNF 4
外観変化	なし	なし	なし	なし	なし
摩擦堅牢度	3級	4級	3-4級	3級	3-4級

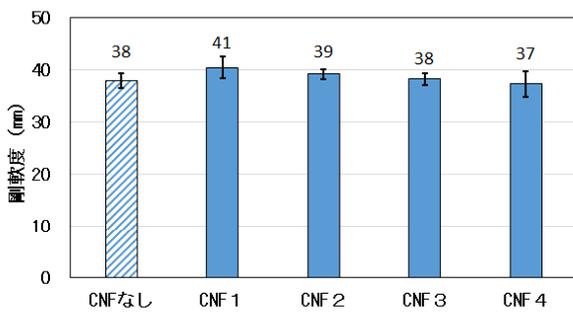


図1 剛軟度に及ぼすCNF種類の影響

4. 1. 2 CNFの濃度による検討

外観変化は、いずれの処理条件においても見られなかった（表3）。

摩擦堅牢度は、CNF 1 を用いた0.1, 0.2%の条件においては、CNFなしと比較して堅牢度が向上する傾向が見られたが、0.05, 0.5%の条件においては向上効果が見られなかった。CNF0.05%においてはネットワーク形成に十分な濃度でなかったと考えられる。CNF0.5%については、使用CNFは0.5%程度でスラリー状であることから、処理液調整時すでに粘度が高く生地へ浸透が十分ではなく、処理効果が得られなかったのではないかと考えた。

剛軟度は、CNFなしと比較し、CNF0.05, 0.1%までは向上し、CNF0.1, 0.2, 0.5%では、ほぼ変わらない結果が得られたことから、CNFの添加により生地の固さは大きく変化しないことがわかった（図2）。

表3 外観変化と摩擦堅牢度に及ぼすCNF濃度の影響

CNF濃度	CNFなし	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%
外観変化	なし	なし	なし	なし	なし
摩擦堅牢度	3級	3級	3-4級	4級	3級

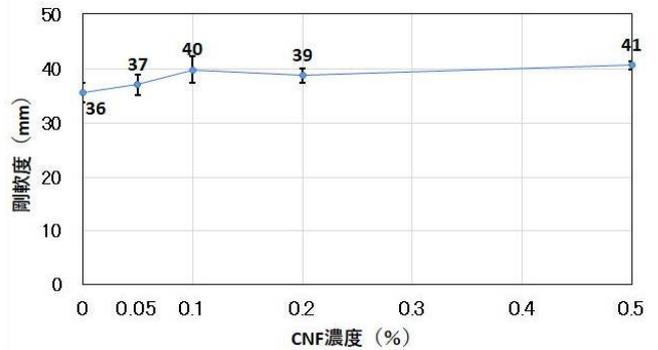


図2 剛軟度に及ぼすCNF濃度の影響

4. 2 泥染染色の摩擦堅牢度向上処理

外観変化は、処理液にCNFを添加したことで生地の色落ちや白い汚染の外観変化が見られた。CNF 1 およびCNF 3 を添加した処理液に泥染生地を浸けた際には、生地の色落ちと処理液中でCNFの凝集が起き、生地の色が薄くなったことに加えて、CNFの凝集物によると思われる白い汚染が起きた。また、CNF 4 は比較的大きな繊維が含まれており、それが黒色の泥染生地へ付着したことで白い汚染が生じた（表4）。CNF凝集の原因については、泥染生地に含まれる鉄イオンとCNFが吸着し、植物のポリフェノールと鉄塩の複合体からなる黒色の定着を妨げたことによるものと考えられる。

摩擦堅牢度は、CNFなしと比較し、CNF 1 とCNF 3 は悪化し、CNF 4 は変化なしという結果となった（表4）。

また、CNFの凝集の要因について調べるために、泥染染色の工程で使用されるカルシウム塩および鉄塩をCNF 1 および3の分散液へ加えてCNFの凝集の有無を見たところ、鉄塩を加えることでCNFの凝集が起こることがわかった。そこで、鉄イオンの溶出を防ぐ目的で、泥染生地をキレート剤溶液に浸け、水洗、乾燥後に前述の処理を行ったところ、目視で確認できるCNFの凝集は見られなくなったが、堅牢度を向上させることはできなかった。このため、現状では泥染染色の摩擦堅牢度向上処理にCNFは使用できず、さらに改善が必要である。

表4 外観変化と摩擦堅牢度試験結果

	CNFなし	CNF 1	CNF 2	CNF 3	CNF 4
外観変化	なし	汚染・色落			汚染
摩擦堅牢度	3級	1-2級	1-2級	2-3級	3級

4. 3 スレ抑制処理

外観変化は、いずれの処理条件においても見られなかった。

スレ抑制効果について、図3は、スレ抑制処理後に湿潤摩擦を加えた後のマイクロスコop画像である。これにより、CNFなしと比較してCNF 1を添加したサンプルは0.1%以上の条件ではスレが抑制されていることを確認したが、最適な条件を得るためには、今後定量的な評価方法についても検討したい。効果向上の要因としては、樹脂膜中のCNFのネットワーク形成が考えられる。

剛軟度は、CNFなしと比較し、CNF0.1, 0.2, 0.5%では+6~+10mmとなりやや固くなる傾向となった(図4)。このことについて、今回は生地のサンプルを用いて樹脂系薬剤を付着させる処理を行ったが、この場合、経糸と緯糸との隙間にも薬剤が付着するために糸の状態が付着させる場合よりも固くなる傾向がある。糸で処理することで、風合いについては今後改善の余地があると考えられる。また、当初は処理後に固くならないことを目標としていたが、外観変化はないことから、これまでスレに弱いことで使用されなかった用途(例えば椅子の張地など)、固くても耐久性が必要な用途に使用が期待できると考えられる。

4. 4 耐光堅牢度向上処理

外観変化は、いずれの処理条件においても見られなかった。

耐光堅牢度試験結果について、変退色の程度は通常、等級で表されるが、今回はサンプル間の色差が小さかったために分光反射率を用いて評価した。マスク部分と露光部分の色差を図5に示す。色差が大きいほど退色の程度が大きいことを示し、今回の照射条件において耐光堅牢度標準となるブルースケールでは1級において色差12.6, 2級において6.9であったが、CNFなしとCNF添加の色差の変化量は1未満(一般的には同じ色と見なされる範囲)であり、CNFを添加することによる優位性は見られなかった(図5)。

また、今回使用した薬剤は紫外線吸収剤を乳化し、水に分散しているものであることから、処理条件ごとの薬剤成分の凝集や分散の様子を確認するために、処理液の粒度分布を測定した(図6)。粒子径0.7μm付近の分布が薬剤成分由来であり、30μm付近の分布はCNF由来である。CNFの添加によって、薬剤成分の粒度分布ピークが小さな粒子径の方向へのシフトすることを期待したが、今回はCNFを添加したサンプルについて、0.7μm付近のピークの分布がやや広がっているものの、薬剤成分が分散しているとは断定はできず、紫外線吸収剤とCNFとの相互作用は確認できなかった。これについては、今回、使用した薬剤は、あらかじめ紫外線吸収剤のほか界面活性剤等が配合されており、CNF紫外線吸収剤の作用を十分に評価できていない可能性があるため、CNFと紫外線吸収剤および界面活性剤の個々の成分との作用について解明する必要がある。

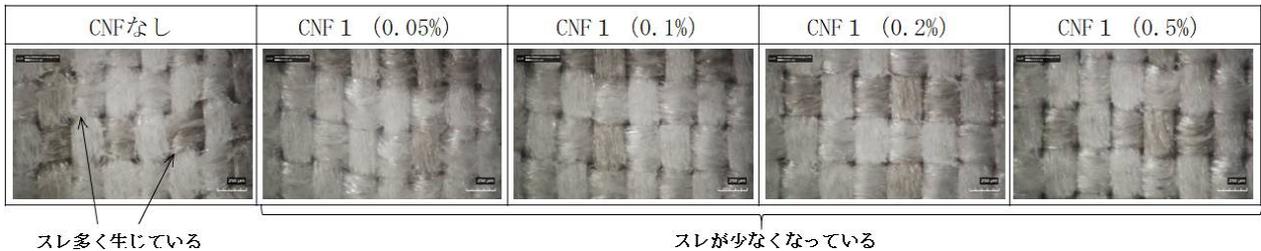


図3 スレ発生に及ぼすCNF添加の影響(マイクロスコop150倍画像)

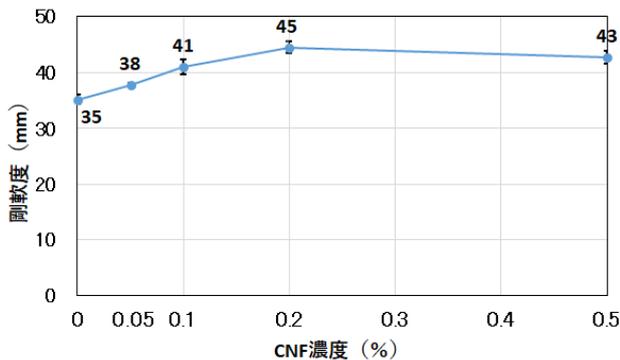


図4 剛軟度に及ぼすCNF添加の影響

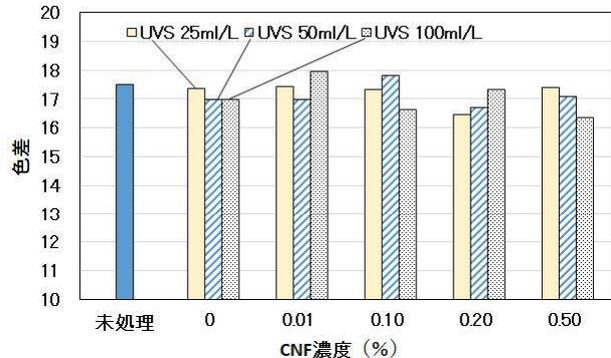


図5 耐光堅牢度に及ぼすCNF添加の影響(マスク部分と露光部分の色差)

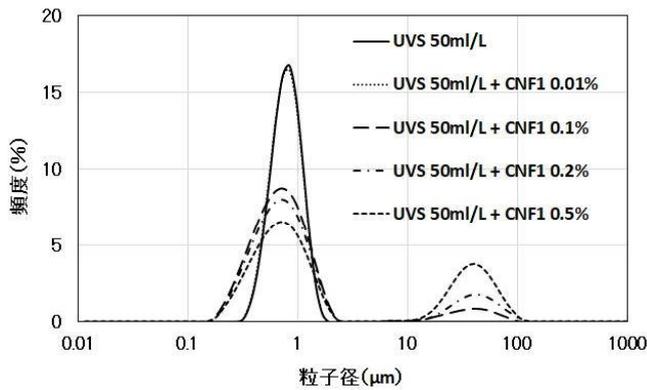


図6 粒度分布 (UVS327 50ml/L + CNF)

5. 結 言

今回、絹製品の薬剤処理の効果向上を目的としてCNFを添加し、繊維や色の耐久性向上効果と外観と固さの変化について調べたところ、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樹脂系薬剤にCNFを添加することで、摩擦堅牢度が向上することがわかった。また、特にCNF 1の効果が高いことがわかりCNFを添加しても生地の外観や固さに大きな変化がないことを確認した。今後、使用目的に応じて、処理の耐水性や洗濯などの影響も調べ、実用化につなげたい。

(2) 泥染染色の摩擦堅牢度向上処理

泥染染色の色落ち防止に使用されるウレタン樹脂系薬剤にCNFを添加したところ、処理液中でCNFの凝集と生地の色落ちが起こり、摩擦堅牢度が悪くなる傾向が見られた。

現状では泥染染色の摩擦堅牢度向上処理にCNFは使用できず、さらに改善が必要である。

(3) スレ抑制処理

絹繊維のスレ抑制のために使用されるウレタン樹脂加工剤にCNF 1を添加することにより、スレ抑制効果の向上が見られた。今後、効果について定量的な評価を検討することで固さの改善とともに最適条件を見出したい。

(4) 耐光堅牢度向上処理

今回、市販のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を用い

た処理では、CNF添加による効果向上は見られなかった。今後、CNFと紫外線吸収剤および界面活性剤など個々の成分との作用について解明し、改善につなげたい。

謝 辞

研究を進めるに当たり、CNFのサンプルを提供いただきました近畿経済産業局 部素材産業-CNF研究会に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 渡邊政嘉：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, 3-13 (2016)
- 2) 矢野浩之：機能性セルロース次元材料の開発と応用, 81-92 (2013)
- 3) 浅倉秀一：岐阜県産業技術センター研究報告No. 13 (2019)
- 4) 槇坂貴広ら：特開2015-40365
- 5) 近藤哲男ら：Cellulose Commun., Vol25, No28, 2-8
- 6) 小倉孝太：森林科学, 81, 7-10 (2017)
- 7) 後居洋介：化粧品原料としてのセルロースシングルナノファイバーの研究, 第一工業製薬社報拓人, No577, 11-14 (2016)
- 8) 久間俊平ら：平成30年度佐賀県工業技術センター研究報告書, 41-45 (2019)
- 9) 石川敦子ら：森林総合研究所令和元年版研究成果選集 2019, 34-35 (2019)
- 10) 近畿経済産業局 部素材産業-CNF研究会 セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧 第4版 (2017)
- 11) NEDO「セルロースナノファイバー利用促進のための原料評価書」, 145-148 (2020)
- 12) 近藤哲男：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, 103-105 (2016)
- 13) 加藤友美子：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, 65-69 (2016)