

# 各種再生セルロース繊維表面疎水化に及ぼすアルカリ処理条件の影響

Effects of alkali treatment conditions on the surface hydrophobicity of four regenerated cellulose fibers

柴田 佐和子

Sawako SHIBATA

## Abstract

We have investigated the effects of alkali treatment conditions on the surface hydrophobicity of four regenerated cellulose fibers (Cupra, Rayon, Polynosic, Tencel). Alkali treatment of the regenerated cellulose fibers were dipping treatment with sodium hydroxide aqueous solution and sodium carbonate aqueous solution. As a result, we obtained the following findings. 1) All samples treated with sodium hydroxide aqueous solution shrank in aqueous solution concentration of 2% or more. On the other hand, they treated with sodium carbonate aqueous solution didn't shrink in any concentration. 2) Samples subjected to hydrophobic treatment after sodium carbonate treatment also had sufficiently hydrophobic. 3) Samples which were treated with sodium carbonate solution of pH 10 and pH 11 and then subjected to hydrophobic treatment differed in hydrophobicity depending on the type of regenerated cellulose.

**Keywords :** regenerated cellulose fibers, alkali treatment, hydrophobic surface

## 1. 緒言

これまで、快適な衣料素材としての綿繊維の機能化を目的とし、綿繊維織物の表面を活性化し炭化水素鎖を固定化する方法（以下、表面固定化法と呼ぶ）により繊維表面の疎水化を試みてきた[1]。これは、繊維表面に水酸基を有する繊維であれば応用が可能であることから、本研究では綿繊維と同様にセルロースを原料とする再生セルロース繊維に着目し、同様の加工を試みることにする。

表面固定化法の処理工程は繊維表面をアルカリ水溶液に浸透し繊維表面をセルロースアニオン化した後に塩化シアンルを反応させ繊維表面を活性化させる(図 1)。その後アミノ基含有化合物であるステアリルアミンをはじめとするアルキルアミンを反応させることにより疎水化を行っている。これまで綿繊維織物に関しては、表面固定

化法における処理条件が繊維表面の疎水化に及ぼす影響についても検討を行っている[2]。その中で、いずれの工程においても濃度依存していることが明らかになっているが、アルカリ処理工程では布の膨順に伴う収縮が起きるなど布の物性への影響が大きいことが示唆された。また、アルカリ処理に関して、ある一定の処理濃度を超えてアルカリ濃度が高くなると、繊維の膨順に伴う収縮がおき、力学特性においても曲げおよび圧縮がたくなるなど風合いへの影響があることも明らかになっている[3]。このことから、表面固定化法による繊維表面固定化の工程においてアルカリ処理条件が布の風合いに最も影響を及ぼすと考えられる。

本研究では綿繊維と同じくセルロースを原料とする再生セルロース繊維においても、表面固定化法において疎水化を試みた場合、処理工程の中でアルカリ処理による布の物性変化が最も大きいと考え、再生セルロース繊維のアルカリに対する特性および表面固定化法による疎水化に及ぼすアルカリ処理条件の影響に関する知見を得るために実験を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および試薬

試料は、表 1 に示す 4 種類（レーヨン、キュプラ、ポリノジック、リヨセル）の精練漂白された再生セルロース繊維の織物（色染社製）を使用した。試料はあらかじめ、100℃

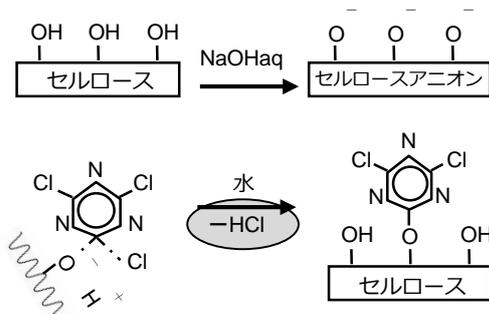


図 1 繊維表面活性化の反応スキーム

の蒸留水で3分間湯通しし、乾燥後低温のアイロンをかけ10cm四方に裁断し使用した。収縮率の算出に用いた試料には、裁断した試料の経・緯それぞれ端から2.5cm, 5cm, 7.5cmに計9か所に印を付けたものを使用した。

試薬には、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ベンゼン(ナカライテスク製)、塩化シアヌル(2,4,6-Tricloro-1,3,5-triazine)、ステアリルアミン(東京化成製)を使用した。

## 2.2 繊維表面活性化処理

各種再生セルロース繊維を20℃に調温した所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液に30分間浸漬処理し繊維表面をセルロースアニオン化する。処理後、収縮率計測用試料は、水洗し余分なアルカリ溶液を取り除き乾燥させた。疎水化処理試料は、水洗せずに余分なアルカリ溶液をろ紙で取り除いた。

## 2.3 表面固定化法による疎水化処理条件

2.2の活性化処理後、20℃に調温した濃度5%の塩化シアヌルベンゼン溶液に5分間浸漬処理をする。その後、流水で十分に洗浄した後、イオン交換水で洗浄し乾燥させた。

その後、ステアリルアミンをベンゼンに溶解し、濃度0.05mol/Lの溶液を調整し、30℃に調温した後、乾燥した塩化シアヌル処理綿布を投入し、緩く振盪させながら30分間浸漬処理する。その後、流水で十分に洗浄した後、60℃に調温した乾燥機中でベンゼンおよび水を除去した。

## 2.4 収縮率の算出方法

処理試料布の収縮率は処理前に付けた印を基に求めた。

経・緯の標点間の長さをそれぞれ3ヶ所測定し、3ヶ所の平均値から次式によって収縮率を求めた。

$$S(\%) = (A - a) / A \times 100$$

S:収縮率 A:処理前の長さ a:処理後の長さ

表1 試料の諸特性

試料名	組織	目付 (g/m <sup>2</sup> )	布厚 (mm)	糸密度(本/inch)		充填率 (%)
				経	緯	
キュブラ	平織	68.8	0.119	133	102	37.5
レーヨン	平織	127.3	0.285	98	85	34.4
ポリノ ジック	平織	115.1	0.240	138	90	31.1
テンセル	平織	139.0	0.303	96	74	29.7

## 2.5 疎水化の判定方法

疎水化の判定はマイクロピペットにより、0.01mlの水を繊維表面に滴下し、5分後の水滴の状態を5段階に分類し、目視により判定をした。判定の基準を表2に示す。

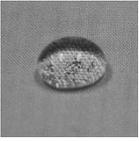
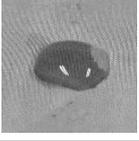
## 3. 結果および考察

### 3.1 アルカリ処理による収縮

図2および図3に、所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液に浸漬した各試料の経糸の収縮率を示す。水酸化ナトリウム水溶液処理試料の収縮率を見てみると、各試料とも濃度が高くなるにつれ収縮率が大きくなっていることが分かる。中でもレーヨンで収縮率が大きかった。一方で、炭酸ナトリウム水溶液処理試料の収縮率を見てみると、各試料ともいずれの濃度においても収縮していないことが分かる。逆に、若干伸長しているのは水溶液に浸漬したことで織構成が緩和したことに起因するのではないかと考えられる。

そこで、それぞれの溶液のpHを計測した値を表3に示す。炭酸ナトリウム水溶液は、いずれの濃度ともpHが11.5を示しており、濃度にかかわらずpHが同じであることが分かる。これは、炭酸ナトリウムの液温20℃での溶解度22gに近い20%溶液(100g中に20g溶解)でも、同程度のpH

表2 疎水化判定基準

記号	5分後の水滴形状	
○	まったく布への浸透がなく、水滴が球状を維持している	
○-△	水滴は球状を維持しているものの、布に若干浸透している	
△	水滴の形状が山がであり、布へ浸透している	
△-×	滴下してから1分以上経過後に布へ浸透してしまった	
×	滴下してから1分以内に布へ浸透してしまった	

各種再生セルロース繊維表面疎水化に及ぼすアルカリ処理条件の影響

を示すことから、いずれの再生セルロース繊維とも 20℃の炭酸ナトリウム水溶液に浸漬しても収縮が起こらないことが示唆された。一方で、水酸化ナトリウム水溶液では、濃度があがるにつれ pH が高くなっていることが分かる。水酸化ナトリウム水溶液処理試料の収縮率を見てみると、いずれの試料とも濃度 2% 溶液以上では明確に収縮が認められることから、pH13.5 前後の溶液に浸漬することで糸構成内部繊維表面までアニオン化することに伴う膨潤によって収縮が起きることが示唆された。

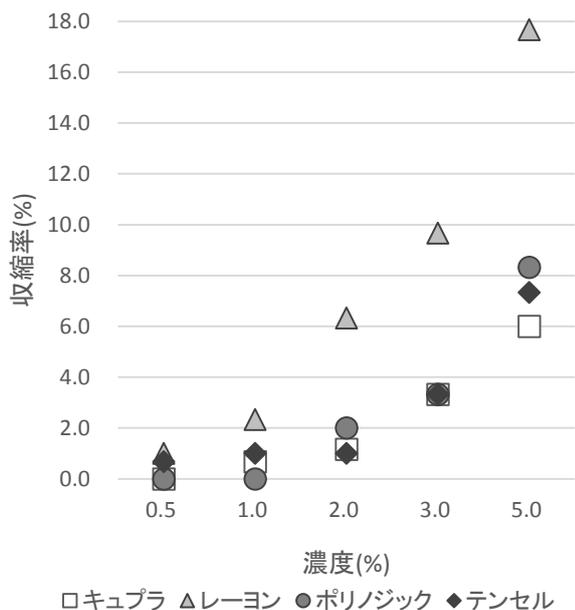


図 2 水酸化ナトリウム水溶液処理試料の収縮率

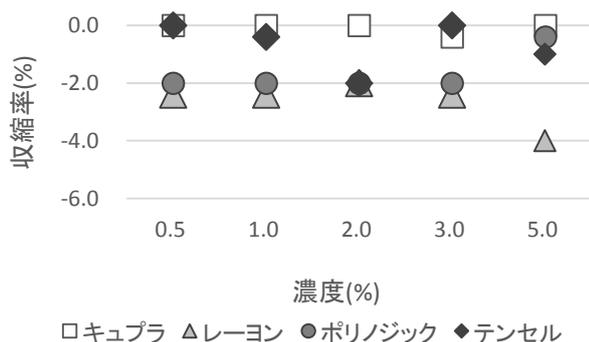


図 3 炭酸ナトリウム水溶液処理試料の収縮率

表 3 各処理溶液の pH

	0.5%	1%	2%	3%	5%
NaOH	13.28	13.40	13.52	13.70	13.74
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.56	11.55	11.58	11.56	11.57

表 4 および表 5 に所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液で処理後に疎水化処理をした処理試料表面の疎水化の状態の判定結果を示す。

まず水酸化ナトリウム水溶液で処理を施した処理試料の疎水化の判定結果を繊維ごとに見てみると、キュブラでは濃度 0.5% および 1% で若干の布への浸透が認められたが、2% 以上の試料では布表面への接地面積が大きいものの、布内部への浸透は認められなかった。次にレーヨンでも、いずれの濃度ともキュブラ同程度の疎水状態であった。次にポリノジックでは、濃度 0.5%, 1% で若干布への浸透が認められたものの、濃度 2% 以上では、キュブラ、レーヨンと同程度の疎水状態であった。次にテンセルでは、いずれの濃度とも布への浸透がまったく認められなかった。さらに、濃度 1% 以上では 5 分経過後も布への接地面積が小さく、より球に近い形状をしており、布を傾けるとすぐに水滴が転がった。これらのことから、水酸化ナトリウム水溶液でアニオン化することにより、試料の構成・毛羽等の表面状態の差異に関係なく濃度が上がるにつれ疎水化することが示唆された。しかし、いずれの試料とも濃度が上がるにつれて収縮率が上がっていることから、収縮により糸密度が上がったことに起因するのか、糸構成内部繊維表面までアニオン化することで、繊維内部まで疎水化したことに起因するのかは、現段階では判定手段がないことから不明である。

表 4 水酸化ナトリウム水溶液処理試料の疎水化判定

	0.5%	1%	2%	3%	5%
キュブラ	○-△	○-△	○-△	○	○
レーヨン	○	○	○	○	○
ポリノジック	○-△	○-△	○	○	○-△
テンセル	○	○*	○*	○*	○*

\*=5 分後布を傾けるとすぐに水滴が転がる。

表 5 炭酸ナトリウム水溶液処理試料の疎水化判定

	0.5%	1%	2%	3%	5%
キュブラ	○-△	○-△	△	○	○
レーヨン	○	○	○	○	○
ポリノジック	○	○-△	○	○-△	○
テンセル	○	○	○	○*	○*

\*=5 分後布を傾けるとすぐに水滴が転がる。

次に、炭酸ナトリウム水溶液で処理を施した試料の判定結果を繊維ごとに見てみると、キュブラでは濃度 0.5%、1%で若干布への浸透が認められたが、浸透が認められなかった濃度の試料は、水酸化ナトリウム水溶液処理試料と同程度の疎水状態であった。次にレーヨンでは、いずれの濃度とも布内部への浸透は認められず、疎水化の程度は、水酸化ナトリウム処理試料よりも水滴形状がより球に近い形をしていた。次にポリノジックでは、2%、5%で若干布への浸透が認められた。浸透が認められなかった試料に関しては、キュブラと同程度の疎水状態であった。次にテンセルでは、いずれの試料とも布への浸透は認められなかった。さらに濃度3%以上では、水酸化ナトリウム水溶液処理試料と同程度の疎水状態であった。これらのことから、炭酸ナトリウム水溶液によっても疎水化に十分なセルロースのアニオン化が可能であることが示唆された。

### 3.2.2 pHの影響

より pH の低い炭酸ナトリウム水溶液でのアルカリ処理によっても疎水化が可能であったことから、どの程度の pH で疎水化に十分なセルロースのアニオンが可能になるのかを確かめるため、pH10 および pH11 に調整した炭酸ナトリウム水溶液で処理を施した処理試料の疎水化の判定結果を表 6 に示す。まずキュブラでは、かろうじて球状を保っているもののほぼ山形に近く布への浸透が認められた。次にレーヨンでは、pH10,11 とも pH11.5 での処理と同程度の疎水状態が認められた。pH10 のアルカリ溶液に浸漬することで、本実験で用いたレーヨン試料のセルロースアニオン化は十分に行えることが明らかになった。ところでレーヨンでは、水酸化ナトリウム水溶液への浸漬による収縮が大きいことや、pH が高いにもかかわらず疎水性が低下する結果となった。疎水性が低下した原因として、水酸化ナトリウムによるセルロース結晶変態が考えられるが[4]、本実験条件程度の濃度では、濃度が低いため極端な変化は起きていないと考えられる。しかし、今回使用したレーヨン試料では繊維表面ですでに変化が起きている可能性が推測され、これに起因して疎水性が低下したのかもしれない。次にポリノジックでは、疎水化がほぼ認めら

れず、水滴滴下直後から浸透してしまった。ポリノジックは、いずれのアルカリでの処理とも濃度に関わらず、疎水化にムラが見られたことから、繊維表面の水酸基の量が少ない可能性が示唆された。次に、テンセルでは、pH11.5 では最も良好な疎水化状態であったが、pH10,11 とも滴下中心部には山形に水滴が残るもののぬれ広がってしまい、疎水化が十分ではなかった。

### 4. 結言

各種再生セルロース繊維表面の疎水化におよぼすアルカリ処理条件の影響についての知見を得るため、各試料の収縮特性、濃度および pH の影響について検討を行った。その結果、以下の知見を得られた。

- 1) 各試料を水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウム水溶液に浸漬したところ、いずれの試料とも水酸化ナトリウムでは濃度 2%以上で収縮が認められた。一方、炭酸ナトリウムでは濃度にかかわらず、収縮は認められなかった。
- 2) 炭酸ナトリウムにおけるアルカリ処理で試料により程度の差はあるもの十分に疎水化が可能な程度の繊維表面のアニオン化が可能であることが明らかになった。
- 3) pH10 および pH11 でアルカリ処理をしたところ、疎水状態に大きな差が見られ、繊維構造の違いにより疎水化に十分なセルロースアニオンの生成条件が異なることが示唆された。

### 参考文献

- [1] 柴田佐和子, 上甲恭平, 綿繊維固定化塩化シアヌルの活性塩素の反応特性, 繊維学会誌, vol.69(12), 2013
- [2] 柴田佐和子, 上甲恭平, 繊維表面疎水化に及ぼす表面処理条件および織物構造の影響, 岐阜市立女子短期大学研究紀要第 64 輯, 95-101, 2015
- [3] 柴田佐和子, 太田幸一, 大塚涼子, アルカリ処理による綿織物の風合い改質, 日本繊維製品消費科学大会研究発表要旨集, p6, 2016
- [4] 祖父江寛, 斉藤吉民, 各種アルカリセルロースと塩化シアヌルの反応について, 繊維学会誌, vol.20(1), 1964

表 6 pH10 および pH11 での疎水化判定

	pH10.02	pH11.04
キュブラ	○-△	○-△
レーヨン	○	○
ポリノジック	×	×
テンセル	△	△

(提出日 平成 29 年 1 月 10 日)