液体アンモニア処理した麻(ラミー)織物の染色性および力学的性質

岐阜女子大学家政学科 脇田登美司・林 文
韓国釜山大学校繊維工学科 李 明善・李 文澈
姫路工業大学環境人間学部 土井千鶴子
日清紡(株)美合工場 岡田 達・柳内雄一

Dyeing and Mechanical Properties of Ramie Fabric Treated with Liquid Ammonia

*Tomiji Wakida^{*1}, Aya Hayashi^{*1}, Myung Sun Lee^{*2}, Muncheul Lee^{*2}, Chizuko Doi^{*3},
Susumu Okada^{*4}, and Yuichi Yanai^{*4}*

^{*1} Department of Home Economics, 80 Taromaru Gifu 501-2592, Japan

^{*2} Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

^{*3} School of Humanities for Environmental Policy and Technology, Himeji 670-0092, Japan

^{*4} Nisshinbo Industry Inc., Okazaki, Aichi 444-8510, Japan

Abstract : Desized and scoured ramie fabric was treated with liquid ammonia (NH_3) using a practical range. Crystallinity, moisture regain, water absorption, and dyeing properties were measured to investigate the internal structure of the fiber by the NH_3 treatment. Crystallite structure of ramie cellulose I was transformed to cellulose III by the NH_3 treatment. Crystallinity was decreased not only by the NaOH but also by the NH_3 treatments, especially by the latter. Water absorption was increased by the NaOH treatment, whereas it decreased by the NH_3 treatment. Early dyeing rate of the fabric was increased considerably with NaOH treatment, while it decreased greatly with the NH_3 and NaOH / NH_3 treatments. Nevertheless equilibrium dye uptake was increased a little by the NH_3 treatment. As a measure of fabric hand, shearing and bending hysteresis curves were obtained using KES instrument. Shearing modulus G, bending hysteresis width 2HG, bending modulus B and bending hysteresis width 2HB were obviously decreased by the NH_3 and NaOH/ NH_3 treatments.

(Received 12 January, 2001; Accepted 11 March, 2001)

1. 緒 言

柔軟性のすぐれた綿布の形態安定加工に関連して、液体アンモニア(以下 NH_3)処理がすでに工業的に実施されている[1~6]。われわれは先に綿繊維および綿織物について実用機を使用して NH_3 処理を行い、結晶化度が著しく低下するにも拘らず、CI Direct Blue 1による初期染色速度はむしろ小さくなった。 NH_3 処理によって綿の非結晶領域が一層緻密になることから、非結晶領域の分子鎖の配向が高くなると考えた。これらの結果から、 NH_3 による内部構造の変化や染色性が、NaOHマーセル化と著しく異なることを明らかにした[7]。

NaOHマーセル化によって、セルロースIがセルロースIIに変化することはすでによく知られている[12]。 NH_3 処理によってセルロースIIIに変化するが、セルロースIIIは不安定なためにそのあとの熱水処理によって再びセルロースIに戻る。その結果結晶化度は増大するが、染色性も増

大することを明らかにした[10]。

NH_3 および熱水処理による染色性の変化は綿繊維の非結晶領域の微細構造が関与することは明らかで、 NH_3 処理によって非結晶領域が増大しても、NaOHマーセルに比べて一層緻密な構造になると考えられる。 NH_3 処理、とくにNaOH/ NH_3 処理によってKES剪断、曲げ特性が小さくなり、風合の柔軟化に著しく有効であることを明らかにした[8~11]。

本研究においては、天然セルロース繊維として麻(ラミー)織物を NH_3 処理した場合のX線回折強度を測定し、結晶化度をもとめた。さらに非結晶領域の微細構造の変化に関連して、吸湿率、吸水率および染色速度、平衡染着量などの染色性について考察した。また、風合いに関連する力学的特性として、引張試験のほか、KES剪断、曲げヒステリシスを測定した。

2 実験方法

糊拔、精練したラミー平織物を20% NaOH水溶液で20℃、緊張状態で1min処理した。その後日清紡(株) 液体アンモニア(NH₃)実用処理機を使用して、-33.4℃で2 sec処理した[7]。またNH₃処理後、さらに130℃/60 min熱水処理した。

これらの織物について、理学電機(株)X線回折強度測定装置 Model III-DMAX を使用し、粉末法により回折強度、および次式より結晶化度を測定した。

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{I_c}{I_a + I_c} \times 100$$

ここで、

I_c = 結晶領域の回折強度積分値

I_a = 非結晶領域の回折強度積分値

このような処理した織物を24 h 蒸留水に浸漬し、3000 rpmで20 min遠心脱水したあと(W₁)、65% RHで48 h放置(W₂)し、最後に105℃で3 h乾燥(W₀)し、重量を測定した。次式より吸湿率、吸水率を計算した。

$$\text{吸湿率} = (W_2 - W_0) / W_0 \times 100$$

$$\text{吸水率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

また、染色実験用染料として、次の直接染料 CI Direct Blue I(東京化成、特級試薬)を使用し、染色速度の測定に

$$\text{MW} = 992.8 \quad \lambda = 630 \text{ nm} \quad \epsilon = 3.238 \times 10^4$$

は初濃度を $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、塩化ナトリウムを $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 加えて浴比 500 l、60℃で染色した。平衡染着量の測定には、染色初濃度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ で60℃、120 h染色したあと、最後に25%ピリジン水溶液で抽出、比色定量した。

NH₃、NaOH/NH₃処理したラミー織物の力学的性質として、KES装置を使用して剪断、曲げヒステリシス曲線を求めた[13]。剪断弾性率 G、剪断ヒステリシス巾 2HG、曲げ弾性率 B、曲げヒステリシス巾 2HB を計算した。さらに島津オートグラフ AF-E を使用して、ヤング率、引張強度、伸度、仕事弾性回復率をそれぞれタテ、ヨコ方向について5回測定し、その平均値を求めた。

3. 結果と考察

3.1 X線回折

ラミー織物をNaOH、NH₃で処理した場合のX線回折図を図1、図2に示した。綿の結晶構造がNaOHマーセル化

によってセルロースIからセルロースIIに変化することはよく知られている[12]。ラミーをNaOHマーセル化しても、未処理繊維と比較して回折強度にほとんど変化は認められないが、綿の場合のようにNaOHマーセル化によって、 2θ 16° (10 $\bar{1}$)面辺傍の反射が少し高くなり、わずかにセルロースIIの生成が伺われる。綿の場合のような顕著なセルロースIからセルロースIIへの結晶構造の変化は認められない。Krassigらが指摘しているように、緊張下でのNaOHマーセル化は膨潤が抑制されるために、結晶変化が起こりにくいと考えられる[14]。

一方、NH₃処理した場合は、図2から明らかなように 2θ 22.5° のセルロースIのピークが消失し、11.5° と 20.6° にセルロースIIIのピークが新しく認められた。これよりラミーの場合も綿と同様にNH₃処理によって、一部セルロースIIIに変化することは明らかである。また、NH₃処理によって結晶の回折強度が減少することから、結晶化度の低下も引き起こすと考えられる。

Fig. 1 Diffraction patterns of ramie treated with NaOH

X線回折強度より、結晶化度をもとめた結果を表1に示した。未処理ラミーの77.8%に対して、NaOHマーセル化によって71.5%に低下するが、NH₃処理ではさらに63.8%まで非常に低下している。これは綿をNaOHマーセル化、NH₃処理した場合と全く同様の傾向を示している。NH₃処理はNaOHマーセル化よりも一層結晶化度を低下させることは明らかである。

また、NH₃処理した繊維をさらに130℃で60 min熱水処理した試料のX線回折強度を図3に示した。綿の場合においても示したように[10]、ラミーの場合もNH₃処理によって生成したセルロースIIIが、熱水処理で再びセルロース

I に戻ると考えられる。

Fig. 2 Diffraction patterns of ramies treated with NH_3 and NaOH/NH_3 .

Fig. 3 Diffraction patterns of ramies treated with NH_3 and subsequent hot water processing at 130°C for 60min.

Table 1 Crystallinity of NaOH and NH_3 treated ramie fibers.

Treatment	Crystallinity(%)
Untreated	77.8
NaOH	71.5
NH_3	63.8
NaOH/NH_3	65.4

3.2 吸湿率, 吸水率

NaOH , NH_3 処理したラミー繊維の吸湿率, 吸水率を

表 2 に示した。吸湿率はセルロース表面の水酸基に水素結合した吸着水分子の量に対応すると考えられるので、 NaOH , NH_3 処理したラミー繊維の結晶化度の低下は吸湿性の増大に寄与することは明らかである。

NaOH マーセル化は結晶化度がわずかに低下するが、吸水率は未処理ラミーよりも増大する。しかし NH_3 処理ラミー繊維は NaOH マーセル化に比べて著しく結晶化度が低下するにも拘らず、吸水率は未処理および NaOH マーセル化よりも小さくなる。 NaOH マーセル化後に NH_3 処理を行うと、結晶化度はさらにわずかに低下するが、吸水率も一層低下する。 NH_3 処理による吸水率の低下は繊維の非結晶領域の分子鎖の配向が高くなり、緻密度が高くなることは明らかで、繊維内部有効吸着表面積は増大するが、繊維内部有効体積は減少する。当然染色挙動にも大きく影響すると考えられる。

Table 2 Moisture regain and water absorption of NaOH and NH_3 treated ramie fabrics.

Treatment	Moisture regain (%)	Water absorption (%)
Untreated	5.02	25.7
NaOH	6.50	29.3
NH_3	5.84	20.0
NaOH/NH_3	6.21	23.3

3.3 染色速度, 平衡染着量, 半染時間

NaOH , NH_3 , NaOH/NH_3 処理したラミーの CI Direct Blue 1 によるみかけ染色速度を図 4 に示した。

Fig. 4 Dyeing rate of NaOH and NH_3 treated ramie fabrics with CI Direct Blue 1.

ラミーの NaOH マーセル化によって、結晶化度の低下と同時にみかけ染色速度は著しく増大する。一方、 NH_3 処理した場合の結晶化度は、 NaOH マーセル化より

もさらに一層低下するにも拘らず、染色速度は未処理よりも著しく低下した。表2の吸水率の低下からも明らかのように、 NH_3 処理による非結晶領域の構造緻密化が染色速度によく反映している。 NaOH マーセル化後に NH_3 処理した場合も、結晶化度はさらにわずかに低下しているが、 NH_3 処理の場合と同様に、染色速度が著しく低下している。 NH_3 処理による非結晶領域の構造緻密化が染色挙動に影響しているのは明らかである。

このように NH_3 処理は綿ばかりでなく、ラミーなどの天然セルロース繊維の結晶化度を著しく低下するにも拘らず、 NaOH マーセル化とは逆に非結晶領域の微細構造が緻密になり、吸水率や染色速度を低下させることは興味深い。 NH_3 処理は NaOH マーセル化とは著しく異なり、この様な微細構造の変化をもたらす原因については現在のところ明らかでない。

Table 3 Dyeing properties of NaOH and NH_3 treated ramie fabrics with CI Direct Blue 1.

Treatment	Equilibrium dye uptake ($\text{mol/g} \times 10^5$)	Time of half dyeing (min)
Untreated	1.83	112
NaOH	2.29	91
NH_3	1.86	342
NaOH/NH_3	2.05	304

Dyeing was carried out at 60°C for 120h

Fig. 5 Relationship between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of NaOH and NH_3 treated ramie fabrics with CI Direct Blue 1.

平衡染色量および半染時間を表3に示した。 NH_3 処理によってみかけ染色速度は著しく低下する。しかし 60°C で 120 h 染色した場合の平衡染色量は NaOH マーセル化はもとより、 NH_3 、 NaOH/NH_3 処理によって未処理繊維と同程度、あるいはわずかに増大する傾向にある。

これより NH_3 処理した場合の非結晶領域は、直接染料が拡散するだけの十分な空孔をもっているが、未処理繊維や NaOH マーセル化に比べて非常に緻密な構造を持つために、短時間の初期染色では染料が非常に浸入しにくいと考えられる。しかしこれらの非結晶領域も長時間の平衡染色では、十分染料が拡散できる内部有効容積として作用することは明らかである。したがって表3の半染時間からも明らかのように、 NaOH マーセル化ではみかけ染色速度が速くなるために、明らかに半染時間は小さくなる。一方、 NH_3 あるいは NaOH/NH_3 処理した場合は非常に半染時間が大きくなることから、 NH_3 処理による非結晶領域の構造緻密化が染色性に大きく影響していることがよく理解できる。

また、繊維内部における直接染料の拡散に関連して、 $C_t/C_\infty \sim \sqrt{t}$ の関係を図5に示した。図5の勾配はみかけの拡散係数に対応することはよく知られている。 NaOH マーセル化によって、明らかにみかけの染料拡散係数は増大し、染色性向上に大きく寄与していると考えられるが、 NH_3 あるいは NaOH/NH_3 処理によってみかけ拡散係数が未処理よりさらに著しく低下しており、みかけ染色速度、半染時間の結果とよく対応している。

3.4 引張および剪断、曲げヒステリシス

綿の NaOH マーセル化によって風合がたくなり、引張強度が増大することはよく知られている[12]。 NH_3 処理したラミー繊維の引張試験の結果を表4に示した。ラミーについても、 NaOH マーセル化、とりわけ NH_3 処理によって非常に強度が増大する。ヤング率や仕事弾性回復率の低下は次に述べる KES 剪断、曲げ特性に関連して、繊維の風合の柔軟化に大きな役割を果たしている事は明らかである。

NaOH 、 NH_3 、 NaOH/NH_3 処理したラミー繊維の KES 剪断弾性率 G 、ヒステリシス巾 2HG 、 2HG5 を表5に示した。一般に麻繊維は風合がたかく、ごわごわ感のあることはよく知られている。しかし NaOH マーセル化、 NH_3 処理、とりわけ後者によって G 、 2HG 、 2HG5 が小さくなり、風合の柔軟化に有効であると考えられる。また曲げヒステリシスより、曲げ弾性率 B 、曲げヒステリシス巾 2HB を求めた結果を表6に示した。 G 、 2HG とともに NH_3 、とりわけ NaOH/NH_3 処理によって著しく小さくなっており、 NH_3 処理による内部構造の変化が力学的性質として風合の柔軟化に極めて有効に作用していると考えられる。

4. 結 論

麻繊維としてラミーを NaOH および NH_3 処理した。X 線回折強度の測定から、 NaOH マーセル化では未処理セルロース I と全く変化が認められなかったが、 NH_3 処理によってセルロース III に変化した。しかし熱水処理によって再びセルロース I に変化した。結晶化度は NaOH マーセル化によっても低下するが、 NH_3 処理によってさらに大きく

低下した。NaOH マーセル化によって結晶化度の低下は少ないが、CI Direct Blue 1 によるみかけ染色速度は著しく増大した。一方、NH₃ 処理によって結晶化度は著しく低下

したが、初期染色速度も未処理繊維より大きく低下した。さらに NaOH マーセル化後に NH₃ 処理すると、結晶化度は一層低下するが、染色速度も一層低下した。しかし平衡

Table 4 Tensile properties of NaOH and NH₃ treated ramie fabrics.

Treatment	Strength at rupture (Kg / cm)	Elongation at rupture (%)	Young's modulus (Kg / cm)	Elastic work recovery (%)
Untreated	6.5	23	47.0	58
NaOH	14.0	29	79.5	25
NH ₃	18.5	25	38.0	45
NaOH / NH ₃	17.0	39	71.0	28

Table 5 KES shearing properties of NaOH and NH₃ treated ramie fabrics.

Treatment	Shear modulus G, gf / cm degree	Hysteresis width, gf / cm	
		2HG	2HG5
Untreated	0.50	0.31	2.90
NaOH	0.39	0.24	1.26
NH ₃	0.37	0.21	1.02
NaOH / NH ₃	0.37	0.20	1.04

Table 6 KES bending properties of NaOH and NH₃ treated ramie fabrics.

Treatment	Bending modulus B, gf cm ² / cm	Hysteresis width 2HB, gf cm / cm
Untreated	0.3630	0.1974
NaOH	0.3394	0.1031
NH ₃	0.2808	0.0931
NaOH / NH ₃	0.2617	0.0714

染色量は NH₃ においても未処理繊維よりわずかに増大することから、NH₃ 処理によって結晶化度は大きく低下するが、非結晶領域のセルロース分子鎖の配向(緻密性)が高くなると推測される。平衡染色量は未処理ラミーより大きくなる事から染色速度は遅いが、染色に有効な内部有効容積は増大していると考えられる。

また、風合に関連する力学的性質として KES 剪断・曲げ弾性率およびヒステリシス巾が小さくなり、NH₃ 処理が風合の柔軟化に有効であると考えられる。

文 献

1. Brederick, K., *Melliand Textilber.* **60**, 1027 (1979).
2. Brederick, K., *Textilveredlung* **13**, 270 (1978).
3. Brederick, K., *Textilveredlung* **13**, 498 (1978).
4. Brederick, K., and Weckmann, R., *Melliand Textilber.* **59**, 137 (1978).
5. Brederick, K., and Bluher, A., *Melliand Textilber.* **72**, 446 (1978).
6. Calamari, T. A. Jr., Schreiber, S. P., Cooper, A. S. Jr., and Reeves, W. A., *Textile Chem. Color.* **3**, 234 (1971).
7. T. Wakida, M. Lee, S. Niu, Y. Yanai, H. Yoshioka, S. Kobayashi, S. Bae, and K. Kim, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 154 (1995).
8. T. Wakida, T. Moriya, M. Lee, H. Yoshioka, and Y. Yanai, *Textile Res. J.*, **70**, 161 (2000).
9. T. Wakida, K. Kida, M. Lee, S. Bae, H. Yoshioka, and Y. Yanai, *Textile Res. J.*, **70**, 328 (2000).
10. T. Wakida, Y. Kitamura, M. Lee, S. Bae, M. Chen, H. Yoshioka, and Y. Yanai, *Textile Res. J.*, **70**, 769 (2000).
11. T. Wakida, A. Hayashi, M. Saito, M. S. Lee, M. C. Lee, S. Okada and Y. Yanai, *Sen'i Gakkaishi*, **57**, 60, (2001).
12. J. T. Marsh, "Mercerising" Chapman & Hall Ltd, (1951).
13. S. Kawabata, "The Standardization and Analysis of Hand Evaluation," 2nd ed., The Textile Machinery Society of Japan, Osaka, (1980).
14. H.A.Krassig, "Polymer Monograph" vol.11, Gordon and Breach Science Publishers, 264 (1993).