液体クロマトグラフィーによる各種セルロース繊維の細孔分析

信州大学繊維学部 柳内雄一・清水義雄
 県立新潟女子短大 佐々木博昭・呑海信雄

Analysis of the Pore Structure of Various Cellulosic Fibers by Liquid Chromatography

Yuichi Yanai^{*1}, Yoshio Shimizu^{*1}, Hiroaki Sasaki^{*2}, and Nobuo Donkai^{*2}

^{*1}Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

^{*2}Niigata Women's College, 471 Ebigase, Niigata 950-0806, Japan

Abstract : In the analytical method for ascertaining the pore structure of cellulosic fibers by liquid chromatography through drawing a bundle of threads into a column[4], the preparation procedure and the type of specimens deeply influence the results. In the case of Tencel, rayon and linen, the permeability limit is clear but, in the case of cotton treated with liquid ammonia, the permeability limit is difficult to discover. To solve this problem, a method of making each thread free and removing twists before bringing the threads together as a bundle is useful. The permeability limit for Tencel, rayon, linen and cotton are found to have a PEG molecular diameter of 5.8nm and for liquid ammonia treated cotton 5.8nm, or 4.9nm, through the improved method.

(Received 29 October, 2004; Accepted 20 December, 2004)

1. 緒言

分子量既知のポリエチレングリコール(PEG)等を溶質とする液体クロマトグラフィーによって膨潤時のセルロース繊維の細孔分析を行う方法には、Rowland 等によるわた状の繊維をカラムに詰める方法[1]、Bredereck 等による円板状の布を詰める方法[2]、Ladisch 等による筒状に巻いた布を詰める方法[3]等が開発されている。

このうち Bredereck 等[2]は円板状の布による方法によって、液体アンモニア加工による細孔分布の変化のデータを測定している。Fig.1 はその一例である (Bredereck 等[2]450 頁)。

筆者等はセルロース繊維の性能を顕著に向上させる液体アンモニア加工の効果が、どのような繊維構造変化によるものかを液体クロマトグラフィーの手法で明らかにしたいと考えた。しかし、Fig.1 を含む Bredereck 等による各種データでは排除限界が明確には示されていない。グラフから判断すると直径 10nm 以上のある一定の値を共通の排除限界とみなしていると推察される。また、試料作成に特殊な装置が必要であるため、当方での検討が困難であった。

その後、操作が容易な方法として糸を束にしてカラムに引き込む手法が笠原等[4]によって考案された。

そこで笠原等の方法によって液体アンモニア処理綿布を初めとする各種セルロース繊維の分析を行い、加工による微細構造変化の分析手法としての有用性を検証した。

その過程で、試料の種類と作成方法が分析結果に大き

く影響することが分かり、試料作成方法を改良した。また、溶出曲線から排除限界を判定する方法について考察し、変曲点の解釈が重要であるとの結論を得た。

Fig. 1 Pore volume of cotton, bleached and after liquid ammonia treatment (K. Bredereck, 1991) [2]

2. 実験

2.1 試料の作成

試料として Table 1 に示す綿 (品名 No. 5747), 通常テン

セル, A100 テンセル, A200 テンセル, レーヨン, リネン, バナナ綿 30/70 混紡繊維及び特に準備した単一品種綿を使った。いずれも紡績糸であり, 綿, レーヨン, リネンは織物, その他は糸である。加工は漂白上り, 液体アンモニア処理, 樹脂加工, 高圧スチーム処理等である。

Table 1 Characterization of Samples

Samples	Yarn count	State of samples
Cotton (No. 5747)	50/1	Fabric
Tencel	40/1	Yarn
Rayon	30/1	Fabric
Linen	21/1	"
Banana/Cotton 30/70	20/1	Yarn
American Pima 100%	5/1	"
Aspero 100%	16/1	"
San Joaquin 100%	30/1	"

分析用試料は糸又は布の経糸長さ約 40cm を採取し, 4g 弱 (20℃, 65%) を平行に並べた。これを一夜蒸留水に浸漬して膨潤させてから内径 6mm, 長さ 30cm のステンレスカラムに引き込み, 糸束の両端を強く引いて緩みを除いた後, 両端を切り落とした。なお, 充填量は笠原等の実験に倣ったが, 送液圧力の関係で若干減らした。乾燥体積としてカラム体積の約 30% である。また充填量は一連の測定において同一であることが望ましいが, 作業方法の制約により若干の差が生ずるのは避けられない。

2. 2 測定条件

高速液体クロマトグラフィーは島津製作所 HPLC システム CLASS-LC10 (検出器 DID-10A, ポンプ LC-10AD, デガッサー DGU-12A, オープン CTO-10AC, バスモジュール CBM-10A) を使用した。プローブとして分子量 106 から 960, 000 までのジーエルサイエンス社製ポリエチレングリコール (PEG) を用いた。PEG 溶液の濃度については笠原等 [4] と木水等 [6] は 0.1wt% としているが, Brederick 等 [5] 及び Rowland 等 [1] はそれぞれ 1.0% としている。本報では安定したピークを得るため, 各々 0.3wt% 溶液とした。注入量 20 μ l, 流速 0.5ml /min, 温度 30℃ で溶出曲線を採取し, ピーク溶出時間と流速の積からカラム接続部のデッドボリュームを除いて溶出量を算出した。測定の前に流速 0.5ml /min で一夜蒸留水を流して試料を安定させた。

2. 3 細孔容積と分布の算出

溶出容積から次式 (1) により細孔容積 V_i を算出した。

$$V_i = (V_e - V_m) / W \quad (1)$$

ここで V_e はある分子量に対応する溶出容積, V_m は分子量が大きくて細孔に浸入できなくなった時点 (排除限界) での溶出量即ち移動層容積, W は試料の絶乾重量を夫々示す。 V_i はある分子量以上の PEG 分子が浸入できる単位重量当りの細孔容積を意味する。

PEG 分子の直径 D (nm) の算出には Brederick 等 [5] と

同様次式 (2) を用いた。

$$D = 0.174M^{0.40} \quad (2)$$

また, 細孔の分布を知るため V_i の変化率

$$V = -dV_i/dD \quad (3)$$

を計算した。なお笠原等 [4] は

$$k^* = (V_e - V_m) / (V_m \times V_{swell}) \quad (4)$$

なるファクターを導入したが, 本報では従来の文献値と比較するため上述の V_i を使用した。

3. 結果と考察

3. 1 綿液体アンモニア処理品の細孔分析

Brederick 等の結果 (Fig. 1) をトレースするため, 綿の漂白上りと液体アンモニア処理品の細孔分析を行った。液体アンモニア処理は生産用の連続処理機で行った。溶出時間のグラフを Fig. 2 に示す。漂白上りの場合は水平に近い部分が現れるが, 液体アンモニア処理品の場合は, 水平部分が現れないと共に, 分子量 10,000 以上で曲線が急傾斜で低下している。この様に排除限界の判定が難しいため, Fig. 2 から排除限界を分子量 960,000 (直径 43.0nm) と仮定して V_i を計算したものが Fig. 3A である。このグラフは Fig. 1 に示す Brederick 等のグラフとは結果が全く異なり, 液体アンモニア処理品の方が直径のほぼ全範囲に亘って細孔容積が多い。従って何等かの測定上の問題点があると考えた。なお木水等 [6] も高圧処理した綿及びレーヨンの液体クロマトグラフィーによる細孔分析において, 未処理の綿及びレーヨン並びに高圧処理した綿の排除限界は明確でないと報告している。

Fig. 2 Elution time of cotton, bleached and after liquid ammonia treatment (Ammonia Unit No.2).

Fig. 3A Pore volume of cotton, bleached and after liquid ammonia treatment (Ammonia Unit No. 2).

3.2 各種テンセルの溶出曲線

綿の液体アンモニア処理品の細孔分析結果が文献値と一致しない原因を探るため、綿以外のセルロース繊維としてテンセルの分析を試みた。テンセルには通常のテンセルの他にフィブリル化を防止するために架橋剤で変性した2種類のテンセルがある。これら3種のテンセルの内容をTable 2に示す(テンセル説明会資料による)。試料はいずれも漂白上がり40単糸の総糸である。

Table 2 Characterization of Tencel.

	Tencel Standard	Tencel A-100	Tencel A-200
Fibrillation	Fibrillating	Non-fibrillating	Non-fibrillating
Crosslinking agent	No treatment	Formaldehyde	Dichlorotriazine Sodium Salt

Fig. 4 Elution time of Tencel.

Fig. 4に示す様に、綿の液体アンモニア処理品と違い溶出曲線はPEG分子量6,450付近以降がほぼ水平となる。更に詳細に観察すると、テンセル通常品とテンセルA200は分子量4,120から6,450でほぼ水平となり、6,450で少し下降に転じて変曲点を示す。テンセルA100は6,450で局部的な最低値となった後わずかに上下する。

3.3 レーヨンの溶出曲線

テンセルの場合溶出曲線に水平部分又は変曲点が現れる理由が、総糸であるためか再生繊維であるためか分らないため、別の再生セルロース繊維であるレーヨンの細孔分析を試みた。試料は30単糸の織物である。

Fig. 6はレーヨン及びその180℃5分の高圧スチーム処理後の溶出曲線である。二つの曲線共にPEG分子量4,120と6,450の間でほぼ水平となり、6,450以降は低下を始め6,450が変曲点となる。

Fig. 5 Elution time of Rayon, bleached and after HP steaming.

Fig. 6 Elution time of linen, bleached and after resin finishing.

3.4 リネンの溶出曲線

続いて綿以外の天然セルロース繊維としてリネンおよびその樹脂加工後の細孔分析を試みた。試料は綿換算 21 番手単糸の織物である。樹脂加工はジメチロールジヒドロキシエチレン尿素系樹脂により常法で実施した。Fig.6 はその溶出曲線である。PEG 分子量 4,120 と 6,450 の間ではほぼ水平となり、6,450 で変曲点を示した後は、かなり大きく低下している

3.5 溶出曲線における変曲点と繊維外空隙の関係

テンセル、レーヨン、リネンのいずれの場合も溶出曲線に水平部分またはほぼ水平な部分に続く変曲点が現れる。また総糸から試料を採取したテンセルと違い織物から経糸を採取したレーヨン、リネンでは変曲点以降の低下が大きい。

この水平部分の現れ方及びそれ以降の状況の違いの原因は、繊維外部に形成された空隙にあり、これが溶出曲線に影響するのではないかと考えた。即ち、糸の束として集められた繊維は相互に完全に密着していることはあり得ず、必ず繊維間に空隙が存在する。そしてこの空隙は密着に近い部分の nm 単位の大きさから間隔の大きな μm 単位の大きさまで分布している筈である。従って液体クロマトグラフィーによる溶出曲線は比較的小さな繊維内部の細孔の曲線と比較的大きな繊維外部の空隙の曲線を加算したものとなる。変曲点は二つの曲線が重なった結果現れる。変曲点以前の曲線は主に繊維内部の小さな細孔の分布を表わし、変曲点以降の溶出曲線は、繊維外部空隙の大きな細孔の分布を反映したものと解釈される。従って、水平部分が明らかに現れた場合は水平になった最初の点、変曲点が現れた場合は変曲点を排除限界と判定するのが妥当であると考えた。

なお、テンセルの場合水平部分が明瞭であるのは総糸であったためと考えられる。即ち、織物では経糸と緯糸の交差によって各々の糸にはクリンプが形成される。その織物から糸を抜いた場合、クリンプが多少度残るので、これを束ねた場合、糸の間に空隙が形成され易い。テンセルは総糸であるためクリンプが少ないのに対し、レーヨンとリネンは織物から経糸を採取しているためクリンプが多く繊維外部の空隙が多かったものと思われる。

3.6 細孔容積 V_i の算出

変曲点を排除限界とみなす方式によりテンセル等の細孔容積 V_i を計算した。Fig. 7 はテンセルの細孔容積 V_i と PEG 分子直径との関係を示す。前述の理由から、テンセル 3 種とも PEG 分子量 6,450 (直径 5.8nm) を排除限界と判定した。架橋によってフィブリル発生を防いだとされるテンセル A100 と A200 は、通常テンセルより膨潤時の細孔含有量が多い。これは膨潤状態で架橋が形成されたためと推定される。

Fig. 8 はレーヨンの細孔容積を示す。テンセルと同じく変曲点である PEG 分子量 6450 (直径 5.8nm) を排除限界と判定した。高压スチーム処理により、レーヨンの細孔が

減少する変化が明瞭である

Fig. 7 Pore volume of Tencel.

Fig. 8 Pore volume of Rayon.

Fig. 9 Pore volume of Linen.

Fig. 9 はリネンの細孔容積を示す。排除限界は樹脂加工あり, なし共に変曲点から PEG 分子量 6,450 と判定した。

樹脂加工により乾燥状態の細孔分布が固定されるためか, 膨潤時の細孔体積は明らかに減少している。

この様に変曲点を排除限界と判定すると, テンセル, レーヨン, リネンと云う異なるセルロース繊維の排除限界が共通して PEG 分子量 6,450 (直径 5.8nm) となることは注目すべき現象である。

3. 7 綿液体アンモニア処理品の試料作成方法の改良

続いて綿液体アンモニア処理品の溶出曲線について考察した。この試料はレーヨン, リネンと同様に織物から経糸を採取しているが, 打込みが多い織物 (148×80) であるためクリンプが多い。また別の要素として細番手 (50/1) であるため, レーヨン (30/1), リネン (21/1) よりも単位長さ当りの糸の撚りが多い。布から経糸を抜く際は数本を一緒に抜くが, 綿液体アンモニア処理品の場合は, 抜いた後, そのまま重ねると撚りのために数本が軽く撚られて 1 本の太い糸のようになる傾向が顕著であった。

そこで経糸を抜いたあと, 1 本毎にフリーな状態にして自然に戻る程度に撚りを解除し, その後極力平行に並べる方法を試みた。Fig.10 は Fig. 2 に示したと同じ綿液体アンモニア処理品の試料作成方法の異なる試料についての溶出曲線である。糸の撚りに考慮をせず整列状態が十分でないカーブ LA 2-1 の場合, グラフの傾斜が急で, しかも一方的に低下を続けるため, 排除限界を決めることができない。これに対し糸の撚りを除き, 配列をよくするとカーブ LA 2-2 の様に水平に近い部分に続く変曲点が現れた。ここを排除限界とすると PEG 分子量 6,450 の点となった。

Fig. 10 Elution time of cotton, bleached and after liquid ammonia treatment (Ammonia Unit No. 2). LA 2-1 : Not well arranged, LA 2-2 : Well arranged.

Fig. 11 は液体アンモニア加工条件が Fig. 10 と異なる試料についての測定結果である。Fig. 10 同様撚りを除かない試料 LA4-1 は水平部分の現れない傾斜の急なカーブとなるが, 撚りを除くと LA4-3 の様に水平部分が現れるか,

LA4-2 の様に変曲点が現れ, 排除限界はいずれも PEG 分子量 4,120 (直径 4.86nm) と判定される。3 本の溶出曲線の位置が少しづつ違うのは, LA4-1 の試料重量が 3.63g, LA4-2 が 3.54g, LA4-3 が 3.40g と少しづつ違うことと, 充填状態の違いによるものと思われる。

また溶出曲線の傾斜が急であることは, 細孔容積が多いことを意味するので, 配列のよくない試料 LA4-1 では排除限界以下の低分子量の範囲でも繊維内部以外の空隙の量が LA4-2 や LA4-3 より多いと解釈される。

Fig. 11 Elution time of cotton after liquid ammonia treatment (Ammonia Unit No. 4). LA 4-1: Not well arranged, LA 4-2, 4-3: Well arranged respectively.

Fig. 12 Elution time of bleached cotton. Cotton 1: Not well arranged, Cotton 2, 3, 4 : Well arranged respectively.

Fig.12 は漂白上りの綿から繰り返して測定試料を作成し, 溶出時間を測定したものである。Cotton 1 は撚りを除かなかったもの, Cotton 2, 3, 4 は撚りを除いたものである。Cotton 2 と Cotton 3 では最低値が現れる。Cotton 4 の場合は変曲点が現れる。いずれも共通して PEG 分子量 6,450

のところで変化が起きている。変曲点以降の状況が液体アンモニア処理品と異なるのは、繊維外部空隙の状況の違いによるものと思う。

最低値及び変曲点を排除限界とすると PEG 分子量 6,450 の点と判定される。この値はテンセル、レーヨン、リネンと同一となる。後述する様に、綿の品種が異なっても、排除限界は PEG 分子量 6,450 となる。この排除限界 6,450 即ち直径 5.8nm の数値は阿部等[7]が溶質排除法（液体クロマトグラフィーではない）によって得た 6nm 前後の値とほぼ一致する。従って変曲点を排除限界とみなすことには意義があると考ええる。なお笠原等のデータ[4]では排除限界が綿について PEG 分子量 40,000（直径 12.1nm）または 10,000（直径 6.9nm）となっているが、これは排除限界の判定方法の違いによるものではないかと考える。

3. 8 Brederick 等のデータとの比較

Fig.13 は Fig.11 に示した綿液体アンモニア加工品 2 点（LA 4-2, 4-3）の V_i の平均値と Fig.12 に示した漂白上り 3 点（Cotton 2, 3, 4）の V_i の平均値をグラフにしたものである。Fig.1 の Brederick 等の測定結果と同様、液体アンモニア加工品の方の細孔容積が少ない結果となった。

Fig. 3B は Fig. 2 のデータの排除限界を PEG 分子量 6,450 と仮定して算出した V_i のグラフである。Fig. 3A と異なり Fig. 13 に近いが、Fig. 13 とは排除限界の値が違いためか漂白上りと液体アンモニア加工品と差が殆どない。

一方 Brederick 等のデータ（Fig.1）を本報の観点から見ると、PEG 分子直径 4.5nm 付近を綿の排除限界と判定することも可能である。これは本報での綿の排除限界に近い値である。

この様に糸の配列状態に配慮すれば、糸束を引き込む方式による液体クロマトグラフィーは液体アンモニア処理条件の異なる綿布の解析手段として使用可能と考えられる。

Fig. 13 Average pore volume of cotton, bleached and after liquid ammonia treatment (Ammonia Unit No. 4).

Fig. 3B Pore volume of cotton, bleached and after liquid ammonia treatment. Calculated from the data used in Fig. 2, and assuming the exclusion limit as the PEG molecular weight 6,450.

3. 9 バナナ繊維の細孔分析

Fig.14 はバナナ綿 30・70 混紡繊維の細孔容積を、Fig.15 はその分布を示す。バナナ繊維とはバナナの茎の繊維を取り出したものである。バナナ 100%の糸は強度不足で紡績が困難であるため、30%の混紡となっているが、30%の混紡品でも明らかにバナナ繊維の特徴のある細孔分布が観察される。これは、バナナ繊維の構造と関連するものと思われるが、詳細は今後の検討課題である。

Fig. 14 Pore volume of Banana fiber compared to cotton.

3. 10 綿繊維の品種による細孔分布の違い

綿糸は通常数種類の品種を混ぜて性能の平準化を図るので、そのままでは綿の品種の違いは検討できない。そこで、特別に単一品種の綿糸を試作してその細孔分布を比較

した。Fig.16 と Fig.17 はアメリカ綿の代表品種であるサンホーキンとアスペロおよびアメリカ長繊維綿の代表品種であるアメリカンピマを比較したものである。この測定ではアメリカンピマは非常に特徴的な細孔分布をしている。このような測定結果は今回初めて得られたものであり、構造の特徴と関連があるものと考えられる。

また測定件数が少ないので、この差が品種全体を表わすものと直ちには云えないが、細孔分析によって品種の特定や品質の判定を行う可能性を示していると考えられる。

Fig. 15 Pore distribution of Banana fiber.

Fig. 16 Pore volume of American Pima, Aspero and San Joaquin.

4. 結論

糸を束にしてカラムに引き込み、液体クロマトグラフィーにかけて細孔分布を測定する分析方法は、試料の種類によって溶出曲線の状況が異なり、テンセル、レーヨン、リネンは排除限界が分り易いが、50 単糸の綿、特にその液体アンモニア処理品の場合、試料の整列状態をよくしな

Fig. 17 Pore distribution of American Pima, Aspero and San Joaquin.

いと排除限界が判定できない。この原因は繊維内部の細孔によるものではなく、繊維外部の空隙の多少によるものと考えられる。即ち、糸を束ねた場合、糸と糸の間には必ず空隙ができ、その大きさは密着に近い部分の nm 単位から大きな空隙の μm 単位まで分布している筈である。従って、液体クロマトグラフィーで糸の束を分析すると、繊維内部の細孔のデータと繊維外部のデータが重なって検出される。このため、繊維内部の細孔の排除限界を過ぎても、単純には水平にならず、外部空隙の分布に応じて変曲点を示す場合があるものと思われる。

このような観点で分析結果を見ると、総糸であるテンセルは、織物にした時のクリンプがなく外部空隙が少ないため水平部分が容易に現れ、レーヨンとリネンは織物から経糸を採取したにも拘らず、糸が太くクリンプが少ないので 50 単糸綿より水平部分が現れ易かったものと思われる。

これに対し綿 (No.5747) は細番手織物であり打込みと撚りが多いので空隙が多くなり易い上に、液体アンモニア処理品は処理の際、クリンプ状態および撚りがセットされるため、漂白上がりの綿に比べても空隙が多くなったものであろう。

繊維外の空隙を減らすため織物から経糸を採取する際、1 本ずつフリーにして撚りを解除し、その後極力平行に並べると、溶出曲線に水平に近い部分に続いて変曲点が現れた。この変曲点を排除限界と判定すると、テンセル、レーヨン、リネン、綿いずれについても PEG 分子量 6,450 (直径 5.8nm) が排除限界と判定され、文献値[7]とほぼ一致した。なお同一試料であっても、作成時期の異なるものは試料の充填状態が変わるためか、測定曲線が少しずつ異なる。したがって、1 回の測定で正確な結果を得ることはできず、数回の測定が必要である。

このような注意をはらって細孔容積 V_i を計算すると、綿の液体アンモニア処理品について Bredereck 等のデータとあまり矛盾しないデータが得られた。

但し Brederick 等を含め、Rowland 等、Ladisch 等の方法には本報と同じ繊維間空隙の問題がある筈であると共に、使用している綿布及び液体アンモニア処理の条件が異なるので、厳密な比較ではない。なお Brederick 等のその後の報文[5]第2図には、溶出曲線の水平部分に続いて明らかな低下を示すデータが示されているが、それについての原因は分らないとし、水平部分の終りを排除限界として論じている

一方、各種セルロース繊維及びその加工品についてそれぞれ特徴的な情報が得られた。即ち、テンセルのフィブリル防止品は通常テンセルに比べ膨潤時の細孔容積が明らかに大きい。一方、リネンの樹脂加工品は樹脂加工前に比べ細孔容積が明らかに小さい。同じ架橋結合でも反応時の膨潤状態で細孔容積が違ってくる。ことが分る。

バナナ繊維を30%混紡した繊維では混紡割合が少ないにも拘らず、バナナ繊維の特徴的な細孔分布が現れた。また綿の単一品種を比較したところ、アメリカンピマがアスペロやサンホーキンとは異なる細孔分布を示し、品種の検定の可能性を示した。

この様に糸束引き込み式の液体クロマトグラフィーによる細孔分析の手法は、試料作成に注意することによって、セルロース繊維の細孔分布の解析に有用である。但し、変曲点以前の範囲にも繊維外空隙の影響が若干含まれる可能性がある。データを解釈する際は類似試料の比較検討に留めるのが適当であろう。今後この手法を用いて液体アンモニア加工等によるセルロース繊維の構造変化について検討する予定である。

謝 辞

各種綿の試料を提供頂いた日清紡美合工場商品開発センター、テンセルを提供頂いた(株)モーリタンの橋田佳雅氏、レーヨンを提供頂いた東海染工(株)の大島直久氏、液体クロマトグラフィーについてご指導頂いた信州大学の木村睦助教授に感謝申し上げます。

文 献

1. S. P. Rowland, C. P. Wade, N. R. Bertoni, *J. Appl. Polymer Sci.* **29**, 3349 (1984).
2. K. Brederick, A. Blueher, *Melliand Textilber.* **72**, 446 (1991).
3. C. M. Ladisch, Y. Yang, A. Velayudham, M. R. Ladisch, *Text. Res. J.* **62**, 361 (1992).
4. Kasahara, K., Sasaki, H., Donkai, N., Ito, H., Takagishi, T., *Sen'i Gakkaishi* **58**, 332 (2002).
5. K. Brederick, A. Blueher, *Melliand Textilber.*, **73**, 652 (1992).
6. M. Kimizu et al., *Fiber Preprints, Japan*, Vol. 58, 224 (2003), No. 1(Annual Meeting).
7. S. Abe, S. Ohta, M. Yoshikawa, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **50**, T124 (1997).