綿繊維の液体アンモニア処理 ー実用機によるマーセライズ処理との比較及び組合せー

信州大学繊維学部 柳内雄一・濱田州博・清水義雄

The Liquid Ammonia Treatment of Cotton Fibers -Comparison and Combination with Mercerization using a Practical Unit -

Yuichi Yanai, Kunihiro Hamada, and Yoshio Shimizu

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

Abstract: Three kinds of cotton fabrics were treated using a practical mercerizing unit under conventional conditions. No change in the lattice type of cellulose was found against the common understanding of mercerization. The reason for this phenomena is thought to be as follows; the mobility of the cellulose molecules in the cotton fabrics is restricted by the construction of the fabrics and the conversion to sodium cellulose as well as conversion from sodium cellulose to cellulose II are hindered. Other physical properties though, were obviously changed by the mercerization. The pore volume increased, water retention decreased, moisture absorbency increased, wet crease recovery increased, dye uptake increased and the bending repulsion increased. In the case of a combination with liquid ammonia treatment, the changes in the water retention, moisture absorbency and crease recovery were enhanced; the pore volume decreased and the changes in the dye uptake and bending repulsion were reduced. Therefore, the combination of mercerization and liquid ammonia treatment should be used depending on the required purpose of the finishing.

(Received 8 August, 2005; Accepted 24 November, 2005)

1. 緒 言

綿のマーセライズ加工は光沢の向上, 染色性の向上, 防縮性の向上などを目的に, 約 20% の NaOH 溶液で緊張処理する方法であり, 20 世紀の初めから工業的に実施される様になった[1]. この処理によって綿繊維の断面変化やねじれの解消などの外観形状変化が起こると共に, 結晶が I 型から II 型に転換するとされている. しかし, この結晶転換は張力がかかっているか, 織物状態であると起り難いことが知られている. 例えば Segal ら[2]は綿単繊維の定長マーセライズと無緊張マーセライズを比較し, 定長下では結晶変化が少ないこと, 及び綿織物と短繊維を無緊張でマーセライズ処理すると織物の方の結晶変化が少ないことを報告した. Yatsu ら[3]はアンモニア処理の報告の中で, マーセライズについて言及し, 織物はファイバーより II 型に転換し難いと述べた. これらの報告は実験室規模のものであり実用機による綿織物のマーセライズ処理の報告, さらに液体アンモニア処理との比較及び組合せを検討した例は少なく数例に過ぎない. 例えば Abe ら[4]は綿織物の実用機での繰返しマーセライズ処理及び液体アンモニア処理との組合せを検討した. この中で繰返しマーセライズ処理に関する下記 X 線回折図が示されているが, 漂白品 (BL-T) と比較してマーセライズ処理品 (M1, M2, M3) の X 線回折のピークには変化がほとんど見られな

い. また物性との関係の記述はない.

J. Text. Mach. Soc. Japan, 49, T293 (1996) [4]

Wakida ら[5]は綿織物の実用機での液体アンモニア処理とマーセライズ処理の比較及び組合せを検討したが, X 線回折のデータや各種物性のデータはない. また Wakida らは別の報告[6]でラミー織物の実用機でのマーセライズ処理を検討し, 回折強度の変化はほとんど認められなかったと報告して

いる。

2. 実験

2.1 使用生地

糊抜き、精練、漂白済の3種の綿100%生地を使用した。生地Aは経緯50番手(11.8tex)単糸、打込み2.54cm当り経148本・緯80本、生地Bは経緯40番手(14.8tex)単糸、打込み経131.4本・緯71本、生地Cは経緯80番手(7.4tex)双糸、打込み経130.6本・緯68本の生地である。

2.2 マーセライズ処理及び液体アンモニア処理

マーセライズ処理及び液体アンモニア処理は、それぞれ日清紡績(株)美合工場の連続式実用機によって行った。

マーセライズ処理機はNaOH溶液湿潤部、テンター式洗浄部、水洗槽、乾燥部よりなる。NaOH溶液濃度は20%、湿潤時間は約42秒である。液体アンモニア処理機(ドライ方式)は液体アンモニア湿潤部、乾燥部、スチーミング部及び水洗部よりなり液体アンモニア湿潤時間は約7秒である。

実験1は生地A(50番手)について、マーセライズ単独処理(50M)、マーセライズ処理後アンモニア処理(50MA)、アンモニア単独処理(50A)、アンモニア処理後マーセライズ処理(50AM)を行った。実験2は生地B(40番手)についてマーセライズ処理単独(40M)、とアンモニア単独処理(40A)を、実験3は生地C(80番手)についてマーセライズ単独処理(80M)とマーセライズ処理後アンモニア処理(80MA)を行った。なお各生地の漂白上がりは40B、50B、80Bとそれぞれ表記した。

2.3 X線回折及びピーク分離

広角X線回折測定は理学電機(株)製X線発生装置Rotor Flex RU200Bを用い、Niフィルターでろ光したCuK α 線(出力40kV, 150mA)を線源とした。試料は17.5mm $\times$ 19.5mmの布を5枚重ねてホルダーに取り付けた。波形のピーク分離、結晶型の割合算出にはMDI社の解析ソフトJade(Ver. 5)を使用した。

2.4 液体クロマトグラフィーによる細孔分析

Kasaharaら[8]の報告及び既報[9]に基づいて実施した。分析用試料は布から長さ約40cmの経糸約1000本(20 $^{\circ}$ C, 65%で4g弱)を採取し、極力平行に並べた。これを約12時間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。充填量は乾燥体積としてカラム体積の約30%である。

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までのジエー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溶液の濃度は3wt%溶液とした。注入量20 μ l, 流速0.5ml/min, 温度30 $^{\circ}$ C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。

Sen'i Gakkaishi, 57, 149 (2001) [6]

更にWakidaら[7]は実験室で綿織物の緊張下でのマーセライズ処理を検討したが、下図の様にII型の生成は認められなかった。

Sen'i Gakkaishi, 58, 304 (2002) [7]

この様に結晶がII型に転換するとされているマーセライズ加工は、実用機の場合には状況が違う可能性が高い。

そこで本報告では綿織物の実用機でのマーセライズ処理と液体アンモニア処理との比較及び組合せを改めて行い、結晶変化及び各種物性の変化を詳細に検討する。

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_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, 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それぞれ意味する。PEG 分子の直径 D (nm) の算出には次式 (2) を用いた[10]。式中 M は PEG 分子量を示す。

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

また, 排除限界は既報[9]に基づき, 溶出曲線の変曲点とした。

2.5 水分保持率, 吸湿率

液体クロマトグラフィーでの細孔分析に使用した 4 g 弱の繊維束を内径 24cm の遠心脱水機に入れ, 3000rpm に達してから 3 分後に停止させて重量を測定し, 絶乾重量に対する水分量を計算して水分保持率とした。同じ試料を 20℃, 65% RH 及び 30℃, 80%RH に設定した温湿度調整室内に 24 時間放置し, 重量を測定して, 水分量を計算し吸湿率とした。

2.6 防しわ性, 曲げ反発性

防しわ性 (経+緯) は JIS L 1059-1:1998 (モンサント法), 曲げ反発性 (経緯平均) は JIS L 1096:1999 A 法 (ガーレ法) によってそれぞれ測定した。また, 各試料の性能の経時変化を平準化すると共に, 測定作業等の試料の取り扱いで生ずるもみ効果の影響を少なくするため, 少量のシリコン系柔軟剤を含む溶液をパッド・ドライした後, 標準状態に数日放置してから測定した。

2.7 染料収着量

2cm×2cm の大きさの試料を吸尽方式で直接染料 C. I. Direct Blue 1 で染色し, 染色した染料を 25%ピリジン水溶液で抽出して吸光度を測り, 収着量を計算した。染料濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 浴比 1:1000, 染色温度 80℃, 染色時間 24 hr である。

3. 結果

3.1 実験 1 生地 A 50 番手(11.8 tex)単糸

結晶変化の状況は Fig. 1 および Fig. 2 に示す様にアンモニア単独処理 (50A) 又はマーセライズ後アンモニア処理品 (50MA) は I 型と III 型の混合となったが, マーセライズ単独処理 (50M) 又はアンモニア処理後マーセライズ処理品 (50AM) は I 型のみとなった。非晶割合は何れの処理品も漂白品より多くなった。

Fig. 3 に示す液体クロマトグラフィーによる細孔分析では, アンモニア処理品は漂白品より細孔容積が少なく, 特にマーセライズ後アンモニア処理品が少なかった。これに対しマーセライズ品は漂白品よりわずかに多かった。

細孔容積の変化とは異なり, Fig. 4 の水分保持率はマーセ

ライズ品, アンモニア処理品いずれも漂白品より低く, Fig. 5 の吸湿率はマーセライズ品, アンモニア処理品いずれも漂白品より高かった。特にアンモニア処理後マーセライズ処理品の吸湿率が高かった。Fig. 6 の防しわ性は, アンモニア処理が加わった場合, 乾湿共にいずれも漂白品より高かった。

Fig. 7 の曲げ反発性はマーセライズ品が最も高く, アンモニア処理が加わると低くなった。Fig. 8 の染料収着率はいずれの処理品も漂白品より高く, 中でもマーセライズ処理品が高かった。

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

	I	III	Amorphous
50 B	78		22
50 M	66		34
50 MA	43	22	35
50 A	45	11	44
50 AM	66		34

Fig. 2 The ratio of the cellulose lattice types of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

Fig. 3 The pore volume of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

Fig. 4 The water retention of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

Fig. 5 The moisture absorbency of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

Fig. 6 The crease recovery angle of cotton fabrics treated with liquid ammonia and/or an NaOH solution using practical units.

Fig. 7 The bending repulsion of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

Fig. 8 The dye uptake of cotton fabrics treated with an NaOH solution and/or liquid ammonia using practical units.

3.2 実験 2 生地 B 40 番手(14.8 tex)単糸

Fig. 9 と Fig. 10 に示す結晶変化の状況は実験 1 とよく似ていて、マーセライズ単独処理品の結晶型の変化はなく、非晶割合のみが増大した。アンモニア処理品は I 型と III 型の混合形となった。Fig. 11 の細孔容積は、マーセライズ処理品が漂白品よりやや多く、アンモニア処理品が明らかに少なかった。Fig. 12 の水分保持率、Fig. 13 の吸湿率は実験 1 と同じくマーセライズ処理またはアンモニア処理によって水分保持率が下がり、反対に吸湿率が向上した。Fig. 14 の染料収着率も実験 1 と同様マーセライズ処理品が最も高く、アンモニア処理品がそれに次いだ。

Fig. 9 The X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with an NaOH solution or liquid ammonia using practical units.

Fig. 10 The ratio of the cellulose lattice types of cotton fabrics treated with an NaOH solution or liquid ammonia using practical units.

Fig. 11 The pore volume of cotton fabrics treated with an NaOH solution or liquid ammonia using practical units.

Fig. 12 The water retention of cotton fabrics treated with an NaOH solution or liquid ammonia using practical units.

Fig. 13 The moisture absorbency of cotton fabrics treated with an NaOH solution or liquid ammonia using practical units.

Fig. 14 The dye uptake of cotton fabrics treated with an NaOH solution or liquid ammonia using practical units.

3.3 実験 3 生地 C 80 番手(7.4tex)双糸

Fig. 15 と Fig. 16 に示す結晶変化の結果は実験 1 及び実験 2 とは異なり, マーセライズ単独処理による結晶型の変化および非晶割合の増大がなかった. これにアンモニア処理が加わると I 型と III 型の混合形となり, 非晶割合が増大した. Fig. 17 から Fig. 20 に示す結果は実験 2 と同様の傾向であった. 即ち, 細孔容積はマーセライズ処理品が漂白品より少し多く, アンモニア処理が加わると明らかに少なくなった. 水分保持率はマーセライズ処理によって低下し, 吸湿率は向上した. アンモニア処理が加わるとその変化が増大した.

染料収着率はマーセライズ処理で向上し, アンモニア処理品が加わると若干低下した.

Fig. 15 The X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with an NaOH solution and liquid ammonia using practical units.

Fig. 16 The ratio of the cellulose lattice types of cotton fabrics treated with an NaOH solution and liquid ammonia using practical units.

Fig. 17 The pore volume of cotton fabrics treated with an NaOH solution and liquid ammonia using practical units.

Fig. 18 The water retention of cotton fabrics treated with an NaOH solution and liquid ammonia using practical units.

Fig. 19 The moisture absorbency of cotton fabrics treated with an NaOH solution and liquid ammonia using practical units.

Fig. 20 The dye uptake of cotton fabrics treated with an NaOH solution and liquid ammonia using practical units

4. 考 察

4.1 結晶の変化

別々に処理した3種の生地はいずれもマーセライズ処理による結晶型の変化がなかった。緒言に記載した引用例も考慮すると、織物の実用機によるマーセライズ処理においては、結晶型の変化はないのが通常の様である。

一方、非晶割合の変化を見ると生地A(50単糸)とB(40単糸)では非晶割合が明らかに増大したのに対し、生地C(80単糸)では変化がなかった。この現象に関する研究としては、Okanoら[11]の報告がある。Okanoらはテーパー状のガラスキャピラリーに550本のラミー繊維を挿入し3.5N NaOH溶液を注入し、直径の違う3ヶ所でナトリウムセルロースへの転換状況をX線回折で観察した。その結果キャピラリーの直径が小さい程、ナトリウムセルロースへの転換が少ないことを確認した。従って織物をNaOH処理した場合、ナトリウムセルロースへの転換が制限される場合があり、生地Cは80単糸であるがために繊維の拘束が強く、ナトリウムセルロースの生成が抑えられたものと思われる。

これに対し生地A(50単糸)とB(40単糸)で非晶割合が明らかに増大したのは、それぞれ単糸であるため拘束が弱

く、NaOH溶液が結晶領域に作用してナトリウムセルロースが生成したものと考えられる。しかし、続くセルロースIIへの転換がなかったため結晶型が変わらなかったものと思われる。これに関する研究としてはJeffriesらの報告[12]があり、5N NaOHで綿繊維を25°Cで1時間処理した場合、張力の有無にかかわらず全てナトリウムセルロースに変化するが、水洗乾燥後は張力ありのものにはI型が残り、張力なしのものはII型のみであったとしている。そして実用機によるマーセライズが不完全であるのは織物組織によって生ずる張力に原因があるとした。生地Aと生地Bはこのケースに当てはまると考えられる。

次にアンモニア処理後のマーセライズ処理で結晶がI型のみであったことについて考察する。この場合、アンモニア処理後の結晶型はI型とIII型の混合であるので、マーセライズ処理によってIII型の部分がI型に変化したことになる。III型からI型への転換は高温水処理によって起こることは知られているが、常温で直接転換するとの報告はない。従って本実験の場合はIII型が一旦ナトリウムセルロースになってからI型になったものと考えられる。

このことはセルロースIIにおける分子の平行とアンチ平行の議論に関係する。Okanoら[13]はマーセライズ処理で生成したセルロースIIはアンチ平行であり、その変化はナトリウムセルロースの段階で始まると主張した。変化の過程は下図の様にそれぞれ平行である上向きまたは下向きのフィブリルがNaOH処理中に混ざり合い、エネルギー的に安定なアンチ平行になると説明されている。

J. Appl. Polym. Sci. **30**, 331 (1985) [13]

しかし、本実験の結果の様に、III型がナトリウムセルロースを経由してI型に変わったとすれば、III型(平行)→ナトリウムセルロース(アンチ平行)→I型(平行)の変化が起ったことになる。この場合、アンチ平行のナトリウムセルロースが平行のセルロースIになる変化は安定化と逆行する変化であり、通常では起り得ない。従って、ナトリウムセルロースがアンチ平行であるとの主張には無理があるのではなかろうか。

4.1 結晶以外の変化

マーセライズ処理での結晶型の変化がなく、更には結晶割合の変化がないにもかかわらず、他の測定値は各処理品共に顕著な変化を示した。この事はマーセライズ処理の効果が非晶領域の変化によって起ることを示すものである。

変化の状況は3種の生地で共通であるので、以下3種の生地についてまとめて述べる。液体クロマトグラフィーによる細孔分析の結果、マーセライズ処理品の細孔容積は漂白品より若干多くなり、アンモニア処理品は少なくなった。水分

保持率はマーセライズ処理品, アンモニア処理品共に漂白品より低くなり, 両者の比較ではアンモニア処理品の方が低くなった。

Wakida ら[5]はマーセライズ処理で水分保持率が向上したとしているが本実験では3種の生地共に低下した。測定方法の違いが相違の原因とも考えられるが明らかではない。吸湿率はマーセライズ処理品, アンモニア処理品共に漂白品より高くなり, 両者の比較ではマーセライズ処理品の方が高くなった。両者の組合せ処理品はさらに高くなった。この様に細孔容積, 水分保持率, 吸湿率はそれぞれ別々の変化を示した。

一方, 染料収着率はマーセライズ処理品, アンモニア処理品共に漂白品より高く, 中でもマーセライズ処理品が高かった。水分保持率はマーセライズ処理品, アンモニア処理品共に漂白品より減少しているのでこれによる説明はできない。吸湿性については両処理によって増大しているので, その変化との関係も考えられる。しかし両処理を組合せると単独処理より吸湿性が高いのに対し, 染料収着率は単独処理より低いので, 吸湿性での説明は困難である。また, 非晶割合による説明も難しい。非晶割合が最も多いアンモニア単独処理品の染料収着率が最も低いからである。

アンモニア処理品の特異な染料収着率の変化について, 前報[14]ではイオン性に着目した。即ち, 本来セルロースは解離基を持たないが, 綿繊維の場合には部分酸化によってカルボキシル基が生成し負に荷電するとされる[15]。このような繊維表面に陰イオンである直接染料が近づくと電気的斥力が働くが, 液体アンモニア処理では何らかの形でカルボキシル基がアンモニウムイオンにより封鎖されると考えた。

しかし, マーセライズ処理では, 強アルカリを使用しているので, カルボキシル基の解離が顕著となり, 電気的斥力が大きくなる。このため, 本来ならば染料収着量は小さくなるはずであるが, 逆にマーセライズ処理によって染料収着量が大きくなった。この増大の理由は細孔容積の違いによるものではないかと考えられる。即ち, 生地BとCについてはマーセライズ処理後の細孔容積が漂白品より明らかに多く, 生地Aについてもわずかながら多いからである。一方, マーセライズ処理によって水分保持率が低下する事との関係については, 細孔分析の測定範囲より大きなサイズ(例えば直径8nm以上)の細孔が水分保持率に関与していると考えれば理解できる。詳細については別途検討すべき課題である。

防しわ性についてはマーセライズ処理品は湿防しわのみが高かったが, アンモニア処理品は乾湿共に高かった。

曲げ反発性はマーセライズ品が最も高く, アンモニア処理品が最も低く, 両者の組合せ品は中間にあった。Wakida ら[5]はマーセライズ処理とアンモニア処理の組合せがアンモニア単独処理より柔軟な風合いとなったとしているが, 本実験ではアンモニア単独処理の方が柔軟であった。これについても測定方法が違うので相違の原因は不明である。

5. 結 論

3種の綿織物を実用機によってマーセライズ処理したと

ころ, 従来の一般的な理解とは違い, 結晶がII型に変化することはなかった。これは, 繊維の構造がセルロース分子の動きを拘束し, ナトリウムセルロースへの転換及びナトリウムセルロースからII型への転換を抑制したためと思われる。

一方, 結晶型の変化の有無、更には結晶割合の変化の有無にかかわらず各種の指標は顕著に変化した。即ちマーセライズ処理により, 細孔容積が増大し, 水分保持率が低下し, 吸湿性が向上し, 湿防しわ性が向上し, 染料収着率が向上し, 曲げ反発性が高くなった。アンモニア処理と組み合わせると, 水分保持率, 吸湿性, 防しわ性についてはその変化が助長されたが, 細孔容積は減少し, 染料収着率と曲げ反発性は低下した。従って組合せ処理は加工目的によって使い分けるのが適当である。

謝 辞

液体アンモニア処理と性能試験の一部を行って頂いた日清紡績(株)美合工場, X線分析についてご指導頂いた信州大学の後藤康夫助手, 染色実験を行って頂いた信州大学COE 研究員山田竜二氏に感謝します。

文 献

1. T. Wakida, "Senshoku Kinou Kakou Youron", 2nd Ed., Shikisennsha, Osaka, P. 255 (2004).
2. L. Segal, C. M. Conrad, *Amer. Dyest. Rep.* **46**, 637(1957)
3. L. Y. Yatsu, T. A. Calamari Jr., R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **56**, 419 (1986)
4. S. Abe, S. Ohta, A. Yamanaka, A. Nagara, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **49**, 46 (1996)
5. T. Wakida, K. Kida, M. Lee, S. Bae, H. Yoshioka, Y. Yanai, *Text. Res. J.* **70**, 328 (2000)
6. T. Wakida, A. Hayasi, M. S. Lee, M. Lee, C. Doi, S. Okada, Y. Yanai, *Sen'i Gakkaishi*, **57**, 148 (2001)
7. T. Wakida, M. Lee, S. J. Park, A. Hayashi, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 304 (2002)
8. K. Kasahara, H. Sasaki, N. Donkai, H. Ito, T. Takagisi, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 332 (2002).
9. Y. Yanai, Y. Shimizu, H. Sasaki, N. Donkai, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 124 (2005).
10. K. Bredereck, A. Blueher, *Melliand Textilber.*, **73**, 652 (1992)
11. T. Okano, A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 4175 (1984)
12. R. Jeffries, J. O. Warwicker, *Text. Res. J.* **39**, 548 1969
13. T. Okano, A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 325 (1985)
14. Y. Yanai, K. Hamada, Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 294 (2005).
15. T. Shibusawa, "Senshoku Kinou Kakou Youron", 2nd Ed., Shikisennsha, Osaka, P. 93 (2004).