綿繊維の液体アンモニア処理による構造変化と物性変化

The Changes of the Structure and the Properties of Cotton Fibers through the Liquid Ammonia Treatment

柳 内 雄 一

1. 緒 言

液体アンモニア処理は綿繊維の防しわ性向上、強度向上、防縮性向上、風合いソフト化に顕著な効果がある。1970年の最初の工業的織物用処理装置に始まり合計31台が世界各国に設置され、現在24台が稼働していると云われる。効果の中でも Fig. 1¹⁾に示す防しわ性と強度低下のバランスを顕著に改善する作用が重要である。

Fig. 1 The effect of the liquid ammonia treatment

これらの効果が生ずる理由は綿繊維の外観形状の変化が一つの大きな要因と考えられるが、結晶構造等の内部構造の変化も要因と思われる。しかし、その詳細については未だ十分に解明されたとは云えない。筆者らは各種の条件で綿繊維を液体アンモニア処理し、その構造変化をX線回折、液体クロマトグラフィーによる細孔分析、水分保持率、吸湿率、防しわ性、引裂強さ、引張強さ、曲げ反発性、染料収着量の測定値から検討した²⁻⁶⁾ので、その概要を中心に考察する。液体アンモニア処理は Fig. 2³⁾に示す連続式処理機と、Fig. 3⁴⁾に示す非連続式処理機によって行なった。

Fig. 2 Practical liquid ammonia unit.

Fig. 3 The schematic diagram of the discontinuous treatment unit.

2. 結晶の変化

連続式液体アンモニア処理機によるドライ方式(乾熱でのアンモニア除去方式)での処理品は Fig. 4³⁾、Fig. 5³⁾に示す様にⅠ型とⅢ型の混合となる。ここでLA2は乾燥シリンダー1基の装置、LA4は2基の装置、Highは高速運転、Lowは低速運転を意味する。アンモニア除去の進行に応じてⅢ型へ転換する割合が増える。

非連続式装置で十分に乾燥すると Fig. 6⁴⁾、Fig. 7⁴⁾のd-Dry 2の様にⅢ型のみとなる。またウェット方式(水洗によるアンモニア除去方式)ではd-Wetの様にⅠ型のみとなる。

Lewin ら⁷⁾は液体アンモニア処理によるセルロースの結晶変化の状況を Fig. 8の4面体の形でまとめた。

この図で底辺の3角形の頂点はそれぞれ純粋なⅠ型、Ⅲ型および非晶を表し、実際の処理品は○印で表される中間

YUICHI YANAI

工学博士

〒444-0865 愛知県岡崎市明大寺町大塚
25-398

Tel: 0564-51-7281 Fax: 0564-51-7290

E-mail: yanai@muy.biglobe.ne.jp

〈専門〉綿繊維の改質加工

〈趣味〉音楽、旅行、ゴルフ

Fig. 4 The X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

Fig. 5 The ratio of the cellulose lattice types of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

の場所に位置する。従って未処理の綿も頂点に位置するのではなく、*a* の○印で表される。この中の *f* シリーズと表示されているものが当方の連続式ドライ方式による処理品に相当し、*g* と表示されているものがウェット方式処理品に相当すると思われる。またこの図には *g* はアンモニアセルロースを経由した I 型であることが明示されている。一方 Sueoka ら⁸⁾ はセルロース III を高温水処理して得たセルロース I について詳細に検討し、I 型に戻ったセルロースは天然セルロースとは別のもの(セルロース I')であるとした。また Wada ら⁹⁾ はこのセルロース I' を Iβ であるとした。筆者は処理条件と結晶変化の状況およびピーク角度の違いからドライ方式処理品に含まれる I 型はセルロース I' (即ち Iβ) であると考えた。

また結晶の大きさについて Sueoka ら⁸⁾ はセルロース I' のレベルオブ重合度が未処理品の 200 に対して 80 に減少したと報告した。また Wada らは高結晶性のセルロース III をセルロース Iβ に変態させると、結晶巾が 15-20nm か

Fig. 6 The X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the discontinuous unit.

Fig. 7 The ratio of the cellulose lattice types of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the discontinuous unit.

Fig. 8 Phase diagram of Ammonia-cellulose, Disorderd cellulose, Cellulose I and Cellulose III.

ら 5nm に減少した旨報告した。筆者が本報の実験試料についてシェラーの式により算出した結晶サイズは、漂白上りの 6.5nm 前後に対し、アンモニア処理品は二つの方式共に 5.0nm 前後であった。

3. 水分保持率、吸湿率および細孔分布の変化

Fig. 9⁴⁾およびFig. 10⁴⁾に示す様に液体アンモニア処理により水分保持率が減少し、吸湿率が増大する。

水分保持率の減少は比較的大きな細孔の減少を意味し、吸湿率の増大は小さな細孔の増大を意味すると考えられる。そのことはFig. 11⁴⁾に示す液体クロマトグラフィーによる細孔分析の結果と一致する。なお、ここでBは漂白品、Dはドライ方式、WとVはウェット方式である。

Fig. 9 The water retention of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

Fig. 10 The moisture absorbency of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

Fig. 11 The pore volume of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

4. 防しわ性の変化

Fig. 12⁴⁾に示す様に、ドライ方式では乾湿防しわ性が共に向上し、ウェット方式では湿防しわ性のみが向上する。

防しわ性の向上は繊維断面が円形に近づき、ねじれが減

Fig. 12 The crease recovery angle of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

少することが一つの理由と思われる。同時に内部構造も関係していると考えられ、ドライ方式ではアンモニア除去時に非晶部分の繊維が接近した状態で水素結合が形成されるため、乾および湿防しわ性が良好となり、ウェット方式では膨潤に近い状態で水素結合が形成されるため、湿防しわ性のみが良好となるものと考えられる。

ドライ方式では結晶がⅠ型とⅢ型の混合に、ウェット方式ではⅠ型のみになるが、結晶割合はドライ方式、ウェット方式いずれに於いても減少するので、上述の様に非晶部分の構造変化の影響の方が大きい様である。

5. 強度の変化

液体アンモニア処理によりFig. 13³⁾およびFig. 14⁴⁾に示す様にドライ方式、ウェット方式共通して引張り強さが向上する。

強度向上の大きな理由は繊維断面が円形に近づき、ねじれが減少することと思われ、Abe ら¹⁰⁻¹²⁾はそれについて詳細に検討した。その他の理由として、現在高級タイヤの一

Fig. 13 The tensile strength of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

Fig. 14 The tensile strength of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

部に使われている超強力レーヨンの強度向上の機構との類似性が考えられる^{13,14)}。すなわち、超強力レーヨンは紡糸条件の改善により配向度の高いスキン構造のみであると共に、普通レーヨンに比べて、微結晶が小さく、結晶化度が低い。強度向上には配向度の高さに加えて、均一化による応力の分散効果が寄与している可能性がある。綿繊維の液体アンモニア処理でも結晶化度が低下し、微結晶が小さくなるので、応力の分散が起った可能性がある。なお超強力レーヨンは吸水性が低く、吸湿性が高いが、これも液体アンモニア処理の効果に似ている。

6. 風合の変化

まず、Fig. 15³⁾に示す様にドライ方式で乾燥条件が弱い場合(2H)、曲げ反発性は若干増大するが、風合はふっくらしたソフト感を示す。これは繊維断面が円形に近づき、ねじれが減少することによる繊維間のすべりの増大が大きな要因と思われる。しかしアンモニア除去を十分に行なってⅢ型が大半を占める状態になると(4L)、曲げ反発性が顕著に増大して硬くなる。結晶が成長すると共に非晶部の構造にも変化が起こる様である。

また Fig. 16⁴⁾に示す様にウェット方式の曲げ反発性はドライ方式より大きい。

さらに Fig. 17⁴⁾にウェット方式の重ね巻き処理の結果を示す。ここで試料の番号はパイプに重ね巻きされた布の外

Fig. 15 The bending repulsion of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

Fig. 16 The bending repulsion of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

側からの順番を示し、例えば1番は最外層の布を表す。この結果には二つの注目すべき現象が観察される。

一つは外側に近いほど、すなわち液体アンモニア浸漬時間が長い程、曲げ反発性が高い傾向にあることである。ウェット方式特有の非晶部の構造変化が想定される。

二つ目は同じく外層部であってもⅢ型が少し存在する状態(3, 1)になると、曲げ反発性が低下することである。このことからⅠ型とⅢ型の混合が非晶部の構造に影響しているのではないかと考えられる。

Fig. 17 The bending repulsion of cotton fabrics wound on a pipe successively and treated with the ammonia wet process in the discontinuous unit.

マーセライズ処理の場合も、非晶割合が増える一方で曲げ反発性が顕著に増大する。非晶部の構造変化が関与していると思われる⁵⁾。

7. 高温水処理による変化

ドライ方式処理品を高温水処理すると Fig. 18-21⁶⁾に示す様にⅢ型の結晶がⅠ型に変化する。同時に洗濯収縮が顕著に減少し、乾防しわ性が低下し、湿防しわ性が向上するなどの物性変化が起こる。結晶の変化は70℃では少なく130℃で大巾となる。それに対し物性の変化は70℃で大部分の変化が起こる。したがって物性の変化は主に非晶部分の構造変化によって生ずると考えられる。

なお、綿織物の洗濯収縮は経糸緯糸がそれぞれ水で膨潤し直径が増大することによる膨潤収縮と考えられ、アンモ

ニア処理で収縮が減少するのはアンモニア処理後の膨潤状態が洗濯後も維持されるためであり、高温水処理で防縮性がさらに向上するのは、膨潤状態が一層安定化するためと考えられる。

8. 染料収着率

Fig. 22⁵⁾に示す様に液体アンモニア処理によって染料収着率が向上する。向上の度合いはウェット方式の方が大き

い。一方、Fig. 23⁴⁾に示すドライ方式の乾燥条件との関係については明確な解釈が難しい。これは80℃・24時間と云う染色条件が上述の高温水処理に相当し、染色中に繊維構造の変化が起ったためではないかと考えられる。

9. 要 約

液体アンモニア処理によって結晶と共に非晶部の構造が変化する。実用機によるドライ方式ではⅠ型とⅢ型の混合

Fig. 18 The averaged ratio of the cellulose lattice types of the five cotton fabrics, which were treated with liquid ammonia under three different conditions and subsequently treated with hot water at 70 or 130°C.

Fig. 19 The averaged washing shrinkage of the five cotton fabrics, which were treated with liquid ammonia under three different conditions and subsequently treated with hot water at 70 or 130°C.

Fig. 20 The averaged dry crease recovery angle of the five cotton fabrics, which were treated with liquid ammonia under three different conditions and subsequently treated with hot water at 70 or 130°C.

Fig. 21 The averaged wet crease recovery angle of the five cotton fabrics, which were treated with liquid ammonia under three different conditions and subsequently treated with hot water at 70 or 130°C.

Fig. 22 The dye uptake of cotton fabrics treated with the ammonia dry or the ammonia wet processes in the continuous unit.

Fig. 23 The dye uptake of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

に、ウェット方式ではI型になる。両方式共通して結晶化度が低下し、水分保持率が低下し、吸湿性が向上する。これは比較的大きな細孔が減り、小さな細孔が増えることを意味する。液体クロマトグラフィーでの分析結果もほぼ同様の傾向である。引張り強さは両方式共に向上し、防しわ

性と風合は処理方式とその条件によって変化する。高温水による物性変化は、非晶部の構造変化によるところが大きいと考えられる。

参考文献

- 1) S. A. Heap, *Text. Inst. Ind.*, **16**, 387 (1978).
- 2) Y. Yanai, Y. Shimizu, H. Sasaki and N. Donkai, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 124 (2005).
- 3) Y. Yanai, K. Hamada and Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 287 (2005).
- 4) Y. Yanai, K. Hamada and Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 294 (2005).
- 5) Y. Yanai, K. Hamada and Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **62**, 81 (2006).
- 6) Y. Yanai and Y. Shimizu, *Sen'i Gakkaishi*, **62**, 100 (2006).
- 7) M. Lewin and L. Roldan, *J. Polym. Sci., Part C*, **36**, 213 (1971).
- 8) A. Sueoka, J. Hayashi and S. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 594 (1973).
- 9) M. Wada, *Cell. Commun.*, **8**, 168 (2001).
- 10) S. Abe, S. Ohta, A. Yamanaka and A. Nagara, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **49**, T290 (1996).
- 11) S. Abe, S. Ohta and M. Tsutsumi, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **50**, T109 (1997).
- 12) S. Abe, S. Ohta, M. Yoshikawa and M. Tsutsumi, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **50**, T139 (1997).
- 13) K. Itoh, *JTCC Information*, No. 422, 3 (1998).
- 14) H. F. Mark, S. M. Atlas and E. Cernia, *Man-Made Fibers*, **2**, 51, 169 (1968).