Analysis of Fine Structure of Subtropical Plant Fibers Treated with Sodium Hydroxide or Liquid Ammonia by Microscope Observation and X-ray Diffraction Measurement

SUGIURA Kazuaki^a, JEONG Dongseok^b, LEE Muncheul^b, NAKAJIMA Tetsutoshi^c,
NISHI Kenji^d, TOKUYAMA Takako^e, WAKIDA Tomiji^{e,*}, OKADA Susumu^f

^aTextile Technology Center, Kyoto Municipal Industrial Research Institute,
Kamigyo-ku, Kyoto 602-0898, Japan

^bDepartment of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

^cOkinawa Prefecture Art University, Naha, Okinawa 903-0815, Japan

^dMeisei Chemical Works Co. Ltd., Nakazawa-Cho, Ukyo-ku, Kyoto 615-8666, Japan

^eDepartment of Home Economics, Gifu Women's University, Taromaru, Gifu 501-2592, Japan

^fNisshinbo Industry Inc., Okazaki, Aichi 444-8510, Japan

Received 15 December 2006; accepted for publication 13 March 2007

Abstract

Six kinds of subtropical plant fibers taken from the Hibiscus, Pineapple, Okra, Plantain, Banana and Agave were treated with sodium hydroxide aqueous solution and liquid ammonia using a commercial plant. Cross section of the fibers were observed with microscope. Furthermore, in order to investigate the internal structure, X-ray diffraction measurement was carried out and the crystallinity of the treated fibers was obtained. From the observation of the cross section, it is clear that every fiber forms honey comb structure which consists of several to many cells, and each cell has a void in the cell. The void is comparably larger than that of the cotton lumen, and the void generally became smaller by the NaOH treatment. Furthermore, X-ray diffraction profile was measured for each fiber. Most of the fibers were changed from cellulose I to cellulose II by the NaOH treatment, whereas the fibers unchanged to cellulose III by the NH₃ treatment. After the three times NH₃ treatment, the cellulose III intensity increased comparably, although the cellulose I remains not a little for all samples. On the other hand, cotton fiber completely changed to the cellulose III structure by the NH₃ treatment. Hereafter, it is necessary to investigate the void structure including the effect of lignin and cell-wall as a multicellular plant fiber.

Key Words: Subtropical plant fibers, Sodium hydroxide, Liquid ammonia, Microscope, X-ray diffraction

水酸化ナトリウムあるいは液体アンモニアで処理した亜熱帯植物繊維の顕微鏡観察およびX線回折測定による微細構造の解析

杉浦和明^a, 鄭 東石^b, 李 文澈^b, 中嶋鉄利^c, 西 謙二^d,
徳山孝子^e, 脇田登美司^{e,*}, 岡田 達^f

^a京都市産業技術研究所繊維技術センター, ^b韓国釜山大学校繊維工学科, ^c沖縄県立芸術大学,

^d明成化学工業(株), ^e岐阜女子大学, ^f日清紡(株)美合工場

1. 緒 言

農薬にはじまり, 化学物質を多量に使用して大量生産, 多

量消費, 大量廃棄の従来の生活パターンが行きづまりを見せるようになった. 地球温暖化問題をはじめとして生活の環境, 安全への配慮が世界的にも重要な課題になって来ている. 繊

* 連絡先: 618-0015 大阪府三島郡島本町青葉3-12-3-307, Tel/Fax: +81-75-962-9712

繊維産業においても使用薬剤の安全性はもとより、衣料用素材においても環境負荷の少ない物質の選択に関心が払われるようになって来た。竹、ケナフ、月桃、芭蕉など繊維あるいはパルプ素材としての実用化が検討されている[1, 2]。綿のカセイソーダ・マーセル化は染色性向上のために古くから実用化されている[3]。液体アンモニア処理も綿布の風合柔軟化を目的として最近では広く行われるようになった[4, 5]。

本研究では、亜熱帯繊維植物として、ハイビスカス、芭蕉、バナナ、パイナップル、オクラ、竜舌蘭の樹皮よりハク離・開織した繊維を精練・漂白、カセイソーダ・マーセル化(NaOH)、液体アンモニア(NH₃)処理した場合の側面のSEM写真と断面の顕微鏡観察のほかに繊維のX線回折強度曲線を測定し、微細構造に及ぼす効果について考察した。

2. 実験方法

2.1 試料

沖縄で採取した亜熱帯植物ハイビスカス(Hibiscus)、パイナップル(Pineapple)、オクラ(Okra)、芭蕉(Plantain)、バナナ(Banana)、竜舌蘭(Agave)の樹皮をハク離・開織したあと簡単に水洗いし、ゴミを除去した繊維をさらに不純物を除くために次の方法で精練・漂白した。

水酸化ナトリウム 4g/L、過酸化水素(35%) 4g/L、マイネックスHO-10(過酸化水素安定剤) 1g/L、イントールMAC-2(非イオン精練剤) 1g/Lで、浴比 1:20、100℃で30分処理後、水洗脱水した。

2.2 マーセル化(NaOH)および液体アンモニア(NH₃)処理

水酸化ナトリウム 110g/L、マーセリンHSB(アニオン性浸透剤) 0.5g/L、浴比 1:100、常温(無緊張下)で2min処理後水洗し、さらに1%酢酸で中和・水洗・脱水・風乾した、NH₃処理はFig. 1に示す日清紡(株)実用NH₃処理装置で2s(浸漬時間)処理した[5]。

Fig. 1 Equipment for liquid ammonia treatment.

2.3 断面写真

繊維断面は試料を樹脂でカプセルに飽埋したあと、ミクロトームで厚さ20 μmに切断した。繊維断面の切片をつくり、光学顕微鏡BX 51(オリンパス)で400倍で撮影した。

2.4 X線回折および結晶化度

処理した繊維の内部構造のパラメータとして理学電機(株)X線回折強度測定装置model III-DMAXを使用し、CuK α 、ニッケルフィルターで粉末法により回折強度曲線を測定した。得られたデータを0.05°間隔に収集し、FORTRAN 77プログラムを利用して次式によって結晶化度(%)をもとめた。

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

ここで、

I_c : 結晶領域の回折強度積分値

I_a : $2\theta = 18^\circ$ を基準とした非結晶領域の回折強度積分値

3. 結果と考察

3.1 繊維断面の観察

6種類の植物性繊維について精練、NaOH、NH₃処理した場合の断面の写真をFig. 2に示した。いずれの繊維也多細胞からなる蜂の巣構造で、各細胞の中心に大きいボイドが存在する。細胞間の細胞壁が開織によって破壊され、太い繊維や細い繊維が混在している。ボイドの構造も繊維の種類によっていちじるしく異なる。綿は単一細胞の種子繊維であるが、綿花の種類による不純物も一般に4%程度で少なく、主としてペクチン質でアルカリ水溶液で容易に除かれる[6]。これに対して多細胞からなる木質パルプ中には一般に約20–30%のリグニンを主とする不純物が含まれ、高分子のヒドロキシフェニルプロパンを基本単位となる重合体からなり、細胞膜と細胞膜の中間層を形成して接着の役割を果たしていると言われ、植物体の木質化の原因となる[7]。また親水性のセルロースと疎水性のリグニンがリグニンセルロースとして細胞膜中にも存在する[8]。従って本実験に使用した亜熱帯植物繊維は綿よりも木質に近い性質をもっていると考えられる[7]。リグニンは各種樹木、イネ科植物などによりその構成単位である置換芳香族物質や組成が異なる[7]。

これら多細胞植物繊維のボイドはハイビスカスを除いて綿繊維の中心に存在するルーメン(中空部分)よりはきわめて大きく、とりわけ竜舌蘭、オクラとバナナのボイドは非常に大きい。ハイビスカスのボイドは他繊維に比べて小さく、NaOHやNH₃処理によってもボイドの形態はほとんど変化しない。

これらのボイドは植物生長の過程で水分や養分を供給する導水管の役割を果たしていると考えられる。そのボイドの大きさと形もNH₃処理、NaOH処理によって変化する。NH₃処

Fig. 2 Photographs of the cross section of the Hibiscus, Pineapple, Plantain, Okra, Banana, and Agave treated with NaOH and NH₃ (× 400).

Fig. 3 X-ray diffraction profiles of the Hibiscus, Pineapple, Okra, Plantain, Banana and Agave treated with NaOH and NH₃.

理によってボイドは少し小さくなるが、一層円形になる。一方、NaOH処理した場合はボイドが小さくなるか、消失している。その結果、一般的には細胞集合体の繊維切断面が平滑になり、綿繊維をマーセル化した場合とよく似ている[3]。これらの断面の構造変化からも綿の場合と同様に染色性への影響が予測される。

3.2 X線回折と結晶化度

本実験に使用した6種類の繊維について未処理、NaOHおよびNH₃処理した場合のX線回折曲線をFig. 3に示した。セルロース繊維の結晶形態について面指数と2θの関係を参考までにTable 1[9]に示した。未処理綿のセルロースIはNaOHマーセル化によってセルロースIIに、またNH₃処理によってセルロースIIIに転移することはよく知られている[10]。亜熱帯未処理繊維はいずれも綿の場合と同様に、セルロースIの結晶構造を示しているが、NaOH処理によってセルロースI

Table 1 Relationship between crystallite index and 2θ (degree) of cellulose fiber [9].

Type of cellulose fiber	Crystallite index	2 θ (degree)
Cellulose I	(101)	14.6
	(10 $\bar{1}$)	16.5
	(002)	22.7
Cellulose II	(101)	12.0
	(10 $\bar{1}$)	20.0
	(002)	21.8
Cellulose III	(101)	12.0
	(002)/(10 $\bar{1}$)	20.7

Fig. 4 X-ray diffraction profiles of Hibiscus and Pineapple fibers treated with NH₃ three times.

Fig. 5 X-ray diffraction profiles of Okra, Banana, and Agave fibers treated with NH₃ three times.

からセルロースIIに変化するが、ハイビスカス繊維はほとんどセルロースIIへの変化が認められない。ほとんどセルロースIのまま残っていると考えられる。この原因については現在のところ明らかでない。これらの多細胞セルロース繊維は一般的には必ずしも綿繊維のようにカセイソーダ・マーセル化の影響を受けにくいと考えられる。多細胞繊維の細胞壁は親水性のセルロース、ヘミセルロースと疎水性のリグニンからなるリグノセルロースで構成され、水酸化ナトリウムばかりでなく、一般の薬品浸透が抑制されるのは予測されることである[8]。

一方、NH₃処理した場合は、いずれの繊維もセルロースIIIへの変化はほとんど認められない。しかしNH₃処理したパイナップル繊維と竜舌蘭繊維のX線回折図をよく観察すると、2θ = 22.6°のセルロースI (002) のピークが未処理に比べて低くなり、一方ショルダー部の2θ = 20.7°のセルロースIII (002/10 $\bar{1}$)面の反射がわずかに認められることから一部分セルロースIIIへの変化が進むと考えられる。多細胞壁に含まれるリグニン等の不純物の影響なども含めて、さらに検討する必要がある。

この点についてさらに考察するために、綿を加えてNH₃処理（浸漬時間2 s）を3回繰り返した場合のX線回折図をFigs. 4, 5に示した。綿ではほとんど完全にセルロースIIIに転移している。実験に使用した亜熱帯植物繊維については、NH₃処理1回ではほとんどセルロースIIIへの転移は認められなかったが、3回処理した場合は竜舌蘭、オクラ、バナナについてはかなりセルロースIII (101, 2θ = 12°), セルロースIII (002/10 $\bar{1}$, 2θ = 20.7°) 面の反射が強くなっている。ハイビスカス、パイナップル繊維はごくわずかにセルロースIIIへの転移も認められるが、ほとんどセルロースIのまま残留している。したがって多細胞繊維からなる亜熱帯植物繊維も処理回数、処理時間の延長によって漸次セルロースIIIへの転移が進むと考えられるが、単一細胞の綿に比べて、多細胞植物繊維は転移速度が遅いと考えられる。

Table 2 Crystallinity of subtropical plant fibers treated with NaOH and NH₃.

Fiber	Crystallinity (%)		
	Untreated	NaOH treated	NH ₃ treated
Hibiscus	52.7	50.1	49.5
Pineapple	34.2	30.1	27.5
Okra	46.6	45.2	40.3
Plantain	40.3	39.0	38.6
Banana	40.1	39.0	38.6
Agave	46.9	44.9	40.8
Cotton ^[5]	70.0	53.0	44.0

Cited from the article of *J.S.D.C* (1995), **111**, 154 by Wakida T et al. [5]

これらの結果から、亜熱帯植物から採取した繊維は綿に比べてNaOHやNH₃の影響を受けにくい。多細胞体のボイドおよび細胞壁の構造に原因するのかどうか、現時点でその詳細は明らかでないが、リグニンの除去や開繊度を高め、繊度を小さくすることも技術的に問題解決の一つの手段になると考えられる。この点についてはさらに今後検討する必要がある。

NaOHおよびNH₃処理した繊維のX線法によって測定した結晶化度をTable 2に示した。綿の結晶化度は一般に60–70%と言われ、マーセル化によって低下し、NH₃処理によってさらに低下する。一方、本実験に使用した亜熱帯植物繊維の結晶化度は40–60%で、綿に比べてかなり小さい。またNaOH処理によってわずかに結晶化度が低下し、NH₃処理した場合はNaOH処理よりさらに結晶化度が低下し、綿の場合と同様の傾向を示す。しかしNaOH、NH₃による結晶化度の低下は、綿に比較してその程度は著しく小さい。これらの内部構造の変化は染色性などにも当然何らかの影響を及ぼすと考えられる。

4. 結 論

亜熱帯植物芭蕉、バナナ、ハイビスカス、オクラ、パイナップル、竜舌蘭の樹皮繊維を精練・漂白、水酸化ナトリウム、液体アンモニア処理した。それらの繊維について断面およびX線回折によって微細構造に及ぼす効果について観察した。断面の顕微鏡写真では、いずれの繊維も多細胞の蜂の巣構造

をもち、それぞれの細胞の中心に大きなボイドが存在する。ボイドの構造は各繊維によって異なる。NaOH処理でボイドが消失あるいは小さくなるが、NH₃処理はボイドの消失は認められず、ボイドが一層円形になった。X線回折から、NaOH処理によってほぼセルロースIIに変化していると考えられるが、綿のような明確なセルロースIIへの変化は認められない。NH₃処理ではいずれの繊維もほとんどセルロースIIIに変化せず、セルロースIのまま残っている。X線回折よりもとめた結晶化度はNaOH処理よりもさらに低下した。しかしNH₃を3回繰り返し処理した場合はセルロースIII成分がかなり増大した。実験に使用した多細胞組織の亜熱帯植物繊維は、単一細胞の綿繊維より木質に近い性質をもちNaOHのみならずNH₃処理の影響を受けにくいことから、実用化への今後の課題として多細胞繊維の解繊度を高めて繊維を細くする。また溶剤等によるリグニンの除去やNaOHマーセル化条件の検討、場合によって酵素などの利用も検討すべき今後の課題であると考えられる。

References

- [1] Suzuki. H (2004) *Sen-i Gakkaishi*, **60**, P3–P6
- [2] Kawahara Y, Tadokoro K, Endo R, Shioya M, Sugimura Y, Furusawa T (2005) *Sen-i Gakkaishi*, **61**, 115–117
- [3] Marsh JT (1951) “Mercerising”, Chapman & Hall
- [4] Brederick K, Weckmann R (1978) *Melliand Textilber*, **59**, 137–142
- [5] Wakida T, Lee M, Niu S, Yanai Y, Yoshioka H, Kobayashi S, Bae S, Kim K (1995) *J Soc Dyers Colour*, **111**, 154–158
- [6] Society of Scientific Promotion of Japan (1993) *Senshoku Kakokoza Vol. 5*, p22, Kyoritsu Shuppan, Tokyo
- [7] Nagakura S et al. (1998) “*Iwanami Rikagaku Ziten*, 5th Ed.”, p1439, Iwanami Shoten., Tokyo
- [8] Uraki Y (2007) *Sen-i Gakkaishi*, **63**, P18–P22
- [9] Krassing HA (1993) “*Polymer Monograph Vol 11*”, pp100–103, Gordon and Breach Science Publishers., Switzerland, Yverdon
- [10] Rousselle MA, Nelson ML, Hansenboehier Jr CB, Legendre DC (1976) *Textile Res J*, **46**, 304–310