(1997年7月6日受付・1997年9月29日受理)

再生セルロース繊維のフィブリル化を支配する固体構造上の因子

旭化成工業(株)ベンベルグ工場技術開発室 佐藤淳也・Niamh O'Mara・斉藤政利

A Study on Solid Structure of Regenerated Cellulose Fibers Related with Fibrillation

Jun-ya Sato^{*1,2,5}, *Niamh O'Mara*^{*3}, and *Masatoshi Saito*^{*1,4}

^{*1}Bemberg R&D, Asahi Chemical Ind. Co. Ltd., 4-3400-1, Asahi-machi, Nobeoka, Miyazaki 882, Japan.

^{*2}Faculty of Engineering, Miyazaki University, Gakuen-kibana 1-1, Miyazaki 889-21, Japan.

^{*3}Department of Materials Science and Technology University of Limerick, Limerick, Ireland.

^{*4}Central Laboratory, Asahi Chemical Ind. Co. Ltd., 11-7, Hacchonawate, Takatsuki, Osaka 569, Japan.

^{*5}né Kawakami

Abstract : It is well known that the *Cupro*[®], Polynosic and organic solvent spun rayons, such as *Tencel*[®], and *Lyocel*[®] fibers are easy to fibrillate. The *Rayon* fiber is difficult to fibrillate. We developed *fibrillation-resistant Cupro*(CUPRO2) by means of a new spinning method. In this study, we attempted to compare the solid structures of CUPRO2, *Cupro*(CUPRO1), *Rayon*(RAYON) and *Lyocel*(LYOCEL) in order to discover the factors governing the fibrillation. To this end, WAXD, Dynamic viscoelastic analysis, and CP/MASS ¹³CNMR analysis were carried out. The measured fibrillation resistance grade was as follows: RAYON (95) > CUPRO2 (75) > CUPRO1 (40) > LYOCEL (10). Crystallinity index, degree of crystallite orientation, and apparent crystallite size estimated for the (110) plane decreased with increasing fibrillation resistance grade. The peak temperatures of $\alpha 1$ and $\alpha 2$ dispersion ($T_{\max \alpha 1}$, $T_{\max \alpha 2}$) measured from the mechanical loss tangent-temperature curve increased in order of the fibrillation resistance grade, that is to say, the inter- and intra-molecular hydrogen bonding seemed to increase with increasing fibrillation resistance grade. It may be concluded that the fibrillation characteristic is greatly influenced by the degree and strength of inter- and intra-molecular hydrogen bonding in the amorphous region at the surface of the microfibril.

(Received 6 July, 1997 ; Accepted 29 September, 1997)

1. 緒 言

銅安法レーヨン(キュブラ)は高い吸湿性、滑りの良さなどの特性を生かし裏地、インナー、刺繍糸などに用いられてきたが、衣料の主力である外衣分野での消費量はビスコースレーヨンなどに比較すると多くはない。これは主に湿潤状態での強度低下や寸法安定性の問題に加えてフィブリル化し易い事による。特にフィブリル化は布はくに湿潤下で力学的刺激が加わる液流染色や水洗濯時

に起こるため、染色法が限定されるとともに、製品の洗濯にはドライクリーニングが必要となる。

一方、従来天然セルロース繊維のフィブリル構造についてはふき状ミセルモデルが提唱されてきたが、再生セルロース繊維のフィブリル構造については不明な点が多かった[1]。最近、キュブラ繊維を構成するマイクロフィブリル構造についていくつかの知見が得られるようになった。山根らは、キュブラ繊維の縦断面をセルラーゼ酵素で処理することにより単繊維が無数のマイクロフィブリル

ルから構成されていることを示した〔2〕。これらの結果は、マイクロフィブリルが主に酵素によっても消失しづらい結晶相と比較的密度の高い非晶相から構成され、マイクロフィブリル界面或いはマイクロフィブリル間の領域が酵素により消失しやすい密度の低い非晶相から主に構成されている事を示唆している。石渕は、フィブリル化したキュプラ繊維の横断面を観測した結果、フィブリル化がマイクロフィブリル間に存在する非晶相からの破壊によって起こるという結果を得た〔3〕。また、山根らは、キュプラを含む再生セルロース繊維に対してWAXD、動的粘弾性、CP/MASS ^{13}C NMR測定を行い、結晶化度指数、結晶配向度、力学的損失正接などの構造パラメーターとフィブリル化性を含む繊維の諸物性を求めたが、フィブリル化性を支配する固体構造上の因子については明確な結論を得ていない。

最近宮脇ら〔4〕は、紡糸漏斗を用いた連続緊張紡糸法〔5〕において凝固過程での糸条の繊維軸方向の延伸を抑制した紡糸法により、耐フィブリル化性を高めた新しいキュプラ繊維を開発した。そこで、本報では耐フィブリル化性キュプラを用い、在来のキュプラ、レーヨン、リヨセルと合わせてセルロース繊維のフィブリル化機構と固体構造上の因子との関係を検討し、フィブリル化を支配する固体構造上の因子の把握を試みた。

2. 実 験

2.1 繊維試料

表1に示す4種の市販あるいは宮脇らが開発した銅安セルロース繊維試料を用いた。ここで試料CUPRO1〔5〕、RAYONは連続紡糸法によるものである。

Table 1 Characteristics of samples and fibrillation resistance grade

Sample	Trade Mark	denier d	filament number	Fibrillation resistance grade		
				Water	Hydrolysis	Average
CUPRO1	Bemberg ^(a)	75	45	85	0	40
CUPRO2	— ^{b)}	75	45	100	50	75
RAYON	Rayon ^(a)	75	38	100	90	95
LYOCEL	Tencel ^(c)	—	(staple)	20	0	10

^{a)}Manufactured by Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., Japan.

^{b)}Developed in Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., Japan.

^{c)}Manufactured by Couteaulds Company, England.

2.2 測定

2.2.1 耐フィブリル化性試験

水ミキシング法：繊維試料1.0gを5mm長に切断し、70℃の水に30分浸漬した。これを家庭用ミキサーを用いて水

300ml中で30分間強力攪拌し、少量をサンプリングした。同様にして攪拌時間を変えるなどしてフィブリル化の進行を系統的に変えた試料を用意し、フィブリル化を生じていない試料を100点とし、フィブリル化が進行するに従い10点間隔で0点に至るまでの標準試料を用意した。例として図1a～cにCUPRO1の耐フィブリル化度100, 50, 20点の場合を示す。サンプリングした糸を光学顕微鏡を用いて観測し、標準試料と比較することによりフィブリル化に対する耐性(耐フィブリル化度, fibrillation resistance grade ; FRG)を等級づけた。

Fig. 1 Microscopic photograph of the sample CUPRO1 fiber treated by hydrolysis mixing method. a, FRG=100; b, 50; c, 20 points.

加水分解ミキシング法：湿潤時のフィブリル化の加速試験として70℃の3%硫酸水溶液で30分加水分解処理をし、十分に水洗した。家庭用ミキサーを用いて水中で30分間強力攪拌し、サンプリング間隔、等級づけを水ミキシング法と同様に行った。

用いた4つの繊維試料の耐フィブリル化度は、便宜上、水ミキシング法と加水分解ミキシング法の平均値で表わした。

2.2.2 広角X線回折

繊維試料約160本を束状にし、理学電機製R-Axis II型を用いてCuK α 線を照射し(Niフィルターを使用)イメージングプレート上に露光した。得られた広角X線回折図形から、結晶化度指数をSegalらの方法〔6〕をセルロースII型に応用した上出らの式〔7〕(1)式により求めた。

$$X_c = 100[I_{(020)} - I_{(am)}] / I_{(020)} \quad (1)$$

ここで $I_{(020)}$ と $I_{(am)}$ はそれぞれ(020)面からの回折反射(回折角 $2\theta = 21.7^\circ$)、非晶ピーク(16.0°)の強度を示す。

結晶配向度は(2)式により求めた。

$$fc = \{1 - (\psi_{1/2}/180)\} \quad (2)$$

ここで $\psi_{1/2}$ は(020)面回折強度の方位角の半値幅(degree)である。

見掛けの微結晶サイズ(ACS)はScherrerの式((3)式)により求めた。

$$ACS = K \cdot \lambda / (\beta_{1/2} \cdot \cos \theta) \quad (3)$$

ここで $K=1$ 、 λ はX線の波長(1.5418 Å)を、 θ は($1\bar{1}0$), (110), (020)面それぞれに対応するBragg角を、 $\beta_{1/2}$ は($1\bar{1}0$), (110), (020)ピークそれぞれの半値幅(radian)を示す。

2.2.3 動的粘弾性測定

オリエンテック社ORIENTEC RHEOVIBRON MODEL DDV-01FPを用い、測定周波数100Hz、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定間隔 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、加振振幅 $10\mu\text{m}$ 、初期荷重 $1140\text{g}/\text{mm}^2$ の条件で $80^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。得られた温度分散曲線において、分散のピーク温度を T_{max} 、分散のピーク値を $\tan \delta_{\text{max}}$ 値と表現する。

2.2.4 CP/MASS ^{13}C NMR測定

Bruker製AC300(FT-NMR)を用い、細かく切断した繊維試料を次の条件で測定した：resonance frequency, 75 MHz(^{13}C)；cross polarization contact time, 1sec；pulse retention, 5sec；rotational velocity of sample, 4000Hz；scan number, 3072；data points 4000；spectral width, 31,250Hz。得られたNMRチャートから、上出らの方法により $\text{O}_3\text{-H} \cdots \text{O}_5'$ 分子内水素結合の解裂度合 $x_{\text{am}}(\text{C}_3)$ を(5)式により求めた〔8〕。

$$x_{\text{am}}(\text{C}_3) = I_{\text{h}}(\text{C}_4) / (I_{\text{h}}(\text{C}_4) + I_{\text{l}}(\text{C}_4)) \quad (5)$$

ここで $I_{\text{h}}(\text{C}_4)$ と $I_{\text{l}}(\text{C}_4)$ は、それぞれ80-89ppmに現われる C_4 炭素の高磁場および低磁場側のピークの積分値を示す。

3. 結果と考察

3.1 繊維試料の耐フィブリル化性の比較

繊維試料を水ミキシング法、加水分解法を用いて強力攪拌すると、初期には小さなフィブリル化が観測され、攪拌時間を長くとることによりフィブリル化の発生点が増大すると共に、CUPRO1, CUPRO2, LYOCCELについてはフィブリルが長く発達した。フィブリル化の方法はフィブリルの発達の様相には影響を与えないが、水ミキシング法に比べ、加水分解法はフィブリル発達に要する時間が短かった。図2a-dに十分にフィブリルが発達するまで攪拌した繊維試料の典型的なフィブリル化の様相を示した。RAYONはほかの繊維と異なり、長さ数十ミクロンの短いフィブリルを生ずる。CUPRO1, CUPRO2, LYOCCELではRAYONの場合とは異なり、繊維長方向に数百ミクロンのフィブリルが観測される。山根らは、繊維の縦断面をセルラーゼ酵素で処理することにより、CUPRO1, LYOCCELの繊維中心部はいずれも繊維軸方向に長く発達したフィブリル構造を有しており、RAYONは明確なマイクロフィブリル構造を持たないことを示した〔2〕。現在までにCUPRO2がCUPRO1, LYOCCELと同様の構造を有しているという直接的な観測結果はまだ得られていないが、ほぼ同じフィブリル化の様相を示すことから耐フィブリル化性キュブラであるCUPRO2はCUPRO1, LYOCCELと良く類似したマイクロフィブリルの発達した構造をとっており、RAYONの構造とは全く異なることが示唆される。

各繊維試料の耐フィブリル化度を表1に示す。CUPRO1, 2は水ミキシング法、加水分解法より得られる耐フィブリル化度の差が大きい。上で論じたようにCUPRO1, 2とLYOCCELは繊維が界面の明確なマイクロフィブリルから構成されていることが知られている。また、酵素のマイクロフィブリル界面に対するアクセシビリティが高いということから、硫酸によるセルロース分子加水分解がマイクロフィブリル界面で比較的早く進行し、マイクロフィブリルから構成される繊維は加水分解により急激にフィブリル化しやすくなるものと考えられる。同様にマイクロフィブリルから構成されているLYOCCELの場合は、水ミキシング法による耐フィブリル化度の点数が低すぎ、一見変化が少ないが、実際にはより柔和な条件(膨潤条件、攪拌力の低下等)により大きな変化が観測されるものと考えられる。RAYONについては繊維軸方向に長く発達したマイクロフィブリルのような構造がないため加水分解によるフィブリル化しやすさへの影響が低いものと考えられる。耐フィブリル化度の絶対値を比較すると、RAYONは95点と最も耐フィブリル化度が高く、75点のCUPRO2がそ

Fig. 2 SEM photograph of the fibrillated fibers. a, CUPRO1 (water mixing test for 50min); b, CUPRO2 (hydrolysis test for 30min); c, RAYON (hydrolysis test for 50min); d, LYOCEL (water test for 5min)

れに続く。RAYONについては、上で論じた理由のほかに、スキン構造を有することも高いフィブリル化度を持つ要因である可能性がある。CUPRO1は40点、LYOCELは0点であり、耐フィブリル化度はRAYON > CUPRO2 > CUPRO1 > LYOCELの順である。

3.2 繊維試料の固体構造の比較

固体構造解析より得られた各繊維試料の結晶化度指数(χ_c)、結晶配向度(f_c)、微結晶サイズ(ACS)を表2に、 T_{max} 、 $\tan\delta_{max}$ 、 C_3 位分子内水素結合量($1-\chi_{am}(C_3)$)を表3に示す。

Table 2 Crystallinity index, degree of crystallite orientation degree and apparent crystallite size

sample	crystallinity index %	degree of crystallite orientation %	apparent crystallite size nm		
			(110)	(110)	(020)
CUPRO1	24.2	89.2	5.56	3.81	4.35
CUPRO2	21.9	83.1	4.81	3.70	4.13
RAYON	11.0	84.6	1.93	2.98	3.57
LYOCEL	27.2	90.8	6.21	2.95	2.82

Table 3 Mechanical loss tangent, and $1-\chi_{am}(C_3)$

Sample	Mechanical loss tangent		^{13}C NMR		
	$T_{max\omega}$ °C	$\tan\delta_{max\omega}$	$T_{max\omega}$ °C	$\tan\delta_{max\omega}$	$1-\chi_{am}(C_3)$ %
CUPRO1	250.2	0.070	297.8	0.070	28.6
CUPRO2	258.3	0.077	305.9	0.080	28.3
RAYON	278.6	0.085	316.6	0.090	19.1
LYOCEL	247.5	0.054	266.6	0.059	25.8

結晶化度指数(χ_c)はLYOCELが27.2%と最も高く、CUPRO1, 24.2%; CUPRO2, 21.9%; RAYON, 11.0%の順になっている。これらの値は、山根らの測定した値LYOCEL, 45.9%; CUPRO1, 38.1%; RAYON, 21.5%よりも低い値であるが、繊維素材間の順位は一致している〔2〕。

結晶配向度(f_c)はLYOCEL (90.8%) > CUPRO1 (89.2%) > RAYON (84.6%) > CUPRO2 (83.1%)の順となっている。 f_c はそれぞれの繊維試料の紡糸過程に受けた延伸配向を反映していると考えられる。例えばRAYONの場合、紡糸ドラフト(巻き取り速度÷吐出線速度)は約1.2であり、この値はほかの繊維の場合の約70以上に比べ大幅に低く低配向な繊維になる。一方CUPRO2の紡糸ド

ラフトは約70であるにもかかわらず配向度はRAYONよりも低い。これはCUPRO2の紡糸に採用されている未凝固糸および再生糸の延伸を抑制する手法によるものと考えられる〔4〕。

図3に動的粘弾性測定から得られた力学的損失正接温度曲線($\tan \delta$ -T曲線)を示す。真鍋らは、7~327°Cの範囲で主に周波数110Hzで種々の銅安法再生セルロース繊維の力学的緩和挙動を検討し、3つの主な分散、 $\alpha 1$ 分散(285~305°C)、 $\alpha 2$ 分散(140~290°C)、 $\alpha \text{H}_2\text{O}$ 分散(20~50°C)および、高い χc を持つ試料については αsh 分散(115~200°C)を観測した〔8〕。ここで括弧内はTmaxを示す。 $\alpha 1 \sim \alpha \text{H}_2\text{O}$ 分散は、それぞれ強い水素結合を持つ非晶相のミクロブラウン運動、適度に発達した水素結合を持つ非晶相のミクロブラウン運動、水素結合を持たない非晶相の水との共同運動によると帰属した。本研究では80°C以上で測定したが、 αsh 分散はどの試料でも明確には観測されなかった。 $\alpha 2$ 分散の $\tan \delta \text{max}$ 値は、RAYON(0.085) > CUPRO2(0.077) > CUPRO1(0.070) > LYOCCEL(0.060)の順である。 $\alpha 1$ 分散の $\tan \delta \text{max}$ 値は、RAYON(0.090) > CUPRO2(0.080) > CUPRO1(0.070) > LYOCCEL(0.059)の順で $\alpha 2$ 分散の場合と同じ傾向にあり、図4、図5に示すように結晶化度指数(χc)と負の相関にある。また、 $\alpha 2$ 分散のTmaxは、RAYON(278.6°C) > CUPRO2(258.3°C) > CUPRO1(250.2°C) > LYOCCEL(247.5°C)の順であり、 $\alpha 1$ 分散のTmaxは、RAYON(316.6°C) > CUPRO2(305.9°C) > CUPRO1(297.8°C) > LYOCCEL(266.6°C)

Fig. 3 Temperature Dependence of $\tan \delta$ for regenerated cellulose fibers: RAYON(○), CUPRO2(△), CUPRO1(□), LYOCCEL(◇).

Fig. 4 Relationship between χc and $\tan \delta \text{max}_{\alpha 2}$.

Fig. 5 Relationship between χc and $\tan \delta \text{max}_{\alpha 1}$.

の順である。これらのことから、真鍋らの帰属に従うと非晶相の分子内・分子間水素結合は RAYON > CUPRO2 > CUPRO1 > LYOCCEL の順に発達していると考えられる。

CP/MASS ^{13}C NMR測定から得られたNMRチャートを図6に示す。80-89ppmに現われる C_4 炭素に由来するピークは、シャープな低磁場側のピークとブロードな高磁場側のピークに分裂している。上出らは、これらのピークを $\text{O}_3\text{-H}\cdots\text{O}_5'$ 分子内水素結合が形成されているセルロース分子の C_4 炭素と開裂した場合の C_4 炭素にそれぞれ帰属した。 ^{13}C NMRから求めた $\text{O}_3\text{-H}\cdots\text{O}_5'$ 分子内水素結合度 $1-\chi \text{am}(\text{C}_3)$ を比較すると、CUPRO1(28.6%) $\approx$ CUPRO2

Fig. 6 CP/MASS ^{13}C NMR spectra for regenerated cellulose fibers.

(28.3%) > LYOCCEL (25.8%) > RAYON (19.1%) の順である(表3). LYOCCELの結晶化度指数はCUPRO1,2よりも高いにもかかわらず, LYOCCELの $1-\chi_{\text{am}}(\text{C}_3)$ の値はほかの2者の値より低い. 分子内水素結合は分子配列の乱れの少ない結晶相においてはほぼ完全に形成されていると考えられるから, 結晶化度の高いLYOCCELの非晶相における $\text{O}_3-\text{H}\cdots\text{O}_5'$ 分子内水素結合度はCUPRO1,2の場合よりも低いことを意味する. また, CUPRO2はCUPRO1よりも低い結晶化度指数を持つにもかかわらずほぼ同じ $1-\chi_{\text{am}}(\text{C}_3)$ を示すので, 非晶相 $\text{O}_3-\text{H}\cdots\text{O}_5'$ 分子内水素結合はCUPRO2 > CUPRO1 > LYOCCELの順に発達していると考えられる. CP/MASS ^{13}C NMR測定では分子内水素結合を観測対象にしており, 結晶相と非晶相の両方の情報を含んでいるのに対して, 動的粘弾性測定では非晶相のみを観測対象としている. このため, 2つの測定法から得られる水素結合形成に関する結果は, 必ずしも一致するとはいえないが, CUPRO2, CUPRO1, LYOCCELについては一致している. 動的粘弾性測定の結果から, 最も非晶相水素結合の発達が進んでいるRAYONは, 同時に最も低い $1-\chi_{\text{am}}(\text{C}_3)$ の値を示した. これはほかの試料よりも結晶分率(結晶化度指数)が低い影響が強く出た結果であると考えられる.

3.3 耐フィブリル化性と固体構造の関係, 耐フィブリル化性を支配する固体構造上の因子

図7に示したように, 結晶化度指数は耐フィブリル化性と逆相関を示す. フィブリル化は繊維が水膨潤し, 外力が加わった時に生じる. この事は水の影響を受ける非

Fig. 7 Relationship between crystallinity index and fibrillation resistance grade.

晶相からフィブリル化が進行する事を示唆しているが, 非晶相分率の高い(結晶化度指数の低い)繊維ほど耐フィブリル化性が高いというのは理解しづらい. 緒言で論じたように, 山根らや石淵のモルフォロジーに関する検討から, フィブリル化はマイクロフィブリル界面に沿って進行し, マイクロフィブリル自体はフィブリル化の加速試験でも破壊されない. また, 結晶相は主にマイクロフィブリル中に存在し, マイクロフィブリル界面には多くは存在していないと考えられる. それゆえ, 結晶化度指数と耐フィブリル化性の間には本来直接的な関係はないと考えられる. そして, 耐フィブリル化性がマイクロフィブリル界面に存在する非晶相の水膨潤性に影響を受けているとするならば, 結晶化度指数の高い繊維ほどマイクロフィブリル界面非晶相の分子の充填度が低いことを示すものと考えることができる. この現象は繊維構造形成時にマイクロフィブリル内で過度の結晶化, すなわち, 過度のセルロース分子の凝集が生じ, マイクロフィブリル界面における分子の充填度の低下が生じた結果と考えられる.

図8に示したように, 結晶配向度もまた耐フィブリル化性と逆相関を示す. 結晶相は主にマイクロフィブリル内部に存在していると考えられるが, 結晶配向度が高いことは, マイクロフィブリルが繊維軸方向によく配列していることを意味する. 配向が高くなる事によってマイクロフィブリルの「絡み合い」が減少し, その結果, マイクロフィブリルの剥離, すなわちフィブリル化が生じやすいものと考えられる.

図9に微結晶サイズと耐フィブリル化性との関係を示

Fig. 8 Relationship between degree of crystallite orientation and fibrillation resistance grade.

Fig. 9 Relationship between fibrillation resistance grade and apparent crystallite size: ($1\bar{1}0$) plane (●, solid line); (110) plane (△, broken line); (020) plane (□, chain line).

す、耐フィブリル化性と($1\bar{1}0$)面反射による微結晶サイズが逆相関し、(110), (020)面反射からのサイズは耐フィブリル化性に影響しない。本郷らは、銅安セルローズ溶液の水系凝固においては凝固初期では($1\bar{1}0$)シートが先行して形成することを示した[10]、($1\bar{1}0$)面反射からのサイズが大きいことが($1\bar{1}0$)シートが多く形成されていることを意味するのならば、非晶相においても($1\bar{1}0$)シート型構造が多く存在していると考えられる。($1\bar{1}0$)シート面は表面

に垂直に水酸基が存在するため、($1\bar{1}0$)シート構造が多く存在する非晶相は相対的に膨潤などの水に対する影響を受けやすく、フィブリル化が生じやすいと考えられる。

耐フィブリル化性と力学的損失正接の $T_{\max\alpha_2}$, $T_{\max\alpha_1}$ は、それぞれ図10, 11に示したように正の相関が認められた。 $T_{\max\alpha_2}$, $T_{\max\alpha_1}$ が非晶相分子間、分子内水素結合の発達の指標となることは先に論じた。また、非晶相分子内水素結合も先に論じたように $\text{CUPRO2} > \text{CUPRO1}$

Fig. 10 Relationship between $T_{\max\alpha_2}$ and fibrillation resistance grade.

Fig. 11 Relationship between $T_{\max\alpha_1}$ and fibrillation resistance grade.

LYOCELの順に発達しており、耐フィブリル化性と正の相関を持つ。フィブリル化の進行すると考えられるマイクロフィブリル界面は主に非晶相により構成されており、非晶相の水素結合の発達に伴い、力学的な破壊現象であるフィブリル化が抑制されると考えられる。

4. 結 論

再生セルロース繊維のフィブリル化は、結晶化度指数、および微結晶の繊維軸方向への配向度が高い繊維ほど起こりやすい。これは、高結晶性繊維ほどマイクロフィブリル界面の非晶相の分子充填度、分子内および分子間水素結合度が低いことによる。

本研究の一部は、セルロース学会第4回年次大会(平成9年7月、名古屋)で発表した。

謝 辞

この研究は宮崎大学博士後期過程の研究として行われた。著者の一人、佐藤は指導教官である今田清久教授の御指導に深く感謝いたします。

文 献

1. 野村春治, 梶慶輔, 織学誌, **53**, No.5, P-123-130(1997).
2. C. Yamane, M. Mori, M. Saitoh, K. Okajima, *Polym. J.*, **28**, No.12, 1039-1047(1996).
3. 石渕哲子, 未発表データ
4. 宮脇康文, 今西太一, 特願平0985375
5. 鶴見隆, 「溶液紡糸, 最新紡糸技術」, 繊維学会編, 高分子刊行会, 京都, 1992, p.71-72, p.86-106, 第3章
6. L. Segal, J. Creely, A. Martin, and C. Conrad, Jr., *Text. Res. J.*, **29**, 786(1959).
7. K. Kamide, K. Okajima, T. Matsui, and K. Kowsaka, *Polym. J.* **16**, 857-866(1984).
8. K. Kamide, K. Okajima, K. Kowsaka, and T. Matsui, *Polym. J.*, **17**, 701(1985).
9. S. Manabe, M. Iwata, K. Kamide, *Polym. J.*, **18**, 1(1986).
10. T. Hongo, C. Yamane, M. Saito, K. Okajima, *Polymer J.*, **28**, 769(1996).