(1998年4月1日受付・1998年6月19日受理)

銅アンモニア法レーヨン(キュプラ)繊維製造過程における 延伸の繊維固体構造および耐フィブリル化性に与える影響

旭化成工業㈱ベンベルグ工場技術開発室 佐藤淳也・松瀬武志
Niamh O'Mara・齊藤政利

The Influence of Drawing on Solid Structure and Fibrillation Resistance of Cuprammonium Rayon (Cupro)

Jun-ya Sato^{*1,2,5}, *Takeshi Matsuse*^{*1}, *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 882-0847, Japan.

^{*2}Materials Science and Energy Engineering, Miyazaki University, Gakuen-kibana 1-1, Miyazaki 889-2192, Japan.

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

^{*4}Central Laboratories, Asahi Chemical Ind. Co. Ltd., 11-7, Hacchonawate, Takatsuki, Osaka 569-0096, Japan.

^{*5}nē Kawakami

Abstract : An attempt was made to clarify the influence of drawing on solid structure and the fibrillation tendency for cuprammonium rayon, as a model of regenerated cellulose fibers. The drawing was carried out for the gel-like fiber obtained after coagulation (drawing at coagulation) and at the regeneration process of the coagulated fiber (drawing at regeneration). In the case of drawing at coagulation, the fibrillation tendency, degree of crystallite orientation (fc), and birefringence (Δn) increased, and the peak temperature of α_2 dispersion ($T_{\max\alpha_2}$) and $\tan\delta$ value ($\tan\delta_{\max\alpha_2}$), which are the parameters representing the density and the amount of the amorphous region, respectively, decreased with drawing ratio. On the other hand, for drawing at regeneration, only fc showed very low drawing ratio dependence, while the influence of drawing on other factors was same as the case of the drawing of coagulation. The coagulated fiber with constant length showed remarkable stress relaxation at regeneration process. From these results we considered that in the case of drawing at coagulation, both crystal and amorphous phases increased in their orientation degree by drawing, because of the presence of network structure formed by cellulose-copper (II) complex. During the regeneration, such network structure is cleaved by the sulfuric acid, as a regeneration reagent. Therefore the crystallization occurs under less tension than that at coagulation process and the drawing at this process may mainly lead to the orientation of cellulose molecules in amorphous region. The drawing at coagulation and regeneration processes was inferred to make remarkable break-down of bondings between fibrils, which may results in an increase of fibrillation tendency.

(Received 1 April, 1998 ; Accepted 19 June, 1998)

1. 緒 言

再生セルロース繊維の中でもリヨセル、キュプラは水中、あるいは湿潤状態でフィブリル化しやすく、外衣分野などの衣料用商品の展開において欠点の一つとなっている。前報[1,2]において我々は再生セルロース繊維であるキュプラ®, ビスコスレーヨン、有機溶媒紡糸繊維(リヨセル)について広角X線回折、動的粘弾性、CP/MASS ^{13}C NMRなどの手段を用いて求めた各繊維の構造パラメーターと水中におけるフィブリル化との相関性について検討した。その結果、結晶配向度の高い繊維ほどフィブリル化しやすく、またこの結晶配向度が高いほど非晶領域の水素結合度が低いことを見出し、これらの結果からフィブリル化性を支配する固体構造因子は繊維を構成するミクロフィブリルの非晶相における水素結合量、強度であることを示した。再生セルロース繊維においても結晶配向度は主に紡糸時における延伸によって決定される。したがって、繊維のフィブリル化性は紡糸時の延伸倍率などによって大きく異なることが予測される。

再生セルロース繊維製造の際の紡糸延伸の固体構造、物性に対する影響についていくつかの報告がなされている。Lenzら[3]は異なる延伸率で紡糸したビスコースレーヨン、DMAc/LiCl溶剤、およびN-メチルモルホリンN-オキシド(NMMO)溶剤紡糸繊維を加水分解後、超音波で処理することにより板状の微結晶を見いだした。微結晶の長さは延伸倍率に依存しており、これは伸張流動により分子鎖が流動方向に配向した状態で結晶化するためと考察した。また、曹ら[4]はNMMO溶剤紡糸において延伸倍率をあげると分子配向が増加し、同時に(110)面および(020)面の微結晶サイズの減少、繊維軸方向に細長い微結晶形成がおこると結論した。山根ら[5]はセルロースのアルカリ溶液紡糸において延伸倍率と糸強度物性との関係を検討した。その結果アルカリ紡糸では従来の再生セルロースの紡糸と異なり高強度、高伸度の繊維を得るためには紡糸ドラフトを低くする必要があることを示した。これはアルカリ溶液紡糸においては凝固ゲル中のセルロース分子鎖の絡み合いが少なく、延伸によりゲル組織の破壊が生じたためと考察している。再生セルロース繊維以外の湿式紡糸での延伸の固体構造に対する影響の検討の一例として、ポリビニルアルコールに関する早崎ら[6]の研究が知られている。早崎らはポリビニルアルコール紡糸において架橋型湿式紡糸繊維の方が非架橋型湿式紡糸繊維よりも紡糸延伸により高配向化しているのを示し、前者は分子鎖間に架橋が存在するために効率よく延伸され、後者は架橋していないため、分子鎖間に滑りが生じたためであると考察している。このように紡糸時

の延伸の繊維固体構造あるいは物性によらず影響は同じ湿式紡糸においても吐出後の分子の絡み合い度や凝固・再生速度などによって大きく異なる結論が得られている。

本研究では再生セルロース繊維紡糸過程における延伸の繊維固体構造および、フィブリル化性への影響を検討するため、宮脇ら[7]の方法で得られる低配向性キュプラ紡糸プロセスを用いて延伸実験を行った。キュプラ繊維の紡糸においては紡糸原液の凝固・再生・水洗・乾燥のそれぞれの過程で延伸が行われるが、本研究では主に凝固、および再生過程での延伸の固体構造とフィブリル化性に与える影響を検討した。

2. 実 験

2.1 繊維試料(延伸履歴の異なるキュプラ繊維の形成)

2.1.1 未再生キュプラ繊維(凝固糸条)の形成

10wt%のセルロース銅アンモニア錯体水溶液を、直径0.5mmの紡口ノズル(45フィラメント)より41℃の温水中に吐出し、凝固、流下緊張法による延伸を行い、さらに宮脇ら[7]の配向を抑制する手法を用いることによりセルロース銅錯体を主成分とする低配向の凝固糸条を得た。

2.1.2 凝固糸条を延伸した繊維試料の形成

上記で得られた凝固糸条をロール延伸により1.02倍、1.07倍、1.15倍、1.20倍、1.30倍延伸し、ついで30℃、3%硫酸水溶液で1.03倍延伸しながら再生し、枷に巻き取った。凝固糸条での延伸と再生過程での延伸を掛け合わせた値を全延伸率として定義する。これを水洗後、高級脂肪酸エステルを主体とする、柔軟剤を付与して風乾した。得られた繊維の繊度はそれぞれ101.9, 94.5, 84.0, 81.3, 73.7デニールであった。これらの試料をそれぞれGD-1(全延伸倍率1.05倍)、GD-2(1.10倍)、GD-3(1.18倍)、GD-4(1.24倍)、GD-5(1.34倍)とする。

2.1.3 再生過程で延伸した繊維試料の形成

2.1.1記載の凝固糸条を連続的にロール延伸により1.16倍延伸し、30℃、3%硫酸水溶液で再生しながらロール延伸によりさらに1.02倍、1.07倍、1.15倍、1.20倍、1.30倍延伸し、枷に巻き取った。これを水洗後柔軟剤を付与して風乾した。得られた繊維の繊度はそれぞれ94.9, 80.3, 74.4, 71.5, 66.0デニールであった。これらの試料をそれぞれRD-1(全延伸倍率1.18倍)、RD-2(1.24倍)、RD-3(1.33倍)、RD-4(1.39倍)、RD-5(1.51倍)とする。本文ではGD, RD糸の延伸率をここで定めた全延伸倍率で表す。

2.2 測定

2.2.1 耐フィブリル性の等級化(耐フィブリル化度)

前報[1]と同様、フィブリル化の加速試験として、硫酸

Table 1 Draw ratio, denier, fibrillation resistance grade for samples

sample	Draw ratio		TDR	denier	FRG
	Gel state	Regenerating			
GD-1	1.02	1.03	1.05	101.9	95
GD-2	1.07	↑	1.10	94.5	95
GD-3	1.15	↑	1.18	84.0	90
GD-4	1.20	↑	1.24	81.3	90
GD-5	1.30	↑	1.34	73.7	80
RD-1	1.16	1.02	1.18	94.9	90
RD-2	↑	1.07	1.24	80.3	80
RD-3	↑	1.15	1.33	74.4	70
RD-4	↑	1.20	1.39	71.5	65
RD-5	↑	1.30	1.51	66.0	20

Draw ratio : (TDR) = (Gel state) × (Regenerating)

加水分解した繊維をミキサーで強力攪拌した。繊維試料 1.0g を 5mm 長に切断し、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。これを家庭用ミキサーを用いて水 300ml 中で 10 分間強力攪拌し、少量サンプリングした。同様に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た。前報と同様、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したがい 10 点間隔で 0 点に至るまでの標準試料を用意した[1]。前報に例として耐フィブリル化度 100, 50, 20 点の試料の顕微鏡写真を示した。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。

2.2.2 広角X線回折

前報[1]と同様に、理学電機製 R-Axis II 型を用い、試料に CuK α 線を照射し (Ni フィルターを使用)、広角 X 線結晶図形をイメージングプレート上に露光した。撮影条件としては繊維約 160 本を束状にし、50kV, 250mA の出力で 10 分間露光した。装置に付属の計算機により得られた繊維図形を無配向の散乱曲線に変換した。結晶化度指数はセルロース II 型に対する Segal 法[8, 9] (1 式) により求めた。

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

ここで $I_{(020)}$ と $I_{(am)}$ はそれぞれ (020) 面 ($2\theta = 21.7^\circ$)、非晶 ($2\theta = 16.0^\circ$) の散乱強度を示す。

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 (度数) 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。

$$ACS = (K \cdot \lambda) / (\beta_{1/2} \cdot \cos \theta \cdot 10) \quad (3)$$

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

2.2.3 複屈折率測定

Compensator を備えた OLYMPUS 社製偏光顕微鏡 BHSP を用い、倍率 400 倍で繊維の直径を測定した。次いで、繊維試料をクロスニコル下、ベレックのコンペンセーター法で複屈折率を白色光で測定した。

2.2.4 動的粘弾性測定

前報[1]と同様に、オリエンテック社 ORIENTEC RHEOVIBRON MODEL DDV-01FP を用い、測定周波数 100Hz, 昇温温度 10℃/min, 測定間隔 0.5℃/min, 加振振幅 10 μ m, 初期荷重 1140g/mm² の条件で 100℃ ~ 330℃ 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 δ max 値と表す。

2.2.5 凝固糸条の硫酸再生過程における応力, 寸法変化

東洋ボールドウィン製 TENSILON/UTM-4-100 を用い、2.1.1 に記載した延伸前の 20mm 長の凝固糸条 4 本を 80gf の荷重をかけて固定した。凝固糸条に 25℃, 3wt% 硫酸水溶液を含浸させ、その間の応力変化を測定した。

20cm 長の凝固糸条 50 本を束ね、25℃, 3wt% 硫酸水溶液中、無緊張状態で 5 分間静置し、糸条長の変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 紡糸過程における延伸による耐フィブリル化性の変化

凝固糸条、および再生過程で得た糸の耐フィブリル化度 (FRG) の全延伸率 (TDR) 依存性を図 1 に示す。図より明らかなように凝固糸条を延伸した場合、および再生過程で延伸した場合とも、耐フィブリル化度は延伸倍率の増加にしたがい低下する。FRG の TDR 依存性は再生時延伸の方が大きい。

3.2 延伸による固体構造の変化

3.2.1 延伸による結晶配向度, 複屈折率の変化

図 2-a に WAXD 測定の結果得た結晶配向度 (fc) の全延伸率 (TDR) を示す。凝固糸条、再生過程での延伸においても、fc は延伸倍率に比例して増大するが、TDR > 1.2 の領域では再生過程で延伸した糸条の TDR 依存性は低い。図 2-b に示すように、結晶相、および非晶相セルロースの分子配向性を示す複屈折率 (Δn) は凝固糸条および再生過程での延伸の倍率に比例して増加するが、 Δn の値は再生時延伸の方が大きい。このように再生時延伸糸は凝固糸条

Fig. 1 Relationship between draw ratio and fibrillation resistance grade. Drawing at gel state (○, straight line), drawing in regenerating process (△, broken line).

を延伸して得られる繊維よりも結晶配向度は低いにも関わらず分子配向性は高い。この事実は、再生延伸糸の非晶相の分子配向が凝固糸条の延伸の場合に比べ著しく高い事を示している。

再生過程で1.15倍延伸されるRD-3の条件において、延

伸張力は $6.9 \times 10^{-2} \text{N}$ である。同じ条件で酸再生を停止し、凝固糸条を延伸したときの延伸張力は $14.7 \times 10^{-2} \text{N}$ であり、延伸張力は酸再生により低下する。また、1.15倍延伸した凝固糸条を一定長に保ち硫酸再生すると図3に示すような応力緩和が観測され、同じ凝固糸条を無荷重下、硫酸再生すると繊維長は約12%収縮した。同様にして凝固糸条を水中に浸漬した場合は応力変化は観測されなかった。宮本らはセルロース銅安錯体の水凝固過程におけるセルロース銅安錯体の構造変化を円偏光2色性、UV測定によって調べ、紡糸時における凝固後期ではセルロース分子に配位した銅安錯体がセルロース分子間の架橋点として作用し、凝固糸条はゲル状構造をとると報告している[10]。また、本郷らは水、および硫酸を凝固、再生剤

Fig. 3 Relaxation of elongational stress in regenerating process.

Fig. 2 (a) Relationship between draw ratio and degree of crystallite orientation (fc). Drawing at gel state (○, straight line), drawing in regenerating process (△, broken line).
(b) Relationship between draw ratio and birefringence (Δn). Drawing at gel state (○, straight line), drawing in regenerating process (△, broken line).

として用いて無緊張状態で成形したフィルムにおいては積層した(110)シート構造が観測され、これが結晶の前駆体であるとした[11]。硫酸による再生後の未水洗の繊維では銅安錯体はほとんど検出されないことから、再生過程ではセルロース銅錯体間架橋が壊れ、分子の再配列が起こり、定長では顕著な応力緩和が、無加重下では収縮が生ずると考えられる。これらを考慮すると、凝固糸条の延伸では、架橋構造のために分子全体に応力がおよび、結晶前駆体も含む全分子鎖が配向した状態となり、それが再生過程で固定化し、結晶配向度が上がると考えられる。また、凝固過程において、すでにフィブリル前駆体が形成されているとすれば、分子間の再配列が可能な再生過程での延伸では、延伸張力によりフィブリル界面が滑り、界面部分(非晶相)の配列が主に向上したと考えられる。この時、フィブリル内に存在する結晶前駆体に延伸方向の力がおよばず、結晶化は比較的低張力下で起こる。そのため結晶配向度が低く、反対に非晶相の配向性の高い繊維が得られると推察される。

3.2.2 延伸による相対結晶化度、微結晶サイズの変化

図4-aに結晶化度指数(χ_c)のTDR依存性を示した。凝固糸条を延伸した場合、延伸に伴い χ_c の低下が観測されたのに対して、再生過程で延伸した場合の χ_c の変化はほとんど認められなかった。また、凝固糸条延伸では一点を除き、(110)面の見掛けの微結晶サイズ((ACS(110)))は延伸に伴い減少し(図4-b)、再生過程においては全延伸倍率にほとんど依存しなかった(図4-c)。凝固糸条の延伸の場合は延伸張力の増大によって分子配向性は上がるものの再生過程での結晶化が妨げられ、結晶化度、および結晶サイズも低下するのに対して、再生過程での延伸では前

述のように伸張応力が結晶前駆体に有効に作用していないため χ_c 、ACSのTDR依存性が小さいと考えられる。

3.2.3 延伸による力学的損失正接温度分散曲線の変化

凝固延伸糸、および再生過程延伸糸の力学的損失正接温度分散の変化を図5-a,bに示した。いずれの場合も約250°C付近に前報で報告した α 2分散が観測される。 α 1分散は試料によっては観測されなかったが、これは熱分解温度に近いためであると考えられる。図5から得られる α 2分散ピークの温度、およびピーク値 $T_{\max\alpha_2}$ 、 $\tan\delta_{\max\alpha_2}$ の全延伸倍率依存性を図6-a,bに示した。凝固延伸糸、および再生過程延伸糸の場合とも延伸に伴い $T_{\max}$ 、 $\tan\delta_{\max}$ は減少した。真鍋らによると力学的損失正接温度分散における α 分散の $T_{\max}$ 、 $\tan\delta_{\max}$ は非晶相における分子内、分子間水素結合量を反映し、 $T_{\max}$ の増大は水素結合の発達を示す[12]。したがって銅安セルロースの紡糸においては凝固糸条の延伸、および再生過程での延伸によって主に再生時に形成される非晶相におけるセルロースの分子間、分子内の水素結合性は低下する事が示唆される。

3.3 フィブリル化性と固体構造、延伸との関係

著者らは前報においてキュブラ連続紡糸系、ビスコースレーヨン、リヨセルなどのフィブリル化性が大きく異なる繊維の固体構造を比較し、耐フィブリル化性が高い繊維は χ_c 、 fc が低く、 $T_{\max\alpha_2}$ 、 $\tan\delta_{\max\alpha_2}$ が高いことを報告した。本検討でも図7-a,bに示すようにFRGと $T_{\max\alpha_2}$ 、 $\tan\delta_{\max\alpha_2}$ に正の相関が認められ、水素結合の発達した繊維ほどフィブリル化しにくいことが解る。また、図8-a,bに示すように Δn 、 fc が高い程FRGは低いが、再生時延伸の方が配向度の影響が大きい。再生セルロース繊維を構成するフィブリルは凝固過程において前

Fig. 4 (a) Relationship between draw ratio and crystallinity index (χ_c). Drawing at gel state (O, straight line), drawing in regenerating process (Δ , broken line).
 (b) Relationship between draw ratio and apparent crystallite size (ACS) for drawing in gel state. (110) plane (O, straight line), (110) plane (Δ , broken line), (020) plane ($\times$, chain line).
 (c) Relationship between draw ratio and apparent crystallite size (ACS) for drawing in regenerating process. (110) plane (O, straight line), (110) plane (Δ , broken line), (020) plane ($\times$, chain line).

Fig. 5 (a) Mechanical loss tangent temperature dependence for GD1,3.5.

(b) Mechanical loss tangent temperature dependence for RD1,3.4.

Fig. 6 (a) Relationship between draw ratio and $T_{\max \alpha 2}$. Drawing at gel state (O, straight line), drawing in regenerating process (Δ , broken line).

(b) Relationship between draw ratio and $\tan \delta \max_{\alpha 2}$. Drawing at gel state (O, straight line), Drawing in regenerating process (Δ , broken line).

Fig. 7 (a) Relationship between $T_{\max \alpha 2}$ and fibrillation resistance grade (FRG). Drawing at gel state (O, straight line), drawing in regenerating process (Δ , broken line).

(b) Relationship between $\tan \delta \max_{\alpha 2}$ and fibrillation resistance grade (FRG). Drawing at gel state (O, straight line), drawing in regenerating process (Δ , broken line).

Fig. 8 (a) Relationship between degree of crystallite orientation and fibrillation resistance grade. Drawing at gel state (O, straight line), drawing in regenerating process (Δ, broken line).

(b) Relationship between birefringence and fibrillation resistance grade. Drawing at gel state (O, straight line), drawing in regenerating process (Δ, broken line).

駆体が形成され、再生時に発達すると考えられるが、再生時の延伸によってフィブリルが配向すると同時にフィブリルの絡み合い、すなわち、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減少し、フィブリル化しやすいと考えられる。

4. 結 論

キュプラ紡糸過程において凝固糸条を延伸すると、FRG, f_c , Δn の増大, $T_{\max_{a2}}$, $\tan \delta \max_{a2}$ の低下が起こる。再生過程での延伸では、FRG, Δn , $T_{\max_{a2}}$, $\tan \delta \max_{a2}$ の変化は凝固糸条の延伸の場合と同様であるのに対して、 f_c の延伸率依存性は著しく低い。凝固糸条の延伸ではセルロース分子間に存在する架橋結合のネットワークの為、糸条全体に延伸がおよび、結果として結晶相、非晶相双方の配向性が増大したと考えられる。一方、再生過程では、セルロース分子間に存在する架橋結合のネットワークが壊れる為、フィブリル界面で滑りが生じ、糸条の一部、特に結晶前駆体に延伸方向の力がおよばず、結果として界面部分の非晶相のみ配向性が増大したと考察した。フィブリル化性と f_c , Δn , $T_{\max_{a2}}$, $\tan \delta \max_{a2}$ との相関性から延伸によってフィブリルの配向性が増すと同時にフィブリル間の相互作用も低下し、フィブリル化しやすい。

謝 辞

この研究は宮崎大学大学院工学研究科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先生の御指導に深く感謝いたします。また複屈折率を測定していただいた宮崎大学大学院工学研究科門田進一郎氏に深く感謝いたします。

文 献

1. J. Sato, N. O'Mara, M. Saito, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, 93-100 (1998).
2. J. Kawakami, N. O'Mara, M. Saito, Preprints of '97 Cellulose R&D 4th Annual Meeting of the Cellulose Society of Japan, p.51 (1997).
3. J. Lenz and J. Schurz, *Cellulose Chem. Technol.*, **24**, 3-21 (1990).
4. S. Cho, M. Kamata, A. Hayami, M. Shibayama, S. Nomura, *Sen'i Gakkaishi*, **51**, 422-431 (1995).
5. C. Yamane, M. Saito, K. Okajima, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, 378-384 (1996).
6. T. Hayasaki, M. Shibayama, S. Sakurai, S. Nomura, H. Fujiwara, S. Suehiro, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 5-10 (1991).

7. Y. Miyawaki, T. Imanishi (Asahi Chem. Co. Ltd), Patent pending.
8. L. Segal, J. Creely, A. Martin, and C. Conrad, Jr., *Text. Res. J.*, **29**, 786-794 (1959).
9. K. Kamide, K. Okajima, T. Matsui, and K. Kowsaka, *Polym. J.*, **16**, 857-866 (1984).
10. I. Miyamoto, Y. Matsuoka, T. Matsui, M. Saito, K. Okajima, *Polym. J.*, **28**, 276-281 (1996).
11. T. Hongo, C. Yamane, M. Saito, K. Okajima, *Polym. J.*, **28**, 769 (1996).
12. S. Manabe, M. Iwata, K. Kamide, *Polym. J.*, **18**, 1-14 (1986).