リヨセル繊維のフィブリル化とピリング現象

奥 林 里 子 OKUBAYASHI Satoko

福井大学ベンチャービジネスラボラトリー

1. はじめに

リヨセルは、木材パルプを有機溶媒N-メチルモルフォリン-N-オキサイド（NMMO）に溶解させ、湿式紡糸により得られる繊維の総称である。ビスコースレーヨンやポリノジックなど従来の再生セルロース繊維に比べ、洗濯耐久性が高いなどの繊維パフォーマンスが良いばかりでなく、製造プロセスのエネルギー負荷が小さく、地球に優しいセルロース繊維として評価されている。リヨセル繊維は結晶化度およびその配向性が高く、フィブリル構造がより明瞭でフィブリル間の接着性が低いといわれている。そのため、繊維は繊維軸方向に分割しやすく、いわゆるフィブリル化現象が顕著に見られる。フィブリル化は最終的な繊維製品の外観を損なうだけでなく、不均一な染色や仕上げ剤の分布を引き起こし、さらにはピリング発生にも深く関与している。しかし一方で、柔らかな風合いやピーチスキン調の仕上げ加工に応用されることもあり、目的に応じたフィブリル化のコントロールが要求される。

本稿では、ヨーロッパにおけるリヨセル繊維の研究状況を紹介するほか、リヨセル繊維、ビスコースレーヨンやポリノジック繊維のフィブリル化機構、およびピリング発生との関連について、再生セルロース繊維の大手製造会社であるレンチング社（オーストリア）との共同研究で得られた知見について述べる。

2. リヨセルの研究事情

リヨセルは英国のコートールズ社により工業化され、1988年にはテンセル®の商標で市場に出された。現在は、オーストリアのレンチング社が後発でありながら2004年5月にコートールズ社（当時はテンセル社）を買収し、テンセル®ブランドの製造を独占している。リヨセルは20年足らずの歴史がありながら、フィブリル化などの問題がいまだ完全には解決されず、そのためレンチング社はここ5年間、リヨセルに関する共同研究プロジェクトを集中的に支援している。

公的研究機関および企業との共同研究では、ドイツのThüingische Institut für Textilund Kunststoff-Forschung (TITK)、スロベニアのUniversity of Maribor、フランスのCentre de Mise en Forme des Matériaux CEMEF、ARMINES-Ecole des Mines de Paris/CNRSなどと研究を進める一方、オーストリア国内の非営利団体であるクリスチャン・ドップラー（CD）協会の支援を受けたプロジェクトも同時に立ち上げている（CDラボ）。CDラボの構成を図1に示す。CDラボは、2回の公式な評価会に合格することで最長7年間存続することができる。ここでは、ホストであるインスブルック大学が4つの主トピックを軸とする研究課題を提案するとともに、それぞれの研究を分担するチームを指名している。これに、プロジェクトを経済援助するドイツのBASF、DyStarおよび大手医療繊維メーカーLohman & Rauscherなど数社が加わり、研究テーマ・試料提供を通じてCDラボに参加することでさらに大きな研究ネットワークが構築されている。また、

CDラボは、ヨーロッパコミッション（EC）の主催するプロジェクトにもフィンランド、フランス、オランダ、ポーランド、ドイツ、スロベニア、ルーマニアなど各国からの研究機関とともに参加し、欧州内におけるセルロース関連の研究推進のため、知識交換や技術交流に貢献している。

図1 クリスチャン・ドップラーラボラトリーの構成

図2 アルカリ処理濃度のフィブリル化度に与える影響

図3 アルカリ処理濃度の水分保持率に与える影響

図4 水酸化ナトリウムで処理したリヨセル繊維の走査型電子顕微鏡による断面観察

3. リヨセル繊維のフィブリル化

リヨセル繊維は結晶化度およびその配向性が高く、明瞭なフィブリル構造は互いの接着性が低いといわれている。そのため、繊維は繊維軸方向に分割しやすく、特に湿潤時にはフィブリル化が顕著に見られる。著者らはこれまでに、フィブリル化は繊維が膨潤しやすいほど、すなわち、フィブリル間の接着力が低下するほど起こりやすいことを明らかにした^{1,2)}。また、フィブリル化を抑制するためにフィブリル間を架橋剤で固定する方法についても、架橋剤の種類や処理条件の効果を検討した^{3,4)}。本稿では、綿の風合いを向上させるために行われるアルカリ処理のリヨセル繊維への影響について述べる^{5,6)}。

3.1 アルカリ処理濃度のフィブリル化におよぼす影響

図2に所定濃度の有機および無機アルカリで処理したリヨセル繊維のフィブリル化度を示す³⁾。フィブリル化度は、水中で与えられる所定の摩擦力により生じたフィブリル数を、繊維1本の単位長さ当たりでカウントした値である。値が大きいほどフィブリル化が促進されたことを意味する。未処理のリヨセルと比較して5mol/Lの水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムで処理されたリヨセルは、フィブリル化が抑制された。

図3にはアルカリ処理したリヨセル繊維の水分保持率を、処理に用いたアルカリ濃度に対してプロットした。

水分保持率は遠心分離法で算出した。5mol/Lの水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムで処理したリヨセル繊維の水分保持率、すなわち、繊維膨潤は未処理リヨセルより高かった。一般に繊維膨潤が大きいリヨセルはフィブリル間の接着性が低下することでよりフィブリル化が促進されるが、アルカリ処理されたリヨセルでは、この限りではなかった。

3.2 リヨセル繊維のフィブリル構造

そこで、5mol/Lの水酸化ナトリウムで処理したリヨセル繊維の断面を走査型電子顕微鏡で観察した。結果を図4に示す。

0.5 mol/Lや8.0 mol/Lの水酸化ナトリウムで処理したリヨセル繊維には、明らかにミクロフィブリルの大きな束が観察されるが、5 mol/Lの水酸化ナトリウムで処理した繊維には見られず断面もスムーズである。これは、フィブリル構造が部分的に消滅したためと考えられる。すなわち、フィブリル構造の消滅によりフィブリル化が抑制されることがわかった。

4. リヨセル繊維のピリング現象⁷⁾

繊維が絡むことで毛玉が形成するいわゆるピリング現象は、ポリエステルやアクリル、ウール（特に編）製品で顕著に見られるが、リヨセル繊維においても類似の現象が見られる。ピリングは、機械的摩擦により短繊維の末端が糸の内部から持ち上がり（毛羽の発生）、絡み合

図5 洗濯および乾燥処理後のリヨセルニットの表面：

(a) 未処理, (b) 25回洗濯, (c) 25回乾燥, および (d) 25回洗濯／乾燥後の織物布表面 (左) および繊維表面 (右)

表1 体積膨潤および摩擦力のピリング形成におよぼす影響

サンプル	体積膨潤度(%)	$T_{\text{rwt}}/T_{\text{rdry}}$	ピリング等級
リヨセル1	94.3	>>	2
リヨセル2	81.6	1.38	3
リヨセル3	79.9	1.11	4

うことで形成される。生じたピリングは、繊維強度が低い場合には摩擦により脱落するが、摩擦力以上の強度を有する繊維ではそのまま残存する。リヨセル繊維の強度は、綿やレーヨンに比べて高いもののポリエステルやアクリルよりも低い。それにもかかわらずピリングが生じやすい理由を解明するため、リヨセル繊維の特徴であるフィブリル化と水中での高い膨潤性のピリング機構への影響を調べた。

4.1 洗濯および乾燥処理の影響

図5には家庭用洗濯機および乾燥器を用いて洗濯のみ、洗濯と乾燥および乾燥のみを行った後のリヨセルニットの表面を示す。

洗濯のみを繰り返したニットでは、毛羽およびピリングのどちらも見られない一方、乾燥処理のみを行ったニットでは多量の毛羽が、洗濯と乾燥処理の両方を交互に繰り返したニットでは多量のピリングが観察された。また、乾燥処理のみを繰り返したりヨセル繊維にはフィブリル化が見られなかった。すなわち、ピリングは湿潤状態と乾燥状態で布帛が摩擦されることで発生し、フィブリル化は湿潤状態でのみ起こることがわかった。

4.2 繊維間摩擦力の影響

次に、水に対する体積膨潤度の異なるリヨセル繊維について、乾燥および湿潤状態での繊維間摩擦力を比較し、ピリングに与える効果について調べた。結果を表1に示す。ここで体積膨潤度は遠心分離法により測定した水分保持率であり、 $T_{\text{rwt}}/T_{\text{rdry}}$ は乾燥状態に対する湿潤状態での繊維間摩擦力の比、ピリング等級は発生したピリング

図6 リヨセル布帛におけるピリング発生機構の一提案：
(1, 7) 毛羽発生, (2) 膨潤, (3, 8) フィブリル化,
(4, 5, 6) ピリング形成

の量を1～10の10段階に評価した値であり、低いほどピリング発生量が多いことを示す。表1から、体積膨潤度の高いリヨセルほど湿潤時の繊維間摩擦力も大きくピリング発生量が多いことがわかる。

4.3 リヨセル布帛のピリング発生機構

洗濯／乾燥処理、繊維間摩擦力およびリヨセル糸の湿潤時の収縮力などの結果から、リヨセル布帛でのピリング発生メカニズムを考察した(図6)。例えば、衣類どうしの摩擦などにより毛羽が発生する(図中矢印1)。この毛羽が洗濯時に膨潤し(矢印2)繊維間摩擦力が高くなり繊維同士が絡む(矢印5)、あるいはフィブリル化する(矢印3)。毛羽およびフィブリル化した繊維は乾燥状態においても湿潤状態においても絡みやすく、その結果ピリングが発生する。このメカニズムは一例であるが、リヨセルの湿潤時における大きな体積膨張とフィ

ブリル化が大きく影響していることは明らかである。ここでもフィブリル化を抑制することがピリング発生を解決する糸口であることがわかる。

5. おわりに

21世紀は環境問題がクローズアップされ、ケナフ、竹ファイバー、とうもろこしなどバイオマスを利用した繊維に注目が集まっている。リヨセルはパルプを原料とするため繊維それ自身が生分解性であることに加え、製造プロセスのエネルギー負荷が小さく、使用される溶剤はほぼ100%回収再利用されるためにエコロジー繊維の代表といえる。しかし、リヨセルの問題点ははまだ数多く、製造会社であるレンチング社が中心となって研究のネットワークを最大限に利用しながら問題解決に取り組んでいる。リヨセルの諸問題が解決され価格の低下が実現すれば、バイオマス繊維として化学繊維に替わる将来が期待される。

文献

- 1) Zhang, Wangsun; Okubayashi, Satoko; Bechtold, Thomas, Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers. Part 1: Effects of Swelling, *Cellulose* (2005), 12 (3), 267-273.
- 2) Zhang, Wangsun; Okubayashi, Satoko; Bechtold, Thomas, Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers. Part 2: Effects of Temperature, *Cellulose* (2005), 12 (3), 275-279.
- 3) W. Zhang, S. Okubayashi, T. Bechtold, Fibrillation tendency of cellulosic fibers — Part 5. Effects of crosslinking treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, accepted.
- 4) W. Zhang, S. Okubayashi, T. Bechtold, Fibrillation tendency of cellulosic fibers — Part 6. Effects of softening treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, accepted.
- 5) W. Zhang, S. Okubayashi, T. Bechtold, Fibrillation tendency of cellulosic fibers — Part 3. Effects of alkali pretreatments of lyocell fiber, *Carbohydrate Polymers*, 59 (2), 173-179 (2005).
- 6) Zhang, Wangsun; Okubayashi, Satoko; Bechtold, Thomas, Fibrillation tendency of cellulosic fibers — Part 4. Effects of alkali pretreatment of various cellulosic fibers, *Carbohydrate Polymers* (2005), 61 (4), 427-433.
- 7) S. Okubayashi, T. Bechtold, A pilling mechanism of man-made cellulosic fabrics — Effects of fibrillation, *Textile Res. J.*, 75 (4), 288-292 (2005).

奥 林 里 子 (おくばやし さとこ)

平成8年、福井大学大学院工学研究科博士課程修了、同年、熊本大学工学部助手着任、Technische Universitaet Dresden, 博士研究、Leopold-Franzens-Universitaet Innsbruck博士研究員を経て、現在、福井大学ベンチャービジネスラボラトリーの博士研究員として、繊維の機能的加工の開発に従事。

新刊

『Future Textile —進化するテクニカル・テキスタイル—』

監修 堀 照夫

鞠谷雄士, 山口新司, 奥林里子, 矢吹和之, 望月政嗣, 増田敦士 編集

B5判, 480頁, 価 15,750円(税込), (株)繊維社 刊

テクニカルテキスタイル分野で活躍中の産学官の88名により、各種繊維素材から、織編、不織布、高機能化、加工法および最先端材料、用途展開、近未来の展望、海外の動向まで様々な角度から取り上げている。