

## 高濃度セルロース溶液を乾湿式紡糸して作製した 再生セルロース繊維の構造と物性

(信州大院・繊維) ○宮腰和希、後藤康夫

**【緒言】** 再生セルロース繊維の製造法の一つであるリヨセル法は、原料セルロースを誘導体化することなく直接溶媒に溶解し、高含水凝固液中で凝固させる紡糸法として知られている。有害性の高い二硫化炭素を使用せず、工程が比較的単純でエネルギー消費量も低いため CO<sub>2</sub> も削減できる等の利点があるので、本方法による再生繊維生産量は大きく伸びている。一方で、リヨセル法による再生繊維は、繊維表面に擦れ等の力学負荷がかかることで微細繊維 (フィブリル) が形成されるフィブリル化しやすい特徴を有する。フィブリル化は、マクロなフィブリル間に存在する低密度で脆弱な非晶相が壊れることで発現すると推定される。この推定に基づき、本研究では、セルロース濃度を増加させることで分子鎖のからみ合いを増加させ、フィブリル間を繋ぐタイ分子を増やすことがフィブリル化抑制に効果があるかを検討した。具体的には、セルロース濃度が極めて高いセルロース溶液をリヨセル法と同様に乾湿式紡糸し、得られた繊維についてフィブリル化試験や力学物性、構造について評価した。

**【実験】** 重合度 630 の溶解パルプをイオン液体のひとつ 1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate (EmimDEP) に加熱溶解し、セルロース濃度が高濃度 (20 wt%) および低濃度 (10 wt%) の紡糸溶液を作製した。溶液温度を 130 °C、ノズル温度を 150 °C に加熱して乾湿式紡糸を行った。紡糸条件は、吐出量 0.05 mL/min、エアギャップ長 150 mm、エアギャップ雰囲気 20 °C・30%RH 未満とし、15 °C の水中で凝固させ、30m/min で巻き取った。一晚水中で十分洗浄した繊維を用いて各種評価を行った。フィブリル化試験は、以下のとおり行った。5 mm 長の繊維 1 mg、蒸留水 5 g、ジルコニアボール (AS ONE CZS 0060、0.40~0.60 mm Φ、密度 4.0 g/cm<sup>3</sup>) 5 g を 30 mL ガラス瓶に入れ、自転・公転ミキサー (自転: 800 rpm、公転: 2000 rpm) にて繊維を叩解処理した後、光学顕微鏡にて表面観察を行った。

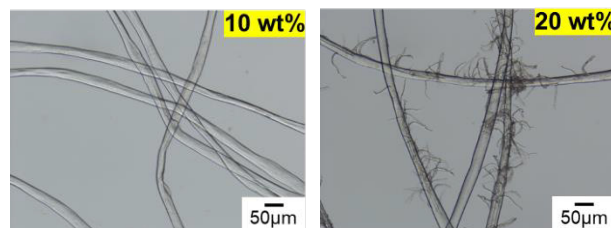


Fig.1 Microscopic images of regenerated cellulose fibers after fibrillation test.

**【結果・考察】** Fig.1 に 1 分間叩解処理した繊維のフィブリル化試験結果を示す。セルロース濃度 10 wt% ではほとんどフィブリル化が起らなかった。一方、20 wt% ではフィブリル化が顕著に生じた。半剛直性高分子であるセルロースを高濃度・高粘度な溶液としたことで、紡糸時のせん断・伸長流動下で分子鎖が並びやすく配向緩和が起こりにくい性質が顕著となり、その結果、高配向を保ったまま凝固したため、フィブリル構造が高度に発達したことが関係していると考えられる。Fig.2 に各繊維の応力-ひずみ曲線を示す。20 wt% 溶液から作製した繊維は、引張強度、破断伸度ともに濃度 10 wt% の繊維よりも低い値を示した。絡み合いの多い溶液から紡糸したことで、各分子鎖が担う応力の不均一性が増大し、強度低下したものと推定される。

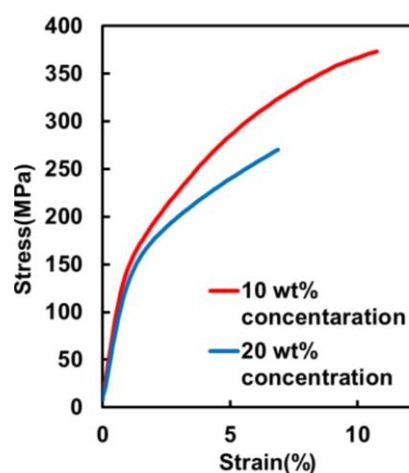


Fig.2 Mechanical properties of fibers spun from different concentrated cellulose solutions.