「糖質材料の新展開」特集

天然繊維の超微細繊維化の試み

谷 口 謙

1. はじめに

名著「図説 繊維の構造」¹⁾は、私の座右の書である。この書のページを、折々に眺めていると、天然高分子による繊維と合成高分子によるそれとの構造の違いにいつも驚かされる。前者は、長い歴史の淘汰の中で生き残った種のDNAにより精密に作られた天然材料であり、後者は人類による科学の粋をもって作られたものである。合成高分子により、天然有機物繊維（以下断わりの無い場合、天然繊維と略す）と同じ様なミクロな構造を持つものを作り得る時代が来るであろうかと、夢想するのも楽しいことである。

しかし、一方では、環境問題に対する人々の意識の高まりの中で、天然繊維材料は地球環境の生態循環系に組み込まれており、再生資源であるので、さらに有効に使用したいと思うのである。ここで、これまで天然繊維が、合成高分子材料によって置き換えられてきた歴史を、環境という風を得て逆行するのでは、研究者にとって決して楽しいことではない。

そこで、新しい天然繊維の利用の場を創造するために、天然繊維のミクロな構造を再認識することが必要である。ここで用いるミクロな構造とは、杉山²⁾が述べているように、メゾスコピックな構造—ナノメートルからマイクロメートルの構造—と同じ意味である。

1.1 天然繊維のミクロ構造

天然有機物繊維は、植物から得られるもの（例えば木材繊維、綿、麻など）と動物から得られるもの（例えば羊毛、絹、皮革など）に大別できるが、その主たる化学成分は、前者はセルロース、後者はアミノ酸を構成単位とするタンパク質である。

1.1.1 セルロースから成る植物繊維のミクロ構造

木材繊維や綿に代表される、その化学主成分がセルロースからなる植物繊維は、細胞の遺骸である細胞壁からなる。ここで、木材繊維を例にとると、その細胞壁は壁層構造（ラメラ構造）を呈し、さらに一つ一つの壁層は、フィブリルからなり、さらにフィブリルはマイクロフィブリルという構造体の集合体であり、さらにマイクロフィブリルは、セルロース分子の集合体よりなるとされる（なお、マイクロフィブリルはさらにエレメンタリーフィブリルと称するセルロースの基本的な結晶単位とするモデルもあるが、ここでは、杉山²⁾の提唱する前者のモデルを用いる）。細胞壁の中での壁層構造とその層内でのフィブリル—マイクロフィブリルの存在状態は、植物の種類、例えば緑藻類、裸子植物、被子植物などにより異なるが、ミクロな構造が壁層—フィブリル—マイクロフィブリルと階層構造をなすことは、どの種の植物繊維においても同じである。

1.1.2 タンパク質より成る繊維

タンパク質より成る天然繊維材料は、絹、羊毛、獣皮などである。絹はフィブロイン（約20%のセリシンを含む）からなる繊維がフィブリル（直径0.2~0.4 μm ）からなり、さらにフィブリルはマイクロフィブリル（直径10~15nm）からなる³⁾。羊毛などの獣毛繊維はケラチンより成るマイクロフィブリルが繊維状集合体のフィブリルとなり、スケールといううろこ状の表皮細胞がその上を覆う構造をなす⁴⁾。獣皮は、3本のポリペプチド鎖のらせん構造体（直径1.5nm）がコラーゲン分子を、それが集合してコラーゲン繊維を成す⁵⁾。タンパク質よりなるこれらの天然繊維は、組織を形成するが、そのミクロな構造は、モノフィラメントの集合体であり、植物系のそれと異なり、階層構造を示さない。

A Microfibrillated Method of Natural Fibers

著者紹介 TAKASHI TANIGUCHI

Department of Education, Niigata University

新潟大学教育学部 教授、農学博士

筆者は木材科学を専門とされ、The simple is the best を研究の分野で実現するためには自然に学ぶ事と考えておられる。1979年度の日本木材学会賞受賞。「木質資源材料」（分筆、海青社刊）など著書多数。本稿ではセルロースなど天然繊維のマイクロフィブリル化の新技术法について解説していただいた。

1.2 天然無機繊維のミクロ構造

天然で繊維状をなす鉱物繊維の代表的なものには、アスベスト (asbestos) とセピオライト (sepiolite) がある。前者は蛇紋石アスベストと角閃石アスベストに大別されるが、アスベスト繊維は、ミクロな繊維状の、外径が20~50nmの中空の円筒状の基本単位の集合したものである⁶⁾。一方、セピオライトは含水マグネシウム珪酸塩鉱物で、透過型電子顕微鏡による観察では、その繊維断面で、最も頻度の多い平均直径は20~25nmの繊維状である⁷⁾。しかし、これらの天然無機繊維は、いずれの場合も植物繊維の示す壁層の階層構造は呈しない。

1.3 天然繊維の超微細化技術

天然繊維の利用は、現在マクロなオーダーでの繊維そのものおよびその集合体としての利用 (木材パルプ・紙など) とミクロなオーダーでの分子単位の利用 (植物繊維の場合、化学成分としてのセルロースやその誘導体など) に限られている。先述のように、天然繊維に存在するメソスコピック域での種々の構造単位の利用は、その例が少なく、特に基本構造単位—マイクロフィブリルの利用となると、その例は極めて少ない。その理由は、これらの知見が得られた事例での試料の作成は、実験室的な手法であり、特に電子顕微鏡による観察では、その試料は極々少量でその目的を満たすことから、その事例は、製造技術とは結びつかないのである。現在までセルロース系天然繊維から、フィブリルおよびマイクロフィブリルを取り出すための試みが、数多く行われていると推測されるが、現在工業化されているものにはITT Rayonier社の研究者らの研究^{8,9)}に基づくマイクロフィブリル化セルロースの製造があり、我国でもすでにダイセル化学工業(株)で企業化され、製品の上市、用途開発が行われている。

私共は、先のITT Rayonier社の技術とは全く異なる発想で、天然繊維からマイクロフィブリルを得る手法を開発したので、以下にその手法に基づく天然繊維のマイクロフィブリル化の試みの一部を紹介する。

2. 天然繊維の超微細繊維化

これまでの科学技術は、主に物質に膨大なエネルギーを与え、目標とする現象を強引に実現させて、目的を達するという試みが多すぎはしなかっただろうか？ 生物が、常温・常圧で複雑な反応を行うのと同じように、天然繊維の超微細繊維化には、わずかなエネルギーで、物理的あるいは物理化学的な手法で課題が解決出来ないか、これが、本研究の目標である。

今ここで一本の撚糸を手に取り、親指と人差し指に挟み、指を前後に動かすとどうなるであろうか？ 撚糸は、

数本の構成単位の糸に容易にはぐされる。このことは、誰もが経験することである。この現象を、天然繊維の超微細繊維化に適用できないかというのが本研究の発想である。そこで、天然繊維の長軸に対して、垂直方向からせん断力が加わるような条件で、繊維の解繊処理を行えば、先の現象を再現でき、繊維の超微細繊維化が可能であろうと仮定した。この仮定を満たす粉碎機を選定し、運転条件の最適化を行うと、天然繊維の超微細繊維化が可能であることが分かった。

上記の知見を、いくつかの天然繊維に適用して、超微細化処理を行った試みの一部を以下に述べる。

2.1 天然有機繊維の超微細化繊維

2.1.1 セルロース系天然繊維の超微細繊維化¹⁰⁾

セルロース系繊維として、木材パルプ—エゾマツ晒クラフト・パルプ (以下BKPと略記) を選び、前述の手法で超微細繊維化を行ったところ、同パルプから平均直径80nmのマイクロフィブリルが得られた (Photo. 1はその走査型電子顕微鏡 (SEM) 像)。同じように、木材パ

Photo. 1 エゾマツ晒クラフトパルプ (BKP) からの超微細化繊維の走査型電子顕微鏡 (以下SEMと略記) 像。(スケール・バーは、1 μ m)

Photo. 2 コラーゲン繊維からの超微細化繊維のSEM像。

(スケール・バーは、10 μ m)

Photo. 3 コラーゲン繊維からの超微細化繊維の SEM 像。

(スケール・バーは、1 μm)、Photo. 2 の拡大像。

Photo. 4 セピオライトの微解繊維物の SEM 像。

(スケール・バーは、1 μm)

ルプとしてブナ BKP、ポプラ BKP を用いて超微細繊維化処理を行ったところ、いずれの試料も、平均直径20～90nm の超微細化繊維となった。このことから木材パルプは、直径が数10nm のマイクロフィブリルに超微細繊維化されることが分かった。ここで、なぜ本手法で木材パルプから、このオーダーのマイクロフィブリルが得られるか、その理由については、現在検討中である。

2.1.2 タンパク質系天然繊維の超微細繊維化¹⁰⁾

タンパク質系天然繊維として、コラーゲン繊維を選び、試料として牛皮革粉砕物を用いて、先述の手法で超微細繊維化処理を行った。同試料では、均一に平均直径70～90nm のコラーゲンのマイクロフィブリルに超微細繊維化された (Photo. 2 はコラーゲン繊維の超微細化繊維の SEM 像、Photo. 3 はその拡大像を示す。) この SEM 像で、コラーゲン繊維では、きわめて均一に超微細繊維化が行われ、また同繊維の特徴である横紋構造が観察される。その横紋構造の大きさのオーダーから、コラーゲン繊維は数10nm の大きさにまで、均一に超微細繊維化が

Photo. 5 セピオライト繊維の超微細化繊維の SEM 像。

(スケール・バーは、1 μm)

Photo. 6 アスベスト繊維の超微細化繊維の SEM 像。

(スケール・バーは、1 μm)

行われたと考えられる。

2.2 天然無機繊維の超微細繊維化¹⁰⁾

繊維状粘土鉱物であるセピオライト (中国産、微解繊維物) を試料として、本手法による超微細繊維化を試みた。Photo. 4 は、出発試料のセピオライト微解繊維物の SEM 像である。この像で、同試料は微細な繊維状の構成物よりなることが分かる。この微解繊維試料を用いて、超微細繊維化処理を行った結果、平均直径70～90nm の超微細化繊維が得られた (Photo. 5)。これは、先の微解繊維試料の SEM 像で観察された構成単位と同じオーダーであり、微解繊維物の構成単位の束が、個々に超微細繊維化されたと考えられる。

また、同様な手法でアスベスト (蛇紋石系) を超微細繊維化処理したものを、Photo. 6 に示す。この場合も、先のセピオライトと同様に、SEM 像で観察される構成単位 (平均直径50～70nm) に超微細繊維化された。

3. 超微細化繊維の応用

これまで述べたように、超微細繊維化処理を行うと種

Photo. 7 エゾマツ BKP より作成した紙の表面の SEM 像。

(スケール・バーは、100 μm)

Photo. 8 エゾマツ BKP の超微細化繊維より作成した膜の表面の SEM 像。

(スケール・バーは、100 μm)

Photo. 9 超微細化繊維 (エゾマツ BKP) からの膜の微生物分解試験後の膜表面の SEM 像。

(スケール・バーは、10 μm)

々の天然繊維が超微細化繊維に成ることが分かった。セルロース系の超微細化繊維については、先述のように、マイクロフィブリル化セルロースとして、ITT Rayonier

社の技術に基づき、その製品化が行われ、我国では、同技術より、ダイセル化学工業(株)がすでにセリッシュの商品名で上市し、種々の用途に使用されている¹¹⁻¹³⁾。ここでは、主としてそれ以外の分野での超微細化繊維の用途開発について、そのいくつかの例を紹介する。

3.1 新しい成膜方法への応用¹⁰⁾

エゾマツ BKP を原料として、同パルプを叩解した後、ハンドシートを作成し、得られた紙の表面の SEM 像 (Photo. 7) を観察すると、相互に交差する繊維の部分 (↑の部位) で、両方の繊維の微小部位が結合し、どちらの繊維を起源としているか、区別がつかない部分があることが観察される。このことから、繊維を超微細化し、その水けん濁液を用いて成膜すると、均一の膜が出来ることが予想される。そこで、エゾマツ BKP の超微細化繊維の水けん濁液を用いて成膜すると、半透明な均一な膜が得られた。同膜の表面の SEM 像 (Photo. 8) を見ると、表面は均一の相を呈し、個々の超微細化繊維はそれぞれが結合し、もはやそこには、構成単位である超微細化繊維の形態は見られない。したがって、超微細化繊維から水を媒体として成膜が可能であることが分かる。さらに、この膜の引張り強さを比較すると、通常の印刷用紙 B (中質紙) に比して、平均 2.2 倍の、延伸した高密度ポリエチレンに比して、平均 2.4 倍の引張り強さを示した。また、同膜を土壌中に埋めて、その生分解性能を調べると、同膜では容易に土壌中の微生物による酵素分解が進み (Photo. 9、膜の所々に生分解を受けた孔が観察される)、ついには土壌中で完全に分解・消失することが分かった。

また、同様な手法で、セルロース系の木材パルプの超微細化繊維とタンパク質系のコラーゲン繊維の超微細化繊維の混合物の水けん濁液を用いて成膜すると、半透明の均一な膜が得られた。本手法により、種々の天然繊維の超微細化繊維より得られる水けん濁液を混合して成膜すると、天然繊維の種々のブレンド膜を作ることが可能である。また、この手法は天然有機繊維と天然無機繊維のブレンドにもそのまま適用可能であり、その一例として、木材パルプの超微細化繊維とセピオライトの超微細化繊維を任意の比率で混合し、水を媒体として成膜すると、鉱物繊維の膜が得られた¹⁴⁾。

3.2 他材料との複合化への応用

小川ら^{15,16)}は、セルロース系とタンパク質系天然繊維の複合超微細化繊維を用いて、複合パルプセメント材料を得て、生崩壊型無機系建設材料と名づけ、その物性を検討した。その結果によれば、低比重で曲げ強さの大きな材料が得られ、この材料を土壌中に埋設すると、微生物の作用で、分解・崩壊すると述べている。環境間

題に関してセメント製品の廃棄処理等を考慮すると、超微細化繊維は、セメント材料に対する廉価な強化材料であると共に、微生物により崩壊するセメント材料への新しい応用の試みでもある。

3.3 リサイクル・エコ・マテリアルへの応用

地球環境や資源の問題が21世紀への大きな課題であるが、天然繊維は、生分解性であり、再生可能資源であることから、その使用過程で安易に廃棄され易い。しかし、環境や資源の維持のためには、特に木材繊維のリサイクルに一層力点をおかれるべきであろう。その中でも、使用済みの事務用紙（特に電子複写済み紙）と液体容器用のラミネート紙のリサイクル利用の技術動向が注目される。これらの材料は、前処理無しでは、現在の紙のリサイクル工程に取り込むことは難しいからである。

EDM プロジェクト¹⁷⁾では、使用済みの牛乳パックと皮革屑を用い、超微細繊維化処理を行い、回収紙製容器を全く新しい用途に転用することを試み、生分解性育苗ポット、生分解性洗剤用計量スプーン、軽量複合体などの製品化を検討している。天然繊維からの製品は、それ自体が生分解性であるので、そのままでもエコマテリアルである。したがって、同製品のリサイクルでは、どのような製品をリサイクルし、斬新的な技術により、より付加価値の高い材料にするかが課題であろう。

3.4 超微細化繊維の今後の展開

超微細化繊維の今後の展開は、先ず同材料の物性を探り、その特性を見いだす事であろう。それには、既成の概念に捉われず、新しい特性を見つけたための物性研究を行う事が必要であろう。それにより、同材料を用いた全く新しい製品を見いだすことが可能となる。

その試みの一例を挙げると、松田ら¹⁸⁾は、超微細化繊維を用い、同繊維の微細孔構造と吸着特性を検討・報告している。その成果の展開が期待される。

超微細化繊維は、天然繊維からの新しい材料となる可能性を秘めたものであるが、このような素材を市場に製品として定着させるためには、地道な物性研究が必要であり、若々しい研究の成果が待たれる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり御指導御教示を頂いた岡村圭造京都大学名誉教授に、また本研究の一部は村山敏博元農水省森林総合研究所林産化学科長との共同研究であり、その御指導に、深く謝意を表します。

引用文献

- 1) 河合弘迪, 田川高司, 「図説 繊維の構造」(繊維学会編), 朝倉書店, 東京 (1982).
- 2) 杉山淳司, *Cell. Commun.*, **1**(1), 6 (1994).
- 3) 皆川 基, 繊維学誌, **17**, 335 (1961).
- 4) 近土 隆, 田川高司, 中村良治, 「図説 繊維の構造」(河合弘迪他編), 朝倉書店, 東京, p.122 (1982).
- 5) 宇津尾明, 同上, p.154 (1982).
- 6) 矢田慶治, 同上, p.132 (1982).
- 7) 大塚良平他, 粘土科学 (セピオライト特集号), **32** (3), 1 (1992).
- 8) Herrick, F. W. et al., *J. Appl. Polymer Sci. Symp.*, **37**, 797 (1983).
- 9) Turbak, A. F. et al., *ibid.*, **37**, 815 (1983).
- 10) Taniguchi, T. and Okamura, K., Kyoto Conference on Cellulose, Preprints, p. 110 (1994).
- 11) 福井克任, *New Food Industry*, **27**(6), (1985).
- 12) 柴田 徹, *Cell. Commun.*, **1**(1), 20 (1994).
- 13) ダイセル化学工業(株), 製品カタログ, セリッシュ,
- 14) 日経産業新聞, 「鉱物繊維で燃えない紙」, 1995年2月12日.
- 15) 柴野一則, 小川 游, 日本建築学会学術講演梗概集, p.801 (1995).
- 16) 小川 游, 柴野一則, 日本建築学会学術講演梗概集, p.803 (1995).
- 17) 日刊工業新聞社刊, 「トリガー」, **13**(5), 10 (1994).
- 18) 松田裕司, 広瀬真理子, 尾鍋史彦, 第60回紙パルプ研究発表会講演要旨集, p.78 (1993).

(平成7年11月7日受理)