セルロースの新しいプロセッシング エース復活へのニューパラダイム

山根千弘 旭化成(株)高分子科学研究所
Chihiro YAMANE

環境問題への対応や天然素材への関心などから、再生セルロース繊維の新しいプロセッシングにより新たな繊維が生み出されている。その一つがセルロースの溶解に苛性ソーダしか使用しない、セルロース/aq. NaOH 系原液からの繊維である。新セルロース繊維の性能は既存の再生セルロース繊維と同等かそれ以上であった。

1. はじめに

化石燃料の有限性、合成樹脂の廃棄問題などの観点からリニューアブルで分解性の高いセルロースを見直す気運が世界的に高まり、セルロースの構造・物性・機能などに関する学術的研究が年々盛んになっている。それにとともに、1984年以降、セルロース国際会議(Cellulcon)がほぼ毎年開催されたり、日本においても、昨年の京都セルロース国際会議(Kyoto Conference on Cellulose)の開催やセルロース研究会(1995年6月以降セルロース学会に改称)の設立など学術交流の場も増えた。この学術交流の隆盛にとともに、セルロースの応用展開も急速にはかれ、従来の添加剤といった、脇役的存在から、ウィルス除去膜、経口徐放性薬剤などのような高機能性材料として多岐の分野で使用されるようになった¹⁾

一方、セルロース工業としては最も歴史のある再生セルロース繊維に目を転じると、その生産量は近年横ばい傾向にはあるものの、現在なお、主にビスコース法、銅アンモニア法の二方法によって、長繊維(フィラメント)、短繊維(ステープルファイバー)合わせて世界的全繊維生産量の約6.5%にあたる、年間約250万トンが生産されている²⁾。フィラメントの生産技術に注目すると、例えば労働生産性は、日本における最初の工場の1000倍、1960年代以降約10倍など、対数的に向上しており³⁾、特許によれば紡糸速度は、毎分1500mに達するなど長足の進歩をとげた⁴⁾。しかし、製造プロセスにおいて有毒ガスや物質が発生するため、これらの回収・処理に多大なコストを要すること、水やエネルギーを大量に消費するなどの基本的問題は、まだ残されている。

それらの問題に対処するためにさまざまな有機溶媒を

使ったクローズドシステムの研究が進められてきた⁵⁾。しかし[セルロース/アミノオキシド/水]混合系以外のほとんどすべての系は、溶媒自身の高い毒性、爆発性を持つ副生成物の生成、溶媒回収の困難さなどの工業的な視点から、いまだ成功していないのが現状である。[アミノオキシド/水]システムはコートルズ社により企業化され、米国アラバマ州モービルの工場で1992年より商業生産(商品名「テンセル」)が開始され、現在の生産能力は18,000トン/年であるが、1995年夏には43,000トン/年に引き上げられるとアナウンスされている⁶⁾。「テンセル」は従来の再生セルロース繊維に比べ、特に湿潤時の機械的物性が高い。同時にフィブリル化しやすいという性質を有するが、これを生かした製品展開がはかられている。

一方、苛性ソーダを溶媒としたセルロース繊維の開発により可食性セルロース繊維「セキセル」⁷⁾が1988年に旭化成により上市された。衣料用の繊維についてもベンチスケールの製造技術が確立された⁸⁾。セルロースの溶解には、水酸化ナトリウムしか必要としないため、作業環境や地球環境の問題の抜本的解決はもとより、使用薬品コストの低減、排ガス処理の不要、回収コストの不要、排水処理コストの大幅な低減が期待できる。ここでは、このアルカリ水溶液を溶媒とした新セルロース繊維のプロセッシングについて概説する。

山根千弘 旭化成(株)高分子科学研究所(569 高槻市八丁畷町11-7) 研究員
1985年北大工学部応用化学科修士課程修了。同年旭化成入社、セルロース繊維の固体構造に関する研究に従事。
〈趣味〉スキー、山登り

図1 セルロースの分子内水素結合

2. アルカリ水溶液を溶媒とした新セルロース繊維

2-1. セルロースのアルカリ可溶化

セルロースはアルカリ水溶液に膨潤し部分的に溶解しても完全には溶解はしないと長年信じられてきた。セルロースをザンテート化(エステル化)したり(ビスコース法)、銅アンモニア錯体化(銅アンモニア法)するのでもセルロースをアルカリ可溶化するためのものであった。セルロースを構成するグルコピラノース単位は3個の水酸基を持つので、セルロースの水酸基密度はポリビニルアルコールなどに比べて高く、化学構造的には完全に水に溶けてもおかしくはない。しかしながら、OH基が多い分、分子内および分子間の水素結合性も高く、水系溶媒への溶解性が阻害されている。特にセルロースの $03\text{-H}\cdots\text{O}5'$ と $02\text{-H}\cdots\text{O}6'$ の分子内水素結合はセルロースをいわばラダーポリマー状(図1)にして、溶解性を著しく低下させている可能性がある。この分子内水素結合を切断すればセルロースはアルカリ水溶液に可溶化するはずであるというのがセルロースのアルカリ可溶化の発想である。

最初可溶化は再生セルロースを用いてなされた。セルロース/銅アンモニア溶液を凝固法を変えて再生すると、溶解性は凝固法に大きく依存し、アセトンを凝固剤としたときのみNaOH水溶液に100%溶解した⁹⁾。それぞれの凝固物のX線結晶化度、重水素化IR法で評価したアクセシビリティ、CP/MAS ^{13}C -NMRから求め

図2 分子内水素結合の開裂度とセルロースの溶解率¹⁴⁾

た分子内水素結合の開裂度合い等のさまざまな構造パラメータと溶解性の関係を調べたところ、分子内水素結合の開裂度合いと溶解性だけが良く相関し、前述のアルカリ可溶化の仮説を支持する結果が得られた。また、希薄溶液に関する研究から、セルロースは誘導体や錯体を形成せずに分子分散していることも証明された¹⁰⁾。しかし、苛性ソーダをセルロースの溶媒として広く工業的に利用するためには、天然セルロースを可溶化する必要があった。そのためにわれわれは爆砕処理法を用いた。

爆砕法は、高温の飽和水蒸気を物質の内部に染み込ませた状態から、急激に大気圧下に物質を開放する処理であり、木材のパルプ化¹¹⁾、バイオマスのガス化¹²⁾などのバイオマス化の有効利用技術として広く利用されてきた。この爆砕法をパルプなどの天然セルロースに適用すると、分子内水素結合を切断できることが判り、その結果、商業的に利用可能なセルロース源からアルカリ可溶セルロースを得ることができたのである¹³⁾。そして、図2に示すように、アルカリ水溶液への溶解性も再生セルロース同様、分子内水素結合の開裂度合いに支配されることも証明した¹⁴⁾。

2-2. 工業的な溶解技術

少量のセルロース/アルカリ水溶液系を扱う実験では徹底したろ過操作によりゲルフリーな溶液が調製できるが、大量でしかも比較的高濃度の溶液を取り扱う際には、ろ過技術に限界がありセルロースの溶解性の向上は不可欠である。例えば、衣料用フィラメントの製造紡糸工程での切れ糸は糸の長さ1000万メートル当たり1回以下でなければならない。さらに糸の長さ方向には太さ、力学的性質および染色性などが均一なことが要求される。これらの条件が満足されないと、その繊維を織物にしたときの織物品位は著しく低下する。糸の均一性を

確保するのに、最も重要で基本的なことはセルロースの溶解技術である。ビスコースレーヨンフィラメントの紡糸においては、セルロースの溶解率は、工業的規模では少なくとも 99.9% 以上必要である。これはビスコースレーヨンでは紡糸ノズルの直径は 50 μm 前後と細いため、未溶解物がわずかでも存在すると、ドープの吐出が不安定になり、均一な糸を作ることが困難になるばかりかノズルが閉塞し紡糸不能になるためである。

セルロースのアルカリ水溶液への溶解速度は非常に遅い¹⁵⁾。溶解初期には、溶解は拡散律速で進行するものの、拡散抵抗が時間とともに比例的に増大し溶解速度は急激に遅くなり、最終的には溶解は見かけ上停止する。このため、溶解を完全に進めるためには溶解過程で形成される拡散速度の遅い層を削り取るための高せん断、高速かくはんが必要である。ただし、平衡的にはセルロースは低温ほど溶解性がよいので、工学的な溶解のポイントは温度の上昇を抑えて、できる限りの高せん断、高速かくはんを行うことである。

A. Cuculo ら¹⁶⁾は、8.5 wt% の NaOH 水溶液に天然セルロースを溶解させたが、セルロースの溶解率はわずか 34.56% に留まっている。彼らは溶解率を上げるため、セルロースの結晶形をセルロース III に変えたり、添加物を検討したが、それでも溶解率は 70% を越えなかった。これは、 -5°C で所定時間静置したり、セルロース/NaOH 水溶液の凍結と解凍を繰り返す (Temperature cycling technique) だけで、溶解速度と溶解の現象論的側面を考慮しなかったためでもあろう。

実際の溶解工程では、高速かくはんにとまなう摩擦熱で温度が上昇する前に溶解を完了させることを目的に、あらかじめ爆砕パルプを徹底的に微細化し表面積を上げ、さらに 1~5 wt% の希薄アルカリ水溶液にあらかじめ浸漬して溶解反応を速める工夫をしている。表面積を上げる方法にはパルプをフィブリル状にすることも有効であるが粘度が高く高速かくはんには不向きである。溶解機はデッドスペースの少ない高速かくはんミキサーを使用しており、平均滞留時間 (溶解時間) は 1 秒以内に

設定している。以上の溶解技術により、粘度平均重合度 320 以上で、セルロースフィラメントを工業的に製造できる溶解レベルの、溶解率 99.9% 以上を達成することができた⁸⁾。得られたセルロース/アルカリ水溶液は 30 日以上安定であり、安定性の面からも、工業的利用に問題ないレベルであった。

2-3. 新セルロース繊維の製造技術

フィラメントを工業的生産する上で重要な課題は紡糸速度を向上させることである。衣料用フィラメントは一般的に 200 デニール (糸 9,000 m 当たりの重さ g) 以下と軽く、紡糸速度を上げる以外に設備生産性を上げる方法がないからである。望ましい紡糸速度は得られる糸の品質、設備コスト、生産量、糸の値段などを総合的に判断し決定されるべきだが、紡糸速度が低すぎると 1 鍾あたりの設備コストの圧縮や売値の設定値アップなど事業化を考える際の選択肢が少なくなることは確かである。

紡糸速度が上がると、凝固液と糸との摩擦抵抗が増し、糸にかかる張力増加のため最後は糸切断にいたる。紡糸速度向上のポイントは、凝固過程の糸の強度と紡糸抵抗を軽減することにある。

湿式紡糸の従来の紡糸速度向上策は、ビスコースレーヨンフィラメントでは直管流管の流動浴紡糸法、キュブランモニウムレーヨンフィラメントでは流下緊張紡糸法などであり、それぞれ毎分 850 $\text{m}^{17)}$ 、1500 $\text{m}^{18)}$ の紡糸速度を得ている。しかし従来の方法では、凝固液と糸の摩擦抵抗を減じることではできるが、それ以外の張力発生要因を取り除くことはできない。

図 3 に新しく開発した、低張力で紡糸できる新セルロース繊維の紡糸装置を含む製造プロセスを示す¹⁸⁾。この装置は従来のビスコースレーヨンフィラメントで採用されている高速紡糸用の直管流管と、紡糸速度とほぼ等しい表面速度で走行するネットを組み合わせたものである。この装置では、直管流管内の凝固液の速度とネットの表面速度を等しくすることや、凝固液を糸をネットの下支えた状態でサクションにより除去することにより、紡糸速度を上げる際の障害となる、凝固液と糸の摩

図 3 セルロース/aq. NaOH 系セルロース繊維製造プロセス

表1 繊維および織物の物性¹⁸⁾

	フィラメント				織物 ^{*2}			
	乾強度 (g/d)	乾伸度 (%)	弾性率 (g/d)	膨潤度 ^{*1} (%)	湿摩擦 堅牢度 (級)	耐光 堅牢度 (級)	剛軟度 (cm)	防しわ性 (%)
新セルロース繊維 セルロース/aq. NaOH 系 ビスコース レーヨン	1.9	15	110	50	2~3	4	3.8	59
レーヨン キュブラ レーヨン	1.8	18	80	100	2~3	5	4.4	47
	2.7	11	130	80	3	5	4.4	56

^{*1} 重量法, 25℃, ^{*2} 織物の試験は JIS L 842~1096 にしたがって行った

擦抵抗を含む各種糸糸張力を理論的にはゼロにすることができ.

得られた新セルロースフィラメントの乾強度は 1.9 g/d, 乾伸度は 15% であり, 市販のレギュラービスコースレーヨンフィラメント以上の基本物性である. 耐フィブリル性, キュブラアンモニウムレーヨンより優れていた. また, 現在の再生セルロースフィラメントの主な用途である織物についても従来品並みの特性は確保でき, (表 1), アルカリ可溶セルロースを用いたプロセスで代替可能であることを確認した¹⁸⁾.

2-4. 食品分野への応用

セルロース/aq. NaOH システムはセルロースの溶解に苛性ソーダしか使用しないために本質的に環境に優しく安全なシステムである. そのため食品分野などにも展開できる. セルロース/aq. NaOH 水溶液に, 多糖などのゲスト成分を混合, 分子分散させた原液から食物繊維「セキセル」を製造し, 販売中である⁷⁾. 「セキセル」は孔径 1 μm 以下の微細な網目多孔構造を持つ繊維であり, 保水・保油性, 形態保持性などの特性を持つ. 主な用途は, 水練製品, 調理加工品, 小麦粉分野であるが, その他, 練りワサビ, おろししょうが等の練り調味料, ツナフレック, 塩辛等のドリップ防止や繊維感の付与の目的で使われている.

工業的な溶解技術の検討過程でクリーム状セルローススラリー「セルクリーム¹⁹⁾」を開発した. これは天然セルロースを平均粒径 0.5 μm まで細かくして, 水に分散させたクリーム状の新食品素材である. 人間の舌がざらつき感を感じると言われている粒径 3 μm をはるかに下回る粒径であり, 動物油脂や油/水型エマルジョンと酷似した食感を持つため, 完全ノンカロリーな脂肪代替物質として市場開拓中である. 特にマヨネーズ, マーガリン, ドレッシング, ホイップクリームなどの低脂肪化への展開が期待されている.

セルロース/aq. NaOH システムは環境に優しいだけでなく, 誘導体化工程や回収工程が不要なシンプルな

設備構成である. そのため, 食品分野に限らず, 繊維, フィルム, コーティングなどセルロース成形品の少量多品種生産プロセスにも適すると考えている.

3. おわりに

再生セルロース繊維は吸湿性, 風合い, 光沢に優れ, 合成繊維にはない特徴があり, そのうえ天然素材への関心や先に述べた「テンセル」などの新しい繊維の登場などで見直しの気運にある. これを一時のブームに終わらせないためにも, 環境問題などの基本的課題をクリアし, セルロースの機能も, さらに上げていかねばならないと考えている.

文 献

- 1) 例えば, 宮本武明: *Cell. Commun.*, **1**[1] 2 (1994)
- 2) 日本化学繊維協会, 繊維ハンドブック, 1993
- 3) 上出健二: 繊維産業発達史概論, 日本繊維機械学会, (1993), p. 444
- 4) 特開昭 61-19805: 旭化成
- 5) 大野泰雄, 林 治助: 繊維誌, **40**, 130 (1984)
- 6) 小林信吉: *Cell. Commun.*, **1**[2] 17 (1994)
- 7) 特開昭 62-64841: 旭化成
- 8) 山根千弘, 齋藤政利, 岡島邦彦: 繊維学会誌へ投稿中
- 9) K. Kamide, K. Okajima, T. Matsui, K. Kowsaka: *Polym. J.*, **16**, 857 (1984)
- 10) K. Kamide, M. Saito, K. Kowsaka: *Polym. J.*, **19**, 1173 (1987)
- 11) H. Mamers, D. Menz, P. J. Menz: *Appita*, **33**, 201 (1979)
- 12) R. H. Leitheiser, B. R. Bongner, F. C. Grant-Acquah: Proc. Symp. Wood Adhesives Research, Application and Needs, USDA Forest Products Laboratory, P-50 (1980)
- 13) T. Yamashiki, T. Matui, M. Saitoh, K. Okajima, K. Kamide: *Brit. Polym. J.*, **22**, 73 (1990)
- 14) K. Kamide, K. Okajima, K. Kowsaka: *Polym. J.*, **24**, 71 (1992)
- 15) 山根千弘, 齋藤政利, 岡島邦彦: 繊維学会誌へ投稿中
- 16) B. Laszkiewicz, A. Cucuro: *J. Apple. Polym. Sci.*, **50**, 27 (1993)
- 17) 特開平 1-111005, 特公平 3-70006: 旭化成
- 18) 山根千弘, 齋藤政利, 上阪圭介, 片岡直樹, 相良和経, 上出健二: Proc. '94 Cellulose R & D, P. 183 (1994)
- 19) フードケミカル 11 月 P. 23 (1991), 特開平 3-163135