

環境配慮型の新しい繊維について

---- リヨセルとポリ乳酸繊維 ----

New Fibers with Outstanding Environmental Benefits

-----Lyocell and Poly (lactic acid) Fiber-----

駒城素子

Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学生生活科学部)

1. はじめに

19世紀末から20世紀初頭にかけて、キュブラレーヨン(1899年ドイツ Bemberg 社)、ビスコースレーヨン(1900年イギリス)が世に出て以来、人類は天然繊維、特に絹に似た繊維を人工的に作り出そうと努力してきた。それは石炭を主原料とするナイロンの合成(Carothers)と実用化(1938年アメリカ Du Pont 社)をきっかけに、ポリエチレンテレフタレート繊維(1940年代イギリス、アメリカ)、アクリル繊維(1948年アメリカ)などを生み出してきた。20世紀はまさに人間が繊維を合成した時代である。

こうした化学繊維の発展は、20世紀の世界の人口増加による需要に対応して繊維調達を容易にし、かつ新たな機能を提供してきた。しかし、これまでのように絶対量の不足を補い、感性的価値や機能性を付与するに留まらず、今や地球環境適合性が強く要求されている。原料資源面、製造工程及び最終廃棄の各局面でいかに地球環境保全に貢献できるかが非常に重要な課題となっている。

このような背景から、1990年代には従来のレーヨンより省エネルギー、溶媒回収性の点から環境適合性のある製造法を適用する繊維として“リヨセル”が、資源問題を配慮した繊維として、木材パルプでなく成長が速い植物に着目した、竹(バンブーパルプ)やケナフの繊維、さらに農産物製造過程で出る廃棄物を利用した“ポリ乳酸繊維”などが現れた。

ここでは、繊維についての基礎を簡単に解説した上で、リヨセルとポリ乳酸繊維について紹介する。

2. 繊維の特徴と微細構造¹⁾

衣料用繊維は天然・合成いずれも有機高分子化合物であり、融点(T_m)が常温よりかなり高く、温度や圧力条件が満たされれば結晶化する結晶性の線状高分子である。その分子形態は、溶液中あるいは融解状態で糸鞠のように丸まった形の屈曲性高分子であり、結晶化の際、数 nm から数十 nm の厚さの結晶が生成され、その間に非晶がとりこまれた二相状態をとる。この結晶、非晶の周期(長周期 long spacing という)が一方向に揃った構造であることが繊維の特徴である(球晶ではない)。すなわち繊維の“細く長い”特徴が現れる。(なお、“房状ミセル構造”が1930年代に提案されたが、1957年に10nm程度の厚さの折り畳み単結晶;板状晶がポリエチレンで確認され、この構造は否定された。)

このような線状高分子は、配向した固体構造をとるがその規模(太さ)には限界がある。それは、直径数十 nm 以下の太さの、束になった微細な集合体で、“マイクロフィブリル”とよばれる。合成繊維、天然繊維いずれにおいても、これが繊維の構成要素である。このマイクロフィブリルは互いに接合して一本の繊維を造っている。その接合の強さが繊維の力学的性質に大きな影響を与える。すなわちマイクロフィブリル相互の密着性が重要である。なお、分子の配向は結晶相では非常に高いが、非晶相では結晶相より低く、しかも繊維の製造法により大きく異なる。

繊維の熱的性質は、一般にガラス転移点 T_g で評価される。これは非晶相が T_g 以下では固体のように(ガラス状態)ふるまうが、それ以上では軟化して流動性を示すことによる。

繊維ではしかし結晶相が共存するため、 T_g 以上でも十分に固さを保っている。融点 T_m 以上では結晶は消失して液相となる。実際には T_m 以下で軟化が生ずる。

3. リヨセルについて²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾

3.1 開発の背景と特徴

合成繊維には溶融するポリマーが多く、溶融紡糸が可能であるが、セルロースは溶融しないため適当な溶媒に溶かして溶剤紡糸をする。

レーヨンでは、木材パルプを原料としてセルロースを濃アルカリで処理し、二硫化炭素と反応させてセルロースザンテートとする。これを希薄アルカリ水溶液に溶かして紡糸原液（ビスコース）とし、硫酸・硫酸塩の凝固・再生液に紡出する。この際元のセルロースに戻り、二硫化炭素が生成（回収）される。

キュプラでは綿リンターを銅アンモニア溶液に溶かしたセルロース銅アンモニア錯化合物を紡糸原液とし、流下する温水の中を通し（アンモニアの 70~80%が脱離して銅セルロース錯化合物になり）、ついで硫酸浴中で脱銅しセルロースに再生される。

リヨセルは木質パルプを、第三級アミノキサイド；N-メチルモルフォリン-N-オキサイド（NMMO）に溶解し、空気・水から紡糸したセルロース繊維である。

この繊維は製造工程において、ビスコースレーヨンなどのように一旦セルロース誘導体に変えたのち再びセルロースに戻す再生（regeneration）過程を経ずに、直接溶解して紡糸するため「繊維素繊維」あるいは「精製セルロース繊維」とも呼ばれた。

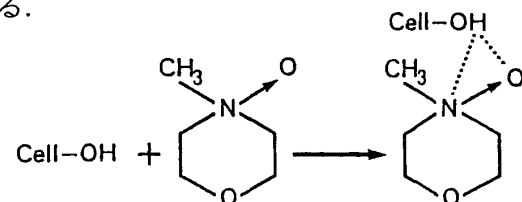
セルロース溶剤の研究は、閉鎖系での使用を前提として 1970 年代から活発に行なわれ、特に NMMO が有望とみなされた（American Enka 社）。さらに 1980 年代にイギリスのコートルズ社（Courtaulds Fibres Ltd.）が工業化をめざし、セルロースステーブルの製造に成功して“Tencel”の商品名で販売した（日本では大森企画が輸入し、製品化した）。一方、オーストリアのレンチング社（Lenzing AG）も同様

のステーブルの開発を進め、“Lyocell by Lenzing”で上市した。現在、原綿は Courtaulds Fibres Ltd., Lenzing AG が生産している。しかし、紡績以降の素材、製品化では日本の技術が優れており先行している。

品質表示名は、欧米では“LYOCELL”と呼称されている（国際化学繊維規格協会、BISFA 承認）。日本国内における繊維組成表示の呼称は「指定外繊維」とし、暫定的に「テンセル」の商標を使用することが認められていたが、1997 年から“リヨセル”，2001 年春に JIS L0204-2 改正の予定で“リヨセル”となる。

3.2 製造法

アミノキサイド系の溶媒である N-メチルモルフォリン-N-オキサイド（NMMO）は溶解中にセルロースの分解をほとんど伴わない溶解法（物理的溶解）として知られている。NMMO（一水和物）は、90℃で溶解して透明な液体になる。ここに試料パルプを投入すると、膨潤と同時に溶解が始まり、溶解は 2 時間で終了し、多少褐色で透明な高粘度の溶液が得られる。具体的な溶解機構はまだ明確にされていないが、セルロースが酸として働くと考えられ、セルロース分子間水素結合（二次結合）を塩基であるアミンが破壊することにより溶解し、NMMO とセルロースの水酸基間で水素結合が再形成されると推定されている。



この紡糸原液はノズルから空気中に出されて延伸され、その後水中に入り固定化される。更に、洗浄・乾燥を行ない、製品となる。この溶解から乾燥までの工程は約 3 時間（レーヨン系では約 24 時間）であり、生産性が高い。なお、NMMO はほぼ完全に回収されて（99.9%以上）再利用され、水の使用量もレーヨン系よりはるかに少ないことから、環境配慮型織

維製造法と行うことができる。

3.3 繊維の構造と物性

リヨセルは結晶化度が高いこと (50, パルプ: 55 程度, レーヨン: 20~30) が大きな特徴で, これはパルプでのセルロースの結晶構造が幾分か保持されたまま, 繊維構造を形成していると推察される。重合度は 560。

さらにリヨセルの場合は, 15~30nm の大きさの微小孔が繊維軸に沿って多数存在しており, この孔とセルロース分子との界面は多孔性表面領域 (PSA, Pore Surface Area) と呼ばれている (レーヨンの場合は無定形の大きな孔が存在する)。そのためリヨセルのマイクロフィブリルは, 湿潤状態で長時間強い摩擦を受けると接合が離れやすく繊維軸に沿ってフィブリル化 (分繊化) する。これがリヨセルの大きな特徴でもある。

このような多孔性表面領域の存在は水中での膨潤状態に影響し, リヨセル繊維の断面積方向の膨潤度は長さ方向より著しく大きく, レーヨンと大きく異なる。この特徴は, リヨセル布が水にぬれるとバリバリに硬くなるが, 乾燥して少しもむと元の柔らかさに戻ることも関連している。しかしながらレーヨンに比べて, 水にかかわる平衡水分率, 吸水率, 膨潤度, すべてが低い。

リヨセルの力学的特性は, 他の人造繊維よりはるかに強く, 特に引っ張り強度はポリエステル繊維に匹敵する。また湿強度も高く, これは分子間水素結合が発達した構造に由来すると指摘されている。

3.4 リヨセルの加工と衣料繊維への展開

リヨセル繊維のフィブリル化を促進し, かつ風合いを変える加工の一つとして, “モミ” “タタク” という操作とセルラーゼ酵素処理が多用されるようになり, 日本ならではの独自の生地加工技術が発展した。この加工により柔らかさ・しなやかさ・ドレープ性・深みのある色と光沢など独特の風合いが得られ, 衣料繊維への用途が拡大できた。加工機器としてニドム機が開発された (1992 年秋)。布

の状態では次のような工程により行なわれる。

生機→糊抜き→モミ, タタキ加工→酵素...
失活処理→湯洗い→染色

染色に関しては, 反応・直接・バット・硫化・ナフトール, いずれの染料も適する。

3.5 酵素処理

リヨセル布をセルラーゼ処理することで, フィブリル化したものが表面で除去されることを, 顕微鏡により観察できる。

エンド型, エキソ型を含む多成分セルラーゼにより処理すると, 繊維中の還元末端基量は攪拌速度が小さい場合 (60 cpm 以下) は減少するが, 機械力を増加すると (80cpm 以上) 増加し, 繊維中でのポリマーの切断が著しくなり内部にまで損傷が及ぶと考えられる。一方毛羽の末端基量は 60~100 cpm においてほぼ一定であった。エンド型主体の単一成分セルラーゼでは, 機械力の増加とともに繊維の還元末端基量が減少, 毛羽中の末端基数が増加し, 毛羽除去効果が著しいと考えられる。

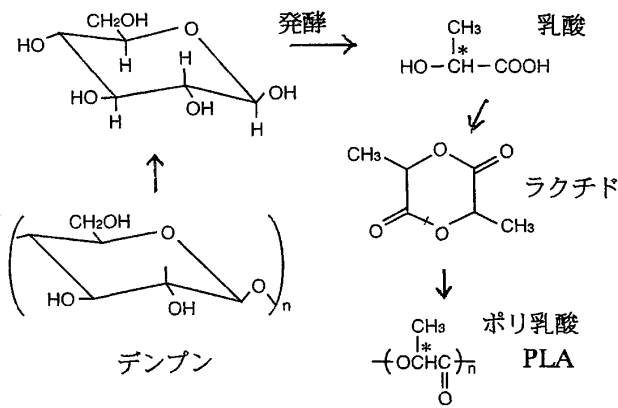
4. ポリ乳酸 (PLA) 繊維⁸⁾

4.1 開発の背景

Carothers は低分子量ポリ乳酸の合成法を発表し (1932 年), Du Pont 社は高分子量のポリ乳酸の特許を取得している (1954 年)。アメリカの大手穀物メーカー Cargill は 1989 年~1995 年に, デンプンの乳酸発酵・ラクチド合成過程を研究した。そこには, 工場で大量にでるトウモロコシの葉や茎など廃棄物の利用を検討していた背景がある (Blair 工場での 1995 年のトウモロコシ処理は 6000 万 t/年, そのうち飼料 40~60 万 t, 油 35 万 t, エタノール製造 30 万 kL)。それをさらに開環重合してポリ乳酸にする技術を, 化学メーカーである Dow Chemical が提供し, 1997 年に両者が合弁会社 Cargill Dow Polymers を設立, 2000 年 9 月から Cargill Dow 社として “Nature Works™PLA” の生産を開始した。したがって, 現在までにこのポリマーの供給はほとんど Cargill Dow 社が行なっている。

しかし, ポリ乳酸繊維自体はトウモロコシ

以外にもデンプンであれば原料となることからサトウキビのしぼりかすを始めとして農産廃棄物を利用することが可能で、資源循環型ポリマー製造法として現在脚光を浴びている。



4.2 生分解性その他の物性

乳酸には光学異性体 L-体 (天然物構造) と D-体, その混合であるラセミ体があるが, L-体系のポリ乳酸 (PLLA) は T_g : 53°C, T_m : 178°C である. このポリマーの最大の特長は, 生分解性があることで, 土壌中では分解に 1~3 年を要するが, 管理されたコンポスト中では, 45 日経過でセルロースパウダーと同程度の分解度を示す. これには T_g 以上で加水分解反応が促進されることも関係する.

この他, 紫外線に安定 (耐光性あり), 低燃焼性, 透明で硬いシート (L-体からの PLLA) ができるなどである. ポリ乳酸は樹脂, 繊維として利用されるが, 現段階では樹脂での利用が多く, 生分解性プラスチックとして有用である. この点を利用して, 特に農業用途に有望で, ビニールハウス用シート (将来 “PLA ハウス” などとなるかもしれない), 園芸用ポット, 土壌改良用ネット, また, 台所生ゴミ用ネット (水切りゴミ袋), 歯ブラシなどに開発されてきている. 我が国では島津製作所民生品部 (ラクティ), 三菱樹脂 (エコロジー), 三井化学 (レイシア Lacea), など数社がすでに実用化している.

4.3 繊維としての課題

繊維としては, ユニチカ (テラマック Teramac), クラレ (プラスターチ Plastarch), カネボウ合繊 (ラクトロン) などが開発して

いる. ポリ乳酸樹脂自体は結晶化しやすく, 熔融紡糸により繊維になる. しかし L 体系の PLLA は耐熱性が低いため, 衣料用途に重要な染色やその他の加工などの一連の工程で十分な効果が得難いことが問題である. 今後 L,D 体混合系 (T_m : 240°C) にするなど改質の余地がある.

なお, ポリエステル繊維 (PET) と比較し同程度の水分率, 引張り強度を有し. ヤング率はやや小さい.

4.4 ポリ乳酸繊維の今後

原料供給から廃棄までリサイクルする資源循環型社会の構築は不可欠であり, これまで PET が主流であった衣料用合成繊維も PLA などに替わって行く可能性がある.

5. おわりに

前世紀末に出現した新しい繊維を紹介したが, 今後はすでにある繊維の 3R (リデュース, リユース, リサイクル) の方策を真剣に研究しなくてはならない時期にきている.

前世紀に発展した科学技術の恩恵を享受した私達は, そのお返しとして 21 世紀には, 何とか地球環境の修復をはかり, 経済優先ではなく, 真に豊かな生活の実現をめざしたいものである.

参考文献

- 1) 宮坂啓象, 岡本三宣, “新合成繊維” 大日本図書, 1996
- 2) 園部 茂, 並川博, 繊維と工業, 53, 46, 58 (1997)
- 3) 曹, 蒲田, 早水, 柴山, 野村, 繊維学会誌, 51, 422-431 (1995)
- 4) 松崎, 宇田, 繊維と工業, 38, 156-165 (1982)
- 5) 上坂圭介, 繊維と工業, 50, 342-345 (1994)
- 6) 吉岡由紀子, お茶の水女子大学生活科学部卒業論文 (1998)
- 7) 栗本美穂, お茶の水女子大学家政学研究科修士論文 (1998)
- 8) NFA, “ポリ乳酸繊維の生産, 加工技術開発, 商品化検討セミナー”, 2000,2001