

# 新規セルロース溶媒の利用方法に関する研究

大市 貴志, 可児 浩, 吉田 昌充, 吉田 光則

## Study on Application Technology of New Solvents for Cellulose

Takashi OHICHI, Hiroshi KANI, Masamitsu YOSHIDA, Mitsunori YOSHIDA

キーワード：セルロース, キトサン, 溶解性溶媒, 湿式紡糸

### 1. はじめに

脱石油資源や環境保護の観点から天然素材の有効活用が幅広く求められるようになってきている。セルロースやキチン・キトサンなどの天然多糖類は、北海道内に豊富に存在し、かつ再生産可能な重要な高分子素材である。しかしながら、熱分解温度以下では融解せず、また、汎用の単一有機溶剤にも不溶であることなどから、高分子材料として利用するには成形加工やその用途が限定されている。最近、穏和な条件下でセルロースを溶解する新規の溶媒が報告されている<sup>1)</sup>。この溶媒は、セルロースを誘導体化せずに直接溶解することから、セルロースの利用方法を広げる可能性が考えられる。

本研究では、このセルロース溶解性溶媒であるアミン類/チオシアン酸塩類を用いたセルロースの溶液紡糸およびセルロースと種々の天然高分子ないし合成高分子との複合化について予備的試験を行い基礎的な知見を得たので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

天然セルロースには重合度の異なる3種類を使用し、重合度の低い順にMERCK社製微結晶セルロース、日本製紙ケミカル社製KCフロックW-100、NSPPパルプを用いた。天然高分子であるキトサンはAldrich社製の中分子量タイプを用いた。合成高分子として和光純薬工業社製のポリビニルアルコール(PVA)重合度1,000の完全けん化型を用いた。これらの試料は、いずれも一昼夜以上減圧乾燥して使用した。

セルロース溶媒には、チオシアン酸カリウム(KSCN)のエチレンジアミン無水物(EDA)に対する飽和溶液を用いた。

KSCNは市販特級品を105℃で減圧乾燥して使用した。EDAは市販特級品をそのまま使用した。

#### 2.2 セルロースの溶液紡糸

セルロース溶媒は、EDAにKSCNを重量比で55.2/44.8となるように加え、窒素雰囲気下で攪拌混合し調整した。EDA/KSCN溶媒に対し重量で3ないし10%のセルロース粉末を加え、チャック付きプラスチック製バッグ中で60℃に加熱、混練して溶解液を調整した。(図1)

セルロース溶解液を図2に示したステンレス製紡糸管に移し、紡糸管温度を80℃に昇温した後、ガス圧により溶解液を紡糸管底部の単糸ノズルより空気中に吐出させた。吐出させた溶解液をエアギャップ5cmでゲル化剤を入れた凝固浴中に無緊張状態で導き紡糸を行った。ノズルの内径は0.5mm、L/D=20とした。また、凝固浴には蒸留水、メチルアルコールおよびアセトンを用い、繊維構造を形成する際のゲル化剤の影響を検討した。



図1 セルロースの溶解液



図2 紡糸装置

事業名：一般試験研究

課題名：道産多糖類から機能性複合材料の創製に関する研究

### 2.3 セルロースの複合体の調整

前述と同様に調整したEDA/KSCN溶媒に対しW-100およびキトサンを各5% (w/w) 加え、セルロースとキトサンの混合溶解液を調整し、2.2項と同条件で溶液紡糸を行い、セルロースとキトサンの複合繊維の形成を試みた。

また、W-100およびPVAを適宜混合し、EDA/KSCN溶媒に対し5% (w/w) を加えた溶解液を調整してガラス板上にフィルムアプリケーターを用いて塗布した。直ちにメチルアルコール中に浸せきしてセルロースとPVAの複合フィルムの作製を試みた。

### 2.4 引張試験

紡糸した糸条について湿潤状態で万能材料試験機を用い強伸度を測定した。糸条は、凝固浴中に一昼夜以上放置し、浴中から取り出して直ぐに引張試験を行った。測定条件は、試料長40mm、引張速度50mm/minとした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 セルロースの溶解性および溶液紡糸

EDA/KSCN溶媒は、セルロースの重合度が高いNSPPパルプを3% (w/w) 程度まで溶解可能であった。また、セルロースの重合度が低いほど溶解性は高くなり、微結晶セルロースおよびW-100では10% (w/w) 以上溶解した。セルロース溶解液の性状は、溶解したセルロースの重合度、セルロース濃度および温度により流動性のある液体状から固いゲル状まで変化した。

80 で粘ちょうな流動体となるW-100の10%溶解液を用いて溶液紡糸を試みたところ、図3に示した直径0.3mmの糸条が得られた。凝固浴の種類により糸条の性質が異なっていて、水では白色の固くてもろい、メタノールおよびアセトンでは透明な弾力性のある糸条が得られた。レーザー顕微鏡による糸条の表面性状を図4に示した。水で凝固した糸条は微細な凹凸でざらついた表面性状であったが、アセトンでは滑らかな表面性状であった。



図3 各凝固浴でのセルロース繊維 (左側：蒸留水、右側：メタノール)

図5に溶解前のW-100および水、アセトンで凝固させた糸条のX線回折図を示した。W-100からは天然セルロースの特徴であるセルロース由来のピークが見られた。水で凝固させた糸条はセルロース由来のピークが見られ結晶が生じていると思われる。アセトンで凝固させた糸条からはピークが観察されず、結晶化されていない無定型セルロースの状態であると思われ、凝固浴中で延伸が可能であると考えられる。

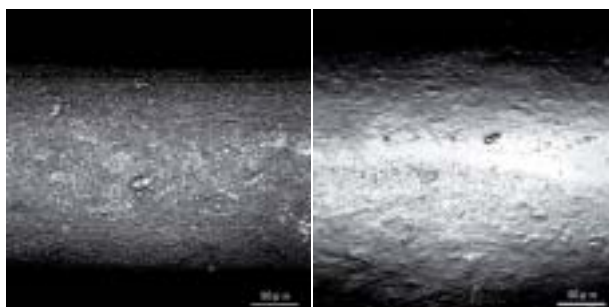


図4 レーザー顕微鏡による糸条表面の観察 (左側：蒸留水、右側：アセトン)

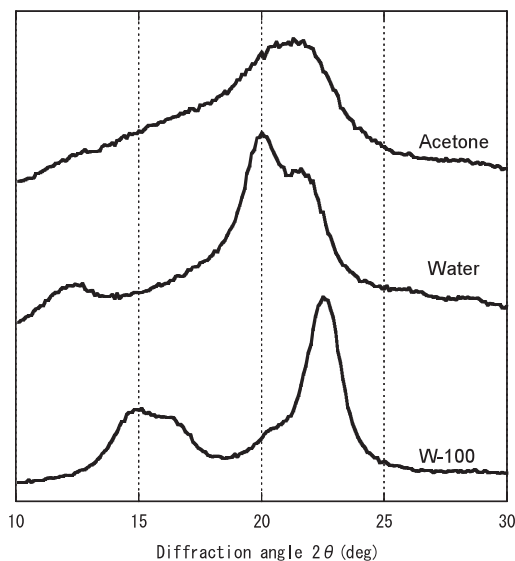


図5 各凝固浴で得られたセルロース繊維のX線回折図

糸条の引張試験での荷重 - ひずみ曲線を図6に示した。縦軸は単糸に付与される荷重を表示した。水で凝固させた糸条はもろく伸びが無く、延伸が困難なことから紡糸加工には不適であった。メタノールおよびアセトンを用いた糸条は、降伏荷重以降も直ぐに破断せず伸びが30%程度まで一定荷重で延伸していることから、凝固浴中で繊維の延伸が可能となり、より強力なセルロース繊維を形成できる可能性が示唆された。

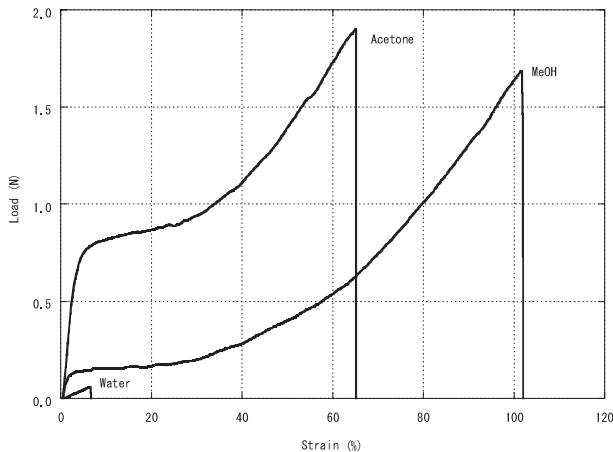


図6 セルロース糸条の荷重-ひずみ曲線

### 3.2 セルロースとキトサンの複合化

天然多糖類の一種であるキチン・キトサンでは、脱アセチル化度の高いキトサンがEDA/KSCN溶媒に穏和な条件下で溶解した。セルロースとキトサンを混合した溶解液を用いて溶液紡糸を試みたところ、図7に示した直径0.2mmの糸条が得られた。セルロース単独の場合と同様に凝固浴の種類により糸条の性質が異なっていて、水では白色の固くてもろい、メタノールでは透明な弾力性のある、アセトンではわずかに白色を帯びた透明で弾力性のある糸条が得られた。

図7 各凝固浴でのセルロース/キトサンプレンド繊維  
(左側：蒸留水、右側：メタノール)

糸条の引張試験での荷重-ひずみ曲線を図8に示した。水で凝固させた糸条は、もろく非常に弱いものであり紡糸加工には不適であった。メタノールおよびアセトンを用いた糸条は、数十%の伸びが認められた。また、荷重-ひずみ曲線はゲル化剤で異なり、メタノールは降伏荷重後に一定荷重で延伸し、その後荷重が増加し破断した。アセトンは、降伏荷重後に一定割合で荷重が増加しながら延伸し破断に至った。これらのことより、EDA/KSCN溶媒を用いることによりセルロースとキトサンの複合繊維を紡糸することが可能であり、繊維構造を形成する際のゲル化剤の種類により、複合繊維の特性が異なることが示唆された。

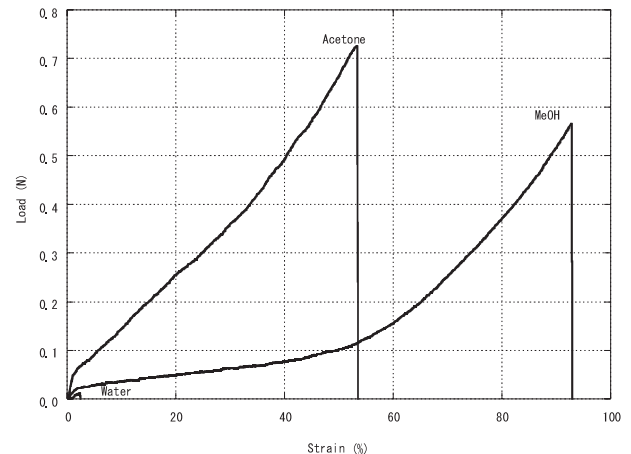


図8 セルロース/キトサン複合化糸条の荷重-ひずみ曲線

### 3.3 セルロースとPVAとの複合化

生分解性を有する合成ポリマーであるPVAは、EDA/KSCN溶媒に加温することにより溶解した。W-100およびPVAを100/0 ~ 0/100の比率で適宜混合し、EDA/KSCN溶媒に対し5% (w/w)を加えた溶解液を用いて溶液凝固法によりブレンドフィルムを製膜することを試みた。

図9にセルロースとPVAの比率が50/50の複合化フィルムを示した。メタノールで凝固させたフィルムは全ての混合比率において図9に示したようなほぼ透明なフィルムが得られた。得られた各フィルムのDSC測定結果を図10に示した。232に現われるPVAの融解ピークは、セルロースの含有率が高くなるにつれてPVAの融点が低下し、ブレンドフィルムでは観測されず、セルロースとPVAが相溶化している可能性が示唆された。

図9 セルロース/PVAの複合化フィルム  
(W-100/PVA=50/50)

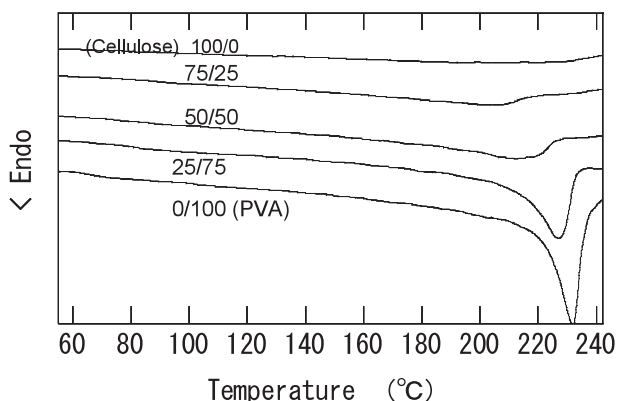


図10 セルローズ/PVAブレンドのDSC曲線

#### 4. 結 び

新規セルローズ溶解性溶媒であるEDA/KSCN溶媒を用いたセルローズの溶液紡糸およびセルローズと異種高分子との複合化について検討し、以下の知見を得た。

(1) EDA/KSCN溶媒は、セルローズの重合度が高くなると溶解性は低下するものの、高い重合度を持つNSPPパルプについても溶解可能であった。

(2) 材料化のために溶液紡糸方法による繊維化について検討した結果、エアギャップ紡糸法により繊維化が可能であることが示唆された。

(3) 繊維構造を形成する際の凝固浴中のゲル化剤の種類により、ゲル状である糸条の特性が異なっていた。ゲル化剤にメタノールおよびアセトンを用いると、凝固浴中で繊維の延伸が可能となり、より強力なセルローズ繊維を形成できる可能性が示唆された。

(4) EDA/KSCN溶媒は、天然セルローズだけでなくキトサン及びPVAについても溶解することがわかり、複合化が可能であることが示唆された。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの貴重な助言を頂いた北見工業大学の服部和幸氏に深く感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) K.Hattori, J.A.Cuculo, and S.M.Hudson, New Solvents for Cellulose : Hydrazine/Thiocyanate, J. Polym.Sci.Part A : Polym.Chem.,40,pp601-611(2002)
- 2) K.Hattori, E.Abe, T.Yoshida, and J.A.Cuculo, New Solvents for Cellulose. . Etylendiamin/Thiocyanate Salt System, Polym.J.,36,No.2,pp123-130(2004)