

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12238

研究課題名（和文）セルロース利用促進のために飛躍的に生産速度を向上させる新規セルロース紡糸法

研究課題名（英文）New high-speed spinning process for preparing regenerated cellulose fiber

研究代表者

後藤 康夫（Gotoh, Yasuo）

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60262698

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体（IL）を溶媒とするセルロース溶液を用いた乾湿式紡糸において、紡糸線が凝固剤から受ける抵抗を低減することにより、セルロース再生繊維の高速紡糸化を試みた。イミダゾリウム系ILを選定し、微細な水霧を凝固に利用することで凝固剤による抵抗を大幅に抑制し、さらに種々の紡糸条件（ノズル形状、セルロースの分子量や濃度、紡糸液温度等）を精査することで、紡糸速度1000m/minを超えるセルロースの再生繊維化に成功した。また紡糸の安定化および高速化には、エアギャップの温湿度の制御が極めて重要であることを把握した。本検討で得られた知見は、セルロース再生繊維の生産性向上の大きな足掛かりとなる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、高速紡糸化に必須の優れた曳糸性・紡糸性を示すセルロース溶液の特徴ならびに紡糸条件を明確化し、狙い通りに高速紡糸を達成できたことが挙げられる。
社会的意義としては、セルロース再生繊維の大幅な紡糸速度向上を実現できたことから、ビスコース法からリヨセル法への置き換えにより有害物質排出量や製造時エネルギーの削減が期待される点が挙げられる。またセルロース繊維材料の利用拡大に繋がれば、繊維系マイクロプラスチック排出問題やカーボンニュートラル社会構築に係る課題を解決する一助となる技術になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In dry-jet wet spinning using a cellulose solution with ionic liquids as solvent, we attempted to enhance the spinning speed of regenerated cellulose fibers by reducing the resistance from the coagulant. The resistance of the coagulant was greatly suppressed using fine water mist for coagulation. In addition, by selecting imidazolium-based ionic liquids, and tuning various spinning conditions (nozzle shape, molecular weight and solution concentration of cellulose, spinning temperature etc.), we succeeded in preparing of regenerated cellulose fiber at a spinning speed of over 1000m/min. We also found that controlling the temperature and humidity of the air gap was extremely important for stabilizing and speeding up spinning. The results in this study will be knowledge for improving the productivity of regenerated cellulose fibers.

研究分野：繊維材料

キーワード：セルロース 溶液紡糸 イオン液体 高速化 エアギャップ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学繊維の世界生産量は 7000 万トン/年で、このうち 80%は非生分解のポリエステルである。そして着用や洗濯等を通じてマイクロプラスチックとして自然界に大量放出される。自然に還る化学繊維への置き換えは急務であり、一翼を担える有力候補がセルロース再生繊維 (以下、再生繊維) である。

再生繊維は、セルロースパルプを溶媒で溶かして湿式紡糸することで製造され、一般に "レーヨン" の呼称で知られている。発明から 120 年を経て、再生繊維は全世界で年産 300 万トンを超え、自然にも人にも優しい性質が消費者に受け入れられ、人口増加率を大幅に上回る割合で増産されている。

再生繊維の製造法や物性は、長年に亘って世界中で膨大な研究が行われてきた。紡糸良否の鍵となるセルロース溶媒は多数発明されたが、量的観点より実用されている製造法は、ビスコース法、リヨセル法の 2 種に限られ、+ で世界の生産量の 98%を占める。このうち 93%の生産量を誇るビスコース法は、易可燃・神経毒性の二硫化炭素 (CS_2) を使用することから、これを脱却してリヨセル法へ転換する流れが欧州を中心に顕著になっている。

一方のリヨセル法は、有機溶媒の N-メチルモルホリン-N-オキド (NMMO) に溶解させたセルロース溶液をノズルから水中に吐出・凝固させ、洗浄・巻き取りするシンプルな方法であり、設備・生産コストを大幅に削減できる。さらに溶媒リサイクル率は 99%と優秀で、環境負荷が小さいことも、リヨセル法の重要性を増す要因となっている。

再生繊維は、その生産速度 (紡糸速度) に大きな課題を抱える。紡糸速度は、いずれの製造法も高々 100m/min 程度に留まり、数千 m/min の紡糸速度を持つポリエステルと比べ、生産性 (コスト面) で圧倒的に不利である。紡糸速度の向上を阻む二つの要因は、「紡糸液の凝固速度の遅さ」と「走行する繊維に対して作用する凝固液 (水) の抵抗」である。この課題に対して新規紡糸法の開発に取り組む研究者は、現在日本はおろか世界中にほとんどいない。言い換えると大幅な再生繊維の利用拡大に繋がる「紡糸速度の飛躍的向上」をもたらすブレークスルー技術の確立は、学術的・実用的両面で検討する価値は非常に高いことが本課題の背景にある。

2. 研究の目的

世界に先んじてセルロース再生繊維の高速紡糸技術を開発することは、高い独自性・独創性があると同時に、環境問題の観点からも緊急性の高い課題である。本研究では、今後著しい成長が見込まれる乾湿式紡糸を用いる「リヨセル法」によりセルロース再生繊維の生産速度を飛躍的に向上させることを目的とした。具体的には、紡糸繊維の物性やリサイクル性の観点から、NMMO より優れた溶媒であるイオン液体 (IL) をリヨセル法に採用し、曳糸性に優れたセルロース溶液を調製・紡糸し、凝固液からの抵抗を低減することで、再生繊維の紡糸速度を 1000m/min に引き上げること目標とした。

3. 研究の方法

NMMO に比べて、速やかな凝固を可能にするイミダゾリウム系 IL を溶媒とした紡糸液を用い、数 μm の微細な水霧 (ドライミスト) を凝固に利用して繊維に発生する抵抗を著しく低減させることで、紡糸速度を大幅に高めた「高速リヨセル法」を実施した。その概略を、従来技術と共に Fig.1 に示す。IL には、1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) および 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate (EmimDEP) を用いた。IL を本研究で用いた理由は、IL が NMMO の代替溶媒としてリヨセル法をそのまま適用できること、熱安定性、難燃性、不揮発性に起因して NMMO 以上に高いリサイクル性を有すること、今後溶媒の価格化が見込まれること、等が挙げられる。また NMMO より高性能な繊維が得られるという性能面でアドバンテージがあることも大きな理由である。

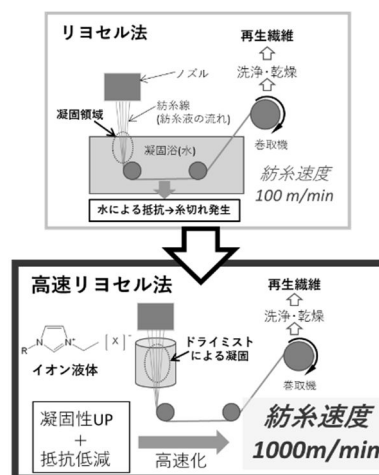


Fig.1 セルロース再生繊維の高速

4. 研究成果

2 種類の溶媒を使用して紡糸速度向上を企図して行った検討結果を、それぞれ下記項目 (1)、(2) に示す。

(1) BmimCl を用いた紡糸

セルロース再生繊維の原料には、重合度 1200 程度の溶解パルプを使用した。7wt%セルロース/BmimCl 紡糸液のレオロジー特性として、20~120 の各温度で動的貯蔵弾性率 G' を調べたところ、温度 - 時間換算則に基づき G' の角周波数依存性は一本のマスターカーブを描けたことから、広い温度・時間範囲で溶液として振る舞うことが明らかとなった。また、紡糸速度に対応

するひずみ速度領域での伸長粘度は、おおよそ一定であったことから、用いた紡糸液は 20s^{-1} 以上の伸長ひずみ速度でニュートン流体に近い挙動をとることが分かった。このことからセルロース/IL 溶液は、ノズル内・エアギャップ中のような伸長流動場で絡み合いが比較的解きほぐれやすく、高速紡糸に適した溶液であることが明らかとなった。絡み合いのほぐれやすさは、セルロースが半剛直高分子であり、元々絡み合いを形成しにくい分子構造に起因すると推定された。

Fig.2 には、温度・湿度を変化させた際の紡糸線の最大巻取速度とエアギャップ (AG) 長の関係を示す。最大巻取速度は、ノズルから吐出された紡糸液 (紡糸線) をピンに直接巻き取り、紡糸線が破断した時の巻取速度と定義し、紡糸液の曳糸性を表す指標である。図より温湿度環境により、最大巻取速度が大きく変化する。高温・高湿 (30、80%RH) では、AG 長が 10cm 以下ではほぼ巻き取れず、AG を大きくても曳糸性は極めて低水準である。これに対して、低温・低湿では AG 長が 10cm 以上では巻取速度が $900\text{m}/\text{min}$ を超え、極めて高い曳糸性を示した。詳細は示していないが、さらに紡糸条件を最適化することで最大巻取速度は $2000\text{m}/\text{min}$ を超えたことから、凝固液からの抵抗が大きくなれば本課題で目標とする $1000\text{m}/\text{min}$ は余裕を持って達成可能であることを確認した。

7wt% セルロース/BmimCl 紡糸液を用いて、ドライミスト凝固チャンバーを用いて高速紡糸を試みた。紡糸液吐出量 $0.2\text{mL}/\text{min}$ 以上で紡糸速度 $1000\text{m}/\text{min}$ を達成することができた。ただ紡糸速度 $1000\text{m}/\text{min}$ を超えると、紡糸線の安定性が低下し長時間連続した繊維を採集することが難しかったので、キャラクター化用試料は、吐出量 $0.2\text{mL}/\text{min}$ とし $800\text{m}/\text{min}$ でサンプリングした繊維を用いた。

Fig.3 には紡糸繊維の SEM 像を示す。側面観察した範囲では、繊維同士はわずかに固着する傾向を示すものの、繊維径は整っており、かなり細い繊維であることが分かる。

Fig.4 には、異なる凝固条件にて作製した再生繊維の応力 - ひずみ曲線を示す。凝固以外の紡糸条件は同一とした。凝固液は 15 の水とした。図より液からの抵抗が大きな静止水中では、巻取速度は最大 $150\text{m}/\text{min}$ 程度にとどまったが、引張強度は最も高い。また静止水中と比べて走行繊維との速度差が小さい流動水中では、紡糸速度は $200 \sim 250\text{m}/\text{min}$ まで増加するが、引張強度は低下した。 $800\text{m}/\text{min}$ で巻き取ったドライミスト凝固繊維は、さらに強度は低下した。それでも 300MPa 程度の引張強度を有し、また破断伸度は大きいことから、マイクロプラスチックのポリウムゾーンである衣料用繊維として必要な強伸度は確保できている。

Fig.5 に示す X 線回折像からも強度発現を間接的に担保する結晶性および結晶配向度 (0.903) を確認した。紡糸速度の増加に伴って繊維強度が低下したのは、凝固させて分子配向を固定化するまでの時間が不足したためと推察した。ドライミスト中でいかに短時間で繊維構造を固定化するのが物性向上への課題と考えられる。

(2) EmimDEP を用いた紡糸

EmimDEP を溶媒とした紡糸については、紡糸速度を犠牲にして力学物性の向上を企図した試験を行った。具体的には、凝固性を高めるために吐出量を $0.02\text{mL}/\text{min}$ と大幅に下げ、紡糸繊維がより吐出されるように 100 の高速熱風を随伴させるよう二重同心円ノズルを用いた溶液ブロー紡糸を行った。繊維原料には重合度 2200 程度の溶解パルプを使用した。凝固液はドライミストである。Table 1 に熱風速度を変化させた際の可紡巻取速度の試験結果をまとめた。表より明らかのように、熱風速度を高めると紡糸が安定し、より高い速度で巻き取ることができた。ま

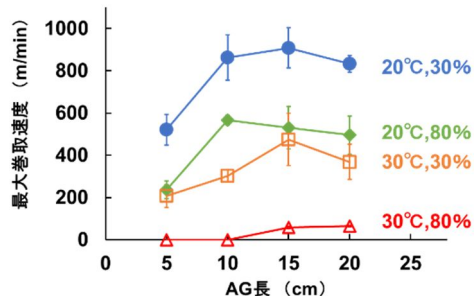


Fig.2 種々のエアギャップ温湿度における紡糸液の曳糸性試験

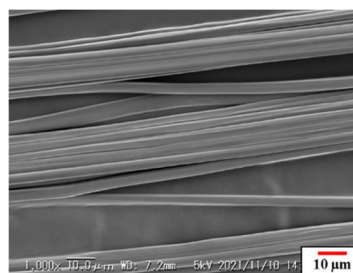


Fig.3 巻取速度 $800\text{m}/\text{min}$ で紡糸した再生繊維

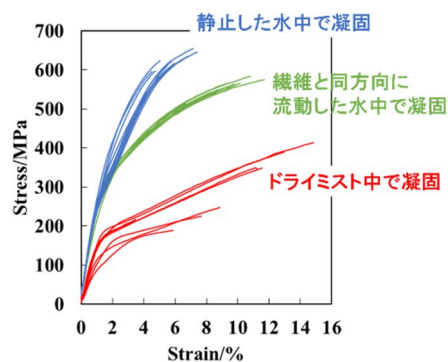


Fig.4 異なる凝固条件下で採糸した再生繊維の応力 - ひずみ曲線

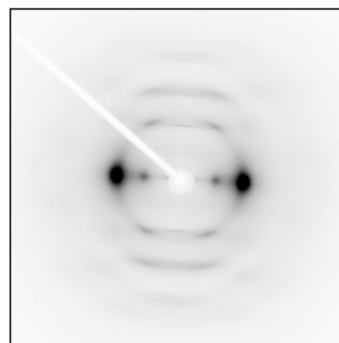


Fig.5 ドライミストで紡糸した再生繊維の X 線回折像

た Fig.6 の SEM 像に示すように、得られた繊維はかなり細径にも関わらず、安定して巻き取れた。さらに Fig.7 に示す応力 - ひずみ曲線より、高速熱風下で紡糸した繊維は、巻取速度は 1000m/min には届かないものの、高い結晶配向性を有し、力学強度的にも優れていることが分かった。今後、凝固能率を高めるとともに吐出量を高めることでより高い巻取速度が実現できると推察される。

以上(1)、(2)で示した結果より、セルロース再生繊維の紡糸速度を大幅に高める目標は達成された。今後、原料パルプの選定や紡糸条件の更なる検討により、紡糸速度に加えて物性向上を向上させることができるものと期待される。

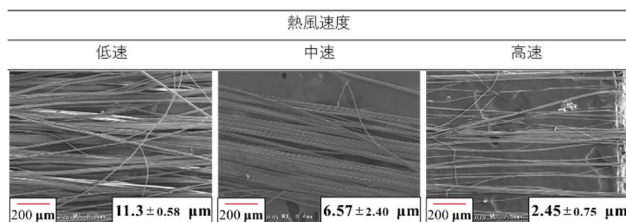


Fig.6 異なる熱風で巻き取った繊維の SEM 像

Table 1 セルロース/EmimDEP 溶液の紡糸時の熱風速度と巻取速度の関係

熱風速度	熱風速度 (m/s)	巻取速度 (m/min)
低	85	10.8
中	115	58
高	203	467

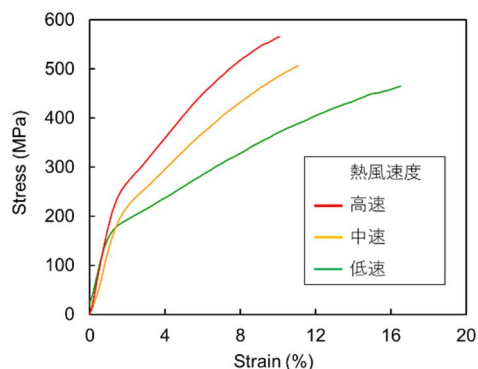


Fig.7 異なる熱風で巻き取った繊維の応力 - ひずみ曲線

学会発表

- 1) 篠崎光記、坂本敦、後藤康夫、セルロース溶液の乾湿式紡糸の高速化、2020 年繊維学会年次大会 (6/10, 2020 年, 東京)
- 2) 坂本敦、篠崎光記、小池周作、後藤康夫、イオン液体を溶媒とするセルロース溶液の性質、2020 年繊維学会年次大会 (6/10, 2021 年, 東京)
- 3) 東谷祐樹、北山秀超、張 佳平、後藤康夫、重合度がセルロースの溶液ブロー性に及ぼす影響、2020 年繊維学会年次大会 (6/11, 2021 年, 東京)
- 4) 東谷祐樹、後藤康夫、溶液ブロー紡糸で作製したセルロース繊維の構造・物性、2021 年繊維学会年次大会 (6/9, 2021 年, 東京)
- 5) 篠崎光記、坂本敦、後藤康夫、再生セルロース繊維の紡糸速度向上に関する研究、2021 年繊維学会年次大会 (6/10, 2021 年, 東京)
- 6) 東谷祐樹、後藤康夫、溶液ブロー紡糸におけるセルロースの重合度・溶液濃度が繊維形態に及ぼす影響、2021 年繊維学会年次大会 (6/10, 2021 年, 東京)
- 7) 坂本 敦、篠崎光記、後藤康夫、乾湿式紡糸時のエアギャップ雰囲気セルロース/イオン液体溶液の紡糸性に及ぼす影響、2021 年繊維学会年次大会 (6/10, 2021 年, 東京)
- 8) 宮腰和希、坂本 敦、篠崎光記、後藤康夫、イオン液体を溶媒に用いた再生セルロース繊維の紡糸および物性に及ぼす影響因子、2022 年繊維学会年次大会 (6/9, 2022 年, 東京)
- 9) 津田真伽、宮腰和希、山口優太、後藤康夫、SEC 測定のための難溶解性再生セルロース繊維の溶解前処理方法について、2022 年繊維学会秋季研究発表会 (11/9, 2022 年, 鳥取)

図書

- 1) 後藤康夫、イオン液体の実用展開へ向けた最新動向(大内幸雄監修) 8 章 1(総ページ数 7)、シーエムシー出版、2022 年

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 東谷祐樹、後藤康夫
2. 発表標題 溶液ブロー紡糸で作製したセルロース繊維の構造・物性
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会（6/9, 2021年, 東京）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠崎光記, 坂本敦、後藤康夫
2. 発表標題 再生セルロース繊維の紡糸速度向上に関する研究
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会（6/10, 2021年, 東京）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東谷祐樹、後藤康夫
2. 発表標題 溶液ブロー紡糸におけるセルロースの重合度・溶液濃度が繊維形態に及ぼす影響
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会（6/10, 2021年, 東京）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本 敦、篠崎光記、後藤康夫
2. 発表標題 乾湿式紡糸時のエアギャップ雰囲気セルロース/イオン液体溶液の紡糸性に及ぼす影響
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会（6/10, 2021年, 東京）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠崎光記、坂本敦、後藤康夫
2. 発表標題 セルロース溶液の乾湿式紡糸の高速化
3. 学会等名 2020年繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本敦、篠崎光記、小池周作、後藤康夫
2. 発表標題 イオン液体を溶媒とするセルロース溶液の性質
3. 学会等名 2020年繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東谷祐樹、北山秀超、張 佳平、後藤康夫
2. 発表標題 重合度がセルロースの溶液フロー性に及ぼす影響
3. 学会等名 2020年繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮腰和希、坂本 敦、篠崎光記、後藤康夫、
2. 発表標題 イオン液体を溶媒に用いた再生セルロース繊維の紡糸および物性に及ぼす影響因子
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 津田真伽、宮腰和希、山口優太、後藤康夫
2. 発表標題 SEC測定のための難溶解性再生セルロース繊維の溶解前処理方法について
3. 学会等名 2022年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 後藤康夫（大内幸雄監修）	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 7
3. 書名 イオン液体の実用展開へ向けた最新動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------