

植物由来の透明な紙「セルロースフィルム」 の環境適性と包装材料への展開

フタムラ化学株式会社
中部統括 開発G グループリーダー 花市 岳

1. はじめに

セルロースフィルムは持続可能な資源である木材を原料としたバイオマスフィルムである。紙と同じく木材パルプの主成分であるセルロース（グルコースがβ結合していったもの）からできており、性質も紙と似ていることから「透明な紙」という言い方を我々はしている。実はこのセルロースを素材としたフィルムは、オブラートのようなでんぷん質フィルムと同じくプラスチックフィルムが開発される以前から存在するフィルムであった。包装フィルムという分野では一時代を築いた素材で、開発されてから 40 年ほどは包装フィルムの首位を走っていたフィルムである。一度プラスチックフィルムに王座を奪われてからは数量が減る一方となったが、昨今の環境問題（特に海洋マイクロプラスチック問題）が取り沙汰されてからは、生分解性バイオマスフィルムという従来とは違ったアプローチで再び脚光をあびることとなった。図1にセルロースとでんぷんの構造式を示す。

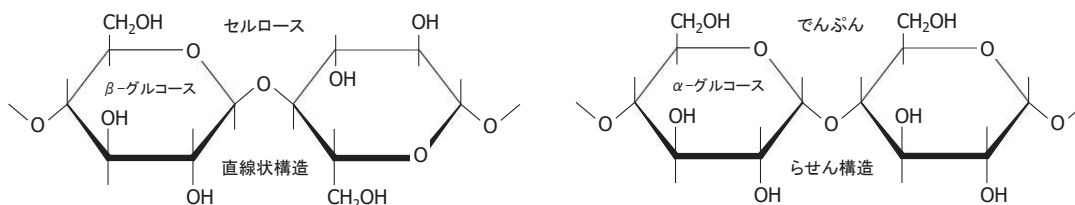


図1 セルロースとでんぷんの構造の違い

2. セルロースフィルム「セロハン」の歴史

セルロースフィルムは、日本ではセロハンと呼ばれ昔から親しまれていたフィルムである。このセロハンは、1908年(明治41年)スイス人 JAQUES BRANDENBERGER 氏によって発明された。その後、フランスの LA CELLOPHANE S.A(当時)がこの特許と技術を取得するところとなって、1912年に工業的にセロハンの製造を始めたのが最初の製品となる。その2年後、アメリカにおいて E.I, DUPONT(当時)が特許の実施権を得、これに呼応して欧州各国にセロハンメーカーが設立された。特に 1926年(大正15年)、E.I, DUPONT の CHURCH&BRINDLE 技師によって防湿セロハンが開発され、次いで 1927年(昭和2年)に硝化綿系の防湿セロハンが製造されるに及び、世界的に大きく発展をしていった。

日本では、セロハンは1928年(昭和3年)に国産化され、1954年(昭和29年)にポリエチレンをコートした、いわゆるポリセロが出回り始めると瞬く間に軟包装の主力素材となったが、昭和46年に出荷量のピークを迎えると、その後プラスチックの出現と共に減少に転じている。

3. セルロースフィルムの製造方法

セルロースフィルムは科学的には再生繊維素被膜と呼ばれ、木材パルプのセルロース繊維を化学的に処理し、ビスコースという粘度の高い溶液にした後、これを再びセルロースに凝固再生することによって作られる。

3.1 ビスコースの製造過程

まず原料である木材パルプを苛性ソーダ中に投入し溶解する。その後、スラリー(お粥)状態になったものを圧搾して余分な苛性ソーダを除去していく。それを粉砕し表面積を大きくすると、パルプ中のセルロースは反応性が高まりアルカリセルロースとなる。これを重合度が下がるまで一定時間置き(老成)その後、二硫化炭素と反応させてセルロースザンテートを作る。そこに再び苛性ソーダを加え溶解させるとビスコースという粘りのある黄褐色の液体ができる。図2にビスコースの製造過程(原液工程)を示す。

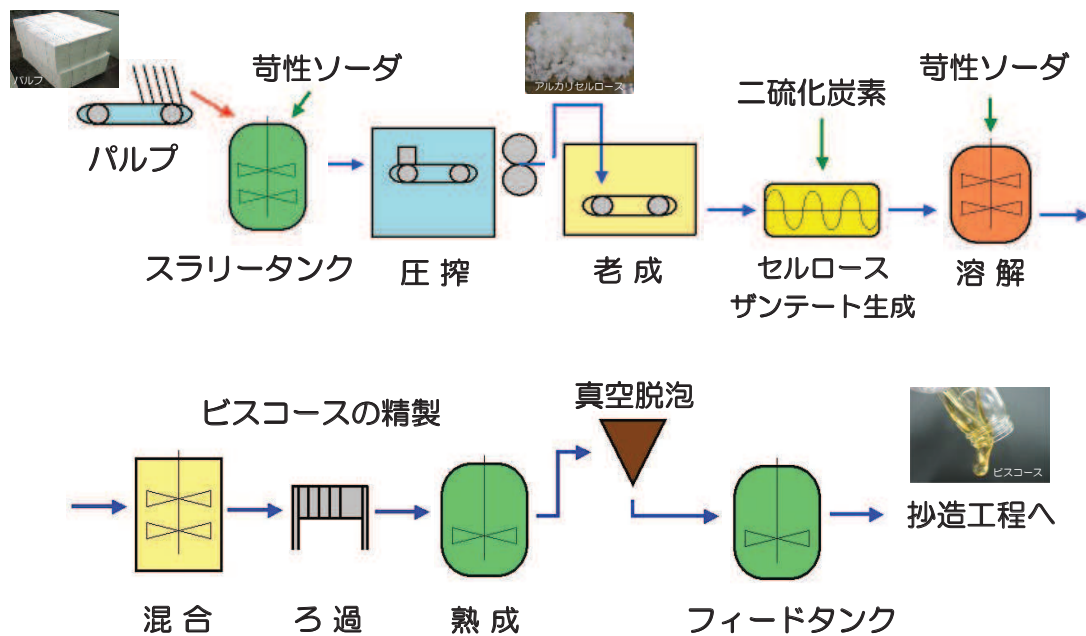


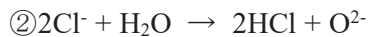
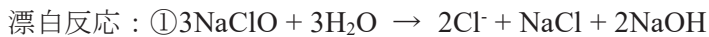
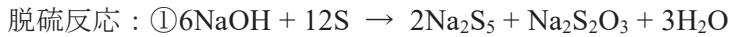
図2 ビスコースの製造過程

3.2 フィルムの製膜工程

生成されたビスコースをスリットと呼ばれる 0.2~0.4 mm の隙間の吐出口から押し出し、硫酸と芒硝が含まれる凝固浴中でシート状に凝固再生させる。硫酸はビスコース中のアルカリと反応して芒硝などの副生産物を生成、芒硝はビスコースの脱水を促し凝固させる働きを持っている。凝固したものは更に希硫酸浴で処理されフィルム中に残っているセルロースザンテート成分を分解してすべてがセルロースに再生させることになる。この時、フィルム中には硫酸や芒硝、硫黄化合物、ガスなどが充満し白色不透明であるため、熱水と水でこれらの不純物を除去していくと、段々と透明なフィルムに変化していく。



その後、硫化ナトリウムまたは苛性ソーダを含む脱硫浴に通して微量の硫黄分を除去し、次いで次亜塩素酸ナトリウムの入った漂白浴に入れて漂白精製する。



以後は、十分な水洗と柔軟剤を含浸させ乾燥（調湿）後に巻き取る。用途によって柔軟剤の種類や濃度を調整し物性をコントロールする。

図3にフィルムの製造工程（抄造工程）を示す。

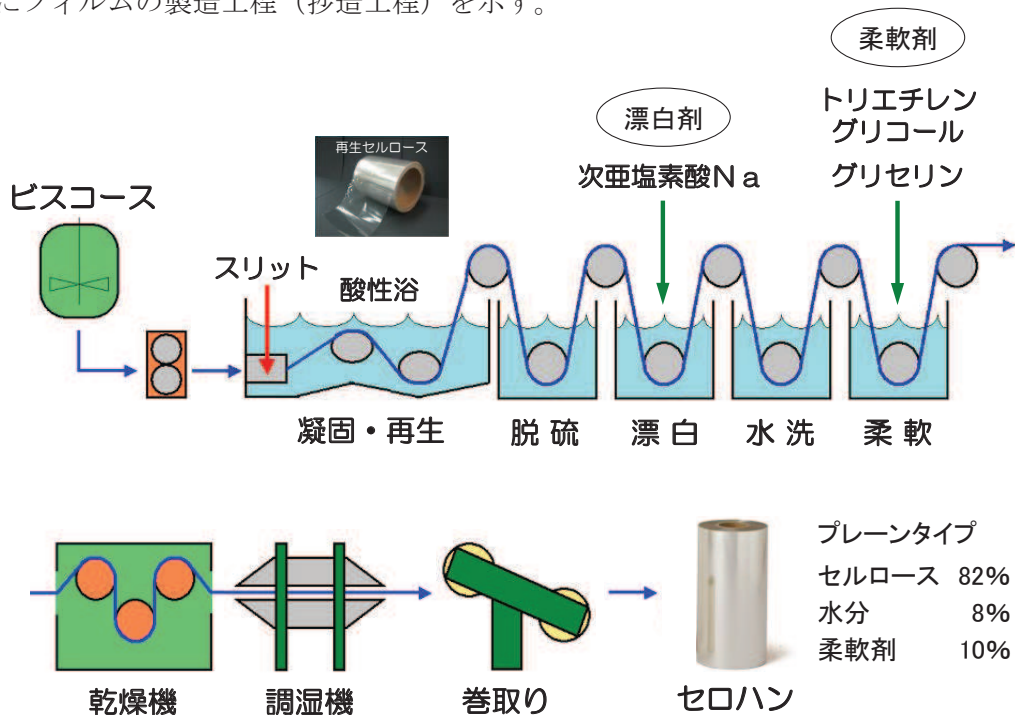


図3 フィルムの製造工程

4. セルロースフィルムの特徴

①生分解性

植物由来であるため土中に放置すると、プラスチックフィルムと違い容易に分解される。水と分解菌が存在すれば分解していくため、理論上では海中でも分解する。

②カット性・デッドホールド性

セルロースフィルムはカット性が極めて良好で、手で簡単に裂くことができる。また、デッドホールド性に優れているため、キャラメル包装等の形態を保持することが可能。

図4にセルロース構造の模式図、図5にフィルムの断面を示す。

この構造によりカット性やデッドホールド性が発現

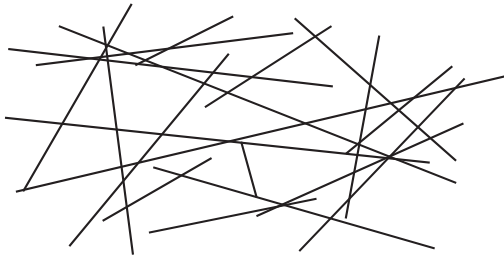


図4 セルロース構造の模式図

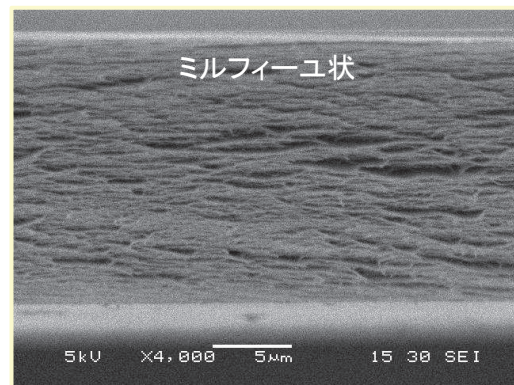


図5 セルロースフィルムの断面

③非帯電性・防塵性

セルロースフィルムは静電気をほとんど帯びることがないので、埃を引きつけない。もし、着いたとしてもプラスチックフィルムとは違い、簡単に払いのけることができる。

④耐熱性

火には弱い性質があるが、熱には強く、温度 190℃程度の熱には耐えることができる。

⑤バリア性

セルロースフィルムは乾燥状態では、酸素、炭酸ガスのようなガス体、香り成分などをほとんど通さない性質をもっているが、湿度がある状態ではバリア性がなくなってしまう性質がある。それを補うためにバリアコートをしたタイプやアルミ蒸着を施したグレードが用意されている。

⑥透明性・光沢性

セルロースフィルムは可視光線を 100%通すため、極めて透明で宝石のような光沢があり、包装商品を一段と美しく引き立たせることができる。

⑦耐油・耐薬品性

セルロースフィルムは表面が油性の強い商品や酸・アルカリ、有機溶剤に対し、抵抗性をもっている。

5. 新たなセルロースフィルムの設計

世の中のニーズに合わせる目的で、この古くからあるセロハンとは全く異なった新素材のバイオマスフィルムを 2016 年より日本市場に投入した。セロハンとは違う材質となるため、セロハンの持つ古いイメージを払拭させるべくブランド名を「NatureFlex」として展開することとなった。(図6) 特に環境適合性を保証しているのだが、ヒートシール性、水蒸気バリア性、アルミ蒸着や白色タイプといったグレードもあり、菓子から農産物まで様々な用途に使用されてきている。もちろん優れた生分解性により特にヨーロッパでは堆肥化が可能なパッケージとして広く使用されていくようになった。

図7に NatureFlex が取得している認証マークの種類を示す。



図6 新素材のセルロースフィルム

図7 NatureFlex が取得している認証マーク

5.1 フィルムのバイオマス度

日本国内のセロハンのバイオマス度は品種によりまちまちで 80%以上のものから 90%以上のものまでである。NatureFlex については、主成分のセルロースを 90%以上配合させるように設計し、日本有機資源協会のバイオスマーク 90 を取得することができた。図8に NatureFlex のバイオマス度の表示を示す。



バイオマス
No.110001

図8 NatureFlex のバイオマス度

5.2 フィルムのバリア性

NatureFlex の PVDC コートやアルミ蒸着タイプは、バリア性がある。フィルム包装は素材が薄いこともあり、食品の長期保存にはバリア性が必要な場合が多い。図9に試作したパッケージのバリア性の実測値を示す。

	(Kコート)		
	① 19NK / バイオPBS #35		
	O ₂ TR (cc/m ² ·atm·day)		WVTR (g/m ² ·day)
	20°C, 50%RH	20°C, 80%RH	40°C, 90%RH
	2.2	3.5	15.7
	(Kコート) (AL蒸着&Kコート)		
	② 19NK / 20NKME / バイオPBS #35		
	O ₂ TR (cc/m ² ·atm·day)		WVTR (g/m ² ·day)
	20°C, 50%RH	20°C, 80%RH	40°C, 90%RH
	0.1以下	0.1以下	1.8
○折目部	0.1以下	0.2	2.5

※O₂TRの測定限界: 0.1cc/m²·atm·day

図9 試作した(NatureFlex)のバリア性の実測値

5.3 フィルムの生分解性

5.3.1 セルロースフィルム

温度条件、水分条件等の環境条件により、生分解速度は異なるものの、セルロースフィルムの生分解検証実験ではコンポスト中では最長でも 6 週間ほどで分解された。また、微生物分解性に関わる基準(ISO 14852)に基づく生分解性評価においては、分解に掛かる日数は PLA フィルムが約 60 日に対し、セルロースフィルムは約 40 日であった。(図 10)

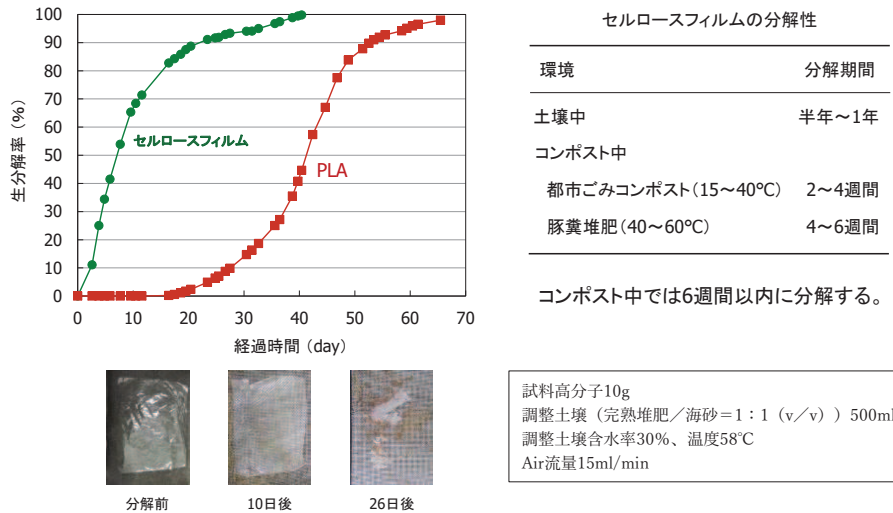


図10 MODAによる生分解性評価(ISO14852)

5.3.2 NatureFlex

NatureFlex は機能性を付与させるために、PVDC やポリエステル樹脂がコーティングされたもの、アルミ蒸着が施されたもの、白色顔料が練り込まれたものがあるが、いずれも生分解性がありコンポストの認証を取得している。詳細は記述できないが、樹脂コートやアルミ、顔料自体もベースフィルムと同時に細かく分解していくように設計されているのである。図 11 にポリエステルコートとアルミ蒸着を片面に施したタイプの家庭用コンポスト条件における 3 カ月の崩壊の様子を示す。おおよそ 1.5 カ月頃には約 50%の分解が確認できる。その後も崩壊を続け 3 カ月ではほぼすべてが分解される。

尚、これより温度の高い工業用コンポスト条件では更に速い分解速度となる。

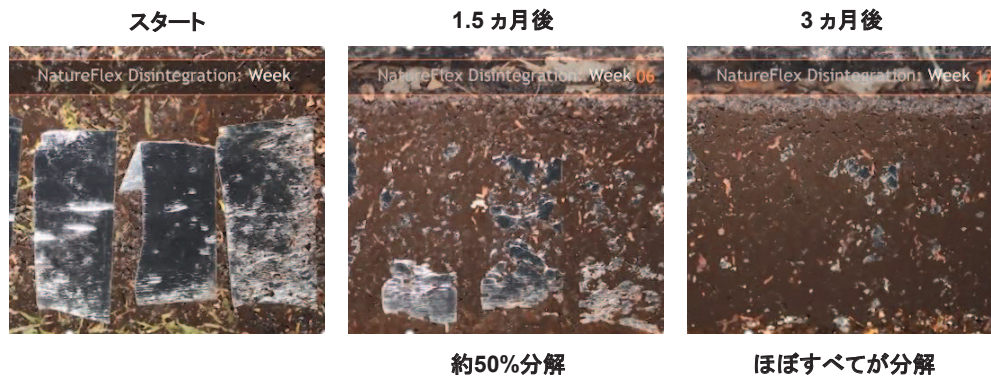


図11 家庭用コンポスト条件における NatureFlex の分解の様子

5.4 NatureFlex の循環サイクル

NatureFlex はセルロースフィルムがベースであるため、再生可能資源である木材が原料である。これらは成長段階で光合成によって大気中の CO₂ を吸収しているため、NatureFlex を土壌中で分解させるかあるいは燃焼させてもカーボンニュートラルを実現させることができる。このカーボンサイクルにより、化石資源にはできない、新たな CO₂ を排出することがないという持続的な循環サイクルが構築できる。(図 1 2)

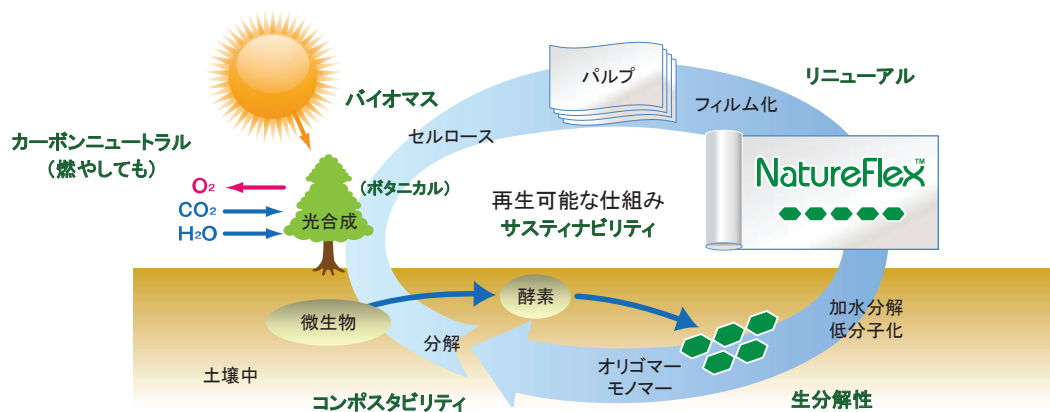


図12 NatureFlex の循環サイクルモデル

5.5 NatureFlex の使用例

NatureFlex はコンポスト可能なパッケージフィルムとして欧州を中心に展開、使用されている。ヒートシールやガスバリア性、印刷ラミネート適性、非帯電性などの機能を活かして青果物やドライフルーツ、スナックなどに多用されている。また、各種蓋材、ラベル、シリアルバー、燻製肉の加工成型用にも使用され、最近ではお茶、紅茶、コーヒーの包装が増えてきている。(図 1 3)



図13 NatureFlex の使用例

6. おわりに

今ある石化由来のプラスチック材料をすべて環境対応化することは、実際には課題が多く不可能なことが多い。現状は環境と性能とコストを高次元でバランスさせていかなければ、人間にとって実用的なものにはならないわけである。そこで提案したいのは、部分的な代替えである。中でも包装材料についてはプラスチックをはじめ様々な材料の組み合わせが多いことから、性能を変えずにコストにも影響が少ない設計を優先しながら環境素材を取り入れていくためには、問題が少ない一部分を環境適性のいいものへ変えていくという考え方が今後も先決だと考える。自動車と同じくハイブリッド志向という中間的な発想がプラスチック業界や包装産業にも必要なのであろう。最後になるが、素材社会全体は今までの線形経済からサーキュラー型経済への移行を目指している。(図14)

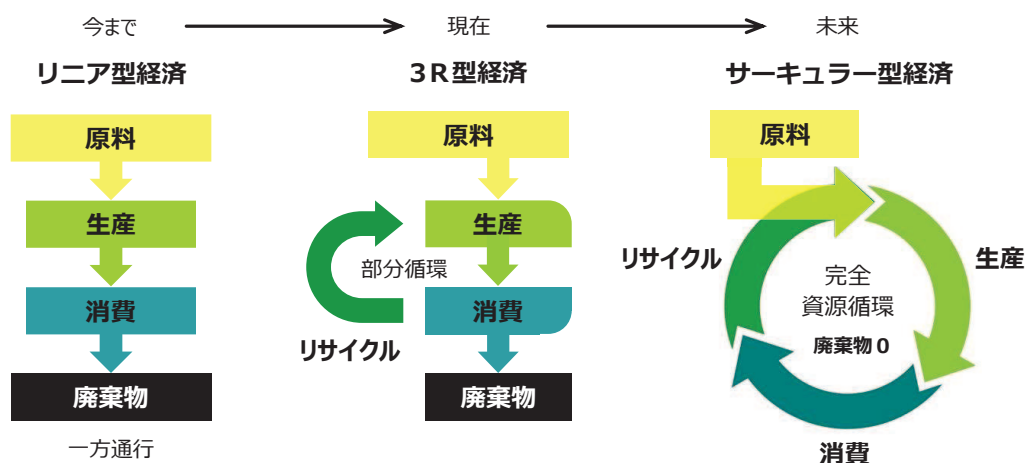


図14 すべての素材は線形経済から循環型経済へ

これはプラスチックを社会悪としてではなく「プラスチックはけっしてマイナス・チックではなく、これからも我々人間にとってプラス・チックであるはずである」という考えを素直に受け入れる新しい循環型経済の在り方を取り入れないといけない時代だということの意味している。ハイブリッド志向もそうだが、これを念頭にプラスチックとの賢い共存関係が今後も増えていくことを期待したい。