

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04187

研究課題名（和文）微小流路でのナノ繊維静電配向機構の解明による革新的セルロース単繊維創製法の確立

研究課題名（英文）Development of innovated cellulose single fiber fabrication by electrostatic alignment of nano fibrils in a micro channel

研究代表者

高奈 秀匡（Takana, Hidemasa）

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号：40375118

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）：セルロースナノファイバー（CNF）は、優れた機械的特性を有していることから、次世代先端材料として大いに期待されている。CNFを原料とするセルロース単繊維の機械的特性において、単繊維内部のCNF配向性が大きく影響することから、単繊維の高強度化のためには、繊維内部のCNF配向制御が極めて重要となる。

そこで本研究では従来の伸長流動場を用いた配向法に交流電場による配向法を加えた、革新的なCNF配向制御法を開発することに成功した。電場・流れ場下でのCNF配向過程を解明することにより、本研究で提案する方式において、単繊維の引張強度および靱性をそれぞれ63%および120%向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンニュートラル材料であり、環境適合型材料として注目を集めるセルロースナノファイバー（CNF）に対し、交流電場と伸長流動場を組み合わせた革新的配向制御法を開発した。本手法により、従来法で不可能であったCNF配向度の飛躍的な向上に成功し、セルロース単繊維の高強度・高靱性化を実現した。本技術は、軽量・高強度というセルロースの特性を活かした新素材開発に大きく貢献するとともに、自動車部材や航空機、風車翼等へのセルロース単繊維の新たな応用展開を切り拓くものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Cellulose nano-fibril (CNF) has been paid great attention as one of the most advanced nanosized biomass materials because of their impressive characteristics. The fabrication of materials such as filaments and films with high mechanical properties from CNF has a great potential as a promising environmental stable materials. Since the microscopic alignment of the fibrils within the cellulose filament has a strong effect on the mechanical properties of the material, highly aligned CNF is the key for the fabrication of strong cellulose filament made of CNFs.

In this study, an innovative method of controlling CNF alignment has proposed by coupling an alternating electric field with conventional fluid dynamical alignment control. Through understanding the CNF alignment process by electric field, the tensile strength and toughness were increased by 63% and 120%, respectively by electric field assisted flow-focusing method.

研究分野：機能性流体工学

キーワード：セルロースナノファイバー 電場応答 フローフォーカシング法 伸長流 配向 混相流

### 1. 研究開始当初の背景

植物繊維(パルプ)をナノレベルまで微細化することにより得られるセルロースナノ繊維(Cellulose Nano Fibril: CNF)は、軽量でありながらも高い引張強度、弾性率と低い線膨張係数を併せ持つ優れた環境適応型新素材として注目を集めている。また、CNFを再合成することにより創製されるセルロース単繊維を次世代複合材料として用いることにより、構造物や自動車用車体、航空機部材への利用などが大いに期待されている。

CNFから優れた機械的特性を有するセルロース単繊維を創製

するためには、図1(a)に示すように、セルロース単繊維中のCNF配向度を向上させることが不可欠である(図中の数字はCNFの軸方向に対する角度を表す)。CNF配向が制御されたセルロース単繊維を連続的に創製する方法として、伸長流を用いた湿式プロセスが提案されている<sup>(1)</sup>。本方式では、図1(b)に示すように、流路として複十字型の流路を用いており、上端から原料であるCNF・水分散液が導入され、流路両端から水および凝固剤である塩酸水がそれぞれ導入される(シース流と呼ぶ)。このとき、流路合流部においてCNF・水分散液がシース流によって引き延ばされるような伸長流動場が形成される。CNF・水分散液の界面において生じるせん断流および軸方向の伸長領域(加速領域)において高アスペクト比のCNFは軸方向に回転配向し、塩酸水によりゾル-ゲル転移する。しかしながら、伸長流動場による配向制御により比較的高い強度を有する単繊維が得られているが、本方式による配向度は35度程度にとどまってお(図1(a)中星印)、さらに配向度を向上させ、強度を上げることが実用上の大きな課題であった。

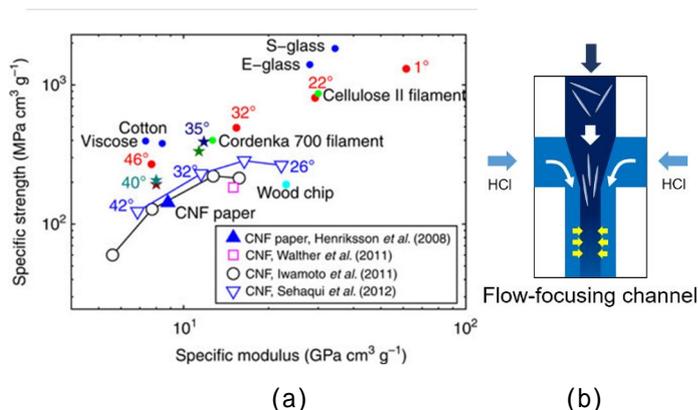


図1 (a)セルロース単繊維の材料特性, (b)伸長流動場によるCNFの配向制御<sup>(1)</sup>

### 2. 研究の目的

上述の背景から、さらなるCNF配向性向上による単繊維の高強度化を目指し、本研究においては、図2に示す交流電場による配向制御と従来の伸長流動場による配向法を組み合わせた革新的なセルロース単繊維創製法(電場印加型フローフォーカシング法)を開発した<sup>(2)-(4)</sup>。様々な条件の下で単繊維創製を行い、交流電場および伸長流動場を用いたCNF配向制御によるセルロース単繊維の材料特性向上効果を明らかにすることで、本創製法の実現に向けた知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究目的を達成するために、まず、数値シミュレーションにより電場印加型フローフォーカシング法におけるCNF配向過程を明らかにした。本シミュレーションにおいては、CNFを楕円剛体と仮定し、繊維幅を8nmとした。なお、繊維の回転については、x-y平面のみの回転を考慮した。また、yおよびz方向速度は無視できるほど小さいものとし、x方向(軸方向)速度のみ考慮した。CNFの配向状態を解析するにあたり、繊維角の確率密度関数である配向分布関数 $\Psi(\phi)$ を導入し、配向分布関数の輸送方程式であるSmoluchowski方程式を基礎方程式とした。本数値シミュレーションにおいては、図3に示す流路を対象としており、ノズルの上流

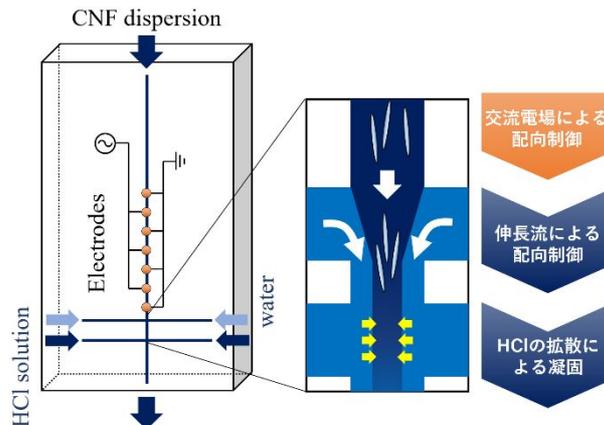


図2 新たに開発した交流電場と伸長流動場を組み合わせたセルロース単繊維創製法

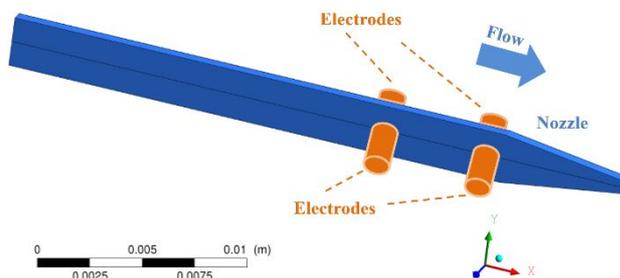


図3 シミュレーションモデル

に2個の電極が両壁面に取り付けられている。この電場印加領域において予備配向された CNF が下流のノズル部における加速領域での伸長流効果によりさらに配向する。流路は矩形断面を有しており、電極領域においては、流路高さ4 mm、幅1 mm であり、ノズル出口においては流路高さ1 mm、幅1 mm である。ノズル部の長さ10 mm であり、流路の全長は50 mm となっている。電極は直径2 mm の円柱形状であり、電極中心間距離は10 mm である。

次に、数値シミュレーションにより得られた知見をもとに、電場印加型フローフォーカシング流路を用いて単繊維の創製を行った。原料となる CNF は、混合比 1:1 のペイツガおよびペイマツから得られた TEMPO 酸化 CNF であり、平均繊維長は 650 nm である。CNF・水分散媒の濃度を 0.3 w% とし、第二シース流における塩酸溶液の濃度を 1 mol/L とした。図 2 に示すように、流路は 1 mm x 1 mm の矩形断面を有する複十字型となっており、CNF・水分散媒は上端から供給され（主流）、流路下部においては、流路左右端より水（第一シース流）および凝固剤である塩酸水溶液（第二シース流）が供給されることで伸長流動場が形成される。なお、合流角は 90 度であり、第一・第二シース流路間の距離は 4 mm である。合流部上流においては、交流電場印加のために直径 2 mm の円柱電極が片側にのみ設けられており、電極と CNF 分散媒は直接接している。実験条件を参照し、主流の流量を 2.4 mL/h とし、第一・第二シース総流量をそれぞれ 12 mL/h および 7.2 mL/h とした。本プロセスは湿式のプロセスであり、流路出口を水槽中に沈め、連続的に創製されるゲル化した分散媒を水中から回収し、24 時間室温で乾燥することで単繊維を得た。

#### 4. 研究成果

図 4 に数値シミュレーションにより得られた 300 V を印加した際の流路中心軸上における CNF 配向度分布を電場の有無に対して示す。なお、配向度  $s$  は、配向分布関数  $\Psi(\phi)$  を用いて定義され、0 から 1 までの値をとる。ランダム配向状態では配向度が 0 となり、完全配向状態では 1 となる。図の上部に示す流路における電場分布より、電極間においては、流路中に一様な電場が形成されることが分かる。電場を印加しない場合（図中点線）、ノズル部において CNF 配向度が 0 から 0.7 程度まで向上する。一方、電場を印加した場合には、 $x = 3 - 4$  cm の電場印加領域において配向度が 0 から 0.6 まで向上し、その後ノズル出口において配向度は 0.9 に達する。本シミュレーションにより、交流電場印加による明確な配向度向上効果が示された。

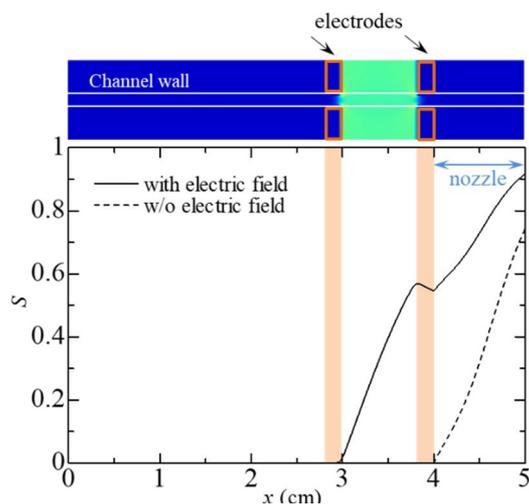


図 4 セルロースナノファイバーの配向分布

図 5 に電場印加時における異なる繊維長に対する配向度分布を示す。短い繊維ほど電場に対する応答性は高く、電極間での配向度は高くなるが、電場印加領域下流においては、プラ運動による回転拡散の影響を大きく受けるため、配向度が急激に減少する。結果として、流路出口における配向度は低くなる。一方、繊維長が大きい場合、電場に対する応答性が低く、電場印加領域で得られる配向度は低下する。また、長繊維ほど伸長流動場における配向促進効果は大きくなるが、電極出口における配向度が低いいため、結果として流路出口において十分な配向度を得ることができない。以上より、電場と伸長流動場を重畳した本プロセスにおいては、最適な繊維長が存在することが明らかとなった。

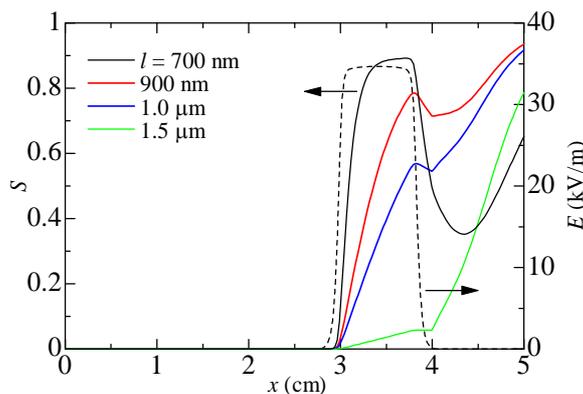


図 5 繊維長が配向分布に与える影響

上述の数値シミュレーションにより得られた知見をもとに、同流路を用いて単繊維の創製を行った。図 6 に示す SEM 像から本プロセスにより得られたセルロース単繊維の表面性状は、軸方向に溝構造を有していることが明らかとなり、直径 1 - 3 μm 程度の束状の CNF 凝集体が結合することで、幹状の構造体を形成している。電場の有無によらず、得られた単繊維の直径は  $17.7 \pm 4.3 \mu\text{m}$  であった。

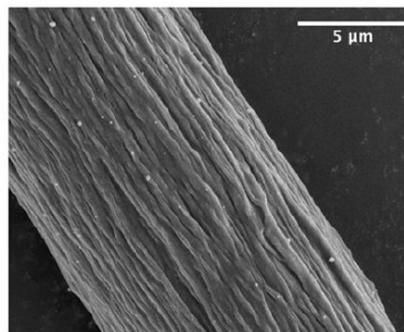


図 6 セルロース単繊維の SEM 画像

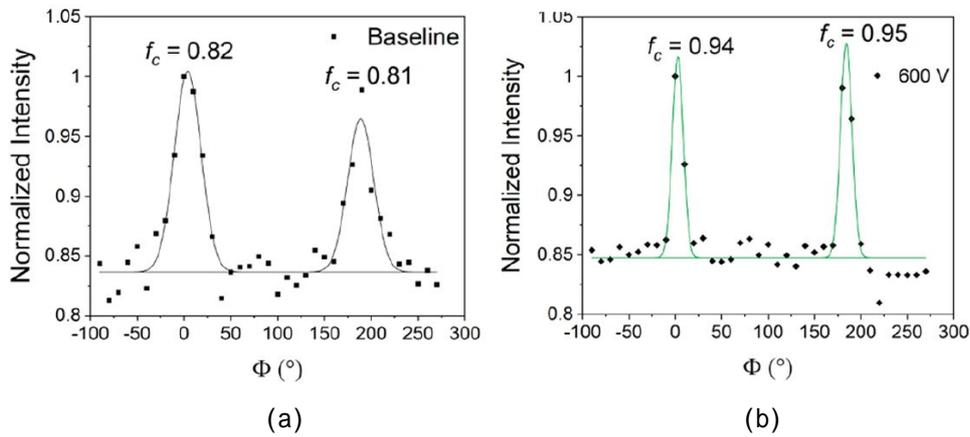


図7 次元 XRD による単繊維の内部構造（配向度評価）(a)無電場，(b)600 V

二次元 XRD（X 線解析）解析により単繊維のナノ構造を明らかにした。図7において、いずれの場合においても0度および180度近傍において明確なピークが見られることから、単繊維中の CNF は軸方向に配向していると言える。また、0度および180度近傍にみられるピークは、合流部上流において600 Vpp の電圧を印加することでより先鋭化しており、ピークの半値幅から定義される配向度は、0.8程度から0.95まで向上する。本結果より、交流電場印加により明らかに配向が促進することが明らかとなった。

得られた単繊維に対して引張試験を行い、機械的特性を評価した。図8に示すように、400 Vpp までは、材料特性に有意な差が見られないものの、600 Vpp 印加時では、引張強度および靱性がそれぞれ63%および120%増加する顕著な材料特性の向上成果が見られた。これは、図7に示す XRD の結果からも明らかのように、交流電場と伸長流動場による CNF 配向制御により、ほぼ完全配向が実現されたことによる。

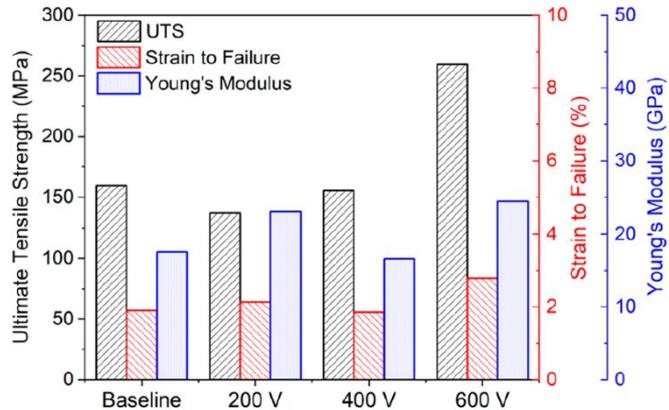


図8 引張試験によるセルロース単繊維の機械特性

#### 引用文献

- (1) K.M.O. Håkansson et al., Nature Communications, 5, 4018 (2014)
- (2) H. Takana et al., Nanotechnology, 31, 205602 (2020)
- (3) H. Wise et al., ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 28568-28575 (2020)
- (4) C. Brouzet et al., Langmuir, 37(27), 8339–8347 (2021)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 福森 賢, 高奈秀匡	4. 巻 35
2. 論文標題 伸長流動場を用いたナノ繊維配向に与える流路形状効果	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 混相流	6. 最初と最後の頁 134-141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wise Heather G., Takana Hidemasa, Ohuchi Fumio, Dichiaro Anthony B.	4. 巻 12
2. 論文標題 Field-Assisted Alignment of Cellulose Nanofibrils in a Continuous Flow-Focusing System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 28568 ~ 28575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c07272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Takana Hidemasa, Guo Mengfei	4. 巻 31
2. 論文標題 Numerical simulation on electrostatic alignment control of cellulose nano-fibrils in flow	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 205602 ~ 205602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab703d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Brouzet Christophe, Mittal Nitesh, Ros'n Tomas, Takeda Yusuke, S?derberg L. Daniel, Lundell Fredrik, Takana Hidemasa	4. 巻 37
2. 論文標題 Effect of Electric Field on the Hydrodynamic Assembly of Polydisperse and Entangled Fibrillar Suspensions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8339 ~ 8347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01196	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 高奈秀匡	4. 巻 60
2. 論文標題 セルロースナノファイバーを原料とするセルロース単繊維の高強度・高靱性化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 油空圧技術	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高奈秀匡	4. 巻 69
2. 論文標題 8. 流動場と電場を重畳したナノ繊維配向制御によるセルロース単繊維の高強度・高靱化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JETI	6. 最初と最後の頁 58~61
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 薄井拓巳, 佐藤瞭, 高奈秀匡
2. 発表標題 セルロース分散流におけるナノ繊維の電場配向制御特性
3. 学会等名 日本機械学会東北支部第56期総会・講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福森 賢, 高奈 秀匡
2. 発表標題 伸長流動場を用いたナノ繊維配向に与える流路形状依存性
3. 学会等名 日本機械学会 第98期流体工学部門講演会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 Anthony Dichiara, Heather G. Wise, Hidemasa Takana
2 . 発表標題 Multifunctional hybrid filaments comprising aligned nanocellulose and carbon nanotubes synthesized by a field-assisted flow focusing method
3 . 学会等名 20th Int. Symp. on Advanced Fluid Information ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Hidemasa Takana, Mengfei Guo
2 . 発表標題 Response Characteristics of Cellulose Nanofibril under AC Electric Field during Flow Focusing
3 . 学会等名 20th Int. Symp. on Advanced Fluid Information ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Heather Wise, Hidemasa Takana, Anthony Dichiara
2 . 発表標題 Aligned Conductive Composite Filaments using Field Assisted Flow Focusing System
3 . 学会等名 17th Int. Conf. on Flow Dynamics ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Hidemasa Takana, Ryo Sato
2 . 発表標題 Numerical Simulation on Orientation Control of Cellulose Nano Fibril by Electric Field during Flow Focusing
3 . 学会等名 17th Int. Conf. on Flow Dynamics ( 国際学会 )
4 . 発表年 2020年

1. 発表者名 福森 賢, 高奈 秀匡
2. 発表標題 ナノ繊維配向における流路形状依存性に関する数値シミュレーション
3. 学会等名 混相流シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hidemasa Takana, Yusuke Takeda and Misaki Kiuchi
2. 発表標題 Effect of Alternative Electric Field and Elongational Flow on Control of Cellulose Nano Fibril
3. 学会等名 4th International Conference on Natural Fibers (ICNF2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Heather Wise, Hidemasa Takana and Anthony Dichiara
2. 発表標題 Alignment of Cellulose Nanofibrils and Carbon Nanotubes in a Flow Focusing System Assisted by Electric Field
3. 学会等名 19th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Heather Wise, Hidemasa Takana and Anthony Dichiara
2. 発表標題 Electric Field-Assisted Alignment of Cellulose Nanofibrils and Carbon Nanotubes in a Flow Focusing System
3. 学会等名 16th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidemasa Takana and Mengfei Guo
2. 発表標題 Computational Simulation on Control of Cellulose Nano Fibril by Alternative Electric Field
3. 学会等名 16th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 瞭, 高奈秀匡
2. 発表標題 高強度セルロース単繊維創製に向けたナノ繊維静電配向の特性シミュレーション
3. 学会等名 混相流シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Heather Wise, Hidemasa Takana and Anthony Dichiara
2. 発表標題 Multifunctional Hybrid Filaments Comprising Aligned Nanocellulose and Carbon Nanotubes Synthesized by a Filed-assisted Flow Focusing Method
3. 学会等名 18th International Conference on Flow Dynamics (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukitaka Ishimoto, Aki Oooka and Hidemasa Takana
2. 発表標題 Simulation Study on Orientation Order Profile in Nanocellulose Mono-fiber Creation Using Flow Focusing
3. 学会等名 21st International Symposium on Advanced Fluid Information (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hidemasa Takana and Satoru Fukumori
2. 発表標題 Effect of Flow-Focusing Channel Geometry on Field-Assisted Alignment of Cellulose Nanofibrils
3. 学会等名 21st International Symposium on Advanced Fluid Information
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 薄井拓巳, 高奈秀匡
2. 発表標題 セルロース分散流中のナノ繊維静電配向に関する数値シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会 第99期流体工学部門講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福森 賢, 高奈秀匡
2. 発表標題 フローフォーカシング法におけるナノ繊維静電配向効果に関する実験解析
3. 学会等名 日本機械学会 第99期流体工学部門講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 野口徹	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 286
3. 書名 ナノカーボン・ナノセルロースの分散・配向制御技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

高奈研究室ホームページ  
<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/takana/japanese.html>  
 電磁機能流動研究分野ホームページ  
[http://www.ifs.tohoku.ac.jp/jpn/crfrd\\_effdl.html](http://www.ifs.tohoku.ac.jp/jpn/crfrd_effdl.html)  
 高奈研究室ホームページ  
<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/takana/japanese.html>

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			
米国	University of Washington			
スウェーデン	スウェーデン王立工科大学			