

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05991

研究課題名(和文)100%ナノセルロース結晶からなる高強度繊維の紡糸

研究課題名(英文)Spinning of High-strength Fibers consisting of only nanocellulose crystals

研究代表者

荒木 潤 (Araki, Jun)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：10467201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノウィスカーの水懸濁液を湿式紡糸することで100%セルロースナノウィスカーのみからなる繊維を紡糸した。凝固浴溶媒、電解質の種類と濃度、紡糸原液濃度を変えて紡糸を検討した。X線回折は繊維内部のナノウィスカーの配向を示した。繊維の弾性率はウィスカーの配向度に依存するが強度は依存しないことがわかった。紡糸した繊維を一度水洗し再び風乾すると弾性率と強度が増加した。元素分析から、凝固浴内の電解質(Ca²⁺)がナノウィスカーの表面荷電基をイオン架橋している可能性が示された。ナノウィスカー間を架橋するとやや破断強度が低下するものの破断時伸びが増加する繊維を調製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

繊維の力学物性は用いる高分子の結晶化度に大きく依存する。非晶を加水分解して結晶のみを残したセルロースナノウィスカーのみから繊維が形成できたことは100%結晶からなる繊維の調製を意味し、また微結晶の集合体であることによりしなやかさも備えている。100%結晶からなる繊維はこれまでに実現されたことがなく画期的であり、軽さの割に鉄やガラス並の強度を持つセルロース結晶の利点を生かした材料創成の先駆けとなる。

研究成果の概要(英文)：Fibers consisting of only cellulose nanowhiskers (CNWs) could be obtained by wet spinning of aqueous CNW suspensions. Spinning under various conditions, including different organic solvents for coagulation baths, different types and amounts of electrolytes in coagulation baths, and solid content of spinning dope suspensions, were examined to obtain fibers with best mechanical properties and CNW orientation. Young's modulus of the fibers were found to be dependent on CNW orientation, whereas break at strength were not. Washing the fibers with water and subsequent air-drying markedly enhanced the mechanical properties of the CNW fibers. Elemental analyses suggested ionic cross-linking of CNWs with Ca²⁺ cations, which were added in the coagulation solvents. Chemical cross-linking of the CNWs rendered fibers with improved elongation at break, even with decreased stress at break.

研究分野：セルロース化学、高分子化学、超分子科学

キーワード：セルロース ナノウィスカー 繊維 湿式紡糸 ヤング率 破断強度 配向度 化学架橋

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノウィスカー (CNWs) は天然セルロースを塩酸・硫酸などで加水分解することにより得られるナノサイズの棒状コロイドである^{1,2)}。低比重の割にガラス繊維や鉄に匹敵する高弾性率および高強度を示し、熱膨張係数が低く、化学修飾も容易にでき、無毒性で、燃焼により排ガスを発生しない再生可能バイオマス材料の一つである。上記のような優れた性能から、ナノコンポジット材料の補強フィラーとしての応用研究が世界的に数多く進められてきた。しかし、セルロースナノウィスカーのみで材料創成をした例はあまり多くなく、棒状微結晶の懸濁液を架橋したゲル材料³⁾などに限られてきた。

申請者は 2015 年にオーストラリアのウロンゴン大学に滞在し、実験および研究を共同で進めた際に、先方の研究者から CNW と酸化グラフェンの混合水懸濁液を有機溶媒中に射出する湿式紡糸法により繊維を作成する研究を提案された。これまでの研究で CNWs の水懸濁液の湿式紡糸により繊維を得た前例はなく、困難であるかに思われたが、予備実験において混合懸濁液の湿式紡糸が可能であることが判明し、また酸化グラフェンと CNWs の混合物が新奇な二軸配向液晶を形成していることが明らかになった⁴⁾。

2. 研究の目的

CNW 水懸濁液と酸化グラフェンとの混合懸濁液の湿式紡糸が可能であったという予備実験の結果は、CNW 懸濁液の湿式紡糸によるセルロース I 繊維の紡糸が可能であることを強く示唆する。高分子繊維の力学物性は結晶化度および結晶の配向に大きく依存しており、高結晶性セルロースである CNW を繊維として紡糸できれば、体積画分の 100% が結晶でありながら微結晶の連結によってしなやかさをも有する「完全結晶繊維」の創成が可能である。さらに棒状の CNW は紡糸時のせん断流動によって高度に配向し、そのような高度な配向はさらに繊維の力学物性を高めることが期待される。

以上の予想から、種々のセルロース源から得られた CNW の水懸濁液を湿式紡糸して、繊維軸方向に CNW が高度に配向した繊維を得ること、またそれらの繊維の力学物性および CNW 配向度を測定し、もっとも配向性が高く、もっとも力学物性の高い繊維を防止できる条件 (紡糸原液濃度、凝固浴の溶媒種、凝固浴中の電解質の種類および濃度など) を探索することを目的とした。さらに、CNW に架橋剤を混合した紡糸原液をもちいて紡糸を行い、繊維形成後に加熱などの処理によって架橋することでさらなる力学物性の向上が見られるかどうか検討することを目的とした。

3. 研究の方法

綿およびホヤ外套膜を硫酸加水分解すること^{5,6)}、または塩酸加水分解後に表面をカルボキシ化すること⁷⁾によって種々の CNW 懸濁液を調製した。それらをさまざまな濃度 (5~13%) に濃縮し、異なる電解質 (NaCl, CaCl₂, 0.1~1%) を含む有機溶媒に射出し、曳糸性の有無を観察した。ゲル状繊維を得た場合には引き上げて風乾し、繊維を得た。引張試験によりヤング率および破断強度を、X 線回折法により繊維内の CNW の軸方向への配向性を算出した。また、糸をいったん水に浸して水洗した後に再度風乾し、同様に力学物性試験および X 線回折を行って評価した。

CNW の水ないし DMF 懸濁液に、アルカリ性下で水酸基どうしを架橋するジビニルスルホン・ブロックイソシアネート・ヘキサメチレンジイソシアネートを種々の濃度において混合したのちに同様に射出して繊維を紡糸した。これらの繊維の力学物性を測定し、物性の向上が見られるか検討した。

4. 研究成果

綿およびホヤから調製したセルロースナノウィスカーの水懸濁液を湿式紡糸することで、100%セルロースナノウィスカーのみからなる繊維を紡糸した。凝固浴溶媒、電解質の種類と濃度、紡糸原液濃度を変えて紡糸を検討し、それぞれの力学物性 (ヤング率および破断強度) を測定し、X 線回折によって繊維内部のナノウィスカーの配向を測定した。繊維の弾性率はウィスカーの配向度に依存するが強度は依存しないことがわかった。紡糸した繊維を一度水洗し再び風乾すると弾性率と強度が増加した。元素分析から、凝固浴内の電解質 (Ca²⁺) がナノウィスカーの表面荷電基をイオン架橋している可能性が示された。ナノウィスカー間を架橋するとやや破断強度が低下するものの破断時伸びが増加する繊維を調製できた。

水形懸濁液からの綿およびホヤ CNW 懸濁液紡糸の成果 (架橋なし) を学術論文にまとめ、公表した⁸⁾。

引用文献

1) Araki, J. *Soft Matter* **2013**, 9, 4125–4141.

2) Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 612–626.

- 3) Filpponen, I.; Argyropoulos, D. S. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1060–1066.
- 4) Rouhollah, J.; Obikane, M.; Sato, T.; Araki, J. Wallace, G. Presentation at 4th International Cellulose Conference (ICC2017), Fukuoka, Japan, 2017, P-140.
- 5) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. *Langmuir* **2000**, *16*, 2413–2415.
- 6) Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Maret, G. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4232–4234.
- 7) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S. *Langmuir* **2001**, *17*, 21–27.
- 8) Araki, J.; Miyayama, M. *Polymer* **2020**, *188*, 122116.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Araki, J.; Hida, Y.	4. 巻 25
2. 論文標題 Comparison of methods for quantitative determination of silver content in cellulose nanowhisker/silver nanoparticle hybrids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 1065-1076
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-017-1640-z	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 Linda J Johnston, Zygmunt J Jakubek, Stephanie Beck, Jun Araki, Emily D Cranston, Christophe Danumah, Douglas Fox, Haifeng Li, Jun Wang, Zoltan Mester, Audrey Moores, Karen Murphy, Savelas A Rabb, Alan Rudie and Chady Stephan	4. 巻 55
2. 論文標題 Determination of sulfur and sulfate half-ester content in cellulose nanocrystals: an interlaboratory comparison	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Metrologia	6. 最初と最後の頁 872-882
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1681-7575/aaeb60	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 Araki, J.	4. 巻 73
2. 論文標題 Surface Modifications of Cellulose Nanocrystals and Their Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japan Tappi	6. 最初と最後の頁 58-62
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2524/jtappij.73.63	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 Jun Araki, Toshihiko Arita	4. 巻 46
2. 論文標題 Production of Ultrafine Dry Powders of Surface-intact and Unmodified Cellulose Nanowhiskers via Homogenization in Nonpolar Organic Solvents.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1438-1441
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.170588	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 Jun Araki, Yuta Honda, Yasuhiro Kohsaka	4. 巻 125
2. 論文標題 Acid- or photo-cleavable polyrotaxane: Subdivision of supramolecular main-chain type polyrotaxane structure induced by acidolysis or photolysis.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 134-137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2017.08.002	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 Jun Araki, Yasuhiro Hida	4. 巻 25
2. 論文標題 Comparison of Methods for Quantitative Determination of Silver Content in Cellulose Nanowhisker/Silver Nanoparticle Hybrids.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 1065-1076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-017-1640-z	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 -

〔学会発表〕 計31件 (うち招待講演 2件/うち国際学会 14件)

1. 発表者名 小野祥生、荒木 潤
2. 発表標題 セルロースナノウィスカーの表面電荷量が繊維の力学物性と 配向性に与える影響
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 牧野 登、荒木 潤
2. 発表標題 立体安定化されたセルロース/銀ナノ複合体の銀含量制御
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野口敬仁、荒木 潤
2. 発表標題 ウレタンリンカー含有ポリロタキサン-アミノ酸誘導体を用いた pH 応答性環動ゲルの調製
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮山昌大、荒木 潤
2. 発表標題 化学架橋によるセルロースナノウィスカー繊維の力学物性向上
3. 学会等名 セルロース学会 第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森本早貴、荒木 潤
2. 発表標題 分子量の異なるPEG側鎖を有する一環一置換スライディンググラフトコポリマーの熱挙動
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Miyayama, Jun Araki
2. 発表標題 Mechanical properties of the fibers prepared by wet spinning of cellulose nanowhiskers
3. 学会等名 MoDeSt2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Saki Morimoto, Yasuhiro Kohsaka, Jun Araki
2. 発表標題 PREPARATION AND THERMAL BEHAVIORS OF ONE-BY-ONE-CAHIN-TETHERED SLIDING GRAFT COPOLYMERS WITH DIFFERENT LENGTHS OF PEG SIDE CHAINS
3. 学会等名 MoDeSt2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮山昌大、荒木 潤
2. 発表標題 化学架橋によるセルロースナノウィスカー繊維の力学物性向上の試み
3. 学会等名 平成30年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森本早貴、高坂泰弘、荒木 潤
2. 発表標題 一環一置換スライディンググラフトコポリマーの吸熱特性
3. 学会等名 平成30年度 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 潤
2. 発表標題 良分散性ナノセルロース乾燥粉末の新規製造法の開発および充填補強材分野への応用
3. 学会等名 ナノセルロースフォーラム技術セミナー (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 潤
2. 発表標題 高結晶性セルロースナノクリスタルの製造・表面修飾および応用
3. 学会等名 ファインケミカルジャパン2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 潤
2. 発表標題 セルロースノキチンナノウィスカーの表面荷電基量制御と物性の変化
3. 学会等名 第42回九州紙パルプ研究会講演会 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 潤
2. 発表標題 セルロースナノクリスタルの表面修飾とその応用
3. 学会等名 第85回紙パルプ研究発表会 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 潤
2. 発表標題 セルロースナノクリスタル (CNC) の特徴と応用
3. 学会等名 京都グリーンケミカル・ネットワーク オープンイノベーション (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木 潤
2. 発表標題 ファイバー“ではない”ナノセルロース-セルロース・キチンナノウィスカーの特性と利用-
3. 学会等名 第12回多糖の未来フォーラム(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大坪千紘、森本早貴、高坂泰弘、荒木 潤
2. 発表標題 クリックケミストリーによる一環一置換ポリロタキサン誘導体の調製
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田香菜子、荒木 潤
2. 発表標題 TBDMs 基を用いた位置選択的カルボキシメチル化ポリロタキサンの合成の検討
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 湊屋貴浩、野崎功一、清野竜太郎、荒木 潤
2. 発表標題 キチンナノウィスカーを添加したポリビニルアルコール膜の膜特性
3. 学会等名 2017年度日本海水学会第68年会研究技術発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 飛田泰宏、浦田貴音、荒木 潤
2. 発表標題 セルロースナノウィスカー/銀ナノ粒子複合体の調製と立体安定化
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 浦田貴音、荒木 潤
2. 発表標題 セルロースナノウィスカーの銀ナノ粒子担持と良分散性の両立
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshihiko Arita, Jun Araki
2. 発表標題 Improved thermostability of polymer-coated cellulose nanocrystals (nanowhiskers) prepared by Polymerization with Particles (PwP).
3. 学会等名 7th International Colloids Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮山昌大、荒木 潤
2. 発表標題 セルロースナノウィスカーの直接紡糸
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 浦田貴音、荒木 潤
2. 発表標題 チオール基を導入した立体安定化セルロースナノウィスカーへの銀ナノ粒子吸着
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rouhollah Jalili、帯金未来、佐藤高彰、荒木 潤、Gordon Wallace
2. 発表標題 酸化グラフェン/セルロースナノウィスカー混合物の二軸液晶形成と繊維紡糸
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Jalili Rouhollah, Miku Obikane, Takaaki Sato, Jun Araki, Gordon Wallace
2. 発表標題 Cellulose Nanowhiskers/Graphene Oxide Hybrid Fibers Prepared by Wet Spinning of Biaxial Liquid Crystalline Dope.
3. 学会等名 The 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Miyayama and Jun Araki
2. 発表標題 Direct wet spinning of cellulose nanowhiskers.
3. 学会等名 The 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshihiko Arita and Jun Araki
2. 発表標題 Preparation of ' powder ' cellulose nanocrystal for 11er applications.
3. 学会等名 The 4th International Cellulose Conference (ICC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rouhollah Jalili、帯金未来、宮山昌大、佐藤高彰、荒木 潤、Gordon Wallace
2. 発表標題 二軸液晶を形成する酸化グラフェン/セルロースナノウィスカー混合物の湿式紡糸
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森本早貴、高坂泰弘、荒木 潤
2. 発表標題 分子量の異なるPEGを側鎖に有する一環一置換スライディング・グラフトコポリマーの調製と熱挙動
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Jun Araki
2. 発表標題 Surface Modification of Cellulose/Chitin Nanowhiskers and Corresponding Changes in Physical Properties.
3. 学会等名 European-Japanese Workshop on Cellulose and Functional Polysaccharides 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Jun Araki
2. 発表標題 Polyrotaxane Derivatives: A Diversity of Property Changes.
3. 学会等名 9th Asian Cyclodextrin Conference (9ACC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 荒木 潤ほか多数、宇山浩編	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 217
3. 書名 セルロースナノファイバー製造・利用の最新動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

信州大学繊維学部 荒木研究室 http://fiber.shinshu-u.ac.jp/araki/lab/

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
---------	---------------------------	-----------------------	----