

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04686

研究課題名(和文) エレクトロスピンニングにもとづくセルロースナノファイバーの精密配向・高集積化

研究課題名(英文) Fabrication of highly aligned and integrated cellulose nanofibers by electrospinning

研究代表者

藤田 聡 (Fujita, Satoshi)

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：60504652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エレクトロスピンニング法を用いてCNFの配向性を向上させ、タフな材料を開発した。高電圧を印加してポリマー溶液を射出し、PEOを混合したCNF懸濁液から一方向に配向したCNF/PEOシートを作製した。これにより、微細繊維に組み込まれたCNFがシートの機械的強度を向上させた。また、CNFをPHBHに内包させたPickeringエマルジョンをエレクトロスピンニングし、高配向かつ強靱なCNF/PHBH不織布シートを作製し、積層して熱圧着することで透明で高強度なフィルムを得た。バイオポリマーとの複合材料は海洋分解性を持ち、環境負荷の低減に寄与することで、持続可能な社会に貢献する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバー(CNF)の配向化と伸長化に成功し、積層した高強度材料の開発が実現した。エレクトロスピンニング法を用いることで、CNFの繊維を一方向に揃え、相互作用を最大化することが可能になった。これにより、従来の材料を超える強靱性を持つフィルムやシートを製造できるようになった。この技術革新により、自動車や航空機などの高負荷環境にも対応可能な新たな材料の展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：We aimed to enhance the orientation of cellulose nanofibers (CNFs) using electrospinning to develop tough materials. Electrospinning involves applying high voltage to eject a polymer solution, resulting in fine fibers. We created unidirectionally oriented CNF/polyethylene oxide (PEO) sheets from a CNF suspension mixed with PEO, a polymer with spinnability. This process incorporated aligned CNFs into the fine fibers, enhancing the mechanical strength of the sheets. Additionally, we fabricated highly oriented and tough CNF/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH) nonwoven sheets by electrospinning a Pickering emulsion containing CNFs embedded within PHBH. Laminating these sheets through thermal pressing yielded transparent, high-strength films. These findings demonstrate the potential for high-orientation CNF technology, leading to next-generation materials surpassing wood in performance. CNFs as part of bioplastic materials will contribute to reduced environmental impact.

研究分野：生体材料

キーワード：セルロースナノファイバー エレクトロスピンニング 生分解性プラスチック 異方性

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー(CNF)は、パルプ等の植物材料を機械的・化学的に開繊したナノサイズ(約4~100 nm)の径を有するセルロース微結晶の繊維状構造体であり、環境負荷の低いエコ材料として、シートやフィラー等の加工形態での応用展開が期待されている。

これまでに抄紙技術を用いて透明な CNF シート等も製造されており、応用の可能性に注目が集まっている。しかし CNF シートは、紙同様、吸湿性が高く膨潤や崩壊しやすい。さらにシート中の個々の繊維の配向方向はランダムであるため、機械的強度もセルロース結晶の物性から予測されるほど高くはない。CNF を配向させるために、製造時に流れや磁場、延伸をかけるような技術も考案されているが、精密な配向化技術はまだ実現されていない。

また CNF のフィラーとしての利用では、細粉化した廃紙の粒子をブレンドした樹脂等もすでに上市されている。しかし細粉化したセルロースのサイズは比較的大きく、ランダムに分散しているため、分子レベルでの高次構造形成にもとづく強度向上は実現されていない。

2. 研究の目的

CNF は、高強度、軽量、環境負荷の低さなどの優れた特性から、フィラー、フィルム、増粘剤などへの応用が期待されている。さらに、バイオマス由来であるため、再生可能な次世代有機材料として注目されている。CNF の高配向化・高集積化が実現すれば、木材を超える超高強度・超軽量な材料の開発が可能となり、脱プラスチック社会にも貢献し得る。

これまで、CNF の配向性を付与する手法として、ゲル紡糸やハイドロゲルの延伸などが報告されているが、精密な配向制御は困難であった。本研究では、エレクトロスピンニング法に着目する。エレクトロスピンニング法は、ポリマー溶液に高電圧を印加しながら射出し、アースされたコレクタで回収することで微細繊維を得る方法である。同手法では、紡糸時に強い牽引がかかることから、CNF の繊維を一方向に揃えることができ、セルロース結晶間の相互作用を促進させて丈夫な繊維束が得られると考えた。

CNF 懸濁液は曳糸性が悪いため、従来方法では紡糸が実現されていない。そこで、本研究では、曳糸性が良好なポリエチレンオキシド (PEO) 等のポリマーを CNF 懸濁液に混合し、紡糸性を向上させてエレクトロスピンニングを行い、CNF 繊維束を得てその特性を評価する。

続いての検討では、高分子ナノファイバー (NF) 中に CNF を繊維軸方向に精密に配向させて包埋する。この方法により、細い高分子 NF 芯部に CNF を封入し、CNF のバンドル化を促進する。さらに、CNF を封入した高分子 NF を一方向に紡糸し、高配向シートを得る。このシートを多層に重ねて圧着し、高配向・高集積化した CNF 薄層シート (CNF プリプレグ) を開発する。

ここで基材としては生分解性プラスチックに着目する。プラスチックによる環境汚染は国際的な問題であり、新たなプラスチック材料の実用化が求められている。ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)-ポリ(3-ヒドロキシヘキサン酸)共重合体 (PHBH) は、微生物が産生するポリマーで、海洋中でも容易に分解されるため、次世代プラスチック材料として期待されている。CNF で安定化した Pickering エマルジョンをエレクトロスピンニングすることで、PHBH と CNF の複合ファイバーから成る不織布シートを作製する。この PHBH/CNF 複合不織布シートを積層し、熱圧着することで強靱なバイオプラスチックフィルムの作成を目指す。得られ

た CNF 含有フィルム特性を評価する。

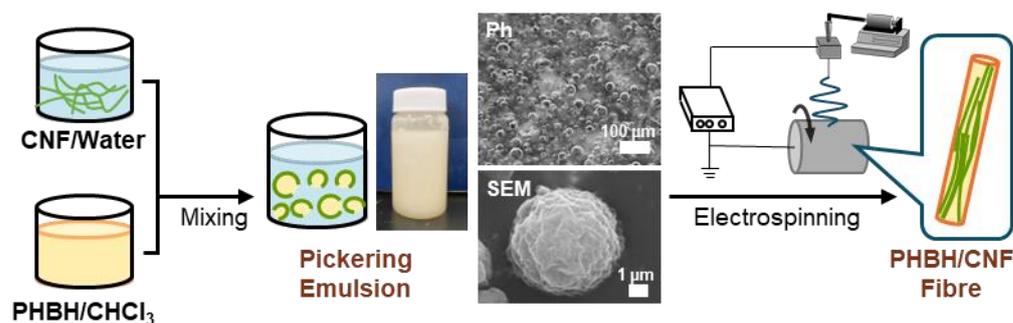


Fig. 1. Preparation of CNF-containing PHBH fibres. A CNF/water suspension and PHBH/CHCl₃ solution are homogenized to form a Pickering emulsion, in which particles are enveloped by CNFs. Images of the L-6.3 emulsion are shown. Highly aligned CNF-containing PHBH fibres are obtained via direct electrospinning of the emulsion onto a rotating collector.

3. 研究の方法

(1) CNF/PEO 不織布シートの作製および分析

PEO (M_v=2,000,000)水溶液と機械開繊 CNF (スギノマシン) 水懸濁液を混合し、CNF の終濃度が 0.07%、0.15%、0.33%、PEO 濃度が 2%の懸濁液を調製した。これらの CNF 濃度は、紡糸後の微細繊維における CNF の重量比がそれぞれ 3%、7%、14%に相当する。調製した懸濁液を回転コレクタ上にエレクトロスピンニングすることで、CNF/PEO 微細繊維が一方方向に配向したシート (CNF/PEO シート) を得た。繊維内部での CNF の配向異方性ならびに高次構造形成について、SEM、TEM、WAXD、FTIR、引張試験機、ATR-FTIR、DSC を用いて作製したシートの形態、機械的特性、分子の集合状態、内部構造の評価を行った。

(2) CNF/PHBH 不織布シートの作製および分析

CNF 水懸濁液と PHBH (カネカ) の CHCl₃ 溶液を 1:3 の体積比で混合し、ボルテックスと超音波処理を繰り返し行い、安定な Pickering エマルジョンを調製した。このエマルジョンを用いて、エレクトロスピンニング装置にて流速 1.6~2.0 mL/h で回転速度 2000 rpm のコレクタ上に 3 時間射出し、紡糸して不織布シートを得た (Fig. 1)。コレクタの回転速度を変えることで高配向シートとランダム配向シートを作製し、比較試料としてエマルジョンをディッシュに流し込み乾燥させてフィルムを作製した。試料の形態、内部構造、表面構造、機械的特性を SEM、TEM、WAXD、SAXS、接触角計、ATR-FTIR、引張試験機を用いて評価した。

(3) CNF/PHBH フィルムの作製および分析

作製した CNF/PHBH 不織布シートを 4 cm 四方に切断し、シートの配向方向が一方または交互になるようにそれぞれ 6 枚積層した。積層した試料をアルミニウム、厚さ 5 mm のアルミ板の順でプレス機に挟み、熱圧着を行った。その後、プレス機から取り出しアルミニウムごと急冷した。これにより CNF の高配向が維持された薄層プリプレグを得ることを目指した。加工条件ならびに配向異方性を検討し、作製したフィルムを SEM および偏光顕微鏡で観察し、形態および結晶構造の評価を行った。

4. 研究成果

(1) CNF/PEO 不織布シート

曳糸性が良好な PEO の水溶液と CNF 水懸濁液を混合し、紡糸性を向上させてエレクトロスピンニングを行うことで CNF 繊維束を得ることを試み、得られた材料の特性を評価した。

作成したファイバーには重量比で 3~14%の CNF が含まれていた。調製した懸濁液を高速回転するコレクタ上にエレクトロスピンニングすることで、CNF/PEO 微細繊維が一方向に配向したシート (CNF/PEO 不織布シート) を得ることに成功した。

SEM 観察より平均繊維径が 180~240 nm の微細で均一な繊維を得られることがわかった。TEM 観察結果より、CNF/PEO 微細繊維の軸方向に沿ってバンドル化した CNF が伸展して存在していることがわかった(Fig. 2)。これより、エレクトロスピンニングを用いることで、PEO 微細繊維内部で CNF を配向・伸展できることが示された。

引張試験において、CNF 含有量が増加するにつれて、破断伸びの変化は見られなかった一方で、弾性率および引張強度はともに向上した。これは、破断が CNF のない PEO 部分で生じていることを示していた。比較のため作製したキャスト膜に比べ、シートは CNF 添加による弾性率・引張強度の向上が大きかった。これは、CNF の配向による効果であると考えられた。(Fig. 3)

また、FTIR、DSC から CNF 同士の相互作用も示され、シートの強度の向上は CNF のバンドル化の寄与と考えられた。これより、エレクトロスピンニングを用いることで、PEO 微細繊維内部で CNF を配向・集積化できることが示された。

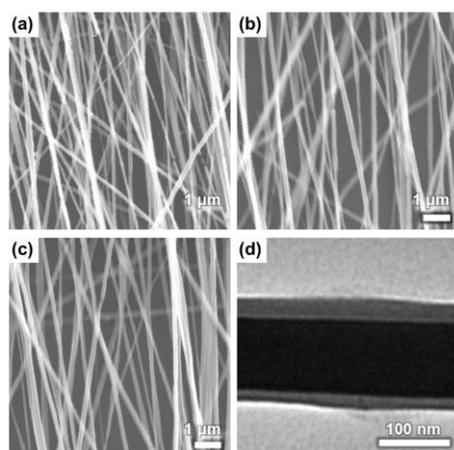


Fig. 2. Morphological observation of electrospun CNF/PEO fibers. SEM images of (a) 3%CNF/97% PEO fibers, (b) 7% CNF/93% PEO fibers, and (c) 14% CNF/86% PEO fibers. (d) TEM image of 14% CNF/86% fiber.

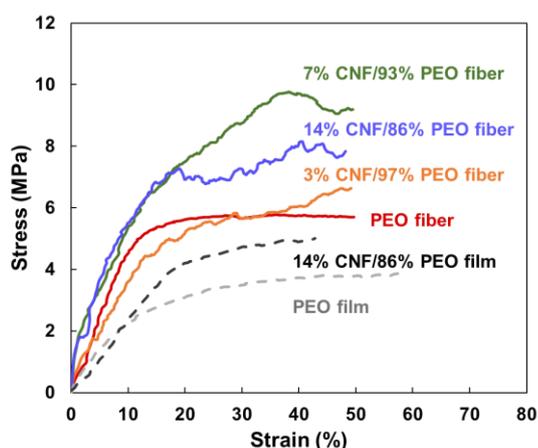


Fig. 3 Representative stress-strain curve of CNF-incorporated fibers.

(2) PHBH/CNF ファイバーシート

CNF で安定化された Pickering エマルジョンを PHBH/CNF 混合液のエレクトロスピンニングにより、連続的に紡糸され、ビーズがない均一な直径をもつ不織布シートが得られた。エレクトロスピンニングにより、繊維径約 1.2 μm の均一な繊維が得られた (Fig. 4)。繊維の二次の配向パラメータ S は 0.888 であった。 S は 0 から 1 に近づくほど高い配向性を示すため、繊維は十分に配向していると考えられる。水接触角測定の結果、CNF/PHBH ファイバーは繊維表面が約 109° と疎水性を示した。これより、繊維表面は PHBH であり、繊維内部に CNF が内包されていることが示唆された。また、ATR-FTIR 測定より、CNF/PHBH ファイバーでは、PHBH の C=O 伸縮振動に由来するピークが PHBH 単独ファイバーに比べ、低波数側にシフトした。これより PHBH-CNF 間の水素結合の存在が示唆された。

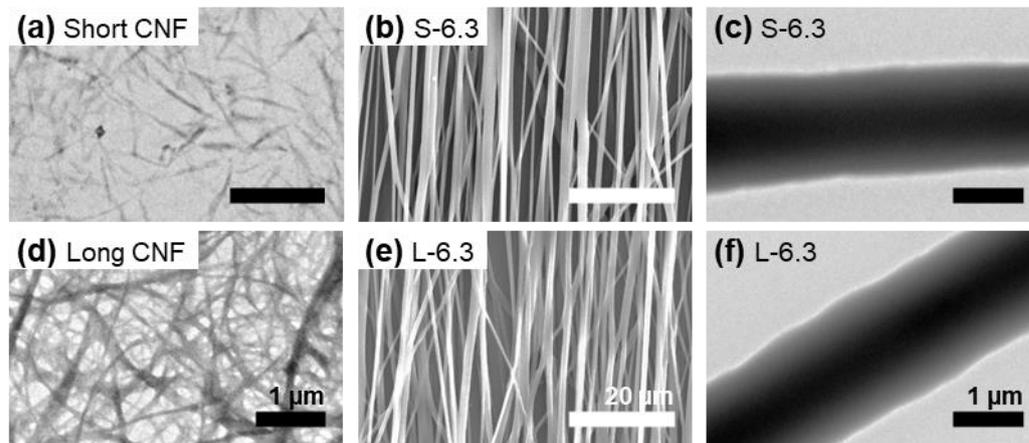


Fig. 4. Morphological analysis. SEM images of (a,d) CNFs and (b,e) electrospun aligned sheets of CNF-containing fibers collected at a high speed (12.6 m/s). (c,f) TEM image of a single CNF-containing fiber. (a-c) and (d-f) show short and long CNFs, respectively.

得られたファイバーの機械的強度を測定したところ、配向した CNF/PHBH ファイバーで最も高い弾性率および引張強度を示した。得られたファイバーのタフネスは PHBH フィルムに比べ、約 11 倍大きな値を示し、強度は大きく向上した。一方、比較として作製したフィルムでは、CNF の添加により強度が低下した。これは、フィルムでは CNF の凝集が起き、均一なフィルムとならず、CNF の存在しない PHBH 部分で破断が起きたためであると考えられる。ファイバーでは CNF が繊維内部に連なって存在したために、高い補強効果を示したと考えられる。

(3) CNF/PHBH フィルム

積層して熱圧着したところ、透明な薄層フィルムが得られた。不織布シートを一方向に揃えて積層したフィルムと交互に積層したフィルムを偏光顕微鏡像で観察したところ、明るく見える CNF の結晶領域がフィルム中に均一に分散していることがわかった。また、CNF は圧着前のファイバーの軸方向に伸長しており、この配向性は圧着後も保持されていた。これは、エレクトロスピンングと熱圧着の組み合わせによる CNF の高配向・均一分散が可能であることを示している。

本研究では、エレクトロスピンング法を用いて CNF の配向性を向上させ、超高強度・超軽量な材料の開発を目指した。エレクトロスピンング法は、高電圧を印加してポリマー溶液を射出し、微細繊維を得る技術である。この方法を用いて、曳糸性を持つ PEO を混合した CNF 懸濁液から、一方向に配向した CNF/PEO シートを作製した。これにより、CNF が配向した状態で微細繊維に組み込まれ、シートの機械的強度が向上した。さらに、CNF を PHBH に内包させた Pickering エマルジョンをエレクトロスピンングすることで、高配向かつ強靱な CNF/PHBH 不織布シートを作製した。このシートを積層して熱圧着することで、透明で高強度なフィルムを得ることに成功した。

この成果は、CNF の高配向化・高集積化技術を確立することで、木材を超える性能を持つ次世代材料の開発に繋がる。特に、脱プラスチック社会に向けた新素材として期待されるバイオプラスチック材料の一部として、CNF を活用する可能性が高まる。バイオポリマーとの複合材料は、海洋分解性を持つため、環境負荷の低減に寄与する。今後、さらに配向性や強度の向上を図ることで、CNF を基盤とする材料は、自動車や航空機、建築資材、包装材など広範な分野での応用が期待される。また、再生可能な資源から製造される CNF は、持続可能な社会の実現に向けた重要な要素となる。これらの技術革新は、環境保護と経済成長の両立を目指す上で、重要な役割を果たすと考えられる。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Asano Narumi, Sugihara Shinji, Suye Shin-ichiro, Fujita Satoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Electrospun Porous Nanofibers with Imprinted Patterns Induced by Phase Separation of Immiscible Polymer Blends	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 19997 ~ 20005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c01798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamagata Miyu, Nagakawa Yoshiyasu, Irie Mizuki, Suye Shin-ichiro, Fujita Satoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Seawater-degradable, tough, and fully bio-derived nonwoven polyester fibres reinforced with mechanically defibrated cellulose nanofibres	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science: Nano	6. 最初と最後の頁 92 ~ 102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2EN00441K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamagata Miyu, Uematsu Hideyuki, Maeda Yasushi, Suye Shin-ichiro, Fujita Satoshi	4. 巻 77
2. 論文標題 Bundling of Cellulose Nanofibers in PEO Matrix by Aqueous Electrospinning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 223 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2021-0024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Huang Wan-Ying, Suye Shin-ichiro, Fujita Satoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Cell Trapping via Migratory Inhibition within Density-Tuned Electrospun Nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Bio Materials	6. 最初と最後の頁 7456 ~ 7466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsabm.1c00700	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 藤田 聡, 山形 美結, 入江 瑞紀, 末 信一郎, 永川 栄泰
2. 発表標題 エレクトロスピンニング法にもとづく強靱かつ海洋分解性をもつ完全バイオマス由来不織布の創製
3. 学会等名 日本繊維機械学会第76回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入江 瑞紀, 山形 美結, 末 信一郎, 藤田 聡
2. 発表標題 高配向セルロースナノファイバーを含有するバイオプラスチックフィルムの創製
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤田 聡
2. 発表標題 電界紡糸（ナノファイバーの配向高集積化、芯鞘構造形成から大量紡糸装置へ）
3. 学会等名 2023年繊維基礎講座（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入江 瑞紀, 山形 美結, 藤田 聡
2. 発表標題 高配向セルロースナノファイバーを含有する透明ポリマーフィルムの創製
3. 学会等名 セルロース学会第30回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入江 瑞紀, 山形 美結, 末 信一朗, 藤田 聡
2. 発表標題 高配向セルロースナノファイバーを含有するバイオプラスチックフィルムの創製
3. 学会等名 第72回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤田 聡
2. 発表標題 医療・バイオ応用に向けた繊維材料の新展開
3. 学会等名 "未来へのバイオ技術" 勉強会 バイオ素材百花繚乱18 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 入江 瑞紀, 永川 栄泰, 山形 美結, 末 信一朗, 藤田 聡
2. 発表標題 エレクトロスピンニング法にもとづく完全バイオマス生分解性シートの創製
3. 学会等名 令和4年度高分子学会北陸支部若手研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Raje, K. Oohashi, S. Fujita
2. 発表標題 3D Nanofibrous Scaffolds assisted with 3D Printer
3. 学会等名 日本バイオマテリアル学会北陸信越ブロック第11回若手研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Raje, K. Oohashi, S. Fujita
2. 発表標題 3D Nanofibrous Scaffolds assisted with 3D Printer
3. 学会等名 第71回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入江 瑞紀, 山形 美結, 末 信一朗, 藤田 聡
2. 発表標題 エレクトロスピンニング法にもとづく強靱かつ生分解性をもつ完全バイオマス由来材料の創製
3. 学会等名 2022年度繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山形 美結, 入江 瑞紀, 永川 栄泰, 末 信一朗, 藤田 聡
2. 発表標題 エレクトロスピンニングで作製した海洋分解性セルロース複合化ポリエステルナノファイバー
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大橋 恵輔, 末 信一朗, 藤田 聡
2. 発表標題 三次元エレクトロスピンニングによるナノファイバー構造体の設計
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 藤田 聡,
2. 発表標題 エレクトロスピニングによるコンポジットナノファイバーのアーキテクチャ制御
3. 学会等名 日本繊維機械学会第75回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 W.-Y. Huang, S. Suye, S. Fujita
2. 発表標題 Control of Cell Migration by Using Nanofibers Geometry Towards Inhibition of Metastasis
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野 成美, 末 信一郎, 藤田 聡
2. 発表標題 ポリマーブレンド溶液のエレクトロスピニング挙動に関する検討
3. 学会等名 2021年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山形 美結, 末 信一郎, 藤田 聡
2. 発表標題 セルロースナノファイバー複合化による生分解性ポリエステルナノファイバーの強化
3. 学会等名 第43回日本バイオマテリアル学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wan-Ying Huang, Shin-ichiro Suye, Satoshi Fujita
2. 発表標題 Cell trapping by density-tuned electrospun nanofibers
3. 学会等名 The 8th Asian Biomaterials Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山形 美結, 永川 栄泰, 末 信一朗, 藤田 聡
2. 発表標題 セルロース複合化ポリエステルナノファイバーの海水分解性の評価
3. 学会等名 第10回日本バイオマテリアル学会北陸信越ブロック若手研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 埴 隆夫, 菊池 正紀, 田中 賢	4. 発行年 2022年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 306
3. 書名 製品利用に向けたバイオマテリアル開発の基本事項と注意点 材料の特徴・材料劣化・表面解析・安全性試験・ニーズ収集	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 複合繊維、その製造方法、および繊維製品	発明者 藤田聡, 山形 美結	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-124469	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 三次元構造体の製造方法、三次元構造体、および細胞培養用足場材	発明者 藤田聡, ファンワン イン	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-111134	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

CUTTING EDGE OF NANOFIBER RESEARCH
<https://biofibers.blogspot.com/>
福井大学 バイオミメティック工学研究室
<https://sites.google.com/biofiber-fukui.com/flab/>

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