

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550239

研究課題名(和文) ナノフィラーによってアシストするセルロースの高速紡糸と再生繊維の高性能化

研究課題名(英文) Preparation of high performance regenerated cellulose fibers by high-speed spinning using nanofillers

研究代表者

後藤 康夫 (GOTOH, Yasuo)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：60262698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNT)を利用することでリヨセル法による紡糸時の紡糸速度向上を図り、再生セルロースの高性能化を試みた。力学物性に重大な影響を及ぼすSWNTの分散は、デオキシコール酸ナトリウムおよびポリビニルアルコールの2種類の分散剤を併用することで効率良く実現できることを見いだした。ポリマーに対し0.3wt%以下のSWNTを添加することにより、未添加と比較し紡糸速度ならびに力学物性の大きな向上が認められ、引張強度1.2GPaならびに結節強度0.6GPaの物性を有する型結晶セルロース再生繊維が得られた。物性向上は、紡糸速度増加に伴うセルロース分子の配向性向上が主な理由と考えられた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the preparation of high performance regenerated cellulose fibers by a dry-jet wet spinning (Lyocell method) with the assistance of single-walled carbon nanotubes (SWNT). Well and reproducible dispersion of SWNT in the spinning solution could be achieved by simultaneous using two dispersants, sodium deoxycholate and polyvinyl alcohol. When the SWNT content was up to 0.3 wt% against polymer, introduction of SWNT into spinning solution increased the spinning speed, which enhanced mechanical properties of the regenerated fibers obtained. The maximum tensile and knot strengths of the fibers were 1.2 GPa and 0.6 GPa, respectively. Improvement of the mechanical properties of the fibers is mainly attributed to high molecular orientation of cellulose brought about by high speed winding during spinning.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：セルロース 再生繊維 高性能化 カーボンナノチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

セルロースは地上最大のバイオマスであり、合成に石油を使用しないカーボンニュートラルな素材として大きな注目を集めている。セルロースは単に大量に存在するというだけではなく、麻に代表されるように 50GPa の高弾性率、約 1GPa の高強度を示す力学物性の優れた高分子素材である。また剛直な分子鎖および強い分子間相互作用のため、融点を持たず低熱膨張性の高耐熱性ポリマーでもある。このような物理特性の観点より、セルロースは、高いポテンシャルを有するバイオポリマーとして脚光を浴びており、再びセルロース再生繊維の需要が増大している。

材料の高強度・高弾性率化は、省エネルギーや構造部材の信頼性にとってきわめて重要な課題である。高強度・高弾性率材料は、使用部材の使用量を低減し、輸送機器を軽量化できるため、消費する石油量を抑制できる。また材料強度を高めることは、構造部材の信頼性を高めることにもつながる。このため、バイオポリマーであるセルロースの再生繊維を高強度・高弾性率化できれば補強材としてサステナビリティ社会、安全安心社会の構築に貢献しうる。

高分子鎖の形態的特徴を考慮すると、分子配向させた繊維はもっともポリマーのポテンシャルを生かせる材料形態であり、高強度・高弾性率化を実現しやすいといえる。100 年以上前よりビスコース法や銅アンモニア法によりセルロース再生繊維の事業化がなされており、また近年は環境対応型溶媒の N-メチルモリフォリン-N-オキシド(NMMO)を用いたリヨセル法で製造されたセルロース再生繊維が市中に出回るようになったことからセルロース再生繊維は身近な繊維材料の一つである。

一方で、セルロースのポテンシャルはケブラー(ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)繊維)に比肩するにも関わらず、理論強度・弾性率の数分の一以下の物性のセルロース再生繊維しか得られていない現状がある。したがって、セルロース繊維の高性能化が実現できれば、インパクトの大きな素材に生まれ変わると期待され、これまで高強度・高弾性率化に関して数多くの研究が行われてきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記の研究背景を鑑み、紡糸溶液に少量の単層カーボンナノチューブ(SWNT)を添加することで紡糸速度を向上させてセルロースの力学的ポテンシャルを引き出すことを目的に検討を行った。

セルロースは、融点を持たないので繊維化には溶液紡糸が用いられる。また剛直性が高

い分子構造であるため、紡糸時のせん断・伸長流動下で分子鎖の配向・結晶化が進行する特徴を有する。このため溶液と凝固液の間にエアギャップを設ける乾湿式紡糸を採用した場合、比較的高速での紡糸が可能となり高結晶配向繊維が得られる。本研究では、紡糸溶液に SWNT を添加することで曳糸性を向上させ、さらなる紡糸速度ならびに再生繊維の物性向上を目指した。具体的な目標は以下の通り掲げた。

- ・ 巻取速度 300m/min 以上での紡糸
- ・ 2GPa の力学強度を持つ再生繊維の実現
- ・ 型結晶セルロース繊維の製造

## 3. 研究の方法

### (1)再現性のある SWNT 高分散紡糸用液の調製

SWNT は凝集性が極めて高く、ポリマー溶液中で微分散することが困難である。また SWNT の凝集が残存したまま紡糸を行うと、凝集物が欠陥となり、高速での紡糸は困難になり、また繊維強度も低下する。そこで効率的で再現性のある SWNT 分散紡糸溶液の調製法の確立を最初に検討した。

SWNT は、ある種の低分子界面活性剤に対して極めて良好な分散性を示す。また分散した SWNT の再凝集を抑制するためにはポリマーが適している。今回の検討では、極めて良好な SWNT 分散剤として知られているデオキシコール酸ナトリウム(DOC)を低分子分散剤、ポリビニルアルコール(PVA)を分散安定剤として採用した。水媒体中に高分散させた分散液を風乾キャストし、得られたシート状の 3 成分複合体(SWNT-DOC-PVA)をメタノールで環流することにより DOC のみを除去し、2 成分(SWNT-PVA)複合体とした。

### (2)SWNT 導入による高速紡糸と高強度セルロース再生繊維の作製・物性評価

NMMO-水混合物を溶媒とし、セルロース(重合度  $1.2 \times 10^3$ ) および SWNT/PVA 複合体を混練機で加熱溶解して調製した SWNT 高分散紡糸溶液を、本課題で導入した紡糸装置を用い、ノズルからエアギャップを通して若干の NMMO を含む水中へ押し出し、巻取機で巻き取って繊維化した。得られた繊維を十分な洗浄と穏和な乾燥を行って試料とした。SWNT の添加量は、セルロース固形分に対して、0.05 ~ 0.3wt%とした。得られた繊維の物性・構造評価は、引張試験機、フィブリル化試験、顕微鏡観察、X 線回折等により評価した。

## 4. 研究成果

### (1)再現性のある SWNT 高分散紡糸用液の調製

SWNT に対して 10 倍量の DOC を水中へ添加して 1 時間程度超音波照射すると、SWNT は良好な分散を示す。これに SWNT に対して 100 倍量の固形分を含む PVA 水溶液を加えると凝

集の無い均一な分散液が得られる。DOC と PVA を最初から一緒に溶解させた水溶液へ SWNT を添加すると、SWNT の分散は困難であったことから PVA を添加する順序は極めて重要であることが分かった。また PVA を添加しない場合、紡糸溶液の調製工程中に溶液を加熱すると容易に SWNT が凝集してしまうが、PVA を添加すると光学顕微鏡レベル（対物レンズ 100 倍）では凝集は確認されなかった。したがって紡糸液中で SWNT の分散安定性を保つために PVA の役割は非常に大切である。Fig.1 に DOC および PVA の分散・保護の概略図を示す。

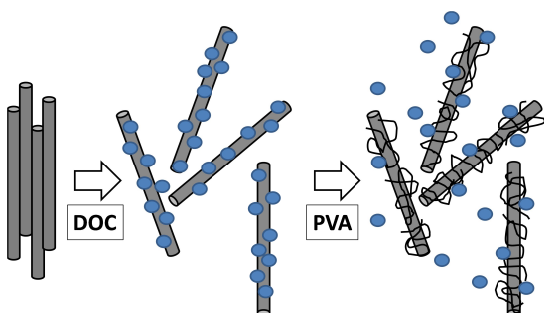


Fig.1 Schematic illustration of SWNT dispersion by DOC and PVA.

PVA による吸着は、Fig2 に示すようにラマンスペクトルで観察されるグラフェンの G バンド ( $1590\text{cm}^{-1}$ ) のブルーシフトより SWNT 表面のグラフェンの電子が PVA へと引きつけられる電荷移動によるものであると推定された。ポリエチレンおよび PVA と類似の化学構造を持つポリイソプロペニルアルコールの SWNT への吸着挙動の比較より、PVA 中のメチン部が SWNT への吸着サイトになっていると強く推定された。PVA は多点吸着が可能であるため、トータル的にかなり強い相互作用となり、DOC 除去後も分散安定効果が発揮されたと考えられた。

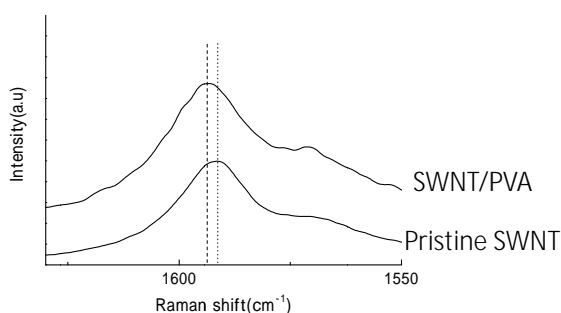


Fig.2 Raman spectra of pristine SWNT and SWNT/PVA mixture.

(2) SWNT 導入による高速紡糸と高強度セルロース再生繊維の作製・物性評価

SWNT を添加すると紡糸液の曳糸性は向上し、巻取速度は未添加と比較して速くなった。一方で曳糸性の定量評価に課題も残った。すなわち、セルロース溶液は、紡糸環境（部屋の温度・湿度）に大きく影響を受け、季節・天候はもちろんのこと、実験中において 2~3 程度の温度変動によっても最高巻取速度が著しく変動した。特に湿度の影響は大きく、湿度が高くなると紡糸速度が低下する傾向がみられた。以上のことから曳糸性評価ならびに紡糸による繊維作製時には、制御された環境下で行うことが極めて重要であることが分かった。

さまざまな条件（SWNT 添加量、セルロース濃度、紡糸条件・部屋環境）で紡糸を行った結果、セルロース濃度 12wt%、SWNT 添加量 0.1wt%、溶液温度 120 の場合に約 200m/min の巻取速度で引張強度 1.2GPa の再生繊維が得られた。Fig.3 に代表的な応力-ひずみ曲線を示す。

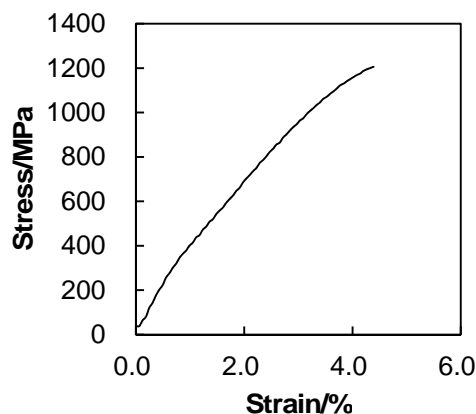


Fig.3 Stress-strain curve of cellulose regenerated fiber containing 0.1wt% SWNT.

未添加繊維の強度は 0.9GPa であったことから、SWNT 添加により力学物性向上の理由として考えられた。また実用上重要な力学物性の一つである結節強度は、最高 0.6GPa で高い値が得られた。ただし高い結節強度を有する繊維は概ね 10%程度の破断伸度を持つ場合が多く、高弾性率、低伸度とは両立しない傾向が確認された。

一方で、当初目標としていた 300m/min の巻取速度での紡糸は実現できなかった。これについての大きな原因として、凝固液の表面張力の大きさが強く示唆された。本課題では、紡糸装置の工夫、紡糸スキルアップ等により当初問題となっていた凝固浴中に繊維が走行する初期での繊維切れが防ぐことができるようになったが、繊維が凝固浴を出て行く時、あるいは出て行った直後に繊維切れが頻発し、200m/min 以上の高速での安定した巻取が難しかった。これは、高速巻取時に繊維の

断面積が極めて小さくなり破断張力が小さくなってしまふこともあるが、セルロースに対して濡れ性および表面張力の大きな水が繊維を引っ張って大きな負荷を発生させているためと考えられた。表面張力の影響を検討するために、水より表面張力がかなり小さなメタノールを凝固液として使用した結果、水と比較して 20%程度的高速巻取に成功した。また極めて安定的に巻き取ることができ、繊維物性のばらつきも小さかった。今後は表面張力の小さな水をベースとした凝固液の探索が、紡糸速度向上の重要課題であるとの認識に至った。

X 線回折による構造評価の結果、200m/min を大きく超える巻取速度で紡糸することが叶わず通常の再生セルロースに見られる型結晶としてしか観察されなかった。高強度繊維においては結晶化度および結晶配向性がともに高くなること、紡糸速度ならびに結晶配向度が大きくなるほど(110)面方向には結晶サイズが大きくなり、(1 $\bar{1}$ 0)および(200)面では小さくなること、といった構造的特徴がみられた。

以上、SWNT を少量添加することで紡糸時の巻取速度を増加させ、結果的にリヨセル法という単純な紡糸法によってセルロース再生繊維の力学物性を大きく向上させることが分かった。さらなる巻取速度向上には課題も残るが、セルロースはもっとも汎用性があり力学的にも優れたバイオベースポリマー素材であることから、そのポテンシャルを引き出す上で SWNT のような異形状ナノファイラーを用いることは有用であると考えられた。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

後藤康夫、ナノファイラーを利用した繊維の強化、繊維と工業、査読無、Vol.68、No.8、pp.P227-P231 (2012)

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber/68/8/68\\_P-227/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber/68/8/68_P-227/_article/-char/ja/)

〔学会発表〕(計3件)

Yasunari Numano, Shohei Hamada, Atsushi Yamamoto, Yasuo Gotoh, High modulus regenerated cellulose fiber reinforced by CNT, The 9<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012.Dec.11, Kobe

後藤康夫、繊維材料の強度向上におけるカーボンナノチューブの新たな役割、平成23年度中国四国地区高分子研究会講演会、平成23年7月5日、岡山大学

後藤康夫、山本 厚、アーメド ジャラル

ウディン、ナノファイラーによるセルロース再生繊維のフィブリル化抑制、平成23年度繊維学会年次大会、2011年6月9日、東京・タワーホール船堀

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

後藤 康夫 (GOTOH Yasuo)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：60262698