

# セルロースナノファイバーの新規紡糸法による 高強度繊維の開発

## Wet spinning of fibers made of cellulose nanofibers by NaOH treatment

京大大学生存圏研究所 准教授 阿部 賢太郎

Research Institute for Sustainable Humansphere, Kyoto University, **Kentaro Abe**

### 要旨

本研究ではセルロース系再生繊維の新たな可能性に着目し、植物細胞壁から単離される高強度ナノ材料「セルロースナノファイバー」を用いた高強度繊維の開発を目指した。しかし、入手が容易かつ安価な乾燥パルプにおいては、細胞壁内でナノファイバー同士が強固に水素結合しており、その単離は極めて難しい。そこで、「1. 乾燥パルプからの簡便なナノファイバー作製」および「2. 低環境負荷の高強度繊維の開発」の同時解決を目指し、そのための手法として「乾燥パルプのアルカリ解繊および再生」を試みた。実験の結果、8 wt%NaOH 水溶液中で軽微の解繊を行うことにより簡便にナノファイバーが単離されることが示された。NaOH 膨潤セルロースナノファイバー懸濁液は、水中での中和によって安定なゲルを形成する。このゲル化現象を利用し、セルロースナノファイバー懸濁液から繊維を紡糸したところ、従来のセルロース系繊維とは異なり高い結晶性を有する I 型結晶形を示した。今後は天然系高強度繊維を NaOH の使用のみで簡便に作製できる可能性が示唆された。

### 1. はじめに

全ての植物はその細胞壁にセルロース（マイクロフィブリル）と呼ばれる結晶性ナノファイバーを骨格に有する<sup>1-3)</sup>。幅 4-15nm のこのような結晶性ナノファイバーは鋼鉄の 1/5 の軽さで、鋼鉄の 10 倍の強度を有する。豊富な植物バイオマスから単離され、かつナノ形状かつ高い力学特性を有するセルロースナノファイバーは近年、プラスチックの補強繊維やパッケージ材料として高い注目を集めている。アラミド繊維と同等の物性を示すセルロースナノファイバーを紡糸することが可能になれば、石油系高強度繊維と同等の性能を有する高強度繊維を天然資源から製造することができるが現在そのような紡糸技術は開発されていない。そこで本研究では、植物から単離したセルロースナノファイバーを高配向で紡糸する手法を開発し、石油系高強度繊維に匹敵する高強度繊維を製造することを目的とする。本研究の特色は、有機溶媒によりセルロースを溶解させることなく、水系

で繊維を作製することである。これにより天然資源の特色が最大限活かされ、またセルロースの結晶性を損なうことなく繊維を作製できるため、セルロースナノファイバーが本来有する優れた力学特性を十分に発揮させることができる。植物バイオマスのさらなる利用展開と、環境に配慮した新しい天然系高強度繊維の開発を目指す。

まず、セルロースナノファイバーの新たな作製法について検討を行った。植物資源からセルロースナノファイバーを単離するには、試料からセルロース以外（リグニンやヘミセルロース等）の成分を除去した後、機械的な解繊処理を行うのが一般的な手法である。しかし、非セルロース成分の除去後に試料を乾燥させると、水素結合によりマイクロフィブリル同士が強固に凝集し、その後の解繊は困難になる。例えば、市販の乾燥パルプから何の前処理を行わずに均質なナノファイバーを得るためには、機械的解繊処理を何度も繰り返す必要がある。

一般に角質化と呼ばれるこのような繊維内凝集を元の湿潤状態に戻し、つまりマイクロファイバー間に再び吸水させることができれば、乾燥パルプや綿のような非常に硬い試料からも簡単にナノファイバーを単離できると考えられる。そこで、本研究ではアルカリ処理により乾燥パルプを膨潤させ、そのまま解繊処理を行う手法を試みた。

次いで、セルロースナノファイバーの紡糸法について検討を行った。これまでの研究で、セルロースナノファイバー水懸濁液を水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に浸漬させ、水中で中和することによって安定なゲルが得られることを報告してきた<sup>4,5)</sup>。得られたゲルは NaOH 濃度によってセルロース I 型または II 型を示し、いずれのゲルにおいてもナノファイバー骨格を有する。このゲルはセルロースを溶解して得られる再生セルロースゲルとは異なり、セルロースの結晶性が高いことが特徴である。このような高結晶性ナノファイバー骨格により、これらのゲルは非常に高い引張特性を示すことが明らかになっている。

本研究では、このようなセルロースナノファイバーのゲル化を利用した紡糸法の開発および得られる繊維の特性解析である。セルロースナノファイバーの紡糸については、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーをアセトン中に紡糸し、凝固させることで作製する例が報告されている。

本研究における技術では、セルロースを溶解することなく、セルロースナノファイバー間の交互嵌合によってナノファイバーを紡糸することが可能となるため、従来の再生繊維とは大きく異なる性質を示すと期待する。

## 2. 実験方法

### 2-1. 乾燥パルプのアルカリ解繊

試料には針葉樹由来の乾燥クラフトパルプを用いた。1cm 角に切ったパルプを 8wt% または 16wt% の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に浸漬させ、室温で 1 晩放置した。比較対象として、水に浸漬させたパルプも同様に用意した。

その後、パルプ含量を 2wt% に調整した各試料液をビーズミルにて粉碎 (解繊) した。ビーズは 1mm のジルコニアを用い、ビーズの充填率は 50% とした。得られた試料懸濁液をメンブレンフィルター濾過により回収した後、水中にて中和した試料を電子顕微鏡観察やエックス線回折測定等に供した。

### 2-2. セルロースナノファイバーの紡糸

セルロースナノファイバーの原料には成熟したヒノキ木粉 (*Chamaecyparis obtusa*) を用い、Wise 法による脱リグリン処理および水酸化カリウムを用いたヘミセルロースの除去により精製セルロース試料を得た。0.8 wt% の精製木粉水懸濁液をグラインダー (磨砕機) により解繊し、セルロースナノファイバーを調製した。

得られたナノファイバー懸濁液に NaOH を濃度 8 wt% になるよう少しずつ加え攪拌した後、遠心分離機 (3,500 rpm) により脱水し、試料を濃縮した。濃縮されたアルカリ膨潤セルロースナノファイバー懸濁液を、マイクロシリンジポンプにより凝固浴 (硫酸および硫酸ナトリウム) 中に紡糸し、水中での洗浄および乾燥を経て繊維を得た。延伸は行っていない。得られた繊維は、走査型電子顕微鏡観察やエックス線回折測定に供した。これらの実験は全て室温で行われた。

## 3. 実験結果

### 3-1. 乾燥パルプのアルカリ解繊

未処理の乾燥パルプを水に浸した後 20 分間ビーズミル処理を行ったところ、一部のパルプ繊維はナノレベルに解繊されているが、元の繊維形状に由来する太い繊維が多数観察された。しかし、8wt% の NaOH 中で解繊されたパルプにおいては、太い繊維は全く見られず幅 12nm 程度のナノファイバーはほとんどを占めていた (図 1 上)。しかし、結晶形には一部 II 型が含まれており、セルロースの一部が溶解またはマーセル化されていたことが示唆された。均質なナノファイバーを得るためには、NaOH の濃度および温度の調整が今後の課題となる。

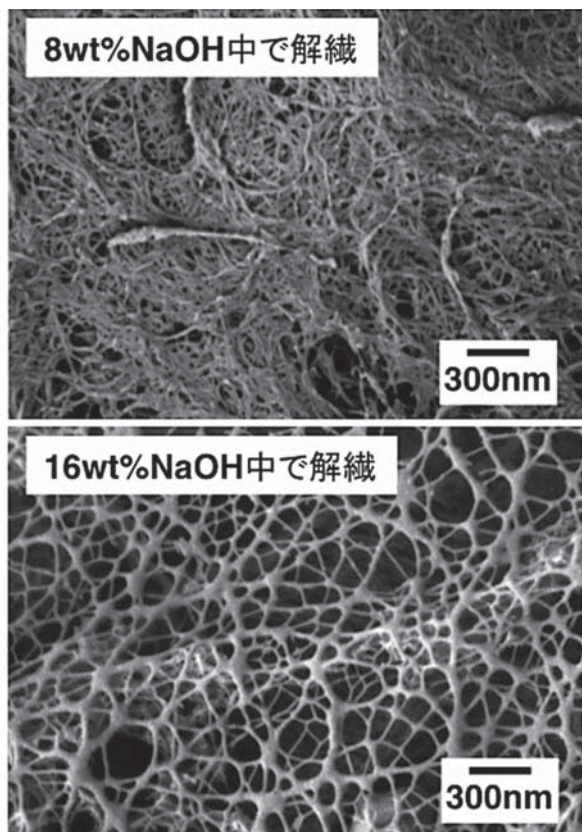


図 1. NaOH 水溶液中でビーズミル解繊された乾燥パルプの電子顕微鏡観察

結晶形を完全に II 型へと変態させる 16wt%NaOH 中でビーズミル処理を行ったパルプにおいても同様に十分なナノレベルでの解繊が観察され、中和による再生によって均質な連続ネットワークを形成することが確認された (図 1 下)。

8wt% または 16wt% の NaOH 下で解繊されたパルプ懸濁液は、いずれも遠心分離により沈殿し、また中和によってゲルを形成する。このゲル化挙動を利用することにより、有機溶媒を用いた溶解工程を経ることなく、アルカリ解繊したパルプから強靭な繊維やフィルムを作製できると考えられる。

### 3-2. セルロースナノファイバーの紡糸

木材から単離されたセルロースナノファイバーは幅 15 nm の均質な繊維径を有している (図 2)。

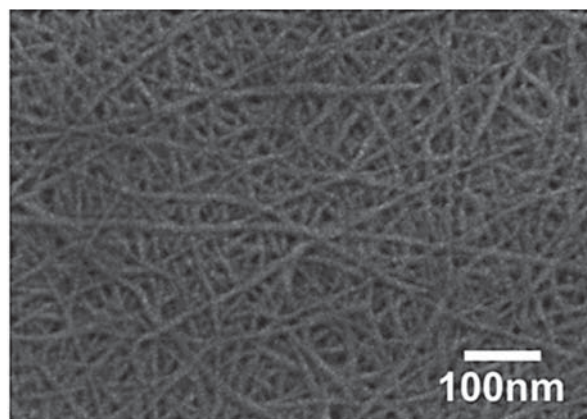


図 2. 木材から単離されたセルロースナノファイバー

このセルロースナノファイバー水懸濁液に NaOH を加え攪拌すると、セルロースの結晶表面が膨潤し、ナノファイバー同士が凝集する。同時に、ナノファイバー水懸濁液の粘性が低下する。そのため、遠心分離により濃縮が可能となり、繊維量 10 wt% 程度のアルカリ膨潤セルロースナノファイバー懸濁液が得られる。凝固浴へ紡糸し、試料が中和されると、膨潤していた結晶表面の分子鎖が互いに絡まり合い、懸濁液は繊維状にゲル化する (図 3)。

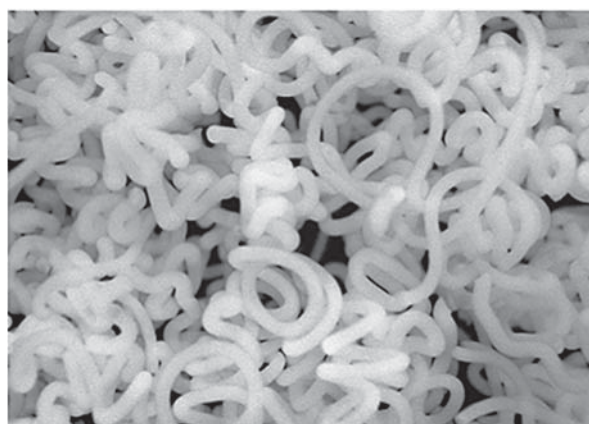


図 3. 8wt%NaOH 膨潤セルロースナノファイバーの紡糸繊維 (湿潤状態)

水洗および乾燥を経て得られた繊維のセルロース結晶性をエックス線回折測定により評価すると、試料の結晶形はほぼ I 型を示し、本来のセルロース結晶性はほぼ保持されていた (図 5)。

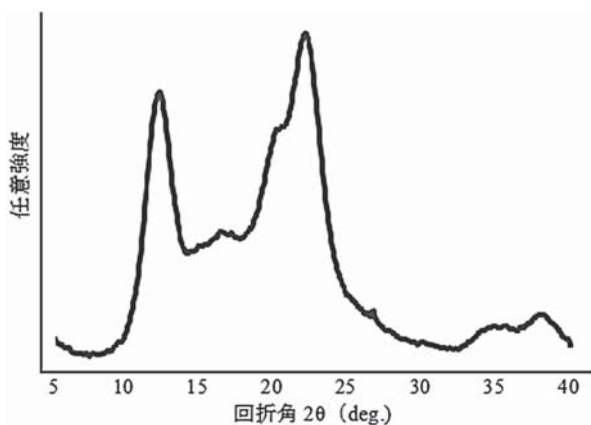


図 4. 8wt%NaOH 膨潤セルロースナノファイバーの紡糸繊維のエックス線回折図

セルロース由来の繊維は、綿などの天然繊維、アセテート繊維等の半合成繊維、そしてレーヨンやキュプラ等の再生繊維に分類される。この内、再生繊維は、二硫化炭素や銅アンモニア溶液等によるセルロース試料の溶解を経るため、繊維中のセルロース結晶性は著しく低下する。しかし、本実験条件でセルロースが溶解することはないため、得られる繊維のセルロース結晶性は通常の再生繊維より高く、またセルロース I 型の繊維を得ることも可能となる。

#### 4. まとめ

本研究では、乾燥パルプのアルカリ解繊とセルロースナノファイバーの紡糸について行った。本実験では、装置の都合上、繊維率 2 wt% 以上で解繊を行うことができなかった。将来的には二軸混練機やボールミル等の強力な装置を用いることで、繊維率 10 wt% 程度でナノ解繊を行うことにより、遠心分離等の余計な脱水工程を経ず、直接紡糸することによって、乾燥パ

ルプから、ナノファイバーの製造および紡糸の一貫プロセスを実現させる。また、紡糸においても本実験では、繊維中でナノファイバーを一軸配向させるには至らなかった。今後、紡糸速度や延伸条件を検討することにより、高結晶性ナノファイバーが一軸配向した繊維を作製し、本来セルロースナノファイバーの有する優れた力学特性を活かした天然由来の高強度繊維の作製を行う。

#### 謝辞

本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

#### 参考文献

- [1] K. Abe, S. Iwamoto and H. Yano, *Biomacromolecules*, **8**, 3276 (2007).
- [2] K. Abe and H. Yano, *Cellulose*, **16**, 1017 (2009).
- [3] K. Abe and H. Yano, *Cellulose*, **17**, 271 (2010).
- [4] K. Abe and H. Yano, *Carbohydrate Polymers*, **85**, 733 (2011).
- [5] K. Abe and H. Yano, *Cellulose*, **19**, 1907 (2012).

#### 研究成果報告

- 1) 阿部賢太郎、矢野浩之、宮本ひとみ、セルロース学会第 21 回年次大会
- 2) 阿部賢太郎、矢野浩之、第 65 回日本木材学会大会
- 3) K. Abe and H. Yano, 249th ACS National Meeting & Exposition