

新規紡績技術を用いた機能繊維の開発

－親水性セルロースナノファイバーを原料とした繊維束の作製－

山口真美 久保那菜子 檜垣誠司 堀江大介* 西村朱十* 森光さくら*

Development of functional fibers using new spinning technology
- Fabrication of fiber bundles using hydrophilic cellulose nanofiber -

YAMAGUCHI Mami, KUBO Nanako, HIGAKI Seiji,
HORIE Daisuke, NISHIMURA Ayato and MORIMITSU Sakura

セルロースナノファイバー（CNF）の新たな適用分野を開拓するため、愛媛県が保有する特許技術を用いて、これまで困難とされてきた親水性 CNF を原料とする液中での電場形成による繊維束の作製に取り組んだ。その結果、CNF 分散液を適切な条件により調製することにより、親水性 CNF を液中で集積させ糸状又はシート状の繊維束を得ることが可能となった。

キーワード：セルロースナノファイバー、CNF、エレクトロスプレー、繊維束

はじめに

サステナブルな素材である CNF は、メーカー各社から様々な特徴を有する製品が開発されるなど幅広い用途展開が期待されている。一方で、国内外の情勢が変化中、今治タオル産地では新たな機能性を有する付加価値の高い商品開発が求められている。このような中、愛媛県は CNF 関連技術の社会実装に向けた取り組みを行っており、液体中の微細繊維状物質に電場を与えることにより繊維束を製造する方法に関する特許¹⁾を有している。しかしながら、過去の研究の実施例は疎水変性 CNF によるものであり、親水性 CNF を用いた繊維束の作製は液中で繊維が集積しないなどこれまで困難とされてきた。そこで、親水性 CNF の新たな適用分野を開拓するとともにタオルの高付加価値化に繋げるため、適切な条件の選定等、同法による繊維束の作製について検討した。

実験方法

1. 糸状繊維束の作製

(1)CNF 希釈液の粘度測定

CNF-A,B（α社製 化学変性 CNF）及び CNF-C（β社製 化学変性 CNF）を原料として使用し、ボトルミキサー（小泉成器(株)製 KMX-0300）を用いて表 1 の条件で 0.2mass%に希釈した。次に、希釈液の粘度について、オストワルド粘度計（柴田科学(株)製 No.6）を用いて比較測定した。

表 1 CNF 希釈液の組成 【mass%】			
呼称	CNF	水*	エタノール
CNF-A	0.2	39.8	60
CNF-B			
CNF-C①			
CNF-C②		54.8	45

* 原料の CNF を水分散液として算出

* 丸住製紙株式会社

この研究は、「愛媛セルロースナノファイバー関連技術社会実装事業」の予算で実施した。

(2)糸状繊維束の作製試験

0.2mass%に調製した CNF 希釈液を、表 2 の条件でエレクトロスプレー法を活用した写真 1 の試験装置を用い繊維束の作製試験を行った。なお、使用するニードルについては予備試験を行い、粘度の変化等による詰まりが生じない太さの物を選定した。得られた繊維束については、卓上走査型電子顕微鏡（日本電子㈱製 JCM-6000）を用いて観察した。

表 2 試験条件

電圧	プラス極	+5.0kV
	マイナス極	-0.0kV
ポンプ流速		0.03ml/分
ニードル内径		0.41mm
反応浴		溶媒 X 55vol% n-ヘキサン 45vol%

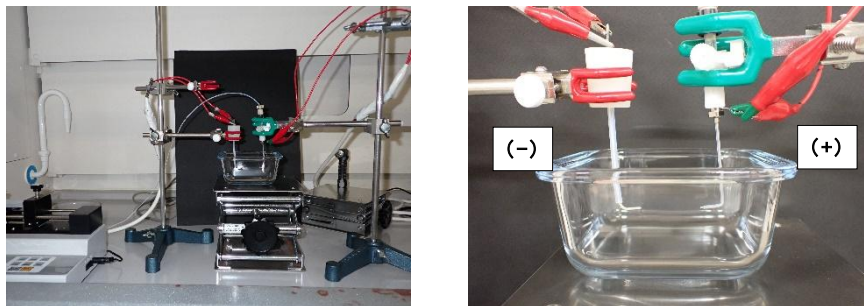


写真 1 試験装置（左：全景 右：スプレー部）

2. シート状繊維束の作製

(1)シート化方法の検討

CNF-A について、表 1、2 の条件で CNF を面状に広げシート化する方法について検討した。

(2)シート状繊維束の作製試験

表 1 の条件で希釈した CNF-A を表 3 の条件でシート化した。得られたシートについては、PTFE パンチングシートを用いて掬い上げ、風乾後にデジタルマイクロスコープ（㈱ハイロックス製 KH-8700）及び卓上走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

表 3 試験条件

電圧	プラス極	+5.0kV
	マイナス極	-0.0kV
ポンプ流速		0.015・0.03・0.045ml/分
ニードル横穴径		0.28mm*
反応浴		溶媒 X 55vol% n-ヘキサン 45vol%

*デジタルマイクロスコープを用いて測定

結果と考察

1. 糸状繊維束の作製

(1)CNF 希釈液の粘度測定

オストワルド粘度計を用いて粘度を比較測定した結果を表 4 に示す。CNF-A に比べて CNF-B の方が若干小さく、CNF-C は CNF-A,B よりも約 13～19 倍大きな値となった。また、CNF-C①にはゲルが混在し気泡が見られたことから、次の試験には CNF-C②を用いることとした。

表 4 粘度測定結果（落下時間）【s】

	1	2	3	平均
CNF-A	7.86	7.86	7.83	7.85
CNF-B	7.56	7.54	7.53	7.54
CNF-C①	105.26	105.25	104.68	105.06
CNF-C②	142.41	140.03	139.92	140.79

(2)糸状繊維束の作製試験

試験の様子を写真 2 に示す。CNF-A,B は CNF が両極間に集積し、これを引き上げることで糸状の繊維束を得ることができた。しかし、CNF-C②は粘度が高いことに因ると考えられるが、液中でスプレーがなされず CNF がノズルの下方に堆積したため繊維束を得ることはできなかった。

取り出した繊維束の表面及び断面の電子顕微鏡観察画像を写真 3 に示す。CNF-A,B ともに表面は滑らかで、内部には空洞が見られることが分かった。CNF-A は写真のように部分的に大きな空洞も見られたものの、全体としては CNF-A,B に大きな違いは見られなかった。

これらのことから、今回行った条件においては CNF-C に比べて CNF-A,B の方が繊維束の作製に適すること、また、CNF-A,B に差は見られないことが分かった。このため、シート状の繊維束は CNF-A のみを原料として作製することとした。

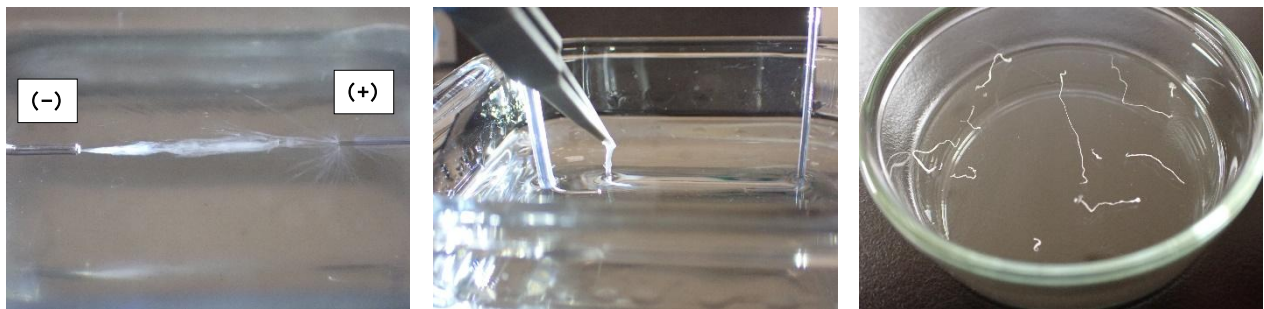
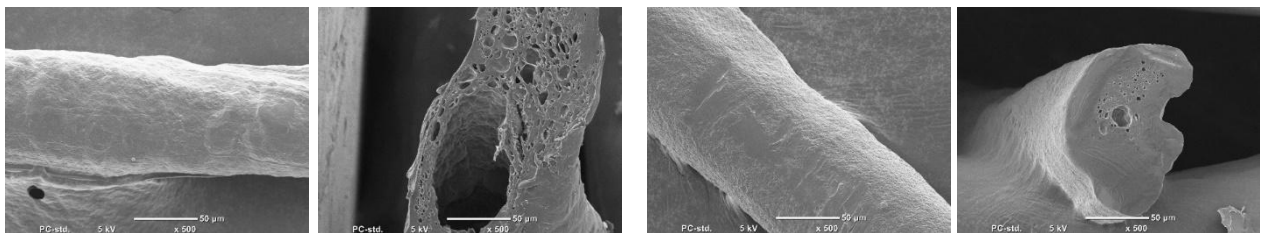


写真 2 試験の様子（左：反応液中での CNF の集積 中央：繊維束の引き上げ 右：取り出した繊維束）



CNF-A

CNF-B

写真 3 電子顕微鏡観察画像

2. シート状繊維束の作製

(1) シート化方法の検討

シート化方法の検討の様子を写真 4 に示す。対向するマイナス極をプラス極に対して垂直に配置することで広がりを持たせようとしたが、CNF がノズル正面の 1 点に集中し糸状になった(①)。そこで、マイナス極を湾曲させたところ、ノズルの向きに関わらずノズルから最短となる位置に CNF が集積した(②)。さらに、マイナス極の曲げ方を緩やかにし、ノズルとマイナス極の距離を調整することで、CNF を両極間で面状に広げることができた(③)。

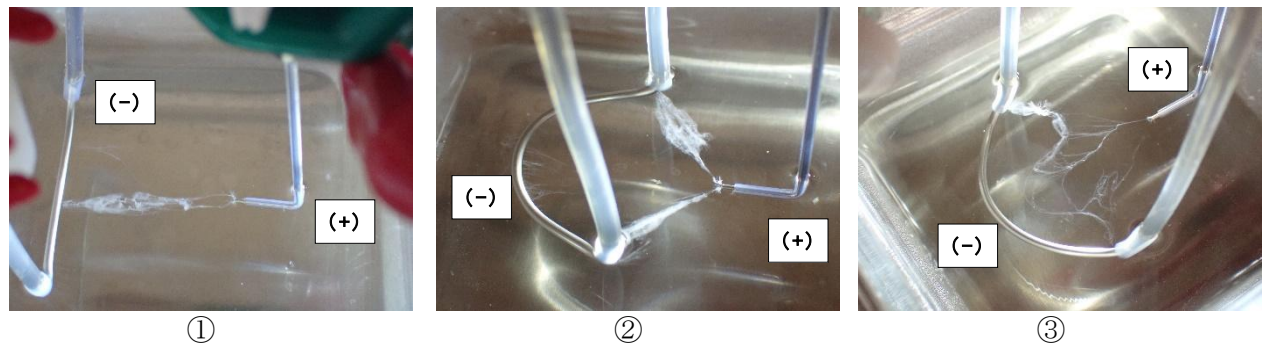


写真4 シート化方法の検討

(2) シート状繊維束の作製試験

試験装置を写真5に示す。上記2(1)の結果を踏まえ、マイナス極を半径3cmの半円としてその中心にノズルを設置することにより両極間の距離を均等にした。なお、ノズルは先端付近の側面に開孔した横穴タイプを用いることとし、開孔部の直径が1(2)のニードル内径に近くなるように、市販の横穴タイプのニードルから一番太いものを選定した。また、マイナス極には針金をコイル状に巻き付けた。

試験の様子を写真6に示す。CNFの供給速度の影響を評価するため3種類の流量で試験を行ったところ、どの流量においても両極間でCNFの広がりが見られ、初めは①のように厚く集積し、それを取り出した後は②のように薄く広がる傾向にあった。また、ポンプ流量0.045ml/分の場合は試験初期段階で③のようにCNFが小さな塊となり液中を漂った後に集合する様子が観察されたため、安定してシート状繊維束を成長させるためには流量は小さい方が良かった。

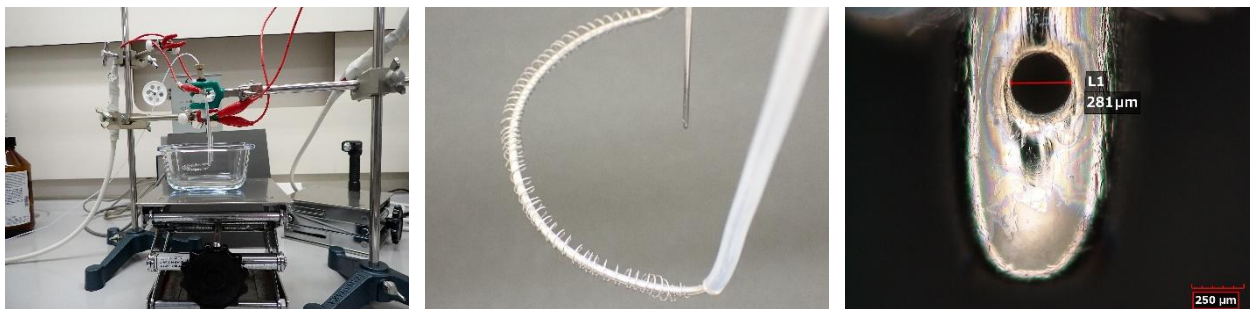


写真5 試験装置（左：全景 中央：スプレー部 右：ノズル先端）



写真6 シート状繊維束の作製試験

取り出したシート状繊維束の顕微鏡観察画像を写真7、8に示す。厚く集積したものは網目状の重なりが見られ、薄く集積したものはフィルム状で滑らかであった。これは、時間経過に伴う反応浴の状態変化によって、CNFが両極間で広がる速度に違いが生じたためと考えられる。このことから、集積状態を制御することにより、フィルターや薄膜としての利用やタオルの原料となる糸との複合化も期待できる。

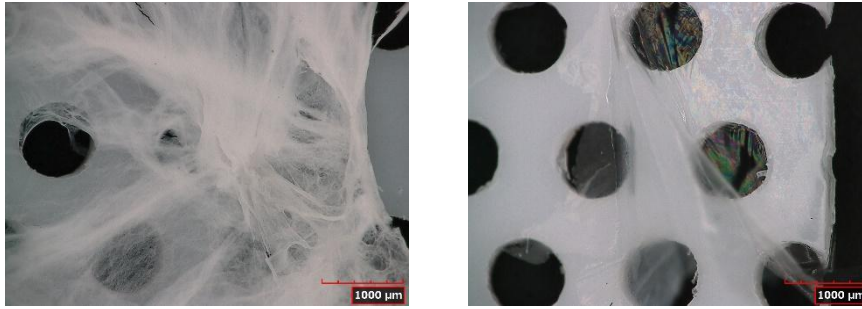


写真7 デジタルマイクロスコップ画像（左：厚く集積したもの 右：薄く集積したもの）

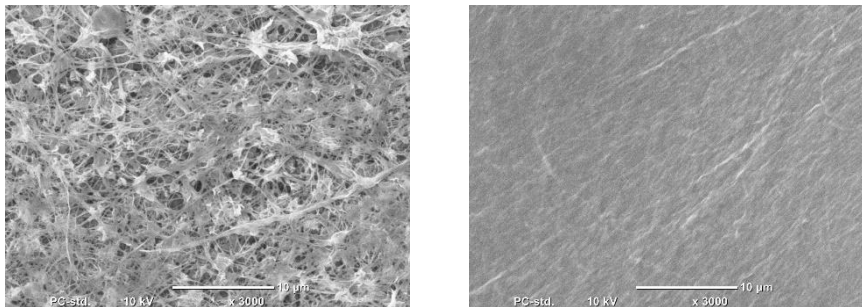


写真8 電子顕微鏡画像（左：厚く集積したもの 右：薄く集積したもの）

ま と め

親水性 CNF を用いて、液中での電場形成による繊維束の作製試験を行い、以下の結果を得た。

1. 2種類の親水性 CNF について糸状の繊維束を作製することができた。繊維束の表面は滑らかで内部に空洞を有する構造であることが分かった。
2. マイナス極を湾曲させプラス極からの距離を均等にすることでシート状の繊維束を作製することができた。CNF の集積状態の違いにより網目状やフィルム状に制御できる可能性があることが分かった。

謝 辞

エレクトロスプレー技術についてご指導頂いた国立研究開発法人産業技術総合研究所客員研究員脇坂昭弘氏及び当該特許技術についてご教示頂いた(元)防衛大学校教授土屋雅大先生に深謝致します。

文 献

- 1)愛媛県:特許第 6906212 号(2021).