

2021.12 SPring-8 BL40XU実験 (仙台市トリアルユース)

東北整練 相田秀美

山形大学 松葉 豪

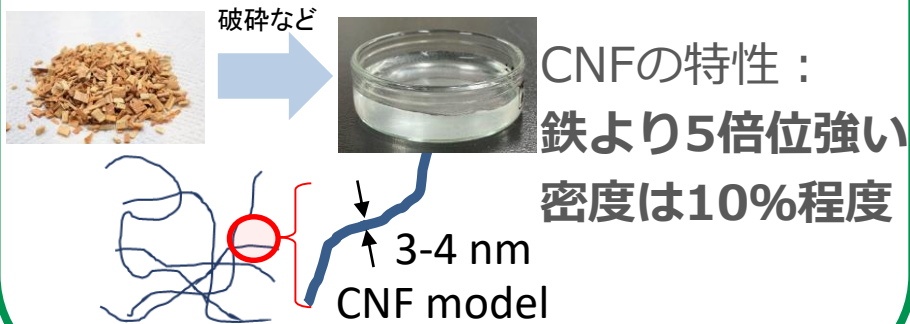
山形県工業技術センター 平田充弘

新規セルロースナノファイバー処理手法を用いて

「高強度化された」再生セルロース繊維の表面構造の解析

Cellulose nanofiber (CNF)

セルロースを破砕などの処理で
ナノスケールまで粉碎したもの



再生セルロース繊維（キュプラなど）

天然セルロースの化学処理で生産

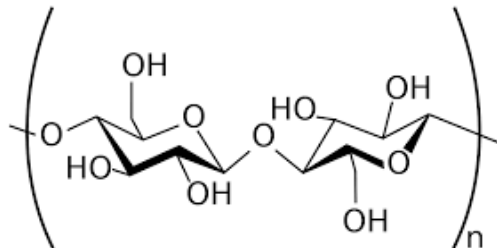
再生セルロースの特性：

絹のような触感、質感

低防縮性・低引裂強度

→洗濯機による水洗不可

→市場が限定



天然由来材料

→SDGsをすすめるための新規材料

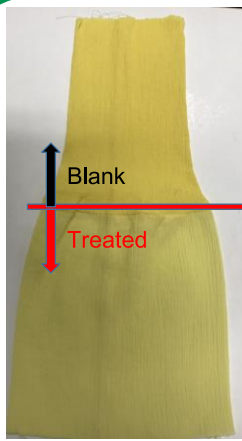
同じ化学構造の材料を組み合わせ、より良い材料ができないか？

共同研究による新規技術の開発

東北整練・山形県工業技術センター・山形大学と共同で材料開発



東北整練が持つ染色技術を利用して、CNFを用いた繊維加工に成功



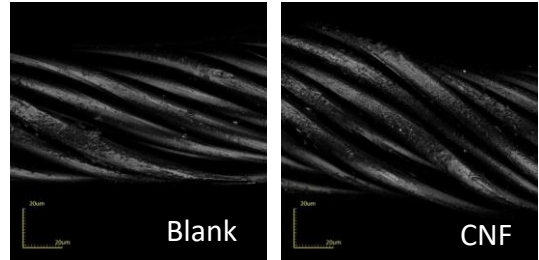
- 洗濯機で水洗後の防縮性の向上
- 引裂強度が1.2-1.5倍上昇
- 再生セルロースの持つ触感、質感は維持

→ 新たな繊維改質方法として期待
→ 特許：**特開2021-116490**



内部・表面構造と物性との相関の解明

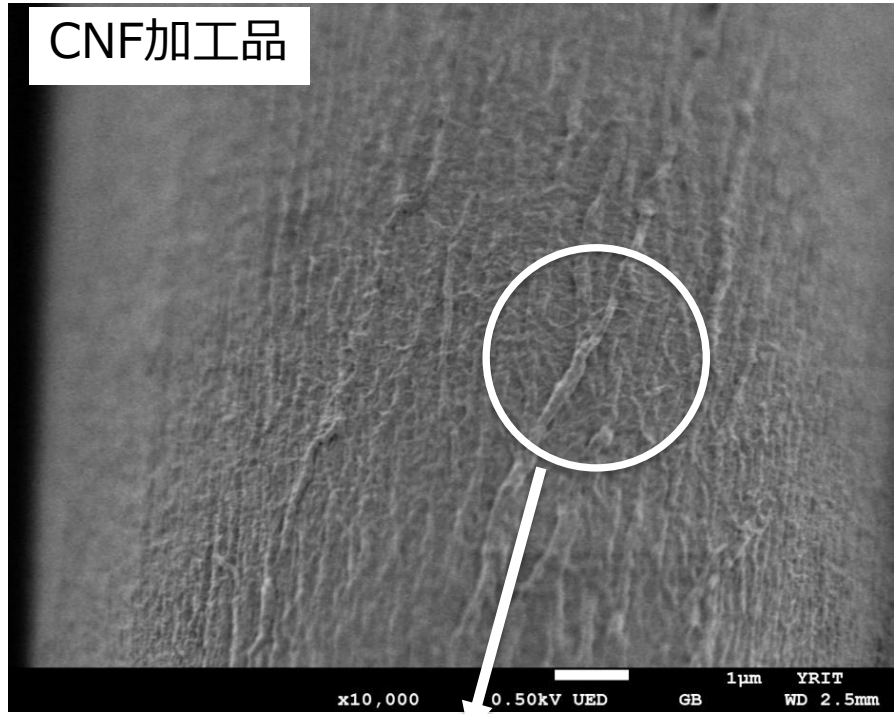
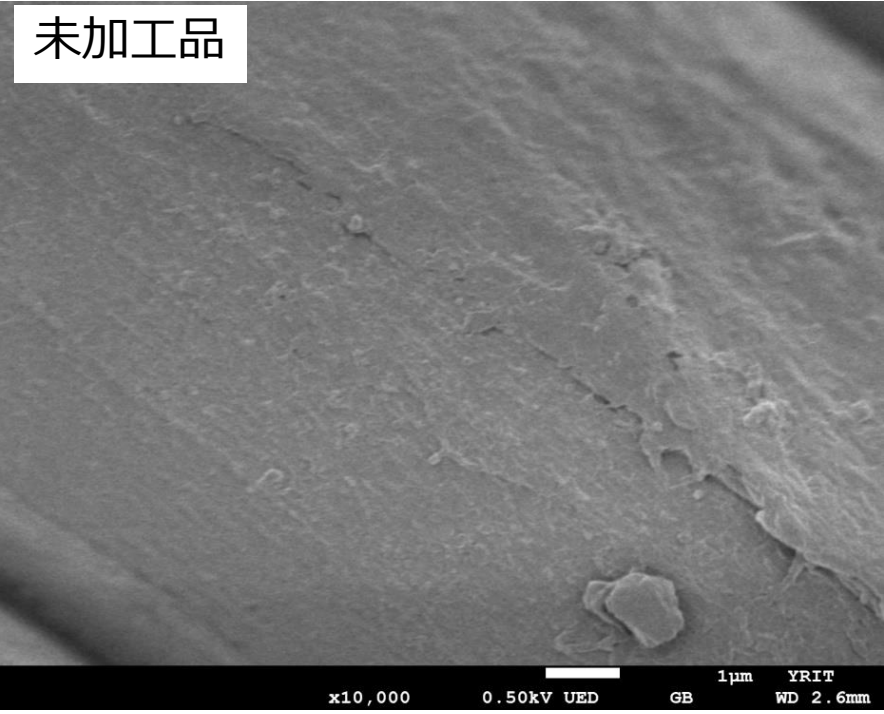
繊維表面の観察（レーザー顕微鏡）



わずかながら表面の変化あり

米沢発の技術

再生セルロース繊維のCNF加工前後のSEM写真



表面の「シワ」
→CNFの可能性

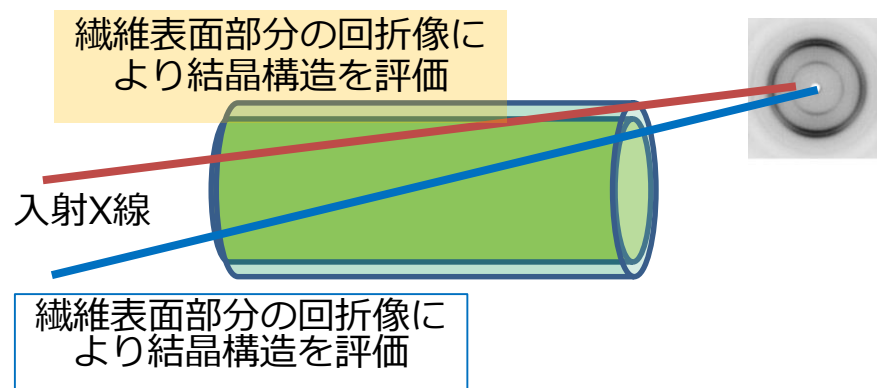
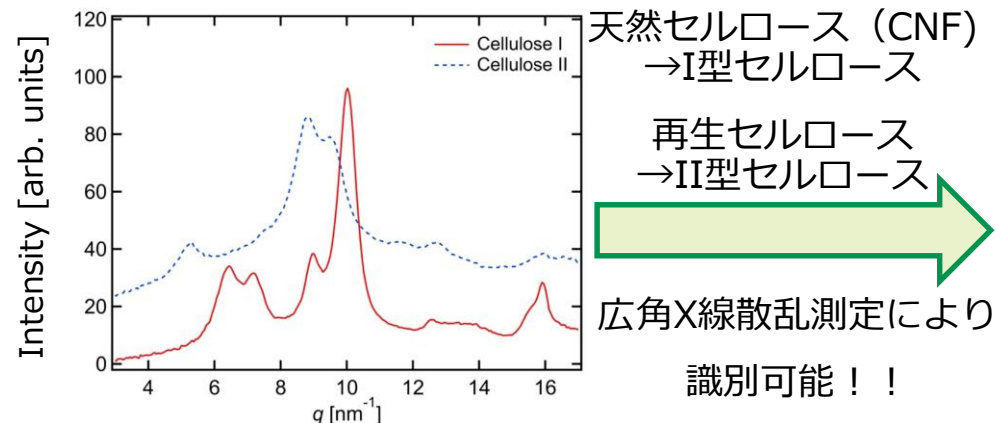
実験内容

表面に観測される「シワ」がCNF由来かどうかは不明

一方、同じ化学構造（セルロース）であるため、CNFが再生セルロースのどこにあるかを判定するのは非常に困難

SPring-8でのマイクロビーム広角X線散乱を利用

WAXS測定

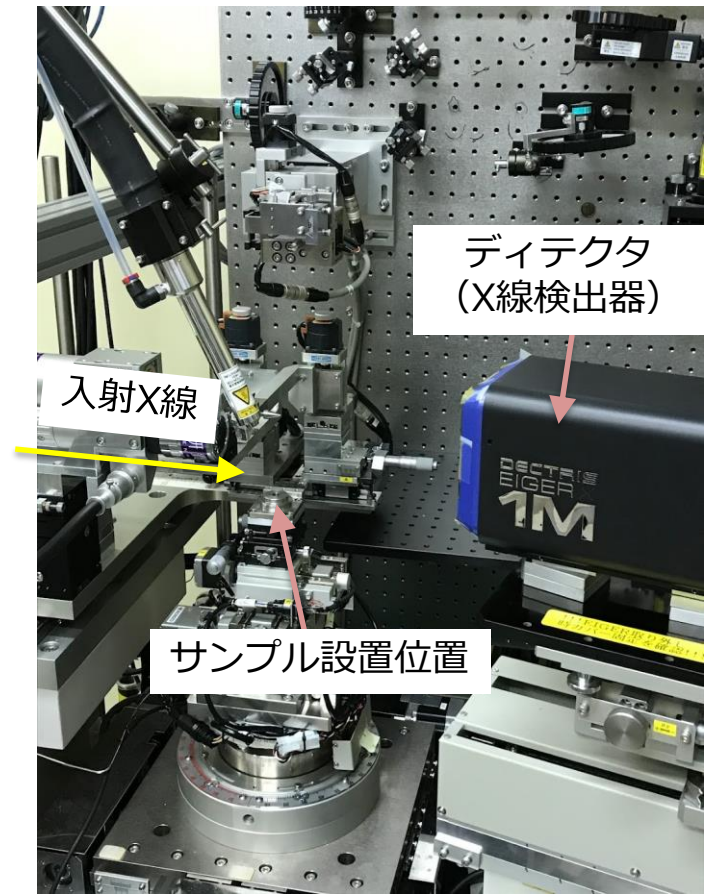
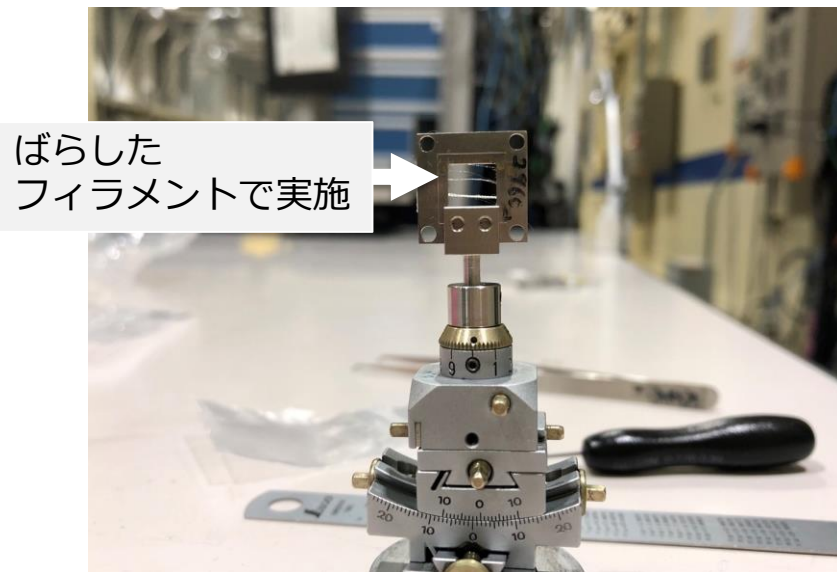


実験サンプル

- 未加工品（再生セルロース繊維）
 - キュプラ（銅アンモニアレーヨン）の通常染色加工品繊維
- CNF加工品
 - 特許（特開2021-116490）にて、記載されている手法により、CNF特殊加工をした再生セルロース（キュプラ）繊維
- 繊維フィラメントの直径：10～20ミクロン

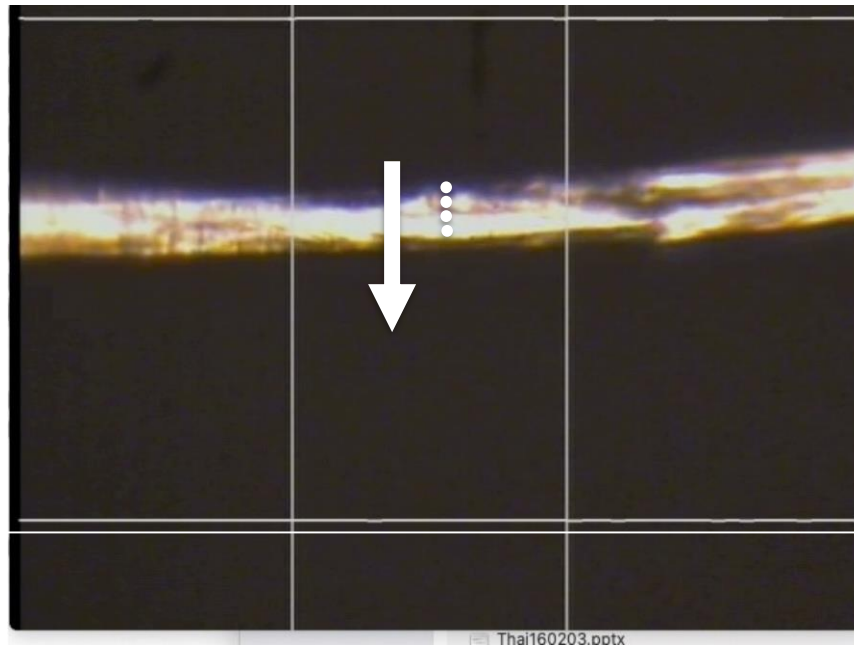
実験について

- BL40XU実験 (マイクロビーム：ビーム径500 nm)
- サンプル設置位置にセル (下) をセットして実験
- ディテクタ Eiger1M
- カメラ距離 52.3 mm
- ビームサイズ 500 nm四方
- 露光時間 10 s



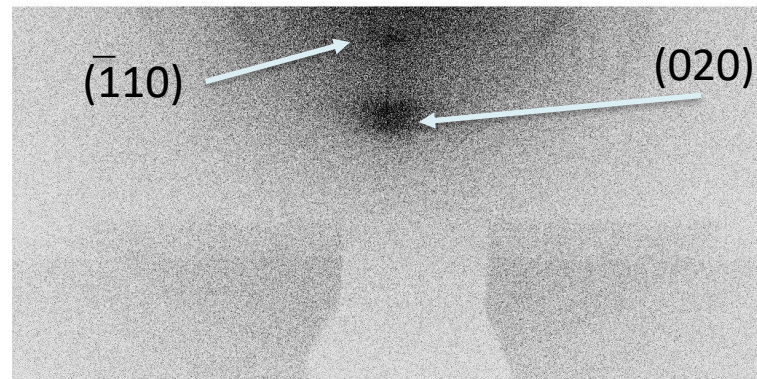
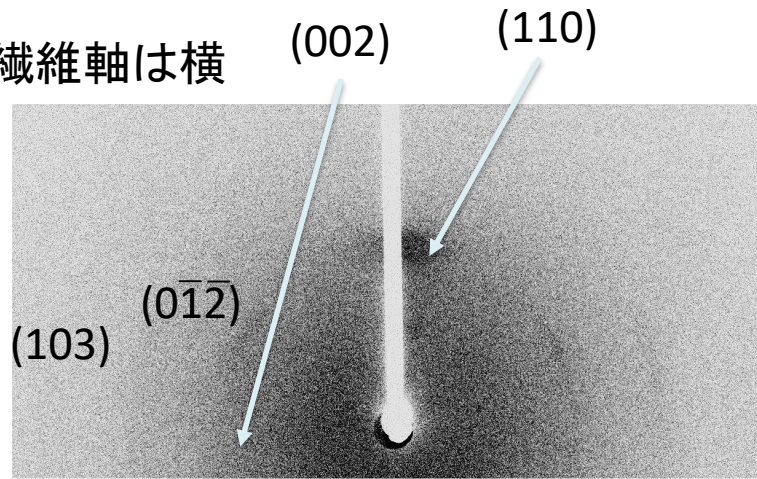
測定手法

- 一本の繊維（フィラメント）を選び出し、繊維を移動させながら、上から下までスキャンし、それぞれのX線散乱像を測定
- 500 nmごとにずらしながら測定

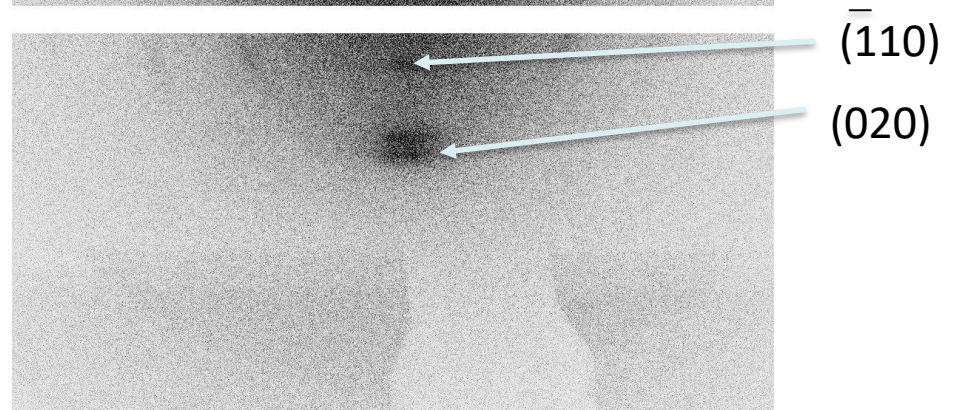
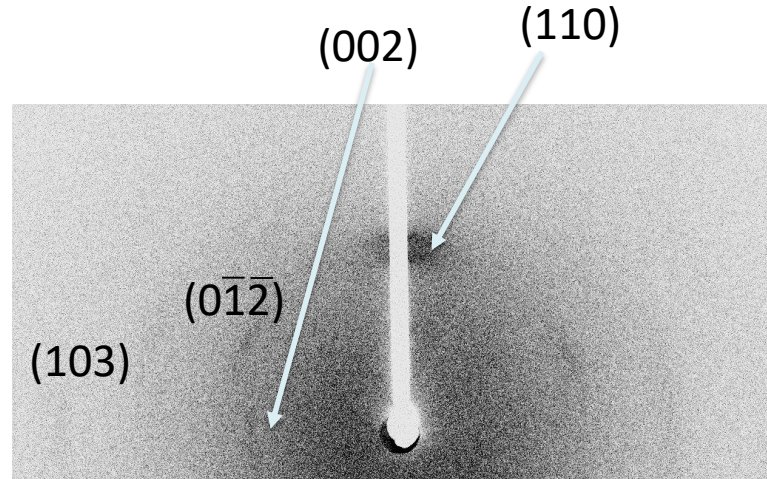


測定結果

繊維軸は横



未加工品

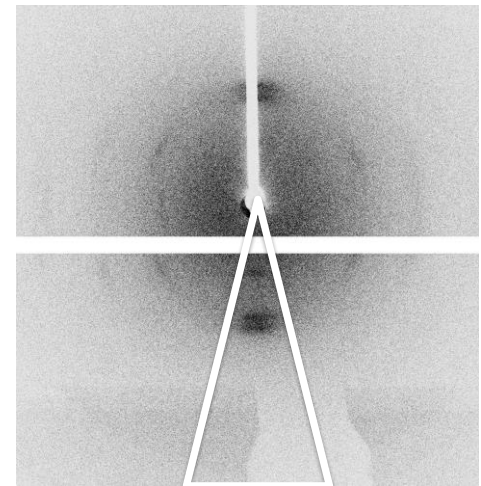


CNF加工品

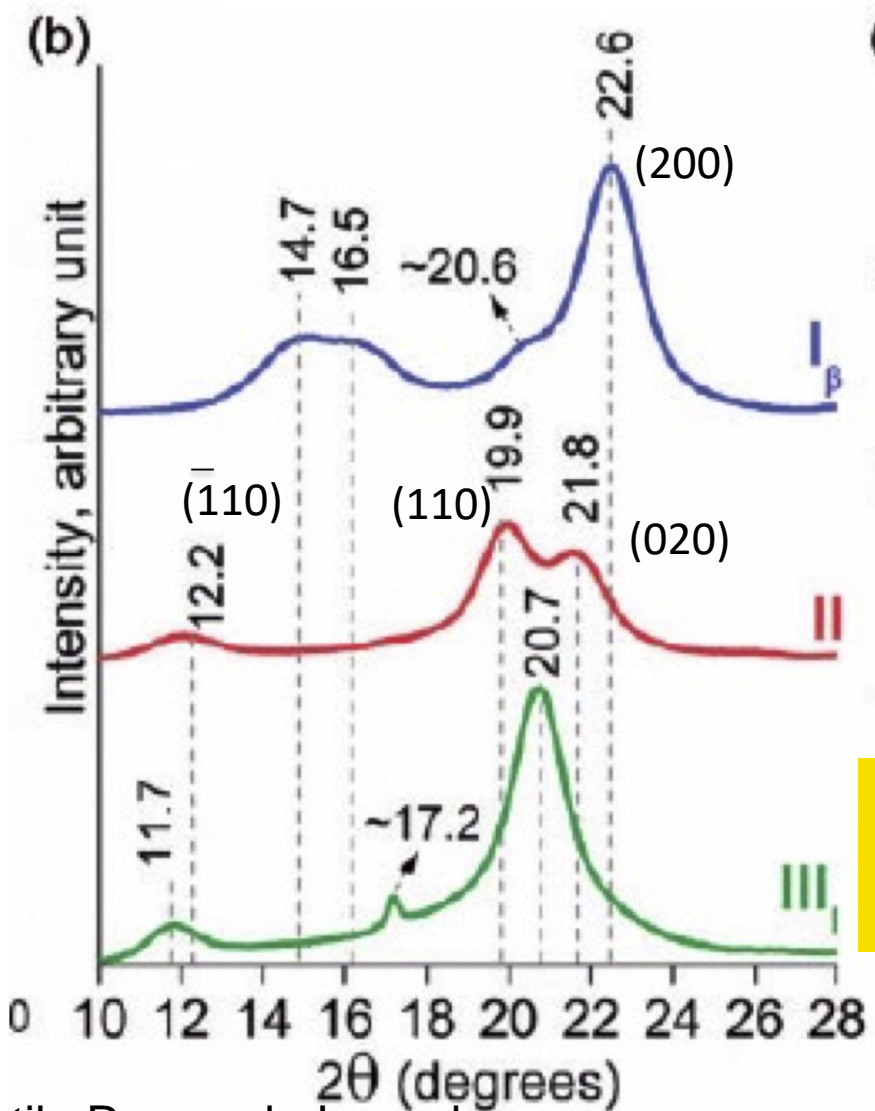
2次元像についての議論

- セルロースII型結晶（再生セルロース由来の構造）のみ検出
- セルロースII型結晶は繊維軸方向に配向している
- 表面に存在するCNF層は観測されないことから、ビームサイズと比べてもCNF層の厚みは非常に小さい

→繊維軸方向のプロファイルのみを取り出す
（右図三角内をセクター平均）



天然セルロースと再生セルロースのプロファイル



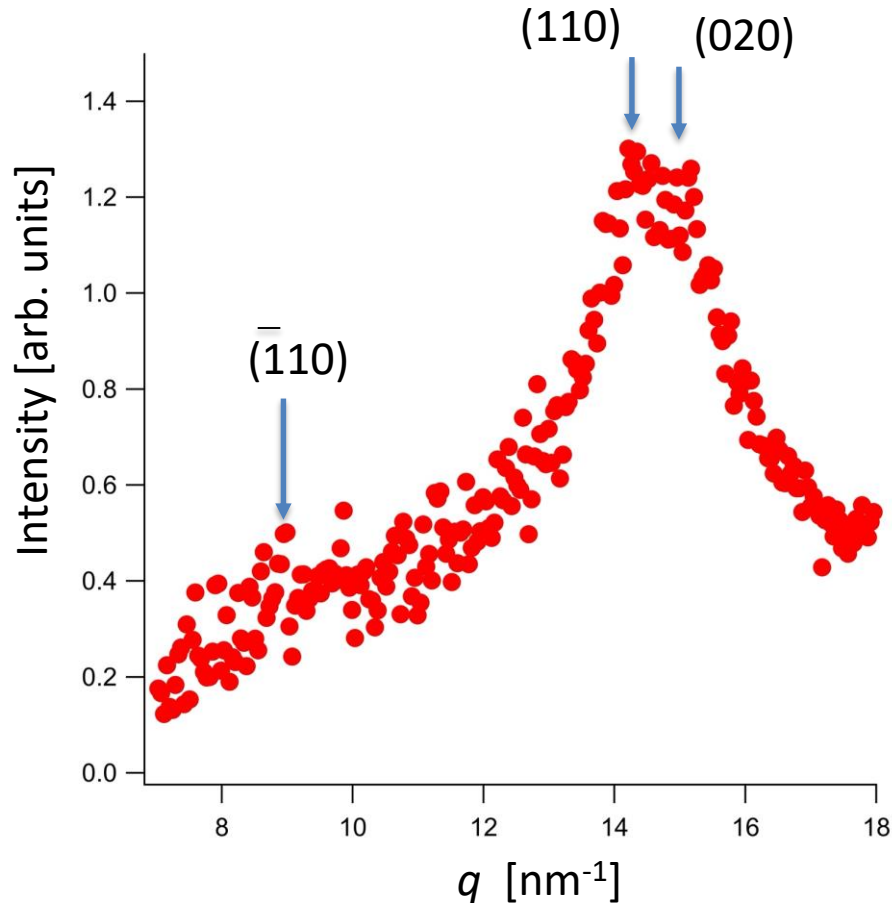
セルロースI型
(CNFなど天然セルロース)

セルロースII型
(再生セルロース)

20°付近のセルロースII型の
(110) 面、(020) 面の反射の外側に
セルロースI型由来の(200) 反射がある

再生セルロースサンプルの解析について

未加工品(例)



再生セルロース繊維の厚みが小さいため、非常に強度が弱い。

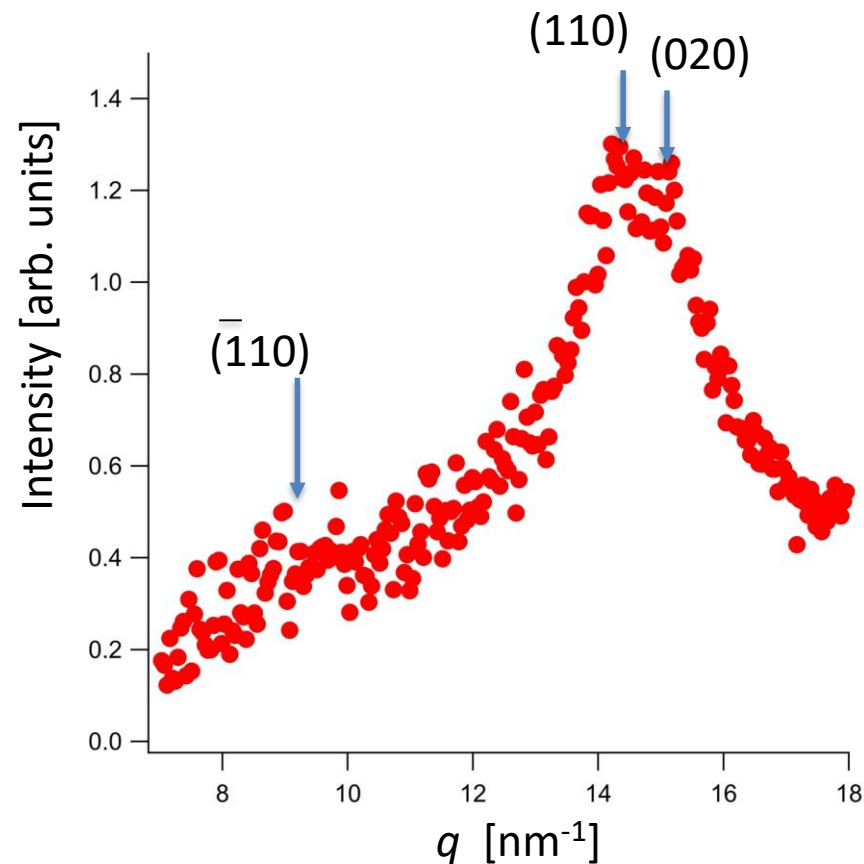
そこで、いくつかのシグナルを重ねて評価を試みる

$(\bar{1}10)$: 8.67 nm^{-1} ($2\theta = 12.2^\circ$)
 (110) : 14.1 nm^{-1} ($2\theta = 19.9^\circ$)
 (020) : 15.4 nm^{-1} ($2\theta = 21.8^\circ$)

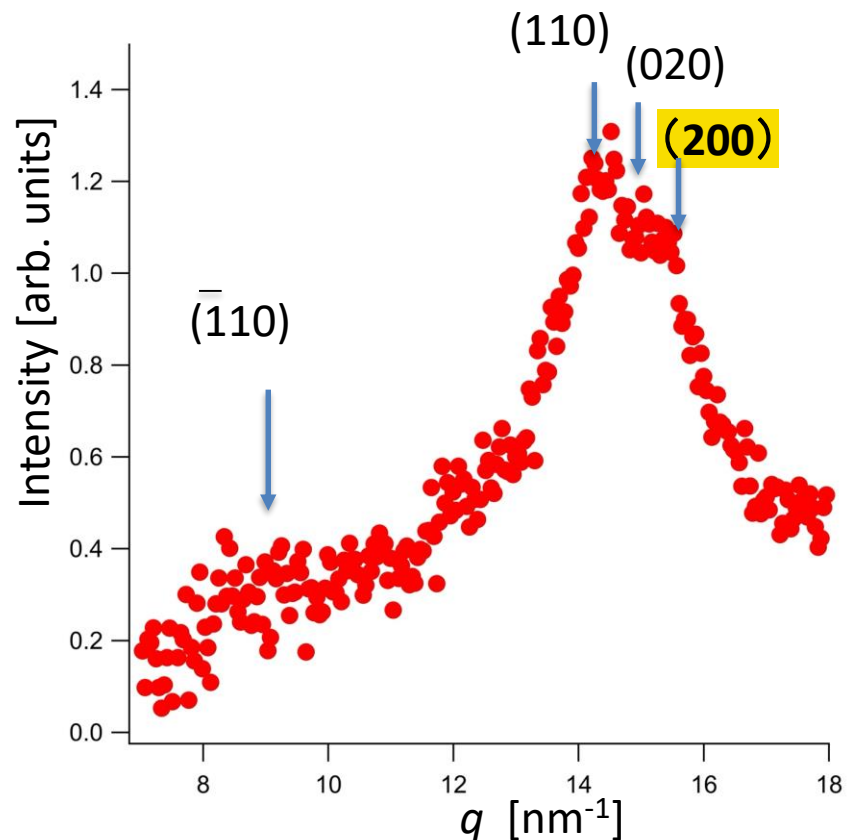
CNF処理をすることで、セルロースI型結晶由来の(200)面の反射 $q = 15.9 \text{ nm}^{-1}$ が現れ、(020)面の反射がピークシフトすると期待

未加工品とCNF加工の比較

未加工品 (再生セルロース)



CNF加工品



CNF加工により 20° 付近のセルロースII型の (110) 面、 (020) 面の反射の外側にセルロースI型由来の (200) 反射を観測

すべての平均をとって観測できることから
→SEMの結果と合わせて考えると
CNFは再生セルロース繊維全体に分布し、
CNFは繊維を被覆

まとめ

- 再生セルローズにCNF加工をすることで、繊維表面にCNFが付着していることを確認
- マイクロビーム測定により、位置によるプロファイルの変化はないことが判明
 - CNFは局所的ではなく全体的に付着？
 - 4ページのSEMで観測されるCNF加工品の「シワ」が繊維全体に存在
 - 以上のことから、SEM像で観測された「シワ」は、CNFである

Acknowledgment

- 八木直人博士 (JASRI/SPring-8)
- 安田伸広博士 (JASRI/SPring-8)
- 西浦健悟 (松葉研B4)
- 渡部 空 (松葉研B4)
- 仙台市の皆様

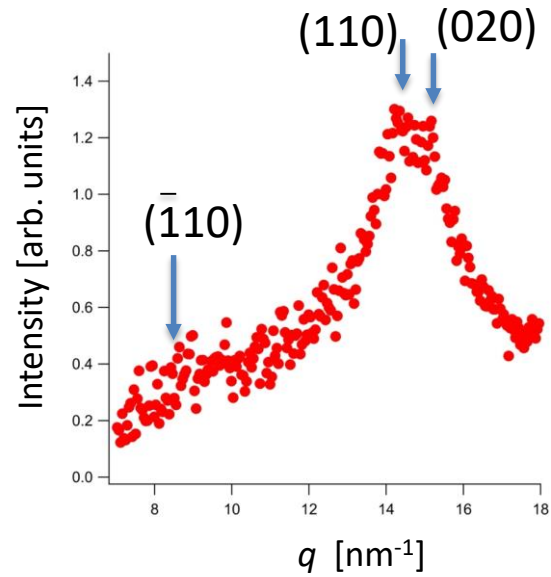
Appendix

- CNF濃度が高くなるとセルロースI型結晶の影響でわずかながら $q = 15.4 \sim 5 \text{ nm}^{-1}$ のピークが広角側にシフト→より多くのCNFが表面にある可能性
- 加工手法によるプロファイルの変化について：
樹脂加工をした場合、樹脂による散乱も加わるため、全体的な強度が増大

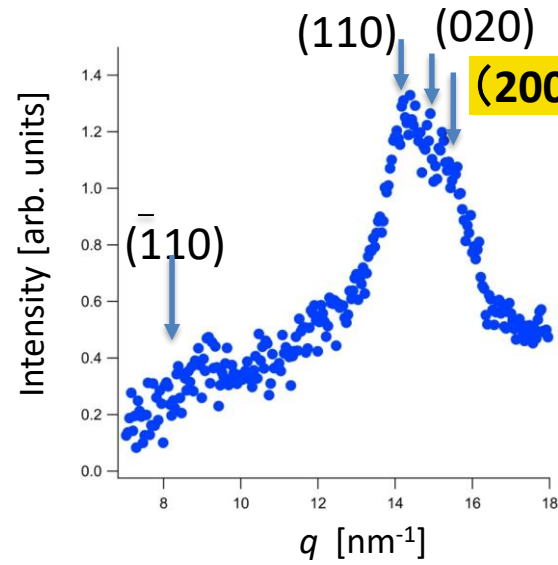
Appendix2

濃度依存性

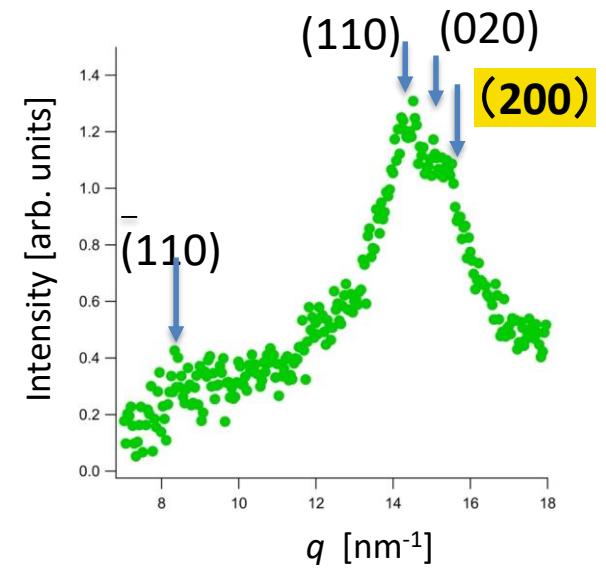
未加工品



CNF低濃度



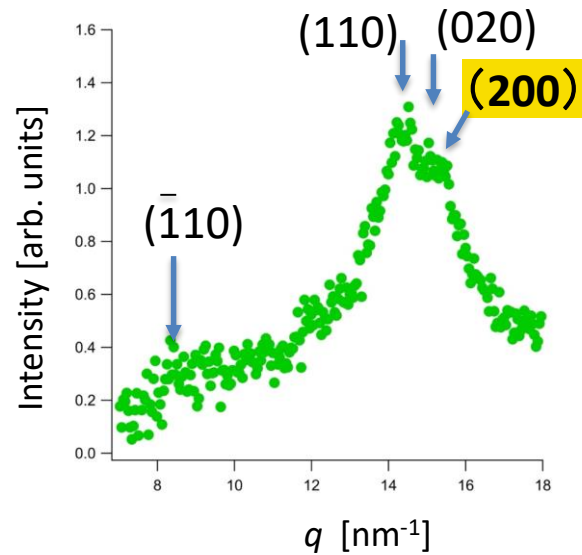
CNF高濃度



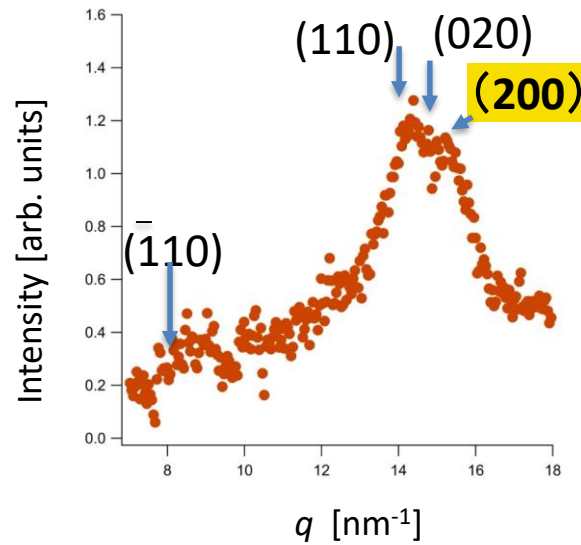
Appendix3

処理手法依存性

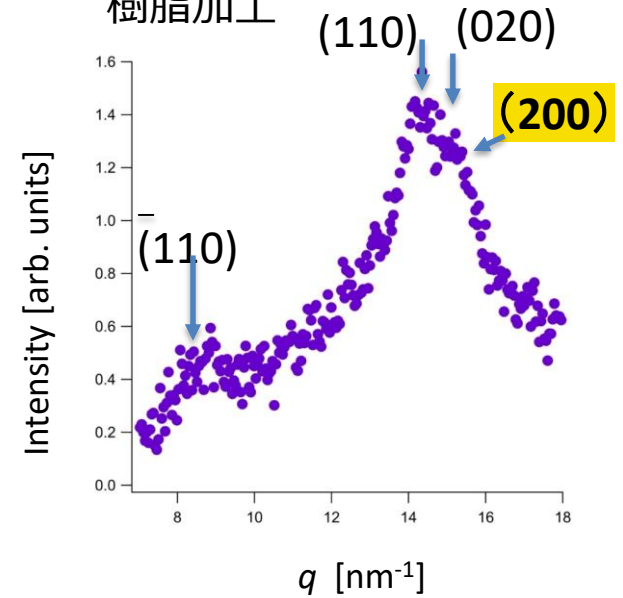
CNF塗布



炊き込み加工



樹脂加工



樹脂加工することにより、やや強度が増大→樹脂の影響