

繊維長の異なる セルロースナノファイバーを用いた 高強度複合材料の創製

北海道大学 大学院工学研究院
応用化学部門

准教授 田島 健次

2023年10月5日

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、ナタデココ
(微生物産生ナノセルロース)があるが、

物性の安定性、生産効率

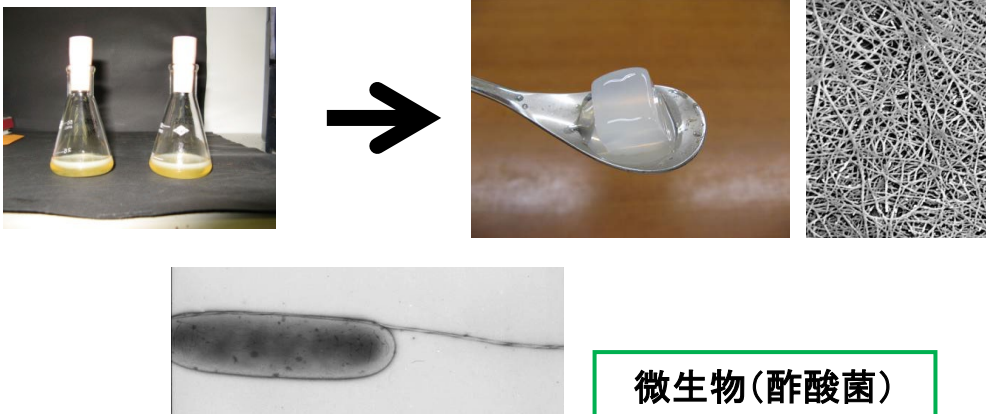
強固な3次元網目構造による低い成形性

等の問題があり、工業的に広く利用されるまでには至っていない。

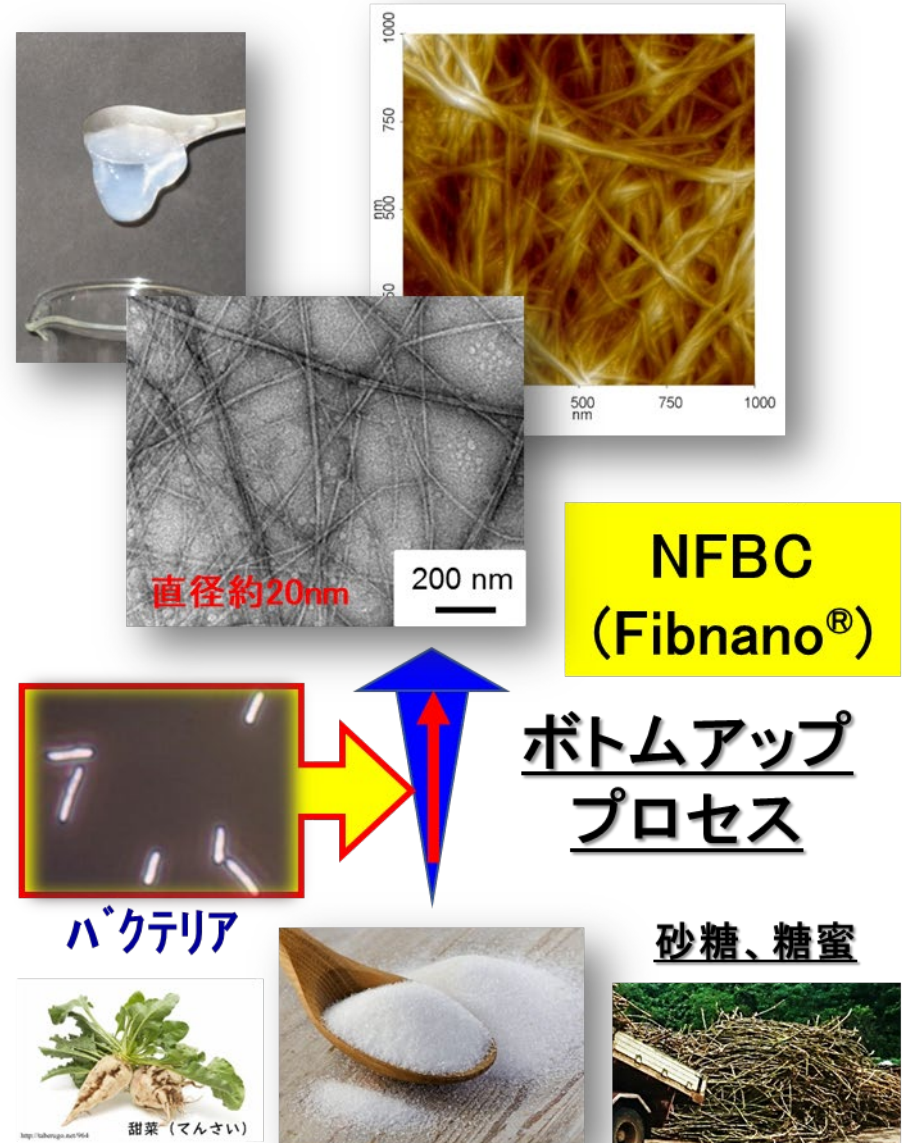
新技術の特徴・従来技術との比較

バクテリアセルロース(BC)

- ある種の微生物もセルロースを合成する
- 酢酸菌などによって合成されるセルロース
バクテリアセルロース(BC) = ナタデココ
- 様々な優れた性質を有している
- デザートを含め様々な応用が可能



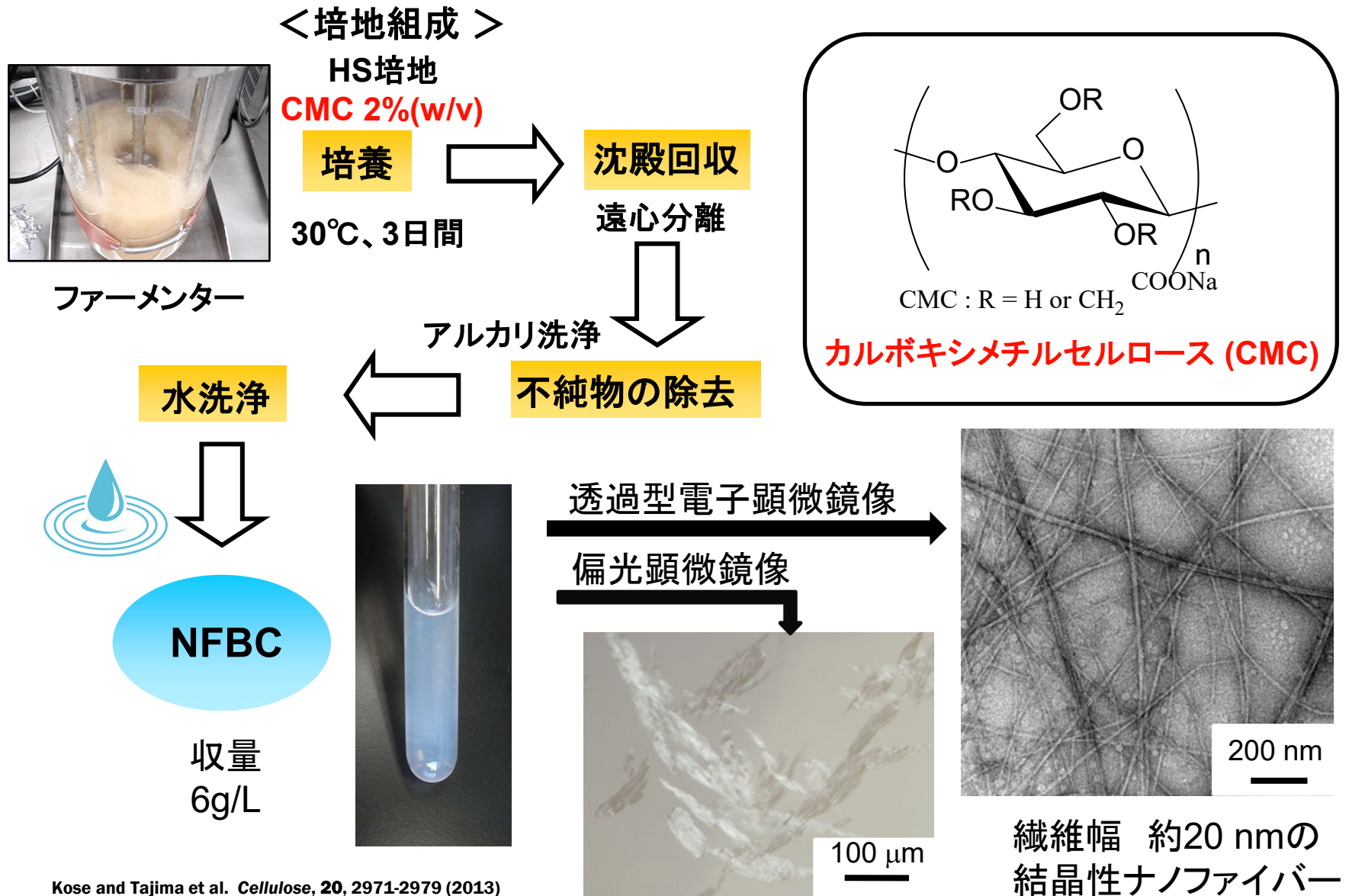
- 物性の安定性、生産効率
- 強固な3次元網目構造による低い成形性



新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、物性の安定化、生産効率を向上させることに成功した。
- 従来は成形性等の問題で食品の使用に限られていたが、物性が安定し、均一なものが大量に製造できるようになったため、シートや繊維などの成形体に利用することが可能となった。
- 本技術の適用により、より高強度でCO₂排出量削減に貢献できる新規用途の開発が期待される。

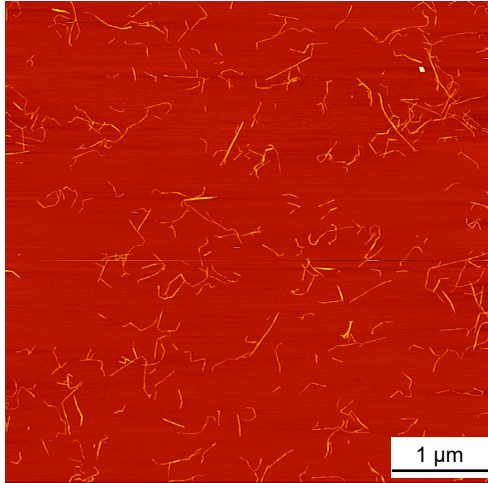
ファーマンターによるNFBCの調製



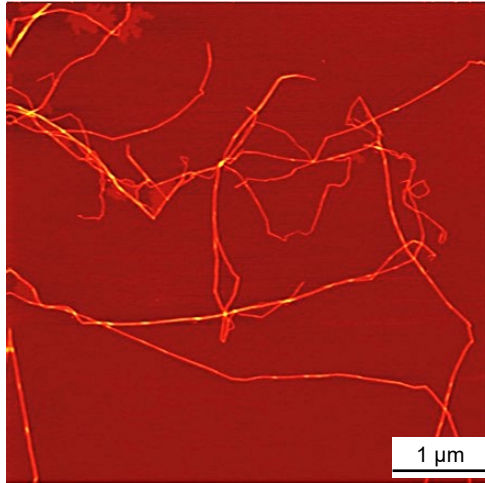
Kose and Tajima et al. *Cellulose*, 20, 2971-2979 (2013)

NFBCの詳細構造解析—AFM観察

TOCN

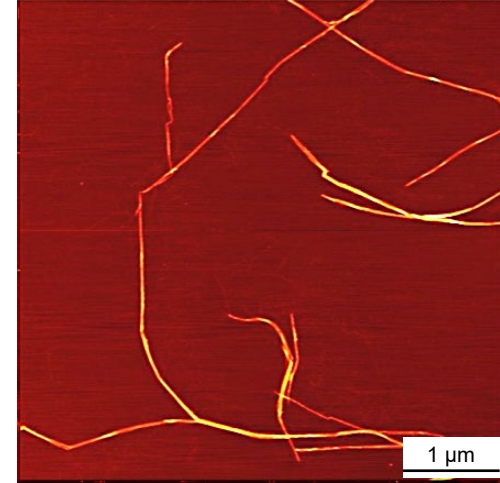


CM-NFBC



※ CMC 含有率 : 9.9%

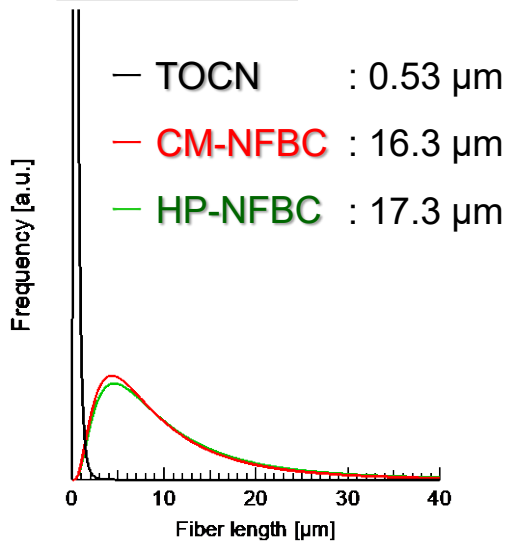
HP-NFBC



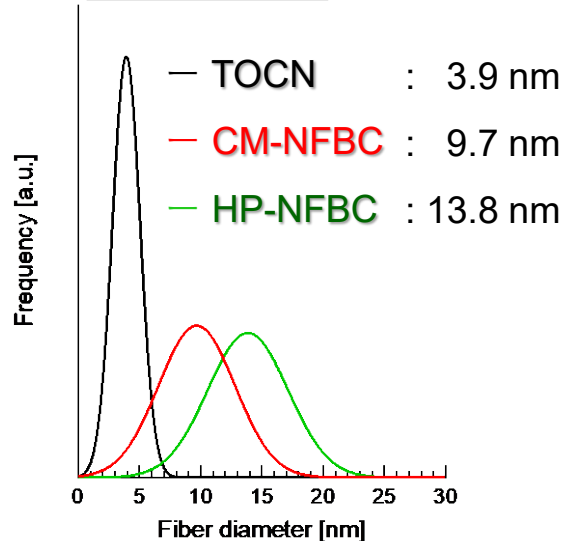
※ HPC 含有率 : 23.5%

Figure AFM images of TOCN (left), CM-NFBC (center), and HP-NFBC (right) water suspensions (1 ppm, 5 × 5 μm).

平均繊維長



平均繊維径



アスペクト比

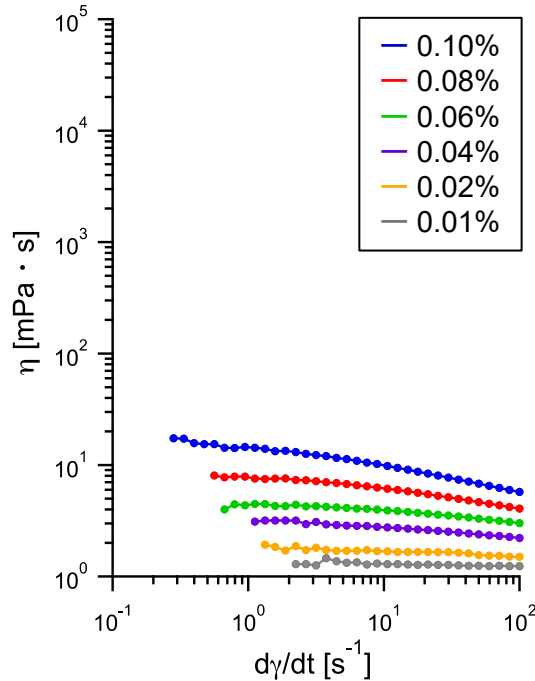
| | |
|---------|--------|
| TOCN | : 130 |
| CM-NFBC | : 1680 |
| HP-NFBC | : 1250 |

NFBC は TOCN よりも
アスペクト比が 10 倍大きい

Figure Distributions of fiber length and diameter for TOCN, CM-NFBC, and HP-NFBC.

NFBCの詳細構造解析—一回転粘度測定

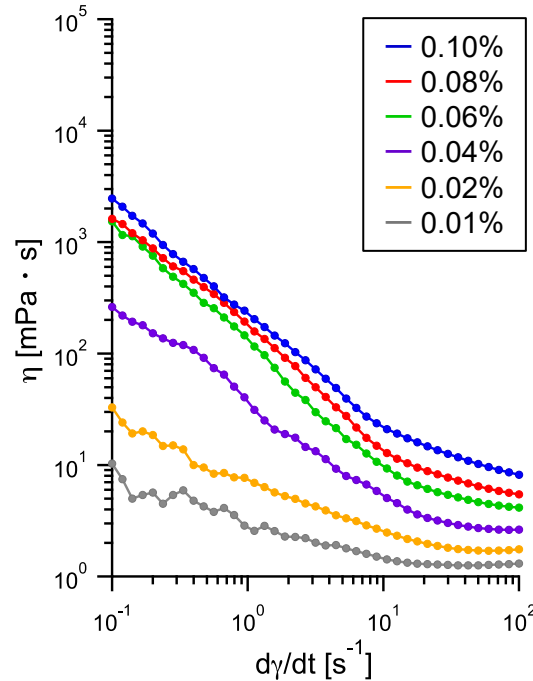
TOCN



ニュートン流動挙動

低濃度において、繊維同士の絡み合いなし

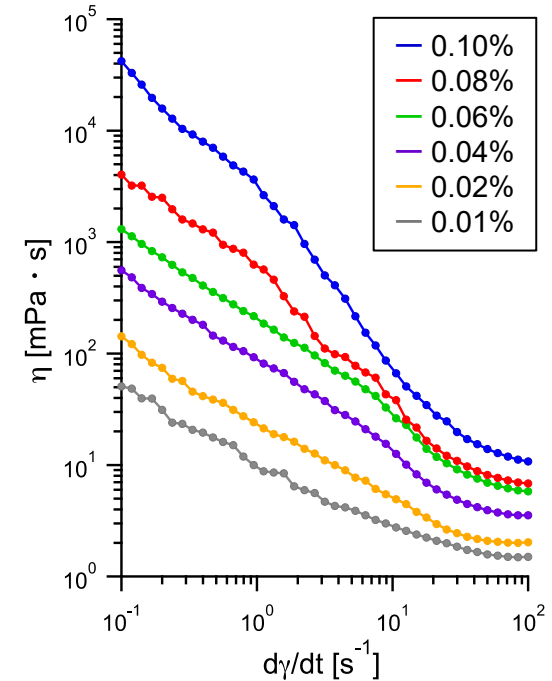
CM-NFBC



シアシニング流動挙動

全ての濃度において、三次元ネットワーク構造を形成

HP-NFBC



繊維長が水分散液のせん断粘度、流動挙動に影響を与える

▶ NFBC は低濃度においても繊維同士の絡み合いが維持される

NFBCシート成形体の強度

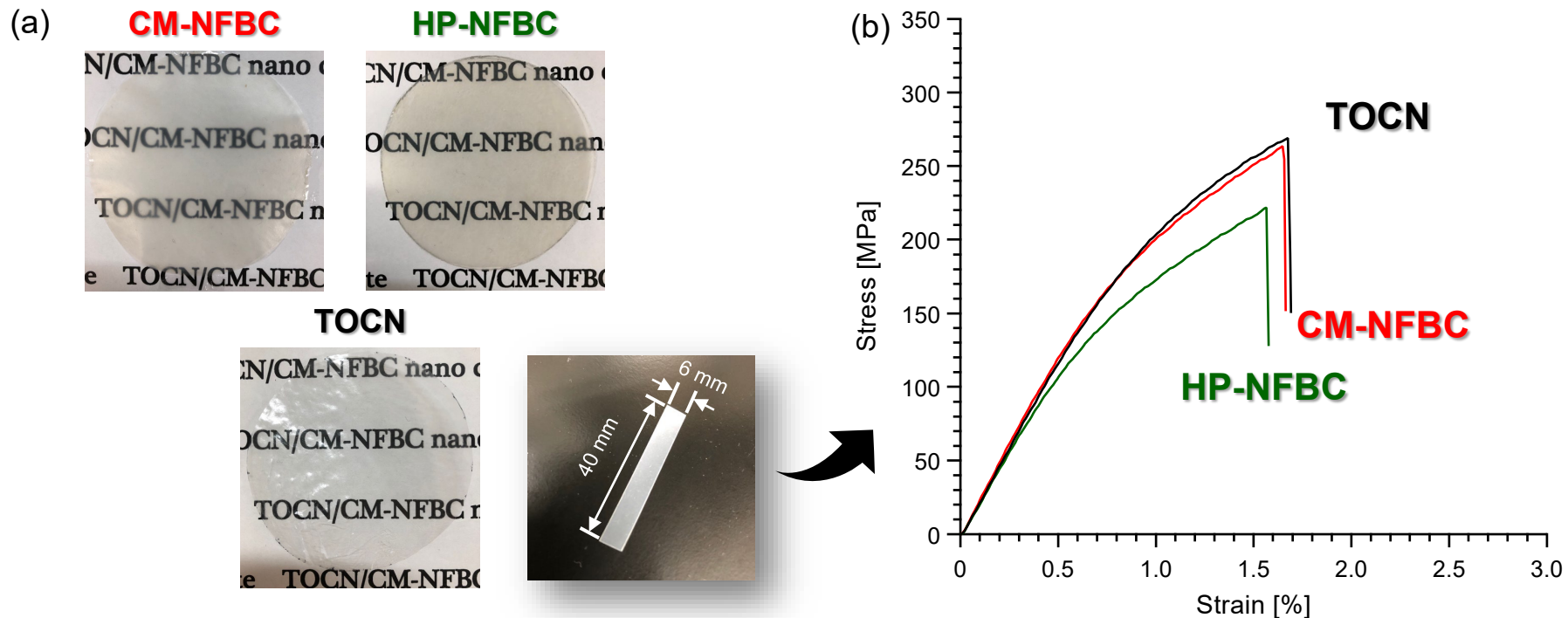


Table. Tensile properties of TOCN, CM-NFBC, and HP-NFBC specimens ^a

| | 厚さ (μm) | 破断応力 (MPa) | 破断応力/セルロース含有率 (MPa) | 破断点伸び (%) | ヤング率 (GPa) |
|----------------|---------|-----------------|---------------------|-----------|-------------------|
| TOCN | 35 ± 3 | 264 ± 27 | 264 ± 27 | 1.7 ± 0.2 | 22.8 ± 1.5 |
| CM-NFBC | 43 ± 3 | 265 ± 14 | 294 ± 16 | 1.7 ± 0.2 | 23.9 ± 0.7 |
| HP-NFBC | 38 ± 2 | 222 ± 9 | 290 ± 11 | 1.6 ± 0.1 | 21.7 ± 0.1 |

^a Tensile properties are shown as average values (with standard deviations) for five specimens.

CM >> **HP** ⇒ 引張特性は NFBC 中のセルロース含有率に依存する

(セルロース含有率 : **CM-NFBC** = 90.1%、**HP-NFBC** = 76.5%)

CM ≒ **TOCN** ⇒ 長繊維が引張特性の向上に寄与する

TOCN/NFBC複合シート成形体の強度

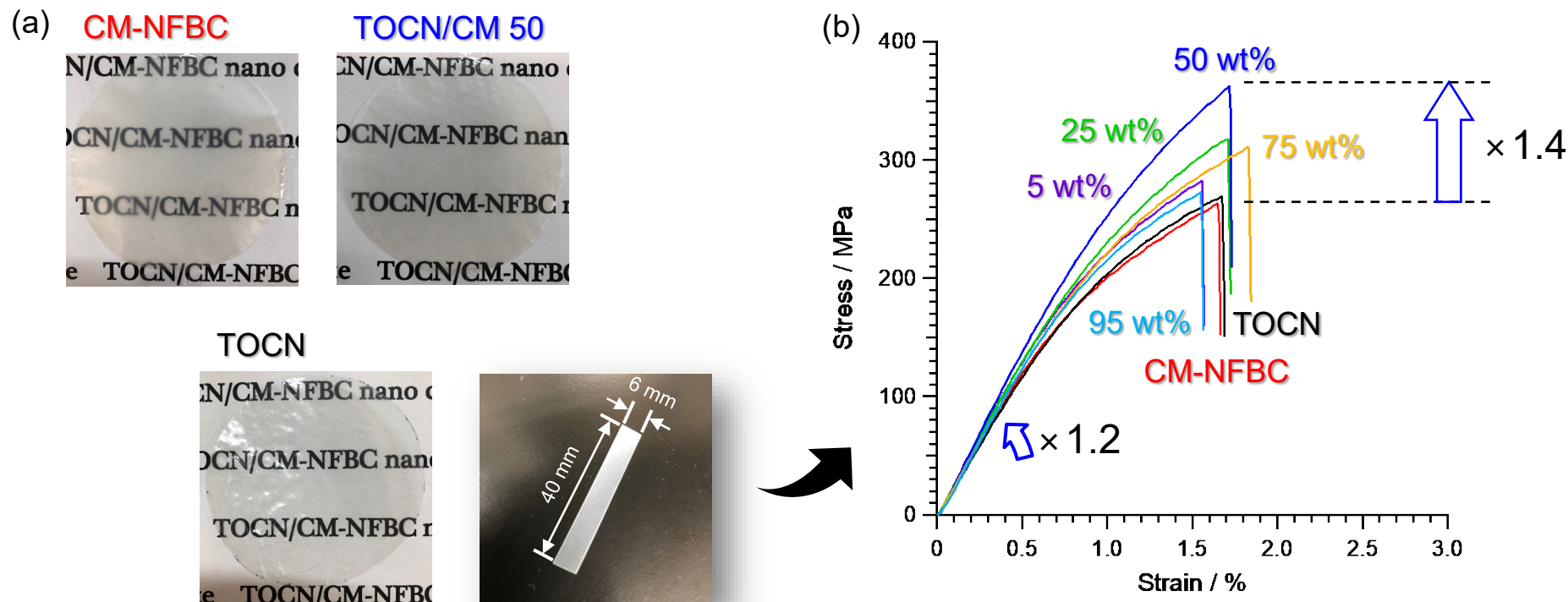
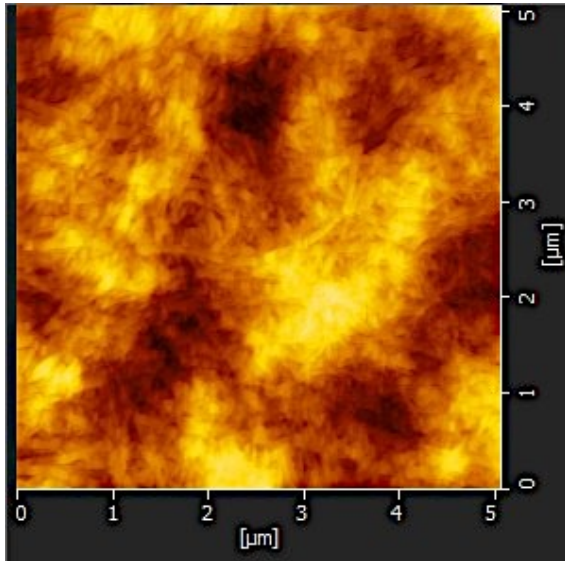


Table. Tensile properties of CM-NFBC, TOCN/CM, and TOCN specimens

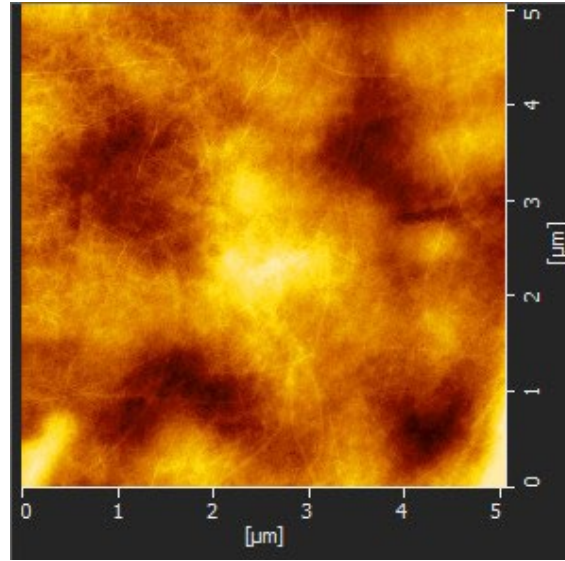
| | 厚さ ^a (μm) | 破断応力 ^a (MPa) | 破断点伸び ^a (%) | ヤング率 ^a (GPa) | 靱性 ^a (MPa) | 密度 ^a (g/cm^3) |
|-------------------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|---|
| CM-NFBC | 43 ± 3 | 265 ± 14 | 1.7 ± 0.2 | 23.9 ± 0.7 | 2.9 ± 0.5 | 1.42 ± 0.04 |
| TOCN/CM 5 | 41 ± 2 | 282 ± 10 | 1.5 ± 0.1 | 26.3 ± 1.0 | 2.6 ± 0.2 | 1.52 ± 0.02 |
| TOCN/CM 25 | 43 ± 1 | 304 ± 25 | 1.5 ± 0.2 | 26.5 ± 0.5 | 2.8 ± 0.6 | 1.55 ± 0.04 |
| TOCN/CM 50 | 39 ± 1 | 361 ± 22 | 1.7 ± 0.2 | 28.5 ± 0.6 | 3.7 ± 0.7 | 1.64 ± 0.03 |
| TOCN/CM 75 | 45 ± 2 | 306 ± 18 | 1.8 ± 0.2 | 24.9 ± 1.1 | 3.0 ± 0.7 | 1.62 ± 0.04 |
| TOCN/CM 95 | 33 ± 2 | 274 ± 18 | 1.6 ± 0.1 | 25.8 ± 0.1 | 2.7 ± 0.5 | 1.61 ± 0.04 |
| TOCN | 35 ± 3 | 264 ± 27 | 1.7 ± 0.2 | 22.8 ± 1.5 | 2.9 ± 0.7 | 1.58 ± 0.01 |

TOCN/NFBC複合シートAFM

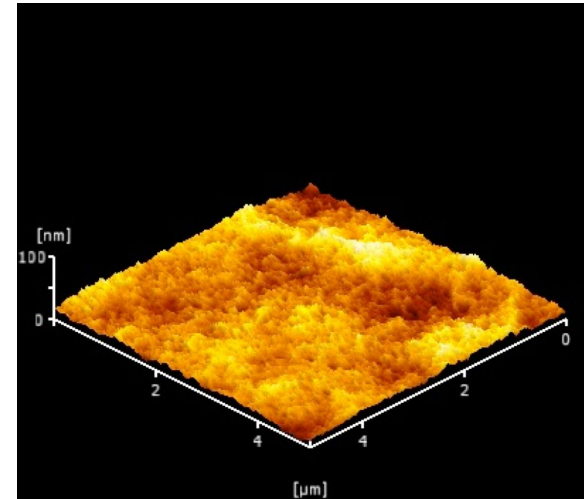
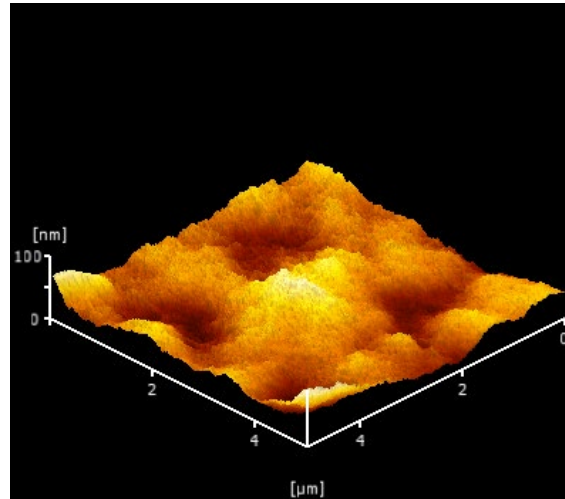
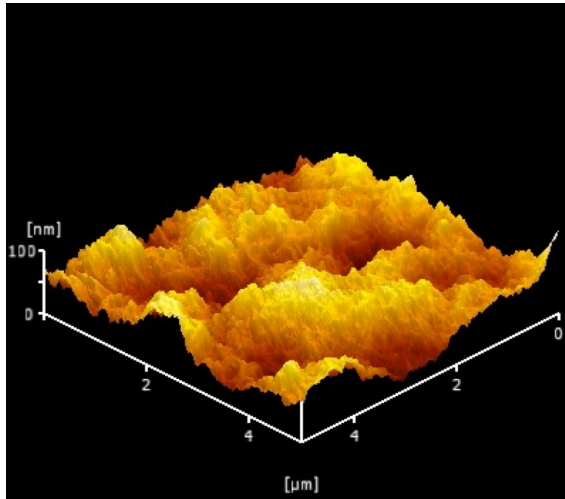
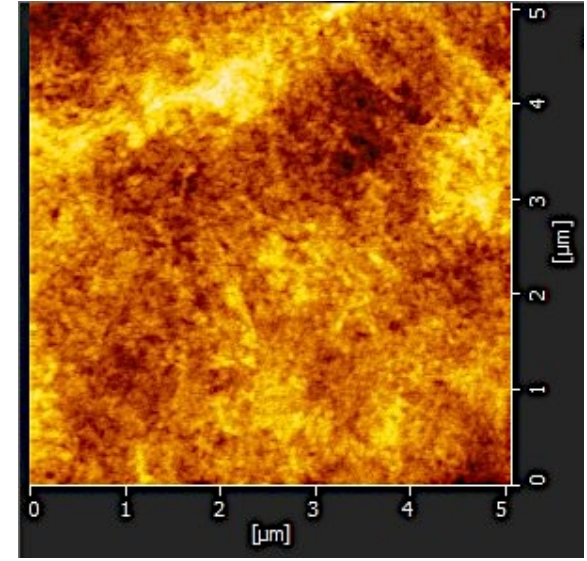
CM-NFBC



TOCN/CM 50



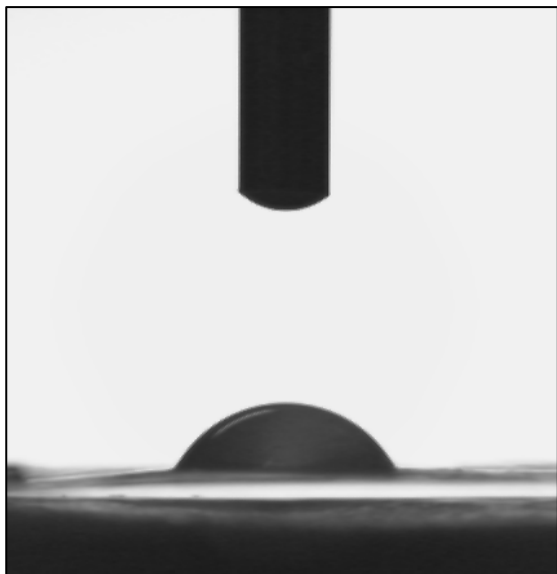
TOCN



表面の平滑性 \Rightarrow TOCN/CM 50 > TOCN > CM-NFBC

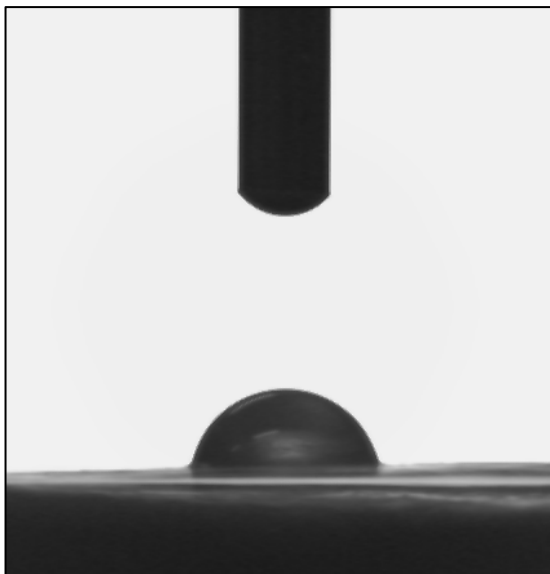
TOCN/NFBC複合シート接触角

CM-NFBC



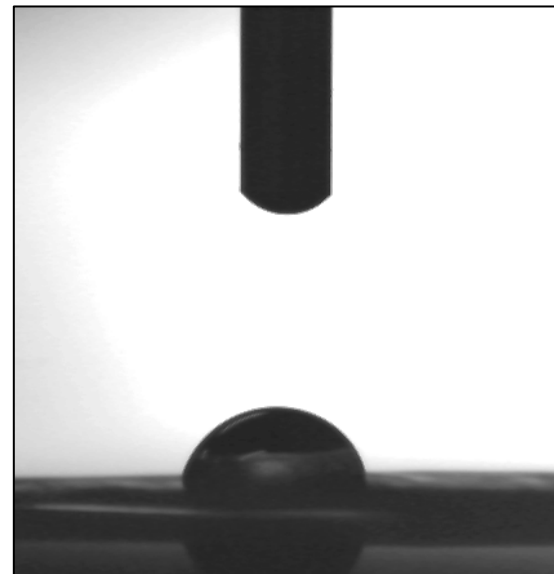
$55.6 \pm 4.8^\circ$

TOCN/CM 50

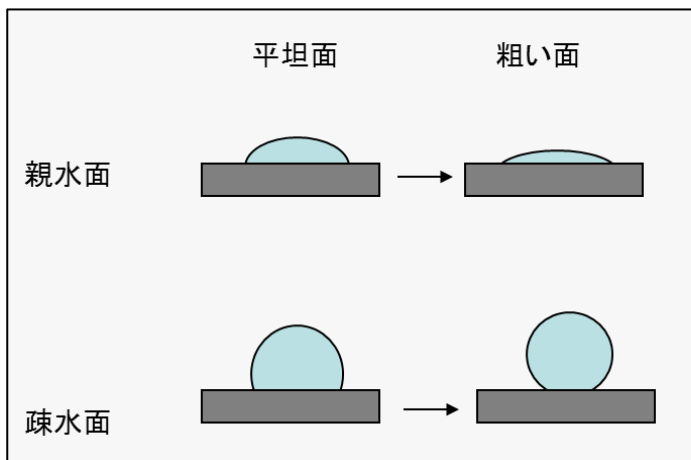


$79.1 \pm 5.3^\circ$

TOCN



$65.8 \pm 7.3^\circ$

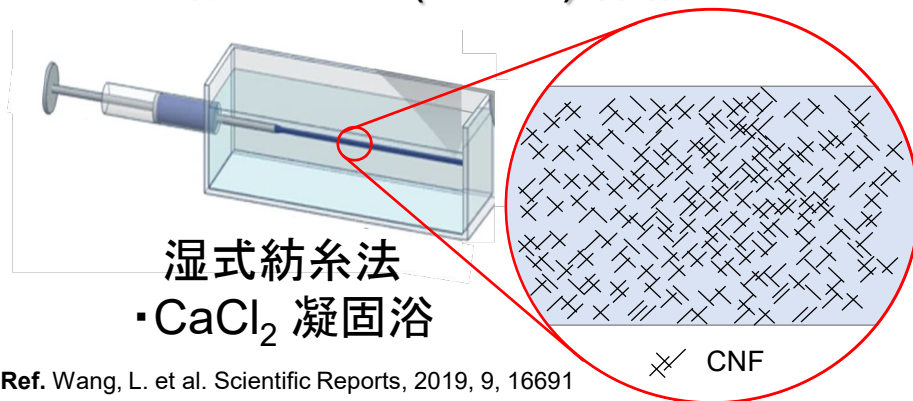


WCA : TOCN/CM 50 > TOCN > CM-NFBC

密度 : TOCN/CM 50 > TOCN > CM-NFBC

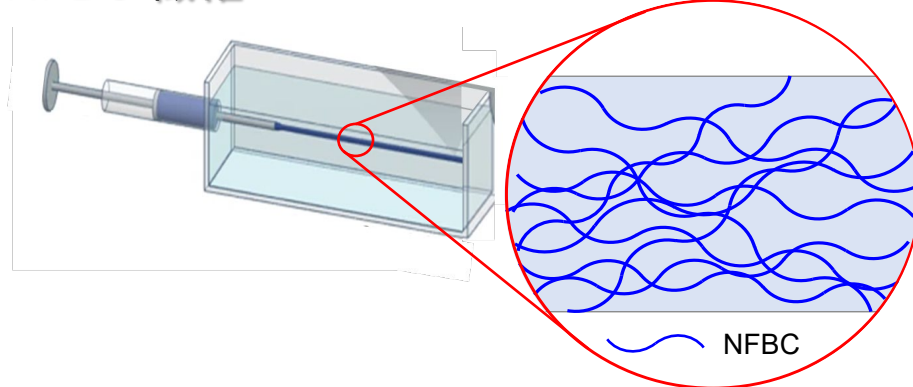
TOCN/CM 50 \Rightarrow 長繊維の間に短繊維が入り込むことにより、充填率向上 \blacktriangleright 表面の平滑性向上

◎ NFBC を用いた繊維材料
TEMPO 酸化 CNF (TOCN) 繊維

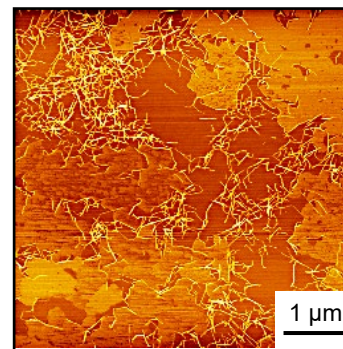


Ref. Wang, L. et al. Scientific Reports, 2019, 9, 16691

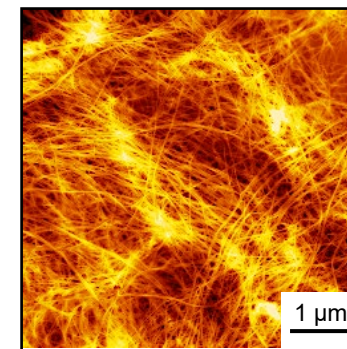
NFBC 繊維



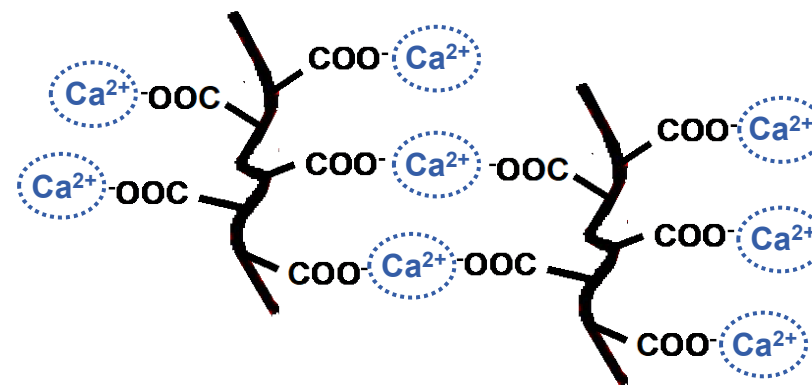
TOCN



CM-NFBC



繊維長 ≒ 0.5 μm



研究目的

NFBC における紡糸条件の検討 ⇨ 高強度繊維材料の開発

- 試料
- TOCN (0.5 μm)
 - CM-NFBC (16 μm)
 - CMp-NFBC (8 μm)
- ↳ (ビーズミル処理で短繊維化)

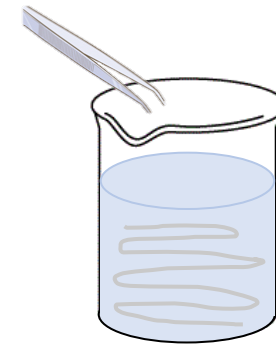
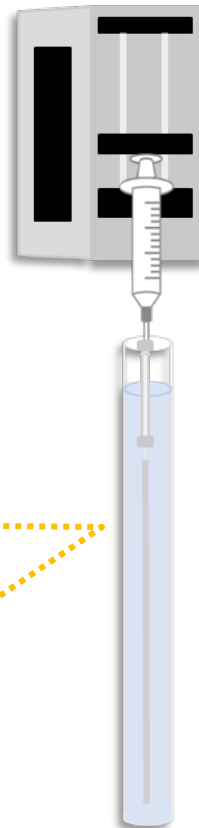
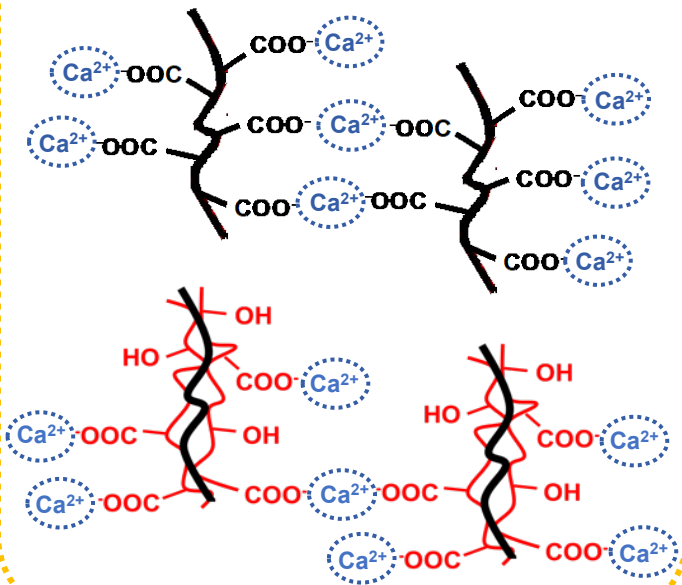
- TOCN
- TOCN/CM (重量比 1:1)
- TOCN/CMp (重量比 1:1)

➤ 繊維の作製方法

◎ 湿式紡糸法

射出速度：1 mL/min

凝固浴：CaCl₂/EtOH



洗浄：1 時間 (純水)
乾燥：70°C、12時間

繊維の評価方法

配向性

- ⇨ 偏光顕微鏡 (POM) 観察
- ⇨ 2D 広角 X 線散乱 (WAXS) 測定

引張特性

- ⇨ 引張試験

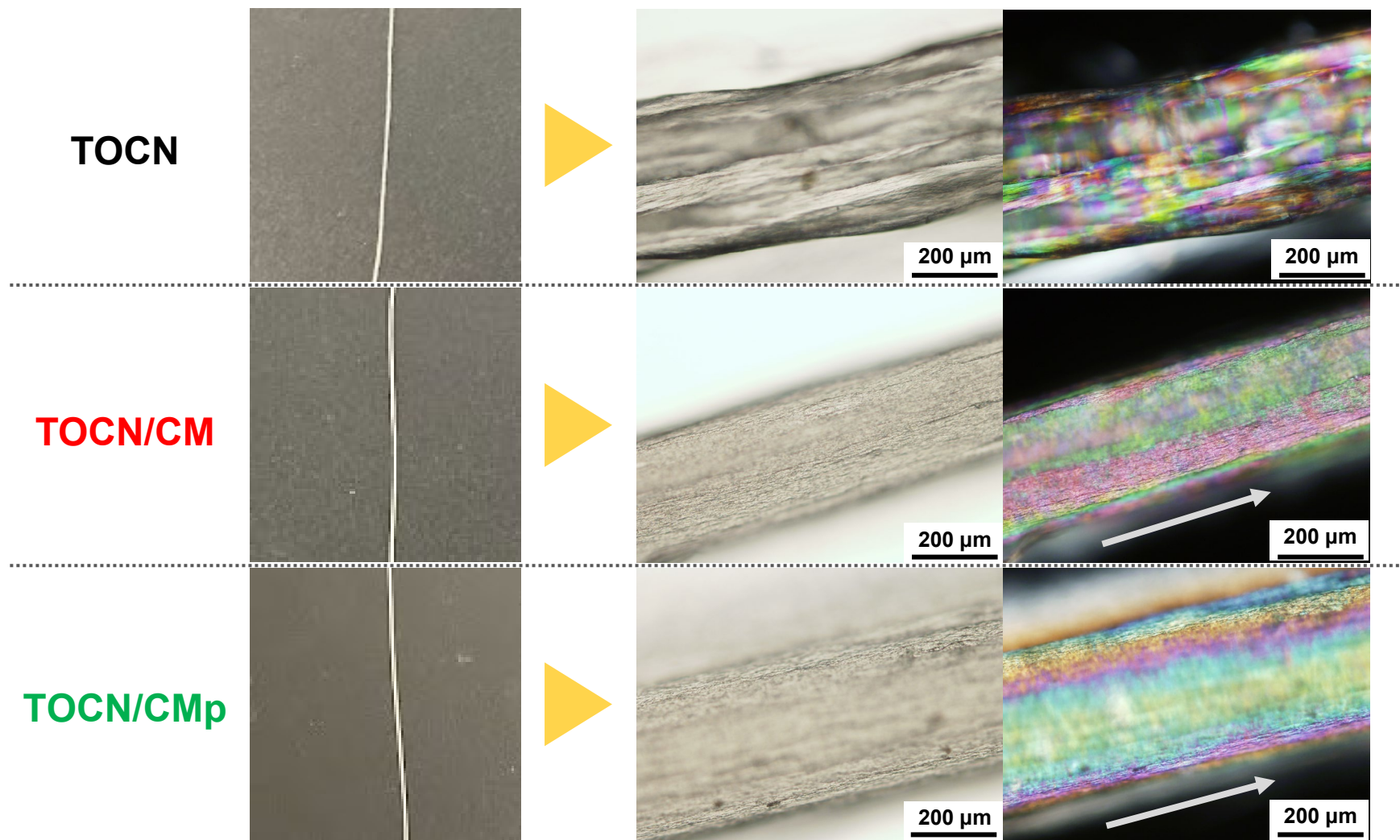


Figure. Polarizing microscope images of TOCN, TOCN/CM, and TOCN/CMp fibers.

TOCN : 不規則な呈色

TOCN/CM、**TOCN/CMp** : 一方向に同じ呈色 ⇨ 配向性が向上

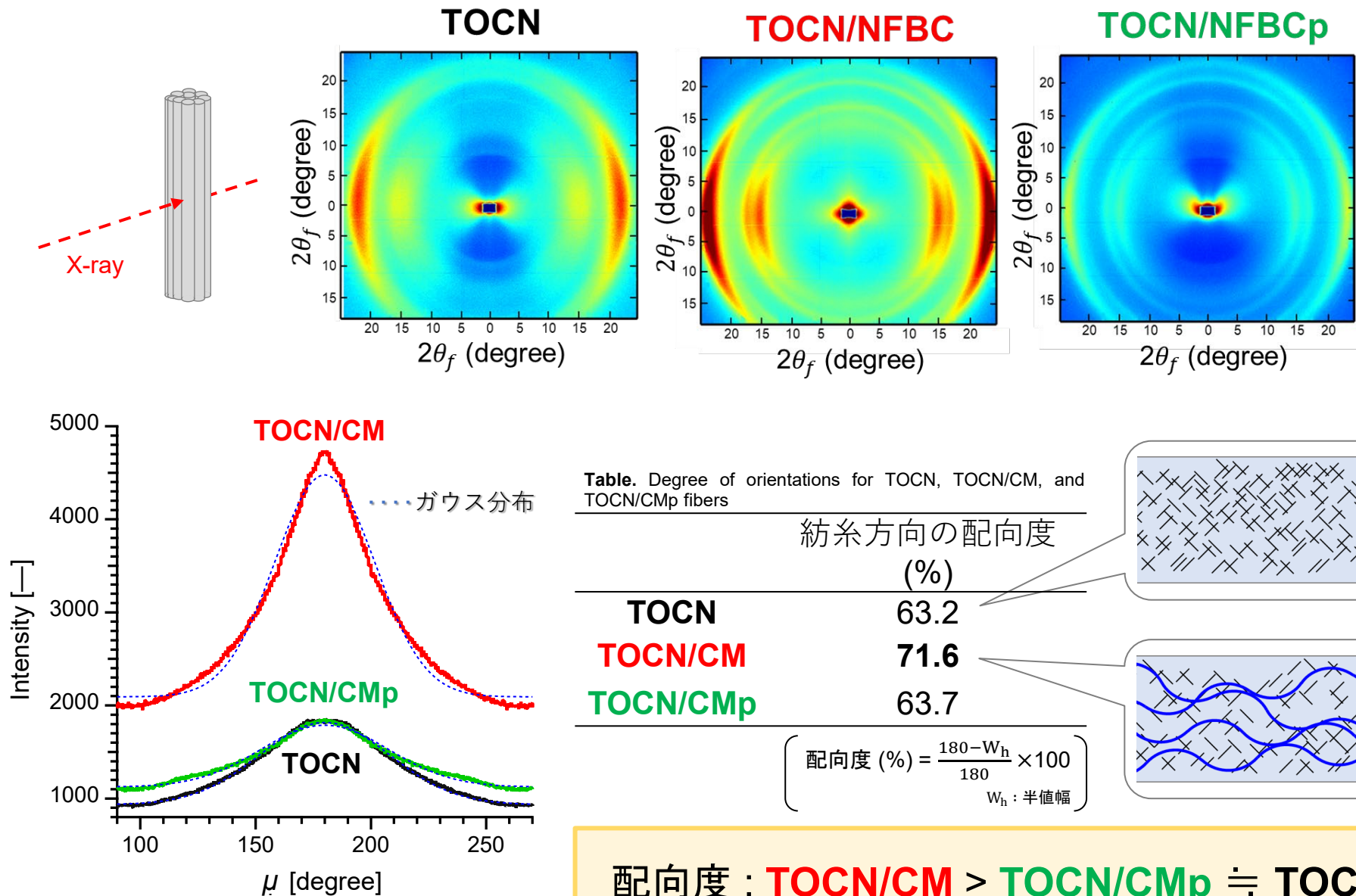


Figure 2. Azimuthal scattering profiles from the scattering image of TOCN, TOCN/CM, and TOCN/CMp fibers: the blue cut line is the gaussian distribution.

配向度 : **TOCN/CM** > **TOCN/CMp** ≒ **TOCN**
 ⇨ CM-NFBCの長繊維が配向性に寄与

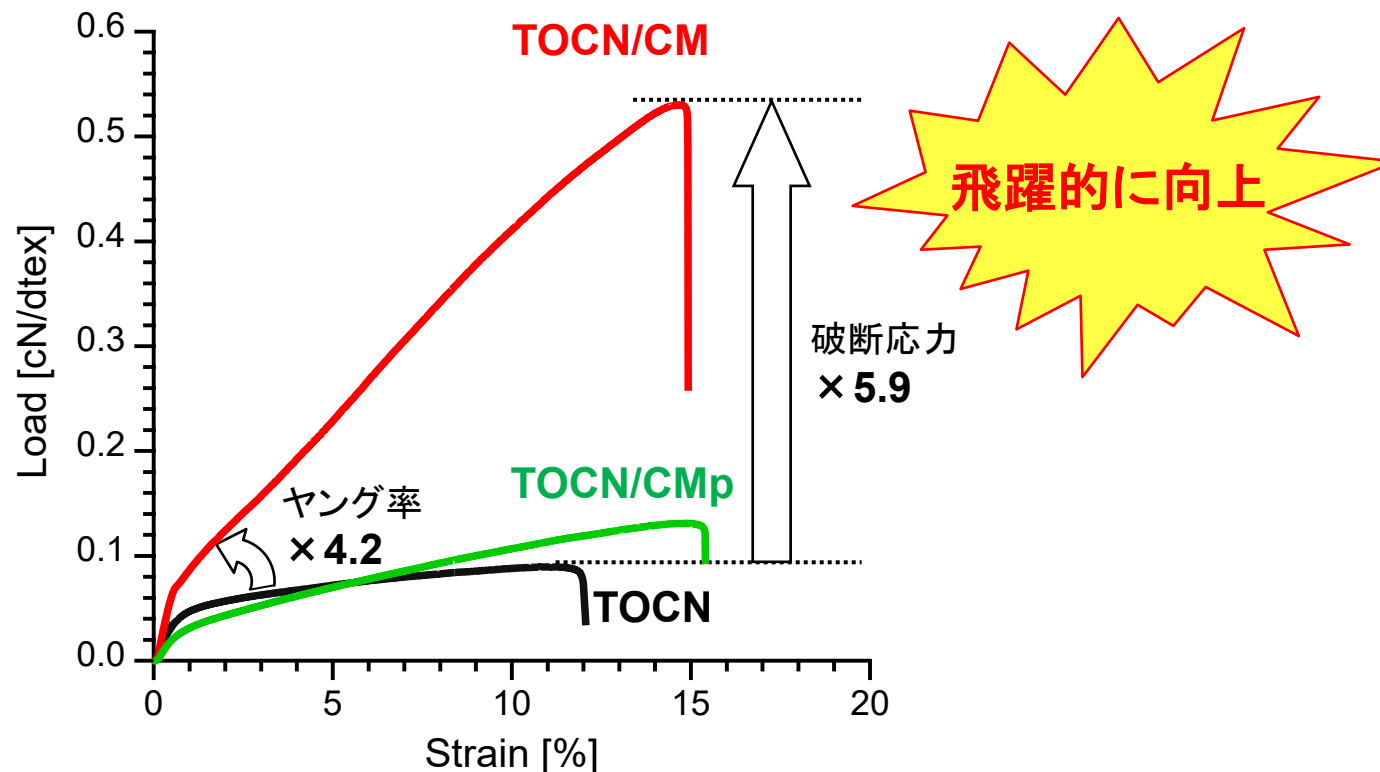


Figure . Typical load-strain curves of TOCN, TOCN/CM, and TOCN/CMp fibers.

Table. Tensile properties of TOCN, TOCN/CM, and TOCN/CMp specimens^a

| | ヤング率 (cN/dtex) | 破断応力 (cN/dtex) | 破断ひずみ (%) |
|-----------------|-------------------|--------------------|--------------|
| TOCN | 3.9 ± 1.5 | 0.10 ± 0.02 | 10 ± 2.0 |
| TOCN/CM | 16.3 ± 2.5 | 0.59 ± 0.11 | 12 ± 2.0 |
| TOCN/CMp | 5.4 ± 2.2 | 0.17 ± 0.05 | 12 ± 2.0 |

^a Tensile properties are shown as average values (with standard deviations) for five specimens.

引張特性 (ヤング率、破断応力、破断ひずみ) : **TOCN/CM** >> **TOCN/CMp** > **TOCN**

⇒ CM-NFBCによる配向度の向上が寄与

まとめ

- 繊維長が極端に異なる二つのNFC (CM-NFBC (平均繊維長 $16.3\mu\text{m}$)、TEMPO酸化ナノセルロース (TOCN (平均繊維長 $0.53\mu\text{m}$)) を重量比で当量混ぜてシートを作製することにより、引張強度 360MPa 、引張弾性率 29GPa のシートの調製に成功した。
- TOCNとCM-NFBCの混合ゾルを塩化カルシウム飽和エタノールに対して吐出することによって、高配向性の繊維の調製に成功した。

想定される用途

- 本技術の特徴を活かすためには、リサイクルも含め長期間使用する構造材料に適用することでCO₂固定のメリットが大きくなると考えられる。
- 上記以外に、NFBCは生体適合性を有していることから、医療材料としての利用も期待される。

実用化に向けた課題

- 現在、シート、繊維については小スケールでの作製について可能であることを確認している。現在、バルク材料への展開や連続的な繊維の作製のプロセスの開発を大学、企業と連携して行っている。
- 今後、連続的に作製した繊維について実験データ(機械的強度)を取得し、更なる用途開発に繋げていく必要がある。

企業への期待

- 現在NFBCについては量産化を開始し、ある程度の供給が可能となっている。今後増産を進める予定であるが、更なる用途開発を行いたいと考えている。
- 繊維化については現在大学・企業と連続生産に関する検討を進めており、用途開発について今後検討していきたいと考えている。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称: ナノセルロース組成物、繊維及びシート、並びに繊維の製造方法
- 出願番号 : 特願2023-076584
- 出願人 : 国立大学法人北海道大学
- 発明者 : 田島 健次、辻崎 晴人

産学連携の経歴

- 2011年-2013年 NEDO先導的産業技術創出事業に採択 (PL)
 - 2016年-2017年 経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業に参画(分担)
 - 2018年- ロバスト農林水産工学研究プログラムに参画
 - 2021年- JST未来社会創造事業に採択(PL)
 - 2021年- JST COI-NEXTに参画(分担、TL)
 - 2009年- 草野作工と共同研究実施
- その他助成金(科研費、財団)、共同研究(複数)

お問い合わせ先

北海道大学 産学・地域協働推進機構
産学協働マネージャー 栗橋 透

産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口

<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>