

令和3年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

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

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

受注者：

東北整練株式会社

相田秀美（サンプル作製、社会実装への検討）

国立大学法人山形大学 大学院有機材料研究科

松葉 豪（研究総括、サンプル測定・解析）

山形県工業技術センター 置賜試験場

平田充弘（サンプル作製、表面観察）

実験実施場所

BL40XU, SPring-8（マイクロビーム X 線回折）

3 背景と測定目的

（1）背景

レーヨンやキュプラに代表される再生セルロースは、自然由来の天然資源であるセルロースを種々の化学的な処理により得られる繊維材料の一つである。絹に似た光沢や風合いを持ち、ブラウスやドレス、また背広の裏地などに用いられている。また、天然由来であり、廃棄時に有害な化学物質を出さないことやカーボンニュートラルな材料であることなどのメリットは多い。一方、繊維の機械特性が低く、特に、引裂強度、なかでも濡れたときの引裂強度が非常に低いことや、吸水により縮むので家庭用洗濯機の利用が難しいこと、水堅牢性が低く色落ちや色移り等の欠点を有する。これらの欠点により、特に海外向け市場については、展開しづらいことがあった。そこで、申請者である東北整練株式会社では、これまでの染色技術を応用し、再生セルロースであるレーヨンやキュプラの布帛にセルロースナノファイバー（CNF）を被覆する特殊加工処理技術を開発した。しかしながら、被覆したセルロースナノファイバーの分布などについて未だ不明な点が多い。

（2）測定目的

上記の新規 CNF 特殊加工処理により、CNF が再生セルロース繊維の表面に存在するかどうかについて、マイクロビームを用いた X 線回折法を用いて評価することを目指す。表面に存在する被覆の中の結晶構造を評価する。再生セルロースは II 型結晶であり、CNF は天然由来セルロースによる I 型結晶である。そのため、異なった回折パターンを持ち、X 線回折により明瞭に区別ができると期待される。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

試料について

再生セルロース繊維

キュプラ（銅アンモニアレーヨン）の通常染色加工品を未加工品、特許（特許（特開 2021-116490）にて、記載されている手法により、CNF 特殊加工処理をした再生セルロース（キュプラ）繊維を CNF 加工品とした。

それぞれの繊維を解いて、フィラメントにして、ホルダに固定して測定（図 1）を行った。実際に測定したサンプルは上のほうの細い繊維である。測定は常温・常圧下で行った。



図 1 サンプルホルダー

放射光測定条件

測定は図 2 に示す SPring-8 の BL40XU を利用した。測定条件は、波長 0.8 nm で、露光時間 10s である。ビームサイズは 0.5 ミクロン四方である。また、図 3 に示す通り、サンプルをビデオカメラで撮影しながら特定の一本のフィラメントをスキャンし、マッピング測定を行った。この場合、「点」の部分測定している。また、間隔は 0.5 ミクロンである。また、ディテクタには Eiger 1M を用い、カメラ距離は 52.3 mm であった。

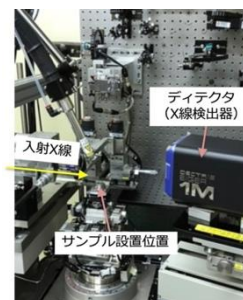


図 2 BL40XU 装置内部

データ解析

得られた二次元広角 X 線回折像を ImageJ ソフトウェアで評価し、さらにプロファイルを精密に解析するため、Fit 2D ソフトウェアと Igor Pro ソフトウェアで解析を行った。

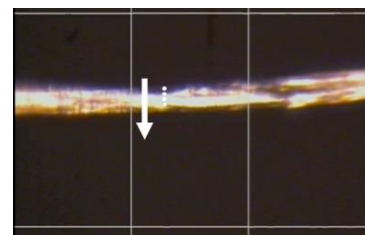


図 3 繊維フィラメントサンプルと測定点の位置。

5 結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

図4に未加工品およびCNF加工品のフィラメント中央に近い部分の二次元広角X線回折像を示す。それぞれの反射の指数も同時に示す。この2つの回折プロファイルは、再生セルロース由来のセルロースII型結晶ということがわかった。一方、これらの2つのプロファイルと比較しても大きな差は見られない。また、この傾向は、繊維表面近くなどを含めて、他の位置においてもほぼ一緒であり、差は見られなかった。これらの結果から、二次元回折プロファイルからは、セルロースII型の結晶のみが観測され、CNF由来の散乱は特に観察されないことがわかった。

以上の結果は、CNF加工ではセルロースI型の結晶が強く現れず、大部分は再生セルロース繊維由来のセルロースII型結晶であることを示している。そのため、再生セルロース繊維に由来すると考える生地風の風合いや触感は、結晶系の変化が見られないということから説明できる。

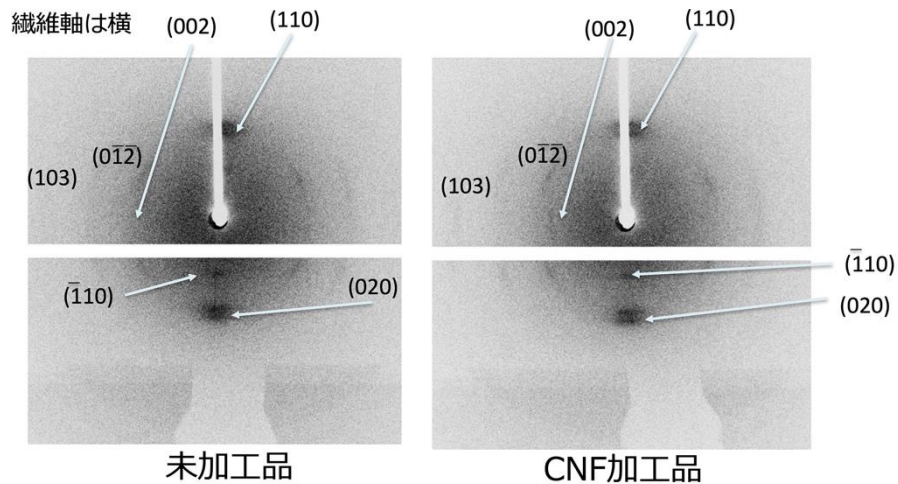


図4 未加工品（キュプラ）およびCNF加工品の2次元X線回折プロファイル

一方、図5に示すSEM像（特開2021-116490）より、未加工品では比較的スムーズな表面を持つが、CNF加工により、繊維軸方向に「シワ」のようになった構造が観測される。CNF加工によって現れたということからCNFであると予想される。

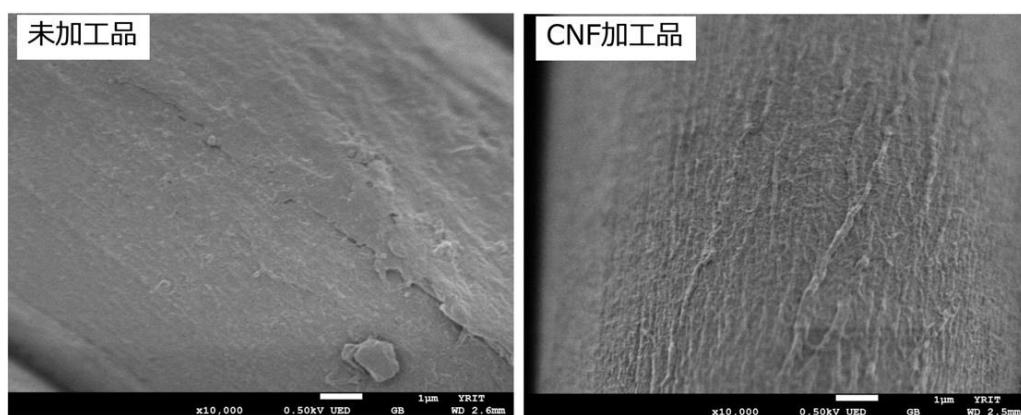


図5 未加工品（キュプラ）およびCNF加工品の2次元X線回折プロファイル）（特開2021-116490 参考）

以上のことを考慮すると、CNF 加工により付着した CNF は再生セルロース繊維の表面に非常に「薄く」張り付いているという結論になった。また、当初考えていた表面近くからの回折像からも CNF が観測できなかった理由としては、表面の CNF の層が 0.5 ミクロンより十分に薄いためと考察した。すなわち、セルロース I 型結晶の濃度が非常に小さくなってしまい、マイクロビーム X 線回折では測定できない。

また、得られた X 線回折プロファイルに対して、精密解析を行った。本実験では赤道面は縦方向となるので、図 6 のように繊維軸の赤道面方向に対して 30°を切り出してセクター平均を導出した。それぞれの二次元像において、同様に散乱プロファイルを導出した。一例として、図 7 に未加工品の散乱プロファイルを示す。横軸は、散乱ベクトル

$$q(= \frac{4\pi \sin \theta}{n\lambda}, 2\theta: \text{散乱角}, \lambda: \text{入射光の波長})$$

で、縦軸は強度である。この結果、赤道面方向にある反射がピークとして観測されている。それぞれ、 $(\bar{1}10)$, (110) , (020) 面由来の反射が観測された。ただ、ノイズが非常に大きく回折強度が非常に弱いことがわかる。それぞれの回折ピーク的位置について、表 1 にまとめた。

また、セルロース I 型結晶は、広角 X 線回折で観察される反射の位置が異なっている。Kafle らはセルロース I 型結晶、II 型結晶についての回折プロファイルを解析した。その結果を参考にする。まず、Kafle らの論文における回折ピークと、未加工品の X 線回折実験により得られた回折ピークについて、表 1 にまとめた。

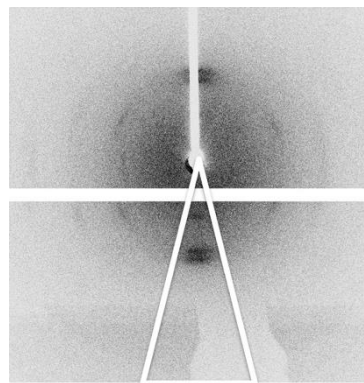


図 6 広角 X 線回折像とセクター平均

未加工品(例)

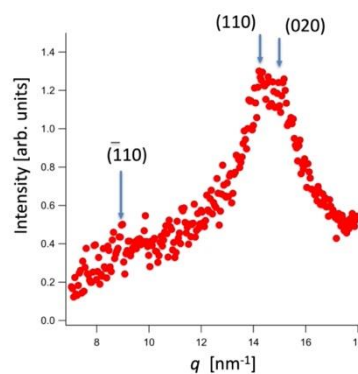


図 7 広角 X 線回折プロファイル (未加工品)

表 1 セルロース I 型結晶、II 型結晶の回折ピーク的位置

反射	結晶型	論文 [nm^{-1}] [1]	実験 [nm^{-1}]
$(\bar{1}10)$	II 型	8.67	8.6-9.0
(110)	II 型	14.1	14.2-14.4
(020)	II 型	15.4	14.9-15.2
(200)	I 型	15.9	-

注：論文[1]では散乱角 2θ で記載しているため、散乱ベクトル q として導出

セルロース II 型結晶由来の (110) 、 (200) 反射のわずかに外側にセルロース I 型結晶由来の (200) 反射が観測されると考えられる。また、この反射強度は非常に強いことが知られており[1]、ごくわずかな変化でも捉えられる可能性がある。そこで、CNF 加工品（高濃度、低濃度）に対して、未加工品と同様の解析を行った。その結果を図 8 に示す。

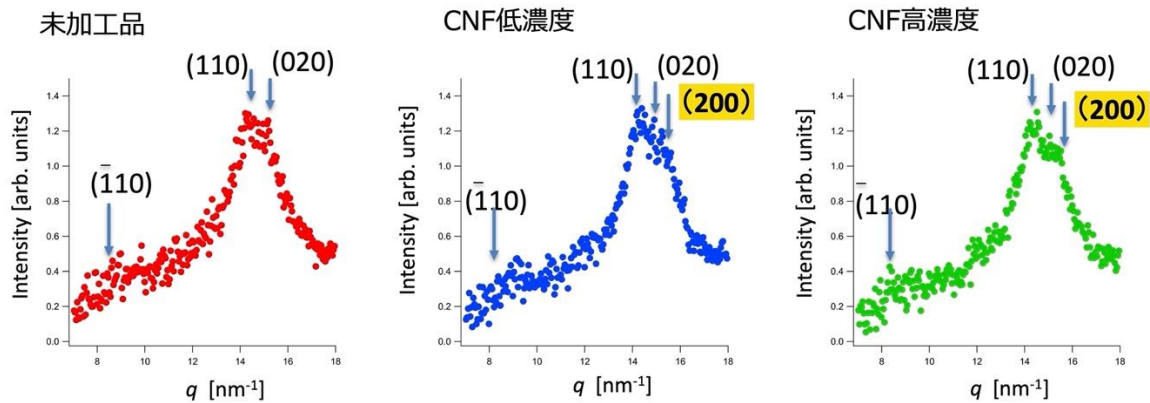


図8 未加工品（再生セルロース繊維）の広角 X 線回折プロファイル（左）と CNF 加工品（低濃度 CNF、中）（高濃度 CNF、右）の広角 X 線プロファイルの比較。

その結果、CNF 加工品においてはセルロース I 型結晶の (200) 反射由来のピークのショルダーが観測された。また、ピークのショルダー部分が増大は濃度が高くなるにつれて CNF 由来の構造が増大することためと考察した。また、これらの結果は位置による依存性は殆ど見られなかった。これは、局所的に CNF が存在しているのではなく、再生セルロース繊維の表面に CNF がまんべんなく張り付いているためと考えられる。

一方、図4を始めとする他の条件の二次元 X 線回折像に対して、セルロース I 型結晶由来の回折について評価を行ったがセルロース I 型結晶由来の回折は赤道方向以外に存在していなかった。このことは、CNF は再生セルロース繊維に対して「平行」に配列しているためと考えられる。

また、CNF 加工方法について比較を行った。図9に、

○CNF を塗布したのみの「CNF 塗布」(左)

○ステンレスビーカーに再生セルロース繊維を入れ、加温し、CNF/樹脂溶液との接触を繰り返したバッチ式加工である「炊き込み加工」(中)

○再生セルロース繊維を CNF/樹脂溶液のパット浴に浸漬し、マングル（絞り機）で均一に絞った後、加熱乾燥する半連続方式である「樹脂加工」(右)

を比較した結果を示す。特に樹脂による加工を加えた場合、CNF 由来の回折強度の増大が観測された。

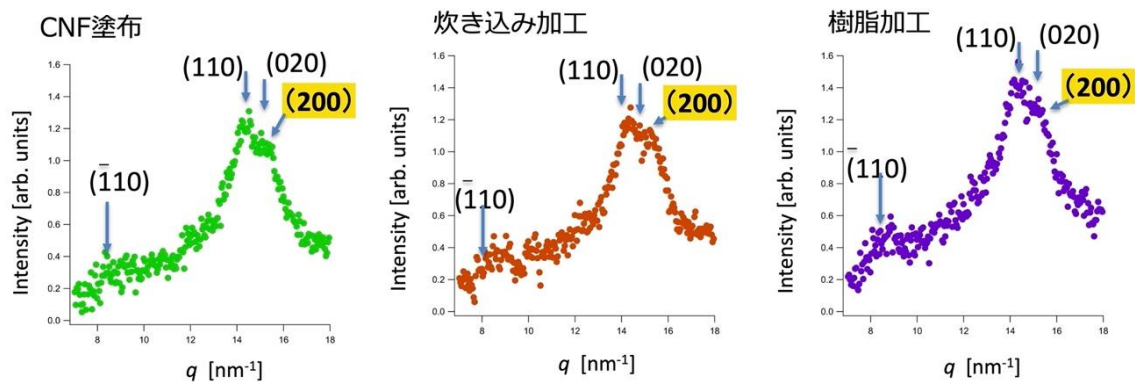


図8 加工法による回折プロファイルの変化

6 今後の課題

○マイクロビーム X 線では、局所的な構造を判断できる可能性を示すことができたが、再生セルロース繊維の上の CNF 層の厚みが小さかったため、十分な散乱強度が得られなかったと想定される。塗布量をさらに大きくするなどの試料の工夫や実験回数をさらに増やすなど工夫が必要である。

○SEM 像と組み合わせることで得られた知見も多い。今回は直接的に CNF が存在することを示したが、さらに TEM や力学測定など他の手法で精密な構造を明らかにする必要がある。

○山形大学松葉教授も初めて利用する装置ということもあり、BL40XU の装置担当者の方への測定をやって頂く形になった。さらに利用・活用をするためには、測定についてのさらなる経験や知見が必要である。

○放射線作業従事者登録などについて、当方では初めてであり、松葉教授の指導を完全に仰ぐ形となった。書類関連については、法律などの規制がかかっていることは理解するが、これまで全く使ったことがない企業の立場でも利用できるような仕組みづくりがあるとよい。特に、東北放射光施設が立ち上がった際において、中小企業が利用する場合においては、事務担当の支援などにより、利用しやすいようにしていただきたい。

7 参考文献

[1] Kafle et al., *Textile Research Journal*, 2014, 84(16) 1692–1699.