

(信州大院理工) 宮山昌大, (信州大繊維) ○荒木 潤

【緒言】 これまでに演者らは、天然セルロースの酸加水分解により得られるセルロースナノウィスカー (CNWs) の湿式紡糸により、高度に一軸配向した結晶から構成される繊維を容易に調製できることを報告してきた^{1,2)}。この際に、表面に存在するイオン性官能基が凝固浴中の Ca^{2+} イオンにより定量的にイオン架橋されていることを示唆する結果が得られた。このため本研究では、表面のイオン性官能基を増加し、イオン架橋の量が力学物性に与える影響について調査した。さらに化学架橋剤を用いて CNWs の表面水酸基間を架橋し、さらなる力学物性の向上を試みた。

【試料および方法】 綿を 2.5 M 塩酸で加水分解し、機械的せん断により微細化した CNWs を TEMPO 酸化し、CNWs 表面にカルボキシ基を導入した³⁾。TEMPO 酸化の際の共酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムの量を様々に変えることにより、導入されるカルボキシ基の量を調節した。これらの表面カルボキシ化 CNWs (CCNWs) 水懸濁液を濃度 10% まで濃縮し、 CaCl_2 を 0.1% ないし 0.5% 含む 70% メタノールに射出したのち、引き上げて乾燥し、繊維を得た。さらにその乾燥繊維を水洗して再び乾燥した。

架橋剤としてジビニルスルホン(DVS)を CCNWs 表面の残存水酸基に対して当量混合し、 $[\text{OH}]$ 濃度が 0.06 M となるように NaOH を加え上記と同様に紡糸した。また、ドープに DVS を加えずに調製した繊維に対しては DVS および NaOH を含む溶液に浸漬させ、後架橋を試みた。架橋繊維に対しては、水あるいはエタノールによる洗浄も行った。これらの繊維に対して、引張試験、広角 X 線回折測定、SEM-EDX 観察を行い、力学物性、配向秩序度および繊維内部における硫黄元素の分布を調査した。

【結果および考察】 繊維の力学物性は CCNWs 表面カルボキシ基量によらず、大きな変化は示さなかった (図 1)。この結果は、カルボキシ間のイオン架橋よりもむしろ、表面カルボキシ基や水酸基の間に形成される水素結合が繊維の力学物性を支配することを示唆している。CCNWs から得られた繊維は、表面に硫酸エステル基をもつ CNWs の繊維よりも高い物性を示すことも、この仮説を支持する。

後架橋を行った繊維 (25Cca05DVS、図 2 赤、および 25Cca05DVSw、図 2 緑) の力学物性は CNW のみから得られた繊維とほとんど変わらず、脆性破壊を示した。一方、ドープに前もって DVS を含有して紡糸した繊維 (25CDVSw、図 2 青) のみが塑性変形を示し、破断ひずみが大きく増加した。SEM-EDX 分析により、この繊維内には EtOH 洗浄後もなお DVS に由来する硫黄元素の残存が認められ、CNWs 表面水酸基間の DVS による化学架橋が示唆された。

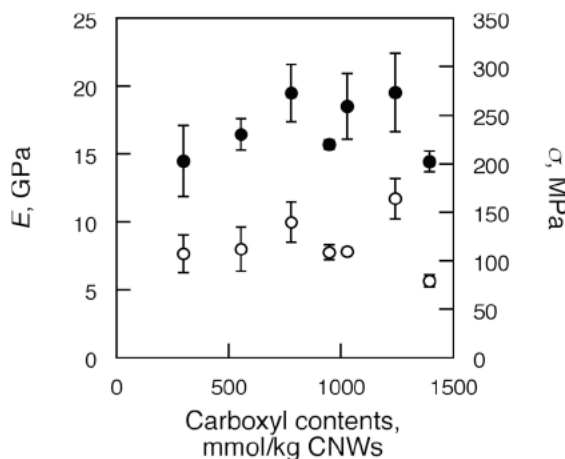


図 1 カルボキシ基量の異なる CCNWs から紡糸された繊維のヤング率 E (●) および破断強度 σ (○)。

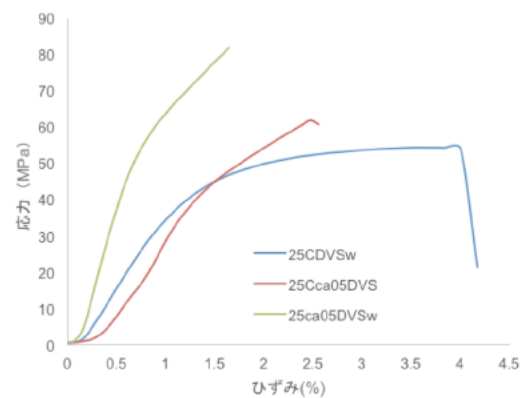


図 2 DVS 架橋繊維の応力-ひずみ曲線。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 17K05991 の助成を受けて行われた。

1) 宮山昌大, 荒木 潤, 第 69 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 2019, Z14-02-1645. 2) Miyayama, M.; Araki, J. Proceedings of the 4th International Cellulose Conference, 2017, P115. 3) Araki, J. et al. *Langmuir* 2001, 17, 21–27.

Changes in Properties of Wet-Spun Cellulose Nanowhisker Fibers by Crosslinking. Masahiro Miyayama¹⁾, Jun Araki^{2), 1)} Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²⁾ Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Tokida 3-15-1, Ueda, 386-8567, Japan. Tel & Fax: +81-268-21-5587. E-mail: jun@shinshu-u.ac.jp