

「透明な紙」の高性能化に向けた セルロースナノファイバーの構造の最適化

東京大学大学院 農学生命科学研究科 伊藤智樹 (指導教員 齋藤継之)

概要 セルロースナノファイバー(CNF)は木材由来の材料であり、様々な優れた特性を併せ持つことから、次世代素材として注目されている。CNF には生産過程で欠陥構造が発生することが知られており、材料の性能低下につながる。従って、CNF の優れた特性を活用するためには、CNF の欠陥を抑制する必要がある。本研究では、原料と化学処理の最適化により、欠陥の少ない CNF の生産プロセスの確立に取り組んだ。

はじめに

木材の細胞壁をナノレベルまで解繊すると、セルロースナノファイバー(CNF)が得られる。CNF は優れた機械、熱、電気的な特性を持ち、様々な用途の探索が進められてきた。その中で、「透明な紙」と呼ばれる CNF フィルムや、それらを積層してできる CNF プレートは、電子デバイス基板や構造材としての利用が期待されている (図 1)。

しかし、「透明な紙」の実用化にはさらなる性能向上が課題とされており、その構成要素である CNF の構造最適化が必要である。生産過程において、CNF 表面には凹状の欠陥構造が発生することが知られており、CNF の強度低下に繋がる。従って、CNF の性能を最大まで引き出すために、欠陥の発生を抑制する調製プロセスの確立が必要である。

これまでに、パルプの解繊の際に CNF の表面から分子鎖が剥離し、欠陥が発生するという機構が提案されている (図 2) [1]。そこで、原料や化学処理の最適化により CNF の表面を保護することで CNF の欠陥の制御が可能であると着想した。先行研究において、凝集した CNF 同士の界面は部分的に結晶化することが報告されている [2]。この結晶化した界面から、解繊によって分子鎖が剥離し、欠陥が発生すると考えられる。そこで、CNF の表面を保護し、欠陥の発生を抑制できる原料として、**ホロセルロース**に注目した。CNF の原料として一般的なパルプ中では CNF が凝集し、界面の結晶化が避けられないのに対し、**ホロセルロース**中では CNF がヘミセルロースで覆われており、CNF の凝集が抑制されている (図 3)。従って、ホロセルロースを原料に用いることで CNF 界面の結晶化を防ぎ、CNF 表面の欠陥を抑制できると考えた。また、パルプを解きほぐしやすくする化学処理は、同時にセルロース分子の分解を引き起こし、欠陥の発生につながると考えられる。本研究では、原料や化学処理の最適化によって、欠陥の少ない CNF の調製に取り組んだ。

研究方法

CNF の原料には、エゾマツ木粉由来のホロセルロースと、市販の針葉樹クラフトパルプ(SBKP)を用いた。それぞれの原料を pH4.8、pH10 の条件下で TEMPO 酸化に供し、解繊処理を加えることで、計 4 つの CNF を調製した (表 1)。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて CNF の観察を行い、CNF の高さを精密に評価した。

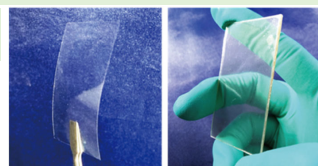
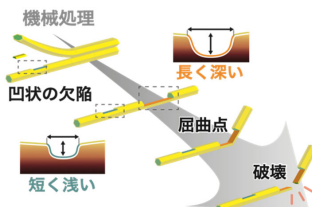
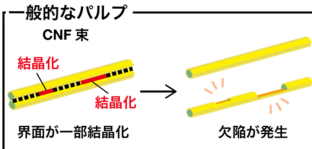


図 1 CNF フィルム、プレートの外観



課題: 解繊処理で CNF に欠陥が発生

図 2 CNF の欠陥の発生メカニズム



ホロセルロース (ヘミセルロースあり)

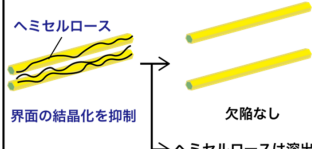


図 3 一般のパルプとホロセルロース

表 1 サンプル一覧
TEMPO酸化条件

	pH 10	pH4.8
ホロセルロース	Holo10	Holo4.8
SBKP	SBKP10	SBKP4.8

研究結果

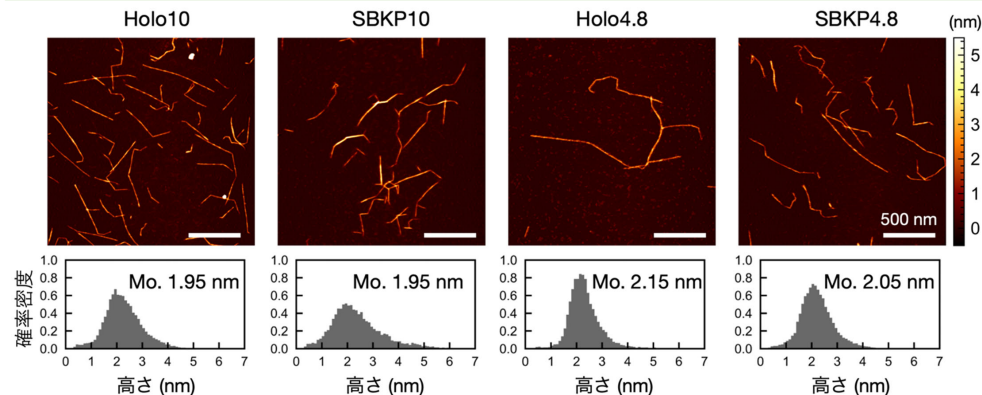


図 4 各サンプルの AFM 像と高さ分布

AFM による観察から、SBKP10 が最も高さの最頻値が低く、幅広い高さ分布を示したのに対し、Holo4.8 は高さの最頻値が 2.15 nm と全サンプル中で最大であり、かつ高さ分布も狭くなった (図 4)。この結果から、Holo4.8 が最も欠陥が少なく均一な CNF であると考えられる。従って、当初の狙い通り、CNF の表面を保護する原料と化学処理条件を適切に選択することで、CNF の欠陥を抑制できることが明らかとなった。

また、高さの周期的な変化とその発生箇所を同時に解析することが可能なウェーブレット変換を用いて CNF の高さプロファイルを解析した (図 5)。その結果、欠陥の多い SBKP10 では周期的な高さ変化があまり確認できなかったのに対し、欠陥の少ない Holo4.8 では約 $13\text{--}25 \mu\text{m}^{-1}$ 周期の高さ変化が強く検出された (図 6)。この周期的な高さ変化は CNF のねじれに由来すると考えられ、欠陥が CNF のねじれに影響を与えることが示唆された。

まとめ

CNF の原料、および化学処理条件を適切に選択することで、欠陥の少ない CNF を調製することができた。また、欠陥の少ない CNF には、ねじれに由来すると考えられる周期的な高さ変化が検出されたことから、欠陥は CNF のねじれの有無にも影響すると考えられる。今後は、欠陥と材料の諸物性との関係性を精査していく予定である。

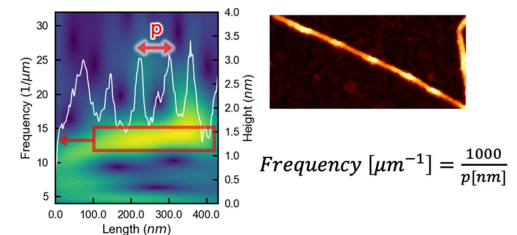


図 5 ウェーブレット変換の適用例

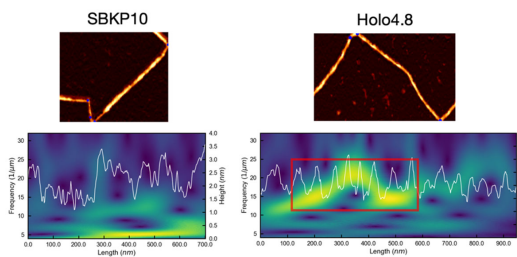


図 6 SBKP10 と Holo4.8 へのウェーブレット変換

参考文献

- [1] Ito T., et al. *Nanoscale Horizons*, 7, 10 (2022).
- [2] K. Daicho, et al. *ACS Appl. Nano Mater.* 10, 5774-5785 (2018).

謝辞

当研究課題は、(公財) PHOENIX 木材・合板博物館の令和 4 年度研究助成金による支援を受けた研究成果です。