

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻

平成 30 年度博士課程入学

製紙科学研究室 大長 一帆

指導教員 齋藤 継之

論文題目 Studies on Crystallinity of Cellulose Nanofibers

(セルロースナノファイバーの結晶性に関する研究)

第一章：緒言

近年、CNF の生産技術の開発が著しく進展し、CNF の組成や形状、表面構造が多様化している。しかし、依然として CNF の実用化は極めて限定的であり、いくつかの本質的な課題も浮き彫りになってきた。このような背景には CNF が多様化するのに対し、CNF 構造の理解が著しく遅れている状況がある。高弾性率・高熱伝導率・高誘電率などの優れた CNF 特性は、セルロースの結晶性に由来する。すなわち、CNF の結晶性に係わる精密構造の理解は急務である。本研究では、組成や形状、表面構造が異なる CNF を網羅的に解析し、CNF の生産プロセスが結晶性に与える影響を精査した。

第二章：CNF 分散と結晶性

第二章では、木材セルロースを精製・改質・解繊した一連の試料に対し、結晶化度 (CI 値) と結晶サイズを評価した。CI 値は NMR 法で評価し、結晶サイズは(200)面の X 線回折からシェラー式により算出した。

まず、木材セルロースを段階的に精製した試料について、セルロース含有量と CI 値および結晶サイズの関係を整理し

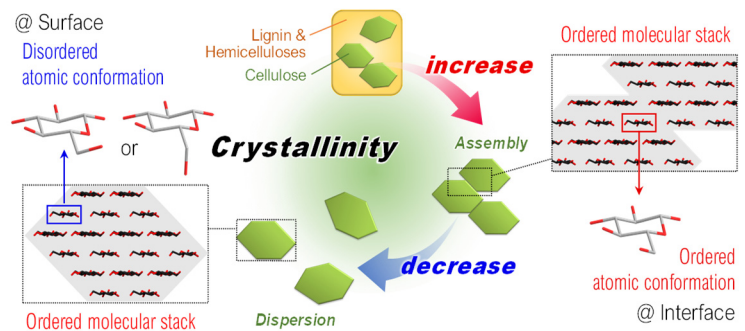


図 1. CNF 分散と結晶性

た。その結果、ヘミセルロースが脱離し、セルロース含有量が増加すると、CI 値と結晶サイズは両者ともに増大していた。次に、精製した木材セルロースを TEMPO 酸化し、穏やかな条件で段階的に解きほぐした。パルプ繊維の解繊が進み、CNF 形状が微細になるほど、分散液の濁度が低下し、乾燥後の比表面積が増大した。これら一連の CNF 試料について、比表面積と CI 値および結晶サイズの間関係を整理したところ、解繊初期に CI 値と結晶サイズは両者ともに著しく低下し、その後は緩やかに水平に達する傾向が示された。

さらに、マイクロフィブリル単位に解きほぐれた CNF の形状解析 (AFM 及び光散乱法) より、CNF 1 本は 18 本の分子鎖で構成されるモデルが適当であると結論した。18 本鎖モデルに基づくと、マイクロフィブリル内部の分子鎖 3~4 本が結晶性であり、表面 12 本を含む大部分の分子鎖は非晶性と考えられる。一方、NMR 法では非晶とみなされるマイクロフィブリルの表面分子鎖も、(200)面の XRD に含まれる程度には規則的に積層していると考えられる (図 1)

以上より、CNF の結晶性は分散が支配しており、結晶性の低下は「結晶化したマイクロフィブリルの会合面が表出する」ことが要因であることが示された。CNF の形状解析より、マイクロフィブリル 1 本は 18 本のセルロース分子鎖で構成されていることが示唆された。

第三章：CNF の真密度

CNF 分散により結晶性が低下したとき、表面分子鎖を構成する主要な炭素原子は非晶性の配座をとっており、分子間の水素結合性が低下していると考えられる。ポリマー構造体には、結晶性の秩序 (例えば水素結合) がなくとも分子鎖が配向している状態も存在し、CNF の結晶性低下においても非晶化と配向性は分けて考えることができる。CNF 1 本を構成するセルロース分子鎖は、全て一軸に配向している。ここで検討すべきは、CNF の非晶化と分子密度の関係である。非晶化により断面方向の分子密度が低下するならば、CNF の各種特性も低下するであろう。CNF 構造では、分子鎖の充填密度は「真密度」により評価することができる。第三章では、木材セルロースの精製・改質・解繊といった一連の CNF 生産プロセスや、CNF の結晶性や表面構造などが真密度に与える影響について包括的に精査した。

まず、木材セルロースを段階的に精製し、セルロース含有量と真密度の関係を調べた。その結果、セルロース含有量の増加に伴って真密度は増加した。次に、結晶性が大きく異なる 3 種のセルロース試料 (木材・コットン・ホヤ) の結晶性と真密度の関係を調べたところ、真密度の値は、セルロースの結晶性によらず、 $1.59 \sim 1.60 \text{ g/cm}^3$ であった (図 2 左)。セルロース I 型結晶の理論密度は $1.61 \sim 1.63 \text{ g/cm}^3$ であり、本研究の実験値は結晶の理論値に近い値であった (図 2 左)。さらに、木材とコットンから精製したセルロースを TEMPO 酸化し、カルボキシ基量と真密度の関係を調べたところ、ほぼ正比例の関係を示した (図 2 右)。水酸基からカルボキシ基への酸化は分子量の増加を伴うため、合理的な結果といえる。そして、セルロース純度の高い木材パルプとその TEMPO 酸化物をそれぞれ機械的に解繊し、得られ

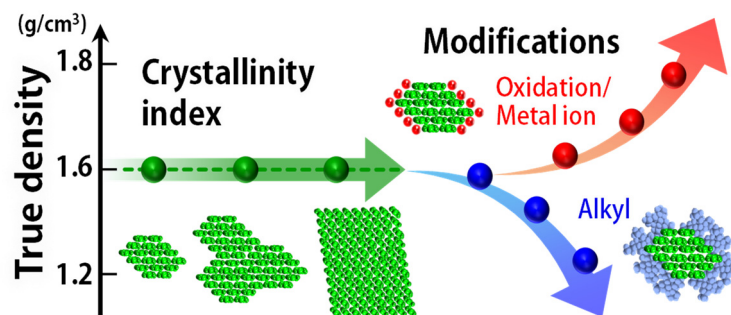


図 2. CNF の真密度

た2種のCNFについて真密度を計測したところ、解繊の前後で不変であった（図2左）。一方、解繊によってCI値は最大で約30%減少していた。すなわち、分散により結晶性が低下（表面分子鎖を構成する炭素原子の立体配座が変化）しても、CNF断面における分子の充填密度は変化しないことが示された。その他、CNF表面のカルボキシ基を対イオン交換し、真密度との相関を解析した。対イオンは、無機イオン4種（ H^+ , Na^+ , Cs^+ ）とアルキルアンモニウム4種（*tetra*-methyl, -ethyl, -propyl, butyl ammoniums）を選択した。その結果、無機イオンに交換した場合、原子量に対応して真密度が増加し、アルキルアンモニウムへと交換した場合は、アルキル鎖長が長くなり、自由体積が増加するにつれて真密度は減少した（図2右）。

以上の結果より、解繊によってCNF表面に位置する炭素原子の立体配座が変化（例えばC6-tgがgtまたはgg）しても、分子配列（1軸配向）が不変であれば、分子の充填密度は変化しないことが示唆された。また、CNFの真密度は、化学改質による表面構造の変化に支配されることが明らかとなった。

第四章：CNF 会合と結晶性

十分に解きほぐれたCNFを集積させることで、電子デバイス基材や高機能包材として活用できる「透明な紙」や、住環境や自動車の窓にも適用できる「透明な断熱材」といった付加価値の高いCNF会合体を作ることができる。CNF分散による結晶性の低下は「結晶化したマイクロフィブリルの会合面が表出する」ことが要因であることが示された。分散したCNFを集積し、新たな会合体を形成する際、CNFは部分的に結束することになる。第四章では、CNFの集積様式と表面構造が結晶性に与える影響を精査した。

マイクロフィブリル単位にまで解繊したCNFから密な会合体を形成したところ、CNFの結晶性がパルプの結晶性と同程度にまで著しく回復することを見出した。会合体の結晶性は空隙率（ α 比表面積）と負の相関を示していた。また、会合体の結晶性が高いほど水のアクセシビリティが低下した。さらに、CNF表面のカルボキシ基の対イオンを Na^+ （塩型）から H^+ （酸型）にすることで、結晶性が向上した。一方、CNF

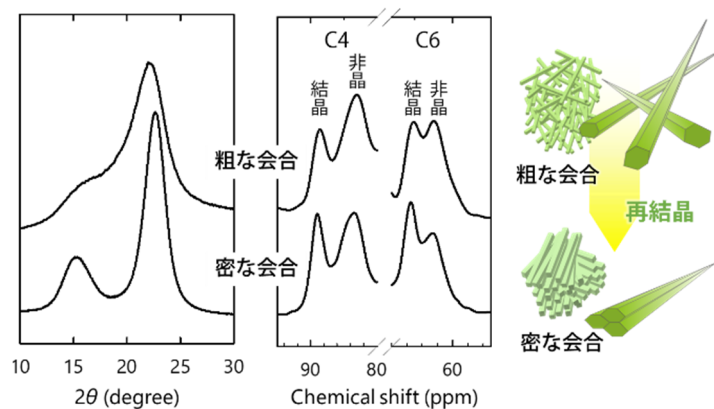


図 3. CNF 会合と結晶性

表面に嵩高いイオンやポリマーを吸着させると、結晶性の向上が抑制された。すなわち、結束したCNF間が十分に脱水され、水素結合性が高まると、CNFの結晶性が高まることが明らかになった。

以上の結果より、解繊により一度低下したCNFの結晶性は可逆的であり、結晶性はマイクロフィブリル会合面が支配していることが示唆された。また、CNFの表面構造は結晶化に影響を与えることが示唆された。

第五章：総括

本研究では、組成や形状、表面構造が異なる多様なCNFのCIや結晶サイズ、炭素原子の立体配座、真密度等を網羅的に解析することにより、精製・改質・解繊・会合といった一連のCNFの生産プ

プロセスが結晶性に与える影響を調べた。

第二章では、CNF 分散と結晶性の相関を調べたところ、パルプの解繊が進み、CNF の分散性が高まるほど、結晶性が低下していることが明らかになった。解繊による結晶性の低下は、結晶化したマイクロフィブリルの会合面が表出することが要因であると考えられる。さらに、マイクロフィブリル単位まで解きほぐされた CNF の形状解析により、マイクロフィブリル 1 本は 18 本のセルロース分子鎖で構成されていることが示唆された。第三章では、CNF の非晶化および表面構造と真密度の関係を調べたところ、CNF は最表層まで分子鎖が密に充填した構造体であることが示唆された。また、CNF の真密度は、化学改質による表面構造の変化に支配されることが明らかとなった。第四章では、CNF 会合と結晶性の相関を調べたところ、解繊により一度低下した CNF の結晶性は可逆的であり、結晶性はマイクロフィブリル会合面が支配していることが示唆された。

以上より、CNF の結晶性は、分散と会合が支配しており、マイクロフィブリルの界面構造が本質的な因子であることが明らかになった。

補遺

セルロース系材料の CI 値を評価する手法として、NMR 法が提案されている。NMR 法では、CPMAS スペクトルを取得し、C4 領域から CI 値を算出することが一般的である。第五章では、CP 条件を最適化し、得られる CI 値が結晶性配座の割合を定量性高く表すことを検証した。