

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14765

研究課題名（和文）セルロースナノファイバー1本の強度解析

研究課題名（英文）Strength analysis of single cellulose nanofibers

研究代表者

齋藤 継之（Saito, Tsuguyuki）

東京大学・大学院農学生命科学研究科（農学部）・准教授

研究者番号：90533993

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：セルロースナノファイバー1本の引張強度を解析した結果、平均して約3 GPaであった。これは汎用グレードのもので、低欠陥な高結晶性ナノファイバーであれば、平均6 GPa、最大10 GPaにも至る高強度素材であることが判明した。これらの強度値は、無欠陥なカーボンナノチューブにはとても及ばないが、大量合成された汎用品であれば匹敵するレベルである。

研究成果の概要（英文）：The tensile strength of single cellulose nanofibers was estimated based on a model for the sonication-induced fragmentation of filamentous nanostructures. The mean strength of wood-derived cellulose nanofibers was about 3 GPa. The highly crystalline, thick tunicate cellulose nanofibers exhibited higher mean strength of 6 GPa and the maximum strength of 10 GPa. The strength values estimated here are comparable with those of commercially available multi-walled carbon nanotubes.

研究分野：木質科学

キーワード：セルロース 強度 キチン ナノファイバー

### 1. 研究開始当初の背景

セルロースマイクロフィブリル(CMF)は、高弾性率・低熱膨張率・大比表面積等の特長を有しており、近年高性能ナノファイバー素材として世界的な注目を集めている。特に弾性率が100GPa以上とセラミック並みに高いことは特筆すべきことであり、1960年代から様々な手法で弾性率の測定が行われてきた。では、強度はどうか？実は、CMFの強度は明らかにされていなかった。その理由として、近年までCMF単繊維を分離する技術がなかったことが挙げられる。樹木中のCMFは、リグニンやヘミセルロースと複合化した強固な耐水性構造(細胞壁)を形成しており、乾燥や漂白を経て更に結束を強めてしまう。

本研究者は、CMFを孤立分散させる手法を初めて報告している。そして、2013年にはCMF単繊維の強度測定に成功した。具体的には、杉木粉からCMFを精製し、TEMPO酸化法により水中で孤立分散させ、超音波フラグメンテーション法により単繊維強度を測定した。TEMPO酸化法とは、CMFの表面改質法の1種であり、適切な条件下であれば、CMFの結晶性や構成セルロース分子の重合度を維持したまま、CMF間の結束を著しく緩めることができる(表面C6位選択的カルボキシル化)。

### 2. 研究の目的

自然界のCMFは多様であり、材料利用される際にも様々なプロセスを経て構造が変化する。材料の強度は構造に依存するため、CMFの強度は多様であることが予想される。そこで本研究は、多様なCMFの強度を測定し、強度範囲・生物種依存性・プロセス依存性を明らかにすると共に、強度値と構造因子の相関解析を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、まずCMFの結晶性と強度の関係について検討を進めた。低結晶性の試料として杉木粉、高結晶性の試料としてマボヤの被囊を選択した。前述の通り、杉木粉は既に解析済みであるが、低結晶性CMFとして理想的であるため、本検討でも対照試料として使用した。それぞれの出発試料より精製したCMFを既報に従ってTEMPO酸化した。0.01%濃度の懸濁液20mLを調製し、超音波ホモジナイザーで処理した。処理時間を5~200分とし、適宜サンプリングした。サンプリングしたCMFを透過型電子顕微鏡で観察し、CMF長の分布と平均値を求めた。CMFの幅は、過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、X線回折法より測定した。

また、セルロースと類似の分子構造を有し、結晶密度のやや低いキチンについても検討し、CMFとの比較を行った。

### 4. 研究成果

CMFの水分散液を超音波ホモジナイザーで処理すると、キャビテーションによりCMFが断片化する(図1)。超音波キャビテーションとは、液中で超音波の疎密波が伝播する際に生じる直径10~250クロンの気泡とその消滅に関する現象のことである。気泡が消滅する際に、気泡を取り巻く溶媒は気泡の中心に向かって放射状に流入する。流速は気泡の中心からの距離に依存し、気泡付近のCMFは中心に向かって引っ張られる。この引張応力をCMFの破断挙動より解析し、CMFの引張強度を算出した。

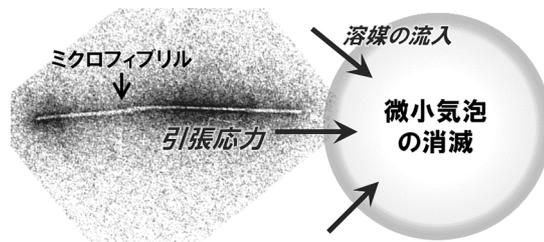


図1 超音波フラグメンテーション法による強度解析

低結晶性CMFと高結晶性CMFは共に、超音波の処理時間が短い時点(5分)では、長く、緩やかに撓んでいる様子が確認された。低結晶性CMFは1ミクロン以上、ホヤは5ミクロン以上の平均長を有していた。しかし、超音波の処理時間を長くするにつれてCMFは顕著に断片化し、1時間を超えると平均長はある一定値に収束した。この一定値は、低結晶性CMFで約300ナノメートル、高結晶性CMFで約1.5ミクロンであった。この測定値を超音波フラグメンテーション法の理論式に適用し、各試料について引張破断強度を算出した。その結果、各試料の引張破断強度は、低結晶性CMFで平均約3GPa、高結晶性CMFで平均約6GPaと推定された。すなわち、CMFは結晶性が高いほど高強度であることが明らかとなった。高結晶性CMFでは、最大10GPaにも至る超強度を示すものも散見された。

また、キチンマイクロフィブリル(ChMF)の強度についても検討を進めた。サンプルは、イカ、ハオリムシ、ハプト藻より精製した(図2)。孤立分散したイカChMFの平均長は、超音波キャビテーション処理が進むにつれて低下し、80分以降はほぼ変化がなかったため、400分間処理されたイカChMFは十分に破断され、限界破断長に達しているものとした。限界破断長に達する時間は、超音波の周波数や振幅、分散液の量等の試験条件にのみ依存するため、ハオリムシChMFとハプト藻ChMFについても、同様の条件で限界破断長を測定した。超音波フラグメンテーション法では、繊維状ナノ粒子の限界破断長と断面積から強度を算出する。本研究では、イカ、ハオリムシ、及びハプト藻由来のナノ

フィブリル断面を、それぞれ既報に基づいて正方形、平行四辺形、及び円形と近似した(図3)。TEM観察及びX線回折法により、各ChMFの幅を測定し、断面積を算出した。

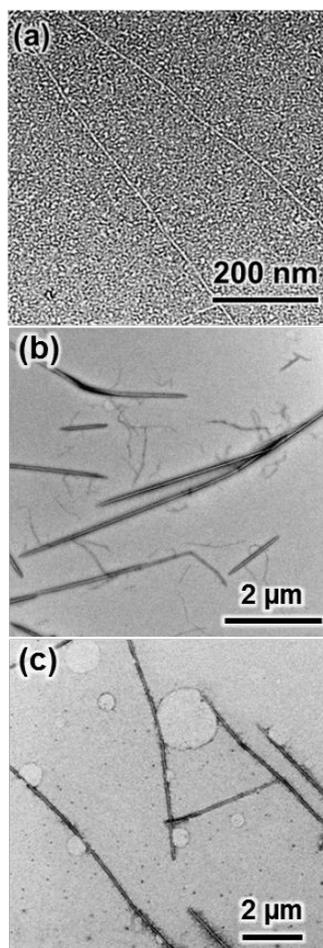


図2 各ChMFのTEM像: a) イカ, b) ハオリムシ, c) ハプト藻

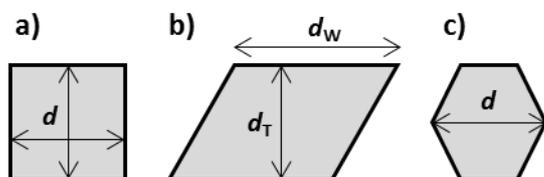


図3 各ChMFの断面形状: a) イカ, b) ハオリムシ, c) ハプト藻

以上の検討結果を強度算出式に代入し、各ChMFの強度値を算出した。イカ及びハオリムシ由来のキチンは共に型の結晶構造を有するが、イカChMF(3.2 GPa)はハオリムシChMF(4.5 GPa)よりも低い強度を示した。これは、イカChMFの結晶性が比較的低いことに起因すると考えられる。また、型の結晶構造を有するハプト藻ChMF(1.4 GPa)は、結晶性や密度が高いにも関わらず、その他2種の

型ChMF(イカ及びハオリムシ)と比較して明瞭に低い強度を示した。これは、両者の結晶構造の違いに由来するものと考えられる。型ChMFには分子鎖が平行にパッキングされているに対し、型ChMFでは逆平行であり、フィブリルの長軸方向に欠陥構造が比較的多いのではないかと推察した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1. 齋藤継之 “セルロースナノファイバー” *応用物理* **2017**, 86(2), 144–147, 査読無.
2. Tanaka, R.; Saito, T.; Hänninen, T.; Ono, Y.; Hakalahti, M.; Tammelin, T.; Isogai, A. “Viscoelastic Properties of Core-Shell-Structured, Hemicellulose-Rich Nanofibrillated Cellulose in Dispersion and Wet-Film States” *Biomacromolecules* **2016**, 17, 2104–2111, DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00316, 査読有.
3. Tanaka, R.; Saito, T.; Hondo, H.; Isogai, A. “Influence of Flexibility and Dimensions of Nanocelluloses on the Flow Properties of Their Aqueous Dispersions” *Biomacromolecules* **2015**, 16, 2127–2131, DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00539, 査読有.

〔学会発表〕(計8件)

1. Saito, T. “Cellulose Nanofiber: Fundamentals and Potential of the Emerging Bio-based Material” The Pan Pacific Conference 2016, Korea, Seoul National University, 2016.10.27.
2. Saito, T. “Cellulose Nanofiber: Structures and Fundamental Properties” Nordic Polymer Days 2016, Finland, Helsinki University, 2016.5.31.
3. 齋藤継之 “セルロースナノファイバーの基礎と応用事例” ふじのくにCNFフォーラム第1回技術講演会, 静岡県, 富士市産業交流展示場, 2016.1.12.
4. Saito, T. “TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofiber: Fundamentals and Applications” 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, Nanocellulose Materials and Beyond I, Hynes Convention Center, Massachusetts, US, 2015.12.2.
5. 齋藤継之 “セルロースナノファイバーが拓く未来 木材活用による高度部材イノベーション” みえCNF協議会キックオフセミナー/みえリーディング産業展 2015, 三重県, 四日市ドーム, 2015.11.20.
6. 齋藤継之 “セルロースナノファイバーの構造と基礎特性” 第46回ナノ構造ポリマー研究会, 東京都, 味覚糖UHA館, 2015.11.13.
7. 齋藤継之 “天然セルロースのTEMPO触媒酸化” ナノセルロースフォーラム第5回技術セミナー, 東京都, 木材会館,

2015.7.7.

8. 齋藤継之 “セルロースナノファイバーの基礎特性と応用展開” ナノファイバー学会第6回年次大会, 東京都, 東京大学弥生講堂一条ホール, 2015.7.6.

〔図書〕(計2件)

1. 齋藤継之他, (株)加工技術研究会, 機能紙最前線～次世代機能紙とその垂直連携に向けて～ 2017, 第2部, 239.
2. 齋藤継之他, 日刊工業新聞社, 図解よくわかるナノセルロース 2015, 第6章, 115.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 継之 (SAITO, Tsuguyuki)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・准教授

研究者番号：90533993