

シンクロトロン光放射光による CNF 膜の微細構造解析

庄山昌志*, 橋本典嗣*, 真弓 悠*, 公手勇佑**

Microstructure Analysis of Thin Films of Cellulose Nano Fiber by Synchrotron Radiation

Masashi SHOYAMA, Noritsugu HASHIMOTO, Yutaka MAYUMI and Yusuke KUDE

Microstructure of thin films of cellulose nano fiber (CNF) was analyzed by FT-IR, UV-VIS-FIR spectra and X-ray produced by synchrotron radiation. By the small angle X-ray scattering (SAXS), it was found that CNF thin film shows strong orientation in the cross section.

Key words: CNF, Thin Films, Microstructure, SAXS, Synchrotron Radiation

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は、森林資源、農業廃棄物を原料とする高機能材料であり、鋼鉄の5分の1の軽さで5倍以上の強度を有していることから注目の材料となっている。また、CNFは植物由来のカーボンニュートラルな材料であり、現在様々な用途開発の取り組みが進められている¹⁾。

このようなCNF膜の優れた特徴の一つに、酸素等に対する高いガスバリア特性があげられる²⁾。九州大学の松本らは、CNF膜のCO₂/CH₄ガスの分離に関する報告をしており、Metal-Organic-Frameworks(MOF)と呼ばれる有機金属基とCNFを複合化し、ガス選択性を出現させることを報告している。MOFにはZIF-90(Zeolitic imidazole frameworks-90)という多孔体が用いられており、近年ガス選択分離の材料として注目を集めている。このMOFをCNFと複合化することにより、CO₂ガスを選択的に透過させ、CH₄ガスを遮へいする選択透過性膜の合成を報告している。また、複合膜は通常の紙に比べて非常に優れたCO₂ガス選択透過性を示すことを報告しており、この特性は膜厚が

厚くなるに従いCO₂選択透過性が向上することを示している。

また、福住らはTEMPO酸化CNF膜の水素ガス選択透過性について報告している³⁾。CNF末端のカルボキシル基は、酸処理により-COONa型から-COOH型へ容易に変化する。この際、窒素に対する水素の透過率の比が飛躍的に向上することが報告されている。具体的には、-COONa型では、H₂/N₂のガス透過比率が350倍であるのに対し、-COOH型では2200倍に達することが報告されており、これらのガス選択性は従来のセルロースやPET樹脂などに比べて格段に高いことが明らかとされている。

また、水素ガスの透過率としては、CNFを-COONa型から-COOH型とすることにより、約10倍向上することが示されており、その値は1.0(ml・μm)/(m²・day・kPa)と報告されている。さらには、TOCN-COONaのカチオン部をLi,K,Caなどに置換した場合、水素透過率がNaと同様、-COOH型に比べて一桁低い0.1(ml・μm)/(m²・day・kPa)以下になることが示されている。この報告より、CNF膜においてより多くの水素を透過させるためには、末端基を-COOHとすることが望ましいことが明らかとなっている。しかしながら、こ

* 窯業研究室

** 第一工業製薬株式会社

これらのガス選択性はCNF膜が乾燥状態では発揮されるものの、過湿状態ではその選択性が大幅に低下することが欠点とされてきた。

ところが、最近、清水らによると、 $-COOM$ の金属イオンを Fe^{3+} もしくは Al^{3+} に置換することで、湿潤強度が大幅に向上することに加え、 Ca^{2+} もしくは Al^{3+} に置換することにより相対湿度80%の高湿度環境下でも高い酸素バリア特性を示すことが示されており、高湿度環境下でのCNF膜によるガス分離への可能性が示唆されている^{4,5)}。

上記のように、CNF膜のガスバリア特性に関しては多くの報告があるものの、CNF膜のガスバリア特性と微細構造の相関については明らかになっていない。そこで、本研究では、CNF膜の微細構造について、各種分光スペクトル測定およびシンクロトロン光による小角X線散乱を用いて解析を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料作製

第一工業製薬社製TEMPO酸化CNF(レオクリスタ)を用いて、CNF膜の作製を試みた。レオクリスタ(CNF 2 wt%)に対して、2倍量の蒸留水を加え、攪拌脱泡処理により均質なCNFゲルを得た(図1)。CNF薄膜は、上記のゲルを用い、静置法およびドクターブレード法により製膜を行った。

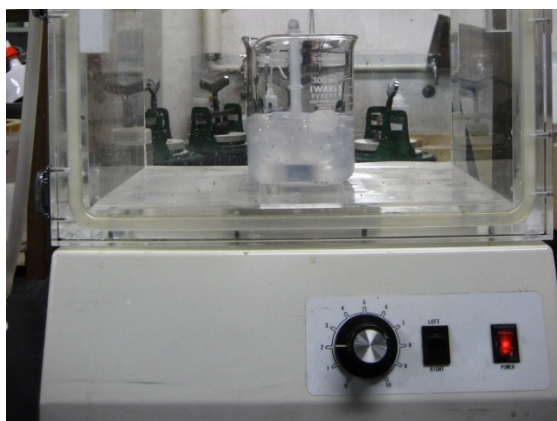


図1 CNFゲルの作製の様子

静置法においては、上記CNF溶液を親水性ペトリ皿に分取し、1cm程度の厚みから40℃程度でゆっくりと乾燥し薄膜化を行った。

また、ドクターブレード法においては、設定膜厚を1mmとし、シート送り速度60cm/minとした

⑥。この際、シートには撥水処理加工済みのものを用いた。その後、室温での乾燥により透明なTOCN薄膜を得た(図2)。それぞれの膜厚については、静置法では約20 μ m、ドクターブレード法では約15 μ mであった。



図2 ドクターブレード法により作製したCNF膜

2. 2 分光スペクトル解析

上記で作製したCNF膜について、赤外分光スペクトル(FT-IR)及び分光スペクトルによる比較を行った。FT-IRはATRモードでの測定とした。分光スペクトルについては、島津製作所製UV-VIS-3100PCを用い、測定モードは透過とし、測定波長は190nm~2600nmの紫外~可視~遠赤外領域とした。

また、CNF膜の超遠赤外領域の透過特性についても、Advantest社製テラヘルツ分光分析装置(TAS-7400TS)を用いて評価を行った。測定波長は0.60 μ m~5000 μ mとし、測定モードは透過モードとした。

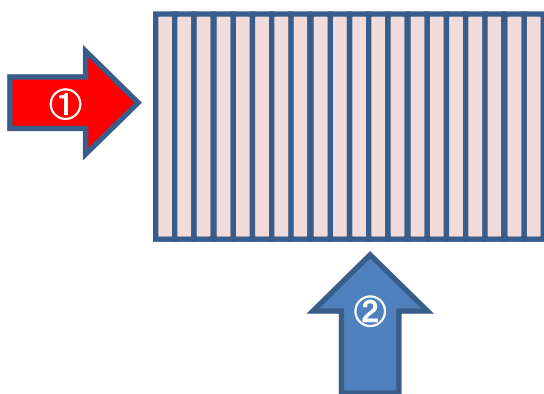
2. 3 シンクロトロン光解析

測定試料は、静置法で作製したCNF薄膜をホットプレートで70℃で乾燥し、膜厚約20 μ mの薄膜を20枚積層したのものを用いた。ビームラインは、あいちシンクロトロン光センターのBL8S3を用い、エネルギー8.2keV、カメラ長2m、検出器R-AXISとした。

測定は小角X線散乱測定とし、積層したCNF膜の面内方向(薄膜表面と平行)と断面方向(薄膜表面と垂直)のそれぞれの場合におけるCNF膜の配向特性の評価を行った(図3)。

3. 結果と考察

図4にCNF膜のFT-IR測定結果を示す。静置法およびドクターブレード法で作製したCNF膜ともに、その構造は通常のセルロースと同様であり、特



- ① 積層した CNF 膜の面内方向
- ② 積層した CNF 膜の断面方向

図 3 シンクロトロン光による X 線小角散乱の測定方向

別な構造を示す吸収等は観察されなかった。また、CNF 膜については、標準状態では-COONa 型であり、塩酸処理により-COOH 型へと変化することが確認された。すなわち、福住らによる報告のとおり、塩酸処理による-OH 変角振動に由来するピーク

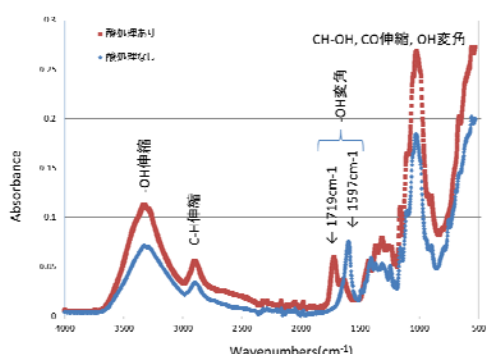


図 4 ドクターブレード法により作製した CNF 薄膜の FT-IR スペクトル

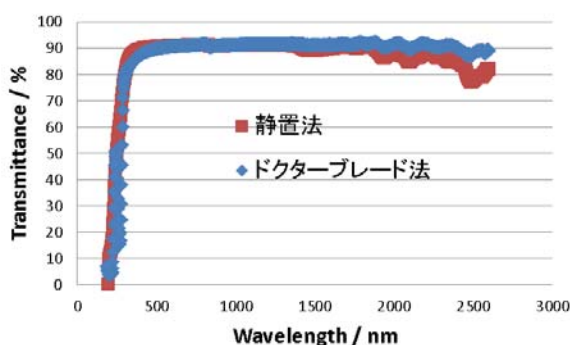


図 5 CNF 薄膜の紫外可視遠赤外領域の透過スペクトル

(1597 cm^{-1} (-COONa)が 1719 cm^{-1} (-COOH)へ)シフトしていることが確認された。それ以外については、FT-IR から観察される構造上の差異は観察されなかった。

図 5 に CNF 膜の紫外～可視～近赤外領域の透過スペクトルを示す。測定の結果、静置法およびドクターブレード法で作製した TOCN 膜ともに、可視光～近赤外領域で高い透明性を有し、90 %前後の透過率を示すことが確認された。

図 6 に CNF 膜のテラヘルツ領域の透過スペクトルを示す。近年、赤外線よりさらに長波長領域のテラヘルツ波領域の透過特性が注目されていることから測定を行った。その結果、静置法およびドクターブレード法で作製した TOCN 膜ともに、可視光領域同様、テラヘルツ波領域でも高い透明性を有し、90 %前後の高い透過率を示すことが確認された。

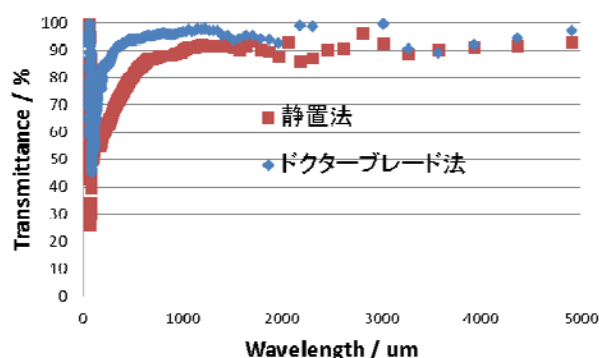


図 6 CNF 薄膜のテラヘルツ領域の透過スペクトル

以上の結果より、CNF 膜においては、作製方法による微細構造の差異は認められず、そのスペクトル特性はほぼ同等であり、可視光～超遠赤外領域において高い透過率を示すことが明らかとなった。

ついで、CNF 膜内部のセルロースナノ繊維の微細構造解析を行った。図 7 にシンクロトロン光を用いた小角 X 線散乱測定の結果を示す。図 7 (a)より、CNF 膜の面内方向では、すべての方向に散乱が認められたことから、CNF 膜内部における特定の方向への配向特性は観察されなかった。これより、CNF 薄膜は薄膜面内においては、その構造はランダムであり、セルロースのナノ繊維が特定の配向性を有していないことが明らかとなった。

一方、図 7 (b)に積層 CNF 膜の断面方向の 2 次元散乱プロファイルを示す。図 7 (a)と異なり、明らかに上下方向への散乱が認められた。このことは、試料の設置方向から、セルロースのナノ繊維が CNF 薄膜表面と平行方向への配向を有する可能性が示唆される。

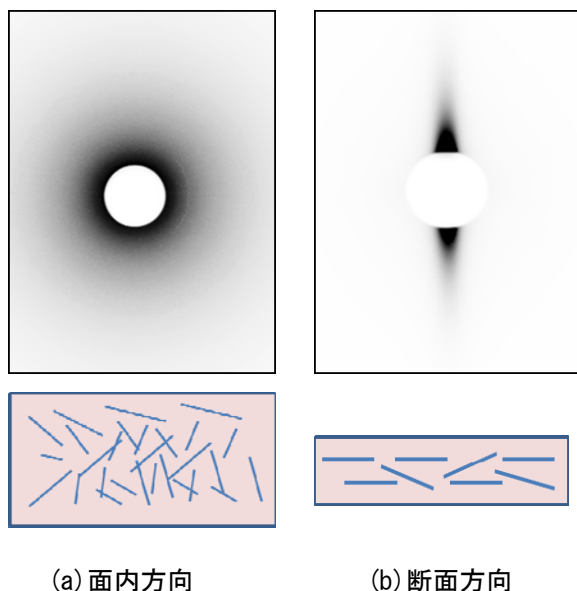


図 7 小角 X 線散乱の 2 次元散乱プロファイル

以上の結果より、CNF 膜においては、セルロースのナノ繊維は薄膜の面内ではランダムな構造をしており、特定方向への配向は観察されないのに対し、膜厚断面においては、薄膜面と平行方向に大きく配向していることが予想された。このことより、上記のような CNF 膜の優れたガスバリア特性には、セルロースナノ繊維の配向特性が大きく寄与している可能性があることが想定された。今後は、CNF 膜の微細構造解析結果とガスバリア特性の相関について詳細に検討を進める必要がある。

4. まとめ

CNF 膜の微細構造について、作製方法による化学結合等の差異は認められなかった。また、その光学的なスペクトル特性はほぼ同等であり、可視光～超赤外領域において高い透過率を示すことが明らかとなった。

また、シンクロトロン光を利用した小角 X 線散乱 (SAXS)測定により、CNF 膜の配向特性の評価

を行った結果、CNF 膜においては、セルロースナノ繊維は薄膜の面内ではランダムな配向をしており、特定方向への配向は観察されなかったのに対し、膜厚断面においては、薄膜面と平行方向に大きく配向している様子が観察された。以上より、シンクロトロン光を用いた小角 X 線散乱解析は、CNF 膜の配向特性の評価に有用な情報が得られることが示された。

謝辞

本研究のシンクロトロン光測定に当たり、あいち産業科学技術総合センターの皆様にご多大のお世話になりました。ここに感謝の意を記します。

参考文献

- 1) 北川和男他：“セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化及び微細発泡”，日本ゴム協会誌第 86 巻第 2 号，p.19-25 (2013)
- 2) M.Matsumoto and T.Kitaoka,：“Ultrasensitive Gas Separation by Nanoporous Metal-Organic Frameworks Embedded in Gas Barrier Nanocellulose Films”, Department of Agro-Environmental Sciences, Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu University, Adv.Mater.2015
- 3) H.Fukuzumi et.al.：“Selective Permeation of Hydrogen Gas Using Cellulose Nanofibril Film”, Biomacromolecules, 14, p.1705-1709 (2013)
- 4) Shimizu et.al., Journal of membrane Science, in press
- 5) 東京大学清水他：繊維機械学会ナノファイバー研究会資料 2016.1.29
- 6) N.Hashimoto., S.Nijjima., J.Inagaki,：“Fabrication of 80 mm diameter-sized solid oxide fuel cells using a water-based NiO-YSZ slurry”, Journal of the European Ceramic Society, Vol.29, p.3039-3043 (2009)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)