

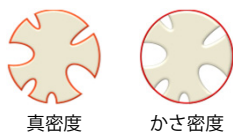
ナノセルロースの真密度：結晶性と表面改質の寄与



東大院農 ○大長一帆, 齋藤継之, 小林加代子, 藤澤秀次, 磯貝明

Introduction

密度とは、物質の単位体積当りの質量で表される誘導物理量であり、体積の定義によって真密度と嵩密度など数種に大別される。真密度における体積は、一般の空隙を含まず、物質が占有する実体積に、熱運動に関する自由体積を含めた全体積として定義される。



材料科学分野において真密度は重要な構造因子であり、機械的及び熱的な物性との相関が議論されてきた。セルロース分野においても、古くから真密度が測定されてきた。しかし、報告値は1.38~1.64 g/cm³とばらつきが大きい[1][2]。その理由として、試料の純度や結晶性、乾燥法、計測器の精度などが挙げられる。

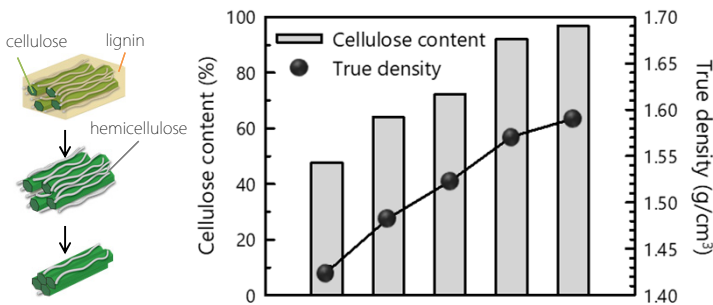
近年、木材パルプの化学改質及び湿式粉碎によって得られるセルロースナノファイバー (CNF) が注目されており、その物性解析において正確な真密度の計測が重要視されている。CNFは、その生産法によって結晶性や表面構造などが大きく異なるが、それらの真密度への寄与は未解析である。

本研究では、**木材パルプの漂白・改質・粉碎といった一連の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。

[1] Stamm, A. J., & Hansen, L. *J Phys Chem-U.S.* 1937.
[2] Ek, Ragnar et al., *J Mol Recognit.* 1998.

Results & Discussion

1. セルロース含有量との相関

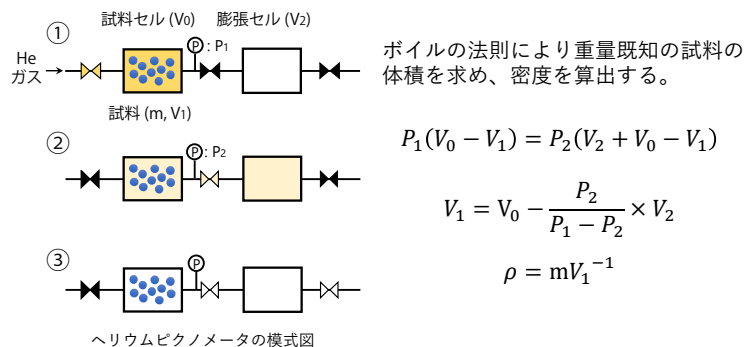


i) 機械パルプ, ii) ホロセルロース, iii) アルカリ処理ホロセルロース, iv) クラフトパルプ, v) 溶解パルプ

Experiment

CNF生産の前処理として、TEMPO酸化法を採用した。セルロースの純度や結晶性、TEMPO酸化物のカルボキシ基量や対イオン種などが異なる20種の試料を調製した。全試料、未乾燥の湿潤試料にtert-ブタノールを30%添加した後、凍結乾燥することで、閉塞孔の形成を抑制した。試料の真密度は、ヘリウムピクノメータにより測定した。

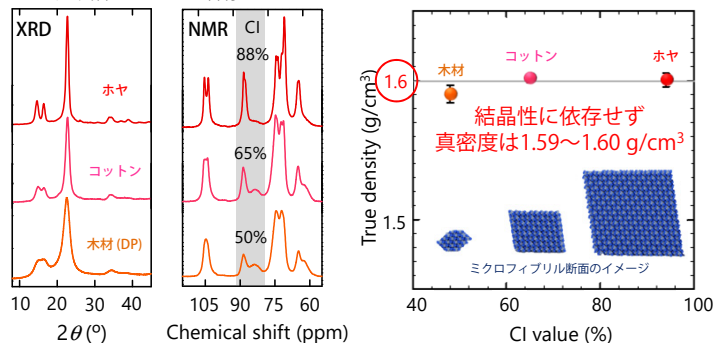
ヘリウムガス置換法



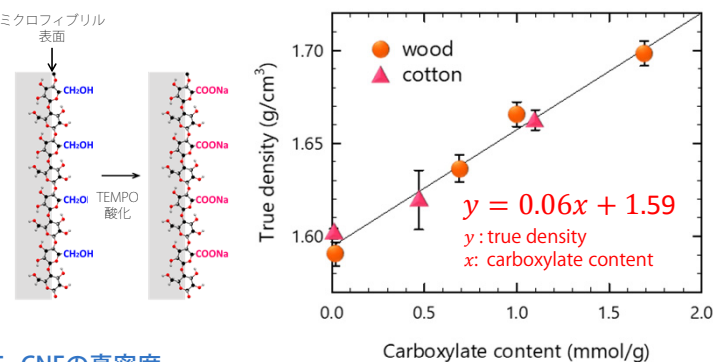
2. セルロースの結晶化度(CI)との相関

2. セルロースの結晶化度(CI)との相関

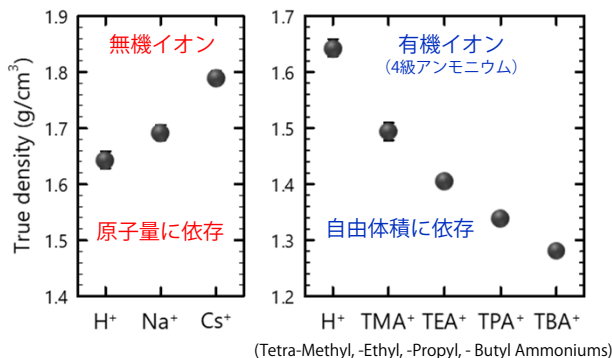
全ての試料のセルロース含有量 >97%



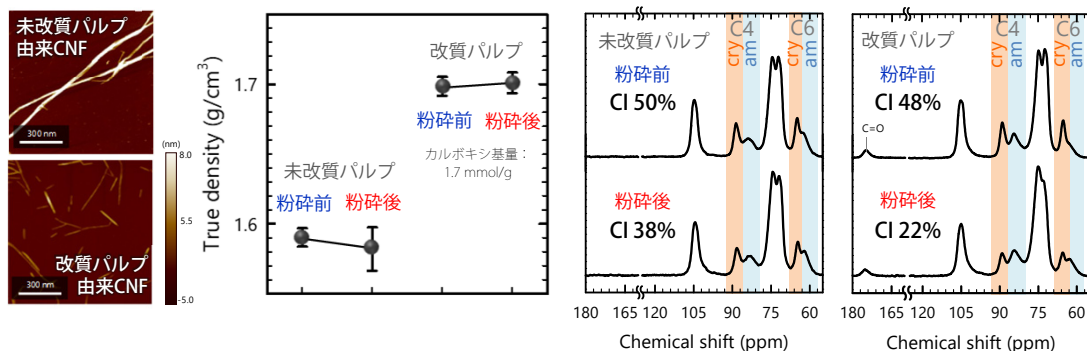
3. 表面カルボキシ基量との相関



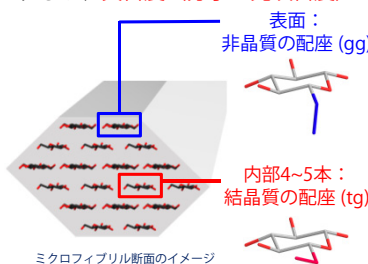
4. カルボキシ基の対イオン種との相関



5. CNFの真密度



粉碎により、表面C6炭素の立体配座が変化するが、真密度 (分子の充填密度) は不変



Conclusions

- ナノセルロースの真密度は結晶性に依存しない：粉碎により、表面分子を構成する炭素原子の立体配座が変化しても、分子配列が不変であれば、自由体積は変化しない。
- ナノセルロースの真密度は、改質による表面構造の変化に支配される。