

## セルロースナノファイバーの弾性率評価

### はじめに

セルロースは、植物細胞壁の主成分である多糖類です。セルロースをナノメートルサイズまで解繊したナノセルロースの中で、繊維径 数 nm~100 nm 程度のものがセルロースナノファイバー（Cellulose Nanofiber：CNF）と呼ばれています。この CNF は、植物繊維由来のため、生産や廃棄に関する環境負荷が小さく、さらに軽量で高強度、高いガスバリア性や吸着性、透明性などの優れた機能を持っていることから最先端のバイオマス新素材として注目されています。今後、この CNF と自動車部材、電子材料、包装材料等との複合材料応用が期待されています。複合材料には、用途に応じた強度や重量等の最適化が求められ、適切な種類と強度の CNF を選択することが大切です。しかし、CNF のサイズは微小であり、開発・製造では単繊維の強度評価方法が十分に確立していないことが課題となっています。

今回は、走査型プローブ顕微鏡（SPM/AFM）を用いた CNF の強度評価方法として、弾性率測定を用いた事例を紹介します。

E. Iida

### ナノ 3D マッピング™

SPM/AFM は、試料表面を微小なプローブ（カンチレバー）で走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察・測定する顕微鏡です。装置外観を図 1 に示します。今回の弾性率測定には、ナノ物性評価ソフトウェア「ナノ 3D マッピング」を使用しました。「ナノ 3D マッピング」では、指定した領域・データ点数でフォースカーブを取得し、各点で弾性率を算出することで弾性率マッピングが可能です。フォースカーブは、カンチレバーを試料表面に垂直方向（Z）に押し込んだ際にカンチレバーに働く力を測定し、試料の粘弾性を解析する手法です。詳しくはアプリケーションニュース S26 に記載しています。

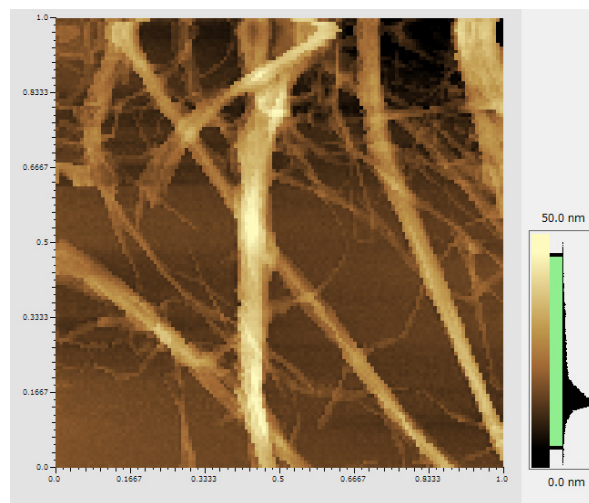


図 1 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT™

### CNF の弾性率マッピング

測定試料は、市販の水分散系セルロース\*1 です。この CNF は、ナノメートルサイズにまで機械解繊処理されています。これを 0.001 wt% に調製し、劈開したマイカ表面に滴下・乾燥させた後に弾性率マッピングを行いました。図 2 にその結果を示します。測定サイズは 1 μm × 1 μm、データ点数は 128 × 128 です。(a) 形状像では、太い繊維と細い繊維が複雑に絡み合っている様子が見られます。(b) 弾性率像では、弾性率の大小分布が明瞭でマイカ部分と比べて CNF の弾性率が低いことがわかります。

(a)



(b)

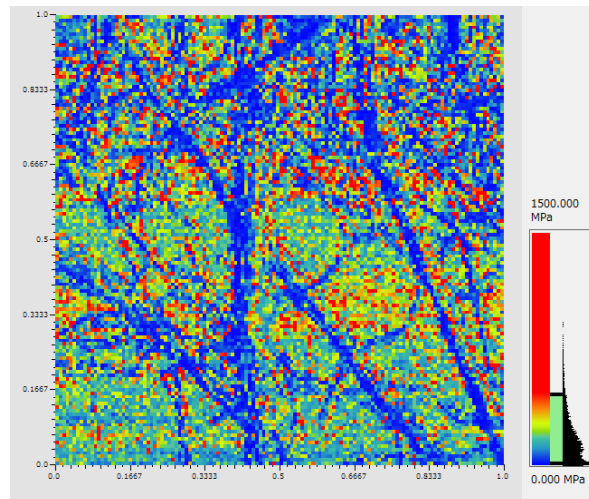


図 2 CNF の弾性率マッピング  
(a) 形状像 (b) 弾性率像

図2の (a) 形状像と (b) 弾性率像の重ね合わせを図3に、CNFとマイカ部分の弾性率ヒストグラムを図4に示します。CNFの弾性率中央値は364 MPa、マイカ部分の弾性率中央値は1234 MPaとなり、両者の弾性率の違いを明瞭に捉えています。ヒストグラムのばらつきは、試料溶液中の夾雑物が試料表面に存在している可能性を示しています。円柱状試料の弾性率測定は、探針を試料に垂直に押し込める側面頂上部で行うと正確な値が得られるので、繊維11本(図3中1~11)の側面頂上部の弾性率を参照しました。

単繊維である繊維8の頂上部の代表的なフォースカーブ(アプローチライン)を図5に示します。押し込みによる繊維の変形量は0.72 nmで、繊維径5.9 nmに対して12%という、下地の影響を受けにくい変形量で測定できています。押し込みの荷重は「荷重=カンチレバーのバネ定数×たわみ量」で算出すると約13 nNです。

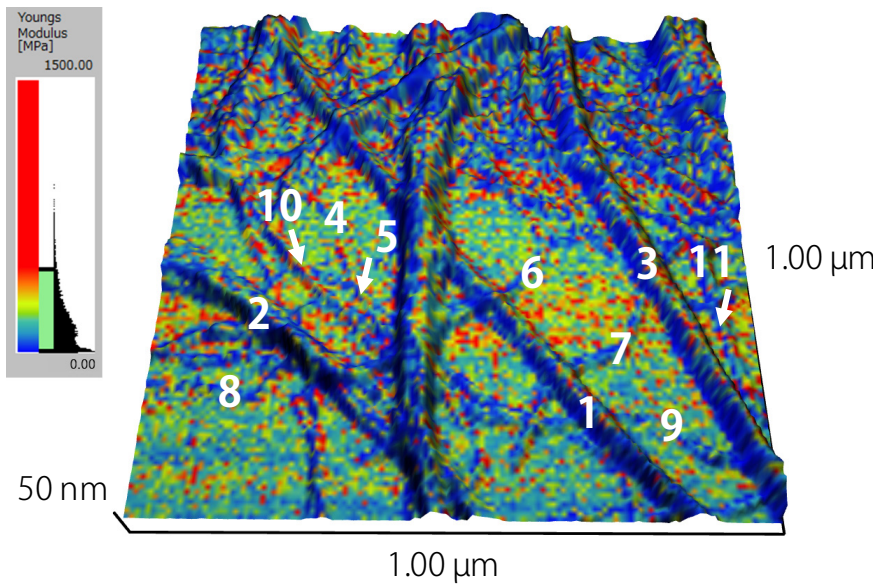


図3 形状像と弾性率像の重ね合わせ

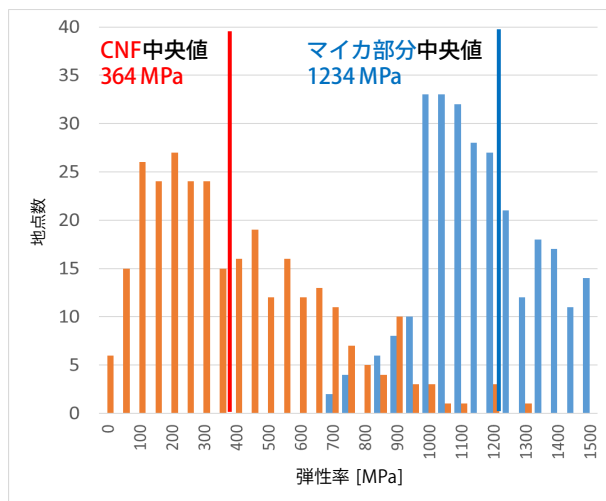


図4 CNFとマイカ部分の弾性率ヒストグラム

## まとめ

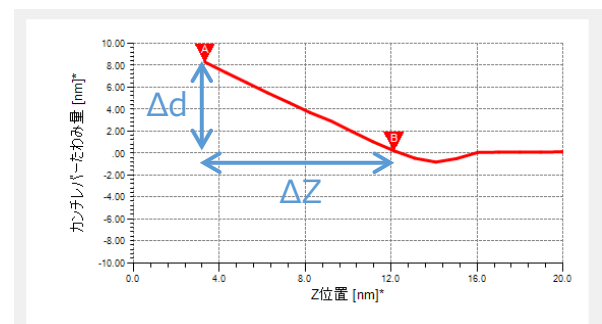
「ナノ3Dマッピング」による弾性率マッピングでCNFの弾性率を評価できました。さらに、フォースカーブ測定からCNFを押し込んだ際の繊維の変形も捉えることができました。CNFの強度評価方法として、個々の単繊維をナノスケールで測定できるSPM/AFMの弾性率測定をおすすめします。

\*1 株式会社 スギノマシン製 BiNFi-s® 水分分散系セルロース  
品番: WMa-10002 (標準)

ナノ3DマッピングおよびSPM-9700HTは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。  
BiNFi-sは、株式会社スギノマシンの登録商標です。

表1 各繊維の繊維径

繊維	繊維径 [nm]
1	26.8
2	24.0
3	23.6
4	4.1
5	5.4
6	4.8
7	3.8
8	5.9
9	6.5
10	8.2
11	4.1



【押し込み過程での変化】

Z位置(押し込み量):  $\Delta Z = 8.80 \text{ nm}$

カンチレバーたわみ量:  $\Delta d = 8.08 \text{ nm}$

試料変形量:  $\Delta Z - \Delta d = 0.72 \text{ nm}$

※カンチレバー探針先端径: 7 nm (メーカー公称値)

図5 繊維8の代表的なフォースカーブ