

# セルロースナノファイバーから製造した 「折り畳めるガラス」

<sup>1</sup> 京大生生存圏研究所(現大阪大学産業科学研究所) <sup>2</sup> 京大生生存圏研究所(現東京大学) <sup>3</sup> 京大生生存圏研究所

能木 雅也<sup>1</sup>, 岩本 伸一郎<sup>2</sup>, 阿部 賢太郎<sup>3</sup>, 矢野 浩之<sup>3</sup>

## The foldable transparent substrates from cellulose nanofibers

Masaya Nogi<sup>1</sup>, Shinichiro Iwamoto<sup>2</sup>, Kentaro Abe<sup>2</sup>, Hiroyuki Yano<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University (Present affiliation: The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University),

<sup>2</sup>Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University (Present affiliation: Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo),

<sup>3</sup>Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University

### 1 なぜ透明材料か？

液晶テレビ、プラズマテレビといった薄型ディスプレイは、マザーガラスと呼ばれる巨大なガラス基板の上へ一度に電子回路を描き込み、多数の商品サイズへと裁断することで製造コストを抑えてきた。10年前には数十センチ角であったマザーガラスの大きさも、現在は3メートル角まで大型化されている。しかしマザーガラスは、厚さがわずか0.7ミリしかなくハンドリングが非常に複雑であるため、更なる巨大化は製造コスト削減に繋がりにくい。

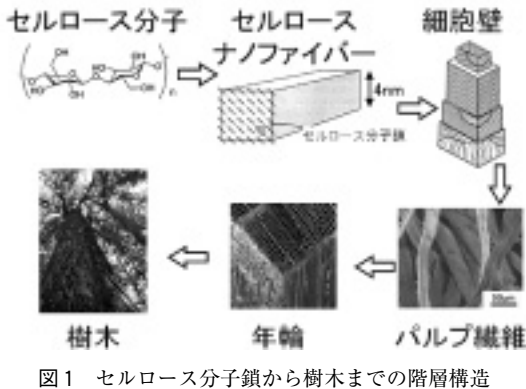
そこで、ロール状に巻いた透明プラスチック基板に透明導電膜や半導体回路などを搭載し再びロールに巻き取る“連続的なロール・ツー・ロールプロセス”の開発にしのぎが削られており、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、太

陽電池、照明パネルなどのフレキシブルデバイス製造が期待されている(米 General Electric Co. は2011年にロール・ツー・ロールプロセスによる有機EL照明の製品化を予定)。しかし、巻き取れるほど柔らかいプラスチックは熱膨張率が大きいいため、プラスチック基板上に形成される配線や回路などは、熱膨張率の違いからプロセス中に破損する恐れがある。そのため、シリコン結晶に匹敵する低熱膨張率を有した柔らかい透明基板の開発が急務となっている。

### 2 セルロースナノファイバーの機械的特性

樹木などの植物は幅4-15 nmのセルロースナノファイバーがマイクロサイズの高次構造(細胞壁)を形成している(図1)。すなわち、地球上でもっとも豊富なバイオマス:植物資源は、ナノファイバーソースなのである。このナノファイバーは直鎖状の剛直なセルロース分子が高度に結晶化しているため、鋼鉄の5倍近い

〒567-0047 大阪府茨木市美穂が丘8-1  
TEL 06-6879-8521  
FAX 06-6879-8522  
E-mail: nogi@eco.sanken.osaka-u.ac.jp



強度 (2 GPa 以上), アラミド繊維並みの高弾性率 (138 GPa), 石英ガラス並みに低い熱膨張率 (0.1 ppm/K) という優れた機械的特性を有している<sup>1)</sup>。

### 3 セルロースナノファイバーの製造方法

植物細胞壁中に存在するセルロースマイクロフィブリルの単離は, 1950 年ごろ Nicherson らや Mukherjee らが硫酸加熱処理により, 幅 10–20 nm・長さ 200 nm のナノウィスカーを得たのが最初である<sup>2,3)</sup>。1998 年になると, Taniguchi らはグラインダーの繰り返し処理により, 木材パルプから幅 20–90 nm のセルロースナノファイバーを得ることに成功した<sup>4)</sup>。グラインダーとは, 試料を高速で回転する 2 枚の砥石の間を通過させて粉砕する装置である。Taniguchi らの報告では, 試料として乾燥パルプ (木材からリグニンやヘミセルロースなどの非セルロース成分を除去した後に乾かしたもの) を使用している。乾燥パルプは, 非セルロース成分除去後に細胞壁中のセルロースマイクロフィブリルが繊維同士で強固な水素結合を形成しており, その結果, 処理回数ならびに処理強度を増してもマイクロオーダーの繊維が残存してしまうことが課題であった。

そこで我々は, 木材から非セルロース成分を除去後, パルプ繊維を未乾燥のままグラインダー解繊処理を行うことで (ネバードライブプロ

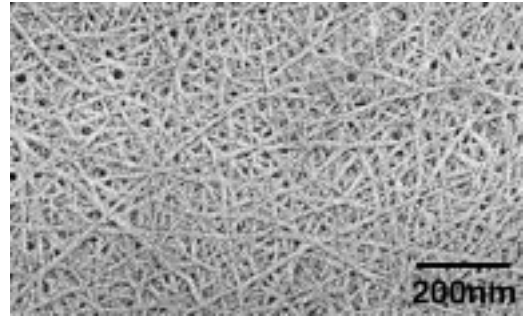


図2 ネバードライブプロセスにより製造した幅 15 nm のセルロースナノファイバー

セス), 1 回のグラインダー処理で均一かつ大量に幅 15 nm のセルロースナノファイバーを得ることに成功した (図 2)<sup>5)</sup>。この方法では, 解繊処理中に木材パルプを乾かさなため, ミクロフィブリル同士に強固な水素結合が生じない。その結果, すべてのパルプ繊維が幅 15 nm までダウンサイズされる。“ネバードライブプロセス”による解繊処理を行うと, 植物細胞壁のみならずエビヤカニの甲羅からも幅 15 nm のキチンナノファイバーが製造可能である<sup>6)</sup>。

### 4 折り畳めるガラス —セルロースナノファイバー透明材料—

私たちが日常使用している「白い紙」は, 木材より非セルロース成分を除去後, 得られた幅 20–50  $\mu\text{m}$  のパルプ繊維を抄き上げ・乾燥してつくられる。一方, 我々が開発した幅 15 nm という非常に細いパルプ繊維 (セルロースナノファイバー) を抄き上げて乾燥すると, 一体どのような材料が製造されるのであろう?

上記のネバードライブプロセスにより製造した幅 15 nm のセルロースナノファイバーを水中に分散させ, 吸引濾過により製膜後, オープンで乾燥させると, 磨りガラスのように半透明なシートができる (図 3 左)。これは, シート内部でセルロースナノファイバー同士が隙間なく凝集することで, シート内部空隙の光散乱が抑制され, シート外観が半透明に見えるのである。いいかえると, このナノファイバーシート

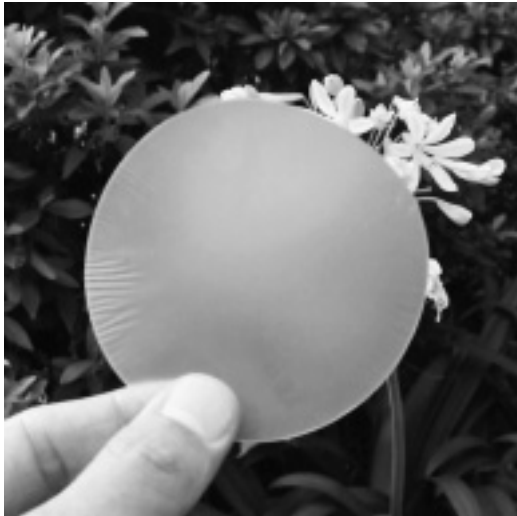


図3 半透明セルロースナノファイバーシートと表面研磨した透明セルロースナノファイバーシート

は本来透明であり、磨りガラスのように表面光散乱によって半透明に見えるのである。そこで、シート表面を研磨紙で磨き上げ、製造プロセス中に生じたシート表面の凹凸を除去すると、図3右に示すように非常に高い透明性を示す透明なシートを得られた<sup>7)</sup>。

この透明ナノペーパーはセルロースの繊維を抄紙したものであり、製法や構成成分は従来の紙と何ら変わりがない。唯一、異なる点は繊維の幅だけである。これまでの紙は幅数十マイクロのパルプ繊維の集合体であるため、シート内部に大きな空隙が多数存在し、その空隙が光散乱して「白色」となっていた(図4右)。これに対し、ナノファイバーペーパーは、幅15nmのセルロースナノファイバーの集合体であるた

め、シート内部に光散乱を生じる空隙が存在しせず「透明」に見える(図4左)。しかも興味深いことに従来の紙と同様に折り畳むことができ、ヤング率13GPa、引張り強度223MPa、熱膨張率8.5ppm/Kと非常に優れた機械的特性を示す(図5)。これはまさに「折り畳めるガラス」である。

また透明性を発現させる方法は、表面研磨に限らず、熱可塑性透明プラスチックによるナノファイバーシートのラミネート加工や、インクジェットプリントによる透明樹脂プリントなども開発されている(図6)<sup>7,8)</sup>。したがって塗布材料を選択すれば、セルロースナノファイバー

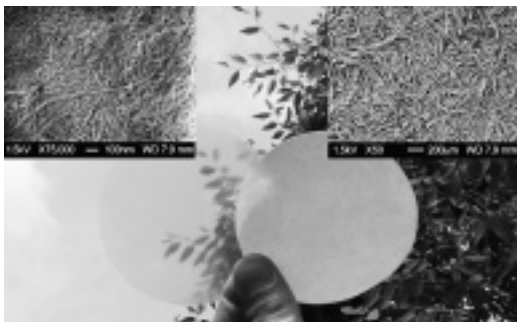


図4 従来の紙(右)と透明な紙(左)。

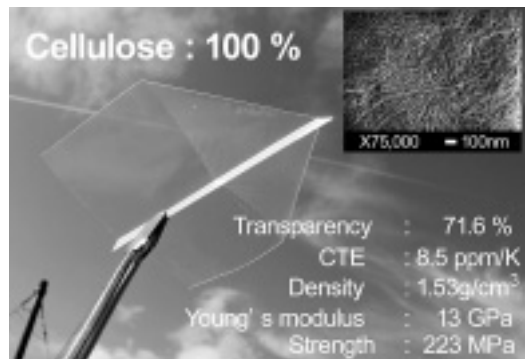


図5 セルロースナノファイバーから製造した折り畳める低熱膨張性透明材料

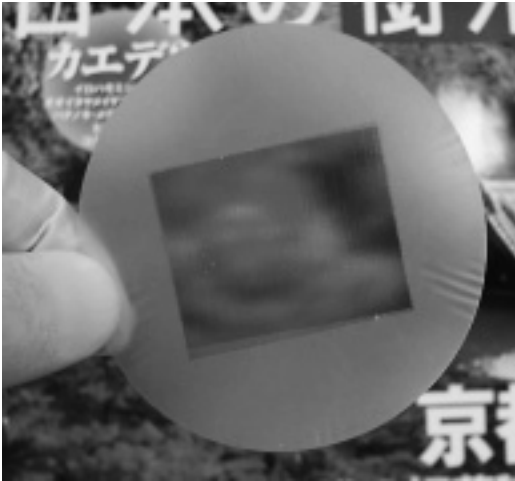


図6 インクジェットプリントにより透明化したセル  
ロスナノファイバーシート

シートへ高ガスバリア性や導電性といった新たな機能も付与できる。すなわち、紙ヘインクを印刷して新聞をつくるように、将来は薄型ディスプレイやフレキシブル太陽電池といったエレクトロニクスデバイスがナノファイバーシートへ印刷されながら製造される可能性がある。

## 5 おわりに

古代より人類は、石板や粘土、羊皮紙などの媒体を用いて情報の保存・伝達を行ってきた。その中において最も重要な役割を果たしてきた媒体が「紙」である。植物繊維をシート状に加工した紙は、羅針盤、火薬とともに古代、中国においてなされた3大発明の一つで、その発明は情報の伝達、管理に大きな変化をもたらした。19世紀の中頃に木材からの紙の大量製造が可能になると、紙は新聞や書籍といった形態で大衆社会における情報伝達媒体の主役を担ってきた。しかし20世紀に入りテレビやパソコンが出現し、21世紀においては電子ペーパーやフレキシブルディスプレイ、電子タグなどが情報伝達の一翼を担うといわれている。すなわち、これまで人類は紙の上に情報を表示してき

たが、現在はガラス基板の上に情報を表示しており、これからは柔らかいプラスチック基板の上に情報を表示するようになると考えられている。

現在、「薄い、軽い、割れにくい」といった特徴を持つエレクトロニクス製品を印刷技術によって安価に製造するプリンテッド・エレクトロニクスに注目が集まっている。印刷技術によって製造されたプリンテッド・エレクトロニクス製品は、一部の太陽電池や米 Plastic Login Inc. 電子書籍端末「QUE」（2010年発売予定、プリンテッド・エレクトロニクスによる初めての民生機器）で実現されている。さらに、関連する材料・印刷技術も急速な進歩を遂げており、ロール・ツー・ロールによるエレクトロニクス機器の低コスト化の実現へ向けた動きはますます加速している。

一方で、もはや時代遅れと思われがちな「紙」は、ナノエレメント化により「折り畳めるガラス」へと生まれ変わった。ナノサイズの繊維で構成される透明ナノペーパーは従来の紙のようにロール・ツー・ロール方式の印刷技術が適用可能であり、そのポテンシャルは既存のプラスチックを凌ぐ。そこで筆者らは、21世紀に新しく生まれたナノファイバーシート製造技術とプリンテッド・エレクトロニクス技術が融合し、紙の上に情報を表示する時代が再びやってくることを希望している。

## 参考文献

- 1) H. Yano *et al.* *Advanced Material*, 17, 153 (2005)
- 2) R. F. Nickerson *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1507 (1947)
- 3) S. M. Mukherjee *et al.*, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 499 (1953)
- 4) T. Taniguchi *et al.* *Polym. Int.* 47, 291 (1998)
- 5) K. Abe *et al.* *Biomacromolecules*, 8, 3276 (2007)
- 6) S. Ifuku *et al.* *Biomacromolecules*, 10, 1584 (2009)
- 7) M. Nogi *et al.* *Advanced Material*, 21, 1595 (2009)
- 8) M. Nogi *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 94, 23117 (2009)