

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成 15 年度博士課程進学
氏名 佐々木 智一
指導教官 飯塚 堯介

論文題目

原子間力顕微鏡によるクラフトパルプ繊維表面における微細構造の解析

緒言

クラフトパルプ表面には、ナノメートルスケールの微細構造（フィブリル）が存在することが知られている。しかし、分析手法が限られているために、フィブリルがどのような構造をしているのか未解決のままである。本研究では、このパルプ表面のフィブリルの構造を把握することを目指した。本研究の成果は、紙の形成時に起こるパルプ繊維間の接着を、ナノメートルのスケールで理解する上で特に有用な知見になると考えられる。

原子間力顕微鏡 (AFM) は近年開発された顕微鏡であり、その分解能は電子顕微鏡に匹敵する。また、非導電性の試料を、雰囲気を選ばず直接観察出来る特徴を有する。さらに、フォースカーブ測定機能を有し、観察場所における様々な物理量を測定することが可能である。

これまで、パルプや植物細胞壁の表面に存在するフィブリルの構造を研究する際、TEM や FE-SEM といった電子顕微鏡が中心的な手法であった。本研究では、ナノメートルスケールの構造を解析するポテンシャルがあると思われる原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、クラフトパルプ表面のフィブリルの構造をナノメートルスケールで解析することを試みるとともに、フォースカーブ測定を適用することによって、ナノメートルスケールでのクラフトパルプ表面の物性に関して新たな知見を得ることを目的とした。

フォースカーブ測定より算出されたクラフトパルプ繊維表面の変形しやすさが AFM コンタクトモードイメージングに及ぼす影響

AFM コンタクトモードによって、クラフトパルプ表面微細構造を水中で直接観察することを試

みた。Fig.1 に示すように大気乾燥(AD)パルプを大気中で観察した AFM 像では、フィブリルが明瞭に確認できたのに対して、水中のパルプには Fig.2 に示すような不明瞭な像しか得ることが出来なかった。この原因として、走査中に探針が試料表面に及ぼす力によって試料表面が変形しているのではないかと考えられる。AFM は試料の高さ情報を精度高く得られる顕微鏡であり、走査中に変形が起こった場合、得られる像の分解能が低下すると考えられる。実際に水中のクラフトパルプ繊維表面が変形しやすい性質を持つか否かについて、AFM フォースカーブ測定を適用して検討した。

フォースカーブ測定の結果、大気中の AD パルプでは変形しにくい表面を持っていたのに対して、水中のパルプでは変形しやすい表面を持つことが分かった。さらに、臨界点乾燥(CPD)パルプの大気中観察も試みた。臨界点乾燥法は、乾燥時にかかる力が小さい乾燥法として用いられている。CPD パルプを大気中観察することによって、水中のパルプに関する何らかの情報が得られると期待できる。その結果、ある程度明瞭にフィブリルを確認出来る像が得られたが、フォースカーブ測定によると、大気中の CPD パルプ表面も水中のパルプ表面ほどではないが、変形しやすい性質を持つことが分かった。

さらに、各パルプ表面の Z 方向におけるばね定数を算出すると、水中でのパルプ表面のばね定数は、イメージングに用いたカンチレバーのばね定数に近いことが分かった。AFM のイメージングでは、試料表面を走査した時のカンチレバーの反り撓みを検出することによって、試料表面の凹凸を画像化している。そのため、水中でのパルプ表面の変形しやすさは、得られる AFM 像の分解能を低下させ、結果として像の明瞭さを低下させると考えられる。

変形の影響をより詳細に調べるために、トレース像とリトレース像に注目した。トレース像とは、左から右へ試料表面を探針で走査して得られる像を意味し、リトレース像は逆方向へ走査して得られる像を意味する。走査中に変形が起これば、これらの同一性は低下すると考えられる。同一性を評価するための指標として、トレース像とリトレース像の各走査断面の形状を比較し、その相関係数を算出した。その結果、水中のパルプのトレース像とリトレース像は低い同

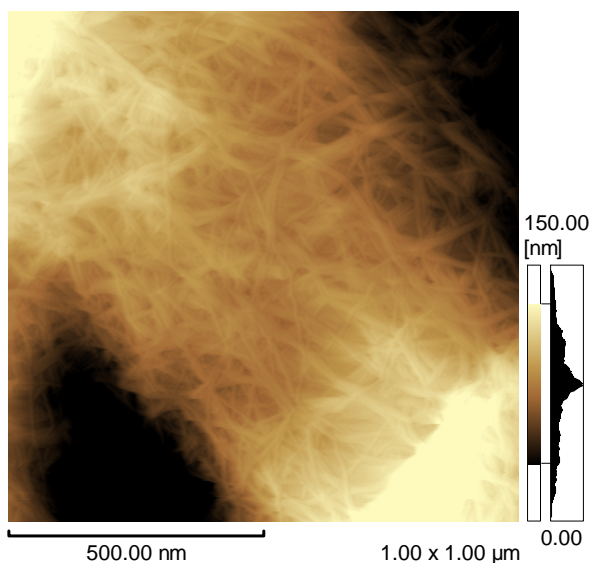


Fig.1 AFM image of an AD pulp fiber surface in air

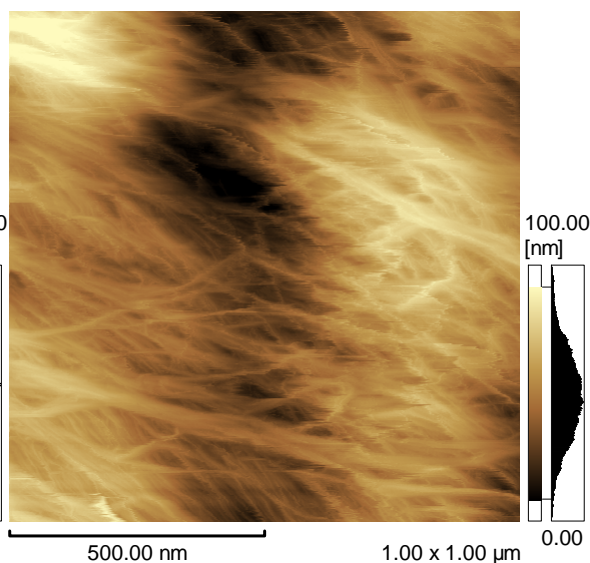


Fig.2 AFM image of a pulp fiber surface in water

一性を示し（相関係数が最も低い傾向を示し）、大気中の AD パルプ像が最も高い同一性を示していた。大気中の CPD パルプ像の同一性については、水中のパルプ像と大気中の AD パルプ像との中間的な傾向を示した。このことから、フォースカーブ測定によって算出されたパルプ表面の Z 方向への変形しやすさと、トレース像とリトレース像の同一性には関係があるのではないかと考えられる。

走査中の変形を抑えた臨界点乾燥パルプ繊維表面の観察

これまで FE-SEM 観察によって、10~20nm 幅のフィブリルが AD パルプで観察され、30~100nm 程度の幅の太いフィブリルが CPD パルプで観察されるという報告が成されている。しかし、AFM で CPD パルプを大気中観察すると、FE-SEM で観察されるフィブリルよりずっと細い 15~25nm の幅のフィブリルが主に観察された。通常、AFM 観察ではブロードニングエフェクトにより試料の横幅が本来の幅よりも大きく観察されることが原理上避けられない。一方、FE-SEM 観察においても金属コーティングが必要であるので、AFM 像と同様に、観察される試料の幅は本来のものよりは大きくなる。しかし、フィブリル幅が数 nm~数十 nm であるとする、ブロードニングエフェクトの効果の方がはるかに大きいと予想される。実際の CPD パルプの AFM 大気中観察像と FE-SEM 像のフィブリル幅の大小関係が予想とは逆になっているのは、前者には大きな変形が含まれているためではないかと考えられた。このことは、大きな変形を含まない AD パルプの AFM 大気中観察像中のフィブリルの幅と、FE-SEM で観察される AD パルプのフィブリル幅の間に、ほとんど差が認められなかったことから裏付けられた。

このような結果から、走査中に起こる変形を抑えて CPD パルプの AFM 大気中観察像を得ることを試みた。その方法として、通常 SEM 観察に用いる金属コーティングが有効であった。金属コーティングしない CPD パルプの AFM 像とコーティングした CPD パルプの AFM 像を Fig.3 と Fig.4 に示す。この場合、コーティングしない CPD パルプ像のフィブリル幅が 15~25nm であったのに対して、(FE-SEM 観察と同じ条件の)金属コーティングした CPD パルプ像のフィブリル幅は 30~100nm であった。これは、FE-SEM で観察される CPD のフィブリルとほぼ同じ太さであった。コーティングした CPD パルプ表面では、フォースカーブ測定の結果、コーティングしない CPD パルプよりも変形しにくい表面となっていることが分かった。

コーティングした CPD パルプの AFM 像におけるフィブリルが、コーティングしない CPD 像のフィブリルよりずっと太く観察されるようになった理由として、コーティングの膜厚の影響を検討してみた。変形しにくい表面を持つと分かっている AD パルプに、同条件のコーティングを施しフィブリル幅を比較した結果、コーティングしない AD パルプの AFM 像のフィブリル幅が 10~20nm 程度であったのに対して、コーティングした AD パルプでは 20~30nm であった。このことより、コーティング膜厚によるフィブリル幅の増加は、CPD パルプで 15~75nm であるのに対して、AD パルプの場合では 10nm 程度しかないことになる。つまり、金属コーティングの膜厚だけで、CPD パルプのフィブリル幅の増加を説明できないことを意味している。

さらに詳細にコーティングの膜厚の影響を検討するために、コーティング量を 1/5 にして観察を行った。その結果、1/5 coated CPD パルプの AFM 像ではコーティングしない CPD パルプの AFM

像より明らかに太い 20~35nm 程度のフィブリルが多く観察された(Fig.5)。コーティングしない CPD パルプの AFM 像のフィブリルよりも太かった。一方、1/5 coated AD パルプの AFM 像では、10~20nm 程度の幅のフィブリルが観察されたので、この場合の膜厚のフィブリル幅への寄与は小さいと考えられる。以上の結果は、もともと CPD パルプには太いフィブリルが存在したが、コーティングによって表面が固められ、AFM でも観察されるようになったことを示している。

これまで、凍結乾燥パルプの AFM 大気中観察によって、フィブリル上に周期約 10nm の周期構造が観察されるとの報告があるが、本研究で得たコーティングした CPD パルプの AFM 像においても、その周期構造がより明瞭に多くの箇所で見られることが分かった(Fig.6)。

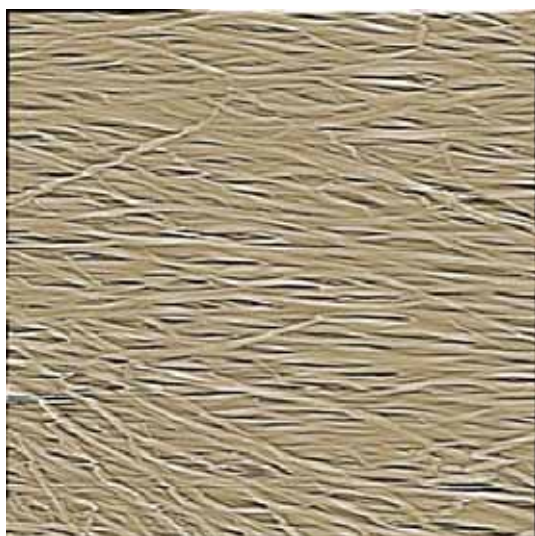


Fig.3 AFM image of a non-coated CPD pulp fiber surface in air. The image is $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

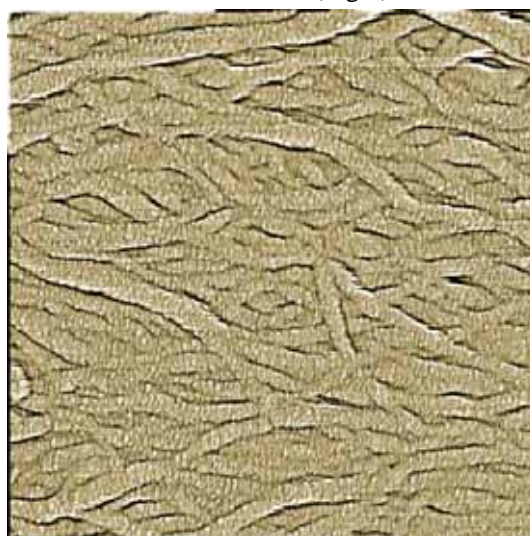


Fig.4 AFM image of a metal coated CPD pulp fiber surface in air. The image is $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.



Fig.5 AFM image of a 1/5 metal coated CPD pulp fiber surface in air. The image is $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

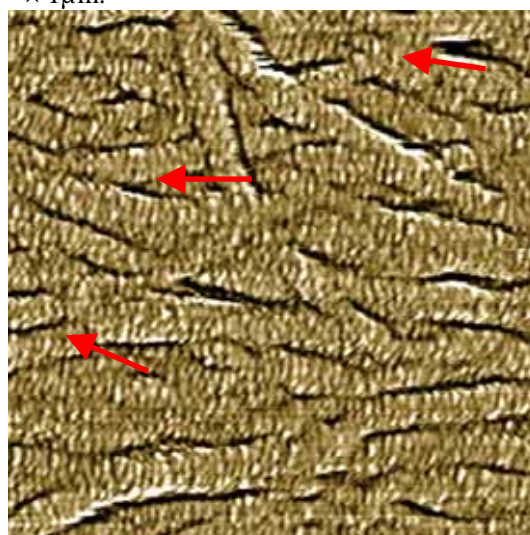


Fig.6 Enlarged AFM image of metal coated CPD pulp fiber surface in air. The image is $500\text{nm} \times 500\text{nm}$. The arrowheads show clear periodic structures on fibrils