

## 膨潤した繊維構造を有する硫酸エステル化セルロースパルプの合成と完全孤立型セルロースナノファイバーへの応用

(丸住製紙) ○西村 朱十・大塚 園果

Synthesis of sulfated cellulose pulp with a swollen fiber structure and application to completely dispersed cellulose nanofibers (*Marusumi Paper Co., Ltd.*) ○Ayato Nishimura, Sonoka Otsuka

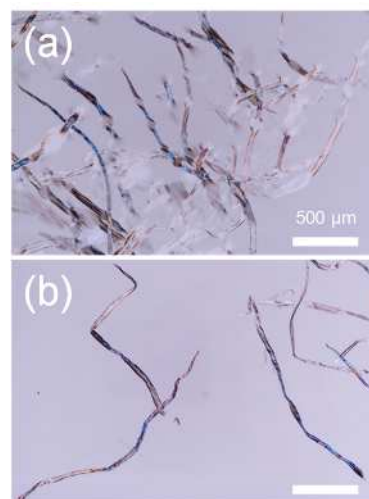
Cellulose nanomaterials, such as cellulose nanofibers (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs), have been prepared by the combination of chemical modification of cellulose pulp (CP) and its difibrillation. Chemically modified CPs can disintegrate a completely dispersed CNFs with a fiber width of 3-4 nm, which is the smallest unit of a cellulose fiber. CNFs have attracted attention as promising natural nanofibers with various useful properties, including extremely high aspect ratio, high stiffness, and low thermal expansion. In this study, sulfated CPs (SCPs) were synthesized by a CP/sulfamic acid/urea reaction system, and their fiber morphology was investigated. SCPs were synthesized by absorbing an aqueous solution of sulfamic acid ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ , 0.62 mmol) and urea ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ , 0.25-2.5 mmol) onto CPs (100 g), removing water by drying, and reacting at 393 K for 30 min. In addition, the fiber morphology of SCPs is discussed in terms of the relationship between fiber shape and water retention value, which affects the defibration behavior of CNFs.

**Keywords :** Cellulose; Sulfation; Cellulose Nanofiber; Swollen Fiber Structure

近年、製紙原料のセルロースパルプ (CP) を用いたナノマテリアル調製に関する研究が数多くなされている<sup>1)</sup>。本研究では、CP を硫酸エステル化した硫酸エステル化 CP (SCP) を合成し、繊維特性を評価した。さらに SCP スラリーを高圧ホモジナイザーで微細化処理 (解繊) しセルロースナノファイバー (CNF) への応用も行った。

SCP は水を介してスルファミン酸 ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ , 0.62 mmol) と尿素 ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ , 0.25-2.5 mmol) を CP (100 g) に担持させ、393 K で 30 分反応させることにより高収率で得た。SCP の硫酸エステル基導入は 0.79-1.33 mmol/g であった。加えて、スルファミン酸 ≧ 尿素 (モル比) で得られた SCP は繊維幅方向への膨潤が観察された (**Figure 1**)。この膨潤繊維構造はパルプ保水度の向上に寄与していた。0.6 wt% SCP スラリーを 60 MPa で解繊したところ、5 回の処理以内に繊維幅 3-4 nm の CNF が得られた。この CNF 分散液はヘイズ 2% 以下の高透明性を示した。

1) Isogai, A.; Bergström, L. Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, 12, 15-21.



**Figure 1** Optical micrographs of (a) SCPs and (b) original CPs.