

Application News

No. Q121

粉粒体測定

セルロースナノファイバーの 繊維長・分散性評価

セルロースは植物の細胞壁の主成分として存在している多糖類です。セルロース繊維を解繊することで、ナノセルロースと呼ばれるものが得られます。中でも一般的に幅が4 nm~100 nm、長さが数 μ m以上、高アスペクト比（100以上）のものがセルロースナノファイバー（CNF）と呼ばれています。CNFには植物の繊維から取り出す以外にもセルロース合成菌を用いて調製されたバクテリア由来のナノセルロース（発酵ナノセルロース）も含まれます。

CNFは軽量・高強度・低熱膨張性・ガスバリア性・吸着性・増粘性・透明性を持つ高機能性材料です。また、植物繊維由来の材料のため持続性のある資源で環境負荷が少ないという特徴を持っています。今後、自動車部品や電子材料をはじめとした様々な分野への応用が期待されています。

一方でCNFの物性評価に関しては、手法が十分に確立されていないことが課題として挙げられます。CNFの物性には繊維長・繊維径が関係していることが知られており、主に顕微鏡などで測定が行われています。顕微鏡では繊維を1本ずつ測定していくために正確な測定が可能ですが、測定に時間がかかります。また、一般的に顕微鏡の測定では、乾燥させた状態で測定を行っているため水分散させている状態と異なっている可能性があります。そのため、水分散させた状態でのCNFの繊維長や分散性を短時間で簡便に評価したいという要望もあがっています。

本稿では、ナノ粒子径分布測定装置 SALD™-7500nano 高感度型（特別仕様*、図1）を用いた、様々なCNFの繊維長および分散性を評価した一例を紹介いたします。

T. Sumoto

* 詳細はお問い合わせください。

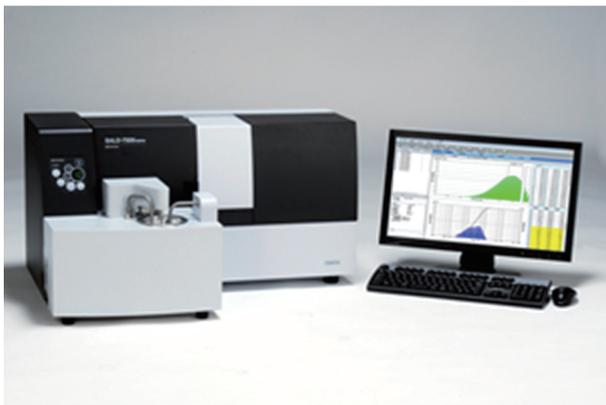


図1 ナノ粒子径分布測定装置 SALD™-7500nano 高感度型

■ サンプルおよび測定条件

測定したサンプルは、市販の水分散系の繊維長が異なるバルブ由来のセルロースナノファイバー3点（極長・標準・極短）*1、カルボキシルメチルセルロース（CMC）*1およびバクテリア由来発酵ナノセルロース（NFBC）*2です。

測定に使用した装置はレーザ回折・散乱法を用いたナノ粒子径分布測定装置のSALD-7500nano 高感度型であり、装置の構造を図2に示します。

CNFは、繊維径が非常に小さく透明度の高いサンプルのため、散乱光が得られにくいという特徴があります。そのため、十分な散乱光を得るためには、通常のサンプルと比較して濃度を高くする必要がありますが、繊維状のサンプルの場合には、濃度を高くすることで繊維が絡まって凝集しやすくなります。したがって、本測定では高感度モデルのSALD-7500nanoを使用しています。

測定は多機能サンプラ MS75 を使用し、サンプルを純水で希釈して母液を作成し、表1の条件にしたがって測定を実施しました。CNFの分散状態を確認するために、循環させただけの状態と循環させた状態で超音波を照射した状態を比較し、分散状態が変化するかの確認もあわせて行いました。

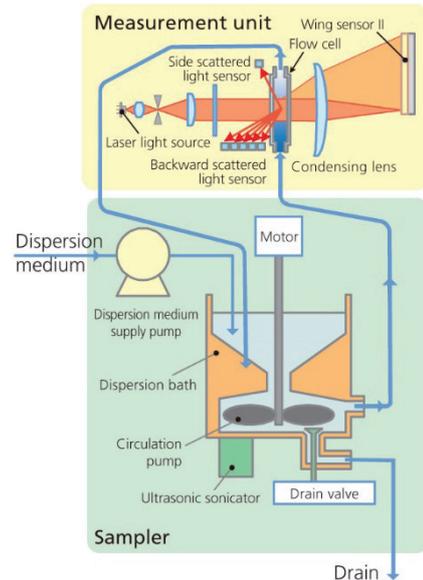


図2 装置の構造

表1 測定条件

測定ユニット	: 多機能サンプラ SALD-MS75
分散媒	: 純水
分散剤	: 無添加
分散方法	: ①循環のみ ②内蔵超音波照射させながら循環
平均回数	: 512
水位	: 中段
屈折率	: 1.60-1.00 i

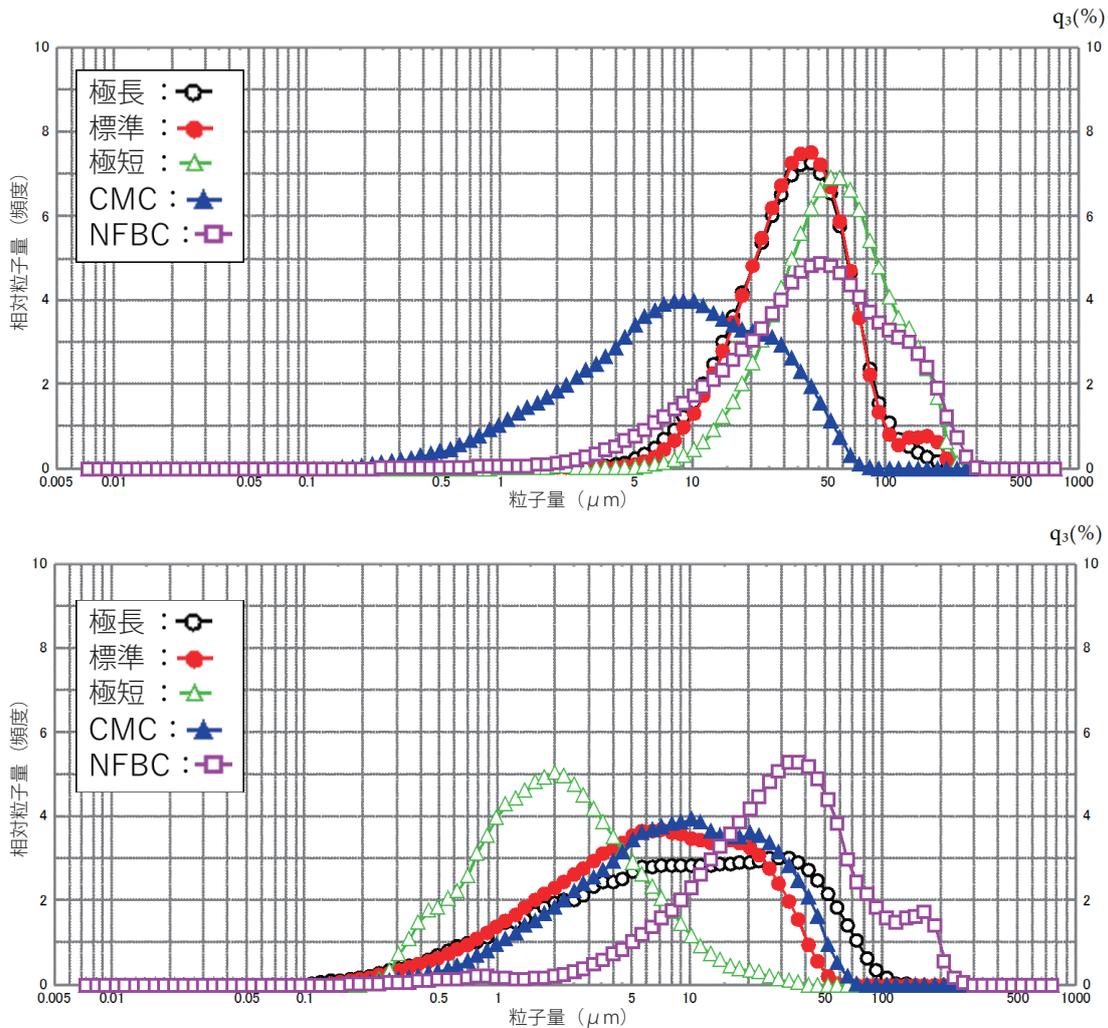


図3 粒子径分布測定結果
上：超音波照射前 下：超音波照射後

■ 測定結果および考察

図3に測定結果を示します。図3の上側のグラフは多機能サンプルの内蔵超音波を照射を行わず、ポンプで循環をさせただけで測定した結果です。

パルプ由来のセルロースのうち極長と標準と極短という繊維長の違いがあるといわれているサンプルに対して、測定結果は極長と標準がほぼ同じ粒子径、極短が極長・標準と比較して大きくなっていることがわかりました。

そこで、多機能サンプルの内蔵超音波を照射して分散処理を行いました。図3の下側のグラフは超音波を照射して粒子径が変化しなくなるまで分散処理を行った後の結果です。

超音波照射前の結果と比較すると、パルプ由来のサンプルに関しては分散状態が変化し、繊維長と粒子径に相関関係が得られることが確認できました。これは超音波を照射することで分散状態となり、繊維長の評価が正確にできていることを示しています。NFBCについても超音波を照射することで粒子径が変化していますが、その変化量は小さいものでした。同様に CMC についても超音波照射前と照射後での粒子径に明確な差異は確認できませんでした。これは、化学処理によって導入されたカルボキシメチル基によって CMC の分子表面がマイナスに帯電しており、水中で分子分散状態（完全溶解）になっているためであると考えられます。

■ まとめ

現状の顕微鏡などの測定では、実測した結果の精度が高いのですが、全体の分布を把握するためには長時間の測定が必要であることや、前処理として乾燥させた場合に、分散状態が変わってしまうという課題があります。一方、SALD-7500nano 高感度型を用いることで、水分散させた状態のままでの測定が可能となります。

今回の結果から、SALD-7500nano 高感度型では液体に分散した状態で、簡便に CNF の繊維長および分散性の評価を行えることがわかりました。

今後、顕微鏡での直接計測と組み合わせることにより、研究開発、検査・品質管理など様々な場面での活用が期待されています。

<謝辞>

本測定を行うにあたり、北海道大学大学院工学研究院応用化学部門高分子化学研究室 田島准教授、草野作工株式会社様から発酵ナノセルロース (Fibnano®) をご提供いただきました。厚く御礼申し上げます。

- *1 株式会社スギノマシン BINFi-s® 水分散系セルロース
品番：IMa-10002 (極長)、WMa-10002 (標準)、FMa-10002 (極短)、TMa-10002 (CMC)
- *2 草野作工株式会社 発酵ナノセルロース Fibnano/ファイブナノ

SALD 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。Fibnano/ファイブナノは草野作工株式会社の登録商標です。BINFi-s は、株式会社スギノマシンの登録商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年6月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。