

Application News

No. A579

光吸収分析

ネットワーク型 CNF の分散性と官能基情報、CNF フィルムの光学特性評価

セルロースは、植物細胞壁の主成分である多糖類の一種です。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、幅 4~100 nm、長さ数 μm 程度、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（Cellulose Nanofiber：CNF）と呼ばれ、最先端のバイオマス新素材として注目されています。

CNF には大きく分けて孤立分散型とネットワーク型があります。孤立分散型は幅 3~5 nm 程度で個々の CNF が分散しています。そのため透明で、また耐水性や酵素バリア性など様々な機能を簡単に付加できます。一方ネットワーク型は幅 20~100 nm 程度で、作製には主に機械的解繊のみで済みます。樹脂等と接着しやすく加工しやすいのが特徴です。孤立分散型 CNF に関する分散性の評価に関してはアプリケーションニュース No. S31 で紹介していますので参照ください。

今回は、ネットワーク型 CNF の分散性と官能基情報を調べました。株式会社スギノマシンから購入した木質由来等の CNF と、草野作工株式会社及び北海道大学 田島 健次 准教授から提供いただいた発酵ナノセルロース（商品名：Fibnano / ファイブナノ）を測定した結果をご紹介します。また、株式会社スギノマシンから購入した CNF フィルムに関する光学特性も評価しましたのでご紹介します。

K. Sobue

■ ネットワーク型 CNF 溶液の分散性評価

表 1 に示すように木質由来 CNF と原料がカルボキシメチルセルロース、粉末キチンからなるセルロース、発酵ナノセルロース（原料：グルコース、フラクトース）を用意しました。各サンプルを 0.1 wt.% に純水で希釈して、直線透過率と全光線透過率を表 2 の条件で測定しました。

図 1 の直線透過スペクトルでは、木質由来 CNF は可視領域も含めて 20%T 以下の低い透過率を示しました。CMC は可視領域で 90%T 近い高い透過率を示しますが、紫外領域の 200~240 nm 付近で急激に透過率が低下しました。Chitin と発酵ナノセルロースは長波長領域から短波長領域にかけて緩やかに透過率が下がる傾向を示しました。なお、すべてのサンプルで直線透過スペクトルは全光線スペクトル(図 2) より低い透過率を示し、濃度が 0.1 wt.% では濁っていることが推測できます。

表 1 測定に使用したサンプル一覧

| サンプル名 | 原料 |
|-----------|---------------|
| 木質由来 CNF | セルロース |
| CMC | カルボキシメチルセルロース |
| Chitin | 粉末キチン |
| 発酵ナノセルロース | グルコース、フラクトース |

表 2 測定条件

| | |
|-----------|--------------------------------------------------|
| 使用装置 | : UV-2600、ISR-2600 Plus |
| 測定波長範囲 | : 200 nm~800 nm |
| スキャンスピード | : 中速 |
| サンプリングピッチ | : 1.0 nm |
| スリット幅 | : 2 nm (UV-2600) 5 nm (UV-2600+ISR-2600 Plus) |
| 光源切替波長 | : 323 nm |

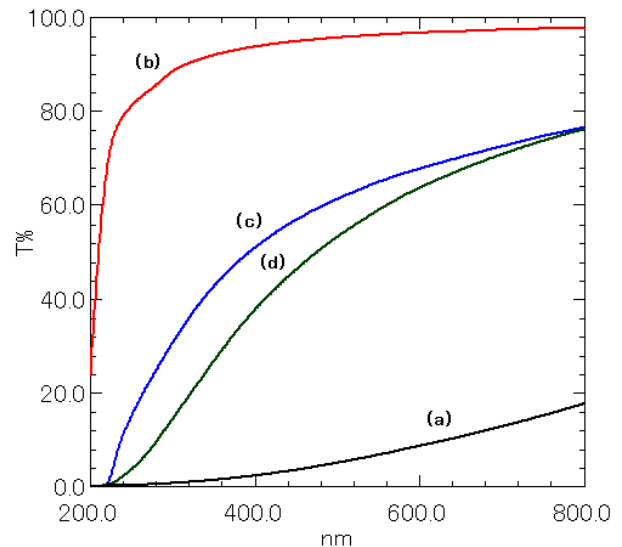


図 1 直線透過スペクトル

(a)：木質由来 CNF、(b)：CMC、(c)：Chitin、(d)：発酵ナノセルロース

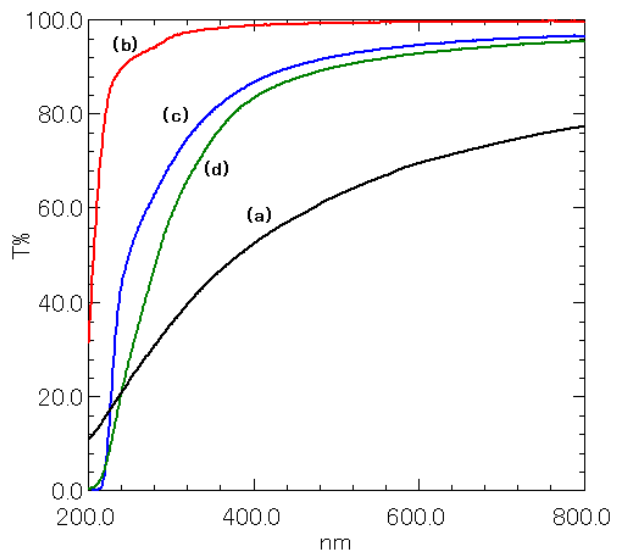


図 2 全光線透過スペクトル

(a)：木質由来 CNF、(b)：CMC、(c)：Chitin、(d)：発酵ナノセルロース

■ ネットワーク型 CNF の官能基

表 1 に示す各サンプルを図 3 のようにアルミ箔上に塗布し乾燥させて、FTIR による ATR 法で測定しました。測定条件を表 3 に、赤外スペクトルを図 4 に示します。



図3 アルミ箔上に塗布し乾燥させた木質由来 CNF

表3 測定条件

| | |
|---------|----------------------------------------------------|
| 使用装置 | : IRSpirit™-T (KBr 窓板)、 QATR™-S (広帯域ダイヤモンドプリズム) |
| 分解 | : 4 cm ⁻¹ |
| 積算回数 | : 32 回 |
| アポダイズ関数 | : Happ-Genzel |
| 検出器 | : DLATGS |

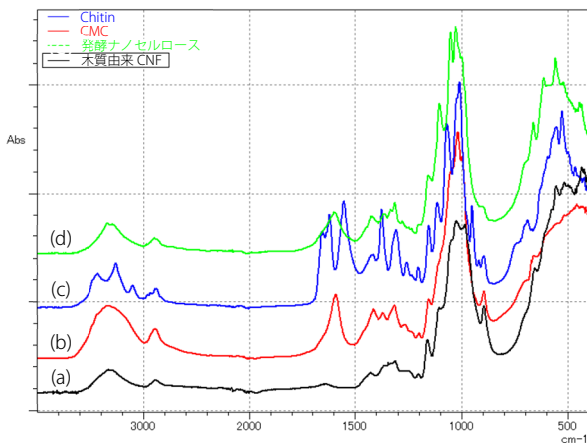


図4 赤外スペクトル

(a): 木質由来 CNF、(b): CMC、(c): Chitin、(d): 発酵ナノセルロース

木質由来 CNF は、3600~3200 cm⁻¹ に O-H 伸縮振動によるピークと 1100~900 cm⁻¹ に C-O 伸縮伸縮によるピークが確認でき、また LabSolutions™ IR の ATR ライブラリや食品添加物ライブラリにあるセルロースと一致します。CMC は、木質由来 CNF で確認出来たピークに加え 1600 cm⁻¹ 付近に COO⁻ の逆対称伸縮振動が確認でき、また発酵ナノセルロースとも類似していることがわかります。Chitin では、アミド結合に由来した 3300 cm⁻¹ 付近の NH 伸縮振動、1650 cm⁻¹ 付近の C=O 伸縮振動、1550 cm⁻¹ 付近の NH 変角振動・CN 伸縮振動などの信号が確認できます。このように FTIR を用いると官能基を調べることができます。

■ CNF フィルムの光学特性

CNF フィルムの光学特性を表2の条件で測定しました。比較のため図5に示す市販のポリプロピレン (PP) フィルムやポリエチレン (PE) フィルムも測定して結果を図6に示します。

直線透過スペクトルでは、CNF フィルムは PP フィルムや PE フィルムに比べて透過率が低く、また可視領域全域で 10% 程度しか光をまっすぐ透過していないことがわかります。全光線透過スペクトルでは、可視領域では CNF フィルムは拡散光を含めると、PP フィルムや PE フィルムと同程度の光が透過していることがわかります。PP フィルムや PE フィルムは、紫外領域の 250 nm より短波長側で添加剤の吸収により急激に透過率が低下するのに比べ、CNF フィルムは緩やかに透過率が低下していることもわかります。

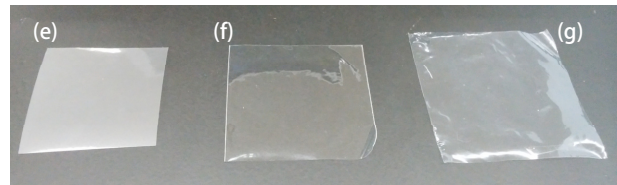


図5 (e): CNF フィルム、(f): PP フィルム、(g): PE フィルム

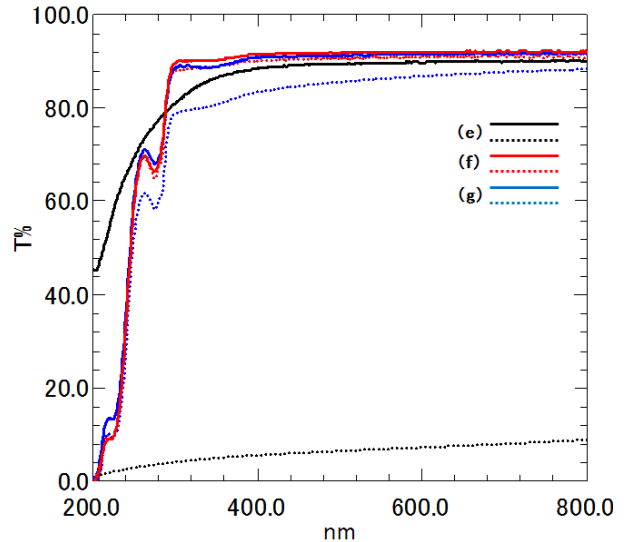


図6 透過スペクトル 実線: 全光線透過、破線: 直線透過
(e): CNF フィルム、(f): PP フィルム、(g): PE フィルム

■ まとめ

今回は、ネットワーク型 CNF の中で、材質の異なるサンプルを用いて分散性と官能基情報を調べました。

0.1 wt.% に調製した各ネットワーク型 CNF 溶液は、分散性評価から濁っていることが確認できました。また、サンプル毎に可視領域や紫外領域で透過率の低下の傾向に違いが確認できました。

各サンプルを乾燥させて FTIR による ATR 法で、官能基を簡単に調べられることがわかりました。また、CMC は発酵ナノセルロースに類似した構造をもつことが示唆されました。

フィルムサンプルでは、直線透過率と全光線透過率を比べることで、光学特性を評価できることがわかりました。今回使用した CNF フィルムでは、PP フィルムや PE フィルムに比べて直線透過率は低いですが、全光線透過率に関しては可視領域でほぼ同等の値を示していることが確認できました。

<謝辞>

本測定を行うにあたりサンプルおよび CNF に関する知見を草野作工株式会社 松島得雄様及び北海道大学大学院工学研究院 田島 健次准教授よりご提供いただきました。厚く御礼申し上げます。

IRSpirit、QATR、および LabSolutions は、株式会社 島津製作所の商標です。Fibnano/ファイブナノは、草野作工 株式会社の登録商標です。本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。