

竹粉末からナノセルロースの抽出

山田 琳央・津村 潤之介・山本 和弥

Extraction of Nano Cellulose from Bamboo Powder

Rio Yamada, Junnosuke TSUMURA and Kazuya YAMAMOTO*

Abstract

Cellulose nanofibers are a new plant-derived material that is five times stronger than steel and 1/5 the density. Bamboo can be used as a semi-permanent raw material because it has ten times more fertility and growth potential than other trees. The purpose of this study is to extract cellulose from bamboo powder, purify cellulose nanofibers by chemical methods, and try to control the fiber diameter and length by operating conditions. First, pure cellulose with fiber diameter of 8-13 μm and fiber length of 84-128 μm was successfully extracted by chemical treatment using sodium hypochlorite and sodium percarbonate solution. Next, experiments were conducted to subdivide the extracted cellulose, using ultrasonic treatment with titanium oxide at different cellulose concentrations and irradiation times. Treated cellulose was characterized by FT-IR measurement, AFM, and SEM observation. FT-IR spectra showed that the crystalline peaks of cellulose disappeared in the ultrasonically treated cellulose. AFM observations showed that the ultrasonically treated cellulose produced fibers with a diameter of under 15 nm and a length of several μm . In the case of ultrasonic treatment, the higher the concentration of cellulose solution and the longer the irradiation time, the more CNF was extracted. Even when the amount of titanium dioxide to cellulose was small, cellulose could be nanofibered

Key words: cellulose, bamboo powder, nanofiber, ultrasonic treatment, titanium dioxide

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は、鉄の 5 倍の強度を持ちながら、重さが鉄の 5 分の 1 程度と軽い事が特徴とされる植物由来の新素材である¹⁾。通常だと、原料は木材の間伐材を使用する。しかし、その間伐材の代わりに、繁殖力・成長力が木の 10 倍以上もある竹を用いることで半永久的に原料を確保できる上に、竹害の解決手段にもなりうる。一般的(工業的)には木材を主原料とし、大型機械が必要な物理処理が主流である。本研究では、粉碎した竹粉末から小型の装置で済む化学的手法を用いてナノセルロースを取り出し、セルロースナノファイバーを精製することを目的としている。本研究室において、超音波ホモジナイザーと酸化チタンを用いることでナノメートルオーダーの繊維径を持つセルロースファイバーを回収できたことを報告した²⁾。本論文では、超音波ホモジナイザーと酸化チタンを用いた手法で得られるセルロースナノファイバーが操作条件によって繊維径・繊維長が制御可能か検討した。

2. 実験

2.1 試料

今回使用した竹粉末は、市販の土壌活性資材(糸島産竹パウダー)を卓上粉碎机(大阪ケミカル社製 WonderCrusher WC-3)で粉碎し、未分級のものを使用した。エタノール(99.5%)および 6.0 mol/L 塩酸、アナターゼ型酸化チタン(純度 98.5%)は富士フイルム和光純薬(株)のものを、次亜塩素酸ナトリウム水溶液と過炭酸ナトリウムは家庭用洗剤用の市販品を使用した

2.2 竹粉末から化学的手法によるセルロース成分の抽出

既報の手法³⁾および津村らの報告²⁾を参考に、竹粉末からセルロースを抽出した。始めに、市販の粉碎済竹資材 70 g を卓上粉碎机でさらに粉碎した。次に、粉碎した竹粉末をナスフラスコに取り分け、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 500 mL と純水 500 mL を混合した液を用いて 75 °C で 1 時間加熱還流を行った。この次亜塩素酸処理を 3 回繰り返した後、純水 500 mL を加えて 100 °C で時間加熱還流を行った。

次に、30 wt.% 過炭酸ナトリウム水溶液 500 ml を加え、40 °C で 6 時間加熱還流を行った。最後に 6.0 mol/L 塩酸を希薄し調製した 1 mol/L 塩酸を用いて 24 時間攪拌し中和処理した。各処理後のサンプルは減圧濾過で回収し、その後は蒸留水で十分に洗浄した。なお、サンプルはエタノール中で保存した。

また、適量の抽出したセルロース(以下、抽出セルロースと記す)を遠心分離機(KUBOTA2410、久保田製作所)により、4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、分離した固形物を使用した。

2.3 超音波処理による細分化

2.2 で抽出したセルロースからセルロース濃度 1.0, 2.0 wt% の懸濁水溶液を調製した。この溶液にセルロースとアナターゼ型酸化チタンを 1:1, 1:2, 1:2.5 (セルロース:酸化チタン)の重量比で混合した。この水溶液を氷浴で冷却しながら超音波ホモジナイザーを照射した。処理後に得られたセルロースの分析、観察をするために各懸濁液を 4000 rpm で 90 分間遠心分離を行い、上澄み液を分散溶液として回収した。また分散溶液を凍結乾燥することで調製したセルロースナノファイバーを固形物として回収した。超音波処理条件は以下の通りである。使用機器:日本精機製作所社製、超音波ホモジナイザー US-600T、チップ直径:7 mm、発振周波数:19.5±1 kHz、発振出力:600 W、振幅(超音波強度):45~50 μm 、照射時間:15~60 min。

2.4 測定

各操作で回収した成分同定のため、FT-IR 測定を行った。固形分で回収した試料は真空乾燥後、KBr 粉末と混合し測定用ペレットを調製した。ペレット調製および測定条件は以下の通りである。使用機器:日本分光株式会社製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200KT、測定方式:KBr 錠剤法、プレス圧力:300~400 kg/cm²、プレス時間:30 分、測定範囲:400~4000 cm⁻¹、分解能:4 cm⁻¹、積算回数:32 回

セルロース成分の形状を評価するため、走査型電子顕微鏡(SEM)、および原子間力顕微鏡観察(AFM)を行った。SEM

観察用試料は、セルロース懸濁水溶液を凍結乾燥して得られた固形分をカーボンテープで試料台に直接貼り付けて作成した。観察前に金蒸着処理を行った。SEM 観察は日本電子株式会社製 JSM-6510LA を用い、加速電圧 3~5 kV、高真空状態の条件で行った。AFM 観察は、セルロース分散溶液 50 μL を超親水化処理したシリコンウェハーに滴下しスピンコートを行い、24 時間以上真空乾燥を行い、観察測定用基板を作成した。AFM 観察条件は以下の通りである。使用機器：セイコーインスツル株式会社製プローブステーション SPI3800N、測定モード：DFM モード、測定方式：カンチレバー、ばね定数：40 N m^{-1} 、共振周波数：323 kHz、走査周波数：1 Hz、走査範囲：2.3 μm 四方。

3. 実験結果・考察

3.1 化学的手法によるセルロース成分の抽出

竹粉末から脱蠟、次亜塩素酸ナトリウム水溶液処理、過炭酸ナトリウム水溶液処理を行うことで、白色の固形成分を回収できた。図 1 は抽出セルロース、および市販のセルロース粉末の FT-IR スペクトルを示す。両資料から 1155 ~1158 cm^{-1} 領域にピラノース構造に由来する C-O-C バンドの非対称変形の吸収や 890 ~900 cm^{-1} の領域にピラノース構造と β -グリコシド結合により対称であるセルロース中の C-H 面外環伸縮と関連した多糖類の吸収^{4,5)}が観察され、スペクトル全体の概形がほぼ同一であることから、抽出したセルロースはほぼ純粋なものであると考えられる。また、抽出セルロースのスペクトルからは 1715 cm^{-1} に C=O 伸縮振動由来の吸収が若干確認されたことから、過炭酸ナトリウム処理で生成した炭酸イオンが一部残っていることが示唆された。

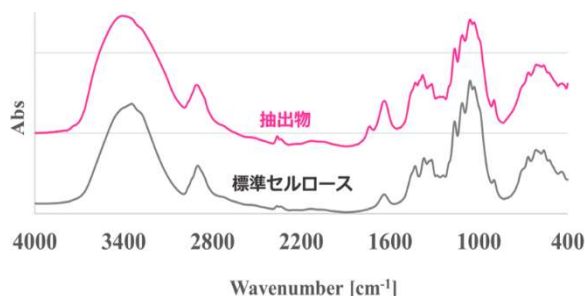


図 1 抽出および市販セルロースの FT-IR スペクトル

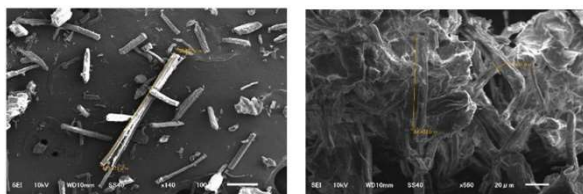


図 2 粉碎後の竹粉末(左)と抽出セルロース(右)の SEM 画像

図 2 は粉碎後の竹粉末と化学抽出したセルロースの SEM 観察画像である。それぞれの SEM 画像から粉碎後の竹粉末の繊維径は 19.2-33.3 μm 、繊維長は 107-467 μm 、抽出物の繊維径は 8-13 μm 、繊維長は 84-128 μm 以上と確認できた。また、外見は次亜塩素酸処理によって茶色から徐々に漂白され、純水での加熱還流では再び茶色に変化したものの、最終的には白色パルプ状の物質になり、これらの結果から化学的処理によ

り竹粉末から純粋なセルロースを抽出し、一部解繊したものと考えられる。

3.2 超音波処理による細分化

3-1 より竹粉末から化学的処理によりマイクロメートルオーダーの繊維径を有するセルロース繊維を回収できた。このセルロース抽出物を更に解繊し径が小さい繊維を得るために、物理的細分化として、超音波ホモジナイザーと酸化チタンを使用する酸化チタン・超音波触媒法に注目し⁹⁾、セルロースを効率よくナノファイバーに細分化できるか試みた。

セルロース濃度 1.0, 2.0 wt% の懸濁水溶液に酸化チタン粉末をセルロースと重量比 1:2.5 の割合で混合し、超音波の処理時間 15, 30, 45, 60 min と変えて実施した。図 3 はセルロース濃度 2.0 wt% の酸化チタン混合液に超音波処理を 15-60 分処理し、遠心分離で分離した上澄み液の写真である。照射時間が長くなるにつれて溶液の白濁具合が強くなっており、セルロースが溶液中に分散していることが示唆された。また図 4 は上澄み液を凍結乾燥した生成物の写真である。いずれも白色の繊維状態物質が得られ、上澄み液に分散している物質が繊維状のセルロースであることが示唆された。

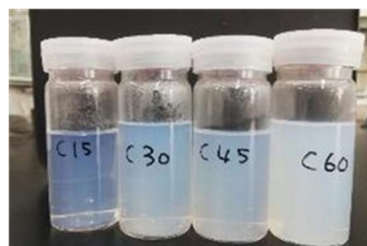


図 3 超音波処理後の上澄み溶液（セルロース濃度 2.0 wt%）
超音波処理時間、左から 15, 30, 45, 60 min



図 4 超音波処理後の上澄み溶液の凍結乾燥精製物

表 1 各条件における凍結乾燥精製物の質量

セルロース 濃度 [wt.%]	照射 時間 [min]	凍結乾燥精製物質量 [mg]		
		1 回目	2 回目	平均
1.0	15	7.0	5.9	6.45
	30	12.4	8.6	10.5
	45	19.4	13.0	16.2
	60	26.0	16.0	21.0
2.0	15	13.0	13.1	13.05
	30	29.1	5.9	17.5
	45	38.5	19.6	29.05
	60	67.7	64.0	65.85

表 1 に各実験条件で超音波処理したセルロース分散溶液を凍結乾燥して得られた繊維状形態物質の質量を示す。セルロース濃度が高く、超音波処理時間が長い方が、繊維状形態物質が多く確認された。処理時間に比例して回収量が増えていることから、今回の濃度条件においては、超音波は溶液中で均等に作用し、細分化が進行していると考えられ、より高濃度での処理の可能性も示唆された。また凍結乾燥処理後の繊維状形態物質の FT-IR 測定を行ったところ、すべてがセルロースと同様とスペクトルが得られたことから、繊維状形態物質は細分化されたセルロースであると考えられる。

図 5 は超音波処理後のセルロース分散溶液をスピコートにより塗布した観察基板の AFM 観察像である。代表として、セルロース濃度 2.0 wt%、超音波処理時間 30, 60 min の条件の試料を示す。また表 2 にそれぞれの AFM 像から見積もった繊維径（高さ方向）、繊維幅（短辺の長さ）をまとめている。

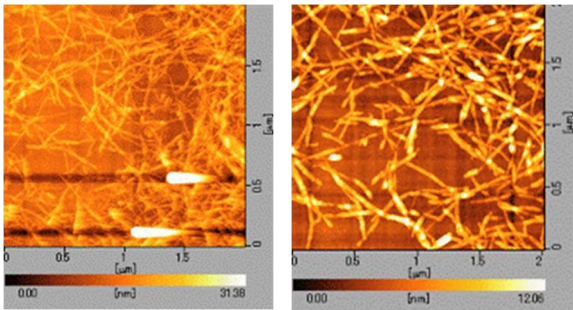


図 5 セルロース分散溶液の AFM 像
超音波処理時間、左 30 min 右 60 min

表 2 各条件におけるセルロース分散液の AFM 像から
得られた形状測定結果

セルロース濃度 [wt.%]	照射時間 [min]	繊維径 [nm]	繊維幅 [nm]
1.0 (Lot.1)	15	2.42 – 10.30	45.5 – 69.0
	30	5.91 – 7.29	45.4 – 72.09
	45	2.34 – 7.29	48.13 – 65.70
	60	3.28 – 7.09	48.0 – 75.23
1.0 (Lot.2)	15	3.64 – 6.47	43.1 – 65.8
	30	3.01 – 5.96	39.2 – 78.5
	45	3.51 – 10.50	54.1
	60	2.96 – 7.47	23.9 – 62.08
2.0 (Lot.1)	15	2.98 – 8.19	43.3 – 98.0
	30	4.70 – 9.80	33.6 – 55.9
	45	4.29 – 13.52	31.9 – 101.0
	60	2.02 – 16.4	28.29 – 77.6
2.0 (Lot.2)	15	1.98 – 10.5	28.2 – 62.09
	30	2.70 – 5.51	60.0 – 88.6
	45	3.03 – 9.00	40.2 – 69.49
	60	3.30 – 11.58	77.0 – 123.8

各条件において繊維径 15 nm 以下、また繊維長 μm オーダーの繊維状構造が確認された。CNF の定義は、太さ数 nm、長

さが太さの 100 倍以上であることから、これらの観察された繊維状物質は CNF であると推測される。また、超音波処理時間が長いものほど繊維径の差が大きくなった。この理由は、分散液内に CNF が増加したため、 TiO_2 の触媒作用が均一に作用しなくなったと考えられる。粒径が小さい、表面積の大きな TiO_2 を用いることで、セルロースとの接触面積が増え、より短時間で、均一な繊維径の CNF が精製可能になると考えられる。

図 6 は凍結乾燥で得られた繊維状形態物質の SEM 観察像である。代表としてセルロース濃度 2.0 wt%、超音波処理時間 30, 60 min の条件の試料を示す。

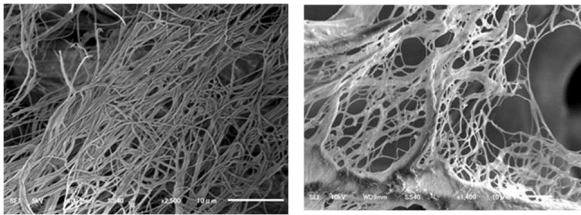


図 6 凍結乾燥で得られた繊維状形態物質の SEM 像
超音波処理時間、左 30 min (2,500 倍) 右 60 min (1,400 倍)

SEM 像からも繊維状形態が確認された。SEM 像から繊維形状を測定すると、繊維径数百 nm~数 μm 、繊維長、数十 μm 以上と見積もられた。AFM の結果よりも繊維径・繊維長が大きくなったのは、水溶液中の繊維が凍結乾燥処理により凝集したためと考えられる。以上の結果より、酸化チタン・超音波触媒法による CNF の抽出実験において、どの濃度・超音波処理時間でも CNF を抽出することに成功した。今回は抽出量がより多い、セルロース溶液濃度 2.0 wt.%、処理時間 60 分が有効と確認された。

3.3 超音波処理による細分化（酸化チタン添加量の影響）

3.2 の結果から、セルロースと酸化チタンの混合溶液に超音波処理を施すことで、セルロース繊維の解繊が確認された。ただし、酸化チタンも微粒子であり、重量に対して容量が大きくなるため、使用する酸化チタン量を減らせないか検討した。3.2 の結果から、セルロース濃度を 2.0 wt.%、超音波処理時間 60 分とし、セルロースとアナターゼ型酸化チタンを 1:1 および 1:2（セルロース：酸化チタン）の重量比で混合した条件で評価を行った。

図 7 は超音波処理したセルロース分散液の遠心分離で分離した上澄み液の写真である。酸化チタン添加量を少なくしても、白濁しており、セルロースの存在が示唆された。また、図 8 は上澄み液を凍結乾燥した生成物の写真である。いずれも白色の繊維状形態物質が得られ、上澄み液に分散している物質が繊維状のセルロースであることが示唆された。

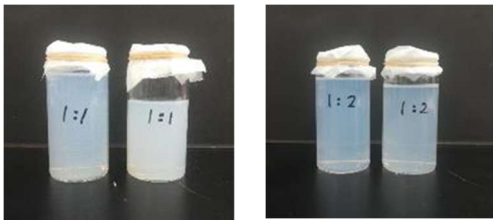


図 7 超音波処理後の上澄み溶液・セルロース：酸化チタン
混合比 1:1 (左)、1:2 (右)

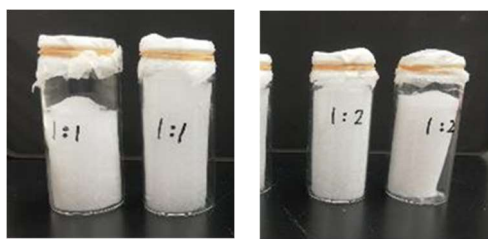


図 8 超音波処理後の上澄み溶液の凍結乾燥精製物
セルロース：酸化チタン混合比 1:1 (左) 1:2 (右)

凍結乾燥精製物を秤量すると混合比 1:1 の条件では 117.4 mg、1:2 では 104.2 mg であった。3.2 の結果（質量比 1:2.5）と比べても同程度以上のセルロースが回収された。

図 9 に凍結乾燥精製物の FT-IR スペクトルを示す。1155 cm^{-1} - 1158 cm^{-1} 領域の C-O-C バンドの非対称変形のピークや、890 cm^{-1} - 900 cm^{-1} の領域の β -グリコシド結合により対称であるセルロース中の C-H 面外環伸縮と関連した多糖類のピークが観察された^{4,5)}ため、超音波処理によりセルロースの分子構造が壊れていないと推測される。また、セルロースの結晶の存在を示す 1430 cm^{-1} の CH 変角振動由来の結晶吸収バンド⁷⁾のピークが、両条件においても抽出セルロースより弱まっているため、セルロースが解繊されていると考えられる。以上の結果から 3.2 と同様に、酸化チタン添加量を少なくしても酸化チタン・超音波触媒法によるセルロースの回収が確認された。

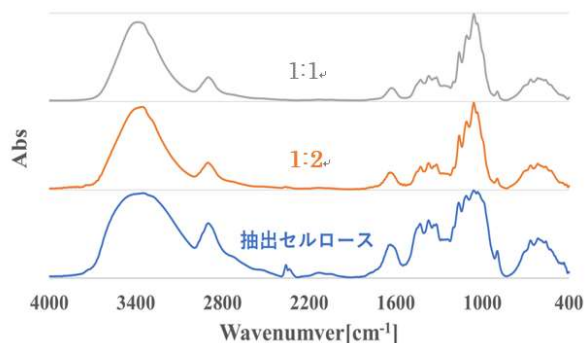


図 9 凍結乾燥精製物の FT-IR スペクトル

続いて、得られたセルロースの形状評価を行うため、AFM 観察、SEM 観察を行った。図 10 はセルロース：酸化チタン混合比 1:1 の条件で得られた試料の AFM 像、SEM 像である。どちらの観察像からも繊維状形態が確認された。画像から見積もった大きさは、混合比 1:1、1:2 共に、AFM 像からは繊維径 11 nm 以下、繊維長は μm オーダー、SEM 像からは繊維径数百 nm~数 μm 、繊維長は 200 μm 以上であった。これらの結果から、酸化チタン添加量を少なくしても CNF の精製が可能であった。

4. 結言

津村らの報告²⁾を参考に、竹粉末からセルロースを抽出し、酸化チタン・超音波触媒法を用いることでセルロースを解繊することができた。AFM 像から、繊維径が nm オーダーまで細分化されたことが確認され、CNF の精製が可能となった。今回の条件では、用いたセルロースの濃度が高く、超音波処理時間が長いほど、回収できるナノセルロース量は多くなった。一方で、セルロースの濃度や混合する酸化チタンの混合比に

より、CNF の繊維径や繊維長を詳細に制御するまでに至らなかった。制御するためには実験条件のみならず、触媒の形状や、種類等を考慮し、セルロースの解繊に必要な要素を検討する必要があると考えられる。

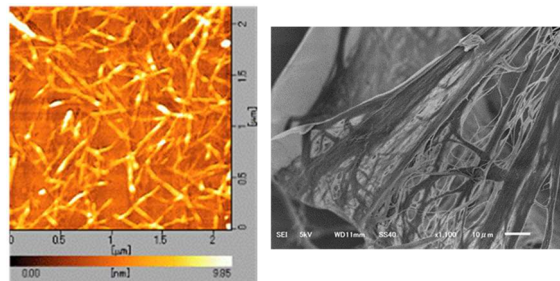


図 10 酸化チタン混合比 1:1 で超音波処理して得られたセルロースの AFM 像 (左) および SEM 像 (右 : 1,100 倍)

5. 参考文献

- 1) ARC リポート RS-984
<https://www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/984.pdf>
- 2) 津村 潤之介, 山本 和弥, 北九州工業高等専門学校研究報告, **54**, 47-50 (2020).
- 3) Wenshuai C., Haipeng Y., Yixing L., *Carbohydrate polymers*, **86**, 453-461 (2011).
- 4) Lukmanul H. K., Mehdi J., Paridah M. T., Samaneh K., *Journal of Biomaterials and Nanotechnology*, **4**, 37-44 (2013)
- 5) Sang Y. O., Dong I Y., Younsook S., Gon S., *Carbohydrate Research*, **340**, 417-428 (2005)
- 6) OH ラジカル類の生成と応用技術 NTS 出版 中山繁樹ほか
- 7) Marianne L. T., David S., Claire P., Jean P. B., Agnes S., Rene G., Vincent G., Pierre K., *Composite Part A*, **39**, 514-522 (2008).

(2022年11月1日 受理)