

竹粉末を用いたセルロースナノファイバーの化学的抽出と細分化手法の探索

津村 潤之介・山本 和弥

Chemical Extraction and Fragmentation of Cellulose with Bamboo Powder

Junnosuke TSUMURA and Kazuya YAMAMOTO*

Abstract

Cellulose nanofibers are new plant-derived material that is five times stronger and one fifth of density compared with iron. Bamboo has 10 times more fertility and growth potential than other trees, and the raw material can be secured semi-permanently. The purpose of this research is to extract nanocellulose from crushed bamboo powder using a chemical method with small apparatus and purify cellulose nanofibers. We have succeeded in extracting pure cellulose with a fiber diameter of 8-13 μm by chemical treatment using sodium hypochlorite aqueous solution or sodium percarbonate aqueous solution. In order to make extracted fiber diameter smaller, physical fragmentation using an ultrasonic homogenizer was performed, but the fiber diameter by the ultrasonic homogenizer treatment made be about 500 nm. Therefore, we performed a subdivision experiment of extracted cellulose using the titanium oxide / ultrasonic catalysis method in which high-concentration hydroxyl radicals are generated, and characterized using AFM observation and FT-IR measurement. FT-IR measurements showed the cellulose structure of the product was retained after the ultrasonic treatment, and the fibrous structure with a diameter of nanometer order was observed by AFM observation. The titanium oxide / ultrasonic catalysis method could be an efficient way to make the cellulose fiber diameter smaller.

Key words: cellulose, bamboo powder, nanofiber

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。今回は、安価に入手可能な市販の酸化剤を用いて繊維径がマイクロメートルオーダーのセルロースファイバーを抽出し、その後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ので以下報告する。

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)を卓上粉碎機(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。また、ベンゼンとエタノールは富士フィルム和光純薬(株)社製純度 99.5%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。1.0 mol dm^{-3} 塩酸は 35%塩酸を希釈して調製し、セルロース粉末(38 μm 400mesh 通過)およびアナターゼ型酸化チタン(純度 98.5%)を実験に使用した。(全て富士フィルム和光純薬(株)社製)

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

セルロースの抽出処理は既報の手法²⁾を元に本報で改良した手法を用いた。初めに、粉碎した竹粉末をベンゼンとエタノールの混合溶液(ベンゼン:エタノールを体積比 2:1)とソックスレー装置を用いて 6 時間脱蠟処理を行った。次に、脱蠟

した竹粉末を次亜塩素酸ナトリウム 2 倍希釈水溶液(約 3 wt.%)を用いて 75°Cで 1 時間加熱還流を行った。この加熱還流処理を 3 回繰り返した。その後、純水を用いて 100°Cにて 2 時間加熱還流を行った。最後に、過炭酸ナトリウム 30 wt.%水溶液を用いて 50°Cで 6 時間加熱還流を行った。抽出したセルロース成分は、発泡が止まるまで 1.0 mol dm^{-3} 塩酸で攪拌中和したのちに、純水で洗浄した。固形分は遠心分離で回収した。

2.3 超音波処理による細分化

2.2 で調製したセルロース懸濁水溶液から、固形分濃度 1 wt.%の懸濁水溶液を調製した。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。また、アナターゼ型酸化チタンをセルロース水溶液の 2.5 wt.%相当量を混合し同様に超音波処理を行った。処理後の各懸濁液を 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。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 \pm 1 kHz、発振出力:600 W、振幅(超音波強度):45~50 μm 、照射時間: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。2.3 で回収したセルロース分散溶液は溶液 0.10 cm^3 と KBr 粉末約 0.5 g を混合(溶解)させ、真空乾燥後に析出した固体を乳鉢で粉碎した。粉碎後は再び真空乾燥を行い、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 cm^{-2} 、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

た粉末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 0.10 cm³ を超親水処理したシリコンウエ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：328 kHz、走査周波数：1Hz、走査範囲：2.5 ~5.0 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 に回収した抽出セルロースの様子を示す。写真 A は洗浄後の懸濁溶液を 24 時間静置したものであり、沈殿していることから、粒子径は大きいと推測される。B は懸濁溶液を遠心分離し上澄み液を除去したものであり、乾燥させることで凝集し固形分が回収された。また図 2 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^{3,4)}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 1714 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。

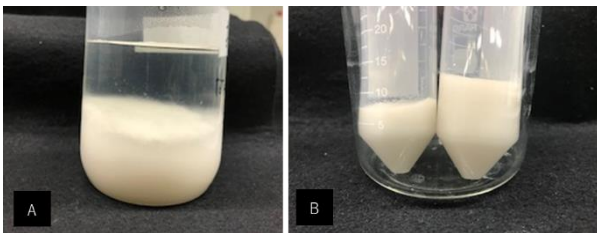


図 1 竹粉末から化学的手法により抽出したセルロース

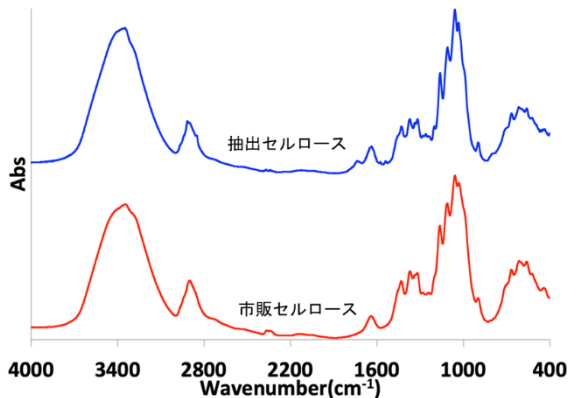


図 2 抽出および市販セルロースの FT-IR スペクトル

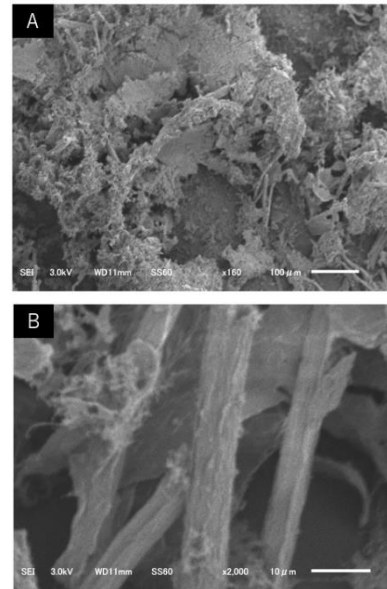


図 3 抽出したセルロースの SEM 観察像

図 3 は抽出セルロースの固形分濃度 0.5wt.% の水溶液を凍結乾燥後、回収した試料の SEM 観察画像である。A が 150 倍、B が 2,000 倍の倍率で観察した。観察像から繊維径が 8~13 μm、繊維長は 100 μm 以上と非常に長い繊維形状が観察され、化学的処理によりセルロースが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を使用した細分化を検討した。この手法を用いることで、剪断応力・局所的な力と力といった物理的な細分化に加え、超音波によって生じるキャビテーション内の局所的高温場で起こる水の熱分解反応によって発生するラジカルによる酸化分解(化学的細分化)にも期待できる。

図 4 は固形分濃度の 1wt.% の懸濁水溶液 100 cm³ を氷浴で冷却しながら超音波を照射し、遠心分離後の上澄み液、およびその溶液を凍結乾燥した抽出物である。超音波処理後、遠心分離した上澄み液は透明であり、その上澄み液を凍結乾燥した回収物はフワフワとしたファイバー状の物質が析出したことから、超音波処理により微量ながら細分化されファイバーとして溶液中に分散したと推測される。



図 4 超音波処理後の上澄み溶液と凍結乾燥析出物

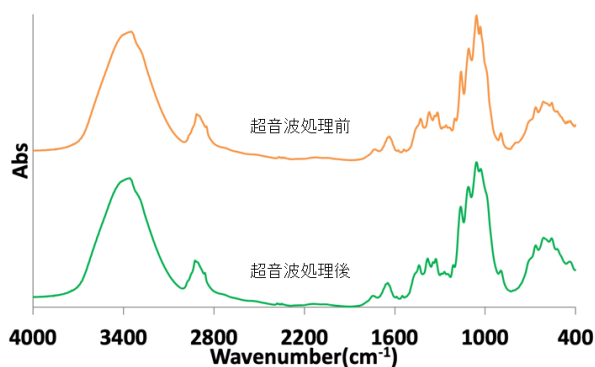


図 5 超音波処理前後のセルロース抽出物の FT-IR スペクトル

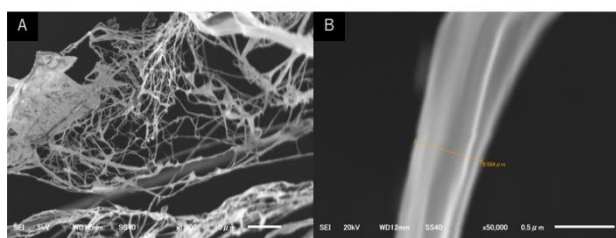


図 6 凍結乾燥析出物の SEM 観察像

凍結乾燥で回収した綿状粉末の評価を FT-IR 測定、SEM 観察により行った。図 5 に超音波前後の試料の FT-IR スペクトルを、図 6 に凍結乾燥析出物の SEM 観察像をそれぞれ示す。図 5 より、両スペクトルはほぼ同等の吸収を示しており、超音波処理後も、セルロースの基本化学構造が保持されていることが確認された。図 6 は A が 1,400 倍、B は 50,000 倍倍率の SEM 像であるが、超音波処理前の観察像と比べ解繊していることが確認できる。B の観察像より観察距離を測定したところ、580 nm 程度であった。この結果から、セルロース懸濁液の超音波処理により、繊維径の小さいセルロースファイバーを回収できたが、回収した試料量が非常に少量であったため、懸濁中のセルロースのごく一部のみが細分化されたと考えられる。

3.3 酸化チタン粉末を用いた超音波処理による細分化

3-2 で調製したセルロースファイバーは繊維径が 500 nm 程度まで細分化することに成功した。しかし、収量がごく微量と効率が非常に悪く、その上細分化も不十分であった。そこで、さらなる細分化手法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⁵⁾、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。

図 7 は固形分濃度 1 wt.% のセルロース懸濁水溶液に所定量を加えたアナターゼ型酸化チタンを加えた混合溶液に超音波処理を施し、処理後に遠心分離を行った上澄み液を示す。またその溶液の凍結乾燥析出物を合わせて示す。遠心分離後の上澄み液は懸濁していたが、24 時間静置後も沈殿は認められなかった。また、この上澄み液の凍結乾燥析出物は 3-2 の結果と比較して密度の高いファイバー状の物質が析出したことから、高濃度にセルロースが分散しているものと考えられる。この結果から、酸化チタンと共に超音波処理を施すことで、効率的に繊維径が小さいセルロースファイバー生成の可能性が示唆された。



図 7 超音波処理後の遠心上澄み液と凍結乾燥析出物

次に回収したセルロース成分の評価を行うため、種々の測定を行った。図 8 は超音波処理前と処理後の凍結乾燥析出物の FT-IR スペクトルを示す。3-2 の酸化チタン未使用の超音波処理生成物と同様に、セルロースの基本化学構造が保持されていることが確認された。一方で、C-H 変角振動由来の結晶吸収バンドである 1430 cm⁻¹ の吸収が超音波照射後のサンプルからは消失していたことから、3-2 の試料と比較して十分に解繊されている可能性が示唆された。表 1 は C-H 変角振動由来の非晶質バンドとして指定されている 990 cm⁻¹ と結晶吸収バンドとして指定されている 1430 cm⁻¹ のスペクトルデータの吸光度(A₉₉₀ および A₁₄₃₀)を用いて算出した結晶化度指数 CI = A₁₄₃₀ / A₉₉₀ を示す⁴⁾。この結果からも超音波処理前の抽出物と比べて処理後に結晶化度指数が減少したことから、セルロースが十分に解繊されていると考えられる。

表 1 各試料の結晶化度指数

サンプル	A ₁₄₃₀	A ₉₉₀	CI(A ₁₄₃₀ /A ₉₉₀)
市販品	0.396	0.741	0.534
抽出物	0.190	0.329	0.577
凍結乾燥物	0.133	0.333	0.399

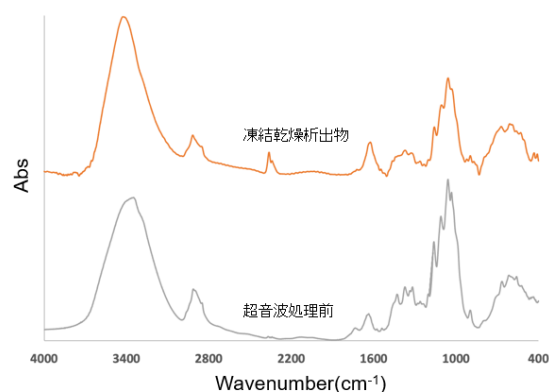


図 8 超音波処理前後のセルロース抽出物の FT-IR スペクトル

図 9 は超音波処理後の凍結乾燥析出物の SEM 観察像を示す。観察像 A は 900 倍、B は 27,000 倍倍率で観察したものである。低倍率の観察像からは繊維状の構造物が確認されずシート状の構造物が確認された。また高倍率の観察像からこれまでの試料で観察された繊維状構造は認められず、凝集したシート状に見えることから、ナノサイズのセルロースマイクロフィブリルレベルまで細分化されたセルロースが凍結乾燥の際、もしくは分散溶液の凍結処理の際に凝集したためと推測される。

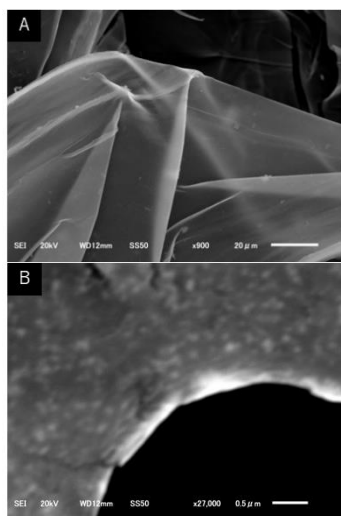


図9 凍結乾燥析出物の SEM 観察像

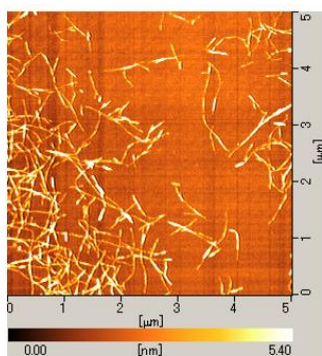


図10 超音波処理後の上澄み液の AFM 観察像

SEM 観察では繊維構造を確認できなかった。セルロース繊維の微小な構造を観察するため AFM 観察を行った。図 10 は超音波処理後の遠心分離上澄み液の AFM 観察像を示す。繊維長 $1\ \mu\text{m}$ 程度、また観察像の高さ情報から繊維径を約 $5\ \text{nm}$ と見積もった、絡み合ったファイバー状の構造が確認された。観察像全体に繊維を確認することができたため、上澄み液中には高濃度にセルロースが分散していると考えられる。以上の結果から、酸化チタンを用いた超音波処理によりセルロース細分化の可能性が確認された。

4. 結言

次亜塩素酸処理・過炭酸処理といった化学的処理を用いることで竹粉末から繊維径 $8\sim 13\ \mu\text{m}$ 程度の純粋なセルロースを抽出することができた。酸化チタン・超音波触媒法を用いることでセルロースを、基本化学構造を保持したまま結晶領域が消失するレベルまで細分化することができた。また、AFM 観察により繊維径がナノメートルオーダーになっていたことから、セルロースマイクロフィブリルまで解繊できたと考えられる。今後、触媒として用いた酸化チタンの種類や混合濃度による解繊の効果、および生成するセルロースナノファイバーの繊維長や繊維径の制御について検討する。

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) Wenshuai C., Haipeng Y., Yixing L., *Carbohydrate polymers*, **86**, 453-461 (2011).
- 3) 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).
- 4) Sang Y. O., Dong I Y., Younsook S., Gon S., *Carbohydrate Research*, **340**, 417-428 (2005).
- 5) OH ラジカル類の生成と応用技術 NTS 出版 中山繁樹ほか

(2020 年 11 月 4 日 受理)