

光学位相差に基づくセルロースナノファイバー懸濁液の濃度評価

(理科大院・工) ○喜多康一, 上谷幸治郎

緒言: 天然の生物組織を解繊することで得られるセルロースナノファイバー (CNF) は、多数の表面 OH 基により高い親水性を示すため、水系で解繊処理を行う必要がある。したがって、CNF を材料活用するにあたり水懸濁液が開始状態となることから、懸濁液中の CNF 濃度を正確に評価することが不可欠である。しかし、一般的に懸濁液中の CNF 濃度は、懸濁液を乾燥させ、その前後の重量を測定する方法 (ここでは重量測定法と呼ぶ) によってのみ決定される。この測定法は、測定用の試料と乾燥に要する時間やエネルギーを必要とするため、乾燥を経ずに迅速かつ少ないエネルギーで濃度測定する手法の開拓が求められている。一方、材料の光学位相差 R は、 $R = \Delta n \cdot T$ (R : 光学位相差 [nm], Δn : 複屈折 [-], T : 試料厚み [m]) によって算出され、懸濁液においては CNF の配向性と濃度がそれぞれ Δn と T に対応する。この関係を用いて、一定濃度における懸濁液の光学位相差から木材パルプの解繊度を評価する技術が開発されている。濃度を一定にした解繊度評価とは逆に、CNF の配向性を規格化することで濃度の情報を抽出できるのでは、と着想された。そこで本研究では、乾燥を経ずに濃度測定する即時解析法の開拓に向けて、CNF 懸濁液の光学位相差に対する濃度依存性を明らかにすることを目的とする。

実験方法: 秋田県産スギおが粉を NaClO_2 水溶液で脱リグニン処理し、木材パルプ (W-pulp) を得た。W-pulp を 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 触媒により酸化し、洗浄の後、高速ブレンダーで 30 分間解繊処理することで CNF 懸濁液を得た。この CNF 懸濁液を 10 種類の濃度 (0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 wt%) に調製し、自転・公転方式ミキサーを用いて均一に攪拌した。攪拌直後の懸濁液を石英ガラス製の流路 (断面が約 1 mm の正方形) に注入し、懸濁液を静止させた状態とシリンジポンプにより流動させた状態の各々について、2 次元複屈折評価システム (WPA-micro, フォトニックス) を用いて光学位相差分布画像を測定した。この分布画像から、流路中央部分の 10 pixel 四方の領域における光学位相差の平均値と標準偏差を解析し、CNF 濃度との関係性を評価した。

結果と考察: CNF 懸濁液を静止させた状態では、懸濁液濃度が 0.6 wt% を超えると光学位相差が急激に増加し、光学位相差分布画像から流路壁面近傍 CNF の壁面配向による位相差の局所増大が観察された。この壁面配向が流路全体に影響を与えたため、平均的な光学位相差が急激に増加したと考えられ、濃度を評価することが困難であった。

そこで、CNF の配向性を規格化するため懸濁液を流動させ、流動状態を維持したまま光学位相差分布画像を測定した。図 1 に、各濃度の懸濁液を注入・流動させた流路の一部を撮影した光学位相差分布画像を示す。濃度の増加に従って、流路内部の光学位相差が明確に上昇したことが分かる。この 0.5 mL/min の流速では、0.6 wt% 以下の濃度範囲で光学位相差の平均値と濃度の間に線形相関が見られた。一方、0.7 wt% 以上の濃度範囲では、相関傾向から下回る光学位相差を示した。低濃度の CNF 懸濁液では流動により CNF 配向性が十分規格化されている一方、高濃度では粘度増加に伴い配向化が阻害されると考えられた。

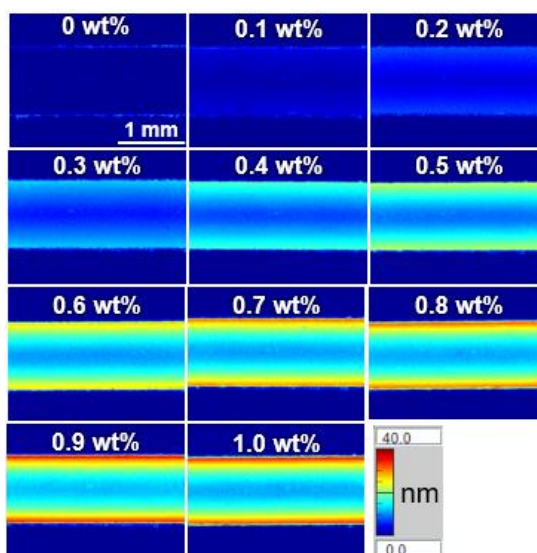


Figure 1. The optical retardation mapping images for various CNF suspensions at the concentrations of 0.1 ~ 1.0 wt% at a flow speed of 0.5 mL/min. The color scale denotes the optical retardation values.

参考文献:

- 1) Uetani, K.; Kasuya, K.; Koga, H.; Nogi, M. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 254, 117460.