

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2021 年 4 月 5 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 大阪大学産業科学研究所

職 名 助教

氏 名 上谷 幸治郎



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書 (本紙)
添付書類 (A4 版 3 枚以内) : 研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書
添付書類 : 助成金を充当した経費の領収書

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

ナノセルロースの精密活用に向けたリアルタイム解繊度解析システムの開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2020年4月～2021年3月

(3) 本研究の目的

本研究では、木材パルプを解繊して製造されるナノセルロース材料の解繊度を定量する新規解析法を開発することを目的とする。次世代バイオナノ材料として広範な分野で社会実装が進められている結晶性セルロースナノファイバーは、セルロースマイクロフィブリルが緻密な細胞壁構造を形成している木材パルプを解きほぐす（解繊する）ことで製造される。これまで物理的・化学的に様々な解繊方法が編み出されてきたが、いずれも最終的には機械的処理によって繊維同士を引き離す作業が必要不可欠である。また、緻密で複雑な木材パルプ構造を瞬時に孤立分散ナノファイバーへと変換する解繊手段は存在しないため、連続的かつ反復的な解繊処理が不可欠である。したがって、処理の程度に応じて様々な解繊度を持つナノセルロース材料が製造されている。この解繊度が異なるナノセルロース材料は、例えばポリマー複合材料の補強性能が大きく異なるなど、材料性能に強い影響を与える。また解繊処理の程度は、製造コストにも直結するため、解繊度を精密に評価することは実用上極めて重要となる。しかし、従来の解繊度評価手法はいずれも繊維の寸法情報を直接・間接に導出しようとする手法であり、解析レンジが限定されやすい。未解繊パルプからナノファイバーまで、統一的な指標のもとで解繊度を定量する手法は未だ存在しなかった。本研究では、この寸法的指標から脱却し、新たに配向度を指標として解繊度を定量することを目指す。

(4) 本研究の概要

本研究では、従来主流であった寸法的指標は用いず、新たに光学位相差による配向度を指標として木材パルプの解繊度を評価する。マイクロスケールのパルプ繊維がナノファイバーに解繊するプロセスは、確かに大きな寸法変化を伴うが、解繊途中のパルプ繊維はバルーン構造・イソギンチャク構造・フラグメント構造・細胞壁構造の部分的脱離など、極めて不規則な形状を経ることから、一意的に寸法を規定することが困難である。一方で、木材パルプ中でセルロースナノファイバーもしくは分子鎖は伸び切って一軸に配列しており、これを解繊するプロセスは配向度を低下させるプロセスと同等である。加えて、セルロース分子鎖は光学異方性が高く、パルプ繊維を偏光顕微鏡で観察すると強い位相差が検出される。そこで本研究では、光学位相差を手段として木材パルプの解繊度を評価する。解繊途中の木材パルプにおける位相差分布から頻度解析を行うことで、懸濁液全体を対象として、未解繊パルプから高解繊ナノファイバーまで統一的に評価可能であることを実証する。本研究で用いる光学測定系は、従来法のような電子顕微鏡観察や高速遠心分級、比表面積、粘弾性など複雑な処理を行うことなく観測が可能であるため、製造現場においてほぼリアルタイムで迅速に解繊度を評価する強力な手段になると考えられ、ナノセルロース材料の品質の見える化と精密な利活用に資すると期待される。

(5) 本研究の内容及び成果

解繊を経た木材パルプ懸濁液全体の位相差分布を測定するため、本研究では試料厚さに相当する濃度と光路長を規定することで、規格化を試みた。図1に示すように、内径が1×1 mmの正方形断面を持つ石英ガラス製流路を特注した。ここに一定濃度（今回は0.23 wt%に統一）の懸濁液を注入し、位相差分布像を撮像する測定システムを構築した。位相差分布測定には顕微鏡型ワイドレンジ2次元複屈折評価システム（WPA-micro, フォトニククラティス）を用いた。

まず、注入時の流動による位相差の影響を調査するため、均質に解繊したナノファイバー懸濁液をシリンジポンプで定速注入しながら位相差を測定した。その結果、流路壁側に顕著な流動複屈折が発現し、流速が上昇するとともに位相差の上昇が増加する傾向が観測された。流路壁近傍でナノファイバーが流動配向し、ナノファイバー自体の構造に由来する位相差が埋没することが判明した。すなわち、解繊度の正確な評価において、ナノファイバーの二次的な配向は避ける必要がある。同様に、懸濁液濃度も二次的な配向を誘起する場合がある。特に棒状繊維の濃縮により液晶配向化が懸念される。液晶化が起こらない準希薄濃度以下での観測が最適と考えられ、今回の測定ではナノファイバー懸濁液を0.23 wt%に統一することとした。

スギ木粉（2 mm以下）を亜塩素酸ナトリウムにより脱リグニンして漂白したパルプ（W-pulp）を調製した。W-pulpの α -cellulose量は77.5%であった。またW-pulpをTEMPO触媒酸化し、ナノファイバー表面へのカルボキシル基導入量を1.61 mmol/gとしたT-pulpを調製した。両パルプの懸濁液を高速ブレンダー（攪拌時間1~20分）ならびに高圧ウォータージェット処理に供し、段階的に解繊処理を行ったパルプを個別に調製した。高速ブレンダーで最も解繊性が良い0.69 wt%で解繊処理し、整数倍希釈することで0.23 wt%の懸濁液とし、位相差解析に供した。

段階的に解繊したW-pulpの位相差分布測定結果を図2に示す。解繊時間の増加に伴い、光学顕微鏡像からもパルプ繊維が微細化していることがわかるが、位相差像ではより顕著に局所的な配向度が検出されていることが分かる。すなわち、未解繊パルプ（攪拌0分）ではパルプ繊維の部分のみ局所的に高い位相差が観測されるが、解繊が進むにつれて位相差が小さく平均化され、攪拌15分後には懸濁液全体が均一な位相差となった。最終的にウォータージェット処理を行うと、背景の蒸留水と同程度の極めて小さな位相差に変化することが判明した。

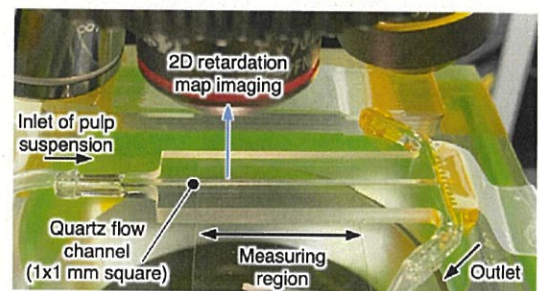
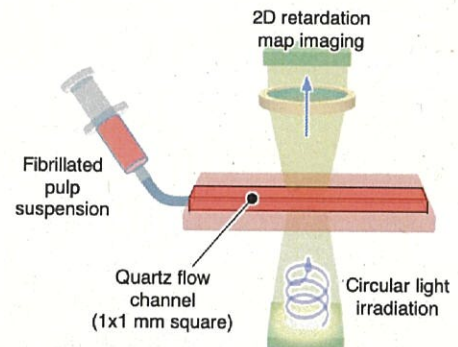


図1 本研究で構築した解繊度評価測定システムの概略図(上)ならびに実際の測定系(下)

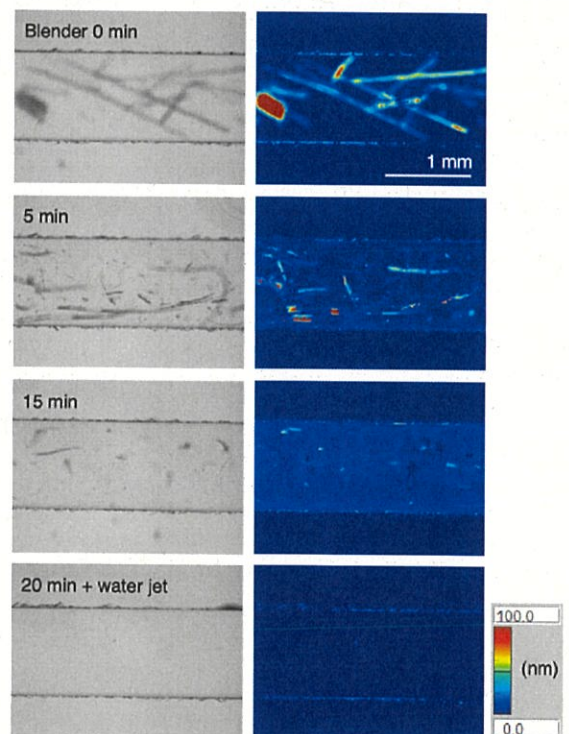


図2 段階的解繊処理を経たW-pulpの流路内における光学顕微鏡像(左列)ならびに位相差分布像(右列)

(6) 本研究の考察

位相差分布の推移を評価するため、位相差分布像で流路内を対象としてエリア解析を行い、エリアに含まれる位相差のピクセル頻度分布を抽出した (図 3a)。異なる解繊プロセスを経たパルプ産物は、明確に異なる位相差分布を示していることが判明した。それぞれの分布に対して、平均位相差と標準偏差を算出したところ、両者とも高速ブレンダーによる解繊時間が増加するにつれて小さくなることが定量化された (図 3b)。平均位相差は懸濁液全体の解繊度を、標準偏差はその均一性を反映する。解繊が進むにつれて配向度が減少し、そのばらつきも小さくなる現象が定量的によく現れている。すなわち、攪拌 0 分の未解繊パルプが 23.4 ± 71.4 nm を示したのに対し、攪拌 5 分後は 8.9 ± 14.3 nm であり、平均値を比べると解繊が約 3 倍進行した、と表記できる。20 分攪拌すると 8.7 ± 2.1 nm となり、攪拌 5 分から 7 倍均一な懸濁液となっている。最終的にウォータージェット処理を経ることで 0.38 ± 0.5 nm という位相差分布となり、未解繊パルプと比べて約 60 倍解繊が進んでいる、と表現できる。

定量性について、更に詳細に検討を行った。解繊途中の木材パルプは、図 4 に示すバルーン構造を頻繁に示す。パルプ繊維が約 $18 \mu\text{m}$ の太さであるのに対し、バルーン部分は約 $81 \mu\text{m}$ と 4.5 倍に膨潤する (図 4a)。位相差分布像からヒストグラムを抽出したところ、パルプ繊維部分は平均して 385 nm 程度の位相差であったのに対し、バルーン部分は平均約 85 nm であり、ちょうど 4.5 分の 1 に減少することが判明した。すなわち、局所的な CNF 配向度が光学位相差を用いることで定量的に評価できていることが確認された。

将来的には、観測条件の規格化によって、木材パルプならびに CNF 材料の解繊度や品質をより明確に定義・差別化するための要素解析技術となることが期待される。

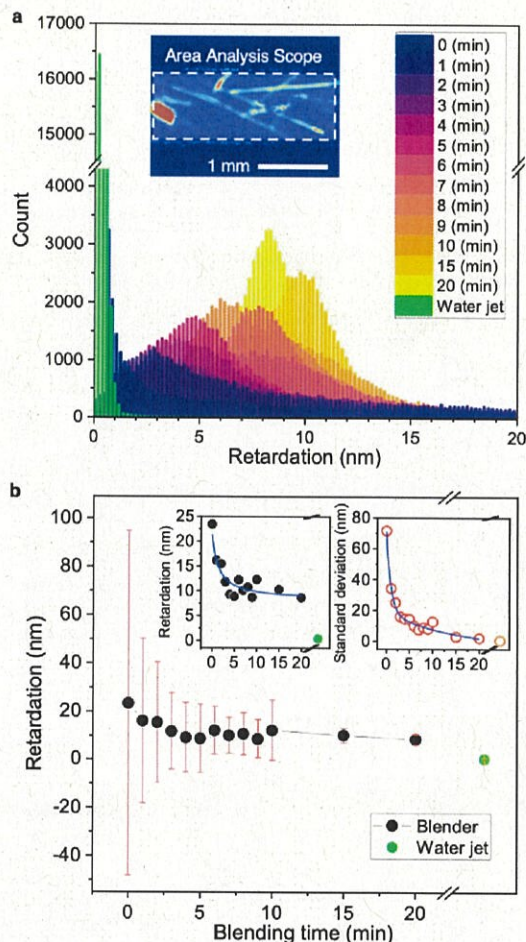


図 3 (a) 流路内を対象とした位相差分布のヒストグラム、(b) 位相差分布から抽出した平均値および標準偏差の推移。挿入図は、平均位相差および標準偏差の単独プロット。

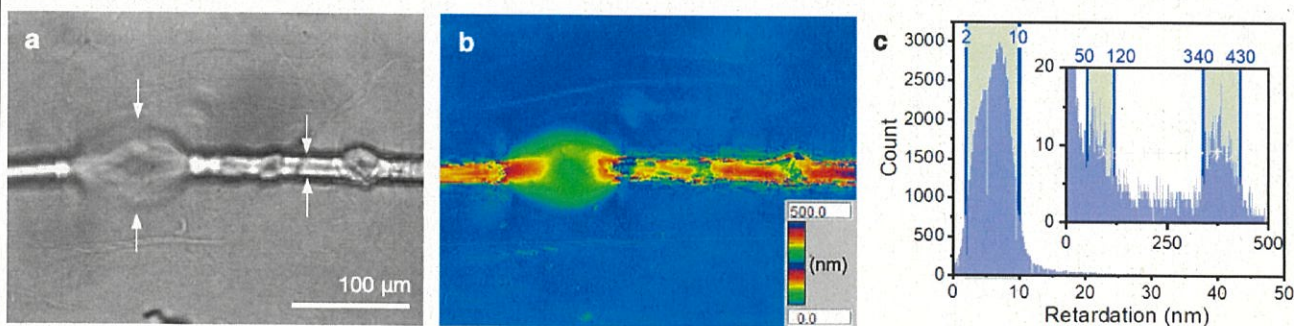


図 4 解繊途中に発生したバルーン構造の光学顕微鏡画像 (a)ならびに位相差分布像 (b)。(c) 384×288 ピクセルのリタデーション分布画像 (b) から抽出したリタデーション値のヒストグラム。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

大阪大学大学院工学研究科、修士課程学生、春谷慶太郎
大阪大学産業科学研究所、准教授、古賀大尚
大阪大学産業科学研究所、教授、能木雅也

(8) 本研究の成果の公表先

1. Kojiro Uetani, Keitaro Kasuya, Hirotaka Koga, Masaya Nogi,
“Direct Determination of the Degree of Fibrillation of Wood Pulps by Distribution Analysis of Pixel-Resolved Optical Retardation”
Carbohydr. Polym. **2021**, *254*, 117460.
2. パルプ繊維の解繊度を定量解析するシステムを開発、セルロースナノファイバーの品質基準策定に明確な指針
ResOU, 2020年12月17日（大阪大学プレスリリース）
Pulp succeeded in diet? Determining the slenderization of wood pulp
Eureka!t!, 2020年12月17日（大阪大学プレスリリース）
3. 上谷幸治郎、春谷慶太郎、古賀大尚、能木雅也「光学位相差分布解析に基づく木材パルプの解繊度評価」第71回日本木材学会大会、3-09-02、Zoom、2021年3月21日

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。