

ナノセルロース作製とイオン液体を用いた構造解析手法の確立

評価技術課 岩坪 聡 丹保 浩行

1. はじめに

ナノセルロースは、次世代のコンポジット材料として着目されている。ナノセルロースの作製には、化学的解繊方法と機械的解繊方法があり、酸加水分解法、粉碎機をベースとしたグラインダー処理、高速な流れを利用した高圧ホモジナイザー、高圧ジェットミルなど様々な方法がある。しかし、それらのナノファイバーの径などは、電子顕微鏡にて評価されているが、全体としてのマクロな形態評価や、溶液中での構造は明確になっていなかった。ナノセルロースを複合材料に応用するには、複合化したときの分散状態を推測するためにも各種作製方法によるナノセルロースの構造変化を明確にする必要がある。

まず、セルロース解繊状態の観察手法として、光学顕微鏡、電子顕微鏡が挙げられる。光学顕微鏡は、濡れた状態でも観察できるが、その倍率には限界がある。また、透明なファイバーでは観察事態が不可能である。

一方、電子顕微鏡観察では、試料を乾燥して評価するため、溶液中で存在している状態とは異なる形態・構造を評価することになる。また、電子顕微鏡では、高倍率で観察する場合、解繊初期過程ではセルロース粉体は凸凹で径が大きく、チャージアップの問題が出てくる。低真空での観察でこの問題を回避できるが、高い倍率での観察は上手くいかないことが多い。近年、蒸気圧が高いイオン液体を用いたSEM観察が可能になってきた。そこで本研究ではこの手法を用いて、解繊処理におけるセルロースの構造を観察し、高圧ジェットミル処理による解繊プロセスを明らかにするとともに、統計的な構造評価手法を確立することを目的とした。

2. ナノセルロースの作製

結晶性セルロース粉体を含んだ溶液を作製し、スギノマシン社スターバスト HJP-25001 にて、高圧ジェットミル処理を行った。使用したノズル径は 0.1 mm である。噴射圧は 200 MPa とし、その処理回数 N_p を 20 回繰り返した。処理途中で溶液を抜き出し、 N_p が 1, 2, 5, 10, 20 の試料とした。その試料を乾燥させ、イオン液体処理し SEM 観察を行った。イオン液体は日立ハイテクノロジー社の HILEM IL1000 を使用した。

図 1 に、 N_p が 1 で、金をコートしたものと、イオン液体処理した試料の SEM 像を示す。(a)の金コートしたものは、低倍率においても部分的にチャージアップしていた。(b)のイオン液体処理を行ったものは、高倍率にしてもチャージアップせずに観察できたが、粒子表面にイオン液体が多く残留すると、その液面が現れ、細かな凹凸を見ることが難しく、適量での処理が必要であった。

図 2 に、この処理を行って N_p を 20 まで処理回数を変化させた場合の SEM 像を示す。最初 (a) は数 μm から 50 μm の大きさの粉体であるが、 N_p が 1 の処理 (b) によって粒子が砕かれ、それらが部分的に付いた状態で、

全体として大きな粒子になっていた。それらは一様ではなく、大きく引き裂かれた部分と、あまり変化のない部分の両方が観察された。特に数十 μm の小さな粒子の変化が少なかった。 N_p が 2 になると形が歪な粒子は少なくなり、板状の粒子が増え、それらが数 20~50 μm 程度の均一な大きになることが分かった。

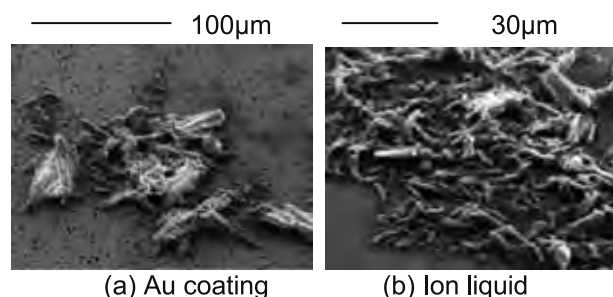


Fig.1 SEM images of dry cellulose particles milled by high pressure jet process for N_p of 1.

さらに回数を増やし N_p を 10 にすると、20~50 μm の大きな粒子は、観察されなくなり、6 μm 以下の小さな塊が多く観察された。これは、未解繊のセルロースの塊と思われる。この装置では、さらに回数を増加させてもこの傾向は変わらなかった。

次に解繊したファイバーが凝集しないように真空凍結乾燥にて試料を乾燥させて、SEM 観察を行った。この場合は、径が 100 nm 以下のファイバーからなる構造がよく観察された。

図 4 に、 N_p が 20 の溶液のセルロースを染色した後の OM 像を示す。(a)と(b)の倍率は、それぞれは 320 と 700 倍である。数十 μm の小さな粒子から最大でも 100 μm 程度の球状粒子が観察される。この部分が、溶液中のセルロース粒子の外径であると考えられる。

以上をまとめると、高圧ジェットミルによる解繊は、最初に原料粒子を破壊し、その後粒子の外側からファイバーが解繊されていく過程を経ることが分かった。最終的には、粉碎できない未解繊の塊とファイバーの状態になっていった。

溶液中のこのような形態変化から、解繊セルロースのマクロの評価ができないかを検討した。粒度分布には、レーザー回折法による測定と、自己相関関数を基にした動的光散乱法による測定の 2 種類がある。それらの測定原理から、評価方法を検討した。測定は、マルバーン社 MS3000 とゼータサイザー ナノ ZS を用いた。

レーザー回折法(LD: Laser diffraction analysis)は、数 μm 以下の粒子は Mie 散乱、それ以上は Fraunhofer 近似を使用している。Mie 散乱では屈折率の影響を受けるが、Fraunhofer 近似はその影響を受けず、表層で散乱した光の情報を基に計算を行っている。そのため、ポーラスな粒子の場合、その外径が計測されることになる。つまり、ファイバーのダメになっている解繊セルロースの外径を評価していることになる。

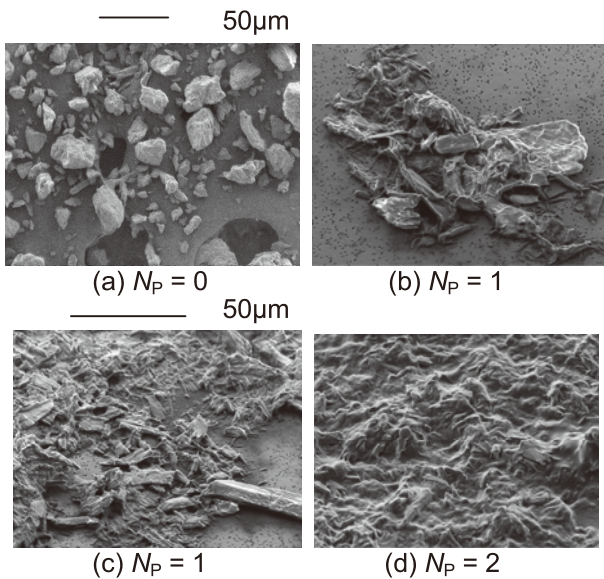


Fig.2 SEM images of cellulose particles for N_p of 0, 1 and 2.

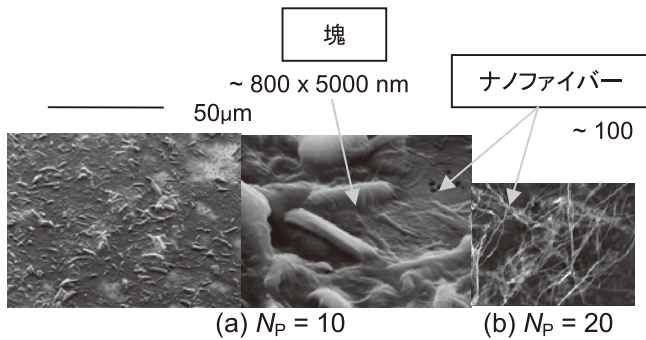


Fig.3 SEM images of particles and fibers for N_p of 10 and 20.

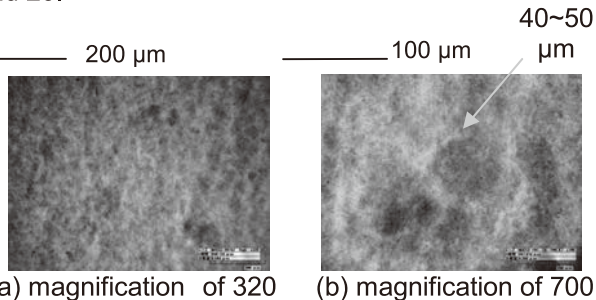


Fig.4 OM images of wet cellulose particles for N_p of 20.

一方、動的光散乱法(DLS)は、ブラウン運動している粒子のレーザー散乱光の揺らぎを、自己相関を用い評価している。この方式では、動きの速い nm オーダーの粒子径を計測していることになり、数 μm 以上の大きな粒子の揺らぎは遅くカットされる傾向がある。そのため、解繊されたナノファイバー径、あるいは、膨潤した表層のファイバーの径を計測していることになる。

図 5 に、計測された粒度分布を示す。すべて体積基準で記載してある。粒子外径を示す LD では、 N_p が 1 から 2 では、粉碎されるが粒子が付いたままなので、径が増加し、それ以降は約 $40 \mu\text{m}$ を中心にシャープになった。そして、 N_p が増加するにしたがって、セルロースの塊と思われる $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子が減少した。一方 DLS では、初期の N_p が 0 は、 100 nm の径のものはほとんど無いが、 N_p が大きくなるにしたがって 100 nm 以下の粒子が増加し、 N_p が 20 で 25 nm の粒子が存在するようになった。これは解繊されたファイバー径を示し、セルロース微小繊維の径に近い値である。

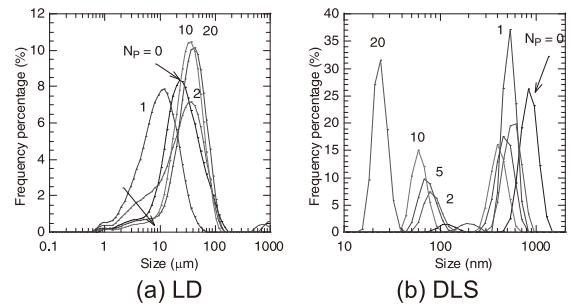


Fig.5 Size distributions of cellulose particles and fibers as a parameter of N_p .

3. まとめ

高圧ジェットミルによるセルロース粉体の解繊処理は、最初に粒子を粉碎し、その後粉碎粒子の外からファイバー状に解繊され、中心に未粉碎セルロースが残る構造になっていた。その構造から、外径はレーザー回折法、ファイバー径は動的光散乱法で評価できることが確かめられた。これらの分析手法から、解繊したナノファイバーのマクロの評価方法が可能になることを示した。今後、この手法を用いて複合材料に適したナノセルロースの開発を行う予定である。

キーワード: セルロース、解繊、高圧ジェットミル、イオン液体

Preparation of nano-cellulose and analysis of micro structure using technique of ion liquid

Evaluation Engineering Section; Satoshi IWATSUBO, Hiroyuki TANBO

Nano-cellulose fibers using wet jet milling process were prepared from cellulose particles. After the process, spacers were dried, the morphology and micro structure of the particles were observed by Scanning Electron Microscope SEM using technique of ion liquid. The shape of wet particles analyzed by optical microscope OM. The cellulose particles were teared and were disintegrated to nanofibers. The macro structure was changed from particles to large particle with outside of networks of fibers and inside of cellulose solid in a diameter smaller than $5 \mu\text{m}$. The morphology was analyzed by laser diffraction analysis and dynamic light scattering. The measurement technique was useful to monitor the process to prepare nanofibers.