

## セルロースナノファイバーの帯電および凝集挙動 Charging and aggregation behavior of cellulose nanofiber

○佐藤雄介\*・日下靖之‡・小林幹佳†

○Yusuke Sato\*・Yasuyuki Kusaka‡・Motoyoshi Kobayashi†

### 1. はじめに

環境中のナノファイバー状有機物の輸送が汚染物質の輸送を促進することが指摘されている。ナノ粒子は水中で凝集分散し、その輸送特性を変化させる。ナノ粒子の凝集分散は粒子間相互作用に支配されている。DLVO 理論によれば、粒子間の相互作用エネルギーは帯電挙動に左右される静電相互作用エネルギーとほぼ一定の van der Waals エネルギーの和によって表される。しかしながら、ナノファイバーの凝集分散を帯電挙動もふまえて系統的に研究した例は少ない。本研究では、セルロースマイクロフィブリルの表面を TEMPO 酸化し、表面に導入されたカルボキシル基の静電反発力によって分散させたセルロースナノファイバー(CNF)をモデル有機ナノファイバーとして使用した。CNF の帯電挙動を明らかにした上で凝集分散挙動を DLVO 理論によって検討することを目的とする。

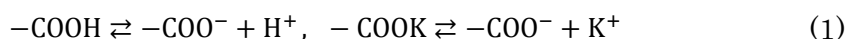
### 2. 実験方法

市販の CNF をサンプルとして入手した。イオン強度と pH は炭酸塩除去した KOH と KCl、HCl で調整した。電位差滴定法によって CNF の脱プロトン化量を測定し、電気泳動光散乱法によって電気泳動移動度を測定した。これらの結果と理論との比較により帯電挙動を明らかにする。さらに CNF 懸濁液を所定の溶液条件で調製し、一定時間経過後、動的光散乱法によって流体力学的直径を測定した。これにより凝集分散挙動を評価した。

### 3. 理論

原子間力顕微鏡による測定結果から CNF を直径 2.7 nm、長さ 302.5 nm の円柱粒子として解析した。

CNF の表面では以下の解離反応が起きて帯電していると考えられる。



上式の解離定数をそれぞれ  $pK_H$ 、 $pK_K$  と定義した。1pK-Poisson-Boltzmann モデルを用いて脱プロトン化したカルボキシル基量を計算し、帯電挙動を解析した。電気泳動移動度は Smoluchowski の式、Henry の式、Ohshima-Overbeek の式で計算し、円柱の曲率と電気二重層の緩和効果の影響を確認した。

粒子間相互作用エネルギーを反発的な静電相互作用エネルギーと普遍的に作用する引力的な van der Waals エネルギーの和として計算した。なお、静電相互作用エネルギーは 1pK-Poisson-Boltzmann モデルによって求めた表面電位を用いて計算した。相互作用する 2 つの円柱粒子が垂直配向、平行配向する場合においてそれぞれの凝集の捕捉効率を導出・計算し、凝集分散挙動を調べた。

\*筑波大学大学院生命環境科学研究科 Graduated School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba、‡ 国立研究開発法人産業技術総合研究所 National Institute of Advanced Industrial Study and Technology、† 筑波大学生命環境系 Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba、キーワード：コロイド・粘土

#### 4. 結果と考察

Fig.1 に脱プロトン化したカルボキシル基密度の測定値(記号)とモデルの計算値(曲線)を示す。 $pK_H=3.1$ 、 $pK_k=0.2$ とした際、KCl濃度が異なっても実験値と計算値は定量的に一致した。 $pK_H$ はCNF表面のカルボン酸である $\beta$ -D-グルクロン酸の酸解離定数の値3.28と同程度である。Fig.2にイオン強度50 mMにおける電気泳動移動度の測定値(記号)と計算値(曲線)を示す。表面からすべり面までの距離を0.3 nmとした際、実験値はOhshima-Overbeekの式による計算値とイオン強度が異なっても定量的に一致した。表面からすべり面までの距離は水和イオンの大きさと同程度であるため、妥当である。

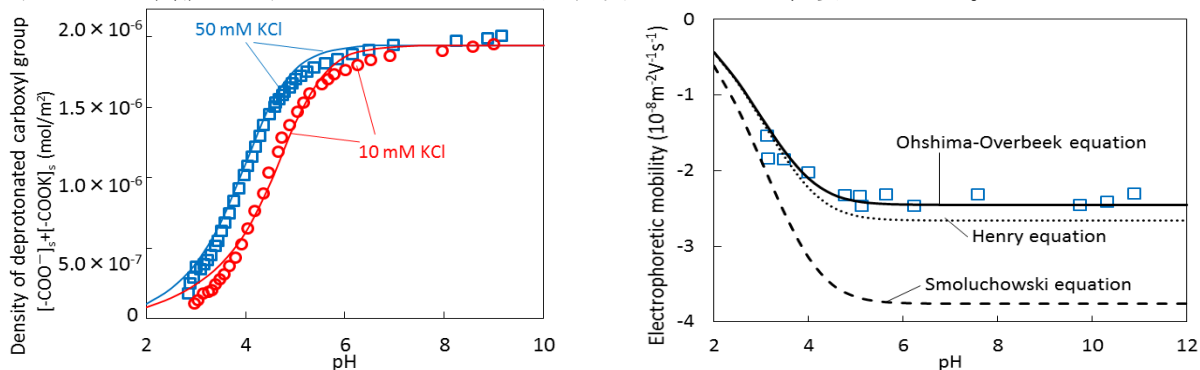


Fig.1 Density of deprotonated carboxyl group Fig.2 Electrophoretic mobility (50 mM)

Fig.3にイオン強度50 mMにおける流体力学的直径の測定結果をプロットしている。低pHでは流体力学的直径が増加しており、CNFが大きな凝集体を形成したと考えられる。Fig.4に凝集の捕捉効率の計算値を示す。実線は表面電位を用いた結果であり、破線はSmoluchowskiの式から計算したゼータ電位を用いた結果である。捕捉効率が1の場合、斥力は存在せず、衝突した粒子は全て凝集する。表面電位を用いた垂直配向の捕捉効率の計算値は流体力学的直径の増加と定性的に一致した挙動を示した。一方でゼータ電位を用いた捕捉効率の計算値は垂直と平行の両配向とも実験値と傾向が一致しなかった。Smoluchowskiの式よりもとめたゼータ電位は実際の表面電位より小さく、反発的な静電相互作用エネルギーを小さく見積もる懸念がある。

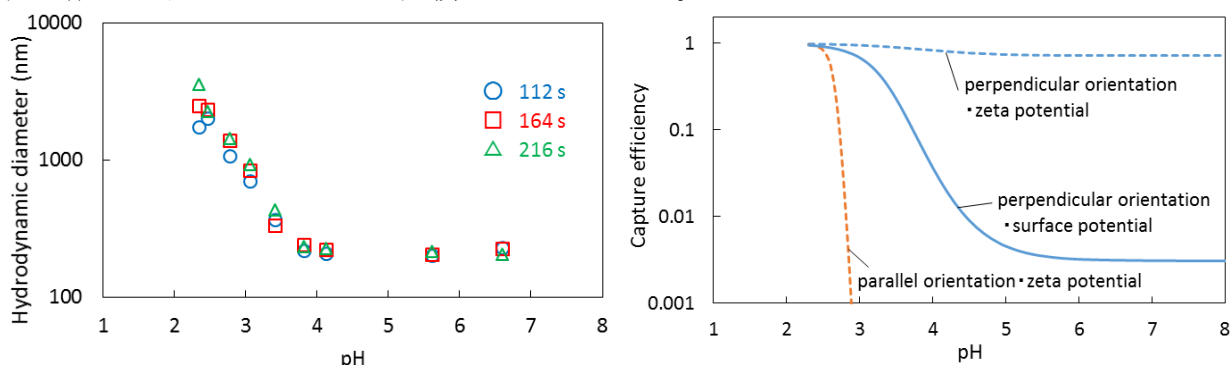


Fig.3 Hydrodynamic diameter (50 mM KCl) Fig.4 Capture efficiency (50 mM KCl)

#### 5. 結論

CNFの帯電と凝集挙動を明らかにした。すなわち帯電は $\beta$ -D-グルクロン酸のプロトン解離に起因する。CNFの電気泳動において二重層の緩和効果を考慮する必要がある。緩速凝集領域では、垂直配向で凝集していることが考えられる。CNFの凝集挙動を定量的に解析するためには表面電位を求める必要がある。