【一般論文／Transaction】

浸透圧を利用したセルロースナノファイバー分散水の濃縮

小瀬 亮太^{*1, #}・松下 明裕^{*2}・岡山 隆之^{*1}

^{*1}東京農工大学 大学院農学研究 環境資源物質科学部門

^{*2}東京農工大学 農学部 環境資源科学科

Concentration of Cellulose Nanofiber Dispersion by Osmosis

Ryota Kose^{*1, #}, Akihiro Matsushita^{*2}, and Takayuki Okayama^{*1}

^{*1}Division of Natural Resources and Ecomaterials, Institute of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology,
3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183-8509, Japan

^{*2}Department of Environmental and Natural Resource Sciences, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and
Technology, 3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183-8509, Japan

Abstract: Cellulose nanofiber (CNF) has recently emerged as a promising new bio-nanomaterial. Typically, a dispersion of CNFs with a high water content is prepared by chemical and/or mechanical treatment. A rapid water removing method of the CNF dispersion should be developed for its use. In this study, a new method to concentrate the CNF dispersion was investigated by using osmosis with a sucrose solution. This method achieved a concentration of 1 wt% dispersion of CNF into 19 wt%. The sucrose was also present in the concentrated CNF dispersion after osmosis. The concentration rate at 50 °C was higher than that at 23 °C. The concentration depended on the cutoff size of the molecular weight for the porous membrane. The porous membrane with a low-molecular-weight cutoff suppressed the amount of sucrose in the concentrated CNF dispersion, and increased the maximum CNF concentration of the CNF dispersion after osmosis.

(Received 26 September, 2017; Accepted 14 November, 2017)

1. 緒 言

セルロースナノファイバー(CNF)は、天然のセルロース繊維に化学的・物理的処理を施すことにより、幅4~100 nmまで解繊した繊維である[1]。CNFの表面には水酸基が多数存在し比表面積が非常に大きいことから[2]、水と相互作用しやすく、分散水の状態では高い保水性[3]や粘性、チクソトロピー性[4]を示すことが知られている。これらの性質を活かして、ボールペンのインクやスプレー形態の化粧品などに利用されている。また、飲料や粘性の高い食品への添加剤としての利用も検討されている[5]。

CNFの保水性や粘弾性を活かした利用の場合、CNFは天然セルロース繊維を原料として湿式法で調製される。湿式法には大別して化学的処理と物理的処理がある。化学的処理の代表的手法は、TEMPO触媒酸化法[6]である。本手法は、天然セルロース繊維を構成している3~4 nm幅のCNF表面にカルボキシル基を導入することによってCNFを単分散させる手法であ

る。物理的処理には水中カウンターコリジョン(ACC)法[7]やグラインダーを用いた方法[8]がある。ACC法は天然セルロース繊維分散水を互いに高速で衝突させることにより、CNFにまで微細化する手法である。また、グラインダーを用いた手法は、天然セルロース繊維を非常に狭い間隔の石臼形式でCNFにまで微細化する手法である。これらいずれの湿式法も、通常、1 wt%以下あるいは数%のCNF分散水として調製される。CNF分散水の保管や運搬効率を考慮すると、CNFの性状を維持しつつ可能な限り高濃度であることが望ましい。そこでCNF分散水の水分を減らす脱水・濃縮技術が重要となる。

現在考えられる脱水・濃縮法としてろ過法、遠心分離法がある。ろ過法[9]はCNFだけを捕捉しろ液として水を分離する方法である。通常、CNFの保水性が非常に高いために、自重でのろ過分離は不可能であり、減圧または加圧を必要とする。遠心分離法[10]は、比重の異なる水とCNFを遠心力により分離し、水を除くことで濃縮する方法である。いずれの方法も、大

corresponding author: Ryota Kose (E-mail: kose@cc.tuat.ac.jp)

量の CNF 分散水を短時間で濃縮するのは不可能である。

本研究では、短時間で大量の CNF 分散水の濃縮を可能とする手法として半透膜を用いて溶媒が溶液中に侵入しようとする浸透現象 (Osmotic Phenomenon) を用いた脱水・濃縮法を検討した。現在までに、セルロースナノクリスタル (CNC) 分散水の濃縮のためにポリエチレングリコール (PEG) を用いた報告例 [11] がある。効率的に高い浸透圧を働かせるには、溶質の溶解度が高く、また、高濃度溶解時の溶液粘度は低い方がよい。これらの観点から、PEG よりもスクロースの方が有利であると考え、本研究ではスクロースを選択した。また、CNF 分散水を濃縮するために、透析チューブに CNF 分散水を加え封入した後、チューブを飽和スクロース水溶液中に浸漬させ、浸透圧によってチューブ内から水を排出させた。

2. 実験

2.1 原料

CNF 分散水はスギノマシン社製 BiNF_i-s[®] (2 wt% 品) を用いた。スクロースは、和光純薬工業株式会社製 (和光一級) を用いた。

2.2 CNF 分散水の濃縮処理

2 wt% の CNF 分散水に純水を加え 1 wt% の CNF 分散水を調製した。シリンジを用いて 10 mL の CNF 分散水を分画分子量 12,000 (Dialysis Membrane, Viskase Companies, INC., 直径 21.4 mm, 材質: 再生セルロース) または分画分子量 3,500 (SnakeSkin[™] Dialysis Tubing, Thermo Fisher Scientific Inc., 直径 22 mm, 材質: 再生セルロース) の透析チューブに詰め、チューブの両端をクリップで塞いだ (図 1)。このとき、クリッ

Fig. 1 Osmotic treatment for the CNF dispersion in sucrose solution.

プ間の長さをおよそ 70 mm に調整した。このチューブをスクロース飽和水溶液に浸漬させた。浸漬時間は 1, 3, 6, 12, 24 時間、浸漬中の温度を 23℃, 35℃, 50℃ に設定し、各浸漬時間、温度で浸漬した後のチューブを回収した。スクロース飽和水溶液は、チューブ内の水が流出した場合においてもスクロース水溶液を飽和状態に保つため、未溶解のスクロース粒子が常に残存する状態にした。また、浸漬中はチューブ外のスクロース飽和水溶液中のスクロースの濃度差を小さくするために常にスターラー (SRS011AA, ADVANTEC[®]) で攪拌しながら行った。

2.3 濃縮後の CNF 分散水のスクロース濃度の測定

水中における CNF 存在下でのスクロースを定量するための検量線を作成した。1.2 wt% 濃度の CNF 分散水にスクロース濃度が 3, 6, 12, 18, 24, 30 wt% になるようにスクロースを加えた。スクロース/CNF 混合水をよく振りメンブレンフィルター (Toyo Roshi Kaisha, Ltd., 細孔径 0.45 μm, 材質: 混合セルロースエステル) を用いた減圧ろ過を行い、そのろ液を Brix 糖度計 (サンコー, 計測可能糖度 0~32%) で糖度を測定し、糖度とスクロース濃度の検量線を作成した。

浸透後の試料に所定の水を加え希釈、攪拌をした後の希釈液の一部をメンブレンフィルターを用いて減圧ろ過し、糖度計を用いてろ液の糖度を測定した。検量線からスクロース濃度を算出した。また、希釈液の残りは秤量瓶に入れ、105℃ で乾燥させ、水分の測定を行った。浸漬後の試料に含まれるスクロース濃度、CNF 濃度、水分は以下の式で算出した。

$$S = k \times X \times \alpha \quad (1)$$

S は浸漬後の試料中に含まれるスクロース濃度 (wt%), k は検量線の傾き, X は希釈液の糖度値, α は希釈比である。

$$C = \frac{y}{z} \times 100 \times \alpha - S \quad (2)$$

$$W = 100 - S - C \quad (3)$$

C は CNF 濃度 (wt%), W は水分 (wt%), y は乾燥後の試料の質量 (g), z は乾燥前の試料の質量 (g) である。

3. 結果および考察

3.1 CNF 存在下でのスクロース溶液の糖度値と濃度の関係

図 2 の横軸には、任意に調製したスクロース/CNF 混合水における既知のスクロース濃度を示し、縦軸には混合水のろ液に対して糖度測定し (1) 式により算出

Fig. 2 Relationship between measured and known sucrose content in sucrose / CNF mixture.

されたスクロース濃度との関係を示す。この混合水中における CNF 濃度は 1.2 wt% である。最小二乗法による近似直線の傾きが 0.97 であり相関係数が 0.99 であることから、CNF 存在下においてほぼすべてのスクロースがろ液中に存在していることを示した。つまり、本実験系において、スクロースの CNF への物理的な吸着は十分に少ないと考えられる。

3.2 浸漬時間に伴う CNF 濃度の変化

図 3 には、浸漬前後の試料の外観を示す。浸漬後は、浸漬前に比べて明らかにチューブ内部の体積が減少した。CNF はチューブ膜を通過できるサイズではないため、浸漬前のチューブ内の水が膜外に流出したと考えられる。

図 4 には、23℃ 条件下において分画分子量 12,000 の透析チューブを用いて 1, 3, 6, 12, 24 時間浸透させたときの CNF 濃度の変化を示す。CNF 濃度は 3 時間で急速に上昇し、6 時間後に 14 wt% まで達して定常状態となった。浸漬前のチューブ内の水分は 99 wt% であったが、浸漬 3 時間後に 51 wt% にまで減少した。浸漬後 6 時間まで減少し続け、約 35 wt% で定常状態となった。また、スクロース濃度は浸漬後 3 時間で 0 wt% から 36 wt% まで増加し、6 時間で 50 wt% となり、以降定常状態となった。すなわち、浸漬 1~3 時間の CNF 濃度の急速な増加は、水の大量かつ急速な流出に起因している。この実験で用いた透析チューブの分画分子量が 12,000 であり、分子量 342 であるスクロースを分画することはできないため、

Fig. 3 Appearance of CNF dispersions in tube a) before and b) after osmosis.

Fig. 4 Changes of CNF, sucrose and water content during immersion using dialysis tubing with molecular cut off of 12,000 at 23 °C.

スクロースが透析チューブ内に流入する。図 4 に示したように、スクロース濃度は約 50 wt% で定常状態となった。スクロース水溶液の飽和濃度は 67 wt% であり、理論的にチューブ内の糖度が飽和濃度になるまでスクロースの流入が進むはずであるが、この原因についてはさらなる検討が必要である。

3.3 浸漬温度の違いによる CNF 分散水の濃縮挙動への影響

図 5 には、分画分子量 12,000 の透析チューブに 1 wt% CNF 分散水を入れ、それぞれ 23℃, 35℃ および 50℃ でスクロース水溶液中に浸漬させたときの CNF 濃度の変化を示す。どの温度においても、CNF 濃度の最高値は 16 wt% になったが、温度が高いほど最高値に達する浸漬時間が短くなった。また、50℃ の条件で浸漬すると、CNF 濃度は一旦最高値に達した後、急激に低下した。35℃ のときも同様に一旦 CNF 濃度が増加した後、多少減少した。図 6 には、各温度で浸透させた後のチューブ内のスクロース濃度の変化

Fig. 5 Effect of immersion temperature on CNF concentration during immersion.

Fig. 6 Effect of immersion temperature on sucrose concentration during immersion.

を示す。浸漬温度 23℃ に比べて、35℃、50℃ で浸漬させると、1～3 時間の浸漬時間で急激なスクロース濃度の増加が認められた。図 7 には、各温度で浸漬させた後のチューブ内の水分を示す。23℃ に比べて 35℃ および 50℃ の浸漬条件では 1～3 時間で水分減少率が大きかった。23℃ と 35℃ では、6 時間後に約 35% で定常状態になったが、50℃ では水分が増加した。

図 6 および 7 に示すように、50℃ で 3～6 時間の浸漬条件で水の流入が生じ水分は 8 wt% 増加し、スクロース濃度は 2 wt% 増加した。図 5 に示す 50℃ の 3～6 時間の浸漬時間で CNF 濃度が 10 wt% 低下したが、この原因は水の流入が主因である。50℃ の浸漬 3～6 時間の間で水の流入が生じた理由として以下のことが考えられる。浸透圧と温度には、以下の関係が成り立つことが知られている [12]。

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

π は浸透圧 (atm), M はモル濃度 (mol/dm³), R は

Fig. 7 Effect of immersion temperature on water content during immersion.

気体定数 (atm · dm³ · K⁻¹ · mol⁻¹), T は温度 (K) を示す。すなわち、浸漬温度が高いほど浸透圧は大きくなる。そのため、23℃ に比べて 50℃ の浸透圧は大きくなり、浸漬直後からチューブ内の水の流出が迅速に進んだ可能性がある。3～6 時間の浸漬時間で一時的に水の過剰流出が生じた結果、浸透圧が逆向きに作用し水の流入が生じたと考えられる。

3.4 透析チューブの分画分子量の違いによる CNF 分散水の濃縮挙動への影響

図 8 には、分画分子量 12,000 と 3,500 の透析チューブを利用し浸透圧を起こした時の CNF 濃度を示す。分画分子量 3,500 の透析チューブを用いることでより効果的に CNF 濃度を高めることができ、浸漬 6 時間後に CNF 濃度を 18 wt% にまで濃縮できた。これは分画分子量 12,000 のときより 4 wt% 高い。また、CNF 濃度 18 wt% を経過した後、浸漬 24 時間後に CNF 濃度は低下した。これらの結果より、スクロースの分子量に比べ桁以上大きな分画分子量の透析チューブを用いる場合において、分画分子量の小さい方が効率的に CNF 分散水を濃縮し、浸漬時間に最適値が存在する可能性を新たに見出した。次に浸漬後のチューブ内

Fig. 8 Effect of molecular cut off size of dialysis tubing on CNF concentration during immersion at 23 °C.

Fig. 9 Effect of molecular cut off size of dialysis tubing on sucrose concentration and water content during immersion at 23 °C.

のスクロース濃度と水分を図9に示す。分画分子量3,500の透析チューブを用いた場合、分画分子量12,000のチューブよりスクロース濃度が小さくなった。分画分子量3,500を用いたとき、浸漬6時間後の水分は、分画分子量12,000と比べて大きくなったが、スクロース濃度の低下の程度が水分の増加分よりも大きくなったために、CNF濃度が高くなった。

分画分子量12,000よりも分画分子量3,500の透析チューブを用いた場合にスクロース濃度が低くなった原因として、以下のことが考えられる。スクロースの分子量が342であるのに対して、水の分子量は18である。分画分子量12,000の膜では、これらの分子量差が透析チューブを介した流出入挙動に影響を及ぼさなかった。3,500の分画分子量では、スクロースが透析チューブを通過するものの、分子量の大きいスクロースの透過速度が水に比べて小さくなったと推測される。

分画分子量3500の透析チューブを用いて3時間濃縮させた時のCNFの再分散性を、希釈、攪拌し、静置した後の沈降部の高さにより簡易的に評価した。その結果、濃縮前のCNFと比べて同等以上の分散性である可能性を示した。今後、各種顕微鏡を用いてより詳細な分析をする必要がある。

4. 結 論

スクロース水溶液にセルロースナノファイバー(CNF)分散水の入った透析チューブを浸漬させることにより、CNF分散水の脱水・濃縮に成功した。

分画分子量12,000の透析チューブを用いた場合、浸漬温度23℃において、6時間で1 wt%から14 wt%までCNF濃度を向上することができた。また、浸漬温度を上げたときCNF濃度の最高値である16 wt%に達する浸漬時間が短く、23℃から50℃の浸漬条件で50℃が最も効率よく濃縮できることが明らかとなった。分画分子量3,500の透析チューブを用いた場

合、CNF濃度が1 wt%から19 wt%まで増加した。また、分画分子量12,000よりスクロース濃度の増加を抑制できた。

本手法を用いることによって、大量のCNF分散水を比較的短時間で脱水・濃縮できる可能性が示された。また、浸漬温度を高くすることにより濃縮速度が増加し、分画分子量を小さくすることによりスクロース濃度を小さくできることが判明した。

文 献

1. A. Isogai, *J Wood Sci*, **59** (6), 449–459 (2013).
2. C. Moser, G. Henriksson, M. E. Lindström, *Bioresources*, **11** (3), 7124–7132 (2016).
3. C. S. Hu, Y. Zhao, K. C. Li, J. Y. Zhu, R. Gleisner, *Holzforchung*, **69** (8), 993–1000 (2015).
4. A. Karppinen, T. Saarinen, J. Salmela, A. Laukkanen, M. Nuopponen, J. Seppälä, *Cellulose*, **19** (6), 1807–1819 (2012).
5. C. Gómez H., A. Serpa, J. Velásquez-Cock, P. Gañán, C. Castro, L. Vélez, R. Zuluaga, *Food Hydrocolloid*, **57**, 178–186 (2016).
6. T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules*, **7** (6), 1687–1691 (2006).
7. T. Kondo, R. Kose, H. Naito, W. Kasai, *Carbohydr. Polym.*, **112**, 284–290 (2014).
8. K. Abe, H. Yano, *Cellulose*, **16** (6), 1017–1023 (2009).
9. H. Sehaqui, Q. Zhou, O. Ikkala, L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **12** (10), 3638–3644 (2011).
10. F. Jiang, T. Kondo, Y. L. Hsieh, *Acs Sustain Chem Eng*, **4** (3), 1697–1706 (2016).
11. J. Araki, M. Wada, S. Kuga, T. Okano, *Langmuir*, **16** (6), 2413–2415 (2000).
12. P. Atkins, J. D. Paula, *Atkins' Physical Chemistry* ninth edition, Oxford University Press, p.173 (2010).