

非対称フローFFFとMALSを用いた セルロースナノ結晶の長さと厚さの測定

一般情報

ID0048

アプリケーション：天然ポリマー

テクノロジー：AF4-MALS

機器構成：AF2000 MT, PN3621 MALS

キーワード：非対称フローFFF、セルロースナノ結晶、長さ、厚さ

はじめに

セルロースは地球上で最も豊富な天然ポリマーで、植物、海洋動物、藻類、細菌に含まれています。セルロースナノ結晶(CNC)は、ほとんどが酸加水分解にて天然セルロースから分離されます。CNCは、低熱膨張、光透過性、再生可能性、生分解性、低毒性、低コストなどの特性があり、ポリマー補強、フォトニック結晶、ドラッグデリバリー、水処理膜、および生物医学装置等の産業用途で広く使用されています[1]。CNCのレオロジーと制御特性は、サイズ、形状、表面積に影響されるため、CNCのサイズ特性評価は重要となります。AF4-MALSを接続した非対称フローFFF(AF4)[2]は、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、動的光散乱(DLS)等のバルク特性評価手法に代わる測定法です。AF4-MALSの主な利点は高分解能と高速分析時間です。この研究では針葉樹亜硫酸パルプから分離したCNCサンプルをAF4-MALSで分析し、結晶の長さと厚さを測定しました。

セルロースナノ結晶のAF4-MALS分析

図1はバルクCNCサンプルのAFM画像を示しています。サンプルは、20~550 nmの範囲の結晶長を持つ幅広い分布を有していました。AF4-MALS分析から得られたCNCサンプルのフラクトグラムを図2に示し、MALSによって測定された散乱強度(90度、黒い実線)が保持時間に対してプロットされています。二乗平均平方根(RMS)と流体力学的半径プロファイルも、保持時間の関数としてプロットされ、図2に示されています。MALSから計算されたRMS半径(R_g 、赤い丸)はCNC分布上、半径範囲40~60 nmとなりました。結晶の細いロッド構造を想定すると、RMS半径は以下の式を使用してロッドの長さと体積に変換できます：

$$\text{ロッド長さ} = 2\sqrt{3} R_g \quad (1)$$

$$\text{ロッド体積} = \pi/2 \sqrt{3} R_g \tau^2 \quad (2)$$

τ がロッドの厚さとなります。

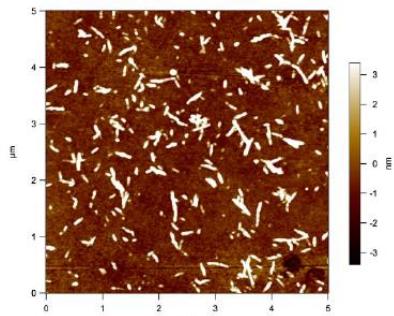


図1：バルク CNC サンプルの AFM 画像

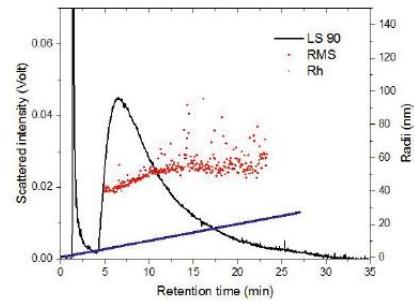


図2：CNC サンプル、RMS.と Rh 半径プロファイルの

AF-4MALS フラクトグラム

FFF理論を使用することで保持時間から流体力学的半径を算出することができます(Rh、図2の青丸)。CNCサンプルのRhプロファイルは、5~30 nmの同等の球面半径範囲を示しました。CNC流体力学体積は、Rhから次の式を使用して計算できます。

$$\text{流体力学的体積} = 4\pi/3 \text{ Rh}^3 \quad (3)$$

CNCの厚さは(2)と(3)の式を使用して算出できます。

$$\text{ロッド厚さ } \tau \approx 1.24\sqrt{(Rh^3/Rg)} \quad (4)$$

図3(左のグラフ)は、AFMおよびAF4-MALSにより測定されたCNC長の分布を比較しています。AF4-MALS分布は、式(1)を使用してRMS半径データから取得されました。どちらの手法でも、平均長が170 nmの同様の分布が示されました。

図3(右のグラフ)は、式(4)から計算されたCNC厚さのプロファイルをCNC分布全体で示しています。CNCの厚さは1 nmから20 nmの範囲で、平均値は 4.3 ± 3.4 nmでした。CNCの厚さおよびRMS半径の傾向を比較すると、分布の上端に单一のCNCが集束(バンドル)されている可能性があります。

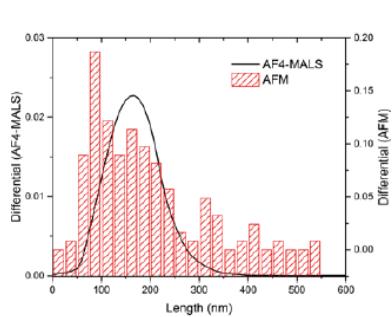
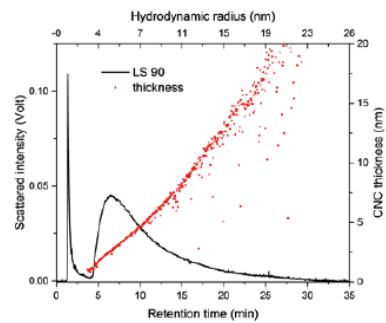


図3：AFM およびAF4-MALSから取得したCNC長の分布(左)



保持時間と流体力学的半径の関数としてのCNC厚さプロファイル(右)

まとめ

AF4-MALSは40分という比較的短い分析時間でサイズと厚さを測定し、多分散CNCサンプルの特性評価を行うことができました。CNC長の分布は、AFM分析の結果とよく一致しました。CNC Rh(AF4から取得)およびRMS半径(MALSから取得)は、CNC厚さの計算に使用されます。CNC厚さプロファイルは広い分布を示し、分布の大きい方の端に単結晶が凝集していることを示唆しています。

参考文献

-
- [1] Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y. et al., Current Opinions in Biotechnology, 2016, 39, 76-88.
 - [2] Ruiz-Palomero C., Soriano L.M., Valcarcel M., Microchimica Acta, 2017, 184(4), 1069-1076.