

セルロースナノファイバーの 熱重量測定 (TG)

地球温暖化対策として二酸化炭素削減の目的から植物由来のカーボンニュートラルな材料であるセルロースナノファイバー (CNF) が注目を集め研究開発が進められています。CNF は植物の主成分であるセルロースから抽出した繊維状材料です。軽量、高強度、高弾性率など多くの利点があり、鋼鉄の5分の1の重量で5倍の強度があるとされており自動車部品などへの用途が期待されています。ここでは、CNF の用途開発における課題の1つである熱安定性について熱重量測定 (TG) により検討しました。

A. Naganishi

■ 試料

測定に供した試料は6種類

- ① 木質由来のセルロースナノファイバー
BiNF-i-s® (スギノマシン) の繊維長が異なる
3種類 (標準、極長、極短)
- ② 木質由来ではないセルロースナノファイバー
発酵ナノセルロース (NFBC)
カルボキシメチルセルロース (CMC)
TEMPO 酸化 CNF

■ 試料の調整

水に分散したCNFを80℃8時間熱処理を行い乾燥させました。TEMPO酸化CNF、NFBCでは乾燥により変色が見られました (図1)。

- ①木質由来のセルロースナノファイバー
標準 極短 極長



- ②木質由来ではないセルロースナノファイバー
TEMPO 酸化 CNF NFBC CMC



図1 80℃8時間乾燥後の試料

■ ①-1 木質由来 CNF の熱重量測定

木質由来の繊維長が異なる3種類のCNFの熱重量測定を行いました (図2)。通常 (1.5mm) より深い、高さ5mmのマクロセルに試料を入れ加熱しましたが膨張した試料がセルからあふれ出したため、ガスの通気性を確保できる穴開き蓋を落とし蓋として使用しました。80℃8時間の熱処理ではまだ乾燥が不十分であり200℃付近まで水の蒸発と見られる減量が続きその後250℃付近からCNFの分解が始まっています。

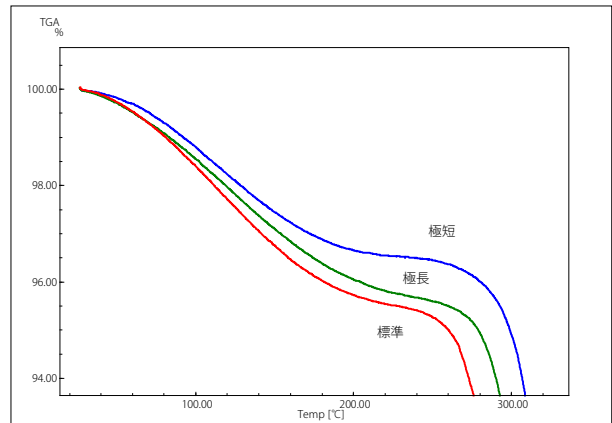


図2 80℃8時間乾燥した木質由来CNFのTG曲線

次に水分除去のため、更に80℃で2時間乾燥させた後、熱重量測定を行いました (図3)。水分除去後も重量減少が2段階になり、低温での分解あるいは揮発物の存在が示唆されました。100℃からの5%減量時の温度を比較すると、標準285℃、極長304℃、極短312℃となり、繊維長により分解温度に違いが見られ、標準→極長→極短の順に分解温度が上昇し熱安定性が高いことがわかりました。

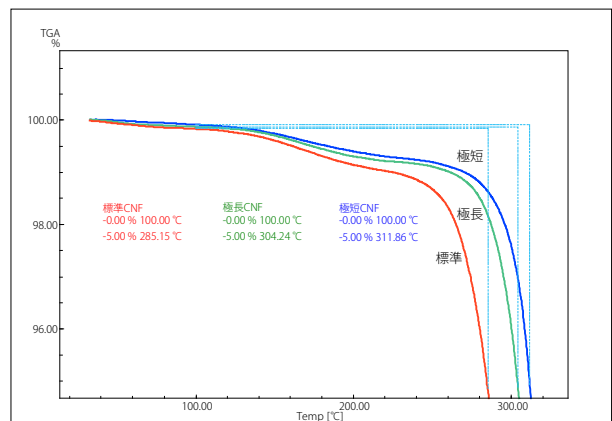


図3 追加乾燥した木質由来CNFのTG曲線

①-2 木質由来 CNF と純度 97%以上のセルロース粉末の比較

図3の木質由来の極長 CNF と純度 97%以上のセルロース粉末の TG 曲線を比較しました(図4)。極長 CNF は 140℃付近と 260℃付近から 2 段階で減量が見られます。高温側に見られる 2 段階目の減量(分解)の温度は、セルロース粉末の減量(分解)の温度とほぼ一致しました。よって 1 段階目の減量はセルロース以外の含有物に起因していることが示唆されました。

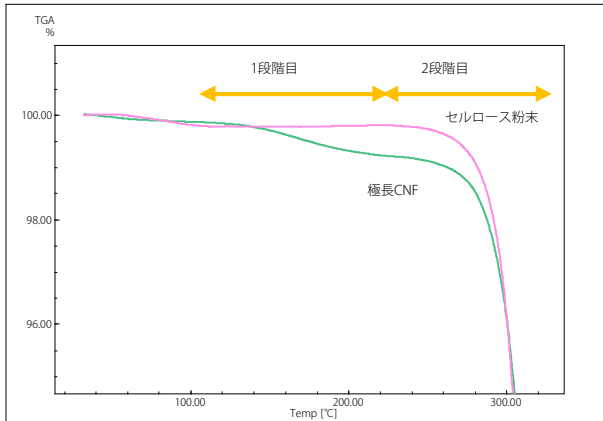


図4 追加乾燥後の木質由来 CNF (極長) とセルロースの TG 曲線

② 木質由来ではない CNF の熱重量測定

80℃ 8時間の熱処理を行うと図1に見られるように TEMPO 酸化 CNF と NFBC は変色しており、すでに熱劣化している可能性があります。熱重量測定を行うと加熱中、残存している水の蒸発が生じ、減量が落ち着かないまま CNF の分解が始まっています(図5)。

また、3種類の試料によって温度や分解挙動に違いが見られました。

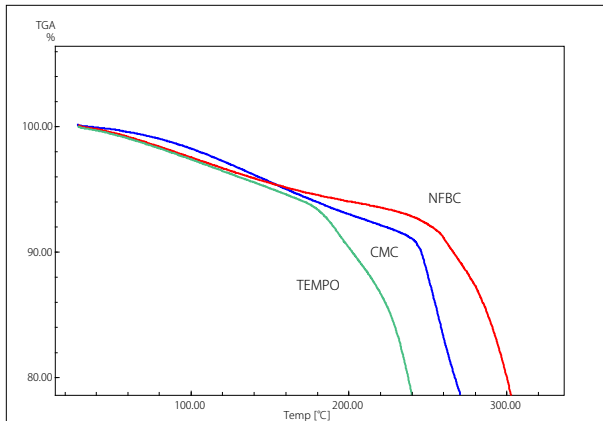


図5 80℃ 8時間乾燥した非木質由来 CNF の TG 曲線

TEMPO 酸化 CNF に関して、変色について確認するため減圧乾固により乾燥させた後、更に水分を蒸発させるため 80℃で 50 分乾燥させた試料を作成しました(変色なし)。減圧乾固させた TEMPO 酸化 CNF と 80℃ 8時間乾燥させた TEMPO 酸化 CNF の TG 曲線を比較しました(図6)。分解開始温度を接線交点温度で比較すると、減圧乾固は 222℃、80℃ 8時間乾燥は 182℃と変色の見られた 80℃ 8時間乾燥は低温から分解が始まっており、長時間の熱処理により劣化が進行したことが示唆されました。

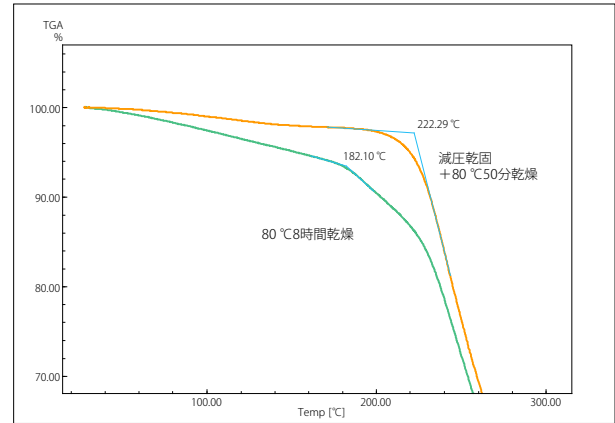


図6 TEMPO 酸化 CNF の減圧乾固品と 80℃ 8時間乾燥品の TG 曲線

CMC に関して水分の影響を取り除くため、80℃ 8時間処理した試料を更に 80℃で 2時間乾燥しました。水分除去後も重量減少が 2段階で起こっていることが確認できました(図7)。5%減量時の温度で比較すると、CMC は 243℃、セルロース粉末は 303℃と CMC の方が分解温度が低いことがわかりました。

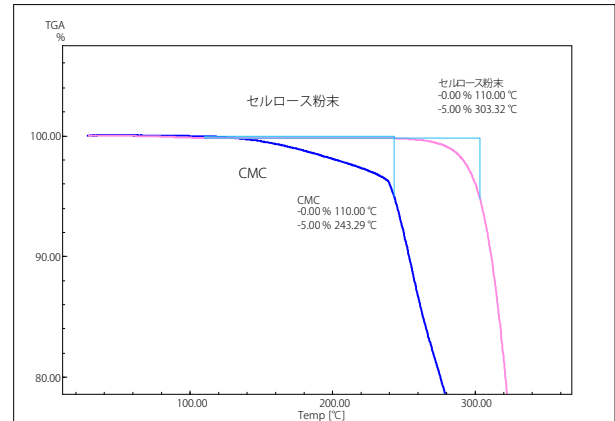


図7 CMC 追加乾燥品とセルロースの TG 曲線

まとめ

CNF の実用上の課題の 1 つとなるのが熱安定性ですが、この評価に今回のように熱重量測定による分解温度や分解挙動の解析が有効であると考えられます。

関連資料:

- ・ アプリケーションニュース S30: セルロースナノファイバーの観察と繊維長・繊維幅の計測、島津製作所
- ・ アプリケーションニュース Q121: セルロースナノファイバーの繊維長・分散性評価、島津製作所

BinFi-s は、株式会社スギノマシンの登録商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行: 2019年 12月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。