

Application News

No. S31A

表面観察

孤立分散型セルロースナノファイバーの 繊維長と分散性の評価

はじめに

セルロースは、植物細胞壁の主成分である多糖類です。セルロースをナノメートルサイズまで解繊したナノセルロースの中で、繊維径が4~100 nm、繊維長が数 μ m程度、高アスペクト比(100以上)のものがセルロースナノファイバー(Cellulose Nanofiber: CNF)と呼ばれ、最先端のバイオマス新素材として注目されています。

CNFは、軽量で高強度であることに加え、高いガスバリア性や吸着性、透明性などの優れた機能を持ちます。また、植物繊維由来であることから生産や廃棄に関する環境負荷が小さい素材です。今後は、自動車部材、電子材料、包装材料等への応用が期待されています。

CNFの基礎物性の評価方法が未確立であることは、現在の課題のひとつです。なかでも基礎的な計測として、CNFの繊維長や繊維径は、CNF複合材料の機械的強度等にも影響することが考えられ、その計測手法の確立が求められています。Application News No. S30¹⁾では、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)を用いた繊維長・繊維径の計測手法を紹介しました。

今回は、SPMに加えて、粒子径測定装置と紫外可視分光光度計の活用を検討しました。

粒子径測定装置は、品質管理用途等で迅速に多量の繊維を評価する手法として、紫外可視分光光度計は、マトリックス(母材)中におけるCNFの分散性向上のため、繊維長と分散性の相関を評価する目的です。

以下、シングルナノ粒子径測定装置IG-1000 Plus、および走査型プローブ顕微鏡SPM-9700HTTM(以下、SPM-9700HT)による繊維長の評価と、紫外可視分光光度計UV-2600による分散性の評価を紹介します。図1に各装置を示します。

R. Fujii, K. Sobue, T. Sumoto



図1 シングルナノ粒子径測定装置 IG-1000 Plus (左上)
走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HTTM (右上)
紫外可視分光光度計 UV-2600 (下)

孤立分散型 TEMPO 酸化 CNF

繊維が完全に解きほぐされ、溶液中で凝集せずに分散した状態を保つCNFを孤立分散型と呼びます。ここでは、TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)触媒酸化と呼ばれる化学反応と軽微な機械処理を組み合わせることにより、ナノメートルサイズにまで解きほぐされた孤立分散型であるTEMPO酸化CNFを評価しました。TEMPO酸化CNFは、3~4 nmの均一な繊維径をもち、溶液中における分散性と透明度の高さが特徴で、樹脂やゴムとの複合材料や塗料など工業用として広く活用されることが期待されています。

IGによる繊維長の評価

図2に示す機械処理時間【10分】と【120分】のTEMPO酸化CNF溶液を、濃度0.1 wt%に調製し、IG-1000 Plusで測定しました。

IG法(Induced Grating Method、誘導回折格子法)では、周期的に配置した電極に交流電圧を印加することにより、粒子群で構成される回折格子が溶液中に作られ、交流電圧を停止するとそれが拡散・崩壊します。大きな粒子はゆっくりと、小さな粒子は急速に拡散し、この拡散のプロセスが回折光強度の変化として検出され、粒子径分布を表すピークとして出力されます。粒子径分布測定結果を図3に示します。

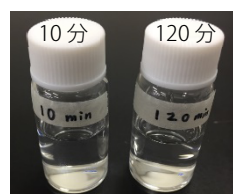


図2 TEMPO 酸化 CNF

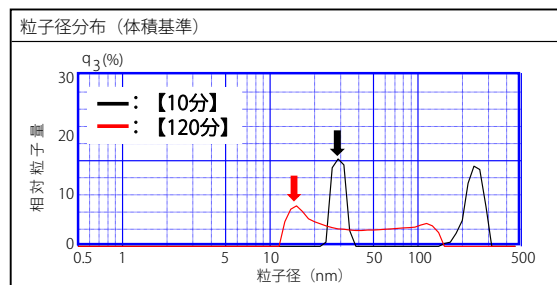


図3 粒子径分布測定結果

【10分】では30 nmと250 nmに、【120分】では10~150 nmの範囲に幅広いピークが検出されました。図3矢印で示したとおり、相対粒子量が最大となる粒子径は、【10分】では約30 nm、【120分】では約15 nmで、機械処理時間が長いほど粒子径が小さいことが示されています。ただし、IGでは粒子径として繊維長だけが検出されるのではなく、繊維長と繊維径が平均化された情報も粒子径として検出される可能性があります。

そこで、IGの測定結果が繊維長を計測したものであるかを検証するため、ナノメートル台の分解能を持つSPMによる観察を行いました。

■ SPM による繊維長の評価

機械処理時間【10分】と【120分】のTEMPO酸化CNF溶液を、濃度0.001 wt%に調製し、劈開したマイカ表面に滴下して乾燥後にSPM-9700HTで観察しました。

繊維長・繊維径の計測には、粒子解析ソフトウェアを用いました。まず、取得した三次元形状像からCNFを粒子として輪郭抽出します。次に、抽出した複数の粒子に対して特徴量を計算し、統計的に解析することができます。SPM-9700HT専用の粒子解析ソフトウェア²⁾には、長さや高さなどの特徴量29種類が用意されています。

CNFは高アスペクト比であり、長さに対して幅は十分に小さく無視できる程度であるため、抽出完了後の特徴量を用いて、繊維長は「周囲長÷2」として算出しました。

図4に形状像、図5(a)(b)に【10分】と【120分】の抽出過程の画像と計測結果をそれぞれ示します。

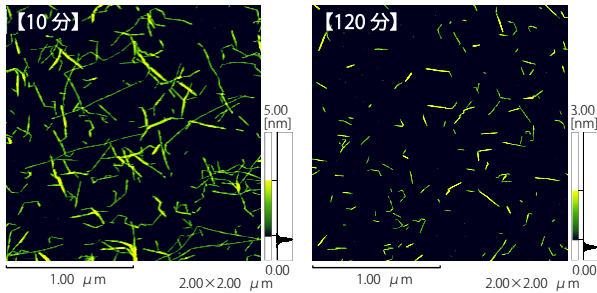


図4 CNFの形状像

左：【10分】、右：【120分】（観察視野：2 μm×2 μm）

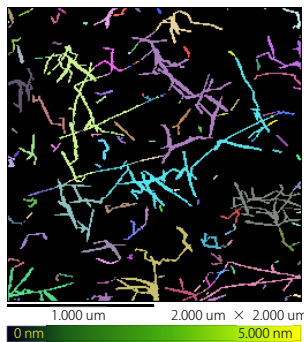


図5(a) 【10分】の抽出過程の画像と計測結果

抽出繊維数	152
平均周囲長	400 nm
平均繊維長 「平均周囲長÷2」	200 nm

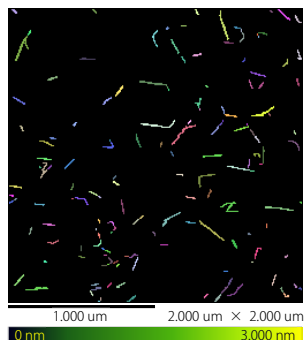


図5(b) 【120分】の抽出過程の画像と計測結果

抽出繊維数	157
平均周囲長	100 nm
平均繊維長 「平均周囲長÷2」	50 nm

【10分】【120分】の平均繊維長はそれぞれ200 nm、50 nmと算出されました。このSPMによる結果と、【10分】で30 nmと250 nmに、【120分】で10~150 nmにピークが検出されたIGの結果は、一部がよく一致しており、IGにより繊維長を評価できる可能性が示唆されています。また、IGの結果において、SPMによる結果と一致しない範囲にもピークが検出されるのは、繊維長と繊維径が平均化された情報も含むためだと推測されます。

■ UVによる分散性の評価

溶液中におけるCNFの分散性を評価するため、UV-2600による直線透過測定と、付属品として積分球を用いた全光線透過測定を行いました。直線透過測定では試料をまっすぐ通過する光のみを測定し、全光線透過測定では散乱光を含めて試料を通過するすべての光を測定します。両測定結果が同じ場合は、試料が透明であること、違う場合は濁っていることが推測できます。表1に測定条件、図6に測定結果を示します。

表1 UV-2600による測定条件

付属品	: 積分球 ISR-2600 Plus
測定波長範囲	: 200 nm~900 nm
スキャンスピード	: 中速
サンプリングピッチ	: 1.0 nm
測光値	: 透過率
スリット幅	: 2 nm (UV-2600) 5 nm (UV-2600+ISR-2600 Plus)
光源切替波長	: 323 nm

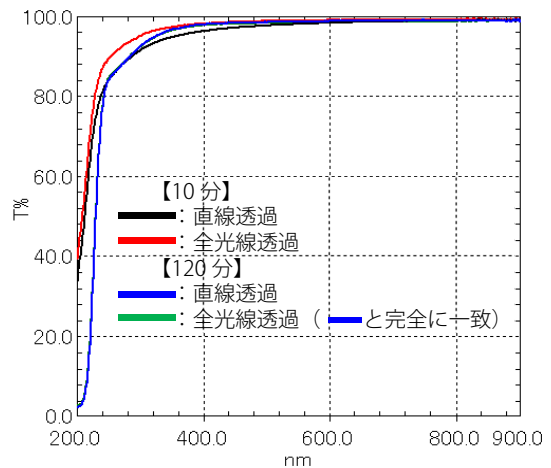


図6 測定結果

【10分】では、紫外領域である200~400 nmにおいて、全光線透過測定での透過率が直線透過測定での透過率よりも高くなりました。溶液中で一部のCNFが凝集し、光が散乱したと推測できます。一方、【120分】は両者の透過率が完全に一致しているため、CNFの凝集がほとんどなく、分散性が高いといえます。

■ まとめ

IGはCNF溶液をそのまま測定でき、SPMによる繊維長の計測結果と良好な相関をもつ結果が得られることを明らかにしました。より迅速に多量の繊維を評価する手法として、IGの活用が期待できます。また、粒子径測定装置の中で0.5 nm~200 nmを測定対象範囲とするIGは、溶液中での分散性が高く、比較的繊維長が短い孤立分散型CNFの測定に適していることがわかりました。今後、TEMPO酸化CNF以外の試料でも検討が必要です。

CNFの分散性は、UVによる直線透過測定と全光線透過測定を利用することで評価できました。繊維長が短い【120分】の方が溶液中におけるCNFの凝集が少なく、分散性が高いことが示されました。

<謝辞>

本測定を行うにあたり、東京大学大学院 農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 磯貝教授から、TEMPO酸化CNF試料のご提供と有益な議論をいただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Application News No. S30 「セルロースナノファイバーの観察と繊維長・繊維径の計測」

SPM-9700HTは、株式会社島津製作所の商標です。

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：2018年4月

A改訂版発行：2021年1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。