

セルロースナノファイバーの N_2 ならびに H_2O

吸着等温線を用いたキャラクタリゼーション

概要

セルロースナノファイバーは鉄鋼の5分の1の軽さで、7~8倍の強度を持つナノ繊維です。とりわけTEMPOセルロースナノファイバー (TOCN) は機械解繊とは異なるため、繊維同士の絡まりが少なく、高い注目を集めています。各キャラクタリゼーションの確立が十分ではありません。そこで、当社では、TOCN 水溶液中に $NaClO$ を 10mmol ならびに TBA (tert-ブチルアルコール) を重量%で (10%、20%、40%) 加え、凍結乾燥させた各試料を用いて、 $N_2(77K)$ ならびに $H_2O(298K)$ 吸着等温線による TOCN のキャラクタリゼーション (比表面積、外部表面積、1次繊維径、親疎水性評価) を行いました。

評価装置

■高精度ガス/蒸気吸着量測定装置 BELSORP-MAX II

測定原理：定容量式ガス吸着法+AFSM
測定範囲：
比表面積; 0.0005m²/g~
細孔分布; 直径 0.35~500nm

■比表面積・細孔分布測定装置 BELSORP MINI X

測定原理：定容量式ガス吸着法+AFSM
測定範囲：
比表面積; 0.01m²/g~
細孔分布; 直径 0.7~500nm

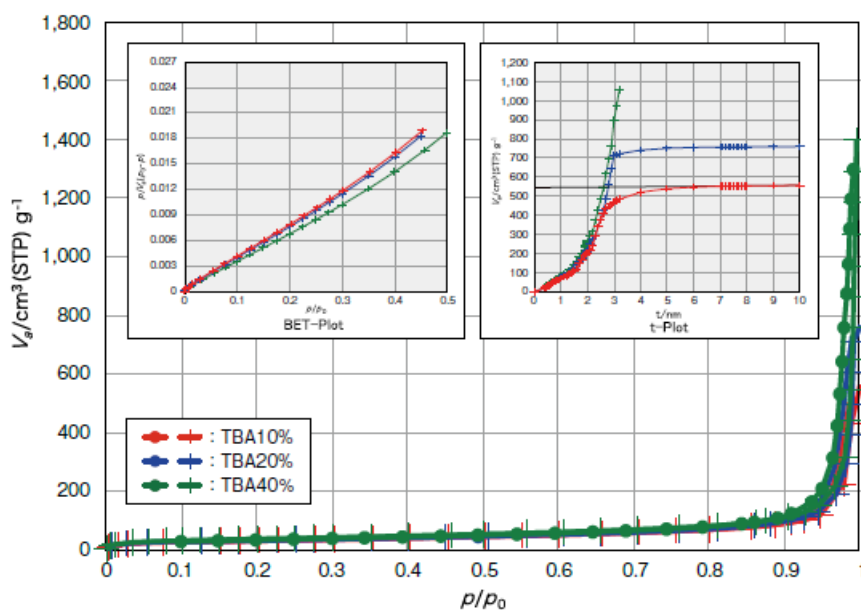
■真密度測定装置 BELPYCNO

He ガス置換法
10、3.5、1.0cm³



測定結果

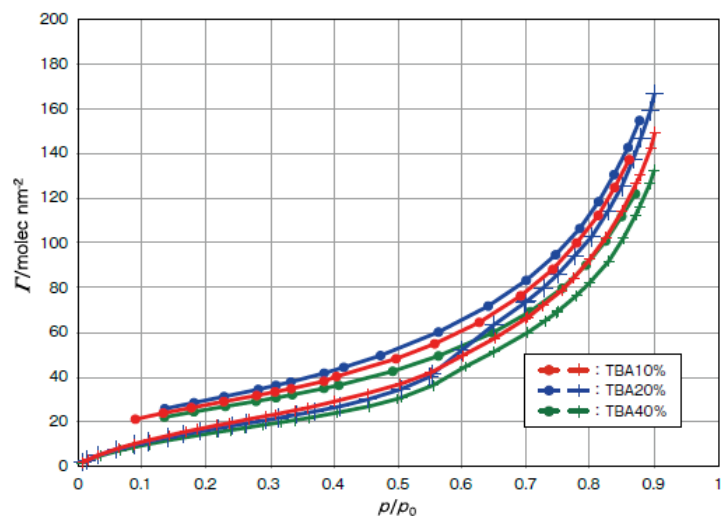
測定試料：TEMPO セルロースナノファイバー



測定機器：BELSORP-miniX

図1: TOCN の N_2 (77K) 吸着等温線

(図1内 左図: 比表面積評価用 BET-Plot, 右図: 外部表面積評価用 t-plot. 基準 t コーブ; FHH 使用)



測定機器 : BELSORP-max II

図 2 : TOCN の H₂O (298K) 吸着等温線
(縦軸 : 単位面積当たりの H₂O 分子の数)

表 1 : TOCN の真密度測定

サンプル名	条件	TOCN		
	TBA	10%	20%	40%
真密度	g/cm ³	2.0284	2.1592	1.9734

測定機器 : BELPycno

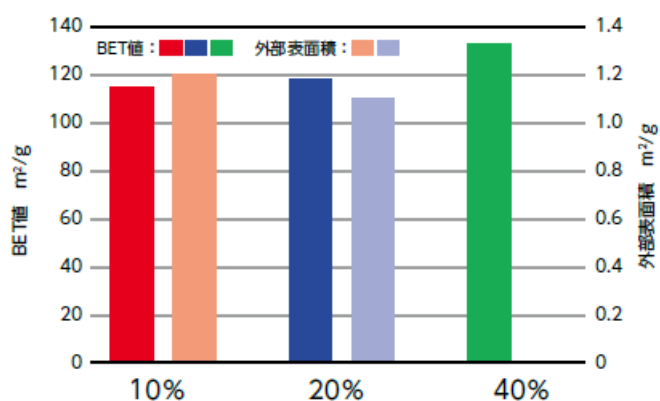


図 3 : TOCN BET 比表面積ならびに外部表面積比較

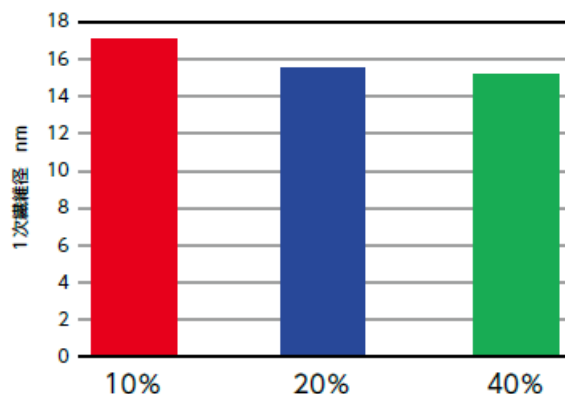


図 4 : TOCN 1 次繊維径評価

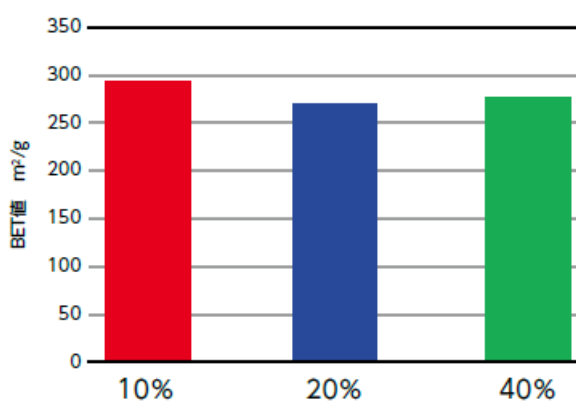
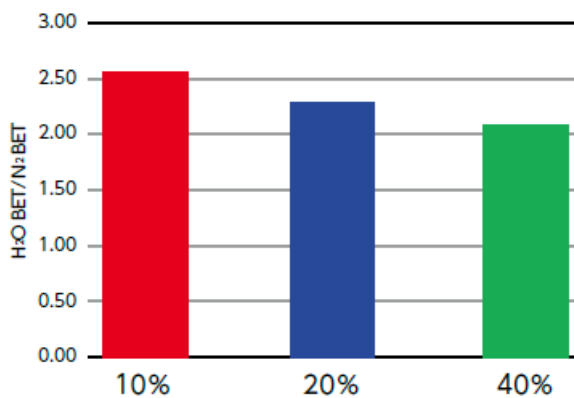
図 5 : H₂O BET 比表面積比較

図 6 : 親疎水性評価

考 察

凍結乾燥させた各 TOCN を 90℃ 7 h ならびに 105℃ 20h の真空排気条件で、前処理した後、各吸着等温線を測定しました。図 1 の N₂ 吸着等温線(77K)において、いわゆる無孔性である II 型の吸着等温線の形状が得られました。これらの吸着等温線を用いて、BETplot(図 1 内左図)から各 TOCN の比表面積、ならびに t-plot(図 1 内右図)から各 TOCN の外部表面積を求めたところ(図 3) TBA の添加量に伴い比表面積が大きくなり、比表面積が小さいほど、外部表面積が大きくなりました。これは、本 TOCN 水溶液の TBA 添加量の減少に伴い、繊維同士内に TBA が侵入することなく凝集した状態となって乾燥したためと推察されます。また、これらの比表面積と別途測定した真密度(表 1)の逆数から求められる TOCN の骨格体積から 1 次繊維径を求めると、TBA 添加量の減少に伴い、その繊維径が大きい(図 4)ことから凝集が起こっていることが推察できます。

一方、図 5 に示すように、水蒸気吸着等温線(298K)から得られる比表面積に大きな変化はなく、これは、水分子は N₂ 分子よりも小さく凝集体のすき間に水分子が侵入しやすく、吸着するためであると考えられます。これらの結果より、水蒸気吸着等温線を BET 比表面積あたりの水分子の数としてプロット(図 2)したところ、 $P/P_0=0.5$ (相対湿度 50%)程度までは

TBA10%の表面がより親水的であり、N₂比表面積に対する水の比表面積の比を表すと（図6）、10%TBAが一番親水的であることが分かりました。さらに H₂O 吸着・脱着等温線にはヒステリシスがあり、 $P/P_0=0.5$ 以上での水蒸気吸着等温線の傾きが変わっていることが分かります。これらのことから、化学吸着している部位が存在していることが推察され、このように、N₂吸着等温線と H₂O 吸着等温線を正確に測定する事により TOCN のキャラクターゼーションが可能となります。

試料提供：東京大学大学院農学生命科学研究科 磯貝明教授

For further information please contact us at:

www.microtrac.com