

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14078

研究課題名(和文) 構造初期化によるセルロースゲル材料の創製

研究課題名(英文) Development of Cellulose Gel Materials through Structural Initialization

研究代表者

木村 睦 (Kimura, Mutsumi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60273075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに見出したセルロースのイオン性液体溶液へのメタノール蒸気によるゲル化手法を元に、中空糸およびナノファイバー化に関し検討を進めた。2重構造を持つノズルを用い中心にメタノールおよび外側にメタノール蒸気にセルロース溶液を晒したところ、内部に密なセルロース層をもつセルロース中空糸の成形に成功した。得られた中空糸の透水性評価を行ったところ、別手法で得られた再生セルロース中空糸と比較して透水量は若干低いものの、色素およびマグネシウムイオンの排除率に優れていることがわかった。ナノファイバー不織布化を電気2重層キャパシタのセパレータとして用いたところ、キャパシタ性能の低下なく電解液の保持に優れていた。

研究成果の概要(英文)：Shape-persistent and tough cellulose hydrogels were fabricated by a stepwise solvent exchange from a homogeneous ionic liquid solution of cellulose exposure to methanol vapor. The cellulose hydrogels maintain their shapes under changing temperature, pH, and solvents. The micrometer-scale patterns on the mold were precisely transferred onto the surface of cellulose hydrogels. We also succeeded in the spinning of cellulose hydrogel fibers through a dry jet-wet spinning process. The mechanical property of regenerated cellulose fibers improved by the drawing of cellulose hydrogel fibers during the spinning process. This approach for the fabrication of tough cellulose hydrogels is a major advance in the fabrication of cellulose-based structures with defined shapes.

研究分野：繊維化学

キーワード：セルロース イオン性液体 繊維 ゲル 中空糸 透水膜 キャパシタ ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景
 人類は古来より植物から得られるセルロースを材料として利用してきた。セルロース溶解液から湿式紡糸プロセスで得られる繊維は、レーヨン（再生セルロース繊維）として前世紀初頭から製造されてきた。セルロースを繊維状に紡糸するには、セルロース間の水素結合を切断することができる溶媒が必要であり様々な溶媒が開発されてきている。近年、イオン性液体によるセルロースの溶解が報告され (Swatloski et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002)、イオン性液体を用いたセルロースの再生化が試みられている。また、物理・化学的手法によって木材をナノ化したセルロースナノファイバーは軽量・高強度・小熱変形の複合材料用部材として期待されている (Nogi et al., *Adv. Mater.*, 2009 & Isogai et al., *Nanoscale*, 2011)。セルロースは植物中において様々なスケールの階層構造を形成している。セルロース再生化は、自然界の階層構造を初期化し材料として利用できる構造に変えるプロセスである。これまでに、コーネル大学との国際共同研究の中でイオン性液体を用いたセルロース溶液の段階的溶媒交換によって、95%以上の水を含むセルロースハイドロゲルを得ることに成功した (論文投稿中)。イオン性液体を用いることによりセルロース間の水素結合を切断することができ、セルロースは分子分散することができる。セルロース溶液をメタノール蒸気で処理し、水に置換することによってセルロースゲルを得ることができた。部分的なセルロース鎖間の水素結合を架橋点とし水を 95%以上含むハイドロゲルとなる。得られたセルロースハイドロゲルは物理ゲルとしては高い強度を示すことを見いだした。このプロセスを湿式紡糸に展開することによって、連続的なセルロースゲルファイバーを得ることに成功した。

アルカリと二硫化炭素、銅アンモニア溶液、N-メチルモルホリン-N-オキシド等の溶媒にセルロースを溶解させ、水中で凝固させることによって固体として取り出すことができる。固化する際に水素結合によってセルロース鎖間が集合化する。しかしながら、植物のように水素結合形式を精密に制御することはできず、得られた再生セルロース繊維の機械的強度は低い。従来再生プロセスでは、天然の木材で見られるセルロース鎖間の水素結合形成によるボトムアップの階層構造形成はできていない。

高分子を高濃度で溶解させた高分子溶液を紡糸し、マイクロ層分離による均質な架橋

点構造を持つゲル状の糸に成形した後、高倍率延伸するゲル紡糸が高強度・高弾性繊維の紡糸方法として利用されてきた。イオン性液体はセルロース鎖にダメージを与えずセルロース鎖を分子分散できる。我々はイオン性液体を用いたセルロース溶液へのメタノール蒸気によるゲル化を見だし、このプロセスによって均質な架橋点密度を持つゲルを得ることができた。本研究ではゲル紡糸手法を展開し、セルロースからなる伸びやすいゲル状物質を延伸し、延伸に伴う分子鎖配向とともに鎖間の水素結合形成による結晶化度制御手法に関し検討を行う。セルロース化学は長い歴史を持つが、セルロース溶液濃度と溶媒組成によるマイクロ相分離構造制御および得られたセルロースゲル・繊維の延伸による結晶化制御に関しては未踏領域である。天然がつくり出した階層構造を持つセルロースを初期化し、必要とされる物性にあわせた再生プロセスを確立することができれば、再生可能資源であるセルロースのさらなる応用展開領域の拡大につながる。セルロースゲルを用いた結晶化度制御手法は、独創性・新規性が高く挑戦的な課題である。

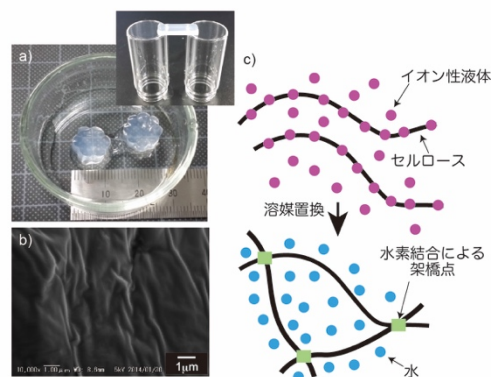


図1 セルロースゲル(a)、表面 SEM 像 (b) およびゲル化機構(c)

2. 研究の目的

再生プロセス条件とセルロースゲル・繊維の結晶化度との相関およびセルロース鎖が形成するナノ構造を明らかとし、再生セルロース材料の結晶化度制御手法を確立することを目的とした。さらに結晶化度向上によるゲル・繊維の高強度化（セルロースゲルの現状の圧縮強度 5MPa 程度を数倍に）を達成し、バイオメディカル材料としての可能性を探索した。

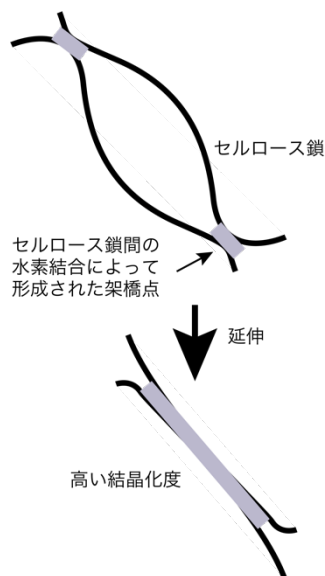


図2.セルロースゲルの延伸による結晶化

3. 研究の方法

平成 28 年度は、温度・溶媒組成によるセルロース溶液のゲル化プロセス制御に関し詳細な検討を行う。ゲル化プロセスの制御により、セルロースゲル内の架橋点密度を変えることができる。架橋点密度の違いは、セルロースハイドロゲルの圧縮強度および変形率を大きく変化させる。セルロースゲル内の架橋点構造解析を行い、さらに得られたセルロースゲルの構造と力学特性との相関を解明する。平成 29 年度は、平成 28 年度に確立したセルロースゲル内のナノ構造制御手法を利用し、圧縮・延伸によるセルロース鎖間の水素結合形成による高強度化に関する検討を行う。圧縮延伸速度・温度を系統的に変化させ、得られる圧縮延伸セルロースゲル・繊維のナノ構造解析および力学特性解析を実施する。

4. 研究成果

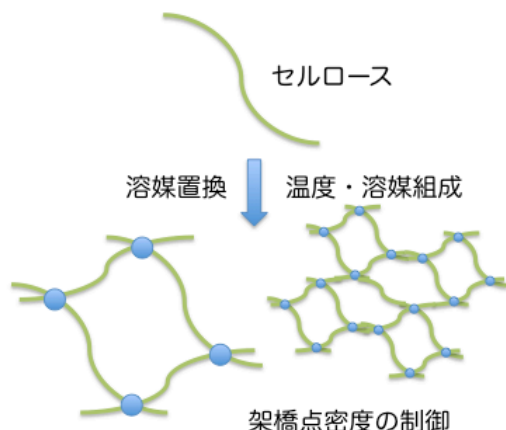


図3. 架橋密度向上による高強度化

イオン性液体中にセルロースを溶解させることによって、セルロース鎖間の水素結合

ネットワークを解裂することができ、イオン性液体中にセルロース鎖を分子分散することができる。セルロース鎖に溶媒和したイオン性液体を除去することによって、部分的にセルロース鎖間が水素結合し三次元ネットワーク構造を形成することによってゲル化する。貧溶媒中でイオン性液体を置換すると、ゲル内での架橋点密度の不均一化（ゲル表面の密度が高い）が生じる。これに対し、セルロース溶液内に貧溶媒の蒸気を拡散させると、溶液全体で溶媒置換が起こり溶液全体で架橋点形成する。その結果、溶液の体積を維持したまま溶液全体をゲル化することができる。この架橋点形成過程は、溶液温度および貧溶媒蒸気濃度によって変化する。セルロース溶液粘度が温度によって大きく変化することがわかっており、温度変化によってセルロース鎖の運動性を変えることができる。そこで、ゲル化温度を 0-60℃（60℃以上ではセルロースの分解が生じる）まで変化させ、架橋点密度の違うセルロースゲルを調製した。さらに、貧溶媒蒸気濃度変化による架橋点密度変化についても検討を行った。さらに、水晶発信子を用いた揮発性有機化合物発生装置を用い、1-2000ppm の一定濃度のメタノール蒸気を発生させセルロース溶液温度およびメタノール蒸気濃度変化による架橋構造制御を行った。条件変化によって、ゲル強度に大きな変化が見られ、内部構造制御が可能であることを見出した。

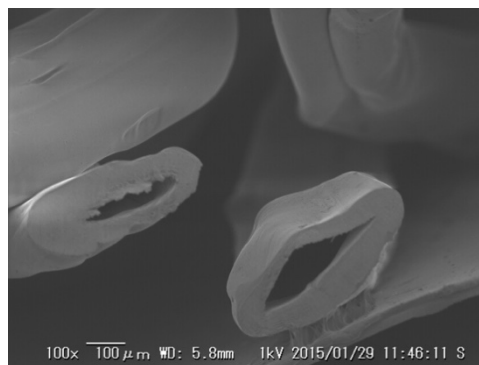


図4 中空糸の SEM 写真

セルロースのイオン性液体による構造初期化を行い、その後の成形手法を開発し再生セルロース内のナノ構造制御および得られたセルロース材料の水処理膜および電気2重層キャパシタのセパレーターへの展開を行った。これまでに見出したセルロースのイオン性液体溶液へのメタノール蒸気によるゲル化手法を元に、中空糸およびナノファイバー化に関し検討を進めた。2重構

造を持つノズルを用い中心にメタノールおよび外側にメタノール蒸気にセルロース溶液を晒したところ、内部に密なセルロース層をもつセルロース中空糸の成形に成功した。電子顕微鏡観察により得られた中空糸には内側および外側共に物理的な孔はなかった。しかしながら、中空糸の外側はほぼアモルファスであったのに対し、内側はわずかに結晶化のピークが得られたことから、溶液と蒸気の違いによってセルロース密度の異なる非対称性を付与できた。得られた中空糸の透水性評価を行ったところ、別手法で得られた再生セルロース中空糸と比較して透水量は若干低いものの、色素およびマグネシウムイオンの排除率に優れていることがわかった。さらに、ナノファイバー化と不織布化を行い電気2重層キャパシタのセパレータ部への展開を行った。キャパシタ性能の低下なく通常の不織布と比べ電解液の保持に優れていることを見出した。本手法は、イオン性液体を利用することによって天然資源であるセルロースを様々な形態に成形することができる。しかし、本研究を通じ得られたセルロース材料の耐環境性が課題であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① T. Shii, M. Hatori, K. Yokota, Y. Hattori, M. Kimura, Selective Blocking Property of Microporous Polymer Membranes Fabricated by Chemical Vapor Deposition, *Scientific Reports*, 2017, 7, 15596, 査読あり
DOI: 10.1038/s41598-017-15470-x

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 睦 (KIMURA Mutsumi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60273075