

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550196

研究課題名（和文） 超低表面張力流体によるスポンジ状セルロースナノファイバーの創製

研究課題名（英文） Preparation of sponge-like cellulose nanofiber using a fluid possessing ultra-low surface tension

研究代表者

奥林 里子 (OKUBAYASHI SATOKO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：00284737

研究成果の概要（和文）：

木や米藁から抽出したセルロースを化学薬品で溶かしてゼリーをつくり、さらさらした二酸化炭素流体で処理すると、寒天のようなエアロゲルが得られる。このエアロゲルの硬さや中の穴の大きさ、均一性を調べたところ、汚れを含まず大きいセルロースからつくったエアロゲルには小さな穴が均等に広がり、丈夫であることが分かった。また、この寒天のようなセルロースエアロゲルを、アクリル樹脂の中に埋め込んだ複合材料もつくることができた。

研究成果の概要（英文）：

A cellulose aerogel like agar was obtained by treating cellulose jelly that was prepared by mixing chemicals and cellulose extracted from wood, rice straw and other cellulose sources, with dry carbon dioxide fluid. The cellulose aerogel made from pure and large cellulose molecule was hard and had nano-pore uniformly distributed in it. Composite of the aerogel and acrylic plastic was also obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：繊維加工学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：(1) 材料加工・処理 (2) ナノ材料 (3) セルロース (4) 超臨界二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

環境負荷の少ない循環型資源である植物の活用や、再生医療およびヘルスケアに貢献する新素材の開発に向けて、セルロースの機能化が注目されている。植物は、幅約4ナノメートルのセルロースマイクロフィブリルから成り立っており、このセルロースナノファイバーを繊維方向に束ねると、同じ重量では鋼鉄の5倍の強度が得られる。このようなセ

ルロースナノファイバーを諸性質の高分子マトリクスを組合せることで得られるナノコンポジットは、引張強さ、弾性率、熱変形温度等の様々な物性が飛躍的に向上するため、急速に研究が進んでいる。

ナノファイバー化の手法としては、木材その他のセルロース原料に酸化剤を加え、高圧ホモジナイザーやグラインダーで処理するという化学的処理と物理的処理の組み合わせ

せが大半である。その他、凍結や超音波による粉碎も試みられている。また、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカル (TEMPO) 酸化法による水溶性のセルロースナノファイバーの製造が成功しているが、上記方法においては(1)強度(結晶化度)が低下する、(2)乾燥時にナノファイバーが凝集する、(3)セルロース誘導体が副生成するなどの欠点があった。

一方我々は、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリや水酸化テトラメチルアンモニウムなどの有機アルカリで処理すると、再生セルロースの繊維膨潤をコントロールできることを見出すとともに、最適な膨潤時に適切な機械強度を与えることで、繊維をマクロフィブリルに分割することに成功した。また、高圧流体のひとつである超臨界二酸化炭素(scCO₂)にアルカリを添加し、この中で再生セルロース繊維の処理を試みたところ、添加するアルカリの種類や濃度、二酸化炭素の条件を変えることで、繊維のフィブリ構造をコントロールすることを見つけるとともに、高アスペクト比でのフィブリル化(解繊)を観察した。その後、scCO₂とアルカリを用いたセルロース繊維のナノファイバー化の実験を続けたが、アルカリのscCO₂への溶解性が低いため、反応が不均一となり期待した結果は得られなかった。次に、強力な水素受容体であるフッ化テトラメチルアンモニウム(TBAF)を用い、そのジメチルスルフォキシド(DMSO)溶液でセルロース繊維を処理したところ繊維の開繊は観察されたが、これらの溶液もscCO₂への溶解性が低く凝集したナノファイバーのみが得られた。

2. 研究の目的

scCO₂の表面張力は一般溶媒に比べて非常に小さく、通常の洗浄および乾燥時に見られる毛管現象による凝集を回避できる。本研究では、これまでに得たセルロース繊維のフィブリル化(解繊)の技術と、表面張力が極度に小さいscCO₂の特徴を組合せ、(1)ナノファイバーで形成されるナノネットワークを持つ低密度で高強度のセルロースエアロゲルの調製と、(2)ナノネットワークを破壊せずに樹脂を充填・複合化する技術を検討することで、セルロースエアロゲルを含む繊維強化プラスチックの創製を目指した。

3. 研究の方法

(1)セルロースゲルの調製と評価：セルロース材料には木材パルプの他、非木質セルロースとして農産廃棄物であるトウモロコシ穂軸、米藁、バナナの葉から抽出したセルロース、比較的に綿花と木材パルプから再生したりヨセル短繊維の6種類を用いた。これらセルロースを、超音波ホモジナイザーを用いて

TBAF/DMSOに溶解することでセルロースDMSOゲルを調製した。続いて高圧二酸化炭素に溶解するメタノールで置換処理することでTBAF/DMSOを除去し、セルロースアルコールを得た。アルコール中のフィブリルの状態は、アルコールの透明性と圧縮弾性で評価し、セルロース原料の分子量や純度、結晶性、使用した濃度との関係を調べた。

(2)セルロースエアロゲルの調製と評価：

(1)で調製したセルロースアルコールをscCO₂で処理することにより、アルコールを除去(乾燥)し、エアロゲルを得た。アルコールからエアロゲルの収縮率は寸法変化から算出した。エアロゲルのモルフォロジーは電子顕微鏡により観察し、画像解析により細孔サイズや分布を算出した。また、X線回折測定によりエアロゲルの結晶性を評価した。さらに、セルロース原料の性質、二酸化炭素の圧力、温度、流速、放圧速度などの処理条件がセルロースエアロゲルの安定性やモルフォロジーに与える影響についても検討した。

(3)セルロースエアロゲル/樹脂複合材の調製と評価：

(2)で得られたセルロースエアロゲルを用いて、scCO₂中でメタクリル酸メチル(MMA)モノマーを重合させた。比較として(2)で得られたセルロースアルコールのメタノールをMMA溶液で置換し重合する方法も検討した。複合材は外観観察により、気泡の発生や均一性、触感による硬さで評価した。

4. 研究成果

(1)セルロース材料の物性とセルロースアルコール物性の関係：

低セルロース濃度のTMAF/DMSO溶液から調製したセルロースアルコールの弾性率はセルロース原料の物性に依存し、分子量、純度、結晶性が高い木材パルプで高い弾性率(硬い)が得られた。また、セルロースの濃度を高くするとアルコールの弾性率は上昇し、原料の物性による差は見られなくなった。また、アルコールの透明性は、低セルロース濃度のDMSOゲルから調製したセルロースアルコールでは、弾性率と同じく、分子量、純度、結晶性が高い木材パルプで最も高い透明性が見られ、濃度の増加とともに透明性もアップし、原料の優位性は見られなくなった。以上のことから、図1のようなゲルネットワークを推察した。

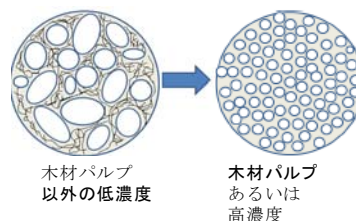


図1 セルロースアルコールのネットワーク構造

(2)セルロースエアロゲルのモルフォロジーにおよぼすscCO₂の処理条件：低密度のセルロースエアロゲル、すなわち高体積のゲルを得るためには、処理による収縮を最小限にする必要がある。収縮が最も顕著なアルコゲル→エアロゲルの処理において、高压CO₂処理条件が収縮におよぼす影響について検討したところ、次の結果を得た。①温度はCO₂とメタノールの一層系が保たれる40℃で最小の収縮率。②6-12ml/minの範囲では流速に依存せず一定。③CO₂の臨界点である8MPa以上では顕著な差なし。④処理後に高压から常圧に減圧する際の速度は低いほど体積収縮率低下(図2)。

また、セルロース濃度が高いほどエアロゲルのポアサイズが均一になり、空隙率も低下して弾性率が高くなり、硬いエアロゲルになった。

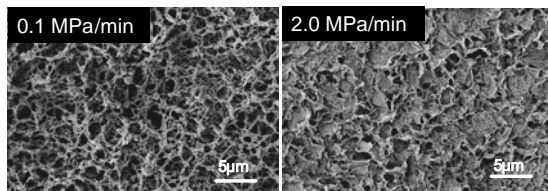


図2 二酸化炭素放圧速度がセルロースエアロゲルのモルフォロジーに与える影響

セルロース材料の影響では、パルプ以外の非木質セルロースで均一性が低く、分子量、純度、結晶性が高いパルプで高かった(図3)。

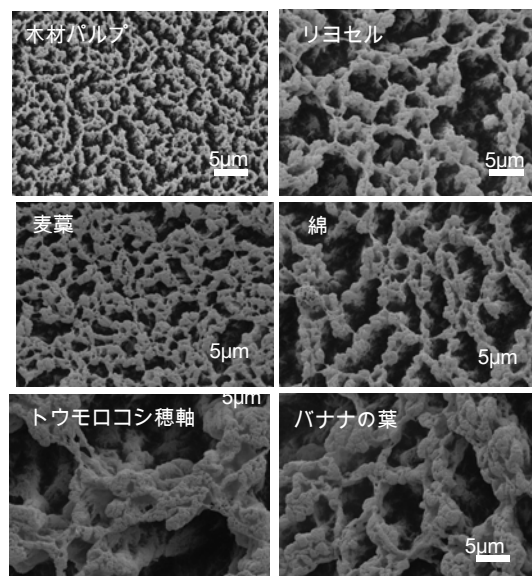


図3 セルロース材料がエアロゲルのモルフォロジーに与える影響

しかし、セルロースの濃度を高くするとエアロゲルの弾性率はセルロースの種類に関係なく増加した。この結果はアルコゲルでの傾向と同じであったことから、エアロゲルの構

造は、scCO₂乾燥中には大きく変化せず、アルコゲル時の構造をそのまま引き継ぐと推察し、分子量と純度との関係を図4に示した。

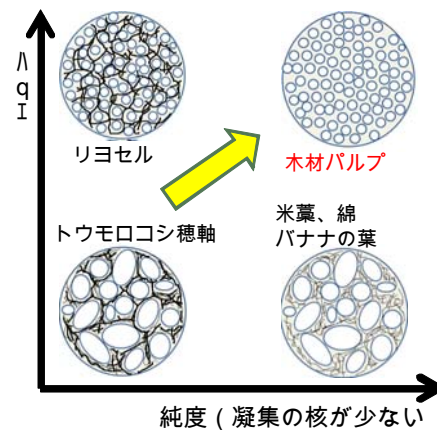


図4 セルロースエアロゲルの構造と原料物性の関係
結晶性は出発原料のセルロースと比較して大きく低下し、当初の目的であった結晶性の保持は達成できなかったが、測定法については疑問が残り、更なる検討が必要である。

(3)セルロースゲルを用いたポリメタクリル酸メチル複合材の調製：得られたエアロゲルを、MMAに開始剤N,N'-アジビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた溶液に浸漬し80℃で一昼夜反応させた包埋法では、エアロゲルは溶液に接触すると同時に収縮し、エアロゲルの構造が破壊されてしまった(図5)。

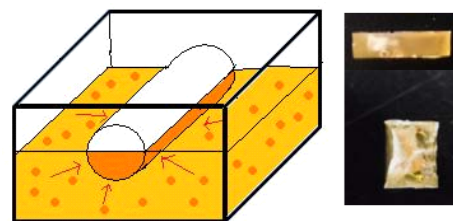


図5 包埋法によるセルロースエアロゲル/PMMA複合材の調製

次に、購入したPMMAをホットプレス法でエアロゲル内に浸透させる方法を試みたが、は充分浸透せず多くの気泡が内部に残存した(図6)。

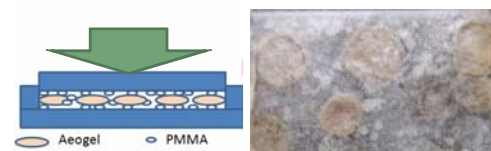


図6 ホットプレスによるセルロースエアロゲル/PMMA複合材の調製

続いて、セルロースアルコゲルを、AIBN を加えた MMA 溶液に浸漬し、アルコゲル内のメタノールを MMA で置換した後に重合するアルコゲル置換法を試みた。その結果、図 7 に示すような、目視では透明で均一な硬い複合材が得られた。



図 7 アルコゲル置換法による PMMA 複合材の調製

次に、高压容器内に MMA とエアロゲルを図 8 に示す配置でセットし、セルロースエアロゲルの超臨界二酸化炭素中での PMMA 複合化を試みた。しかし、重合した PMMA が容器内の圧力を下げる放圧の際に発泡してしまい、条件のさらなる最適化が必要である。

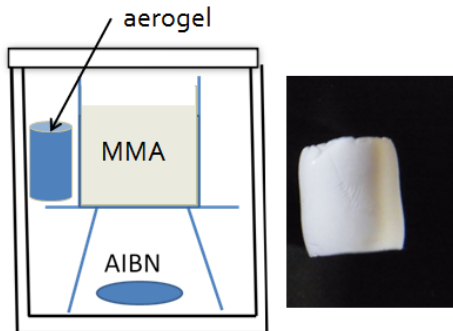


図 8 超臨界法による PMMA 複合材の調製

(4)まとめ：本研究では、強力な水素受容体を用いたセルロース繊維の解繊技術と、表面張力が小さい $scCO_2$ 処理を組合せることで、ナノ三次元楛構造を有するエアロゲルの調製とそれをフィラーとする複合材の調製を検討した。その結果、①分子量、純度、結晶性が高い木質セルロースから調製したアルコゲルはより均一で凝集が少なく硬い、②非木質セルロースでも濃度を高くすると均一で硬いアルコゲルが得られる、③アルコゲルの構造は $scCO_2$ 乾燥しても保たれる(しかし 60%ほど収縮し結晶性は低下)、④ $scCO_2$ 乾燥では、メタノールと二酸化炭素が一層を保つことができる温度で、大気圧に減圧する際速度を低くすることで収縮が抑えられる、⑤ PMMA との複合化では、アルコゲル置換法で均一な複合材が得られたが、 $scCO_2$ 法につ

いても更なる条件の検討で、より透明で均一な複合材が出来ることを示唆する結果が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

①小山陽平, 奥林里子, 非木材セルロースを用いたナノコンホシットの調製, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 2012 年 06 月 06 日, タワーホール船堀.

②Kenichi Nakahara, Anelise Ehrhardt, Satoko Okubayashi, Preparation of Cellulose Aerogel using Supercritical Carbon Dioxide, The 11th Asian Textile Conference (招待講演), 2011 年 11 月 2 日, Daegu Exhibition and Convention Center, Daegu, Korea.

③Kenichi Nakahara, Anelise Ehrhardt, Satoko Okubayashi, Preparation of Cellulose Aerogel by Supercritical Drying, International Conference on Materials and Technologies for Green Chemistry, 2011 年 9 月 6 日, Radisson Blu Hotel Olümpia, Tallinn, Estonia.

④中原賢一, 奥林里子, Anelise Ehrhardt, 超臨界乾燥によるセルロースエアロゲルの調製, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 2011 年 6 月 8 日, 東京都, タワーホール船堀.

⑤ Anelise Ehrhardt, Kenichi Nakahara, Satoko Okubayashi, SUPERCRITICAL CO_2 AS DRYING MEDIA TO NANOPOROUS STRUCTURED CELLULOSE, POLYCHAR 19, 2011 年 3 月 22 日, Park Village Resort Hotel Kathmandu, Nepal.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥林 里子 (OKUBAYASHI SATOKO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号：00284737

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：