

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23580237

研究課題名(和文)再生セルロースゲルのシラン複合化による機能発現と分子構造の解明

研究課題名(英文)Characterization of cellulose/silica nanohybrid films prepared by sol-gel processes of cellulose-silane solutions

研究代表者

戸川 英二(Togawa, Eiji)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員

研究者番号：60343810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：シリカ(無機ケイ素高分子)の前駆体であるアルコキシシランを、セルロース溶液および溶液を凝固再生したセルロースハイドロゲルに複合化させることによって、シリカあるいはセルロース各素材単独では発現できない物性が付与された新しい有機-無機複合材料の創出を試み、その構造および性能の評価を行なった。その結果、セルロースとシラン類を複合反応させることによって、力学物性や耐熱性が向上したセルロース/シリカ複合フィルム調製が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Cellulose/LiCl/N,N-dimethylacetamide solution and the regenerated cellulose hydrogel prepared from the cellulose solution have been treated by sol-gel processes with alkoxy silanes in order to create cellulose/silica hybrid films to enhance their mechanical properties and thermal stability. The structure and properties of the hybrid films were investigated by X-ray diffraction, SEM, tensile testing, and thermogravimetry. The results revealed that most of the silanes used in this study yielded hybrid films composed of cellulose and silica formed by hydrolysis and condensation reaction of silanes. The tensile strength and thermal stability of the hybrid films were improved over those of the pure regenerated cellulose film. Therefore, this method would show the potential application of developing cellulose-inorganic hybrid materials with high performance.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：セルロース 有機-無機ハイブリッド 高分子構造・物性 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

有機材料と無機材料を組み合わせた複合材料の研究は以前から展開されており、有機素材のもつ柔軟性・加工性と、無機素材のもつ剛直性・耐熱性・耐水性の特性をそれぞれ合わせもつ有機-無機複合材料の開発が進められている。無機素材であるケイ素化合物は、ガラスや鉱物の主成分であり、耐水性や耐熱性、剛直性、耐摩耗性などの面で、有機材料を凌ぐ性能を有している。このケイ素を含有したポリマーを簡便に合成する手法として、ゾル-ゲル法が開発されている。ゾル-ゲル法を用いるならば、従来法(加熱溶解:数百度を超える)よりもはるかに低い温度、室温に近い温度で、無機シリカ(ケイ素含有ポリマー)が作製できるため、無機材料と有機材料との複合化が可能となった。

環境調和素材としてセルロースは重要な地位を占める。しかしセルロース単一素材では、耐水性や物性に欠点あるいは限界がある。セルロースの特性を保持しつつも革新的な材料を創製するためには、材料調製法を根本的に変えることが必須である。そこで注目したのが、シリカの前駆体であるシラン(液体)からゾル-ゲル法によって調製されるシリカと、溶液から調製する再生セルロースハイドロゲルとの複合化である。無機物であるシリカと複合化が可能ならば、耐水性や耐熱性に乏しいというセルロースの弱点を補える新しい材料を生み出せる可能性がある。また、セルロースおよびシリカとも溶液から調製することができるため、分子レベルでの複合化への道も開けてくる。このように、セルロースとシリカとの複合化(ハイブリッド化)を試みることで、高性能な新しい材料の創製が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、地球に大量に存在するセルロース(有機物)とケイ素(無機物)を用いて、高機能な複合材料の創出を試みる。

具体的には、溶液から調製する再生セルロースゲルに、シランのゾル-ゲル反応を適用し、セルロースとシリカをナノレベルで複合化させて、新しい有機-無機複合材料を創出することを目的とする。複合化の際に用いるアルコキシシランの官能基や置換度を変えることによって、幅広い機能・性能をセルロースに付与することを目指す。

また、複合材料の構造特性と各種物性との相関から、機能発現のメカニズムを解明し、セルロースとシランから新材料を作り出す設計手法を提案する。

3. 研究の方法

セルロース溶液は、1%コットンリンター/8% LiCl/ジメチルアセトアミドを用いた。アルコキシシランは、4官能性として、テトラメトキシシラン(TMOS)・テトラエトキシシラン(TEOS)、3官能性として、メチルトリメ

トキシシラン(MTMS)・メチルトリエトキシシラン(MTES)・フェニルトリメトキシシラン(PTMS)・フェニルトリエトキシシラン(PTES)・3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)、2官能性として、ジメトキシジメチルシラン(DMDMS)・ジエトキシジメチルシラン(DEDMS)・ジメトキシジフェニルシラン(DMDPS)、をそれぞれ用いた。

セルロースとアルコキシシラン(シリカ)との複合化は、(1)最初に再生セルロースハイドロゲルを調製してそのゲル用いる方法と、(2)セルロース溶液を反応の場として直接用いる方法、の2種の異なる状態のセルロースを出発として検討した。

(1)再生セルロースハイドロゲルを用いたシラン(TEOS)との複合化

1%セルロース溶液をガラス製シャーレに流延した後、室温飽和水蒸気条件下にて溶液を凝固再生し、水洗後にセルロースハイドロゲルフィルム(セルロース:0.08g/水:0.72g、直径:40mm)を得た。このゲルフィルムを、「TEOS:エタノール:水」を所定の割合で混合した反応溶液中に投入し、室温下にて所定時間浸漬させた。触媒を用いる場合は、0.1N HClを40μLを添加した。セルロースゲルを反応溶液から取り出した後、50℃で48時間、続いて105℃で12時間乾燥してセルロース/シリカハイブリッドフィルムを調製した。

(2)セルロース溶液を用いたシランとの複合化

1%セルロース溶液10gに、シリカ前駆物質としてアルコキシシラン所定量(0.05g~0.5g)を滴下し、攪拌混合した。さらに酸触媒として塩酸を加えた。この混合溶液をテフロン製シャーレに展開後、45℃の乾燥器中に72時間静置してフィルムを形成させた。得られたフィルムを水あるいはエタノールを用いて洗浄後、減圧乾燥してセルロース/シリカハイブリッドフィルムを調製した。

上記(1)および(2)で調製したハイブリッドフィルムの構造および性能のキャラクタリゼーションを行なった。

4. 研究成果

(1)再生セルロースゲルを用いたシラン(TEOS)との複合化

ゾル-ゲル反応溶液(TEOS:エタノール)= (1:8.3)molに、加える水分量を変化させて、24時間浸漬し乾燥後に得られるハイブリッドフィルムの重量増加率を調べた。その結果を図1に示す。加えた水分量が2molで重量増加率が一番低く、10molでは重量増加率が最大値を示した。続いて、TEOS 1molに加えるエタノール量を変化させて、24時間浸漬し乾燥後に得られるハイブリッドフィルムの重量増加率を検討した。その際に加える水分量は、2molおよび10molの2条件にした。その結果を図2に示す。反応溶液中の

タノール量が等しいならば、水分量 2 mol よりも 10 mol の方がフィルム重量増加率は高いことが明らかとなった。また、増加率が一番高い値を示したのは、(TEOS:エタノール:水) = (1:4:10) mol で反応させた条件で、70%重量が増加した。

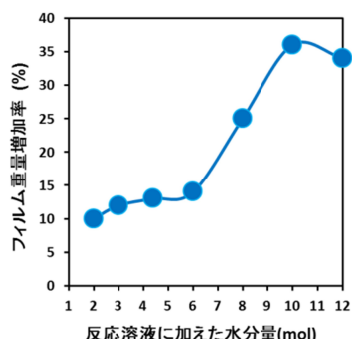


図 1 反応溶液に加えた水分量と得られたフィルムの重量増加率との関係。(TEOS:エタノール=1:8.3) mol、24 時間浸漬。

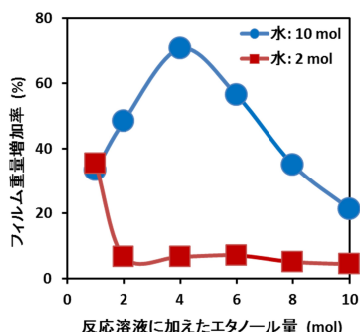


図 2. TEOS: 1 mol の反応溶液に加えたエタノール量と得られたフィルムの重量増加率との関係。水 2 mol および 10 mol の条件。24 時間浸漬。



図 3 . 得られたフィルムの写真。左: (TEOS:エタノール:水) = (1:4:2) mol、右: (1:4:10) mol の処理条件。24 時間浸漬後に乾燥。

上記のように、再生セルロースハイドロゲルを出発とし、ゾル-ゲル反応を用いてセルロース/シリカハイブリッドフィルムが得られた。また重量増加率の変化から、条件によって反応性が異なることが明らかとなった。得られたハイブリッドフィルムを図 3 に示す。フィルムの外観は条件によって異なってい

た。さらに走査電子顕微鏡を用いて微細構造を観察したところ、透明なフィルムは均質な構造が、白濁したフィルムには細孔が認められた。また、透明フィルムはガラスのように脆く、簡単に碎片化した。これは、ゾル-ゲル反応によってシリカを形成する際、シランがセルロースゲル内部まで浸透し、ゲル全体を包埋するような状態で高分子化してシリカを形成したため、複合フィルム全体がガラスの様に脆くなったと考えられた。

(2) セルロース溶液を複合化反応の場として用いたアルコキシシランとの複合化

1%のセルロース溶液に所定量のアルコキシシランを直接滴下し、その混合溶液を加熱・乾燥させながら、セルロース溶液の凝固と、シランのゾル-ゲル反応によるシリカ形成プロセスを共存させて、複合化を試みた。滴下混合したシランの重量と、乾燥後に得られたフィルムの重量増加量との関係を、形成したフィルムの洗浄剤(水/エタノール)別に、それぞれ図 4 に示す。

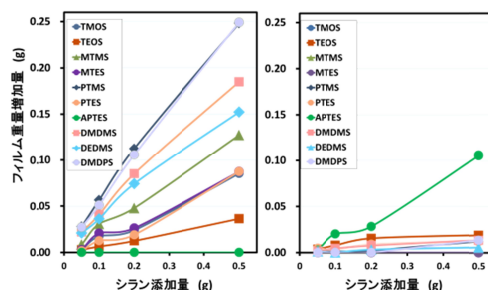


図 4 . 滴下混合したシランの重量 (g) と得られたフィルムの重量増加量 (g) との関係。右: 水洗処理、左: エタノール洗浄処理

フィルムの重量増加量から、フィルムの複合化形成メカニズムは、シランの種類とフィルム洗浄剤(水/エタノール)の種類によって異なることが判明した。この場合、フィルム洗浄剤は、セルロース再生溶剤と言い換えることが可能である。水による洗浄の場合、APTES 以外のシランと混合した条件からはセルロースとの複合フィルムが得られた。フィルムの重量増加量から、特に 2 官能性シランを用いた複合化が、セルロースと高い反応性を示すことがわかった。APTES は、水洗浄の際に溶出したため、複合フィルムを形成しなかった。一方、洗浄にエタノールを用いた場合は水洗浄の結果とは異なり、APTES のみから複合フィルムが得られた。シランのゾル-ゲル化は、セルロースの凝固反応と共存し、直鎖状のセルロースの分子鎖が凝集する反応場においては、3 次元無定形に架橋反応してシリカを形成する 4 官能性シランの反応性は低いと考えられる。

複合フィルムの外観(透明性・平滑性)は、混合するシランの種類と量による変化が認

められた。シラン混合量を変化させて得られた複合フィルムの外観の典型的な変化を図5に示す。図5は、PTESの滴下混合量が増加するに伴って、フィルムは白濁し透明性が低くなっていくことを示している。4官能性シランであるTMOSおよびTEOS、およびエタノール洗浄のAPTESを用いたフィルムからは平滑で透明性を保持したフィルムが得られた。しかし、上記3種類以外のシランからの複合フィルムは、PTES同様の傾向を現した。フィルムの透明性低下は、実用上問題となる場合が多い。今後は、フィルムの透明性を低下させない複合化条件の探索が必要となる。

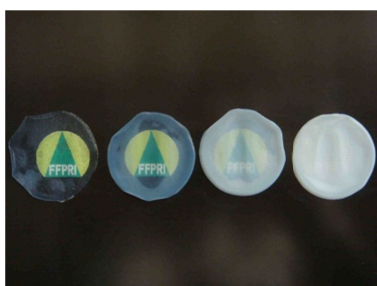


図5. セルロース/シリカハイブリッドフィルムの写真。左から PTES 滴下混合量：0.0 g、0.1 g、0.2 g、0.5 g。

また力学物性も外観同様に、混合するシランの種類と量によってさまざまな物性を示すことが判明した。4官能性あるいは3官能性シランと複合化したセルロースフィルムの引張物性は、セルロース単独フィルムと比較して、シラン混合量に比例して弾性率は増大し、伸びが低下する傾向が認められた。言い換えるならば、これらの複合フィルムは硬くてもろい性質を示している。逆に2官能性シランとの複合フィルムは、シラン混合量が増大するにともなって弾性率は低下し、伸びが増大する傾向が認められた。これらの複合フィルムは、柔らかく延性のある性質を示している。

さらに熱分解挙動（10%重量減少温度）から、セルロース単独フィルムと比較して、耐熱性が向上した複合フィルムが得られた。

以上の成果によって、セルロースとシランを複合化させることによって、さまざまな物性を発現する新しいセルロース/無機シリカ複合フィルムの調製が可能となった。今後は、透明性や物性など、求める性能に応じた複合フィルム調製方法の確立が課題となる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計5件)

戸川英二、菱川裕香子、「アルコキシシランのゾル-ゲル反応を利用して調製したセルロース/シリカハイブリッドフィルムの特性解析」、日本木材学会大会、2014年3月13日、愛媛県民文化会館（松山市）

戸川英二、林徳子、「再生セルロースゲルとアルコキシシランのゾル-ゲル反応を用いたセルロース/シリカハイブリッドフィルムの調製」、日本木材学会大会、2013年3月28日、岩手大学（盛岡市）

Eiji Togawa、Shigenori Kuga、「Facile dissolution of cellulose into LiCl / N,N-dimethylacetamide solvent」、3rd International Cellulose Conference、2012年10月11日、Chateraise Gateaux Kingdom（札幌市）

戸川英二、菱川裕香子、田中良平、「セルロース/LiCl/ジメチルアセトアミド溶液の簡便調製法とフィルムの作製」、繊維学会年次大会、2012年6月7日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

戸川英二、林徳子、「ゾル-ゲル法を用いて調製したセルロース/シリカハイブリッドフィルム」、日本木材学会大会、2012年3月15日、北海道大学（札幌市）

〔図書〕(計1件)

戸川英二(分担執筆)、セルロース学会編、講談社、「セルロースのおもしろ科学とびっくり活用」、2012年、総ページ数：223(分担執筆分：94-95)

6. 研究組織

(1)研究代表者

戸川 英二 (TOGAWA, Eiji)

独立行政法人森林総合研究所・バイオマス化学研究領域・主任研究員

研究者番号：60343810