

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26450240

研究課題名(和文)性能制御したセルロース-無機ハイブリッド材料の開発

研究課題名(英文)Preparation of cellulose hybrid materials with alkylalkoxy silanes

研究代表者

戸川 英二(Togawa, Eiji)

国立研究開発法人森林総合研究所・森林資源化学研究領域・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

研究成果の概要(和文)：セルロースを基材にした新規複合化材料の開発を目的として、セルロースと無機シリカの複合化を検討した。セルロース溶液とアルコキシシランをブレンドしてセルロース-シリカ複合化フィルムを調製し、力学物性を検討した結果、複合化フィルムの力学物性が向上した。また、シラン溶液のコーティングによるセルロースシート表面のハイブリッド化によっても高性能化できた。セルロースとシランを用いて性能制御が可能なセルロース-無機ハイブリッド材料開発のための基礎的知見となる。

研究成果の概要(英文)：Composites of cellulose and inorganic silica were investigated for the purpose of developing new hybrid material based on cellulose. Cellulose /LiCl/dimethylacetamide solution and alkoxysilanes were blended to prepare cellulose-inorganic hybrid films. The mechanical properties of the hybrid films have improved. Moreover, high-performance hybrid materials of the cellulose sheet were yielded by surface coating of the cellulose sheet with silanes. These results would be the core knowledge for developing cellulose-inorganic hybrid materials that can control performance using cellulose and alkoxysilanes.

研究分野：天然高分子材料学

キーワード：セルロース 有機-無機ハイブリッド材料 高分子構造・物性

### 1. 研究開始当初の背景

先端技術分野では、材料に求められる性能が高くなり、また多様化している。この材料開発において、有機素材のもつ柔軟性・加工性、および無機素材のもつ剛性・耐熱性・耐久性の特性を合わせもつ有機-無機複合化(ハイブリッド)材料の研究が展開されている。

本研究における有機-無機ハイブリッドの一方の主役であるシリカ(ケイ素ポリマー)は、ガラスや鉱物の主成分であり、力学物性をはじめ、耐水性や耐熱性、剛性、耐摩耗性などの面で、天然有機高分子であるセルロースを凌ぐ性能を有している。このシリカを簡便・温和に合成する手法としてゾル-ゲル法が開発された。このゾル-ゲル法とは、ケイ素化合物モノマーであるアルコキシシラン溶液を出発物質とし、重縮合させながらゾルからゲルを経て、シリカ高分子を合成する手法である。ゾル-ゲル法ならば、従来法(加熱溶解:1000 近い)よりもはるかに低い室温でシリカが作製できるため、有機材料と複合化ができるようになった。シリカは出発モノマーであるシランの種類によって、ガラスからゴム、さらにはオイル状のものまで、さまざまな性質の素材が合成可能である。

残る一方のセルロースは、安価で大量に入手可能であるが、耐水性や耐熱性などの欠点や、物性に限界がある。このため、セルロースを基材にした革新的な高性能材料を創製するためには、新たなセルロース複合材料の調製法が必要となる。ここで着目したのが、ゾル-ゲル法を適用したシリカとの複合化である。無機物であるシリカならば、上記したセルロースの弱点を補うことが予想される。セルロースは水酸基が多いため耐水性や耐熱性に乏しいがセルロースとシリカをナノレベルでの複合化「ハイブリッド化」によって各種物性の向上した材料開発が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、セルロースとシリカをナノレベルで融合させて、高性能なセルロース-シリカハイブリッド材料の開発を目的とする。

有機高分子であるセルロースが有する成型性・柔軟性、および無機高分子であるシリカが有する高弾性や高強度、耐熱性を兼ね備える新素材を、ゾル-ゲル反応を利用したハイブリッド化によって創成する。具体的には、セルロースとシラン(シリカ)の組成比を変えながら、ゾル-ゲル法を用いて両素材をハイブリッド化し、これまでには無い性能を有する材料の調製法を見出す。このハイブリッドの材料設計法を確立することが主要なテーマとなる。シリカ合成の出発原料モノマーであるアルコキシシランには多種多様なものがある。例えば、ガラスやシリカゲルのような硬い固体を形成するシラン(四官能性)もあれば、シリコンオイルとなるシラン(二官能性)もある。セルロースとハイブリッド化する際に、求める性能が付与できるよう、用いるシ

ランの種類とその混合量を探索する。

### 3. 研究の方法

(1)フィルム材料における透明性の確保は、利用範囲を広げるための重要な指標となる。一般に、高分子とシリカ化合物との複合化においては、各素材は相分離するために不均一状態となって白濁する場合が多い。本研究事項ではこれまでに開発した、セルロース/塩化リチウム/ジメチルアセトアミド溶液とケイ素化合物モノマー(アルコキシシラン類)の両溶液のブレンドによる複合法(ゾル-ゲル法)を利用して、二官能性シランであるジメチルメトキシフェニルシラン(DMMPS)を用いて、透明性の高いセルロース-シリカハイブリッドフィルムを調製し、その力学物性を検討した。

(2)セルロース材料の高性能化を目的として、本研究事項では、アルコキシシランを用いたゾル-ゲル法によるセルロースシート表面のシリカコーティングを検討した。セルロースシートは、森林総研法(酵素処理および機械処理の併用法)によって調製した国産スギパルプからのセルロースナノファイバー水懸濁液を、乾燥させて作製した。シリカコーティング試薬は、四官能性のテトラエトキシシラン(TEOS)、三官能性のメチルトリメトキシシラン、メタノール、水、ならびに触媒として少量の過塩素酸リチウムを混合(モル比=1:2:6:10:0.02)した後、48時間エージングして調製した。セルロースシートを上記混合コーティング液に室温下10分間浸漬し、続く加熱乾燥処理(45°C、8時間)をして、無機コーティングされたナノセルロースシートを得た。

### 4. 研究成果

(1)DMMPSを用いた場合、柔軟で透明なハイブリッドフィルムが得られた。四官能性シランであるTEOSとのハイブリッドフィルムと同等の透明性を示した。(図1)単体のDMMPSはオイル状物質を形成した。また、DMMPSハイブリッドフィルムの重量増加量もTEOSと比較して高いことから、DMMPSはセルロースとの反応性(相溶性)が高いシランであることが示唆された。(図2)



図1.セルロース/シリカハイブリッドフィルム。左:TEOS添加、右:DMMPS添加

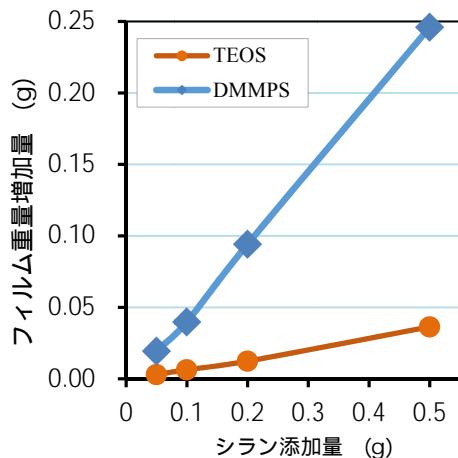


図2.ハイブリッドフィルムにおけるシラン添加量とフィルム重量増加量との関係。

セルロース/DMMPS ハイブリッドフィルムは、乾燥状態では高い透明性を示したのとは逆に、含水状態では白濁化した（可逆性有り）（図3）この現象は、含水によってフィルム内でセルロースとシリカ成分間で相分離が発生したことを示唆した。

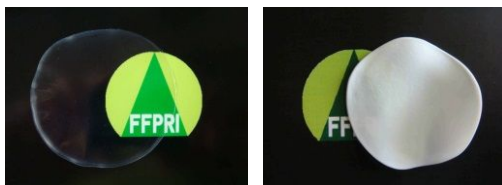


図3.セルロース：DMMPS (25:75)ハイブリッドフィルム。左：乾燥状態、右：含水状態

シランとのハイブリッド化によって、セルロースフィルムの力学物性が向上することが認められた。（表1）1%セルロース溶液 10g に対してDMMPS を0.02～0.5g添加してハイブリッド化した場合、弾性率と引張強度は極大値を示し、セルロースフィルムと比較して、弾性率では4GPa、引張強度では50MPa程度、それぞれ高い値が得られた。またシランを過剰に添加した場合には、フィルムの各力学物性値が低下することが確認された。ハイブリッドフィルムの高次構造を解析したところ、シラン添加量が増加すると、セルロースの高次構造が乱れることが明らかとなった。（図4）このことは、ハイブリッドフィルム中におけるシリカは補強効果だけではなく、過剰に添加された場合には、セルロース分子鎖間に入り込んで柔軟剤のような役割があることが示唆された。

シランとセルロースをさまざまな混合比率

で組み合わせることで、透明性が高く、力学性能の制御が可能なセルロースハイブリッド材料の調製が期待できる。

表1.セルロース/DMMPS 複合化フィルムの引張物性

DMMPS 添加量(g)	弾性率 (GPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)
0 (セルロース)	2.1	142.4	15.7
0.02	5.5	181.2	13.4
0.05	6.0	191.0	18.0
0.1	5.7	161.7	18.1
0.2	3.7	107.5	18.0
0.3	3.2	96.7	19.0
0.5	1.9	54.2	13.2

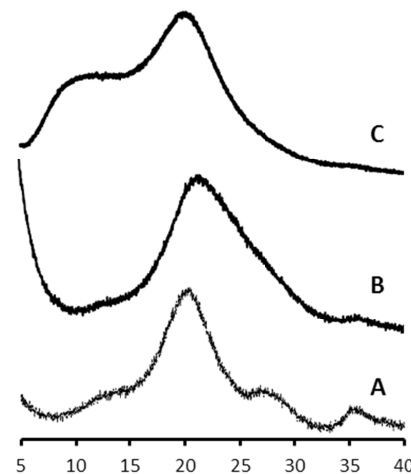


図4.ハイブリッドフィルムのX線回折パターン。  
A：セルロースフィルム、B：TEOS 添加フィルム、  
C：DMMPS 添加フィルム。（各シラン 0.5g 添加）

（2）シランを用いたコーティング処理後のセルロースシートは光沢外観を有した。（図5）X線回折プロファイルから、セルロース結晶構造は処理前後ともI型結晶を保ち、構造変化は見られなかったことがわかった。また、コーティングセルロースシートの力学物性を測定したところ、未処理シートの値と比較して、引張弾性率は50%、引張強度は13%、それぞれ増大した。（表2）また、破断伸びにはほとんど変化が無かったことから、本手法は、基材となるセルロースへの大きな構造変化を与えず、力学物性を向上させる無機コーティング処理であることが示唆された。さらに、コーティングによってシートの水分吸着率が79%から36%へと半減した。以上の結果から、

本研究にて開発されたアルコキシシランによるシリカコーティング法は、セルロースシートの力学物性を向上させて、はっ水性を付与することが明らかとなった。

以上の成果は、セルロースと各種アルコキシシランを用いて、性能制御が可能なセルロース-無機ハイブリッド材料開発のための基礎的知見となる。

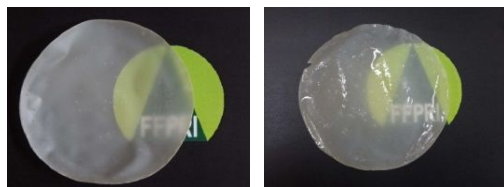


図5. セルロースナノファイバーシートの写真。左：未処理、右：無機コーティング処理

表2 セルロースナノファイバーシートおよび無機コーティング処理セルロースシートの引張物性値と水分吸着率。

	弾性率 (GPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	水分吸着率 (%)
CNFシート	3.5	65.3	3.7	79
コーティング CNFシート	5.4	73.9	3.5	36

## 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1件)

KAITSUKA Yuki、HAYASHI Noriko、SHIMOKAWA Tomoko、TOGAWA Eiji、GOTO Hiromasa、Synthesis of Polyaniline (PANI) in Nano-Reaction Field of Cellulose Nanofiber (CNF), and Carbonization、Polymers、査読有、Vol. 8、No. 2、2016、40、<http://www.mdpi.com/2073-4360/8/2/40>

〔学会発表〕(計5件)

藤澤秀次、戸川英二、久保智史、Pickering emulsion を用いた、水系でのナノセルロース/ポリスチレン複合材料調製、第83回紙パルプ研究発表会、2016年6月22日、東京大学弥生講堂(東京都・文京区)

羽田葵、本橋慶一、大林宏也、江口文陽、飯島倫明、戸川英二、瀬山智子、木材の硝酸分解残渣物の表面特性、第66回日本木材学会大会、2016年3月28日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

戸川英二、ゾル-ゲル法によるセルロース/無機ハイブリッドフィルムの調製、日本ゾル-ゲル学会第13回討論会、2015年11月19日、北海道大学フロンティア応用科学研究棟(北海道・札幌市)

SAJI Kaoru、TOGAWA Eiji、HASHIDA Koh、KUBO Satoshi、TANAKA Ryohei、SATO Masatoshi、Preparation and characterization of ligocellulose films prepared by alkaline glycerol pulps of oil palm trunk、International Symposium on Wood Science and Technology 2015 Conference、2015年3月15日、船堀タワーホール(東京都・江戸川区)

Jae-Hyuk Jang、HAYASHI Noriko、TOGAWA Eiji、KUBO Satoshi、Seung-Hwan Lee、Nam-Hum Kim、Effect of enzymatic hydrolysis on the morphological characteristics of the microfibrillated cellulose with different lignin contents、セルロース学会第21回年次大会、2014年7月17日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.ffpri.affrc.go.jp/research/3wood/16biomass/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

戸川 英二 (TOGAWA, Eiji)

国立研究開発法人・森林総合研究所・森林資源化学研究領域・主任研究員

研究者番号：60343810