

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07883

研究課題名(和文)ゾル-ゲル反応を利用したシリカコーティングによるセルロースのガラス化

研究課題名(英文)Surface coatings of cellulosic materials using a silane coupling agent

研究代表者

戸川 英二(TOGAWA, Eiji)

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースの高性能化を目的として、シランカップリング剤：メチルトリメトキシシランを用いてセルロース表面のシリル化コーティングを試みた。液相法および気相法それぞれのコーティングスキームを検討した。その結果、本研究にて開発した両スキームを用いることでセルロース素材の外観を変化させずに、簡便で低コストな手順によってセルロースに撥水性を付与することができた。両コーティングスキームは紙や透明フィルムなど種々の形態・性状のセルロースに応用可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

木材の主成分であるセルロースは水酸基を多く有し親水性を示すため、その性能は水の影響を受けやすい。その短所を解消するため、簡便にセルロースを疎水化/撥水化する方法を検討した。その結果、少ない手順かつ低コストで撥水化する方法を開発した。本研究で開発した方法は適用範囲が広く、サンプルの性状に合わせて、様々なセルロース素材を簡単に撥水化することができる。これはプラスチック使用量やプラスチックゴミの削減につながる。

研究成果の概要(英文)：To improve the performance of cellulosic materials, surface silylation of cellulose using a silane coupling agent: methyltrimethoxysilane was investigated. Two methods for the surface coating have been developed, one was the liquid phase scheme and the other was vapor phase scheme. It should be emphasized that surface silylation yielded water repellency to cellulose by a very simple procedure without changing the aspect of cellulose materials in both schemes. Both coating schemes are applicable to various forms of cellulosic materials such as paper and transparent film.

研究分野：高分子材料の物理化学

キーワード：セルロース 撥水化 シランカップリング剤 液相法 気相法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、セルロース繊維を基本構成単位であるナノレベルのファイバーまで離解する研究や技術が発展した。ナノ解繊されたセルロース(セルロースナノファイバー)は、極細繊維で、軽量、高強度、高比表面積を有し、木材が主な原料であるため、環境調和型素材としてその製造および利用研究が加速度的に進行している。最近ではその用途拡大を目指して、汎用プラスチックとの複合化研究の進展が著しい。紙の消費減に代わるセルロースの利用拡大には、親水性のセルロースを疎水性(撥水性)化する研究を展開する必要がある。

(2) 本研究において、コーティング素材となるシリカ(二酸化ケイ素(SiO_2)のポリマー)は、ガラスや鉱物の主成分であり、耐熱性や耐水性・剛性などの点で、セルロースをはるかに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。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(シリカの前駆体モノマー溶液)を出発物質とし、重縮合(高分子化)させながらゾル状態からゲル状態を経て、シリカ(ガラス)を合成する手法である。このゾル-ゲル法ならば、室温付近でシリカが合成できるため、セルロース(有機物)とシリカ(無機物)の複合化が可能である。セルロースとシリカが複合化できれば、シリカの持つ性能をセルロースに付与できる。

(3) 代表者はこれまでに、溶解液状態のセルロースを用いて、ゾル-ゲル法によるシリカと再生セルロースとの複合化を検討してきた。その結果、再生セルロース/シリカのハイブリッドフィルムを調製することに成功した。しかしこの手法では、セルロース溶剤を使用するため高コストで煩雑な調製プロセスが必要であるため、実用化の見通しは厳しい。また、相分離の場合が多く、シリカの凝集を制御することが困難である。よって、セルロース/シリカ複合材料の簡便で新たな調製手法を探索していた。

2. 研究の目的

本研究では、無機ケイ素を含有している試薬であるシランカップリング剤を利用し、セルロースの表面を直接シリカ含有基でコーティングする(表面シリル化)簡便な方法を開発する。柔軟性や高透明性、生分解性などセルロースが有する特性を保持させながら、シランカップリング剤の機能性基が発現する性能を兼ね備えたセルロース新複合素材の創出を目的とする。

3. 研究の方法

セルロース素材の高性能化を目指して、シランカップリング剤を用いたコーティング処理によるセルロース表面のシリル化を試みた。セルロース基材として再生セルロースフィルム(ジメチルアセトアミド/塩化リチウム溶液からの自製セルロースフィルム)および市販の定量ろ紙(規格: 5C)を用いた。シランカップリング剤は、最もシンプルな構造を有するメチルトリメトキシシラン(MTMS)を選定した。当該試薬の機能性基はメチル基($-\text{CH}_3$)で、このメチル基を利用してセルロースに撥水性を付与させる。本研究では、以下の項目の検討を行なった。

セルロースのコーティングスキームの確立
液相法・気相法
各コーティングセルロース材料の特性解析
形態構造・撥水性・機械物性

4. 研究成果

(1) 液相法

材料コーティング方法の最も普遍的な手法である液相法のうち、ディップ(浸漬)コーティング法を試みた。ディップコーティング法は処理した溶液の試薬跡が基材表面に残って外観や透明性を損なう場合があるため、基材として透明な再生フィルムではなく市販定量ろ紙5Cを選択した。MTMSコーティング溶液調製の際、一般に使用される水および酸触媒を使用しないスキームの開発に取り組んだ。水や酸を用いると、基材セルロースに膨潤や分解など悪影響を与えるため、それらを除去するスキームが必要になる。種々の試行の結果、希釈剤としてアルコール、触媒として金属酸化物を使用した条件が適切であることが判明した。一例として、加熱を必要としないコーティングスキームを示す。所定のアルコール: 3 mL に MTMS: 0.3 mL を攪拌しながら滴下した。そこへ金属酸化物触媒: 5 μL を滴下し攪拌を続けた。5分間の攪拌後、7日間室温下で静置しエージングを行なってコーティング溶液を調製した。ろ紙5Cを1cm \times 5cmの短冊状に切り出し、コーティング液に1分ディップした後に取り出して、室温下に24時間静置した。コーティング前後においてろ紙の外観に変化は見られなかった。コーティングろ紙の撥水性を評価した。コーティング処理によってろ紙に撥水性が付与できた。また水滴接触角



図1 ディップコーティングろ紙上に滴下した水滴

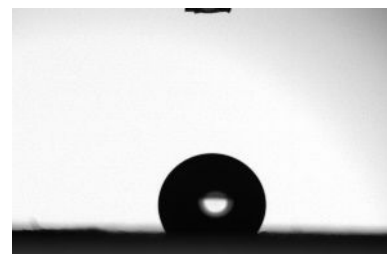


図2 ディップコーティングろ紙の水滴接触角

を測定したところ、滴下 15 秒後でも 110° の値を維持していた。一方で、試薬のエージングを行わない加熱する別のスキームを検討した。上記試薬の混合・攪拌後、ろ紙をディップし取り出して 105 で 60 分以上処理することにより、短時間で撥水性のコーティングろ紙が得られた。以上の結果、従来法とは異なり水や酸触媒を使用しないで、セルロースに対し浸漬/乾燥処理だけの簡便なディップコーティング法を複数スキーム開発することができた。

(2) 気相法

試薬とセルロース基材を同一容器内に密封し、所定の温度と時間で処理する気相コーティング法を試みた。基材には再生セルロースフィルムを用いた。気相法では、極微量の試薬 (5 μ L) を用いて加熱処理する以外、乾燥や洗浄などのスキームは必要なかった。フィルムの外観/透明性は、処理前後で変化が認められず、コーティング後も高い透明性を保持していた。走査電子顕微鏡観察からもコーティング後の表面形態の変化は認められなかった。フィルムの撥水性を調べるため、最初にフィルムの吸水率 (未処理フィルムの絶乾重量を 100 とし、水没させた後の重量増加率) を測定した。処理温度と処理時間にもなって吸水率が低下したことがわかった。次に水滴接触角を測定した。未処理のセルロースフィルム水滴接触角は 70° であった。MTMS を用いて 105°C で 5 時間気相コーティング処理したフィルム接触角は 100° を超え、フィルムに高い撥水性を付与できたことが明らかとなった。気相コーティング処理したセルロースフィルムの力学物性を調べるため、引張物性を測定した。その結果、気相処理の際に加熱を行なっても、フィルムの各引張物性を低下させることがないことが判明した。ただし破断伸びに関しては、加熱処理をある程度以上加えると低下した。これはセルロースの熱分解を示唆している。

(3) 結論

以上の結果、シランカップリング剤を利用した無機コーティングによって、セルロースに簡便に撥水性を付与することが可能となった。また、コーティングによってセルロース基材それぞれの特長が毀損される事象は認められなかった。本研究において開発された液相法、気相法ともに簡便なスキームでコーティングが可能であるため、紙・パルプさらにはナノファイバーなどセルロースへの実用化が期待できる。



図3 気相コーティングフィルムの外観

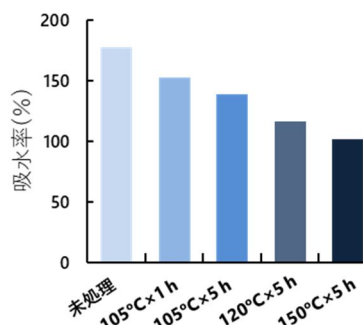


図4 気相コーティングフィルムの吸水率

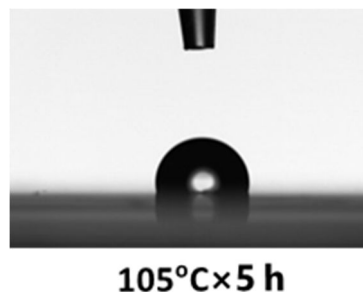


図5 気相コーティングフィルムの水接触角

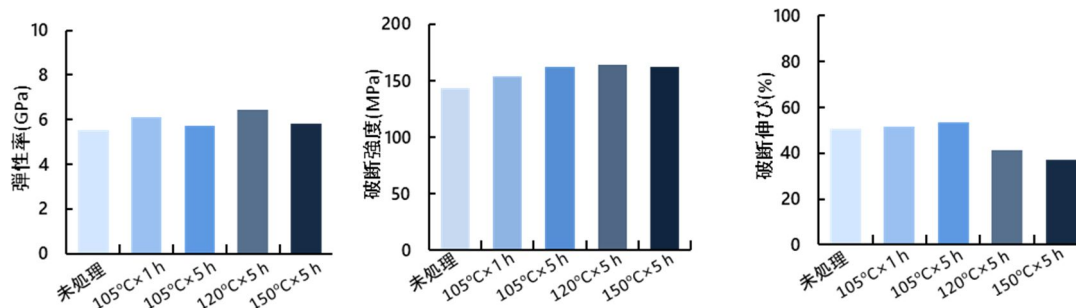


図6 気相コーティングフィルムの各種力学物性 左:弾性率、中央:破断強度、右:破断伸び

【参考資料】

Alain Dufresne, NANOCELLULOSE, DE GRUYTER, 2018, Berlin
 技術情報協会、シランカップリング剤の使いこなし ノウハウ集、2016、東京

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 戸川英二
2. 発表標題 シランカップリング剤の気相蒸着法によるセルロース表面の疎水化
3. 学会等名 セルロース学会第26回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸川英二
2. 発表標題 アルコキシシランを用いた再生セルロースフィルムの気相処理
3. 学会等名 セルロース学会第25回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 戸川英二、藤澤秀次
2. 発表標題 シランの気相蒸着によるセルロースフィルムの高性能化
3. 学会等名 セルロース学会第24回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 TOGAWA Eiji、FUJISAWA Shuji
2. 発表標題 Surface modification of cellulose films by chemical vapor deposition of organosilanes
3. 学会等名 The 4th International Cellulose Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所 森林資源化学研究領域 ホームページ
<http://www.ffpri.affrc.go.jp/research/3wood/16biomass/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----