

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05716

研究課題名（和文）疎水コーティングしたセルロースと水によって形成する液体ビー玉の特性解明

研究課題名（英文）Characterization of liquid marbles formed with hydrophobized cellulose fine powder

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：疎水化されたセルロースパウダーが表面に吸着している微小な水玉のことをセルロース液体ビー玉と呼ぶ。本研究では、セルロース液体ビー玉の形成条件およびその特性を解明するため、液体ビー玉の形成を制御する因子の解明、および特性評価を行なった。その結果、原料セルロースの起源やサイズに関係なく、液体ビー玉を容易に調製することができ、液体ビー玉の形成には内部液相の性質（表面張力）が大きく影響することが判明した。液体ビー玉は崩壊させずに互いに接触が可能で、分裂や合一ができること、適切な状況下で押し潰せば外殻セルロースおよび内部液を分離してそれぞれ再利用可能なことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題の遂行によってセルロースパウダーの簡便な疎水化法が確立できた。本課題で用いた気相法は、極少量の試薬でセルロースを疎水化できる。この手法は、処理後の洗浄を必要とせず、廃液を排出せず、さらにパウダーの凝固を発生させないなど多くの利点を兼ね備えている。また本研究の結果は、セルロース液体ビー玉の様々な機能化、たとえば、水溶液の貯蔵やその再利用、非汚染的な移動、高粘度液体への固体的ハンドリング性の付与、外部刺激応答センサーなどへの応用を示唆している。以上の成果は、これまで注目されてこなかった素材であるセルロースパウダーや木粉の新しい利用方法へ発展させられる。

研究成果の概要（英文）：Micro water droplets of hydrophobic cellulose powder adsorbed on the surface are referred to as cellulose liquid marbles. The objective of this study was to elucidate the conditions for the formation of cellulose liquid marbles and to evaluate their properties. To this end, we clarified the factors controlling the formation of liquid marbles and characterized their properties. The results demonstrated that liquid marbles can be readily prepared irrespective of the source and size of the initial cellulose powders. Furthermore, the surface tension of internal (core) aqueous solution was found to exert a significant influence on the formation of liquid marbles. While liquid marbles can interact with each other without collapsing, it was observed that they can split and reunite. Additionally, the outer shell of cellulose powder and inner solution can be separated and reused, respectively, upon crushing under suitable conditions.

研究分野：木材化学成分の物理化学

キーワード：セルロース 疎水化 液体ビー玉 リキッドマール

1. 研究開始当初の背景

(1) 疎水性の微粒子を用いて空気-水分散系の安定化を図ると、水滴が微粒子でカプセル化された球体、液体ビー玉(リキッドマール: Liquid marbles, LM)が形成される。具体的には、マイクロメートルサイズ程度に微粒子化したセルロースの表面を疎水化した後、そこに小さな水滴を落とすと、水滴はその表面にセルロース微粒子を吸着し、水滴がセルロースによって被覆・カプセル化された球体が形成される。これがセルロース液体ビー玉(Cellulose liquid marble, CLM)である。言い換えると、疎水性の微粒子によって被覆された転がる水滴がLMである。このLMは、水溶液の吸蔵や非汚染的な輸送、高粘度水溶液の固体的取り扱い性の付与、pH・油分・ガスなどの外的環境変化のセンサーへの応用が期待される。

(2) 液体ビー玉(という呼称)が最初に報告されたのは2001年である¹⁾。次いで、LMは自然界にも存在することが報告された(ある種のアブラムシが糖液を巣穴から排出する際に液体ビー玉の形式を利用²⁾)。その後、無機シリカや金属酸化物、カーボンブラック、合成高分子などの微粒子を使用したLM研究が行なわれている。セルロースを使用した先行研究では、その疎水化方法にプラズマ反応装置が使用しており³⁾、社会実装へ展開するためにはより簡単な疎水化法が求められる。また、セルロースを用いたLMの形成条件や特性などの詳細は不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、セルロース微粒子(パウダー, CP)を簡便な方法を用いて疎水コーティングを施し、その疎水化セルロースパウダーを利用してLM形成条件の詳細および構造特性や物性を解明し、CLMを機能性材料化する技術開発へとつなげることを目標としている。そこで、本研究ではCLM形成現象解明のため、以下の項目を検討する。

i) CLMの形成を制御する因子の解明として、CPのサイズの影響、および液滴(内部液相)の性質がLM形成に与える影響を調べる。

ii) CLMの特性評価として、調製したLMの顕微鏡による形態観察、および挙動の評価を行う。

上記実験の結果を総括して、CLMの形成条件ならびに基礎的な特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) CPの疎水コーティング: LMの外殻を形成するセルロースとして、サイズや起源の異なるセルロース微粉末を各種準備した[ろ紙粉末(パウダー)4種:(40-100 mesh)・(100-200 mesh)・(200-300 mesh)・(300 mesh<)]、再生セルロース微粒子(5 μm)、スギ微粉碎木粉(20 μm<)]、表面疎水化試薬として、各種シランカップリング剤(おもにメチルトリメトキシシラン)を用いた。

(2) CLMの調製: 液体ビー玉は、上記で調製した疎水化CPをテフロン製のシャーレ内に敷き詰め、上からピペットを用いて水を滴下後にシャーレを揺動して形成させた。その際、滴下する水滴の一滴は約10 μLに調整した。

(3) 偏光顕微鏡観察: CLMの形態観察には偏光顕微鏡を用いた。

(4) CLMの挙動特性: 上記で調整したCLM玉を用いてその挙動、外部からの刺激を加えた際の形状変化を調べた。

(5) 内部液相とLM形成能の関係: 上記(2)において、性質および濃度が異なる種々の液体(試薬)を滴下し、LMが形成する条件を検討した。

4. 研究成果

(1) CPの疎水コーティング

CPの疎水化にはシランカップリング剤を用いた。CP 1gおよびメチルトリメトキシシラン 10-20 μLをそれぞれ接触しないように180mLのテフロン製容器に入れ、120℃で24時間処理して疎水化した(図1)。この気相コーティング法は、洗浄や乾燥プロセスは不要で、廃液を排出せず、またサンプルの凝集が発生しないため、CPの表面処理法として非常に簡便な方法である。



図1. CPの疎水化方法。

(2) CLMの調製

CLMの調製例を図2に示す。滴下する水の体積が10 μLの場合、直径2mm程度の球形の液体ビー玉を形成する。LMは回りを濡らさず水滴を転がすことができるため、見かけ上は完全撥水体といえる。また液体ビー玉はピンセットでつまむことが可能である(図3)。今回用いた全てのパウダーサンプルからCLMが調製できた。



図2. CLMの調製例。

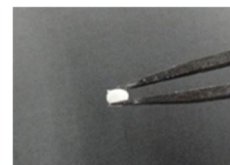


図3. CLMはピンセットでつまむことができる。

(3) 偏光顕微鏡観察

調製した CLM の構造を調べるため、そのままの状態での偏光顕微鏡観察を行った。図 4 で繊維状に黒く見えているのがセルロースパウダーである。セルロースパウダーが水球体の表面に吸着している様子が観察できる。ただし、セルロースパウダーは、水球体表面全体を密に被覆するようには吸着していないことがわかった。

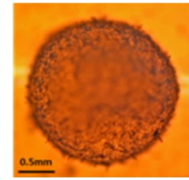


図 4. CLM の偏光顕微鏡像。

(4) CLM の挙動特性

CLM の操作（ハンドリング）性を探るため、種々の挙動特性を調べた。CLM は崩壊させることなく接触させることが可能である（図 5）。一方で、ある程度の力を加えることにより複数の CLM を合一させることができる（図 6）。合一の際、内部液相が混合する。図 6 で、青色と赤色に着色された水が混合して紫色になったことが確認できる。このことは CLM 内部を独立した微小反応場として利用できる可能性を示している。合一とは逆に、周辺に十分な CP が存在する条件ならば、マニピュレーションによって小さく分裂させることも可能であった。CLM は、内部液の体積が増加すると自重も増加するため、球形を維持できず平状化する。

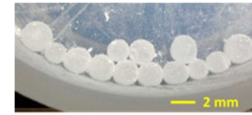


図 5. CLM は接触可能。

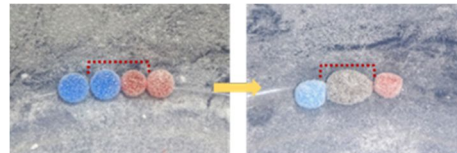


図 6. CLM は合一させることが可能。

CLM と同量の水滴との乾燥（蒸発）挙動を比較したところ、それらの乾燥速度は同程度であった。上記（3）の CP で完全被覆されていない構造が関連すると考えられた。

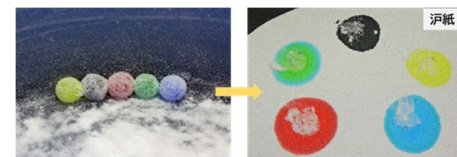


図 7. CLM は崩壊後、CP および内部液相それぞれ再利用可能。

CLM 崩壊後の利用性について検討した。判別しやすいように色素で着色した水を内部液相として使用した。CLM を形成させた後、ろ紙上で CLM を崩壊させた結果（図 7）CP と内部液相に分離でき、それぞれを回収することによって再利用可能であることがわかった。また、内部液相の色は外殻 CP に色移りしていなかった。以上の結果は、CLM が有する液体の貯蔵・移動・放出という特性を利用した材料化への展開が考えられる。

(5) LM の形成と内部液相の関係

CLM の形成条件に関して、滴下する液体の性質や濃度を変化させて検討した。その結果、CLM 形成の可否は液体の溶解度パラメーターや各種の極性指標値との相関が見られ、ある程度高い極性を有している液体でないと CLM は形成しないことが明らかとなった。グリセリンやエチレングリコールは任意の濃度で形成できる一方で、メタノールでは 40%以上、エタノールでは 30%以上の濃度ならば形成できなかった（図 8）。グリセリンを用いて形成させた CLM を図 9 に示す。CLM にすることで粘稠液体であるグリセリンを掴まんで非汚染的に移動させることが可能となった。液体の pH に関しては、CLM 形成の可否にその影響は見られなかった。濃硫酸を使用しても CLM は形成した（図 10）。

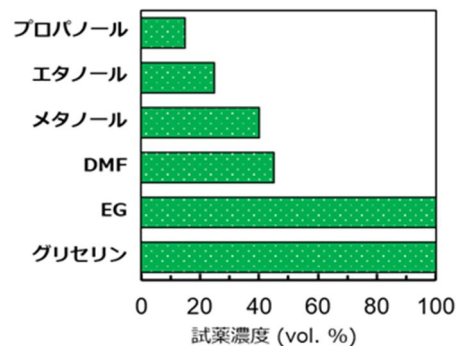


図 8. 各種試薬の濃度と CLM 形成の関係。緑色範囲で形成可能。



図 9. 手のひら上のグリセリン CLM。



図 10. 濃硫酸で形成した CLM。

(6) 総括

外殻微粒子となる CP の疎水化は、シランカップリング剤を用いた気相コーティング法を適用すると簡便である。とくに、メチルトリメトキシシランは沸点が低いため効率が良い。

液体は LM 化することによって固体のように取り扱うことができるようになるため、LM 化で液体の貯蔵・移動（運搬）・放出が非汚染的にできる。

CLM には外界との相互作用（蒸発）があることから、この特性を活用する機能性材料への変換、例えば外部環境変化の応答センサー、の展開が期待できる。

引用文献

- 1) Aussillous and Quere, Nature, 411, 924 (2001)
- 2) Pike et al., Proc. R. Soc. Lond. B, 269, 1211 (2002)
- 3) Ihara and Iriyama, J. Photopolym. Sci. Technol., 24, 435 (2011)

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 TOGAWA Eiji
2. 発表標題 Liquid marbles formed with hydrophobic cellulose powder and water
3. 学会等名 The 5th International Cellulose Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 戸川英二
2. 発表標題 疎水化したセルロースパウダーを用いて調製した液体ビー玉の特性
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 戸川英二
2. 発表標題 気相コーティングを用いて簡便に作る撥水紙
3. 学会等名 SATテクノロジーショーケース2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 戸川英二
2. 発表標題 気相コーティングによるろ紙の疎水化：撥水紙および液体ビー玉の調製
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------