

イオン液体系混合溶媒から再生したセルロース膜の 表面特性に与える凝固条件の影響

(九大院農) ○巽 大輔、小川 聖、奥村立樹、近藤哲男

1. はじめに

再生セルロースはセルロースを溶媒に溶解させ、再び凝固することで得られる。この再生プロセスが、熱可塑性を示さないセルロースの成形加工性の付与を可能にし、セルロースから高機能な繊維や膜の製造に利用されている。

再生セルロースの製造法の一つとして古くからビスコース法があり、セロハンも現在もビスコース法を用いて製造されている。セロハンも透明性、低帯電性、包装適性、印刷適性などの優れた性質のため、合成高分子が全盛の今日においても広く利用されている。一方、製造の際に毒性がある二硫化炭素を用いて作られること、また吸湿して変形しやすいことが欠点として挙げられる。この点を改善すれば、セロハンに代表される再生セルロースの汎用的な利用がさらに拡大し、ひいては持続可能な資源としてのセルロースを合成高分子の代替に用いることができる可能性がある。

そこで本研究では、まず二硫化炭素を用いる従来のビスコース法に替え、イオン液体系の混合溶媒を用いた。また、再生の際の凝固条件を変えることで、得られた再生セルロース膜の表面特性を変化させることを試みた。すなわち、溶媒の拡散速度を制御することで膜に疎水性等の新たな機能が付与されることを期待した。具体的には、製膜の際の凝固浴液体を水および各種アルコールとして実際に製膜した。その際、得られる膜の表面特性にどのような影響を与えるのかを、膜の顕微鏡観察および接触角測定を用いて検討した。さらに、試料中のドメインの配向についても検討を加えた。

2. 実験

セルロース源としての溶解パルプを、ジメチルスルホキシド (DMSO) を混合したイオン液体 (Tetrabutylammonium Acetate([TBA][Ac])) に溶解させ、2 wt% のセルロース溶液を調製した。このセルロース溶液 8.0 g をガラスシャーレの上に流延させ、1 L の凝固用液体を入れた凝固浴に 2 時間浸漬しセルロースを再生させた。この時、凝固浴中の液体は水、メタノール、およびエタノールとした。浸漬後、膜を別の容器に移し、1 時間洗浄した。ここで、水で凝固させた試料は水で (HH)、メタノールで凝固させた試料は水 (MH) あるいはメタノール (MM) で、エタノールで凝固させた試料は水 (EH) あるいはエタノール (EE) でそれぞれ洗浄を行った。得られた膜はテフロンシート上で乾燥した。得られた膜を、走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) でそれぞれ観察し、また膜表面の接触角を測定した。凝固浴への溶媒の拡散については、紫外分光光度計を用いて追跡した。

3. 結果と考察

セルロースをそのまま溶解させた溶液から製膜した試料を SEM および AFM 観察に供した結果、HH では 10 μm 程度の凹凸が遍在していた。HH 以外の再生セルロース膜は HH に比べ平滑であったが、1~5 μm ほどの大きさの凹凸が散在していた。これらのことから、凝固浴液体として水とアルコールでは表面粗さに顕著な差異が現れるが、エタノールおよびメタノールでは膜の表面粗さに大きな違いがないことが示された。

接触角測定の結果、MH および EH は、HH よりも接触角が大きくなっていることが示された。また、洗浄を水で行う方が、アルコールで行うよりも接触角が大きくなる傾向が見られた。凝固の段階で用いる液体と洗浄に用いる液体が接触角に影響を与えることが示唆された。しかし、表面粗さと接触角に相関関係は見られなかったことから、接触角には表面の化学組成が影響を与えていると考えられる。

凝固浴液体の紫外分光測定の結果、波長: 205 nm 付近に DMSO のピークが見られた。凝固浴液体が水の場合は測定時間全体にわたって吸光度が最も高い傾向を示した。また、溶媒の拡散速度も大きかった。すなわち、溶媒の凝固浴液体への拡散が膜の表面特性に影響を与えていることが示唆された。

一方、セルロースをマーセル化後に溶解させると、溶液が液晶性を示すことがわかった。これにグルタルアルデヒドを添加した場合、試料の延伸が可能であった。偏光顕微鏡観察の結果、延伸によりドメインの配向が可能であることが示された。

謝辞: 試料提供および調製にご協力いただいたフタムラ化学株式会社に感謝いたします。