

N-1

超臨界二酸化炭素を用いたジシラザン処理によるセルロースの表面疎水化 Surface Hydrophobization of Cellulose by Disilazane Treatment Using Supercritical Carbon Dioxide

○上野るな¹, 星徹², 青柳隆夫²
*Luna Ueno¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi²

Abstract: We are studying on the hydrophobization of cellulose surface using hexamethyldisilazane (HMDS) in supercritical carbon dioxide as a solvent. The reaction were performed with different type of cellulose (cotton, filter paper, bacterial cellulose aerogel). This treatment process led to hydrophobic cellulose without color change. Untreated cellulose absorbed much water, whereas HMDS-treated cellulose did not absorb water at all, and water droplet was maintained on the treated cellulose surface. In the ATR-IR spectram of the treated cellulose, an absorption peak of trimethylsilyl groups newly appeared. This method can be applied to simple hydrophobization for cellulose-based materials.

1. 緒言

セルロースは機械的強度が高く、生体適合性や生分解性を有する機能性材料である。このセルロースをプラスチックやゴムに混ぜることで、材料の強度を向上させることが期待される。しかし、セルロースは分子内に多数の水酸基を有するため親水性であり、疎水性材料に均一に混ぜることが困難である。セルロースの水酸基にエステル化、ウレタン化、シランカップリング反応などを用いて疎水性分子を付加することで、疎水性材料との親和性が高まると考えられる。セルロースに疎水性の官能基を導入するには、有機溶媒中で反応させる必要があるが、セルロースは有機溶媒に分散せず、十分に反応させることが困難である。そこで、溶質を溶解する液体の性質と、固体中に拡散しやすい気体の性質を併せ持つ超臨界二酸化炭素(scCO₂)に着目した。Kartalらは、表面に水酸基を有するシリカエアロゲルについて、scCO₂中でヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用いたメチル基の付加による疎水化を報告している^[1]。このように、scCO₂を利用することで、有機溶媒を使わず、また試料の乾燥状態を保ったまま反応させることが可能である。セルロースも同様の方法で表面疎水化ができると考えられる。本研究では、scCO₂中におけるジシラザン化合物を用いたセルロースの表面疎水化について検討した。

2. 実験

2-1. scCO₂ 中でのセルロースの表面疎水化

耐圧容器にスターラーチップ、網、セルロース試料(脱脂綿、ろ紙、バクテリアセルロースエアロゲル)とHMDS 1.0 mLを仕込み、所定温度まで昇温した。CO₂を所定圧力まで昇圧し、所定時間反応させた。CO₂を除去し反応を終了させたのち、試料を取り出した。減圧乾燥後、重量増加率を求めた。

2-2. 疎水性評価

HMDS 処理および未処理の試料に色素で着色した水 20 μLを滴下し、セルロース表面の疎水性を評価した。

3. 結果

ATR-IR スペクトルにおいて、HMDS 処理後のセルロースは 841 cm⁻¹にトリメチルシリル基の吸収が現れたため、HMDSとセルロースの反応が進行したと考えられる。未処理の脱脂綿に着色した水を滴下すると吸収した。一方、HMDS処理を行った脱脂綿は液滴の状態を維持した(Fig. 1)。したがって、HMDS処理によって表面の疎水化に成功した。また、ろ紙、バクテリアセルロースエアロゲルについてもHMDS処理による疎水化が確認された。反応温度が高く、反応圧力が低いほど重量増加率は高くなった。理由として、温度が高いほどセルロース内部の水酸基の水素結合が切れ反応点が増加し、圧力が高いほどルシャトリエの原理よりHMDSが分解されにくくなるためと考えられる。

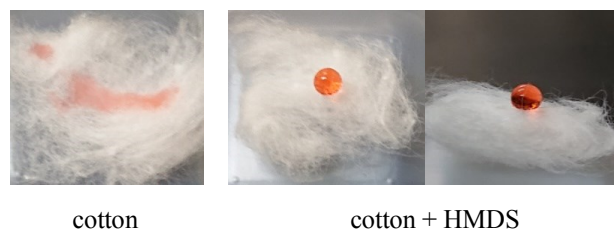


Fig. 1 Hydrophobization of cellulose using HMDS in scCO₂

4. 参考文献

[1] Ayşe Meriç Kartal, et al, *J. Supercrit. Fluids*, 53, 115–120 (2010)

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・教員・応化