

博士論文

**TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの金属イオン交換と分散性
および機能に関する研究**

曾根 篤

目次

第1章 序論	
1-1. 背景	1
1-2. 木材セルロースの階層構造	2
1-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN)	4
1-4. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN)の作製方法	6
1-4-1. セルロースの TEMPO 触媒酸化	
1-4-2. 木材漂白パルプの TEMPO 触媒酸化	
1-4-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル水分散液の調製	
1-5. TEMPO 酸化セルロース (TOC) の金属イオン交換	8
1-6. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M)の消臭性	10
1-7. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M)の抗菌性	13
1-8. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M)の熱伝導性	15
1-9. 研究の目的	18
第2章 TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの金属イオン交換と分散性	
2-1. 諸言	23
2-2. 実験	25
2-2-1. 材料	
2-2-2. 金属有機酸塩水溶液の調製	
2-2-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) 水分散液の調製	
2-2-4. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の作製	
2-2-4-1. Method A	
2-2-4-2. Method B	
2-2-4-3. Method C	

2-2-4-4. Method D	
2-2-5. 分析	
2-2-5-1. 分散液の固形分濃度	
2-2-5-2. セルロースマイクロファイブリラの表面にあるグルコースユニットの C6 位の組成	
2-2-5-3. 金属含有量	
2-2-5-4. 残留有機酸量	
2-2-5-5. 解繊状態	
2-2-5-6. 分散性	
2-2-5-7. ゼータ電位	
2-3. 結果と考察	30
2-3-1. 2 価の金属イオンとの金属イオン交換	
2-3-2. 3 価の金属イオンとの金属イオン交換	
2-3-3. 1 価の金属イオンとの金属イオン交換	
2-3-4. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリアル(TOCN-M)の金属含有量と収率	
2-3-5. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリアル(TOCN-M)のキャストフィルムの FT-IR 測定	
2-3-6. TOCN-Na 水分散液の初期濃度とイオン交換後の TOCN-M の収量の関係	
2-3-7. TOCN-M の分散メカニズム	
2-4. 結論	41
第3章 金属イオン交換した TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの機能	
3-1. 諸言	45
3-2. 消臭機能	46
3-2-1. 実験	
3-2-1-1. 材料	
3-2-1-2. サンプルの作製	
3-2-1-3. 消臭試験	
3-2-2. 結果と考察	
3-2-2-1. アンモニアガスに対する消臭性	
3-2-2-2. アセトアルデヒドガスに対する消臭性	
3-2-2-3. 硫化水素ガスに対する消臭性	

3-2-2-4. メチルマルカプタンガスに対する消臭性	
3-2-2-5. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの効率的消臭性	
3-2-2-6. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル繊維への付着性並びに、洗濯耐性	
3-3. 抗菌機能	55
3-3-1. 実験	
3-3-1-1. 材料	
3-3-1-2. 試験片（検体）作製	
3-3-1-3. 抗菌性試験	
3-3-2. 結果と考察	
3-4. 熱拡散機能	61
3-4-1. 実験	
3-4-1-1. 材料	
3-4-1-2. TOC-M 不織布シートの作製	
3-4-1-3. TOCN-M キャストフィルムの作製	
3-4-1-4. 熱拡散率の測定	
3-4-1-5. 透過率の測定	
3-4-2. 結果と考察	
3-4-2-1. TOC-M 不織布シート	
3-4-2-2. TOCN-M キャストフィルム	
3-4-2-3. 熱拡散率	
3-4-2-4. 熱拡散性	
3-5. 結論	71
第4章 総括	74
投稿論文	76
学会発表	76
特許	76
謝辞	77

第1章 序論

1-1. 背景

2011年3月11日に起きた東日本大震災は、最大震度7という今までに経験したことのないような大きな揺れで多くの家屋やビルが倒壊した。また、それに付随して東北地方と関東地方沿岸に波高10mを超える津波が押し寄せ、多くの家屋が流され多数の人達が津波に呑みこまれた。この震災で死者・行方不明者の合計は1万人を超え、日本国内で起きた自然災害で戦後初めての大災害となった。

また、この災害でもう1つの大きな災害が発生した。福島第1原子力発電所の事故である。地震から約1時間後に遡上高15mの津波に襲われた東京電力福島第1原子力発電所は、1-5号機で全交流電源を喪失し、原子炉を冷却できなくなり、1号炉・2号炉・3号炉で炉心溶融（メルトダウン）が発生し、大量の放射性物質の漏洩を伴う重大な原子力事故が起きた。この影響で、同原発の立地する福島県浜通り地方を中心に、周辺一帯の福島県住民の避難は長期化し、今なお避難生活を余儀なくされている住民が多くいる。また、東京電力が管轄する関東地方では電力不足が発生し、計画停電が実施されたり、鉄道の運行本数を減らすなどの対応が取られ、多くの市民の生活に影響が出た。しかし、発生から6年半が過ぎたが、この福島第1原子力発電所事故の収束は未だ目処が立っていない。

世間では、この事故の直後から「脱原発」の気運が高まり、政治家、専門家、市民それぞれの立場で様々な議論がなされた。その1つに代替エネルギーとして、再生可能エネルギーの利用という考えがある。太陽光、風力、波力・潮力、流水・潮汐、地熱、バイオマス等をエネルギーとして利用するものである。古くから石油、石炭等の地下資源・枯渇性資源の代替エネルギーとして考えられて来たが、ここに来て一気に気運が高まって来た。ドイツをはじめヨーロッパの国々では積極的に取り入れられている。

一方、最近、世界各地で大規模な自然災害が多発している。この原因として地球温暖化が挙げられている。この対策として、温室効果ガスの排出についての2020年以降の各国の取り組みを決めた国際的なルール「パリ協定」がCOP21で成立し、各国の排出量削減目標が策定された。

いずれにしても、エネルギー（発電、熱、動力）、運輸、省エネルギー、炭素固定など、広い分野にわたる技術面および政策面での対策により、社会全体で温室効果ガスの排出を減少させる、低炭素社会を構築していくことが必要とされている。

これに付随して、世の中の流れも従来の石油系材料からバイオマス系材料への変換が余儀なくされている。木材は、成長段階で光合成を起こし、二酸化炭素を吸収し、酸素を放出する。この原理を利用した低炭素社会を目指した取り組みは従来より行われて来、リサイクル等が考えられてきた。しかし、その取り組みは、一部に限られており、実質はまだ石油系材料が幅広く使われている。今後の取り組みとしては、その石油系材料の置き換えも踏まえたカーボンニュートラルな循環社会の創設が必須である。木質バイオマスを利用

した低炭素化社会に向けた取り組みを Figure 1-1 に示す。

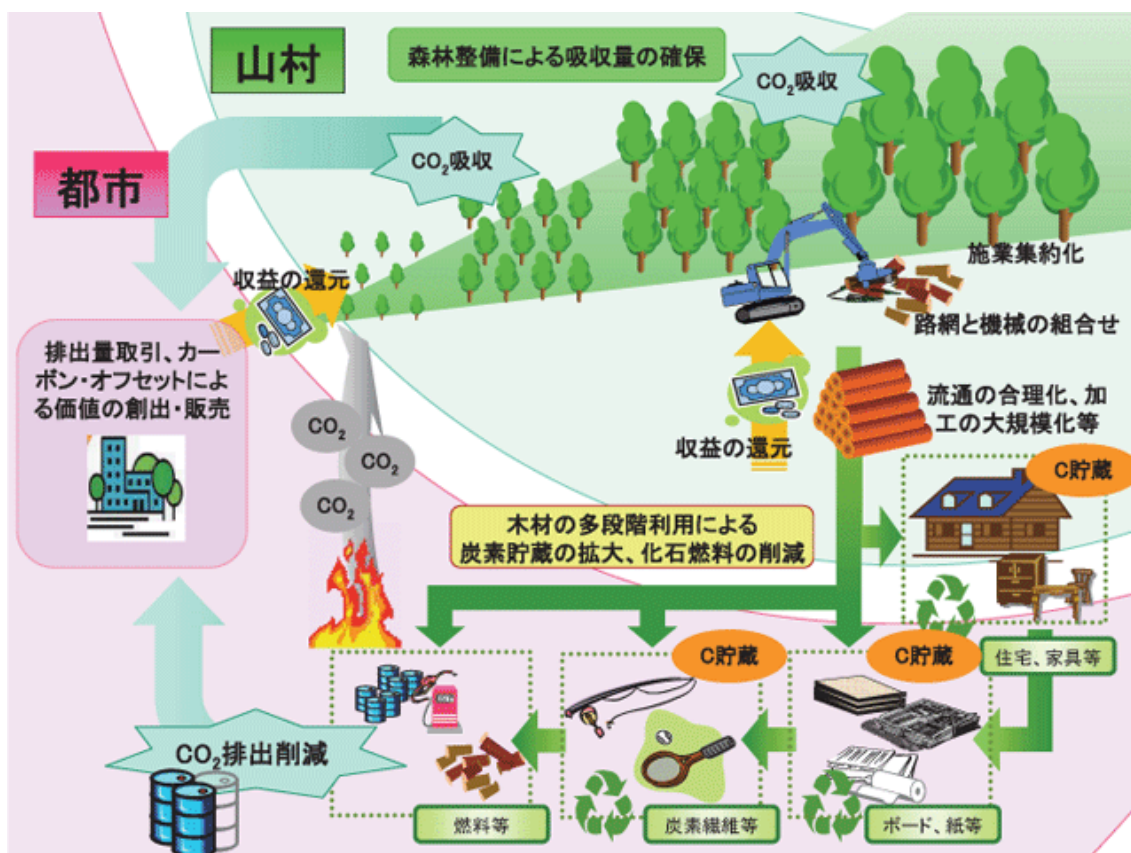


Figure 1-1. 木質バイオマスの低炭素社会に向けた展開

出典：農林水産省 Web サイト(<http://www.maff.go.jp/index.html>)

そういう中で、近年、バイオマスを利用した先端ナノ材料の開発が盛んに行われている。その中でも特に注目を集めているのがセルロースナノファイバーである。

1-2. 木材セルロースの階層構造¹⁾

木材セルロースの階層構造を Figure 1-2 に示す。樹木を細かくして行くと最小単位のセルロースマイクロフィブリルになる。幅が 3nm で長さが 2~3 μ m、結晶化度が 70%でセルロース分子が 30~40 本束になった繊維である。以下に示す TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) は、この最小単位のセルロースマイクロフィブリルである。

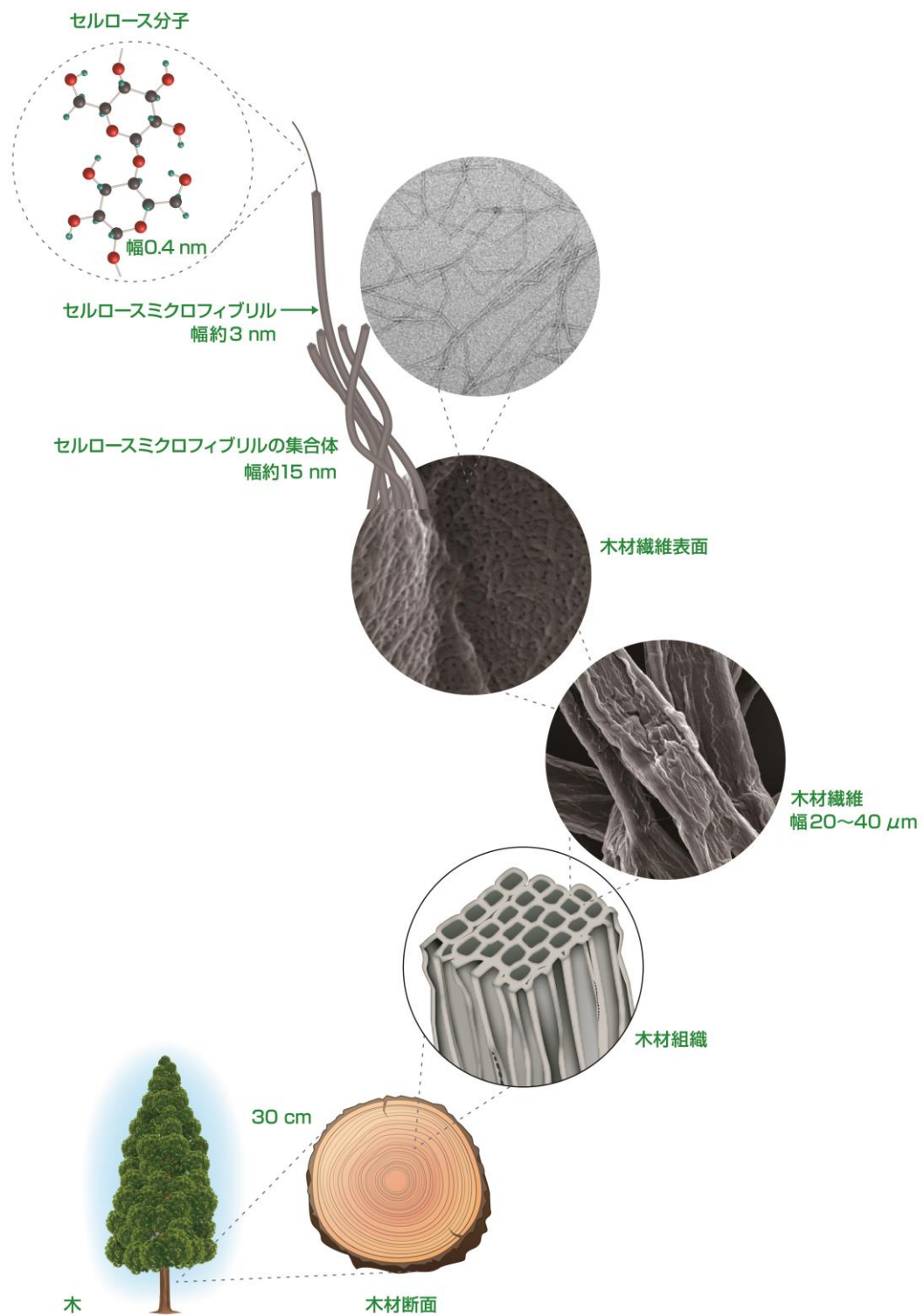


Figure 1-2. 木材セルロースの階層構造
 出典: ナノセルロースフォーラム Web サイト
 (<https://unit.aist.go.jp/rpd-mc/ncf/index.html>)

1-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN)

セルロースナノファイバー (CNF) は、解繊方法の違いにより、フィブリルの幅、長さ、諸物性等、様々である。解繊方法には、大きく分けて、機械解繊と化学解繊がある。当研究室では、1996 年から TEMPO 触媒酸化の研究に取り組み、パルプを TEMPO で触媒酸化し、水中で軽微な解繊処理することで幅約 3nm の孤立した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) を作製できることを見出した¹⁻⁵⁾。この TOCN とマイクロフィブリル化セルロース (機械解繊 CNF)、カーボンナノチューブ (CNT)、炭素繊維の比較を Table 1-1 に示す。各材料様々な特性があるが、代表的な特徴は、鋼の 5 倍の強度を持ち、重量は 1/5 であることや無色透明であることなどである。TOCN は他の材料と比較して、コストとパフォーマンスのバランスから見れば非常に魅力的な材料である。

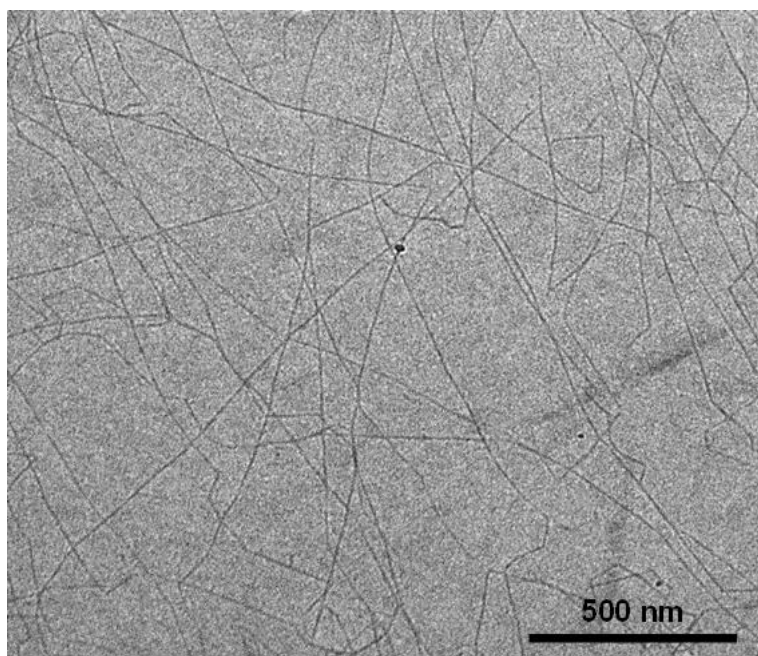


Figure 1-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの透過型電子顕微鏡 (TEM)写真

Reproduction of image from ref. 8 with permission from American Chemical Society
(© ACS 2006)

Table 1-1. TOCN と他の材料との比較

	TEMPO 酸化セルロース ナノファイバー(TOCN)	マイクロフィブリル化 セルロース	単層および多層 カーボンナノチューブ	炭素繊維
製造方法	製紙用パルプの TEMPO 酸化と軽微な水中解繊処理	溶解パルプの水分散液を繰り返す機械的高圧解繊処理	黒鉛+触媒等、アーク法、レーザーアブレーション法、スーパージョイント法、スーパージョイント法、他	PAN 系、ピッチ系紡糸した繊維を炭素化して製造
形状	3 nm の均一幅 長さ<数 μm	10~1000 nm の不均一幅	0.4~70 nm の均一幅、 最長 0.5 cm	数 μm の均一幅、無限長
密度	1.6 g/cm ³	<1.5 g/cm ³	1.4~1.6 g/cm ³	1.8 g/cm ³
引張破断強度	3 GPa	測定不能	13~150 GPa	2~6 GPa
引張弾性率	140 GPa	測定不能	900~1500GPa	200~600 GPa
その他の特性	透明、ガスバリア性、表面に高密度のカルボキシ基	白濁、半透明、樹脂と複合化で透明	黒、不透明、導電性、熱伝導性、半導体特性	黒、不透明、導電性
安全性	○	○	?	△
ナノ分散性 解繊エネルギー	完全ナノ分散 <2 kwh/kg	不完全ナノ分散、凝集 200~400 kwh/kg	不完全ナノ分散、凝集、 ナノ分散化困難	—
製造エネルギー消費量	小	中	大	大
販売価格	パルプ 60 円/kg TOCN 製造原料費は XXX 円/kg 以下	>2,000 円/kg	10,000 (多層) ~ 3,000,000 (単層・高純 度) 円/kg	約 2,000 円/kg
独自性	日本と仏の共同開発 2005 年仏にて発見 但し、プラントは米国、フィンランドにも設置中 研究は世界中で進行中 総関連引用件数：7,200	米国で 1980 年に発見 その後、日本、北欧、北米にプラントが設置され、各種前処理、複合化と組み合わせ、研究開発中	日本で 1991 年に発見、その後、世界中で研究開発中 累計論文・発表・特許数：362,000	日本で 1961 年に発見 航空機体にも実用化

1-4. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) の作製方法

1-4-1. セルロースの TEMPO 触媒酸化

セルロースは、次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムと TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシラジカル) よりグルコースユニットの C6 位の 1 級水酸基が酸化され、最後に水酸化ナトリウムと反応し、カルボン酸ナトリウム塩に変化したグルクロン酸ユニットとなる。この反応は温和な条件で反応速度は速い。また、高い位置選択性反応でグルコースユニットの C6 位の 1 級水酸基のみがほぼ 100% 反応する¹⁾。

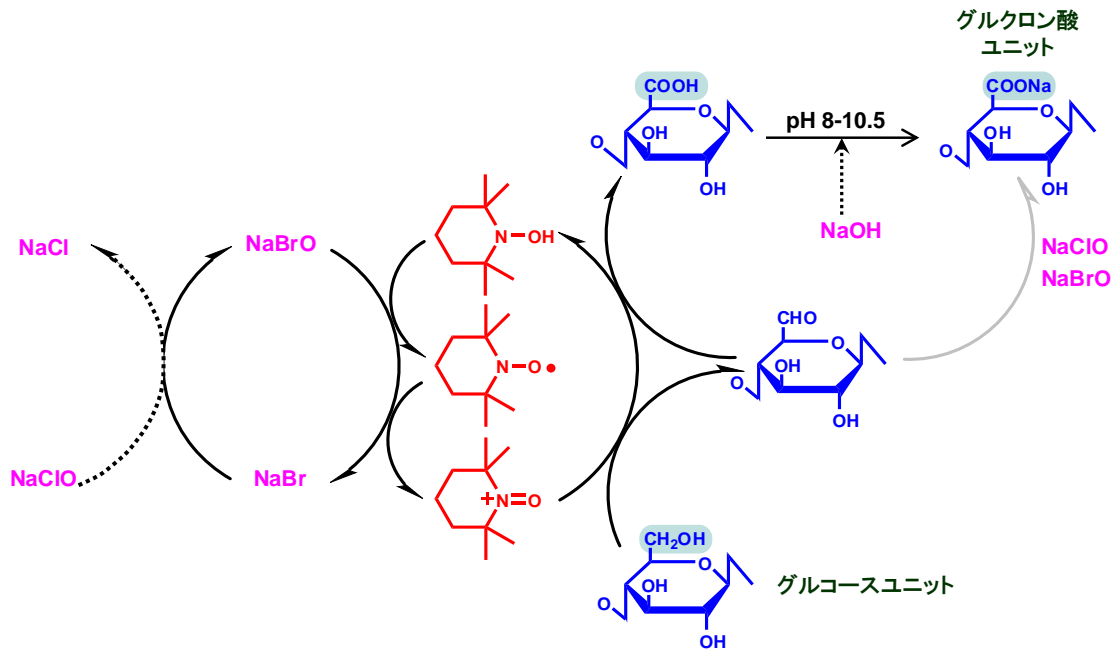


Figure 1-4. セルロースの TEMPO 触媒反応

1-4-2. 木材漂白パルプの TEMPO 触媒酸化

針葉樹漂白クラフトパルプを TEMPO 触媒酸化すると、酸化処理後でも元のパルプと同じ結晶化度、結晶幅を維持している⁶⁾。これは、C6 位のカルボキシ基が結晶性のセルロースミクロフィブリル内部でなく、表面のみに位置選択的に生成していることを示唆している⁷⁾。そのモデル構造を Figure 1-5 に示す。このように木材漂白パルプの TEMPO 触媒酸化は、結晶構造、結晶化度を変化させず、表面のみを改質して表面にカルボキシ基を高密度に導入できる特徴的な改質方法である。

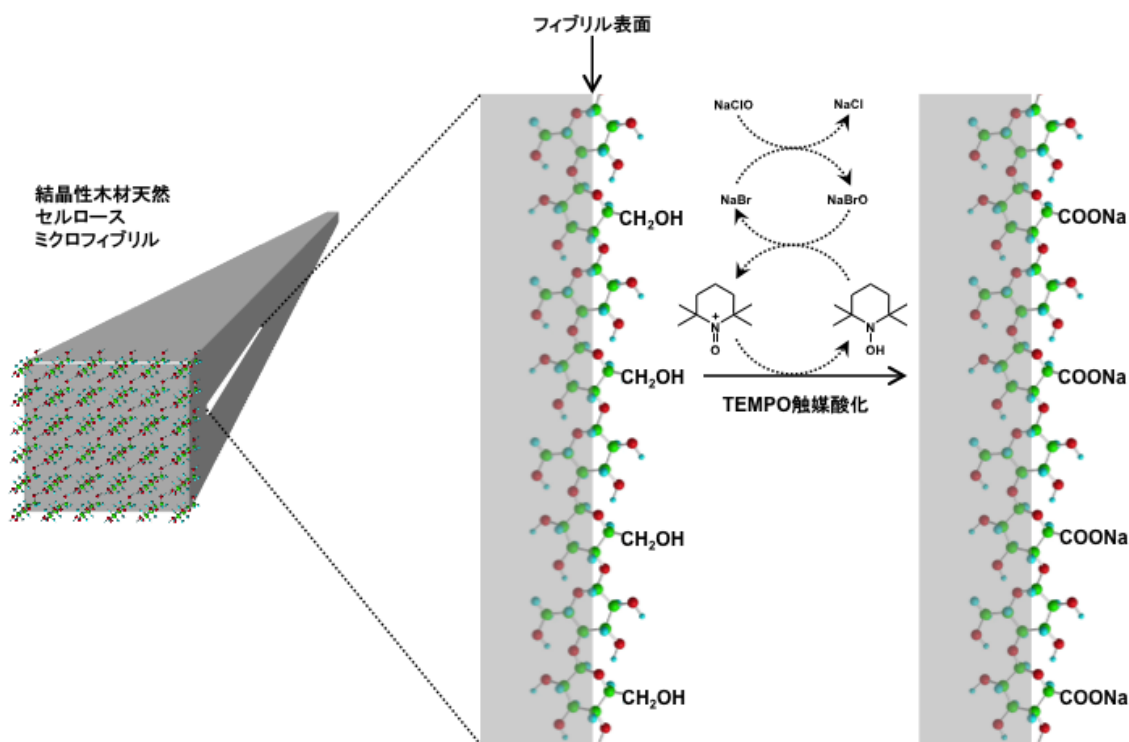


Figure 1-5. TEMPO 触媒酸化によるセルロースマイクロフィブリル表面の化学構造変化³⁷⁾

Reproduction of image from ref. 37 with permission from American Chemical Society (© ACS 2010)

1-4-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル水分散液の調製

TEMPO 触媒酸化後、酸化セルロース (TOC) を水に分散させ、超音波ホモジナイザー等によってせん断をかけると、透明な TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) 水分散液が得られる^{1,6,8)}。これは、Figure 1-6 に示すように、TEMPO 触媒酸化されることによって、セルロースマイクロフィブリルの表面の C6 位の 1 級水酸基は、カルボン酸ナトリウム塩に変化し、各フィブリル間では荷電反発が起きる。また、このカルボン酸ナトリウム塩を水で希釈しようとする浸透圧も生じる。よって、極めて軽微な解繊処理によって、幅約 3nm のセルロースマイクロフィブリルまで解繊でき、水に完全ナノ分散すると考えられる⁹⁾。

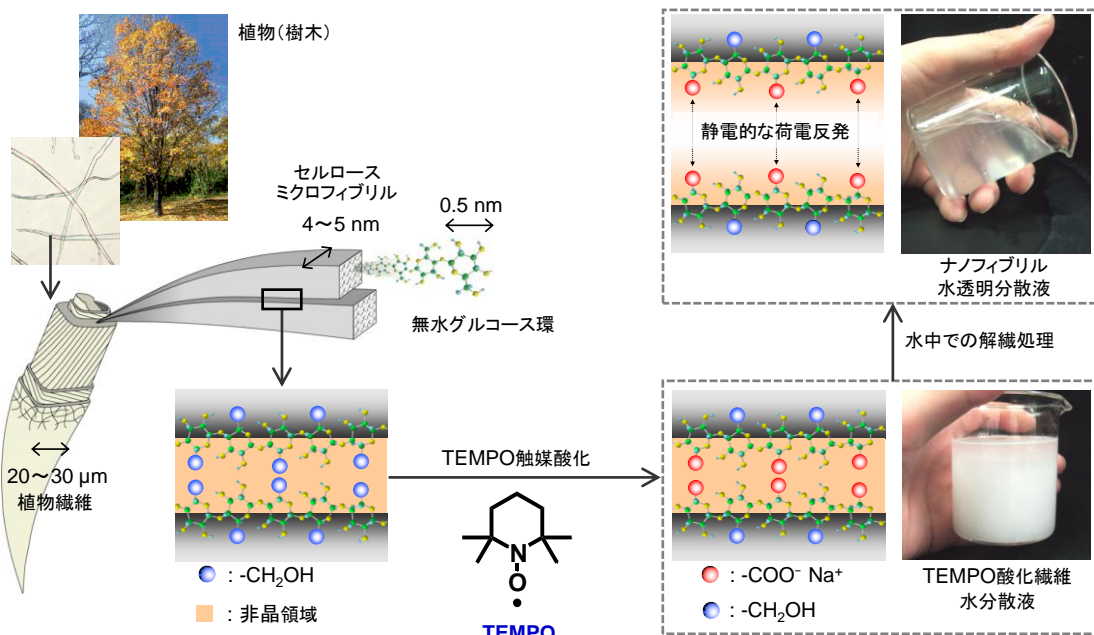


Figure 1-6. 木材の TEMPO 触媒酸化と生成するセルロースナノフィブリルの水中での完全ナノ分散化のメカニズム

1-5. TEMPO 酸化セルロース (TOC) の金属イオン交換

TEMPO 酸化セルロース (TOC) のカルボキシ基のナトリウム対イオンは、簡単な対イオン交換で、ナトリウム以外の金属イオンとイオン交換することができる^{10, 11)}。このことにより、TOC のカルボキシ基に様々な金属イオンを導入することができ、多種多様な物性変化、機能付与が可能となった。TOC は、フィブリルの表面に規則的、高密度にカルボキシ基が存在するため、1本のフィブリルに多くの金属イオンを金属イオン交換によって担持させることが可能であり、フィブリル単位で考えた場合、金属イオンの性質を効率的に発現することが期待できる。

高分子金属錯体の研究は、古くから行われて来ており、高分子量錯体と低分子量錯体で基本的性質が大きく異なることが知られている。低分子量錯体は個々の錯体分子が独立しているのに対して、高分子量錯体では、低分子量錯体の錯体部が高分子に結合しているような挙動を示すことが多い。よって、高分子の空間配置の効果が強く現れると、対応する低分子量錯体には見られない特性を発現することがある。しかし、高分子錯体の基本的性質は錯体部分の配位構造が重要な因子であることは言うまでもない¹³⁾。

金属錯体の錯形成能は、金属イオン並びに配位子の性質に著しく影響される。Schwarzenbach は、錯形成反応の特性に基づいて、金属イオンを 3 種類に分類した¹⁴⁾。
A グループ：アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al。錯形成は静電力が支配的であり、フッ素や酸素のように比較的大きな負電荷を有する供与原子が強く結合する。

B グループ：d 軌道が完全に満たされている (d^{10}) 金属イオン (Cu(I), Ag(I), Au(I) など)。錯形成の原動力は、主として配位結合であり、錯形成能は金属イオンと供与原子間の電気陰性度の差に大きく支配される。金属が電子を受け取り易く、供与原子が電子を与え易いほど安定な錯体を形成する。一般に、供与原子の錯生成定数は、 $C > N > O > F$ の順に減少する。

C グループ：d 軌道が完全に満たされていない遷移金属イオン。錯形成能は、配位子が同じならば金属イオンの①電荷、②イオン半径、③イオン化ポテンシャルに支配される。2 価金属イオンの安定度は、N, O, S を供与原子として含む配位子を用いる場合は、“Irving-Williams” の系列に従って、 $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$ となる。

しかし、高分子金属錯体の錯体部に関しては、上記の分類が適用できるが、高分子量の場合は、高分子鎖の効果が加わるため、反応性を支配する因子は複雑になる。

カルボキシ基を有するポリアクリル酸、ポリメタクリル酸のような高分子ポリカルボン酸に対する 1 価金属イオンの親和力は、イオン半径の大きい金属イオンほど小さく、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ の序列となる。一方、三次元化したアクリル樹脂のように配位子の運動性が低下すると、 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 、 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ のように全く逆の関係になる。これは、金属イオンを取り込む部位が既に固定化され、イオン半径の大きな金属イオンが立体的にフィットしやすい場所が形成されているからと考えられている。単糖も多糖も分子構造がかさばっているために、自由な構造を取り難く、そのために単純な錯形成の序列は得られないと考えられている¹⁵⁾。

また、2 価以上の金属イオンでは、ゲル化が生じ不溶化するが、金属の種類によって、錯体の構造タイプは 3 つに分けられる。

Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} は分子内キレート

Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} は分子間キレート

1 価カチオン, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} は架橋構造を含まない

と考えられている。遷移金属イオンに対する親和力は、 $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$, $Zn^{2+} > Mn^{2+}$ で Irving-Williams の系列に従って減少する。ペクチンも Ca^{2+} でゲル化するが、らせん構造上の 2 つの -COOH 間の距離が Ca^{2+} を十分に共有できる値なので、らせん構造が Ca^{2+} のキレーションを安定化させていると考えられている¹⁶⁾。

以上のように、高分子量の高分子金属錯体の挙動は、低分子金属錯体の単純な金属イオンと配位子との反応性のみならず、分子の構造上の制約によって、様々な性質が発現される。多糖である TEMPO 酸化セルロース (TOC)、またはそれを更に解繊した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) も特異な構造を持っている。よって、今まで発見されていなかった金属イオン交換のメカニズム、さらにそこから生まれる性能が期待できる。

1-6. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の消臭性

銀イオンを用いた消臭剤が多く市販されているように、金属イオンがある種の悪臭に対して消臭効果があることは知られている。この金属イオンを TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルに金属イオン交換によって担持することによって、広い比表面積のフィブリル表面に高密度に金属イオンを担持でき、少量のフィブリルで効率よく悪臭を消臭することが期待できる。また、セルロースナノフィブリル水分散液は、チクソトロピー性を示すため、悪臭のある通常は流れ落ちてしまう様な傾斜物に対しても容易にスプレーでき、金属イオン交換した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を傾斜物上に保持させ効果を発揮させることができる。よって、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの表面のカルボキシ基のナトリウム対イオンを金属イオン交換によって、消臭効果のある金属イオンに交換することによって、高性能な消臭剤としての用途展開が期待できる。

悪臭は、タンパク質、炭水化物、高級脂肪酸などの生体構成成分が、細菌などによって分解され生じる揮発性分子の複合体である。なかでも、硫化水素、メルカプタン、ジスルフィド、アルデヒド、アミン、インドール、スカトール類に代表される硫黄、窒素、酸素を含む化合物は強烈な悪臭である。これらの分子は、極少量でも不快を感じる。臭い分子には Table 1-2 に示すようにそれぞれ閾値という臭いを感じる最小値が存在する¹⁷⁾。よって、消臭する場合は、それぞれの臭い分子の値をこの閾値以下に持っていく必要がある。

Table 1-2. 臭い分子の閾値

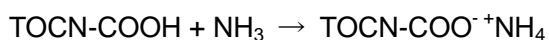
臭い物質	臭気	閾値 [mg/L ⁻¹]
硫化水素	腐卵臭	4.1×10^{-4}
メチルメルカプタン	にんにく臭	7.0×10^{-5}
ジメチルジスルフィド	たまねぎ臭	2.2×10^{-3}
トリメチルアミン	腐敗魚臭	2.7×10^{-5}
アンモニア	強刺激臭	1.5
スカトール	糞尿臭	5.6×10^{-6}
アセトアルデヒド	刺激臭	1.5×10^{-3}
ジャコウ	香気	$5.0 \times 10^{-6} \sim 10^{-10}$

消臭に使用する消臭剤は、一般に「臭気を化学的作用または感覚的作用等で除去または緩和するもの」で、物理的作用で臭気を除去または緩和する脱臭剤や空間に芳香を付与する芳香剤、他の物質を添加して臭気の発生や発散を防ぐ防臭剤と区別される¹⁸⁾。

悪臭防止法では「特定悪臭物質」として 22 物質を指定しており、消臭剤の適用から分類すると Table 1-3 になる¹⁹⁾。

塩基性悪臭（アンモニア、アミン化合物）については、酸性化合物で中和消臭するのが一

般的である。よって、TEMPO 酸化セルロースナノファイブリルを酸処理して得られる TOCN-H で消臭できると考えられる。



硫黄系悪臭については、金属化合物を用いて硫化物にして除去する方法や化学吸着を利用した方法、または酸化剤系の消臭剤を用いて酸化分解する方法が使用される。



酸性悪臭については、塩基性化合物を用いて中和消臭をするのが一般的である。

アルデヒド系悪臭は、酸化反応、還元反応、アミン化合物による Schiff 塩基を生成する反応が使用されるが、酸、塩基の中和反応に比べ反応性や反応速度が低いので、一般的に難しい。

溶剤系悪臭については、一般的に反応性に乏しいので消臭剤による消臭は難しい。また、水に対する溶解性も低いので、水溶液タイプの消臭剤は効果が期待できない。これらの悪臭には物理吸着を利用した吸着剤やシクロデキストリン化合物を利用した包接作用による消臭が行われている。

消臭剤としては、その他に緑茶成分や渋柿成分やヒノキチオールといった天然物系や、光触媒作用を利用したものがある。しかし、天然物系の消臭剤は消臭効果がマイルドで、天然物由来としての安全性を特長として利用されることが多い。

以上のように、悪臭ガスの種類によって、効果のある消臭剤は違ってくる。

Table 1-3. 悪臭の種類と使用する消臭剤

分類	特定悪臭物質	その他悪臭物質	消臭剤
塩基性悪臭	アンモニア トリメチルアミン		酸性消臭剤
硫黄系悪臭	硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル		金属化合物系消臭剤 酸化剤系消臭剤
酸性悪臭	プロピオン酸 ノルマル酪酸 ノルマル吉草酸 イソ吉草酸	酢酸	塩基性消臭剤
アルデヒド系悪臭	アセトアルデヒド プロピオンアルデヒド ノルマルブチルアルデヒド イソブチルアルデヒド ノルマルバレルアルデヒド イソバレルアルデヒド	ホルムアルデヒド ノネナール（加齢臭）	酸化剤系消臭剤 還元剤系消臭剤 シッフ塩基系消臭剤
溶剤系悪臭	スチレン イソブタノール 酢酸エチル メチルイソブチルケトン トルエン キシレン		化学吸着系消臭剤 包接化合物系消臭剤

消臭剤の利用を考えた場合、消臭剤を直にスプレー等によって噴き付け消臭する単独で使用するパターンと樹脂やゴム等の他の材料にコーティングや混練によって複合化して使用するパターンがある。複合化して使用するパターンとして身近のものに消臭繊維がある。

消臭繊維には、悪臭の発生源である細菌類を殺したり、繁殖を抑制する抗菌剤や悪臭物質と化学反応して、臭わない物質や閾値の高い物質に転換させる金属化合物が多く使われている。これらの物質の繊維への付与は、

- 1) 抗菌性、消臭性のあるモノマーを繊維高分子重合時に共重合させる。
- 2) 繊維紡糸液に抗菌剤、消臭剤を混合、分散させて紡糸する。
- 3) 抗菌、消臭物質を塗布、含浸、被膜などの後処理によって繊維に付着させる。

がある²⁰⁾。繊維へ抗菌剤や金属化合物を付与する場合は、悪臭と接触する繊維表面に付与

することが望ましい。よって、1)、2) は繊維内部に悪臭と反応する部位が埋もれてしまう可能性があるため、効率はよくない。3) の場合は、繊維と抗菌剤、金属化合物を結着させるために結着樹脂が使用されることが多い。その場合、1)、2) 同様に樹脂に埋もれてしまったり、樹脂が凝集し、繊維に異物として付着するという問題もある。また、抗菌剤、金属化合物を水に分散させて使用する場合は、凝集沈殿が起きて、付着に斑ができ、消臭効果にも斑が発生してしまうことがある。よって、3) の方法で繊維に付着させる場合は、水に均一に分散して沈降せず容易に繊維に付着する材料が望まれる。また、処理作業中に安全で、分解したり、効果を失うことがなく、耐洗濯性があることも消臭繊維として重要な条件になる。代表的な消臭繊維は、人工酵素を担持した消臭繊維²¹⁾、Fe(II)-アスコルビン酸系消臭剤を担持した消臭繊維²²⁾、植物精油成分を担持した消臭繊維²³⁾、種々の吸着剤を担持した消臭繊維²⁴⁾、金属含有消臭繊維²⁴⁾がある。

銀、銅、亜鉛イオンは、少量だと毒性はそれ程ひどくないので、これらのイオンをゼオライトにイオン交換して担持させたり、金属化合物を液状ポリエステルに混合分散させたものや、金属粉をポリマー中に混合したものを紡糸して耐洗濯性を持たせた繊維が開発されている。これらの繊維は、細菌やカビを死滅、または繁殖を抑える防臭効果があるとともに、硫化水素やメルカプタン等と硫化物を生成し、直接的な消臭効果を発揮する。銀、銅、亜鉛およびその硫化物を析出させたアクリル繊維やセルロース繊維等が知られている。また、金属錯体や高分子金属錯体も有効で、ポリアクリルニトリルやその共重合体、セルロースなどは銅(I)、銅(II)イオンに配位し、抗菌性と消臭性を示す。

1-7. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の抗菌性

清潔志向ブームや微生物危害を軽減する目的で抗菌剤の需要が増えている。特に、銀イオンや銅イオンは安全性の高さから、抗菌性素材としての利用が注目されている。消臭剤同様、これらの抗菌性のある金属イオンを金属イオン交換によって、TOCN の表面に高密度に担持することによって、TOCN-M 少量でも効率的に抗菌作用を発揮させることが期待できる。また、傾斜のある壁等の保持が難しい場所にも TOCN のチクソトロピー性を利用して保持させることが可能である。よって、抗菌スプレー等の抗菌剤としての用途展開が期待できる。また、プラスチック、ゴム、繊維等と複合化することによって、抗菌処理された商品としても展開が期待できる。

「抗菌」とは、JIS によれば、「製品の表面における細菌の増殖を抑制する状態」と定義されており、微生物を完全に死滅させる「滅菌」や「殺菌」とは区別されている²⁷⁾。抗菌剤には、有機系抗菌剤と無機系抗菌剤が存在し、使用環境や対象微生物によって選択されている (Table 1-4)²⁹⁾。有機系抗菌剤は抗菌範囲が狭く、皮膚刺激性を有し、耐性菌が生じる可能性が高いのに対して、無機系抗菌剤は、抗菌範囲が広く、耐性菌が生じ難い特徴を持っているため、多くの用途で使用されている。無機系抗菌剤としては、微生物には有害であるが、人体には比較的危害のない金属 (銀、銅、亜鉛等) をゼオライトやシリカ

ゲルやガラス等の担体に担持させた製品が多い。微粒子粉末や針状結晶として市販されており、銀入りスプレーはこのような抗菌剤が添加されている²⁵⁾。

Table 1-4. 抗菌剤の分類

抗菌剤	無機系抗菌剤	有機系抗菌剤
抗菌性	持続性 耐性菌を生じ難い 対象菌種が多い 主に接触によって作用する	即効性 耐性菌を生じる可能性あり 菌種を限定する場合あり 主に揮発、溶出で作用する
安全性	高い	低毒性のものを使用
耐熱性	高い	低い
相溶性	低い (懸濁、基本的に溶けない)	高い

しかし、これらの金属の抗菌作用については、未だよく解っていない部分も多くある。例えば銀の抗菌作用については、幾つかのメカニズムが提案されており²⁶⁾、1) 銀の触媒作用により空气中または水中の酸素が活性酸素になり、微生物に損傷を与える、2) 微量の銀イオンが微生物の細胞表面や内部でタンパク質や酵素等と反応し各種障害を引き起こし、微生物に損傷を与える、等のように考えられている。いずれにしても、抗菌剤として利用されている金属はごく一部であり、多くの金属の抗菌性は未だ明らかになっていない。

一方、重金属イオンに抗菌性があることは良く知られており、銀や銅だけでなく、金、水銀、スズ、鉛、亜鉛、カドミウムそれぞれのイオンにも抗菌性がある。Nies は大腸菌を用いて重金属の抗菌性を比較している²⁸⁾。

Table 1-5. 重金属イオンの抗菌性

最小発育阻止濃度 ^{*1} (mM)	重金属イオン
0.01	Hg ²⁺
0.02	Ag ⁺ , Au ⁺
0.2	Pd ²⁺
0.5	Pt ⁴⁺ , Cd ²⁺
1.0	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺
2.0	Tl ⁺
5.0	Pb ²⁺
20.0	Mn ²⁺

*1 大腸菌細胞の生育を抑制する最小の重金属イオン濃度

また、銀や銅イオンがイオンとして存在できない状態ではほとんど抗菌力を発揮できないという報告もある³⁰⁾。

無機系抗菌剤である銀イオンを有する銀系抗菌剤は、高い抗菌性能と安全性の観点から多くの用途で使用されているが、銀イオンは一般に紫外線によって還元され、銀イオンから金属銀に変化して着色や沈殿が起きるといった問題がある。安定化のため、酸化還元不活性な化合物で銀イオンを覆うことが考えられ、実際に主に使用されている銀系抗菌剤は、銀イオンを無機系担体に担持し安定化させた固体タイプが多い。しかし、固体であるため、水や加工対象とする物質への均一分散が困難である。また、銀イオンを覆っているため即効性が低下するという問題もある。

1-8. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の熱伝導性

一般に金属は熱伝導率が高い。特に、銀、銅、金、アルミニウム等は熱伝導率の高い金属として知られている³⁴⁾。

Table 1-6. 純金属の熱物性値 (温度 T=300K)

物質	密度 ρ (kg/m ³)	比熱 C (J/kg/K)	熱伝導率 λ (W/m/K)	熱拡散率 α (10 ⁻⁶ m ² /s)
銀 Ag	10500	235	429	174
アルミニウム Al	2700	898	237	97.7
金 Au	19280	129	317	127
銅 Cu	8940	384	401	117
鉄 Fe	7860	453	80	22.5
リチウム Li	530	3580	85	44.8
マグネシウム Mg	1740	1010	156	88.8
ナトリウム Na	969	1230	141	118
亜鉛 Zn	713	389	116	418.2

一方、ナノセルロースは、エアロゲルにすることによって断熱効果があることが報告されており³¹⁾、熱伝導率は低いと考えられていた。しかし、Uetani らによって、セルロース繊維自体は、プラスチックやガラスの 3~10 倍の熱伝導率があるという報告がなされた³²⁾。また、TEMPO 酸化セルロースナノファイブリングは、フィルムにした時、ガス透過性の低い緻密なフィルムを作製できるという報告もある³³⁾。

よって、TEMPO 酸化セルロースナノファイブリングの表面のカルボキシ基のナトリウム対イオンを熱伝導率の高い金属イオンにイオン交換し、その TOCN-M 水分散液よりキャストフィルムを作製することによって、熱拡散性のよい TOCN-M 透明フィルムを作製できることが期待できる。

電子デバイスやパワーデバイスの高性能化、高集積化にともない半導体チップから発生する熱量も大幅に増加している。その熱を効率的に逃がす熱マネジメントは重要な課題となっており、Figure 1-7 に示すように様々な熱対策が考えられている。しかし、電子機器部品などのトレンド（小型・薄型化）を踏まえると、放熱面積を大きくしたり、周囲温度を下げるという方策は現実味がない。そこで、各種放熱部品を用いたり、放熱材料の熱伝導率を上げるような検討が盛んに行われている。

有機系放熱シート類としては、放熱シート、フェイスチェンジシート、放熱テープ（両面）、放熱グリース、放熱接着剤、ギャップフィラーの 6 点が該当する。今後、電気機器部品のより小型化・薄型化が進むにつれて、放熱シート類にも薄膜化が要求されると予想され、放熱フィルムの需要が増えると予想される。また、熱源からの熱の伝わる経路を把握し、効率よく熱を外に逃がすことも重要である。つまり、放熱シートに異方性を持たし、他の半導体チップに悪影響を及ぼさず、シンクまで熱を伝えるシートが求められている。合成高分子は、延伸によって分子鎖を配向させると、配向方向に熱伝導性が向上することが知られている³⁵⁾。一方、ナタデココを原料としたセルロースナノファイバーシートを面内で一軸配向させることによって、最大で 220%程度の面内異方性を発揮した報告もある³⁶⁾。透明性の需要は現在少ないが、スマートフォンやタブレット端末や EL ディスプレイ等の薄型化が進むにつれて、放熱材料にも薄膜化が要求されるようになり、視認性も重要なファクターになると予想される。その時には、この熱伝導性の良い金属イオンでイオン交換した TOCN-M は透明で、市販の透明プラスチックフィルムの約 2~6 倍もの熱拡散率を發揮することから次世代の放熱材料として非常に期待が持てる。



Figure 1-7. 半導体部品の熱対策

出展：「電子機器の熱対策設計」伊藤謹司、国峰尚樹：日刊工業新聞社 2006年8月25日第2版1刷

1-9. 研究の目的

今後も地球が存続して行く中で、地球温暖化対策（温室効果ガスの削減）や枯渇原料から再生利用原料への転換は、現在待ったなしの状況である。そういう中でセルロースナノファイバー（CNF）は、地球環境に優しい魅力的な新材料であり、世界各地で様々な展開が考えられ検討されている（Table 1-7）。その中でも CNF の代表的な特徴である鋼の 5 倍の強度で重さは鋼の 1/5 という物性を生かしたプラスチックと CNF のコンポジットの研究が世界中で盛んに行われている。プラスチック中に CNF を均一に分散混合したナノコンポジットが作成できれば、プラスチックの強度を金属並に上げ、重量は金属よりも大幅に下げることができる。そうならば、自動車、航空機等の輸送機では大幅な燃費向上が見込まれ、ひいては地球環境に貢献することとなる。CNF と樹脂複合材に用いられる他の繊維との比較を Table 1-8 に示す。

しかし、一方、CNF は親水性の材料であり、疎水性のプラスチックとは簡単には混ざらない。この難易度は、現在プラスチックと CNF とのナノコンポジットの製品が未だ製品化されていないことから明白である。特に、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル（TOCN）は、TOCN 表面にカルボン酸ナトリウム塩が高密度に存在しており、さらに親水性が強い。また、プラスチックの補強材料としては、幅 3 nm の最小単位まで解繊する効果はあまりなく、機械解繊で得られた幅 20 nm 以上のセルロースナノファイバーで十分という考えもある。よって、TOCN は、プラスチックとの複合化による補強用途よりも、化学解繊で得られた差別化できる特長を生かし、用途開発を行っていくことが賢明と考える。

TOCN には、他の材料や機械解繊で得られた CNF にはない特長が存在する。幅が約 3nm と非常に細いので、透明で、比表面積が広い。また、TOCN 表面には高密度にカルボキシ基とそのナトリウム対イオンが存在し、そのカルボキシ基は、反応性に富んでいる。TOCN の場合は、強度よりもこれらの TOCN 特有の特徴を生かした TOCN しかできない製品開発を今後行って行くべきと考える。よって、TOCN 単独での製品化をイメージして研究を行った。

Table 1-7. セルロースナノファイバーの用途

	機能化指標	機能材料	用途
水系用途	粘弾性制御	増粘材料 分散材料	化粧品用、医薬品用、食品用増粘剤、創傷被覆材、細胞培養基材 など
	細孔制御	分離材料 担持材料	フィルター、セパレーター、特殊紙 など
複合材料用途	ガスバリア性	包装材料	バリアフィルム、バリアシート など
	透明性	光学材料	透明ディスプレイ、透明カラーフィルター、有機 EL 基板、太陽電池基板 など
	耐熱性 寸法安定性	電子材料	半導体封止材、フレキシブルプリント基板、絶縁材料 など
	軽量、高強度	構造材料	自動車内装材、自動車外装材、タイヤ強化材、建材、家電の筐体、ケーシング など

出展：三菱化学テクノリサーチ「平成25年度製造基盤技術実態等調査（製紙産業の将来展望と課題に関する調査）報告書」（平成26年3月）

Table 1-8. 樹脂複合材に用いられる繊維との比較

補強用繊維	セルロースナノファイバー	炭素繊維 (PAN系)	アラミド繊維 (Kevlar 49)	ガラス繊維	鉄
密度(g/cm ³)	1.5	1.82	1.45	2.55	7.87
弾性率(GPa)	140	230	112	74	206
強度(GPa)	3 (推定値)	3.5	3	3.4	0.4
熱膨張(ppm/K)	0.1	0	-5	5	12.1
価格(円/kg)	—	3,000	5,000	200-300	100+
リサイクル性	○	△ (難燃)	○	× (不燃)	—
表面平滑性	○	×	×	×	—

出展：NEDO (2013年)「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発成果報告書」

第 2 章では、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) の表面のカルボキシ基のナトリウム対イオンを他の金属イオンに金属イオン交換して導入し、さらに水中で完全ナノ分散する TOCN-M の作製の検討を行った。

当研究室では、TOCN 水分散液よりキャストフィルムを作製し、そのフィルムを塩化金属塩 (MgCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3) 水溶液に浸して、TOCN の表面のカルボキシ基のナトリウム対イオンを塩化金属塩の金属イオンとイオン交換することによって、湿潤強度並びに、高湿度下での酸素バリア性が向上することを報告している¹²⁾。特に、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} の 3 価の金属イオンとイオン交換した TOCN フィルムは湿潤強度が大幅に向上し、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} の金属イオンとイオン交換した TOCN フィルムは高湿度下でも酸素バリア性を維持すると報告されてきている。そして、その要因は、多価金属イオンによる TOCN フィルム中のフィブリル間でのイオン架橋によると述べられている。

しかし、今まで多価金属イオンを利用したポリマー間での架橋による構造上の機械物性や熱物性等の諸物性の検討は多くなされているが、多価金属イオンを持ったポリマーの分散性、特にナノ分散性についての報告は少ない。特に、セルロースナノファイバーのナノ分散性に関しては、報告されていなかった。

第 3 章では、作製された金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の機能について検討した。具体的には、消臭機能、抗菌機能、熱拡散機能である。

第 4 章では、総括として、全体を通してのまとめを行い、今後検討することを考察し、将来のセルロースナノファイバー、特に TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの素材としての産業界への波及効果について展望した。

参考文献

- 1) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. *Nanoscales* 2011, 3, 71-85.
- 2) 磯貝 明, *高分子* 2009, 58, 90-91.
- 3) 磯貝 明, *Green Spirits* 2009, 5, 3-10.
- 4) 磯貝 明, *表面* 2009, 47, 339-350.
- 5) 磯貝 明, *バイオプラジャーナル* 2010, 39, 12-17.
- 6) Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. *Biomacromolecules* 2007, 8, 2485-2491.
- 7) Saito, T.; Shibata, I.; Isogai, A.; Suguri, N.; Sumikawa, N. *Carbohydr. Polym.* 2005, 61, 414-419.
- 8) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. *Biomacromolecules* 2006, 7, 1687-1691.
- 9) Saito, T.; Isogai, A. *Nanowerk* 2008.
- 10) Saito, T.; Isogai, A. *Carbohydr. Polym.* 2005, 61, 183-190.
- 11) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 1502-1508.
- 12) Shimizu, M.; Saito, T.; Isogai, A. *Journal of Membran Science* 2016, 500, 1-7.
- 13) 高分子錯体研究会, *高分子錯体の基礎* 1989, 7-8.
- 14) Schwarzenbach, G. "Complexometric Titrations", *Inter-science, New York* 1957.
- 15) 高分子錯体研究会, *生体と金属イオン* 1991, 121-123.
- 16) Okada, M.; Tajima, I.; Sumitomo, H. *Contemporary Topics in Polymer Science*, Bailey, W. J.; Tsuruta, T. eds. Plenum Press 1984, 415.
- 17) 白井 汪芳, *表面技術* 1995, 46 (11), 977-982.
- 18) 田中 廣通, *におい・かおり環境学会誌* 2006, 37 (5), 339-354.
- 19) 三木 良明, *化学工学* 2007, 71 (9), 569-573.
- 20) ダイヤモンド社技術情報編集部, *化学と工業* 1992, 45, 1892.
- 21) 白井 汪芳, *日本化学会誌* 1994, 1.
- 22) 猪狩 俣将, 「新しい消臭剤・工業脱臭剤の開発と新製品へのアプローチ」技術情報協会 1989, 153.
- 23) 遠藤 興太郎, 「新しい消臭剤・工業脱臭剤の開発と新製品へのアプローチ」技術情報協会 1989, 153.
- 24) 白井 汪芳, *新素材* 1992, 4, 75-81.
- 25) 佐藤 嘉洋, *高温学会誌* 2009, 35 (3), 121-125.
- 26) 横田 毅, 栃原 美佐子, 高尾 研治, 佐藤 進, 山下 英明, *まてりあ* 2001, 40 (1), 85-87.
- 27) JIS Z 2801, 抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果, 2000.

- 28) Nies, D. H. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999, 51, 730-750.
- 29) 技術情報協会, *抗菌・抗ウイルス材料の開発・評価と加工技術* 2013, 116.
- 30) 松村 吉信, *化学と教育* 2005, 53 (5), 288-291.
- 31) Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 10394-10397.
- 32) Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. *Biomacromolecules*, 2015, 16, 2220-2227.
- 33) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Kumamoto, Y.; Iwata, T.; Isogai, A. *Biomacromolecules*, 2009, 10, 162-165.
- 34) 日本熱物性学会, *新編 熱物性ハンドブック* 2008.
- 35) Wang, X.; Ho, V.; Segalman, R. A.; Cahill, D. G. *Macromolecules* 2013, 46 (12), 4937-4943.
- 36) Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. T. *ACS Macro Letter.* 2017, 6 (4), 345-349.
- 37) Okita, Y.; Saito, T.; Isogai, A. *Biomacromolecules* 2010, 11 (6), 1696-1700.

第2章 TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの金属イオン交換と分散性

2-1. 諸言

TEMPO 酸化されたセルロース繊維は、構成する幅約 3nm のマイクロフィブリル表面に存在するセルロース分子のグルコースユニットの C6 位の 1 級水酸基がカルボキシ-ナトリウム塩となっている。このカルボキシ基のナトリウム対イオンは容易に他の金属イオンを交換できることが報告されている¹⁻²⁾。その報告の中では、金属イオンの交換のし易さは、各金属元素の電気陰性度の差、つまり電気陰性度の差が大きい程金属イオン交換が起き易いと述べられている。しかし、この金属イオン交換は、TEMPO 酸化セルロースの状態、つまり、フィルムや分散液で行われており、金属イオン交換した後の分散性については議論されていない。その理由は、2 価や 3 価の多価金属と金属イオン交換した場合、フィブリル間でイオン架橋が起き、ゲル化し、その後ナノ分散することができないと考えられていたからである。その後もナトリウム以外の金属にイオン交換した TEMPO 酸化セルロースが水中でナノ分散したという報告はなかった。つまり、ナトリウム以外の金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) が作製できたという報告はなかった。

一方、TEMPO 酸化されたセルロース繊維がナトリウム以外の金属イオンとイオン交換し、幅約 3nm のセルロースナノフィブリルまで解繊できれば、高い比表面積と表面に秩序だっで並んだカルボキシ基の特性から、1 本のマイクロフィブリルに多くの金属イオンを導入でき、少量のセルロースナノフィブリルで金属元素の持つ様々な特性を効率よく発揮することが期待できる。

よって、1 価、2 価、3 価の金属塩を用いて、幅約 3nm のナトリウム以外の金属にイオン交換した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の作製を試みた。

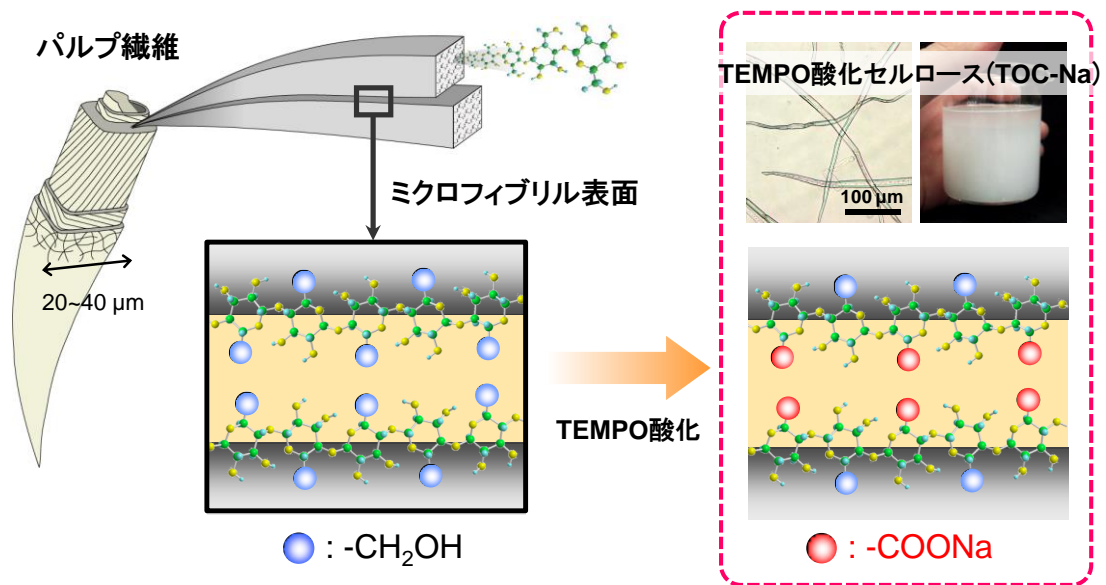


Figure 2-1. セルロースの TEMPO 酸化

金属イオン交換TEMPO酸化セルロース(TOC-M)
 TEMPO酸化リンターセルロース中のカルボキシ基量

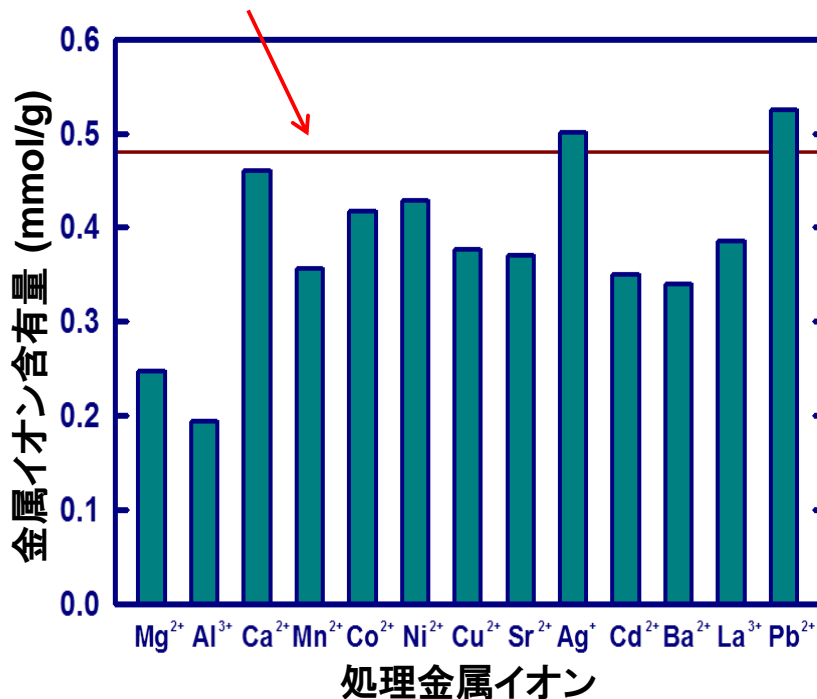


Figure 2-2. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースの金属含有量¹⁾
 Reproduction of images from ref. 1 with permission from Elsevier
 (© Elsevier 2005)

2-2. 実験

2-2-1. 材料

TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) : 日本製紙株の未乾燥針葉樹漂白パルプを常法³⁻⁴⁾で TEMPO 酸化し TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) を作製した。

酢酸銀 (I)、酢酸リチウム (I)、酢酸カリウム (I)、酢酸銅 (II)、酢酸鉄 (II)、酢酸亜鉛 (II)、酢酸カルシウム一水和物 (II)、酢酸コバルト (II)、塩化アルミニウム (III) 六水和物、蒸留水は、和光純薬製の試薬を用いた。

2-2-2. 金属有機酸塩水溶液の調製

各金属有機酸塩を蒸留水で希釈して 0.1wt% に調製した。その後、スターラーチップを入れ、1 時間スターラーで攪拌し、完全に溶解させ、0.1wt% の金属有機酸塩水溶液を調製した。酢酸銀水溶液を調製する際は、容器をアルミホイルで包み、光が当たらないようにした。

2-2-3. TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) 水分散液の調製

TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) を 0.1wt% になるように蒸留水で希釈して約 0.1wt% の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) 水分散液を得た。その水分散液にスターラーチップを入れスターラーで 1 時間攪拌した。その後、ホモジナイザー (Phycostron, Microtec Niton Co. Ltd., Japan) を使用して室温で 2 分間、7500 rpm で TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) を解し、その水分散液を超音波処理 (26mm probe tip diameter, UT-300T, Nissei Japan) を 2 分間、2 回実施し、最後に少量の未解繊の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) を遠心分離で除いて、約 0.1wt% の透明な TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) 水分散液を得た。

2-2-4. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の作製

金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの作製方法には Figure 2-3 に示すように Method A、Method B、Method C、Method D の 4 通りの方法がある⁵⁾。Method A と Method B は、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) から金属イオン交換して金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を得る方法である。一方、Method C と Method D は、TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) から金属イオン交換して金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を得る方法である。Method C、Method D の方が解繊工程を 1 工程省けるため、生産性には有利である。また、Method A と Method C は、カルボキシ基のナトリウム対イオンとナトリウム以外の金属イオンとを直接イオン交換する方法で、Method B と Method D は酸処理によって、カルボキシ-ナトリウム塩を一旦カルボン酸としてナトリウム以外の金属イオンとイオン交換する方法である。

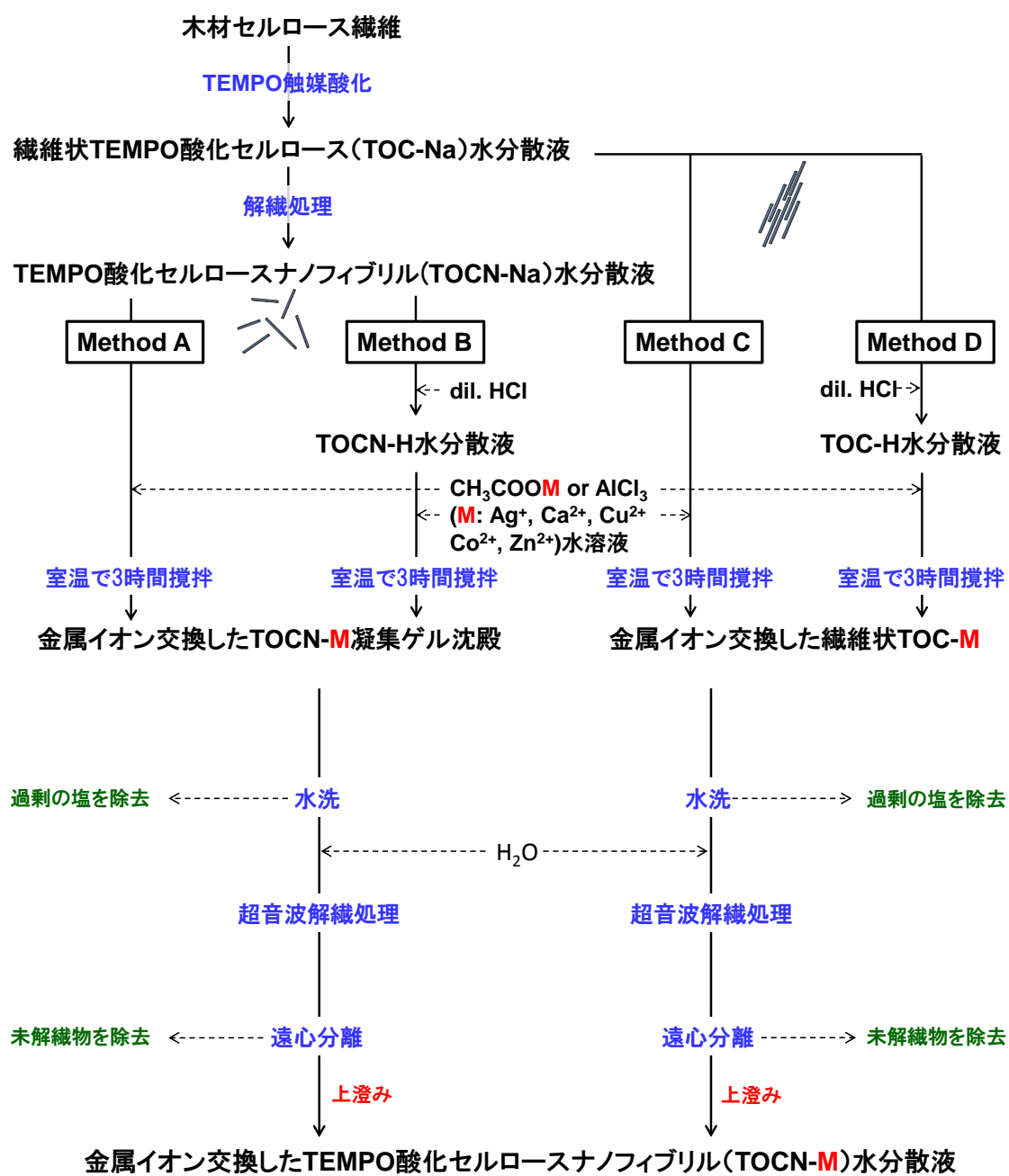


Figure 2-3. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) の作製方法

Reproduction of image from ref. 5 with permission from American Chemical Society (© ACS 2016)

2-2-4-1. Method A

TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) 0.1wt%水分散液にスターラーチップを入れ、スターラーで攪拌する。そこへ 0.1wt%に調製した金属有機酸塩水溶液を TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) のカルボキシ基含有量 (mmol/g) より過剰になる金属量のモル数分をスポイトでゆっくり加えて行く。3 時間室温で攪拌して、その後、遠心分離機 (M201-1VD SAKUMA 製) を用い、温度 12°C、速度 9,000rpm/g、10 分間、遠心分離を行い凝集ゲル沈殿物を回収した。回収した凝集ゲル沈殿物は、蒸留水添加、遠心分離を繰り返すことによって、十分洗浄し、過剰な金属有機酸、反応生成物のナトリウム有機酸を除いた。その後、0.1wt%になるように蒸留水を加え、超音波処理 (UT-300T, Nissei Japan) を 2 分間行い、最後に遠心分離を行うことで、未解繊部分を除去して金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を得た。

2-2-4-2. Method B

TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) 0.1wt%水分散液にスターラーチップを入れ、スターラーで攪拌した。そこへ 1M の塩酸を水分散液が pH2 になるまで滴下し、そのまま 1 時間室温で攪拌を続けた。1 時間後、遠心分離機 (M201-1VD SAKUMA 製) を用い、温度 12°C、速度 9,000rpm/g、10 分間、遠心分離を行い凝集ゲル沈殿物を回収した。回収した凝集ゲル沈殿物は、蒸留水添加、遠心分離を繰り返すことによって、十分洗浄し、過剰な塩酸、反応生成物の塩化ナトリウムを除いた。その沈殿物が TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルの H 型 (TOCN-H) になっていることはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) によって確認した。その沈殿物に 0.1wt%になるように蒸留水を加え、その分散液にスターラーチップを入れスターラーで 1 時間、室温で攪拌した。1 時間後、その分散液を攪拌しながら、そこへ 0.1wt%に調製した金属有機酸塩水溶液を TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル H 型 (TOCN-H) のカルボキシ基含有量 (mmol/g) より過剰になる金属量のモル数分をスポイトでゆっくり加えて行った。3 時間室温で攪拌を継続し、3 時間後遠心分離機 (M201-1VD SAKUMA 製) を用い、温度 12°C、速度 9,000rpm/g、10 分間、遠心分離を行い凝集ゲル沈殿物を回収した。回収した凝集ゲル沈殿物は、蒸留水添加、遠心分離を繰り返すことによって、十分洗浄し、過剰な金属有機酸、反応生成物のナトリウム有機酸を除いた。その後、0.1wt%になるように蒸留水を加え、超音波処理 (UT-300T, Nissei Japan) を 2 分間行い、最後に遠心分離を行うことで、未解繊部分を除去して金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を得た。

2-2-4-3. Method C

TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) を 0.1wt%になるように蒸留水で希釈して、そこへスターラーチップを入れ、室温で 1 時間スターラーで攪拌し、0.1wt%の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) 水分散液を調製した。そこへ 0.1wt%に調製した金属有機酸塩水溶液を

TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) のカルボキシ基含有量 (mmol/g) より過剰になる金属量のモル数分をスポイトでゆっくり加えて行く。3 時間室温で攪拌して、その後、遠心分離機 (M201-1VD SAKUMA 製) を用い、温度 12°C、速度 9,000rpm/g、10 分間、遠心分離を行い繊維状 TOC-M を回収した。回収した繊維状 TOC-M は、蒸留水添加、遠心分離を繰り返すことによって、十分洗浄し、過剰な金属有機酸、反応生成物のナトリウム有機酸を除いた。その後、0.1wt%になるように蒸留水を加え、超音波処理 (UT-300T, Nissei Japan) を 2 分間行い、最後に遠心分離を行うことで、未解繊部分を除去して金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を得た。

2-2-4-4. Method D

TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) を 0.1wt%になるように蒸留水で希釈して、そこへスターラーチップを入れ、室温で 1 時間スターラーで攪拌し、0.1wt%の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) 水分散液を調製した。そこへ 1M の塩酸を水分散液が pH2 になるまで滴下し、そのまま 1 時間室温で攪拌を続けた。1 時間後、遠心分離機 (M201-1VD SAKUMA 製) を用い、温度 12°C、速度 9,000rpm/g、10 分間、遠心分離を行い繊維状 TOC-M を回収した。回収した繊維状 TOC-M は、蒸留水添加、遠心分離を繰り返すことによって、十分洗浄し、過剰な塩酸、反応生成物の塩化ナトリウムを除いた。その沈殿物が TEMPO 酸化セルロースの H 型 (TOC-H) になっていることはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) によって確認した。その沈殿物に 0.1wt%になるように蒸留水を加え、その分散液にスターラーチップを入れスターラーで 1 時間、室温で攪拌した。1 時間後、その分散液を攪拌しながら、そこへ 0.1wt%に調製した金属有機酸塩水溶液を TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル H 型 (TOCN-H) のカルボキシ基含有量 (mmol/g) より過剰になる金属量のモル数分をスポイトでゆっくり加えて行った。3 時間室温で攪拌を継続し、3 時間後遠心分離機 (M201-1VD SAKUMA 製) を用い、温度 12°C、速度 9,000rpm/g、10 分間、遠心分離を行い繊維状 TOC-M を回収した。回収した繊維状 TOC-M は、蒸留水添加、遠心分離を繰り返すことによって、十分洗浄し、過剰な金属有機酸、反応生成物のナトリウム有機酸を除いた。その後、0.1wt%になるように蒸留水を加え、超音波処理 (UT-300T, Nissei Japan) を 2 分間行い、最後に遠心分離を行うことで、未解繊部分を除去して金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) を得た。

2-2-5. 分析

2-2-5-1. 分散液の固形分濃度

秤量瓶に分散液を量り取り、その秤量瓶を 60°C のオープン内で乾燥させ、絶乾状態の秤量瓶とサンプルの重量を量り、固形分濃度を算出した。

2-2-5-2. セルロースマイクロフィブリルの表面にあるグルコースユニットの C6 位の組成

約 0.1% 水分散液をテフロン製シャーレに入れ、40°C のオープンで乾燥させてキャストフィルムを作製した。そのキャストフィルムをフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) によって測定し、-COO 伸縮振動から生じる吸収バンドを確認した。解離したカルボキシ基は、約 1600cm^{-1} に 1 つの吸収帯を有し、プロトン化カルボキシ基は、約 1730cm^{-1} に 1 つの吸収帯を有する。

2-2-5-3. 金属含有量

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) で測定した⁶⁾。ICP-AES SPS5100 (SII ナノテクノロジー製) を用いた。約 0.1% 水分散液約 0.5g を石英ビーカーに採取し、硫酸、硝酸で湿式分解した。その後、10mL に定溶し、内標準検量線法で測定した。測定波長 : Ag 328.068nm, Cu 327.395nm, Na 589.592nm, Zn 206.200nm, Ca 396.847nm, Al 396.152nm, Co 238.892nm

2-2-5-4. 残留有機酸量

イオンクロマトグラフィー (DX500 DIONEX 製) で測定した⁷⁾。約 0.1% 水分散液を 0.45 μm のディスク型フィルターでろ過後、10 倍希釈して測定した。イオンクロマト測定条件は、カラム : AS12A+AG12A、溶離液 : 2.7mM Na_2CO_3 /0.3mM NaHCO_3 、流速 : 1.5mL/min、カラム温度 : 35°C、検出器 : 電気伝導度。

銀イオンでイオン交換したサンプルについてはキャピラリー電気泳動 G1602BA (Agilent 製) で測定した⁸⁾。約 0.1% 水分散液を 0.45 μm のディスク型フィルターでろ過後、測定した。キャピラリー電気泳動測定条件は、キャピラリー : 内径 75 μm 、有効長 72cm、Buffer : Agilent 有機酸 Buffer、電圧 : -25kV、注入時間 : 50mbar、4sec、温度 : 20°C、測定波長 : DAD(350nm)、ref(200nm)、間接吸光法。

2-2-5-5. 解繊状態

フィブリルの解繊状態 (幅、長さ等) は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。0.1% 水分散液を更に約 10 倍に蒸留水を用いて希釈し、平滑なマイカ上にスポイトを用いて 1 敵滴下し、乾燥させて測定した。

2-2-5-6. 分散性

目視並びに、偏光板で挟んだ際の液晶状のテクスチャーの有無、つまり複屈折の有無で判断した⁹⁻¹⁰⁾。目視で透明であること、偏光板で挟んだ際に複屈折が確認できたことで、ナノ分散していると判断した。

2-2-5-7. ゼータ電位

ゼータ電位・ナノ粒子径測定装置 (Delsa Nano HC, BECKMAN COULTER, Japan) を用いて測定した。0.1%水分散液を蒸留水で約 10 倍に希釈して測定した。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 2 価の金属イオンとの金属イオン交換

0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル (TOCN-Na カルボキシ基含有量: 1.4mmol/g) 水分散液に TOCN-Na のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 2 価の金属有機酸 (酢酸銅 (II)、酢酸鉄 (II)、酢酸コバルト) 水溶液 (0.1wt%) を反応させると約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル (TOCN-M) が得られた (Method A)。酢酸亜鉛、酢酸カルシウム一水和物と Method A を用いイオン交換した場合は TOCN-Zn、TOCN-Ca が得られない。また、酢酸鉄 (II) との金属イオン交換を行った TOCN-Fe は反応後の凝集が激しく、蒸留水で洗浄しても過剰の酢酸鉄が除去できず、ICP-AES での分析では分散液中の含有鉄量は過剰に算出された。Table 2-1 に詳細を示す。また、Method A で作製した TOCN-Cu (Table 2-1, Run 1) と TOCN-Fe (Table 2-2, Run 2) の目視と AFM での画像を Figure 2-4 に示す。目視画像では、分散液は透明だが、金属元素の色を反映して、TOCN-Cu は青、TOCN-Fe は赤茶色に着色している。AFM 画像では、TOCN-Cu はファイブリル同士が凝集することなく孤立しているが、TOCN-Fe はファイブリル同士が凝集し、幅が大きくなっている。TOCN-Cu (Table 2-1, Run 1) と TOCN-Fe (Table 2-2, Run 2) のゼータ電位は、マイナスチャージの値を示している。よって、TOCN の解離したカルボキシ基と金属イオンの間でイオン結合が起き、水中でナノ分散していると考えられる。

一方、0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル (TOCN-Na カルボキシ基含有量: 1.4mmol/g) 水分散液に pH2 になるまで 1M の塩酸を加え、一旦 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル H 型 (TOCN-H) にし、TOCN-H のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 2 価の金属有機酸 (酢酸銅 (II)、酢酸コバルト、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム一水和物) 水溶液(0.1wt%) を反応させると約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル (TOCN-M) が得られた (Method B)。酢酸鉄 (II) との金属イオン交換を行った TOCN-Fe は反応後の沈殿物の凝集が激しく、洗浄後、超音波処理を行っても幅 3nm の TOCN-Fe は得られない。Table 2-2 に詳細を示す。

Table 2-1. Metal ion exchange of divalent metal ion with Method A

Run	Metal salt Type	pH ¹⁾	Metal salt/Carboxyl group Molar ratio	Reaction time (hr)	Dispersed solution		
					Concentration (%)	Zeta potential (mV) ²⁾	Metal content (mmol/g) ³⁾
1	Cu(CH ₃ COO) ₂	5.84	1.1	1	0.12	-30.14	-
2	Fe(CH ₃ COO) ₂	3.66	1.1	1.3	0.02	-40.96	-
3	Cu(CH ₃ COO) ₂	-	1.6	6.9	0.13	-	0.745 ⁴⁾
4	Fe(CH ₃ COO) ₂	-	1.5	9.3	0.04	-	2.88 ⁴⁾
5	Zn(CH ₃ COO) ₂	6.93	1.7	22.4	-	-	-
6	Co(CH ₃ COO) ₂	8.06	1.6	3	0.04	-	0.473 ⁵⁾

1)0.1wt%aqueous solution

2)TOCN : -51.02mV

3)Mesured by ICP-AES

4)Na⁺ <5ppm

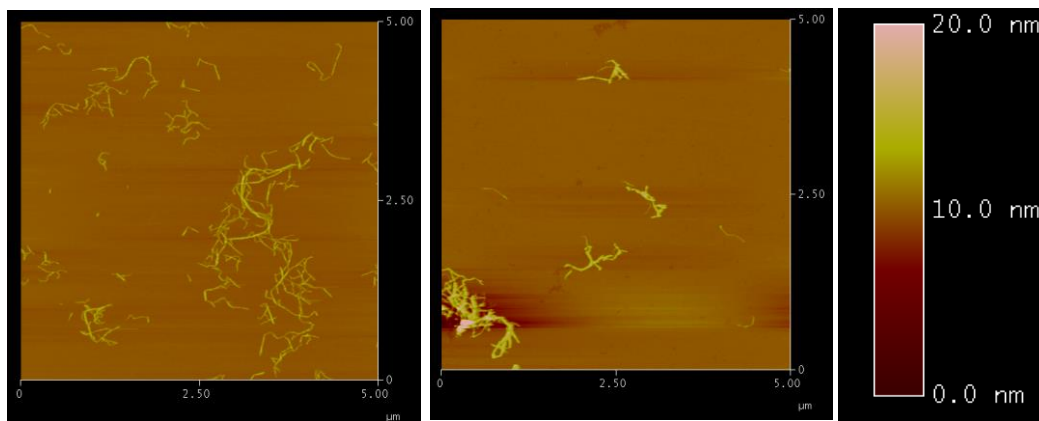
5)Na⁺ <1ppm , CH₃COO⁻ <0.5ppm (mesured by ionchromatography)



Run.1

Run.2

(A) 目視画像 Run 1. TOCN-Cu, Run 2.TOCN-Fe



Run.1

Run.2

**Figure 2-4. Method A で作製した TOCN-M の (A) 目視、(B) AFM 画像
(B) AFM 画像 Run 1. TOCN-Cu, Run 2.TOCN-Fe
Reproduction of image from ref. 5 with permission from American
Chemical Society (© ACS 2016)**

Table 2-2. Metal ion exchange of divalent metal ion with Method B

Run	Metal salt Type	pH ¹⁾	Metal salt/Carboxyl group Molar ratio	Reaction time (hr)	pH ²⁾	Dispersed solution	
						Concentration (%)	Metal content (mmol/g) ^{3) 4)}
1	Zn(CH ₃ COO) ₂	-	1.5	3	5.19	0.06	0.472
2	Cu(CH ₃ COO) ₂	-	1.5	3	5.13	0.05	0.675
3	Fe(CH ₃ COO) ₂	-	1.5	3	3.87	-	-
4	Co(CH ₃ COO) ₂	8.06	1.6	3	-	0.05	0.581

1)0.1wt%aqueous solution

2)Solution after the reaction

3)Measured by ICP-AES Na+ <1ppm

4)CH₃COO⁻ <0.5ppm (Measured by ionchromatography)

TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) から金属イオン交換し TOCN-M を作製する Method C、Method D では、2 価の金属イオンとイオン交換し、水中でナノ分散する TOCN-M は得られない。反応後ゲル化した沈殿物は、水洗後超音波処理を行っても全く解繊しない。これは、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル間で 2 価の金属イオンを介してイオン架橋が起きているためと考えられる。

2-3-2. 3 価の金属イオンとの金属イオン交換

0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na カルボキシ基含有量：1.4mmol/g) 水分散液に TOCN-Na のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 3

価の金属有機酸（塩化アルミニウム六水和物）水溶液（0.1wt%）を反応させると約 0.1wt% で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン（TOCN-M）が得られた（Method A）。Table 2-3 に詳細を示す。

一方、0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン（TOCN-Na カルボキシ基含有量：1.4mmol/g）水分散液に pH2 になるまで 1M の塩酸を加え、一旦 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン H 型（TOCN-H）にし、TOCN-H のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 3 価の金属有機酸（塩化アルミニウム六水和物）水溶液（0.1wt%）を反応させると約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン（TOCN-M）が得られた（Method B）。Table 2-3 に詳細を示す。

TEMPO 酸化セルロース（TOC-Na）から金属イオン交換し TOCN-M を作製する Method C、Method D では、3 価の金属イオンとイオン交換し、水中でナノ分散する TOCN-M は得られない。反応後ゲル化した沈殿物は、水洗後超音波処理を行っても全く解繊しない。これは、TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン間でアルミニウムイオンを介してイオン架橋が起きているためと考えられる。

Table 2-3. Metal ion exchange of trivalent metal ion

Run	Metal salt Type	pH ¹⁾	method ²⁾	Metal salt/Carboxyl group Molar ratio	Reaction time (hr)	Dispersed solution ⁴⁾	
						Concentration (%)	Metal content (mmol/g) ³⁾
1	AlCl ₃	3.79	B	1.5	3	0.07	0.614
2	AlCl ₃	3.72	A	1.6	3	0.10	0.605

1)0.1wt%aqueous solution

2)A:Reaction directly B:Reaction from carboxyl group (H-type)

3)Mesured by ICP-AES Na+ <5ppm

4)Cl⁻ <0.1ppm (Mesured by ionchromatography)

2-3-3. 1 価の金属イオンとの金属イオン交換

0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン（TOCN-Na カルボキシ基含有量：1.4mmol/g）水分散液に TOCN-Na のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 1 価の金属有機酸（酢酸銀、酢酸リチウム、酢酸カリウム）水溶液（0.1wt%）を反応させても約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン（TOCN-M）は得られない（Method A）。反応後、遠心分離を行っても凝集沈殿が起きず、単離することができない。これは、TOCN-Na と 1 価の金属イオンとのイオン交換が起きるだけで、凝集作用が働かないため、凝集沈殿が起きないからと考えられる。

一方、0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン（TOCN-Na カルボキシ基含有量：1.4mmol/g）水分散液に pH2 になるまで 1M の塩酸を加え、一旦 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン H 型（TOCN-H）にし、TOCN-H のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 1 価の金属有機酸（酢酸銀、酢酸リチウム、酢酸カリウム）水溶液（0.1wt%）

を反応させると約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) が得られた (Method B)。これは、H型の TOCN-H にすることで一旦凝集が起きることで、イオン交換後も凝集沈殿が生じるためと考えられる。

2 価、3 価の多価金属イオンと違って、1 価の金属イオンは TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) から金属イオン交換し TOCN-M を作製する Method C、Method D で TOCN-M を作製できた。

0.1wt%の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na カルボキシ基含有量：1.4mmol/g) 水分散液に TOC-Na のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 1 価の金属有機酸 (酢酸銀、酢酸リチウム、酢酸カリウム) 水溶液 (0.1wt%) を反応させると約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) が得られた。(Method C)。

一方、0.1wt%の TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOC-Na カルボキシ基含有量：1.4mmol/g) 水分散液に pH2 になるまで 1M の塩酸を加え、一旦 TEMPO 酸化セルロース H 型 (TOC-H) にし、TOC-H のカルボキシ基に対して等モル以上の金属を含有する 1 価の金属有機酸 (酢酸銀、酢酸リチウム、酢酸カリウム) 水溶液 (0.1wt%) を反応させると約 0.1wt%で水中でナノ分散する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) が得られた (Method D)。

1 価の金属イオンとの金属イオン交換は、得られた TOCN-M 水分散液の濃度が低い傾向にあった。詳細を Table 2-4 に示す。

Table 2-4. Metal ion exchange of monovalent metal ion

Run	Metal salt Type	pH ¹⁾	method ²⁾	Metal salt/Carboxyl group Molar ratio	Reaction time (hr)	Dispersed solution ⁴⁾	
						Concentration (%)	Metal content (mmol/g) ³⁾
1	CH ₃ COOAg	6.58	A	1.5	3	-	-
2	CH ₃ COOAg	6.58	B	1.5	3	0.030	1.254
3	CH ₃ COOAg	6.58	C	1.5	3	0.006	2.672
4	CH ₃ COOAg	6.58	D	1.5	3	0.003	2.325
5	CH ₃ COOLi	7.65	A	1.6	3	-	-
6	CH ₃ COOLi	7.65	B	1.6	3	0.012	0.261
7	CH ₃ COOLi	7.65	C	1.7	3	0.009	1.125
8	CH ₃ COOLi	7.65	D	1.7	3	0.011	0.095
7	CH ₃ COOK	7.00	C	1.9	3	0.055	0.360

1)0.1wt%aqueous solution

2)A:Reaction directly from TOCN B:Reaction from carboxyl group (H-type) of TOCN

C:Reaction directly from TOC D:Reaction from carboxyl group (H-type) of TOC

3)Measured by ICP-AES Na+ <5ppm

4)Cl⁻ <0.1ppm (Measured by ionchromatography)

2-3-4. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル(TOCN-M)の金属含有量と収率

1価、2価、3価の金属イオンとの金属イオン交換について述べてきたが、ここで、生成した TOCN-M の金属含有量と収率についてまとめる。結果を Figure 2-5 に示す。

生成した TOCN-M の金属イオン含有量は、1価の銀イオンの場合は、使用した TOCN-Na のカルボキシ基量の 1.4mmol/g とほぼ等モル、2価の銅イオンの場合は、約 1/2 モルになっている。また、酢酸イオン、塩素イオン残留量はほとんどないことから、金属イオン交換した金属イオンは、ほとんど全て TOCN のカルボキシ基に対イオンとしてイオン結合していることが考えられる。1価の金属イオンは、1つのカルボキシ基と2価の金属イオンは2つのカルボキシ基と3価の金属イオンは3つのカルボキシ基と結合していると考えられる。しかし、3価の金属イオンの場合は、アルミニウムを使用した結果が、後述するが、プロトン化されたカルボキシ基が残存してしまった為、Figure 2-5 の結果も 1/3 になっておらず、明言はできない。

TOCN-M は、水中でナノ分散している為、多価金属が全て TOCN のカルボキシ基とイオン結合していると考えると、1本の TOCN フィブリルの隣接するカルボキシ基間で多価金属がイオン結合していると想定できる。

金属イオン交換前の繊維状TOCのカルボキシ基含有量
(電導度滴定によって測定)

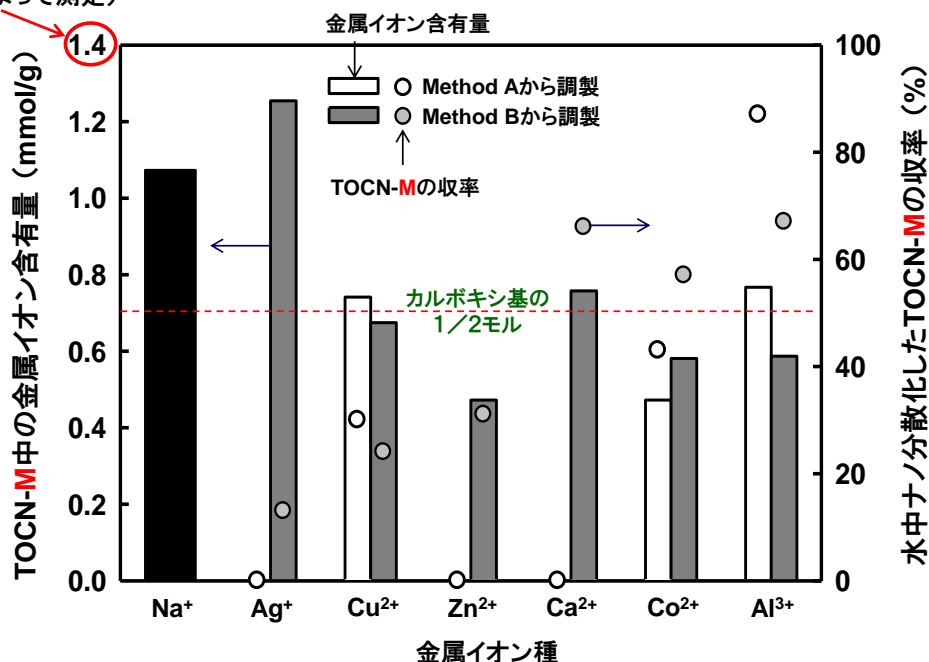


Figure 2-5. 各種金属の TOCN-M 中含量と生成する TOCN-M の収率
Reproduction of image from ref. 5 with permission from American Chemical Society (© ACS 2016)

2-3-5. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル(TOCN-M)のキャストフィルム FT-IR 測定

作製した TOCN-M 水分散液を 40°C のオーブンで乾燥させてキャストフィルムを作製した。そのフィルムの FT-IR スペクトルを測定した。

Figure 2-6 に TOCN-Na、TOCN-H、Method B で作製した TOCN-M キャストフィルムの -COO 伸縮振動から生じる吸収バンドを示す。TOCN-Na は、解離したカルボキシ基から約 1600cm^{-1} に 1 つの吸収帯を有す。また、TOCN-H はプロトン化カルボキシ基から約 1730cm^{-1} 、残留水分から約 1650cm^{-1} に吸収帯を有す。Method B で作製した TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Zn、TOCN-Ca は約 1600cm^{-1} に 1 つの吸収帯を有し、約 1730cm^{-1} の吸収帯は存在しなかった。よって、TOCN-H のプロトン化されたカルボキシ基は対応する金属カルボキシレート基に完全に交換されたことが確認できた。一方、TOCN-Al は、イオン交換に 0.1wt% の塩化アルミニウム水溶液を使用しており、この pH が約 3.8 で TOCN-Na との反応後も pH が約 3.8 と低いままのため、カルボキシ基の幾つかは反応中にプロトン化されたと考えられ、約 1730cm^{-1} に吸収帯が若干残った。他の金属対イオン交換は pH が 5~8 の範囲のため、カルボキシ基のプロトン化は起きなかったため、約 1730cm^{-1} に吸収帯は存在しなかった。

Method B 以外の方法で作製した TOCN-M についてもキャストフィルムとして FT-IR の測定を行った。Method B、Method D のような TOCN-H または TOC-H を介さない Method A、Method C についても FT-IR による約 1600cm^{-1} に 1 つの吸収帯を持つこと、約 1730cm^{-1} に吸収帯が存在しないこと、並びに ICP-AES による金属量の定量より完全にイオン交換が行われていることを確認した。作製した TOCN-M の 1600cm^{-1} 付近の解離したカルボキシ基に由来するピークが金属種によってシフトしている原因は、電気陰性度に依存している可能性が考えられるが、詳細は今後検討する。

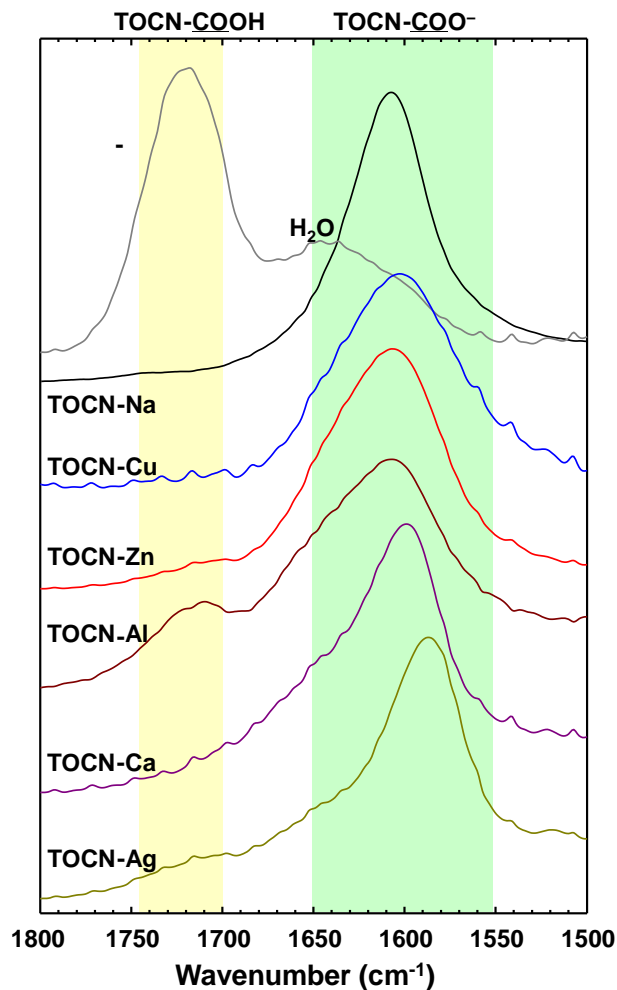


Figure 2-6. FT-IR spectra of TOCN-Na, TOCN-H, and various TOCN-M films
 Reproduction of image from ref. 5 with permission from American
 Chemical Society (© ACS 2016)

2-3-6. TOCN-Na 水分散液の初期濃度とイオン交換後の TOCN-M の収量の関係

TEMPO 酸化されたセルロース (TOC-Na) からそのカルボキシ基の対イオンであるナトリウムイオンを金属イオン交換し、更に水中でナノ分散化する金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル (TOCN-M) を作製することは不可能と考えられていた。その理由は、多価金属でイオン交換した場合、ファイブリル間でイオン結合が起きゲル化すると考えられていたからである。しかし、今回、2 価、3 価の多価金属イオンでも金属イオン交換し、できた TOCN-M は水中でナノ分散できることを発見した。この要因として考えられることは、金属イオン交換した TOCN-M はファイブリル間で多価金属を介してイオン架橋が起きていない、つまり、金属イオンは 1 本のファイブリル内の隣接しているカルボキシ基の間でイオン結合しているからと考えられる。また、ファイブリル間でイオン架橋が起きない

理由としては、複数のフィブリル同士の間隔よりも 1 本のフィブリル内の隣接しているカルボキシ基との間隔の方が狭いから、フィブリル内のカルボキシ基と金属イオンはイオン結合すると考えられる。そこで、反応前の TOCN-Na 水分散液の濃度と多価金属イオンを金属イオン交換した時の生成する TOCN-M の収率について関係を調べた。カルボキシ基含有量 1.4mmol/g の TOCN-Na 水分散液を濃度 1.0wt%、0.5wt%、0.1wt%、0.05wt% に調製し、そこに 0.1% の酢酸銅 (II) 水溶液を TOCN-Na のカルボキシ基の 1.5 倍モルの金属イオン量となるように滴下して加え、攪拌しながら室温で 3 時間反応させた。反応後は、常法に則って、遠心分離、水洗、超音波処理、遠心分離によって TOCN-Cu を得た (Method A)。結果を Figure 2-7 に示す。

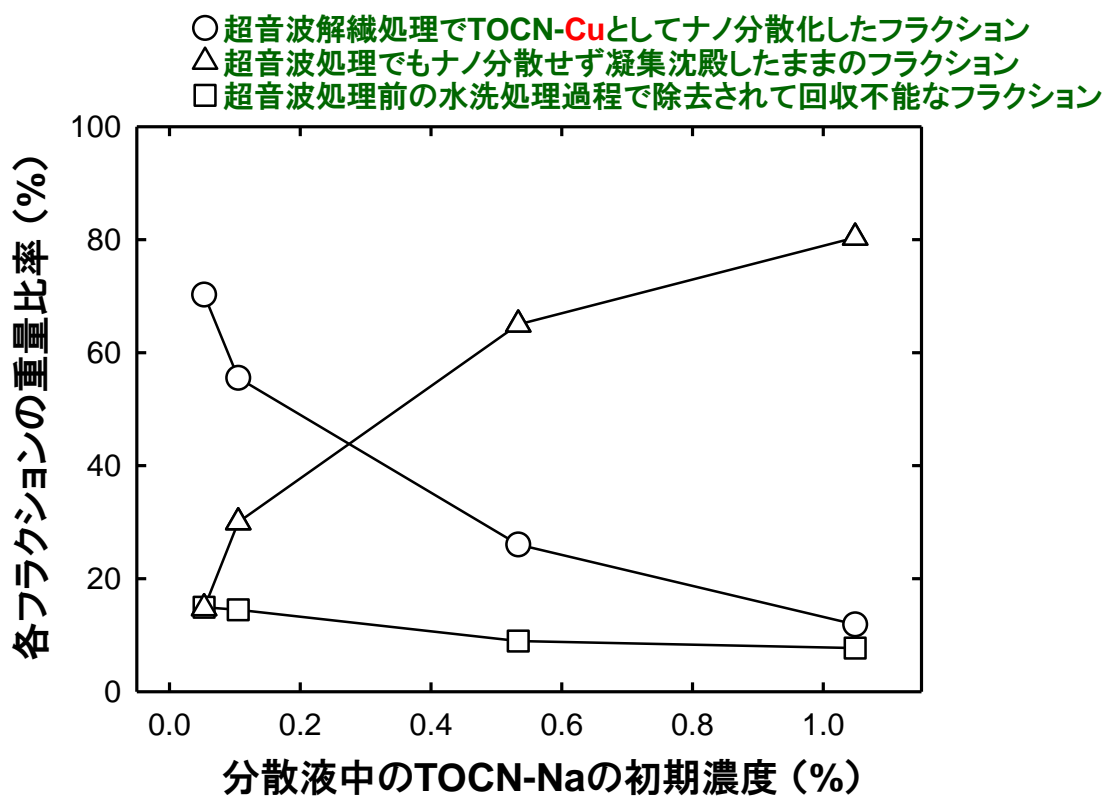


Figure 2-7. TOCN-Na 水分散液の初期濃度と生成する TOCN-Cu の収量の関係

TOCN-Na 水分散液の初期濃度が高くなるに連れて、水中でナノ分散する TOCN-Cu の収量が減少して行く。逆に、超音波処理しても凝集沈殿してナノ分散化できない収量は増加して行く。よって、TOCN-Na 水分散液の濃度が濃い、つまり TOCN-Na の各フィブリル間の距離が近くなるにつれて、各フィブリル間同士での銅 (II) イオンを介してのイオン架橋が起き易くなり、ゲル化してその後超音波処理を行っても水中でナノ分散化できないものが増えると考えられる。

このことより、TOCN-M を作製するキーファクターは、金属イオン交換する環境、つまり、分散する TOCN-Na の 1 本、1 本のフィブリルが十分に距離を保っているということである。言い換えれば、希薄な水分散液であるということである。

2-3-7. TOCN-M の分散メカニズム

TOCN-M のカルボキシ基量と金属含有量の関係、金属イオン交換前の TOCN-Na の濃度と金属イオン交換後に生成する TOCN-M の収量との関係を考慮すると TEMPO 酸化セルローズ (TOC-Na) または TEMPO 酸化セルローズナノフィブリル (TOCN-Na) のナトリウム以外の金属イオンとの金属イオン交換とその結果生成し水中でナノ分散する TOCN-M の生成メカニズムは Figure 2-8 のようになると考えられる。

つまり、TOCN-M 水分散液の濃度が濃い場合、または繊維状 TOC-Na の場合は、各フィブリルの間隔が狭いため、2 価、3 価の金属イオンと金属イオン交換する場合は、各フィブリルの間でイオン架橋が起き、ゲル化してその後解繊処理を行ってもナノ分散することができない。しかし、1 価の金属イオンと金属イオン交換する場合は、ナトリウムイオンとの金属イオン交換が起きるだけで、フィブリル間でのイオン架橋が起きないため、その後、解繊処理すると水中でナノ分散できる。

一方、TOCN-M 水分散液の濃度が薄い場合は、各フィブリルの間隔が広いため、2 価、3 価の金属イオンと金属イオン交換する場合でも、フィブリル間でイオン架橋を起こすことなく、1 本のフィブリル内の隣接するカルボキシ基とイオン結合する為、ゲル化することなく水中でナノ分散できる。その場合、金属イオンはその金属イオンの価数に合ったカルボキシ基とイオン結合すると考えられる。また、1 価の金属イオンと金属イオン交換する場合は、ナトリウムイオンとの金属イオン交換を起こすのみで凝集沈殿が起きないため、TOCN-M として単離できないと考えられる。

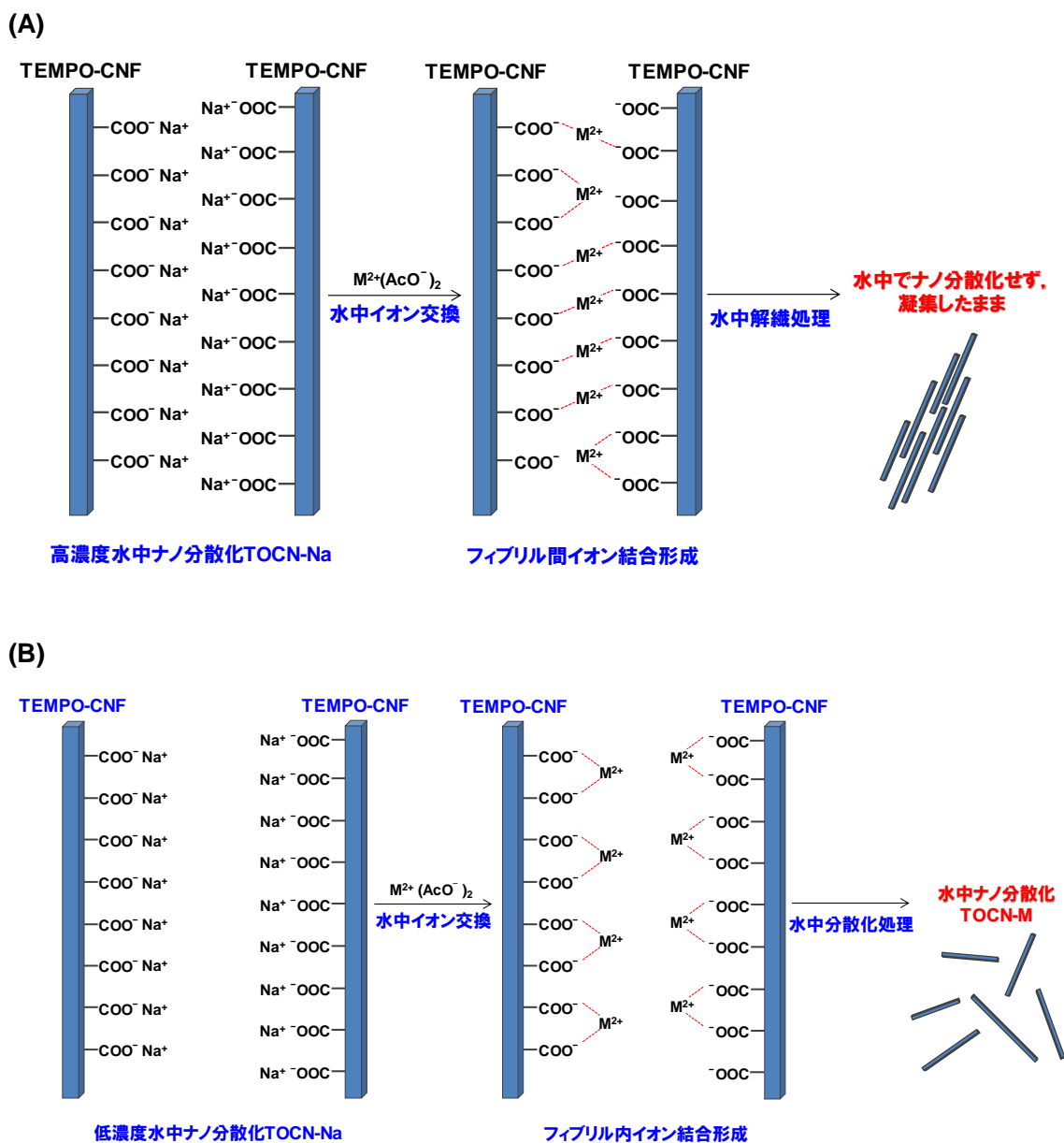


Figure 8. TOCN-M の水中ナノ分散メカニズム

(A) TOCN-Na 水分散液濃度が濃い場合 (B) TOCN-Na 水分散液濃度が薄い場合

Reproduction of image from ref. 5 with permission from American Chemical Society (© ACS 2016)

2-4. 結論

・TEMPO 酸化セルロースまたは、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルのグルコースユニットの C6 位のカルボキシ基のナトリウム対イオンは 1 価、2 価、3 価の金属イオンと簡単な操作でイオン交換することができた。

・その生成した金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースマイクロフィブリル (TOCN-M) は、水中でナノ分散することができた。Figure 2-9 に TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Al の偏光板に挟んで観察した画像を示す。複屈折が観察された。

・その作製方法は、Figure 2-10 に示すように、Method A~D の 4 種類が考えられたが、金属イオン交換する金属イオンの価数によって、作製できる方法とできない方法が存在した。銀、リチウムのような 1 価の金属イオンとの金属イオン交換による TOCN-M の作製は Method A ではできなかった。その理由は、単純なナトリウムイオンと 1 価金属イオンとのイオン交換が起きるのみで凝集沈殿が起きず単離できなかったからである。一方、2 価、3 価の金属イオンとの金属イオン交換では、TOCN-M が生成するのは Method A と Method B のみで、TOC-Na から金属イオン交換する Method C と Method D では作製することができなかった。この理由としては、TOC-Na は、TOCN-Na のフィブリルが無数の束になった構造をしており、各 TOCN-Na フィブリル間の距離は非常に狭い。よって、TOC-Na を 2 価、3 価の金属イオンでイオン交換すると、フィブリル間でイオン架橋が起き、ゲル化して水中ではナノ分散できなくなるからと考えられる。一方、1 価の金属イオンはイオン架橋が起きないため、Method C や Method D という TOC-Na からの金属イオン交換、さらに水中でナノ分散する TOCN-M の作製が可能であると考えられる。

・生成した TOCN-M の金属含有量は、作製に用いた TEMPO 酸化セルロースのカルボキシ基含有量に対して 1 価の金属イオンだと約等モル、2 価の金属イオンだと約 1/2 モルになっていた。また、そのサンプル中の残存ナトリウムイオン、酢酸イオン、塩素イオンがほとんどないことから、金属イオン交換した金属イオンは、全て TOCN のカルボキシ基にイオン結合していると考えられる。3 価のアルミニウムイオンは、イオン交換中の環境が約 pH3.8 と低いため、一部のカルボキシ基がプロトン化していることが考えられる。これは、FT-IR の吸収帯からも確認できる。よって、TOC-Na のカルボキシ基に対して 1/3~1/2 モルになった。

・多価金属との金属イオン交換で TOCN-M を生成するには、イオン交換前の TOCN-Na 水分散液の濃度がキーファクターであることがわかった。初期の TOCN-Na 水分散液の濃度を上げて行くと、生成する TOCN-M の収量は減少して行く。一方、凝集沈殿し、その後超音波処理を施してもナノ分散化しないものは、反比例的に増えて行く。このことは、多価金属を用いた場合、TOC-Na から TOCN-M を作製できない原因とリンクする。

・以上の実験結果より、多価金属を金属イオン交換によって導入した TOCN-M を作製する場合以下の 2 つのメカニズムが考えられる。

①金属イオン交換前の TOCN-Na 水分散液が高濃度の場合、または TOC-Na から金属イオ

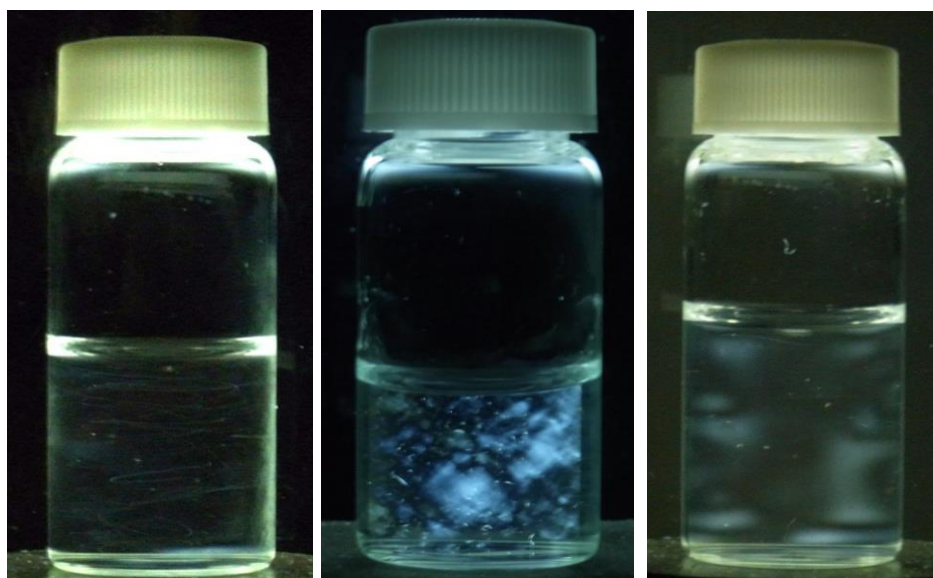
ン交換して TOCN-M を作製する場合

各 TOCN-Na フィブリルの間隔が狭いため、優先的に多価金属を介して数本のフィブリル間でイオン架橋が起き、ゲル化して、その後、超音波処理を施しても解繊しなくなる。よって、水中でナノ分散する TOCN-M の生成量は低くなる。

②金属イオン交換前の TOCN-Na 水分散液が低濃度の場合

各 TOCN-Na フィブリルの間隔が広いため、フィブリル間でのイオン架橋よりも 1 本のフィブリル上の隣接するカルボキシ基との間でイオン結合する。よって、金属イオン交換後も水中でナノ分散することができる。TOCN-M の生成量も多くなる。

・TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) のカルボキシ基のナトリウム対イオンを様々な金属イオンにイオン交換し、導入した TOCN-M を作製できたことによって、TOCN に様々な金属特有の物性を付与することが期待できる。また、TOCN-Na の比表面積が広い特徴、表面に規則的にカルボキシ基が存在する特徴等を生かして、効率的にその物性を発揮することが期待できる。



TOCN-Ag

TOCN-Cu

TOCN-Al

Figure 2-9. TOCN-M の偏光板を通しての画像

Reproduction of image from ref. 5 with permission from American Chemical Society (© ACS 2016)

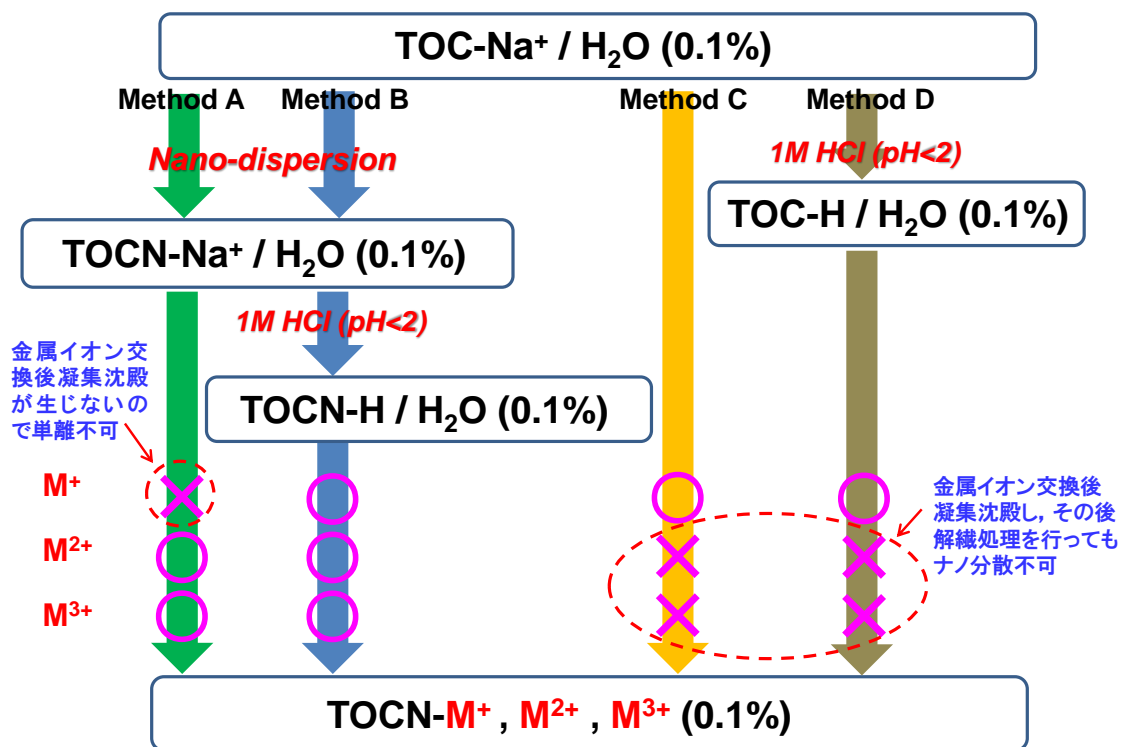


Figure 2-10. TOCN-M の作製方法と生成の関係

参考文献

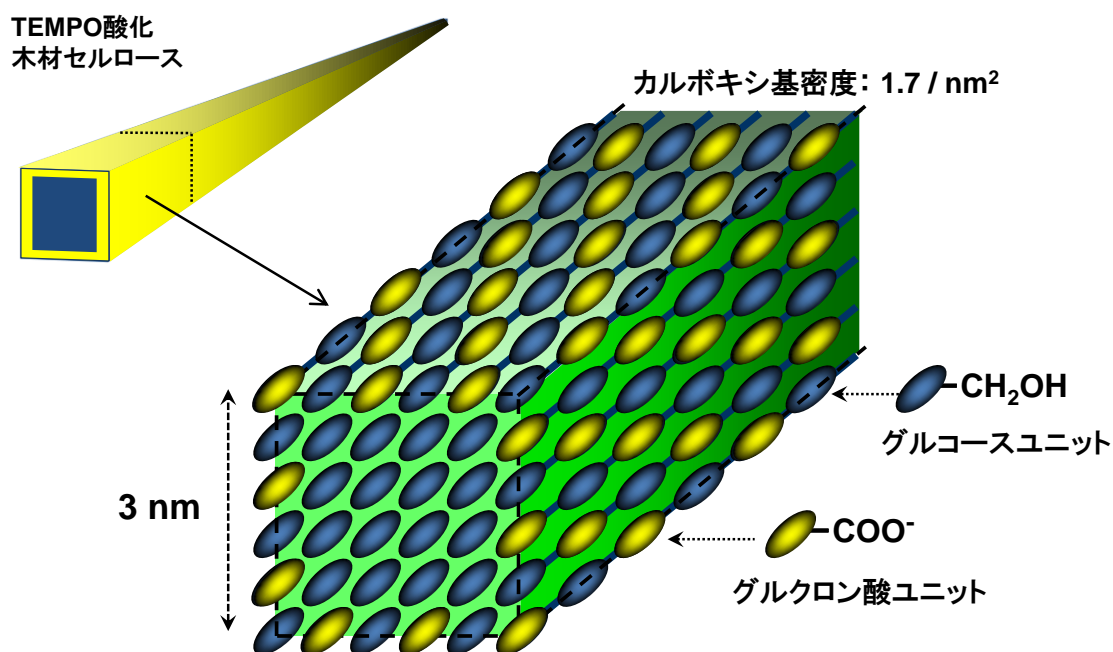
- 1) Saito, T.; Isogai, A. *Carbohydr. Polym.* 2005, 61, 183–190.
- 2) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 1502-1508
- 3) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. *Nanoscale* 2011, 3, 71–85.
- 4) Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. *Biomacromolecules* 2007, 8, 2485–2491.
- 5) Sone, A.; Saito, T.; Isogai, A. *ACS Macro Lett.* 2016, 5, 1402–1405
- 6) Taguchi, S.; Ohe, K.; Baba, Y. *Carbohydrate Polymers* 2011,83, 953–958
- 7) Saigne, C.; Kirchner, S.; Legrand, M. *Analytica Chimica Acta* 1987, 203,11-21
- 8) Arakawa, H.; Neault, J. F.; Tajmir-Riahi, H. A. *Biophysical Journal* 2001, 81 1580–1587
- 9) De Souza Lima, M. M.; Borsali, R. *Macromol. Rapid Commun.*2004, 25, 771–787.
- 10) Okita, Y.; Fujisawa, S.; Saito, T.; Isogai, A. *Biomacromolecules* 2011, 12, 518–522.

第3章 金属イオン交換した TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの機能

3-1. 諸言

金属には、様々な独特な機能が存在する。一方、TEMPO 酸化セルロースナノファイブリングは、Figure 3-1 に示すようにカルボキシ基が定序的に高密度に存在している¹⁾。第2章で述べた金属イオン交換の方法を利用すれば、この TEMPO 酸化セルロースナノファイブリング (TOCN-Na) のカルボキシ基のナトリウム対イオンを容易に1価、2価、3価のナトリウムイオン以外の金属イオンにイオン交換することができる。そうすればナトリウムイオン以外の金属イオンを TEMPO 酸化セルロースナノファイブリングの表面に高密度に導入することができる。また、TOCN はカーボンナノチューブ同様、比表面積が非常に広い材料であるため、TOCN 表面に高密度に金属イオンを導入できれば、金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリング (TOCN-M) 少量でその金属イオンの特性を効率的に発現することが期待できる。

そこで、TOCN-M の様々な物性を確認した。その中で、顕著な効果が見出された、消臭機能と抗菌機能と熱拡散機能について述べる。



■ カルボキシ基 (グルクロン酸ユニット) はマイクロフィブリル表面に高密度で存在

Figure 3-1. TEMPO 酸化した木材セルロースマイクロフィブリル表面のカルボキシ基の分布

3-2. 消臭機能

現代社会において、口臭、体臭、ゴミ臭等の「臭い」の問題は、深刻さを増し、様々な消臭機能を持った製品が店頭で売られている。最近、Ag イオン等を使用した消臭剤が報告されている。金属系消臭剤は、硫化水素、メチルメルカプタン等の硫黄系悪臭の分解効果があると報告されている²⁻⁴⁾。

そこで、TOCN-Na のカルボキシ基のナトリウム対イオンを他の金属イオンに変換することにより、TOCN に消臭機能を付与する検討を行った。また、TOCN-M に変換できれば、先に述べた大比表面積等の特性を生かして、少量添加で効率よく消臭することが期待できるので効率性も検討した。

また、TOCN の特長であるチクソ性、付着性を生かして、スプレー、塗布により基材へ付着させた際の TOCN-M の保持性も期待できる。

Table 3-1. 悪臭の種類と使用する消臭剤

分類	発生源別	特定悪臭物質	消臭剤
<u>硫黄系悪臭</u>	腐敗臭	<u>硫化水素</u>	<u>金属化合物系消臭剤</u>
		<u>メチルメルカプタン</u>	酸化剤系消臭剤
		硫化メチル	
		二硫化メチル	

4 大悪臭：アンモニア、トリメチルアミン、硫化水素、メチルメルカプタン

3-2-1. 実験

3-2-1-1. 材料

金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイバー：TOCN-M (M : Ag, Cu, Zn, Co, Ca, Fe, Al)

ガス：硫化水素、メチルメルカプタン、アセトアルデヒド、アンモニア

3-2-1-2. サンプルの作製

直径 150mm のろ紙 (定性濾紙 No.2 ADVANTEC 製) の片面全面にスポイトを用い、0.1wt%TOCN-M 水分散液を約 3mL (金属量約 2 μmol) 均一に滴下する。そのろ紙を 105°C のオーブンに 3 時間投入し乾燥させてサンプルとした。

3-2-1-3. 消臭試験

サンプルのろ紙を容量 5L のサンプリングバッグ（スマートバッグ、PA、5L、型式 AA ジーエルサイエンス製）に入れ、サンプリングバックの口を熱シールし密閉した。サンプリングバッグ中の空気を真空ポンプでサンプリングコックから完全に抜き取った。その後、所定濃度になるようにガスと空気の混合ガスを 1L サンプリングコックより注入した。そのサンプリングバッグを室温で放置し、ガス注入から 30 分後、60 分後、180 分後（必要に応じてはその後適宜）のサンプリングバッグ内のガス濃度を検知管（ガステック製）で測定した⁵⁾。さらにその後、物理吸着における、加温時のガスの再発散を確認するために、サンプリングバックを 40°C のオーブンに 1 時間入れ、1 時間後取り出してガス濃度を測定した。このガス濃度の減少度合いから消臭性を判断した。本来、臭いには閾値があり、ものによっては極微量でも臭う。しかし、その臭いを検出するのは非常に難しいため、今回は相对比较を念頭にガス検知管で測定でき、明確な差が出易いガス濃度で行った。

3-2-2. 結果と考察

3-2-2-1. アンモニアガスに対する消臭性

アンモニアは 4 大悪臭の 1 つであり、Table 3-2 に示すように汗臭、加齢臭、排せつ臭、タバコ臭、生ごみ臭、アンモニア臭全てに含まれる。TOCN-M の金属種とアンモニアガス濃度の経時変化の関係を Figure 3-2 に示す。

Table 3-2. 臭気カテゴリーと試験対象

	Sweat	Aging	Excretion	Tabaco	Garbage	Ammonia
Ammonia	○	○	○	○	○	○
Acetic acid	○	○	○	○		
Isovaleric acid	○	○				
Nonenal		○				
Methyl mercaptane			○		○	
Hydrogen sulfide			○	○	○	
Indole			○			
Acetaldehyde				○		
Pyrigine				○		
Trimethylamine					○	

出展：S E K マーク 繊維製品認証基準

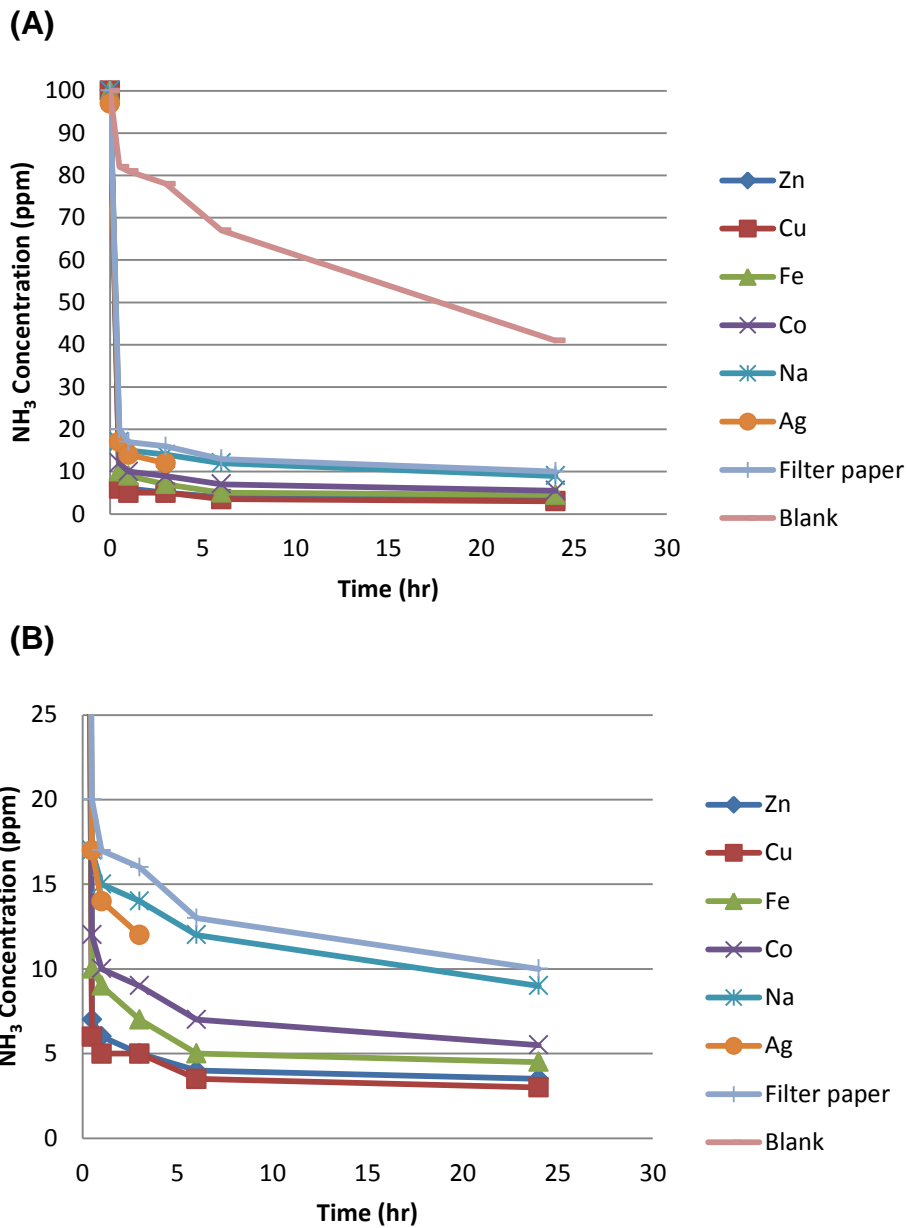


Figure 3-2. 各金属イオンの TOCN-M のアンモニアガスに対する消臭性 (A)全体表示、(B)0~25%にズームして表示

比較として TOCN-M を含有しない未処理のろ紙のみをサンプリングバッグへ入れたサンプル (Filter paper) と何もサンプリングバックに入れないサンプル (Blank) を同時に評価した。アンモニアガスは、サンプリングバッグに何も入れていない Blank サンプルでも試験開始当初からアンモニアガス濃度が減少し、経時とともに減少して行く傾向を示した。これはテドラーバッグ、アルミ蒸着バッグを使用しても同様であった。詳細は未だ不明で

ある。また、ろ紙 (Filter paper) のみを入れたサンプルでも Blank と比べるとアンモニアガス濃度の減少を示した。セルロース繊維は、未処理でもある程度のアンモニアガスに対し、吸水性による消臭性能があることが報告されている^{6), 22)}。ろ紙よりもアンモニアガス濃度の減少が大きかったのは、順番に、TOCN-Cu > TOCN-Zn > TOCN-Fe > TOCN-Co > TOCN-Ag > TOCN-Na > Filter paper となった。尚、TOCN-Ag は別の日に試験を行ったため、3 時間までの結果しかないが、3 時間以後も他の TOCN-M と同様な傾向を示すと考えられる。これらの金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) は、アンモニアガスに対して消臭機能があることが判明した。これは、TOCN-M のカルボキシ基の対金属イオンとアンモニア分子とのイオン交換によるアンモニアの吸着が起きているからと考えられる。

3-2-2-2. アセトアルデヒドガスに対する消臭性

アセトアルデヒドは、Table 3-2 のようにタバコ臭に含まれる。また、近年、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドといったアルデヒドガスはシックハウス症候群の原因物質とされ、アルデヒド消臭剤の検討が盛んに行われている。代表的なものは、1 級アミノ基を末端に持つアミン化合物である⁷⁾。

しかし、金属イオン交換した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-M) は、どの金属 (M : Na, Ag, Cu, Fe, Co, Zn) もアセトアルデヒドガスに対しては、全く消臭機能を示さなかった。

3-2-2-3. 硫化水素ガスに対する消臭性

硫化水素は、排せつ臭、タバコ臭、生ごみ臭に含まれており、4 大悪臭の 1 つである。Table 3-1 に示すように、硫化水素、メチルメルカプタン等の硫黄系悪臭ガスは、金属化合物系の消臭剤が効くとされている²⁾。硫化水素ガスに対する消臭試験を、TOCN-M (M : Na, Cu, Fe, Co, Zn) とろ紙のみのサンプル (Filter paper) と何も入れないサンプル (Blank) とで行った。TOCN-M の TOCN-Cu 以外のサンプルは、試験開始 3 時間で硫化水素ガス濃度の減少がほとんど見られなかったため、その時点で測定を中止した。3 時間以降は、TOCN-Cu とろ紙 (filter paper)、何も入れない (Blank) サンプルのみ測定を継続した。結果を Figure 3-3 に示す。TOCN-Cu のみが硫化水素ガスに対して消臭機能があることが判明した。また、TOCN-Ag もその後の試験で硫化水素ガスに対して消臭機能があることが判明した。その結果は、3-2-2-5 のナノフィブリルの効果で示す。

銅イオン、銀イオンは、Scheme 3-1 に示すように、硫化水素と反応して、臭気のない硫化物を生成し消臭する分解消臭を起こすと報告されている。

今回の試験では、180 時間までのデータのみしか示していないが、このまま 1 晩 (約 12 時間) 放置後のサンプリングバック中の硫化水素濃度は、検知管の測定では検出限界以下になる。その際、開封しても硫化水素の臭いはしない。

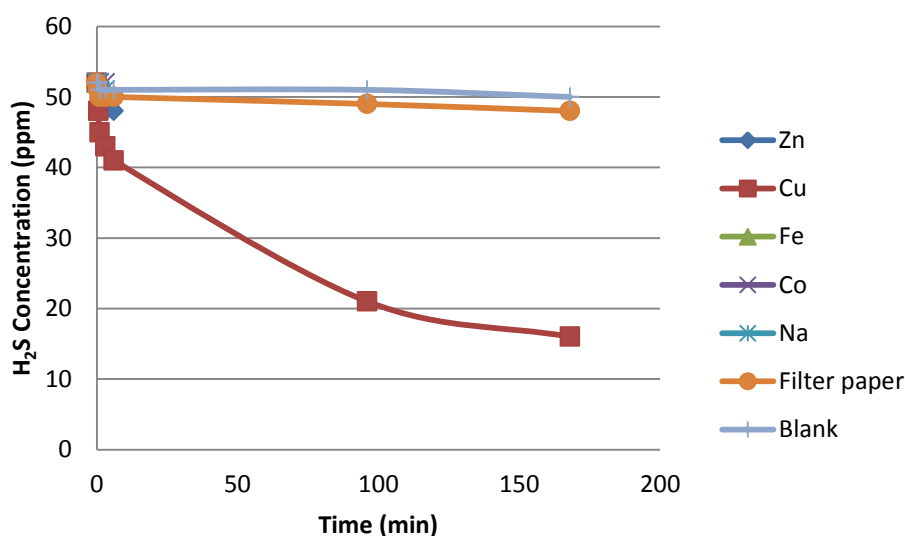
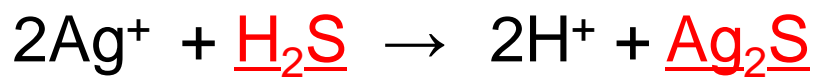
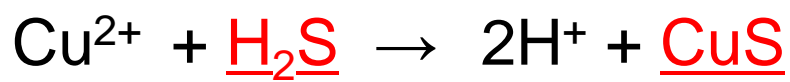


Figure 3-3. 各金属イオンの TOCN-M の硫化水素ガスに対する消臭性



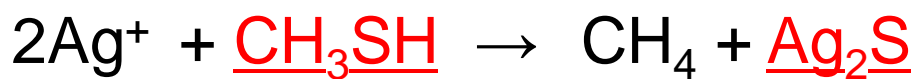
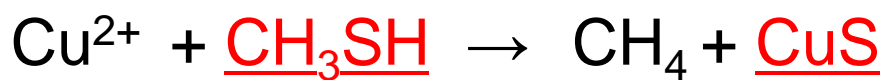
Scheme 3-1. 銅（II）イオン，銀イオンの硫化水素ガスの分解消臭

3-2-2-4. メチルメルカプタンガスに対する消臭性

メチルメルカプタンも硫化水素同様、排せつ臭、タバコ臭、生ごみ臭に含まれており、4大悪臭の1つであり、金属化合物系の消臭剤が効くとされている²⁾。

メチルメルカプタンは硫化水素と同じ硫黄系ガスであるため、Scheme 3-2 に示すように銅（II）イオン、銀イオンはメチルメルカプタンを分解消臭すると報告されている。

3-2-2-3の硫化水素ガスと同じ試験を行ったところ消臭機能を示したのは、TOCN-Cu と TOCN-Ag のみであった。



Scheme 3-2. 銅（II）イオン，銀イオンのメチルメルカプタンガスの分解消臭

3-2-2-5. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリンの効率的消臭性
 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリン (TOCN-M) の特徴は、比表面積の広い表面に高密度に金属 (M) イオンが存在することである。そこで、ろ紙上に TOCN-M と金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロース (TOC-M) の金属量を合わせた量を均一に滴下して、乾燥しサンプルを作製して消臭性を確認した。ガスは、硫化水素ガスとメチルメルカプタンガス、TOCN-M の金属イオンは銅（II）イオンと銀イオンで行った。TOC-M と TOCN-M のイメージを Figure 3-4 に示す。硫化水素ガスに対する消臭性を Figure 3-5 に、メチルメルカプタンガスに対する消臭性を Figure 3-6 に示す。

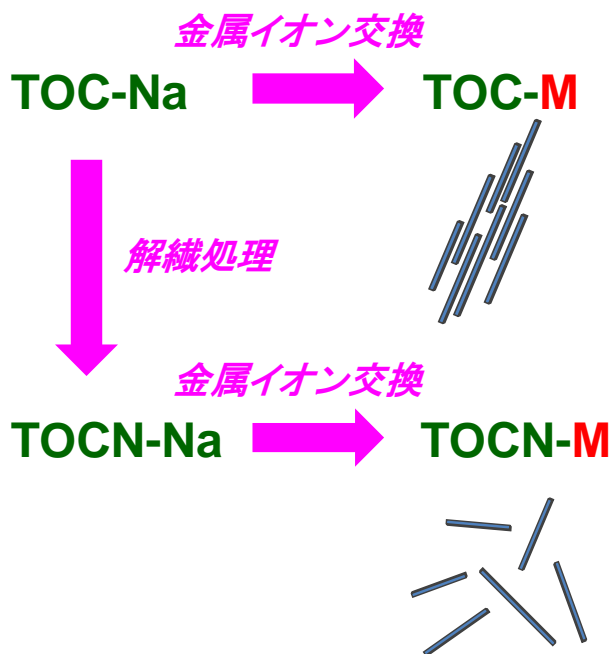


Figure 3-4. TOC-M と TOCN-M の関係

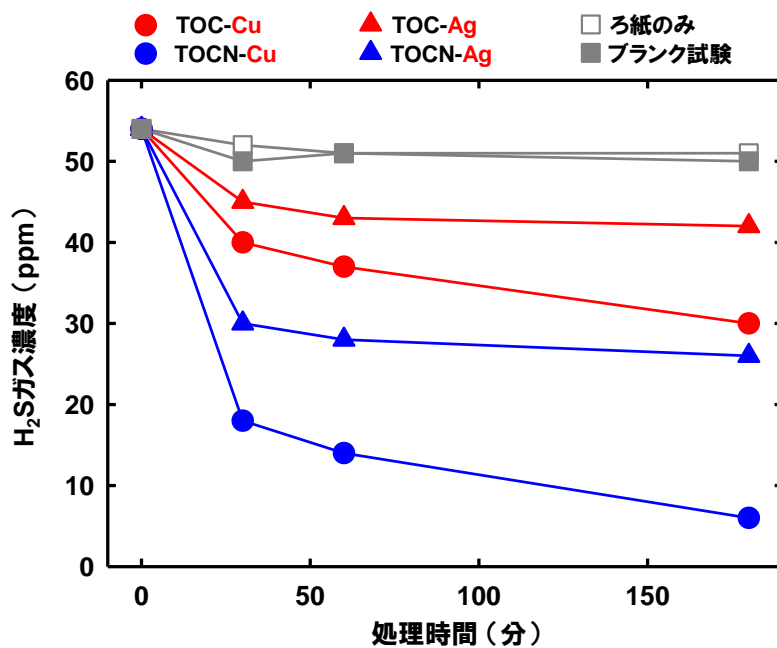


Figure 3-5. 硫化水素ガスに対する TOC-M と TOCN-M の消臭性

Reproduction of image from ref. 14 with permission from American Chemical Society (© ACS 2016)

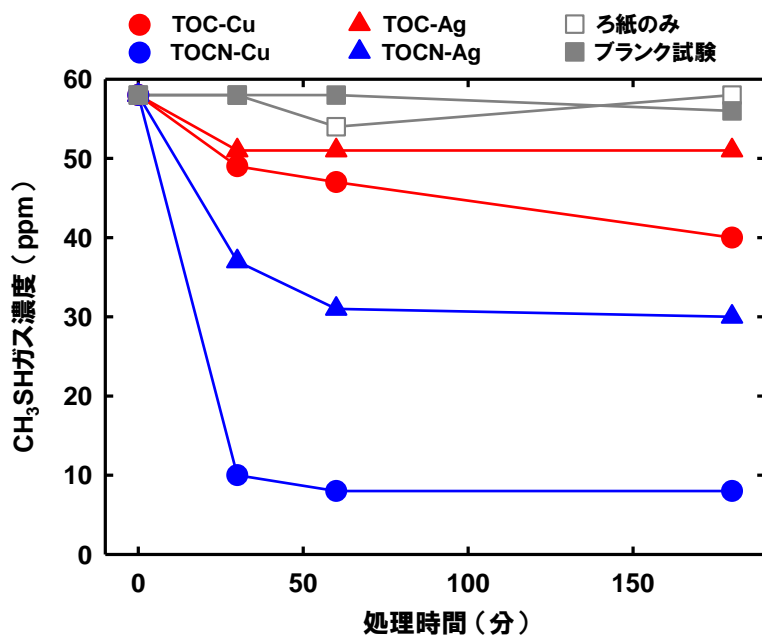


Figure 3-6. メチルメルカプタンガスに対する TOC-M と TOCN-M の消臭性

Reproduction of image from ref. 14 with permission from American Chemical Society (© ACS 2016)

Figure 3-5 に示すように、硫化水素ガスに対する硫化水素ガス濃度の減少は、TOC-Cu よりも TOCN-Cu の方が大きかった。特に初期の減少度は TOC-Cu の約 3 倍となった。また、TOC-Ag と TOCN-Ag を比べても同様に硫化水素ガス濃度の減少は TOCN-Ag の方が大きく初期の減少度は 2 倍以上となった。金属イオン種、銅 (II) イオンと銀イオンの違いで硫化水素ガス濃度の減少に違いが出ているのは、金属イオンの価数が大きく影響していると考えられる。Scheme 3-1 に示したように 2 価の銅イオンは硫化水素 1 分子を分解消臭するのに 1 分子でよいが、1 価の銀イオンでは 2 分子必要となる。今回の試験は全ての TOC-M、TOCN-M の金属量を揃えているため、硫化水素ガスの減少量に差が出たと考えられる。180 分後には、TOC-Ag のガス減少量は TOC-Cu のガス減少量の約 1/2 になっている。また、TOCN-Ag と TOCN-Cu の場合も同様である。

Figure 3-6 のメチルメルカプタンガスに対するメチルメルカプタンガス濃度の減少についても硫化水素ガスと同様なことが言える。

この結果より、TOCN-M は、TOC-M よりも比表面積が大きいので、表面に金属イオンを多く存在させることができるため、悪臭ガスを効率的に消臭できると考えられる。また、金属イオン単体による消臭能力が同じ場合は、硫化水素やメチルメルカプタンのような硫黄系悪臭ガスの分解消臭は、1 価の銀イオンよりも 2 価の銅 (II) のように価数が大きい方が少量で消臭でき、効率がよいと考えられる。

3-2-2-6. 金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリルの繊維への付着性並びに、洗濯耐性

現代社会は、「臭い」に対して敏感になっている。そのため、おじさんと言われる中年男性の加齢臭がピックアップされたりしている。繊維メーカーは、これを商機として消臭肌着等の開発を行っている⁸⁻¹⁰⁾。TEMPO 酸化セルロース繊維が、汗臭、加齢臭に含まれるアンモニア、酢酸に対して消臭性能があることは報告されている⁴⁾。しかし、綿布等の繊維そのものを TEMPO 酸化処理すると、白色度の低下や重合度の低下等様々な問題が起きることも述べられている。そこで、金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN-M)水分散液をスプレーまたは、TOCN-M 水分散液への浸漬によって、繊維に均一に TOCN-M を付着させ、その後の洗濯においても TOCN-M が洗い流されなければ、TEMPO 酸化処理による繊維自体のダメージを受けることなく、消臭性能を持った消臭繊維が開発できると考える。

そこで、0.1wt%の TOCN-Na 水分散液を攪拌させた中に綿布 (5cm×5cm) を 1 時間、室温で浸漬し、1 時間後取り出して 1 時間 105°C で乾燥させて TOCN-Na が含有した綿布サンプルを作製した。このサンプルをアルミ蒸着バッグに 84%アンモニア/空気混合ガスとともに封入し、180 分までの経時のアンモニアガス濃度を測定した。その後、バッグから取り出し、攪拌した 300mL の蒸留水の中に入れ、1 時間水洗した。1 時間後、その綿布を取り出し、105°C で 1 時間乾燥して、再びアルミバッグに入れ、同様の操作によりアンモニア

ガス濃度の経時測定を行った。結果を Figure 3-7 に示す。また、水洗前後での綿布表面の走査型電子顕微鏡(SEM) 画像を Figure 3-8 に示す。

アンモニアの消臭性能は、水洗前後で落ちてはいない。一方、綿布(Cotton)自体は消臭性能が落ちている。よって、TOCN-Na は水洗後も綿布に含有していると考えられる。このことは、Figure 3-8 の SEM 画像からも言える。TOCN-Na 水分散液に浸漬させた綿布の表面には水洗前に TOCN-Na が付着していることが確認できる。その綿布の表面には水洗後も TOCN-Na が付着して残っている。よって、TOCN-Na は、水洗で簡単には洗い流されないことが判明した。しかし、実際には、洗剤やお湯の使用、洗濯回数など過酷な条件が課せられる。よって、実用化には、更なる高いハードルをクリアーして行かなければならない。

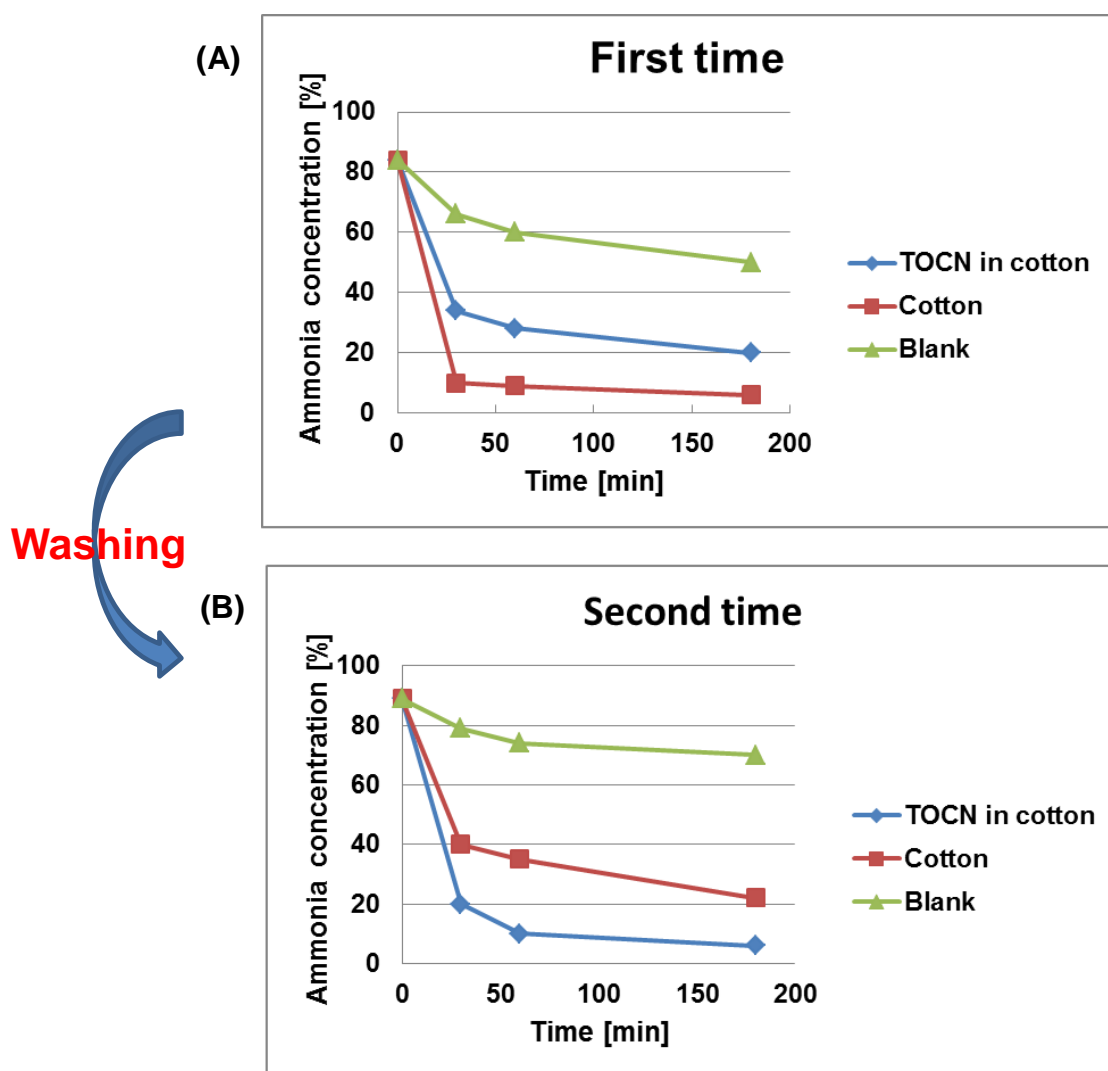


Figure 3-7. 水洗前後での TOCN-Na 含有綿布のアンモニアガスの消臭性 (A) 水洗前 (B)水洗後

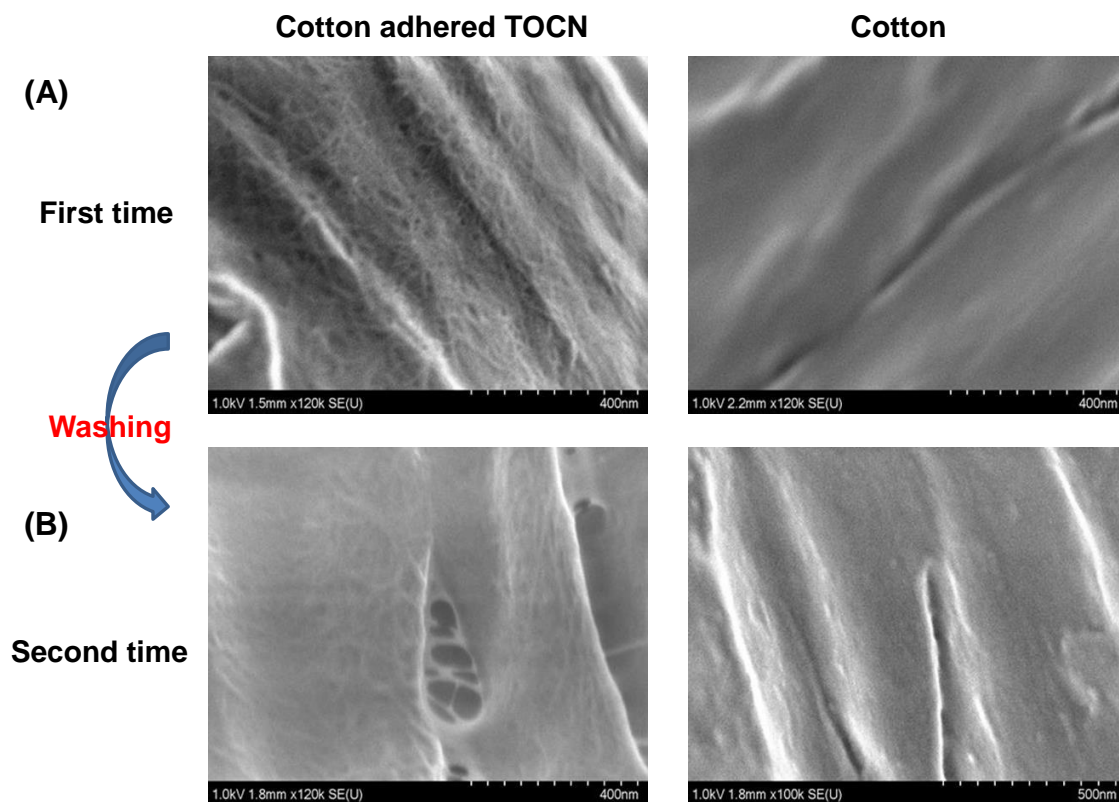


Figure 3-8. 水洗前後での TOCN-Na 含有綿布表面の SEM 画像
(A) 水洗前 **(B)**水洗後

3-3. 抗菌機能

現代のデリケート社会において、「臭い」の問題と並んで、「ウイルス」や「細菌」という感染性微生物への対応問題がある。さらに細菌で死亡者が出るというニュースが毎年報道され、食の安全性の注目度が年々増加している。これにつれて、巷には、抗菌加工を施した製品が数多く販売されている。昔から、銀、銅、亜鉛は、人体には比較的害のない金属として古くから使われている¹¹⁾。よって、金属イオン交換して作製した TOCN-Ag や TOCN-Cu や TOCN-Zn は抗菌を期待でき、抗菌剤として、またこの TOCN-M を含有した抗菌加工製品としての展開も期待できる。また、消臭機能同様、TOCN の大比表面積と高密度に金属イオンを担持できる特長を利用して、効率よく抗菌作用を発揮することも期待できる。更にチクソ性や付着性の特長を利用して、基材に対しての保持性も期待できる。そこで、TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Zn の抗菌性を確認した。

3-3-1. 実験

3-3-1-1. 材料

抗菌剤：TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル：TOCN-Na、

金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル(TOCN-M):TOCN-Cu, TOCN-Ag, TOCN-Zn

基材：ソーダガラス（50mm×50mm、厚み 1.8mm）

試験菌：黄色ぶどう球菌、大腸菌

3-3-1-2. 試験片（検体）作製

0.1wt%の TOCN-M (M : Cu, Ag, Zn, Na) 水分散液をスプレー容器に入れ、ソーダガラスの片面に2回スプレーした(約 3mL)。その後、実験室内で自然乾燥して試験片とした。ソーダガラス上の TOCN-M 中の金属含有量は、約 0.01 μg で、それぞれ、検体 1：TOCN-Cu、検体 2：TOCN-Ag、検体 3：TOCN-Zn、検体 4：TOCN-Na、検体 5：無加工（ソーダガラスのみ）とした。

3-3-1-3. 抗菌性試験

JIS（日本工業規格）Z 2801：2012「抗菌加工製品 - 抗菌性試験方法・抗菌効果」に準拠して試験した。なお、検体は清浄化を行わずに試験に供した。試験に用いた試験片、フィルム及び試験菌液の概要を Table 3-3 に示す。

Table 3-3. 試験に用いた試験片、フィルム及び試験菌液の概要

	区分	抗菌加工	無加工
試験片	種類	検体1~4	検体5
	大きさ	約5cm×5cm	約5cm×5cm
	形状	正方形	正方形
	厚み	約2mm	約2mm
	清浄化の方法	実施せず	実施せず
フィルム	種類	ポリエチレンフィルム	
	大きさ	約40cm×40cm	
	形状	正方形	
	厚み	約0.09mm	
試験菌液の接種量	黄色ぶどう球菌	0.1mL	
	大腸菌	0.1mL	
試験菌液の生菌数	黄色ぶどう球菌	2.4×10 ⁶ /mL	
	大腸菌	1.4×10 ⁶ /mL	

3-3-2. 結果と考察

結果を Table 3-4 に示す。

Table 3-4. 試験片の生菌数測定結果

試験菌	測定	試験片	試験片1cm ² 当たりの生菌数		
			測定-1	測定-2	測定-3
黄色 ぶどう 球菌	接種直後	無加工	1.3×10 ⁴	1.5×10 ⁴	1.4×10 ⁴
		検体1	<0.63	<0.63	<0.63
	35°C	検体2	<0.63	<0.63	<0.63
		検体3	<0.63	<0.63	8.5×10 ³
	24時間後	検体4	6.4×10 ⁴	5.1×10 ⁴	4.0×10 ⁴
		無加工	3.7×10 ⁴	3.9×10 ⁴	4.2×10 ⁴
大腸菌	接種直後	無加工	8.2×10 ³	7.5×10 ³	7.5×10 ³
		検体1	<0.63	<0.63	<0.63
	35°C	検体2	<0.63	<0.63	<0.63
		検体3	1.9	36	27
	24時間後	検体4	2.5×10 ⁵	2.8×10 ⁵	2.0×10 ⁵
		無加工	1.9×10 ⁵	2.8×10 ⁵	2.8×10 ⁵

黄色ぶどう球菌 : *Staphylococcus aureus* subsp. *aureus* NBRC 12732

大腸菌 : *Escherichia coli* NBRC 3972

無加工試験片 : 検体5

<0.63 : 検出せず

抗菌効果の有無は、抗菌活性値で判断する。抗菌活性値が 2.0 以上のものを抗菌効果があると判断する。抗菌活性値 R は、以下の式から求める。

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t$$

R : 抗菌活性値

U_0 : 無加工試験片 (検体 5) の接種直後の生菌数 (/cm²) の対数値の平均値

U_t : 無加工試験片の 24 時間後の生菌数 (/cm²) の対数値の平均値

A_t : 検体 1~4 の 24 時間後の生菌数 (/cm²) の対数値の平均値

各検体の抗菌活性値を Table 3-5 に示す。

Table 3-5. 抗菌活性値

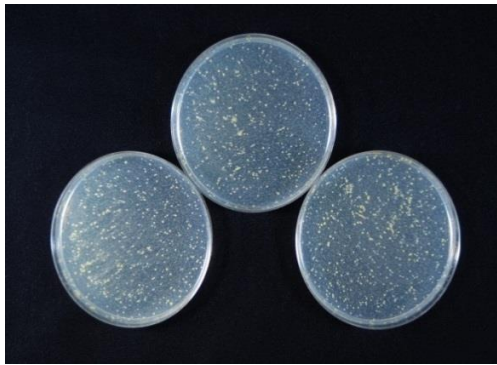
試験菌	対象	抗菌活性値 ^{*)}
黄色 ぶどう 球菌	検体1	>4.7
	検体2	>4.7
	検体3	3.4
	検体4	-0.1
大腸菌	検体1	>5.5
	検体2	>5.5
	検体3	4.3
	検体4	0.0

***) 抗菌効果:2.0以上**

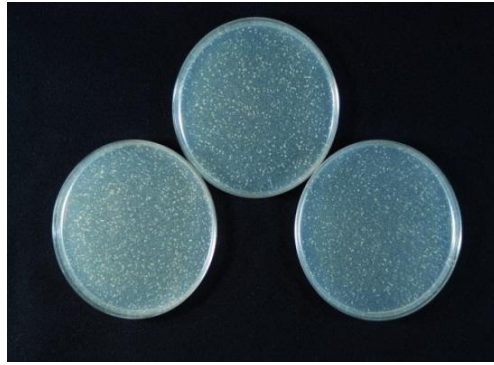
TOCN-Cu、TOCN-Ag、TOCN-Zn をソーダガラス上に散布した検体 1、検体 2、検体 3 の抗菌活性値が 2.0 以上になり、抗菌効果があることがわかった。

無加工試験片の試験菌接種直後の菌の状態と、接種後 35℃で 24 時間後の各試験片での菌の状態の写真を Figure 3-9 (試験菌：黄色ぶどう球菌の場合)、Figure 3-10 (試験菌：大腸菌の場合) に示す。TOCN-Cu、TOCN-Ag をソーダガラス上に散布した検体 1、検体 2 は、黄色ぶどう球菌、大腸菌とも 35℃、24 時間後全く菌の存在が確認できない。一方、TOCN-Zn を散布した検体 3 には、若干菌の存在が見られる。

以上の結果より、TOCN-Cu、TOCN-Ag、TOCN-Zn には抗菌機能があり、特に、TOCN-Cu、TOCN-Ag には強い抗菌機能があることがわかった。今後、これらの TOCN-M は水分散体であるので抗菌剤そのものとして、さらにその水分散体をスプレー、塗布などで基材の表面に付着させることで、抗菌加工品として展開に期待が持てる。



無加工 接種直後



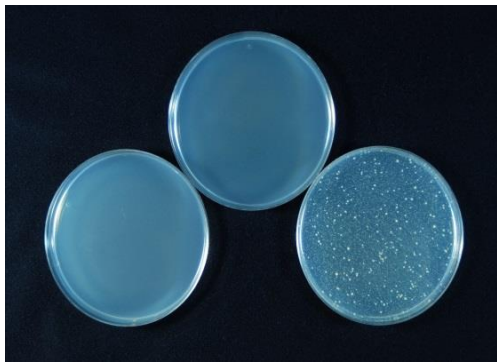
無加工



検体1 TOCN-Cu



検体2 TOCN-Ag

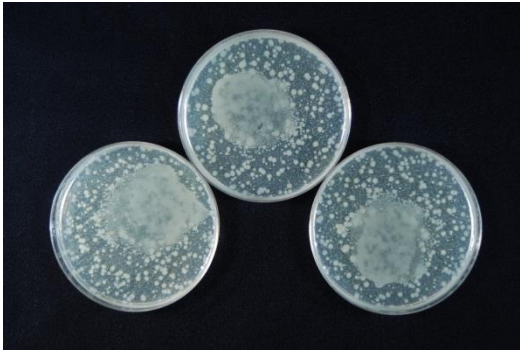


検体3 TOCN-Zn

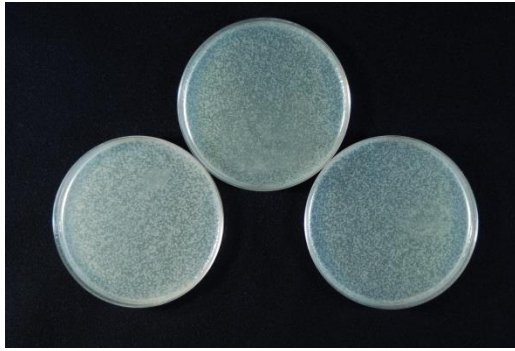


検体4 TOCN-Na

Figure 3-9. 黄色ぶどう球菌に対する抗菌性



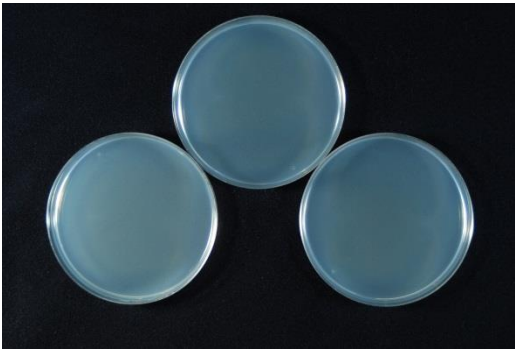
無加工 接種直後



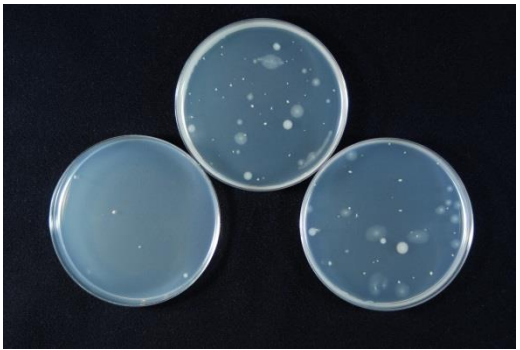
無加工



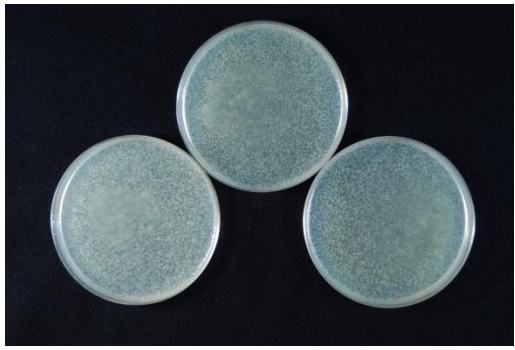
検体1 TOCN-Cu



検体2 TOCN-Ag



検体3 TOCN-Zn



検体4 TOCN-Na

Figure 3-10. 大腸菌に対する抗菌性

3-4. 熱拡散機能

スーパーコンピューターの高速化、スマートフォンの高機能化、薄肉化、等、電化製品の高機能化につれて、使用される半導体チップの大きさも小さくなり、多くの半導体チップが搭載されるようになる。そのため、発生する熱量も非常に多くなり、他の半導体チップの動作にも影響を及ぼす。その熱を効率よく逃がす熱マネジメントの需要は益々増大している。

一方、フィルムやシートの透明性は、使用可能性範囲を広げる。デザイン性のみならず、視認性の向上、明るさの向上等。

しかし、現在あらゆるシーンで使用されているポリエステルフィルム等の汎用プラスチックフィルムは透明ではあるが、熱を逃がすという作用はほとんどない。

よって、透明で熱を逃がす作用のあるフィルムが作成できれば、スマートフォンや液晶テレビ、ウェアラブル端末等のディスプレイ、透明遮熱フィルム等、様々な用途に展開できる可能性がある。

更に、地球温暖化が深刻な問題になっている現在、使用される材料も石油由来の材料から天然資源、特にバイオマス由来の材料への転換が謳われている。

我々の研究室では、木材より幅約 3nm のセルロースナノファイバーを作製できる技術を構築した。この TEMPO 酸化セルロースナノファイバーは、フィルムにした時、緻密なフィルムを作製できる。よって、ガス透過性の低いフィルムとなりパッケージフィルムとして検討されている。

また、このセルロースナノファイバーは、エアロゲルとした時、高い断熱効果があることも報告されている¹²⁾。一方、セルロース繊維自体は、プラスチックやガラスの 3~10 倍の熱伝導率があるという報告もなされている¹³⁾。

そこで、幅 3nm の TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いて緻密なフィルムを作製すれば、フィルムとして透明でより高い熱拡散率を達成できると考えられる。

さらに、我々は TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの表面にあるグルコースユニットの C6 位のカルボキシ基のナトリウム対イオンは、1 価から 3 価の他の金属イオンと容易にイオン交換し、凝集することなく幅 3nm を保ったまま水中でナノ分散できることを報告した¹⁴⁾。この技術を使用して、ナトリウムイオンよりも熱伝導性の高い金属を金属イオン交換によって担持することによって、TOCN-M フィルムは更なる熱拡散率を向上させることができると考えられる。

3-4-1. 実験

3-4-1-1. 材料

0.1wt%金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロース (TOC-M) 水分散液 M : Na, Ag, Cu, Al

0.1wt%金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイブリル (TOCN-M) 水分散液
M : Na, Ag, Cu, Al

TOC-Na の電導度滴定で測定したカルボキシ基含有量は、1.4mmol/g であった¹⁵⁾。それぞれの TOC-M、TOCN-M はこの TOC-Na から作製した。それぞれの金属含有量を Table 3-6 に示す。金属量の測定は ICP-AES、残存酢酸イオン量、塩素イオン量の測定はイオンクロマトグラフィー (TOCN-Ag のみキャピラリー電気泳動) で行った。今回使用した TOC-M もそれぞれ同量の金属量が含まれている。

Table 3-6. TOCN-M の金属含有量 (mmol/g)

Sample	AL	Ag	Cu	Na
TOCN-Cu	-	-	0.99	0.08
TOCN-Al	0.44	-	-	0.05
TOCN-Ag	-	1.06	-	0.35

3-4-1-2. TOC-M 不織布シートの作製

TOC-M 水分散液を孔径 0.50 μm の PTFE タイプメンブレンフィルターH050A047A (ADVANTEC 製) で減圧濾過し、フィルター上に堆積した TOC-M を 2 枚の 300 メッシュの金網間に挟み真空下 105°C、10MPa の圧力で熱プレスし、厚み約 100~200 μm の TOC-M の不織布シートを作製した。

3-4-1-3. TOCN-M キャストフィルムの作製

TOCN-M 水分散液をポリスチレン製シャーレに溜めて 40°C のオーブン内で乾燥させて、厚み約 20~40 μm の TOCN-M キャストフィルムを作製した。

3-4-1-4. 熱拡散率の測定

周期加熱法を用いて測定した²⁰⁾。サンプルの両面を常温黒染 (着色) 剤 FC-142 (ファインケミカルジャパン製) で黒く塗り、サーモウェーブアナライザ TA35 (ベテル製) を用いて測定した^{13), 16-19)}。測定方法を Figure 3-11 に示す。厚さ方向の熱拡散率は、周波数を 5.1~100.1 Hz の範囲で 2.0 Hz ステップで等間隔に変化させて測定した。面内方向の熱拡散率は、周波数 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9, 1.2 Hz でそれぞれ原点 0.0~2.0mm の範囲で 0.1mm ステップで測定した。

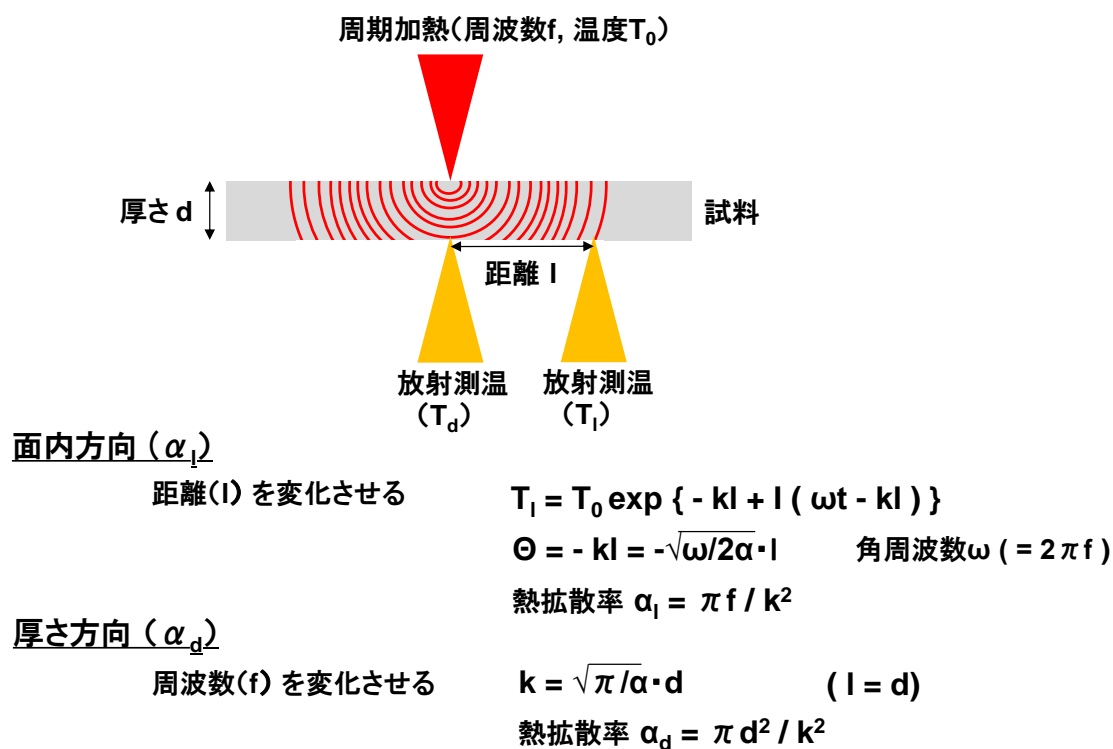


Figure 3-11. 熱拡散率の測定方法

3-4-1-5. 透過率の測定

サンプルの透過率は、紫外可視近赤外分光光度計 V-570 (日本分光製) で測定した。厚さ補正は行わず、実際のサンプルの厚さで測定した。

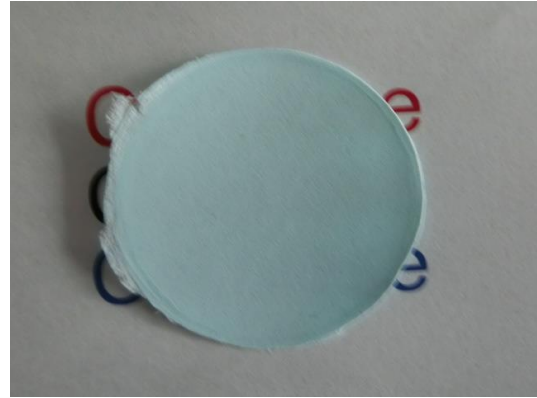
3-4-2. 結果と考察

3-4-2-1. TOC-M 不織布シート

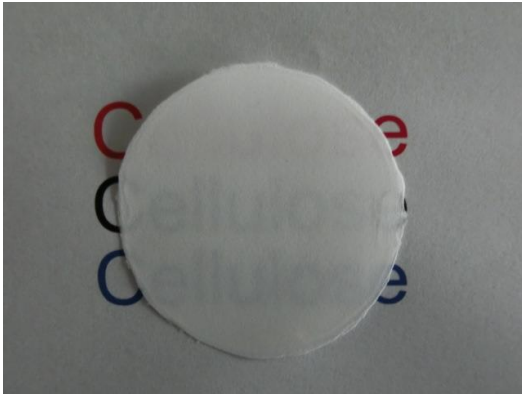
TOC-M 水分散液を減圧濾過して作製した不織布シートを Figure 3-12 に示す。()内はシートの高さ。



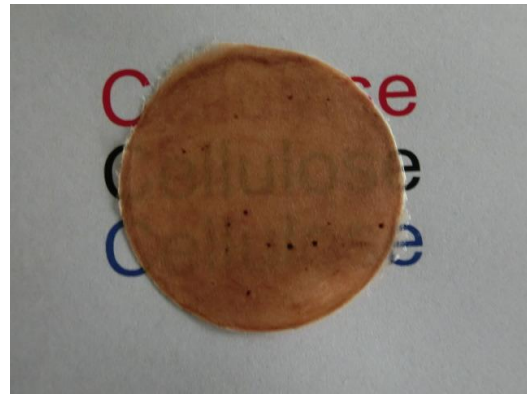
TOC-Na (133 μ m)



TOC-Cu (167 μ m)



TOC-Al (110 μ m)



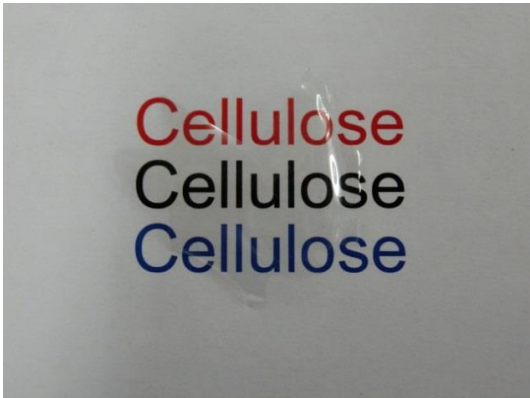
TOC-Ag (93 μ m)

Figure 3-12. TOC-M 不織布シート

TOC-Ag は光で直ぐに茶色く変色する。銀イオンは銀粒子になっていると考えられる。

3-4-2-2. TOCN-M キャストフィルム

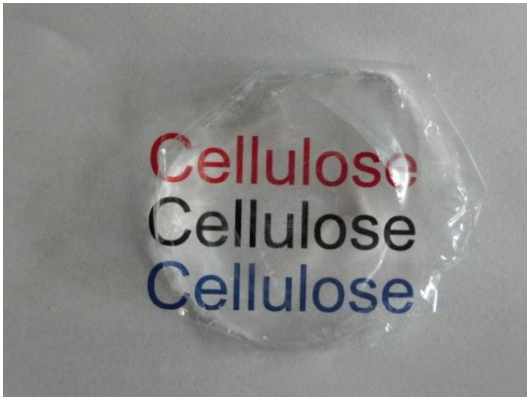
TOCN-M 水分散液から作製したキャストフィルムを Figure 3-13 に示す。()内はシートの厚さ。比較として、機械解繊セルロースナノファイバー-BiNF-i-s (工業用 スギノマシン製) の水分散液からもキャストフィルムを作製した。TOCN-Ag は、茶色く変色しており、銀イオンは銀粒子になっていると考えられる。



TOCN-Na (25μm)



TOCN-Cu (30μm)



TOCN-Al (36μm)



TOCN-Ag (16μm)



BiNF-i-s (46μm)

Figure 3-13. TOCN-M キャストフィルムと機械解繊した CNF キャストフィルム

各キャストフィルムの透過率を Figure 3-14 に示す。厚み補正は行っていない。ナトリウムイオンを他の金属イオンにイオン交換することによって、TOCN-Cu キャストフィルムは銅イオン自体の青い色でわずかに着色、また、TOCN-Ag キャストフィルムは光で銀イオン自体がすぐ茶色に着色するため（銀粒子になっていると考えられる）、透過率は下がった。BiNFi-s のキャストフィルムは、BiNFi-s のフィブリル幅が大きい（約 20nm スギノマシンホームページより）ので、キャストフィルムは半透明になり、透過率は非常に低い。

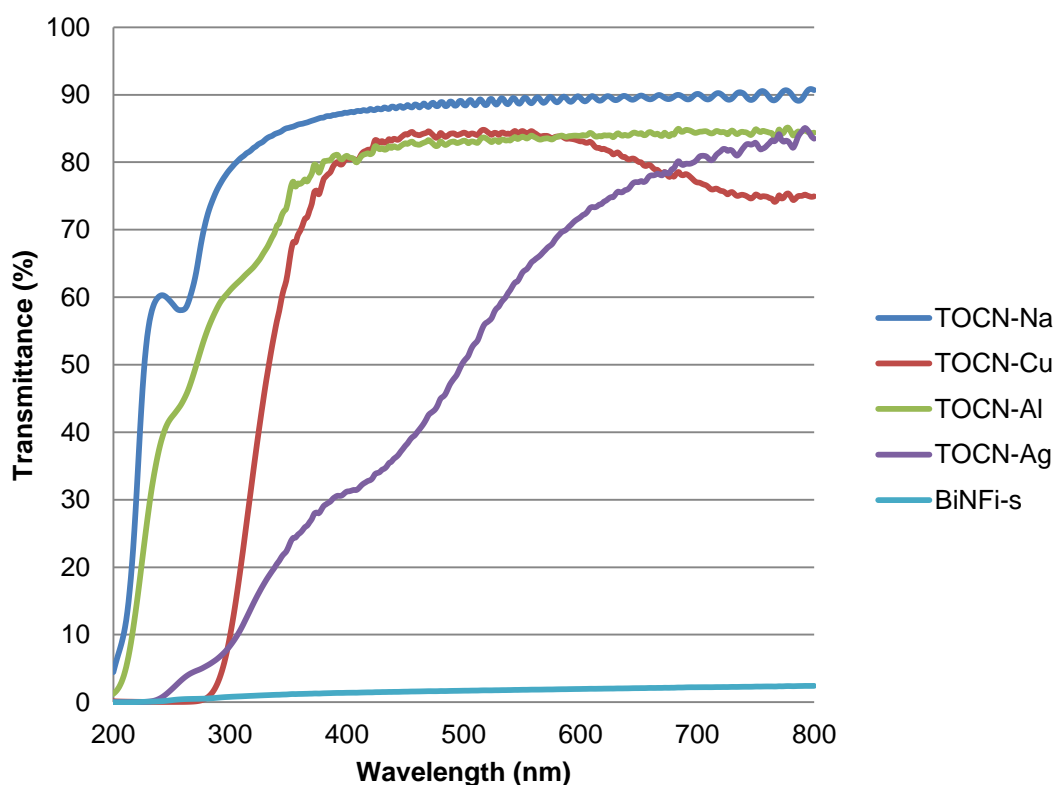


Figure 3-13. TOCN-M キャストフィルムの光透過率

3-4-2-3. 熱拡散率

作製した TOC-M 不織布シートと TOCN-M キャストフィルムの厚さ方向の熱拡散率を α_d 、面内方向の熱拡散率を α_l とする。Figure 3-15 に結果を示す。

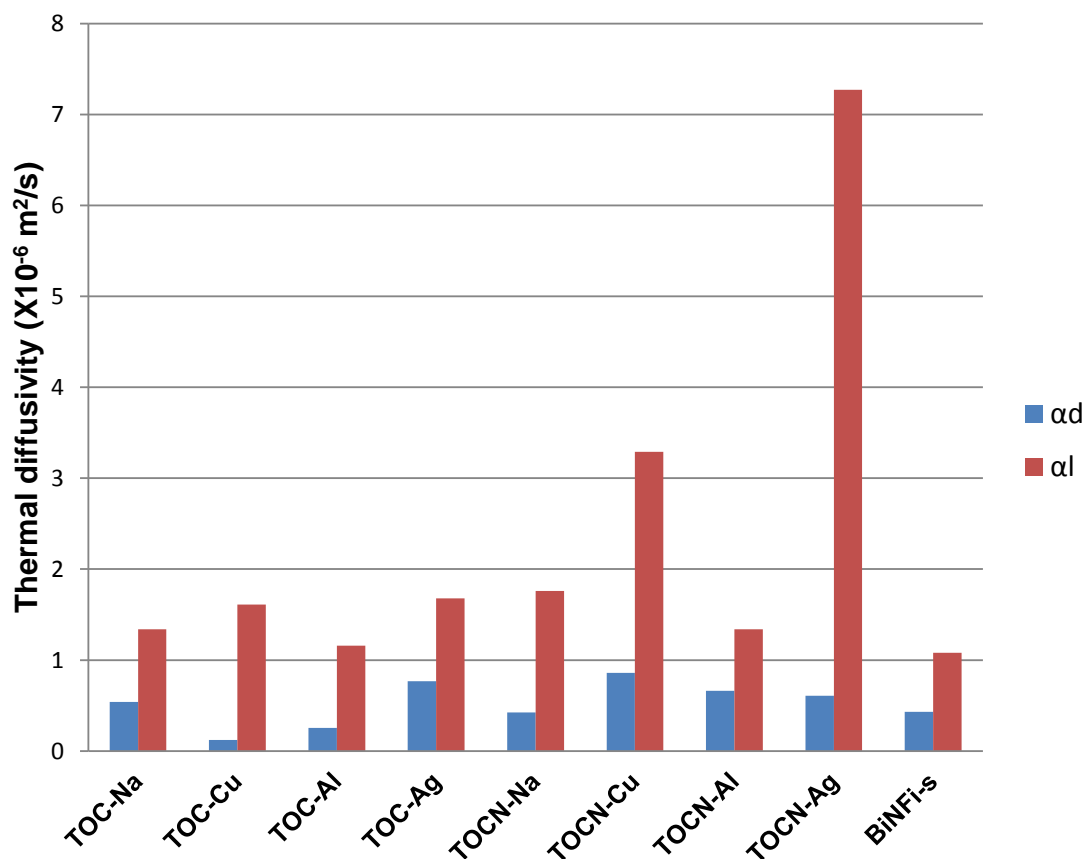


Figure 3-15. TOC-M 不織布シート、TOCN-M キャストフィルムの熱拡散率

TOC-M 不織布シート、TOCN-M キャストフィルムとも厚さ方向の熱拡散率(α_d)が低く、面内方向の熱拡散率(α_l)が高いことがわかる。つまり、ファイバーが平面に平行に層状に積み重なっていると考えられる。TOC-M と TOCN-M を比較すると、TOCN-M キャストフィルムの方が熱拡散率が高い。これは、TOCN-M キャストフィルムの方が TOC-M 不織布シートよりもフィブリル同士の間隔が狭く緻密な膜が形成されているからと考えられる。上谷らによるとナノセルロースの不織布シートの場合、ナノセルロースのファイバー径が大きい程、ファイバー界面での熱抵抗が少なくなるため熱伝導率が高いと報告している¹³⁾。TOCN-M キャストフィルムの場合、ファイバー径が約 3nm と小さく各ファイバー同士が緻

密に結合して緻密なフィルムを形成するため、界面の熱抵抗が少なくなり、熱拡散率が向上していると考えられる。また、BiNFi-s キャストフィルムの面内方向の熱拡散率(α_i)は、TOC-M 不織布シート、TOCN-M キャストフィルムの面内方向の熱拡散率(α_i)より低くなった。このことは、TEMPO 酸化を行い、更に金属イオン交換を行って導入した金属イオンの影響が発揮されていると考えられる。そこで、導入された金属イオンの純金属としての300Kでの熱拡散率と実際のTOC-M 不織布シート、TOCN-M キャストフィルムにした時の熱拡散率の関係を調べた。純金属(M)の熱拡散率²⁰⁾は温度300Kで銀：174、銅117、ナトリウム118、アルミニウム：97.7 ($\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)である。結果をFigure 3-16に示す。TOC-MもTOCN-Mも右上がりの傾向を示した。これは、TOC-M 不織布シートまたはTOCN-M キャストフィルムの熱拡散にはTOCNのカルボキシ基の金属対イオンがかなり影響していると示唆している。但し、TOC-Ag、TOCN-Agは、光で茶色に変色しており銀イオンが銀粒子になっていると考えられる。

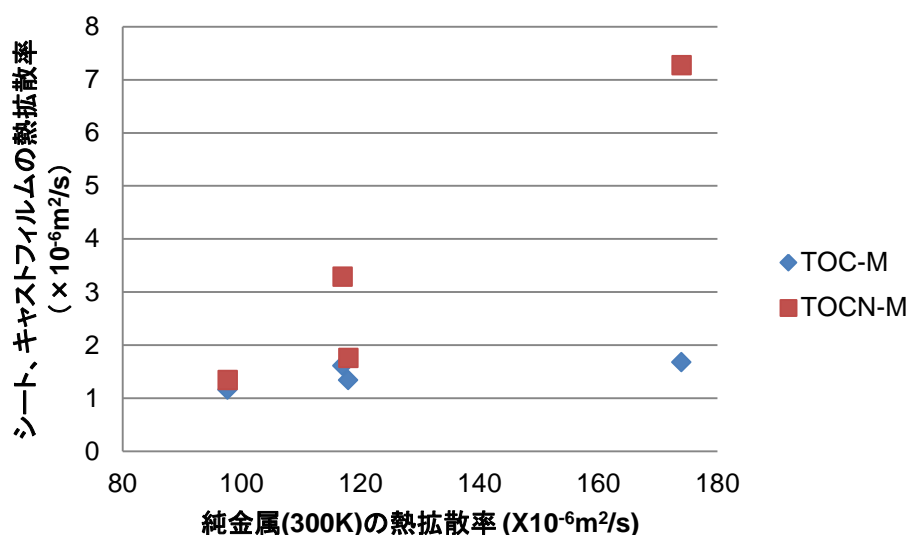


Figure 3-16. 金属イオン(M)種と TOC-M 不織布シート、TOCN-M キャストフィルムの熱拡散率の関係

次に、市販の透明プラスチックフィルムの熱拡散率を測定した。結果をFigure 3-17に示す。ポリイミドフィルム (ユーピレックス 125S : 宇部興産)、ポリエステル (PET) フィルム (ルミラーU34 : 東レ)、COP フィルム (ゼオノアフィルム ZF16-040 : 日本ゼオン)、TAC フィルム (コニカミノルタ) を用いた。

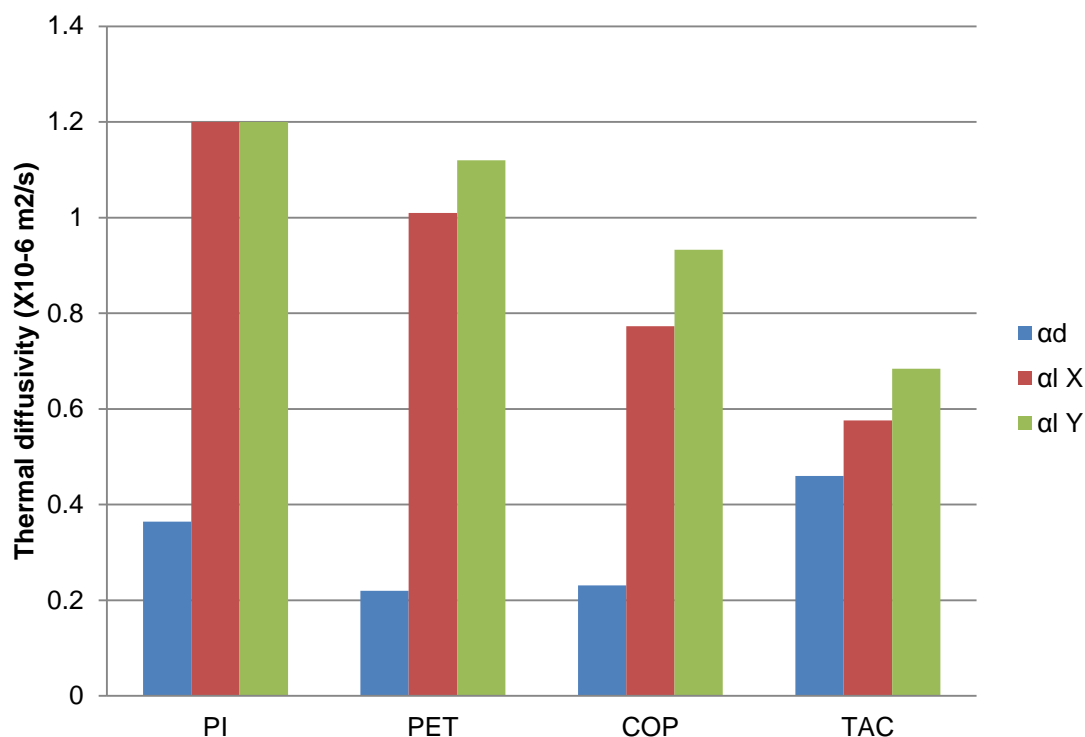


Figure 3-17. 透明プラスチックフィルムの熱拡散率

市販フィルムも厚さ方向の熱拡散率(α_d)よりも面内方向の熱拡散率(α_l)の方が高かった。面内の X 方向、Y 方向で熱拡散率が違うのは、成膜時の MD (樹脂が流れる方向)、TD (MD の垂直方向) 方向の違いまたは延伸の影響と考えられる²¹⁾。TOC-M 不織布シート、TOCN-M キャストフィルムの面内には異方性はなかった。今回の市販フィルムの中で熱伝導率が 1 番高いのがポリイミド(PI)フィルムで面内で $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。これと比べても TOCN-M キャストフィルムは TOCN-Cu で約 3 倍、TOCN-Ag で約 6 倍の高い熱拡散率を示した。

3-4-2-4. 熱拡散性

TOCN-Ag キャストフィルムとポリイミドフィルム(PI)フィルムの実際の熱の拡散状態をサーモグラフィーカメラ (CPA-T660 CHINO 製) を利用して観察した。Figure 3-18 に示すように断熱シート (発泡ポリウレタン) の上に TOCN-Ag キャストフィルムとポリイミドフィルムを載せ、1つのセラミックヒーターを両方のフィルムに同面積接触するように配置した。セラミックヒーターとフィルムは熱伝導性グリースによって確実に貼り合せ、セラミックヒーターを段ボールで挟み、その上に錘を置くことによってセラミックヒーターからの熱が両方のフィルムに確実に均等に伝わるように設置し実験した。

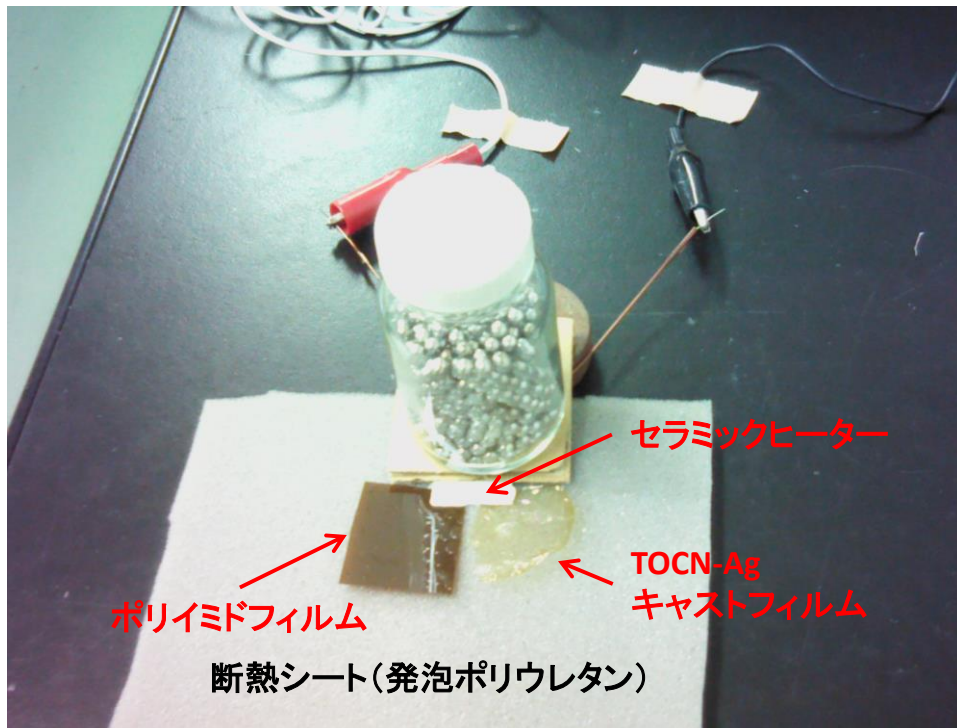


Figure 3-18. フィルムの熱拡散性実験

サーモグラフィーカメラによる画像を Figure 3-19 に示す。

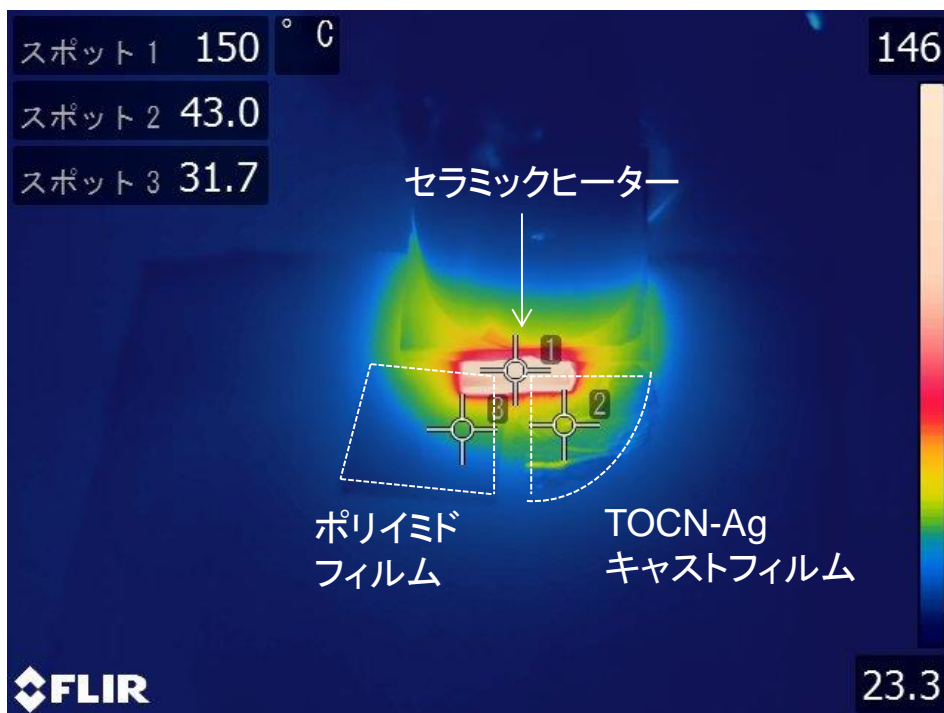


Figure 3-19. サーモグラフィーカメラによる画像

セラミックヒーターが 150℃になった時の各フィルムの熱拡散状態を Figure 3-19 に示す。セラミックヒーターの温度をスポット 1、セラミックヒーターから等距離の TOCN-Ag キャストフィルムの部分の温度をスポット 2、ポリイミドフィルムの部分の温度をスポット 3 とした。スポット 2 の方がスポット 3 よりも 10℃以上高い値を示した。また、TOCN-Ag キャストフィルムの方が黄色、緑色の高温の部分の広がりが大きかった。このことから TOCN-Ag キャストフィルムの方がポリイミドフィルムよりもはるかに熱拡散性がよいことがわかった。

3-5. 結論

・4 大悪臭ガスの 1 つであるアンモニアガスに対して TOCN-M は、次の順番で消臭効果があることがわかった。

TOCN-Cu > TOCN-Zn > TOCN-Fe > TOCN-Co > TOCN-Ag > TOCN-Na

しかし、セルロース自体にアンモニアに対する消臭効果があるため、顕著な効果とは言い難い。

・アセトアルデヒドガスに対しては、TOCN-M は、どの金属 (M : Na, Ag, Cu, Fe, Co, Zn) も全く消臭効果を示さなかった。

・4 大悪臭ガスの 1 つとされる硫化水素ガスに対しては、TOCN-Ag、TOCN-Cu が著しい消臭効果を示した。また、TOCN-M と TOCN-M の違いによる消臭効果 (硫化水素ガス濃度減少率) は、TOCN-M の方が倍近く大きく、TOCN の大比表面積、表面に高密度に存在するカルボキシ基の影響が大きく反映している結果となった。また、金属イオン量が同じ場合、銀イオン、銅イオンは硫化水素を分解消臭するので、1 価の銀イオンより 2 価の銅イオンの方が 1/2 モルの金属イオン量の TOCN で同様な消臭効果を発揮することができる。

・4 大悪臭ガスの 1 つとされるメチルメルカプタンガスに対しても、硫化水素ガスと同じ硫黄系ガスであるため、硫化水素ガスと同様な結果が得られた。

・TOCN-M は、アンモニアガス、硫化水素ガス、メチルメルカプタンガスに対して、消臭試験後、加熱しても系内のガス濃度が上昇することはなかった。よって、物理吸着による脱臭ではなく、化学消臭が起きていることが確認できた。

・TOCN-M は、同じセルロース系の綿布等には、浸漬またはスプレーによって容易に付着させることができる。その後、水洗ぐらいでは簡単に流れ落とされないと考えられる。しかし、消臭繊維等に使用される場合、洗剤、お湯等の過酷な条件が課せられ、さらに洗濯回数も大幅に増えることから、今後更なる確認が必要になる。

・TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Zn は、黄色ぶどう球菌、大腸菌に対して抗菌効果があった。抗菌効果の大きさは、TOCN-Ag ≒ TOCN-Cu > TOCN-Zn (TOCN-Ag と TOCN-Cu は測定限界以上) であった。今後、水分散体として抗菌剤、他の基材等にスプレー、塗布などで付着させて抗菌基材としての展開が期待できる。

・TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルは、エアロゲルとしての断熱効果のイメージが大きいですが、TOCN-M 水分散液から乾燥し作製したキャストフィルムは、市販されている透明プラスチックフィルムよりも熱拡散性が高いことがわかった。

・金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロース (TOC-M) 不織布シート、金属交換 TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル(TOCN-M)キャストフィルムとも面内方向に熱拡散性が高く、厚さ方向には熱拡散性が低い。また、面内には熱拡散性の異方性はない。

・TOC-M 並びに TEMPO 酸化せず機械解繊で作製したセルロースナノファイバー (BiNF-i-s スギノマシン製) は、両者ともフィブリルの径が大きいこと、また TOC-M は不織布シートであることより作製されたシート並びにキャストフィルムの光透過性は著しく悪かった。逆に、TOCN-M キャストフィルムは、TOCN-M のフィブリル径が約 3nm と非常に細いことと緻密な膜を形成できることより非常に透明なフィルムが得られた。

・TOCN-M の M (金属イオン) を変えることによって、フィルムの熱拡散率は変化した。金属イオンの純金属の 300K での熱拡散率 (文献値) とその金属イオンを導入した TOCN-M キャストフィルムの面内方向の熱拡散率は正の比例関係に近い傾向を示した。このことより、TOCN-M キャストフィルムの面内の熱拡散率は幅約 3nm の各ナノフィブリルが自己組織化によって非常に狭い間隔で密接に集合し、そのナノフィブリルの表面に高密度に存在するカルボキシ基の金属対イオンの影響を大きく受けていると考えられる。(但し、銀イオンは、銀粒子になっていると考えられる。)

・市販されている透明プラスチックフィルムの熱拡散率も面内方向の熱拡散率の方が厚さ方向の熱拡散率よりも高い。今回、ポリイミド (PI) フィルム、ポリエステル (PET) フィルム、シクロオレフィン (COP) フィルム、トリアセチルセルロース (TAC) フィルムの熱拡散率を測定したが、面内方向で 1 番熱拡散率が高かったのは PI フィルムであった。

・TOCN-Ag、TOCN-Cu キャストフィルムの面内方向の熱拡散率は、ポリイミド (PI) フィルムの面内方向の熱拡散率のそれぞれ約 6 倍、約 3 倍であった。

・実際に、サーモグラフィーカメラを使用して、TOCN-Ag キャストフィルムと PI フィルムを並べて熱拡散性を可視化したところ、TOCN-Ag キャストフィルムの方が面内方向に熱の広がりが大きいことが確認できた。また、熱源 150°C の時に熱源から同距離にある各フィルム上の温度は、TOCN-Ag キャストフィルムの方が PI フィルムよりも 10°C 以上高い値を示した。これらのことより、TOCN-Ag キャストフィルムは PI フィルムよりもはるかに熱拡散性がよいことがわかった。

・TOCN-M キャストフィルムは、透明で従来の透明プラスチックフィルムよりも面内方向に高い熱拡散率を示すことより、薄型、高機能化が進むデバイスや家電製品に薄膜フィルムとしての使用が期待できる。今後、実用化に向けて、フィルムの機械物性、成膜技術の検討が必要と考える。

参考文献

- 1) Okita, Y.; Saito, T.; Isogai, A. *Biomacromolecules* 2010, 11, 1696-1700.
- 2) Miki, Y. *Kagakukougaku* 2007, 71 (9), 27-31.
- 3) Shirai, H. *Shinsozai* 1992, 4, 75-81.
- 4) Shirai, H. *Sen'i Gakkaishi* 1994, 50 (6), 388-391.
- 5) Kagea, S.; Ikeda, H.; Ikeda, N.; Tsujita, A.; Kudo, K. *Legal Medicine*, 2004, 6, 182-186.
- 6) Yui, Y.; Tanaka, C.; Isogai, A. *Sen'i Gakkaishi*, 2013, 69 (11), 66-72.
- 7) 蛭川敏郎 東亜合成グループ研究年報 *TREND*, 2007, 10, 45-47.
- 8) Shirai, H. *Sen'i Gakkaishi* 1985, 41 (8), 267-274.
- 9) Shirai, H. *Kinouzairyō* 1992, 12 (1), 45-53.
- 10) Shirai, H. *Hyoumengijyutu* 1995, 46 (11), 977-982.
- 11) 佐藤嘉洋 *高温学会誌* 2009, 35 (3), 121-125.
- 12) Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 10394-10397.
- 13) Uetani, K.; Okada, T.; Oyama, H. *Biomacromolecules*, 2015, 16, 2220-2227.
- 14) Sone, A.; Saito, T.; Isogai, A. *ACS Macro Lett.* 2016, 5, 1402-1405.
- 15) Saito, T.; Isogai, A. *Biomacromolecules*, 2004, 5, 1983-1989.
- 16) Matsumoto, N.; Oshima, A.; Chen, G.; Yudasaka, M.; Yumura, M.; Hata, K.; Futaba, D. N. *Carbon* 2015, 87, 239-245.
- 17) Morimune, S.; Kotera, M.; Nishino, T.; Goto, T. *Carbon* 2014, 70, 38-45.
- 18) Terao, T.; Zhi, C.; Bando, Y.; Mitome, M.; Tang, C.; Golberg, D. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 4340-4344.
- 19) Uetani, K.; Ata, S.; Tomonoh, S.; Yamada, T.; Yumura, M.; Hata, K. *Adv. Mater.* 2014, 26, 5857-5862.
- 20) 新編 熱物性ハンドブック、日本熱物性学会編
- 21) Wang, X.; Ho, V.; Segalman, R. A.; Cahill, D. G. *Macromolecules*, 2013, 46 (12), 4937-4943.
- 22) Sugiura, A.; Takayanagi, K.; Asanomi, M.; Mori, T.; Kusakabe, N. *Journal of the Japan Reseach Association for textile end-uses*, 2008, 49 (5), 355-360.

第4章 総括

地球温暖化対策、再生可能エネルギーへの変換等、未来の地球環境を考えた施策が世界各地で活発に行われている。その1つとして、従来の石油原料から作られるプラスチック等の材料もバイオマスを利用した材料への変換が盛んに行われている。そういう中で、鋼の5倍の強度を持ちながら、重量は鋼の1/5というセルロースナノファイバー(CNF)が日本から発明された。その新素材は、産業用バイオファイバー、高機能包装部材、医療用ヘルスケア、エレクトロニクスデバイス、触媒担持体、高機能分離膜等が開発が進められている。特に、興味が高いのはプラスチックとのナノコンポジットである。本来、親水性であるCNFと疎水性の高いプラスチックは、水と油で混ざらない。そこで、CNFのセルロースの水酸基を変性することによって、樹脂中に高分散にCNFを混ぜる検討が行われている。

一方、当研究室で発見されたTEMPO酸化セルロースナノフィブリル(TOCN)は幅3nmの最小単位まで解繊された極細繊維である。このTOCNは、他のCNFと比べて様々な特徴的な物性を持つ。まず、水にナノ分散し、無色透明な分散液が得られることである。また、比表面積が非常に高く、フィブリルの表面には高密度にカルボキシ基が存在する。このカルボキシ基は変性が容易であることも特徴の1つである。このTOCNの特異な性能を生かして、そこに焦点を合わせて研究を行った。

第2章では、TOCNのカルボキシ基のナトリウム対イオンの他の金属イオンへの金属イオン交換と水中でのナノ分散性について研究した。ナトリウム対イオンは、1価、2価、3価の金属イオンと金属イオン交換し、水中でナノ分散するTOCN-M(M:金属イオン)を作製できる。しかし、2価、3価の金属イオンと金属イオン交換する際には、金属イオン交換する前のTOCN-Na水分散液の濃度が希薄でなければならない。濃い場合には、フィブリル間でイオン架橋を起こしゲル化してしまう。一方、1価の金属イオンの場合は、ナトリウムとの金属交換が起きるのみで、フィブリルがナノ分散したままで、遠心分離しても分離することができない。しかし、1価の金属イオンは、フィブリルが凝集しているTEMPO酸化セルロース(TOC-Na)では金属イオン交換し、その後解繊処理することによって、TOCN-M水分散液が得られる。多価金属の場合は、フィブリル間でイオン架橋を起こしてしまうため、TOCからTOCN-M水分散液は得られなかった。よって、TOCN-Mを作製するには、各TEMPO酸化セルロースナノフィブリル間の距離がキーファクターとなることが判明した。

第3章では、作製したTOCN-Mの機能について研究した。先にも述べたようにTOCNの特徴は、比表面積が広い、また、フィブリルの表面に高密度にカルボキシ基が存在することである。よって、TOCN-Naのナトリウム対イオンを他の金属イオンに交換することによって、その金属イオンの物性をTOCN-Mが少量でも効率よく発揮させることができると予想される。

まず、消臭機能について研究した。アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタンに対し

で消臭効果を見出せた。特に、硫化水素、メチルメルカプタンという硫黄系ガスに対して、TOCN-Ag、TOCN-Cu が顕著な消臭機能を発揮した。また、消臭効率については、TOC-M の倍近くの消息速度があった。このことより、TOCN-Ag、TOCN-Cu は硫黄系の悪臭ガスに対して少量添加で消臭機能を効率的に発揮する消臭剤への展開が今後期待できる。

次に、抗菌機能について研究した。TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Zn について黄色ぶどう球菌と大腸菌に対する抗菌性を調べた。TOCN-Na では全く抗菌性を示さなかったが、TOCN-Ag、TOCN-Cu では両菌に対して測定限界以上の抗菌活性を示した。また、TOCN-Zn は先の TOCN-Ag、TOCN-Cu には劣るものの JIS 規格の抗菌活性ありのレベルの抗菌効果があることが判明した。TOCN-Ag、TOCN-Cu は先に述べた消臭機能と合わせて、消臭抗菌剤としての用途展開が見込める。

最後に、TOCN-M キャストフィルムの熱拡散性について研究した。TOCN のもう 1 つの特徴は、フィブリル幅が 3nm と極細であるため、水分散液を使用してキャストフィルムを作製した際、自己組織化で凝集し、緻密なフィルムを形成できる点である。そこで、銀イオン、銅 (II) イオン、アルミニウムイオンに金属イオン交換した TOCN-M からキャストフィルムを作製し、同じ金属イオンを金属イオン交換した TOC-M から作製した不織布シートと市販されている透明フィルムとの熱拡散率を比較した。TOCN-M、TOC-M、透明プラスチックフィルムとも厚さ方向よりも面内方向の熱拡散率の方が高かった。面内方向では、TOCN-M キャストフィルムの熱拡散率が、TOC-M 不織布シート、透明プラスチックフィルムよりも高くなり、その値は透明プラスチックフィルムの中で一番熱拡散率が高かった、ポリイミドフィルムに対して TOCN-Cu で約 3 倍、TOCN-Ag で約 6 倍になった。また、この TOCN-M キャストフィルムの熱拡散率は、金属イオン交換した金属イオンのその純金属の熱拡散率とほぼ正の比例関係にあった。よって、熱拡散率の高い金属イオンで TOCN-Na のナトリウム対イオンを金属イオン交換して、TOCN-M を作製し、その分散液から緻密なキャストフィルムを作製することによって、市販されている透明フィルムよりも熱拡散率が高い透明なキャストフィルムを作製できることがわかった。これは、今後、コンピューター、ディスプレイ等用途で、透明で放熱が必要とされるフィルム等への用途展開が期待できる。

以上、今までに行ってきた研究について総括したが、TOCN-Na のカルボキシ基のナトリウム対イオンを金属イオン交換して TOCN に他の金属イオンを導入できたことは、今までに TOCN-Na にはなかった物性を付与でき、TOCN の大比表面積、TOCN 表面のカルボキシ基の高密度化という TOCN 独特な特性を生かしての物性発現の効率化に非常に寄与できたと考える。また、今後この技術が新たな TOCN の用途展開に寄与できることを期待する。

この研究を通しての課題は、生産性を含めた製造技術の確立である。安定して、高品質なものを安く、効率よくできるかが、今後の課題になって行くと考ええる。

最後に、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル(TOCN)が将来、地球環境に貢献し、産業界で幅広く使用される新素材となっていることを期待して結びとする。

投稿論文

- 1) A. Sone, T. Saito, A. Isogai, "Preparation of Aqueous Dispersions of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils with Various Metal Counterions and Their Super Deodorant Performances", *ACS Macro Lett.* 2016, **5**, 1402–1405
- 2) 曾根 篤、磯貝 明、「TEMPO 酸化セルロースナノファイバーフィルムの熱拡散性」
繊維学会誌投稿中 (2017年12月3日投稿済)

学会発表

- 1) 【ポスター発表】
A. Sone, T. Saito, A. Isogai, "Aqueous Dispersions of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils with Various Metal Counterions, and Their Super Deodorant Performances",
253rd American Chemical Society National Meeting & Exposition, San Francisco, CA,
April 2-6, 2017
- 2) 【口頭発表】
曾根 篤, 齋藤継之, 磯貝 明「金属イオン交換 TEMPO 酸化セルロースナノファイバーのナノ分散性と消臭機能」第 66 回高分子学会年次大会、千葉、2017 年 5 月 29～31 日
- 3) 【口頭発表】
曾根 篤, 齋藤継之, 磯貝 明「TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの金属イオン交換とナノ分散性の関係及び機能性」第 66 回高分子討論会、愛媛、2017 年 9 月 20～22 日
- 4) 【ポスター発表】
A. Sone, T. Saito, A. Isogai, "Water Dispersibility and Properties of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils with Various Metal Counterions", The 4th International Cellulose Conference, Fukuoka, Japan, October 17-20, 2017

特許

- 1) 「含金属酸化セルロースナノファイバー分散液およびその製造方法」2015年2月4日出願、出願人：日本ゼオン株式会社、国立大学法人、東京大学：発明者：曾根 篤、磯貝 明
- 2) 「消臭剤およびその製造方法」2015年2月4日出願、出願人：日本ゼオン株式会社、発明者：曾根 篤

謝辞

本博士論文は、筆者が2014年4月から2018年3月の間、東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻製紙科学研究室で行った研究をまとめたものです。研究に当たっては多くの先生方からご指導、ご鞭撻を頂き大変感謝しています。

指導教員として、懇切丁寧な指導、叱咤激励を頂きました磯貝明教授には、感謝してもし切れない程お世話になりました。社会人ドクターへの進学を勧めて頂いたお陰で、セルロースナノファイバーという今までと異分野の世界に触れ、勉強することができました。また、会社では得られない学術的な考え方やプレゼン方法、発表資料の作成方法などを勉強することができ、非常に新鮮でした。研究では、「ホームランを狙おう」と叱咤激励頂きましたが、結局、実力不足で凡打に終わってしまい申し訳ない気持ちで一杯です。しかし、今後この経験を生かし、世の中のためになる仕事をしていく所存です。

研究室の木村実特任教授、齋藤継之准教授、竹内美由紀特任助教授、藤澤秀次特任助教授には、セルロースナノファイバーの作製方法や分析方法、観察方法等、様々な技術の指導やアドバイスを頂きました。非常に感謝しています。

磯貝明教授、岩田忠久教授、竹村彰夫教授、齋藤継之准教授、榎本有紀子准教授には、お忙しいところ学位審査で、ご指導、ご助言頂き誠にありがとうございました。

小野祐子さん、藤枝志野さんには、諸手続きや代理等で大変お世話になりました。ありがとうございました。

在学中は、多くの研究室の皆様にお世話になりました。よい環境で楽しく実験ができ、学べたことに感謝します。

最後に、応援、支えてくれた家族に感謝します。

2018年3月22日

曾根 篤