

論文内容の要旨

生物材料科学専攻
平成26年度博士課程入学
曾根 篤
指導教員 磯貝 明

論文題目

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

論文構成

第1章 序論

未来永劫に続く地球を目指し、地球温暖化対策が急ピッチで進められている。その中で従来から使われてきた石油、石炭等の地下資源・枯渇性資源の代替資源としてバイオマスの利用が注目されている。最近、その1つとしてセルロースナノファイバー (CNF) が脚光を浴びている。その CNF の産業界への用途展開を目指して研究を行った。

木材パルプを TEMPO 触媒酸化し、水中で軽微な解繊処理することで幅約 3nm の孤立したナトリウム塩型の TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN-Na) を作製できる。また、繊維状の TEMPO 酸化セルロース (TOC-Na) のカルボキシ基のナトリウム対イオンは、簡単なイオン交換処理で他の金属イオン (M) と交換できる (TOC-M)。しかし、ナトリウム以外の金属、特に多価金属イオンでイオン交換し、水中でナノ分散する TOCN-M の報告はなかった。

今回、金属イオン交換の条件を選定することによって、水中でナノ分散する TOCN-M の作製に成功した。また、TOCN-M は、金属イオンそのものの性質と TOCN-Na の性質 (高比表面積、規則的なカルボキシ基の配列等) と相まって、特有な性質を発現する。これらの検討結果について以下に記す。

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. 実験

未乾燥針葉樹漂白クラフトパルプを用い、常法により、TOCN-Na（カルボキシ基含有量 1.4mmol/g）水分散液（0.1%固形分濃度）を調製した。次の2通りのイオン交換法を用いた。方法Aでは、水分散液中のTOCN-Naのカルボキシ基よりモル比で約1.5倍の金属塩水溶液（0.1%固形分濃度）を室温で攪拌下に直接TOCN-Na水分散液に加えた。方法Bでは、TOCN-Na水分散液に攪拌下に1Nの塩酸をpH2になるまで加え、カルボキシ基のナトリウム塩をCOOH型のカルボキシ基に変換し、その後方法Aと同様に金属イオンへの交換処理を行った。イオン交換後の試料を蒸留水添加と遠心分離処理を繰り返すことで十分に洗浄した。最後に蒸留水を加えて超音波処理を行ってナノ分散化し、遠心分離により未解繊部分を除去した。金属イオン交換したTOCN-Mとしてのナノ分散性は、分散液の光透過度、偏光板間での複屈折の有無により判断した。

2-2. TOCN-Naのナトリウムイオンと他の金属イオンとの交換

希薄なTOCN-Na水分散液（0.1%固形分濃度）を用い、方法A、Bで金属塩水溶液と反応させると水にナノ分散するTOCN-M水分散液（0.1%固形分濃度）が得られた（Figure 1）。金属イオン交換の確認は、FT-IR、ICP-AES（金属量）、IC（残留有機、無機イオン）で行った。方法Aの場合、 Ag^+ のような1価の金属イオンとの交換では、反応後単離することができなかった。また、2価、3価の金属イオンとの交換で単離できたTOCN-Mの金属含有量は、TOCN-Naのカルボキシ基量の20～50%であった。

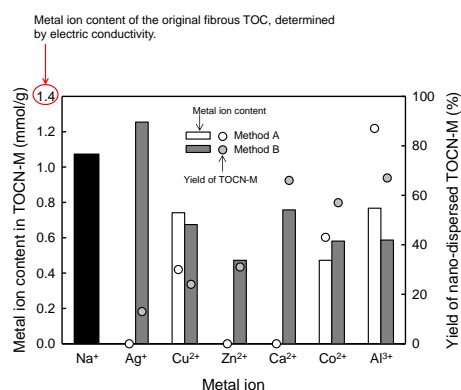


Figure 1. Metal ion contents determined by ICP-AES and yields of TOCN-M prepared from 0.1% TOCN-Na/water dispersion by counterion exchange using methods A and B.

2-3. TOCN-Na水分散液の濃度とナノ分散性

繊維状TEMPO酸化セルロース（TOC-Na）のナトリウム対イオンを水中で2価や3価の多価金属でイオン交換し、超音波処理しても水中でナノ分散するTOCN-Mは得られない。そこで、方法Aでのイオン交換前のTOCN-Na水分散液の固形分濃度と多価金属とのイオン交換後の水中でのナノ分散性を確認した（Figure 2）。初期のTOCN-Naの固形分濃度が増すにつれて、水中でナノ分散するTOCN-Mの生成量は減少した。この結果と方法A

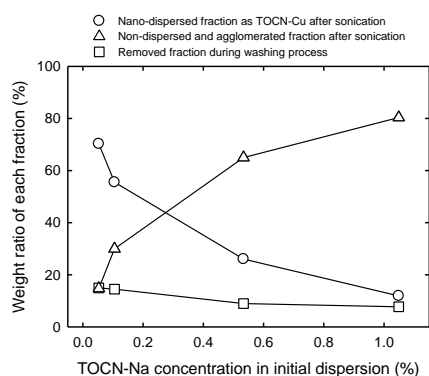


Figure 2. Weight ratios of three fractions, i.e., nanodispersed TOCN-Cu, agglomerated and non-dispersed TOCN-Cu, and TOCN-Cu removed during washing with water, prepared from TOCN-Na/water dispersions at various initial TOCN-Na concentrations using method A.

で 1 価の金属イオンでイオン交換した TOCN-M が単離できないことから水中で TOCN-Na が希薄な場合、ナトリウム以外の金属イオンは、多価金属の場合でも TOCN-Na の複数のフィブリルのカルボキシ基間でイオン結合するのではなく、1 本のフィブリルの隣接するカルボキシ基の間でイオン結合すると考えられる。

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. 消臭性

TEMPO 酸化セルロースナノファイバーは比表面積が大きく、表面にカルボキシ基が 1 つおきに規則正しく配列していることが特長の 1 つである。したがって、TOCN-M は、金属 M の特長を少量で効率よく発揮することが期待できる。その 1 つに銀、銅をイオン交換した TOCN-Ag、TOCN-Cu による硫黄系悪臭の消臭機能がある (Figure 3)。期待通り、TOCN-Ag、TOCN-Cu は、繊維状の TOC-Ag、TOC-Cu よりも 4 大悪臭ガスの 1 つである硫化水素ガス濃度の減少が約 2 倍大きかった。

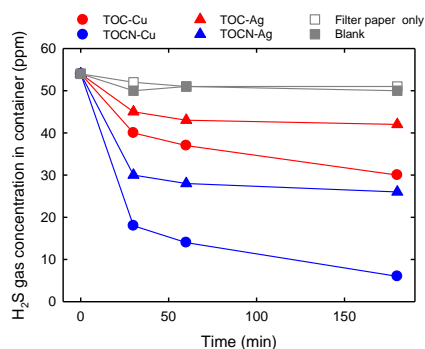


Figure 3. H₂S adsorption by TOCN-M/filter paper and TOC-M/filter paper samples at 23°C.

3-2. 抗菌性

同様に、TOCN-Ag、TOCN-Cu、さらに亜鉛をイオン交換した TOCN-Zn には大腸菌、黄色ぶどう球菌に対して少量で強力な抗菌、殺菌作用を示した。大腸菌接種後 35°C で 24 時間後の各試験片での菌の状態の写真を Figure 4 に示す。TOCN-Ag、TOCN-Cu、TOCN-Zn とも試験結果から抗菌活性値が 2.0 を超え、「抗菌効果あり」の判定となった。

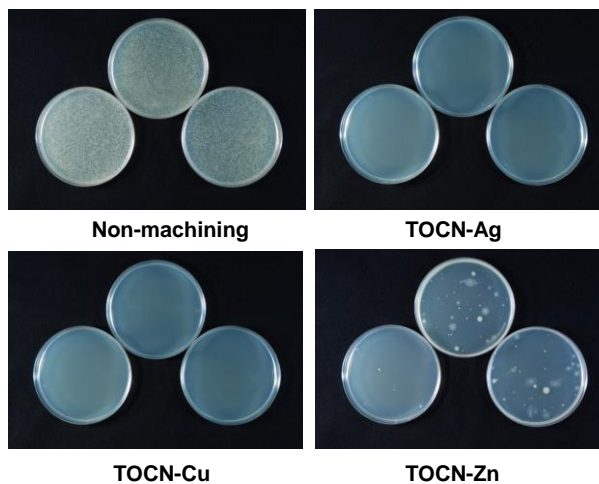


Figure 4. Antimicrobial activity against Escherichia coli. The test was conducted according to JIS Z 2801: 2012

3-3. 熱拡散性

セルロースナノファイバーは、エアロゲルにした時、よい断熱性を発揮することが報告されている。一方、最近ナノセルロース不織布シートが PET のような一般的なプラスチックフィルムよりも面内方向の熱伝導性がよいという報告もなされている。今回、TOCN-M 分散液より TOCN-M キャストフィルムを作製して熱拡散率を測定した。プラスチックフィルムが $1\text{mm}^2/\text{s}$ 周辺であるのに対して、TOCN-Ag は 6 倍の熱拡散率を示した。キャストフィルムにすることによって、緻密なフィルムができること、また、イオン交換した銀が影響していることが原因と考えられる。TOCN-Ag フィルムとポリイミド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を用いて観察した。セラミックヒーターが 150°C の際の、各フィルムの熱拡散状態を Figure 5 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 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。TOCN-Ag のスポット 2 の方が、ポリイミドフィルムのスポット 3 よりも 10°C 以上高い値を示した。また、TOCN-Ag 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。これらの結果から、TOCN-Ag フィルムの方がポリイミドフィルムよりも熱拡散性に優れていることが明らかになった。

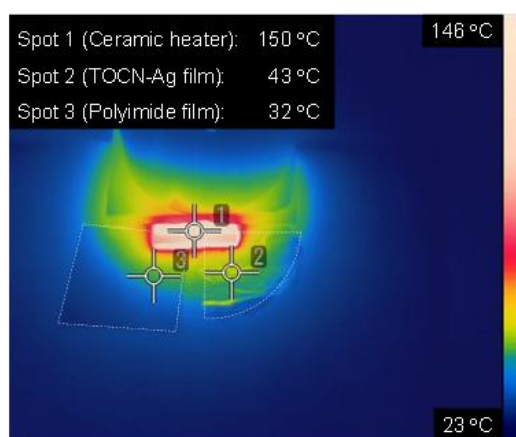


Figure 5 Image of thermal diffusion behavior of polyimide film and TOCN-Ag film.

第 4 章 結論

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN-Na)のナトリウム対イオンは、濃度 0.1% くらいの希薄な水分散液の場合、有機金属塩水溶液の金属と容易にイオン交換し、多価金属であっても再び水中でナノ分散する。それは、1 本のフィブリルの隣接するカルボキシ基との間で金属イオンがイオン結合するためと考えられる (Figure 4)。その TOCN-M は、比表面積の広さと金属イオン交換された官能基の定常的な配列によって、その金属の持つ特徴的な物性を少量で効率的に発揮することができる。これらの物性は、今までの材料になかった物性を示し、今後の製品開発に生かされることを期待できる。

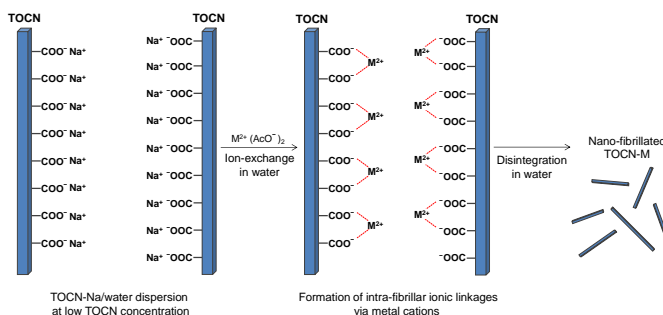


Figure 6. Schematic diagram of nanofibrillated TOCN-M/water dispersion prepared from TOCN-Na/water dispersion at low TOCN concentration using method A, counterion exchange from Na^+ to M^{2+} followed by mechanical disintegration in water.