

博士論文

セルロースナノファイバーと
ポリアクリルアミド系高分子との複合化に関する研究

栗原 隆紀

目次

第1章 序論

1. 1. 研究の背景	1
1. 2. セルロースの構造	1
1. 3. セルロースの特性及び用途	3
1. 4. 微細化セルロースの種類とその特徴	4
1. 4. 1. MFC	
1. 4. 2. NFC	
1. 5. TOCN	5
1. 6. 紙パルプ、製紙産業の現状	8
1. 6. 1. 紙の品質及び生産性改善に貢献する製紙用薬品	
1. 6. 2. 紙力発現機構と紙力増強剤	
1. 6. 3. PAM	
1) PAM の変遷	
2) PAM の構成とその効果	
3) PAM の生産量及び今後の動向	
1. 7. 研究の目的	12

第2章 水溶性ポリマーによる TOCN フィルムの改質

2. 1. はじめに	17
2. 2. 実験	19
2. 2. 1. 試料	
2. 2. 2. TEMPO 酸化パルプの調製	
2. 2. 3. TOCN の調製	
2. 2. 4. PAM の調製	
2. 2. 5. TOCN/ポリマー複合フィルムの作製	
2. 2. 6. 分析	
1) 水溶性ポリマーの分析	
2) パルプ中のカルボキシル基量の測定	
3) セルロース系材料の重合度測定	
4) フィルムの分析	
2. 3. 結果と考察	22
2. 3. 1. TOCN/PAM 複合フィルムの作製	
2. 3. 2. TOCN/PAM 複合フィルムの特性	
2. 3. 3. TOCN フィルムへの複合における各水溶性ポリマーの効果比較	
2. 3. 4. TOCN/PAM 複合フィルムに対する PAM の分子量の影響	
1) 合成した PAM の物性	
2) TOCN/PAM 複合フィルムの特性	
2. 4. まとめ	34

第3章 TOCN フィルムの補強効果における PAM 電荷の影響

3. 1. はじめに	37
3. 2. 実験	37
3. 2. 1. 試料	
3. 2. 2. PAM の調製	
3. 2. 3. TOCN/PAM 複合フィルムの作製	
3. 2. 4. 分析	
1) PAM	
2) TOCN/PAM 混合分散液	
3) フィルム	
3. 3. 結果と考察	38
3. 3. 1. 合成した PAM の物性	
3. 3. 2. TOCN/PAM 混合分散液の特性	
3. 3. 3. TOCN/PAM 複合フィルムの特性	
3. 3. 4. (TOCN/A-PAM/C-PAM) 3 元複合フィルムの特性	
3. 4. まとめ	48

第4章 NFC の物性が PAM の補強効果に与える影響

4. 1. はじめに	51
4. 2. 実験	51
4. 2. 1. 試料	
4. 2. 2. NFC の調製	
1) TOCN	
2) NFC	
4. 2. 3. NFC/PAM 複合フィルムの作製	
4. 2. 4. 分析	
1) PAM	
2) フィルム	
4. 3. 結果と考察	52
4. 3. 1. NFC 種によるフィルムの構造及び物性の違い	
4. 3. 2. PAM の補強効果における NFC 種の影響	
1) A-PAM による補強効果	
2) 補強効果における PAM 電荷の影響	
3) PAM による NFC フィルムの透明化	
4. 4. まとめ	64

第5章 TOCN/PAM 複合系におけるカルボキシル基の解離状態の影響

5. 1. はじめに	67
5. 2. 実験	67
5. 2. 1. 試料	
5. 2. 2. TOCN の調製	
1) TOCN-COONa	
2) TOCN-COOH	
5. 2. 3. PAM の調製	
1) PAM-COONa	
2) PAM-COOH	
5. 2. 4. TOCN/PAM 複合フィルムの作製	
5. 2. 5. TOCN/PAM 複合フィルムの耐熱試験	
5. 2. 6. 分析	
1) PAM	
2) TOCN/PAM 混合分散液	
3) フィルム	
5. 3. 結果と考察	70
5. 3. 1. TOCN 及び PAM の特性に対するカルボキシル基の影響	
5. 3. 2. TOCN/PAM 複合フィルムの特性に対するカルボキシル基の解離状態の影響	
1) 複合フィルムの透明度, 密度, 含水率	
2) 複合フィルムの引張強度と TOCN/PAM 間の相互作用	
3) 複合フィルムの耐熱性	
4) PAM のイオン種並びに電荷量	
5. 3. 3. TOCN/PAM 複合系に対するナトリウムイオン量の影響	
1) 複合フィルムの物性	
2) ナトリウムイオン量と混合分散液のレオロジー特性との関係	
5. 4. まとめ	89

第6章 MFC シートの作製と強度に対する PAM の効果

6. 1. はじめに	93
6. 2. 実験	93
6. 2. 1. 試料	
6. 2. 2. MFC スラリーの調製	
6. 2. 3. MFC/PAM 複合シートの作製	
1) ろ過法	
2) キャスト法	
6. 2. 4. 分析	
1) MFC/PAM スラリー	
2) MFC/PAM 複合シート	

6. 3. 結果と考察	99
6. 3. 1. ろ過法による MFC/A-PAM 複合シート作製	
6. 3. 2. ろ過法による MFC/PAM 複合シート作製に対する PAM 電荷の影響	
1) スラリーのゼータ電位	
2) 脱水時間及び MFC 歩留まり	
3) 複合シートの基礎物性と PAM 歩留まり	
4) 複合シートの機械特性	
6. 3. 3. キャスト法による複合シート作製に対する PAM の影響	
6. 3. 4. 定着剤の適用とその効果	
1) Alum の効果	
2) デュアルポリマーシステム：PAM とカチオン性ポリマーとの併用	
3) カチオン性 PAM と TOCN との併用	
6. 4. まとめ	118

第 7 章 総括	121
----------	-----

投稿論文

研究発表

謝辞

第1章 序論

1. 1. 研究の背景

近世の世界的な発展は、化学分野・産業が支えていると言っても過言ではない。紙、繊維、プラスチック、医薬品、食品添加物、洗剤、液晶など、日用品の多くは化学の力によって創られ、人々の要求に応じながら進化してきた。しかし、化学産業全般が利便性を追求する余り、急速な具現化を果たしてきた代償として、環境破壊、公害、資源枯渇といった諸問題を引き起こしたことから、グリーンケミストリーという概念が提唱されるに至った。グリーンケミストリー（あるいはグリーンサステイナブルケミストリー）とは、生物や環境への負荷低減を目指し、持続可能な社会の実現に貢献する化学技術、言い換えれば「環境に優しいものづくり」及びその推進運動のことで、1990年に米国環境省（EPA）が「Green chemistry Programs」を提唱し、1992年にブラジル・リオデジャネイロで行われた国連環境開発会議（地球サミット）で持続的な開発に関する議論が成されて以降、世界的な広がりを見せている[1]。その目的としては、環境負荷の大幅な低減と経済性や社会性との両立であるが、日本は高度経済成長期に生じた環境悪化、公害等の社会問題を克服すべく、早い時期から「環境保全」「省エネ」をキーワードに技術開発を進めてきた環境技術先進国であり、世界的に果たす役割は大きいと言える。

グリーンケミストリーを社会に定着させるためには、環境に優しい原料及び生産技術を用い、排出物を低減あるいは繰り返し使用し、廃棄物への無害化・環境負荷低減処理を低コストで達成する必要がある。例えばバイオマス由来のプラスチックや排ガスを極限までカットできるフィルター、反応時間を大幅に短縮できる選択性の高い生体触媒の開発などが各産業分野において盛んに行われている[2-7]。日本国内でのグリーンケミストリー定着の一担い手として紙パルプ、製紙産業が挙げられる。当産業ではかつて1970代の水質汚濁による公害、1990年代にはクラフトパルプの漂白に係るダイオキシン等の環境問題の解決に様々な技術革新で対応し、現在では紙生産工程における廃棄物の再利用、省エネルギー、抄紙排水の再利用（クローズドシステム）等が高度なレベルで構築された環境対応システムが確立されている[8-13]。その一方、植林事業やバイオ、エネルギー関連事業にも積極的に参加しており、紙パルプ・製紙産業は、森林／紙／エネルギーの有効利用を環境対策と両立させ得る循環型産業として、業態を多少変化させながらも持続的に発展している[14, 15]。

1. 2. セルロースの構造

紙の主要原料であるパルプは、製材の木屑や間伐材、低質材等の木材から抽出、精製されて得られる繊維分であるが、その主成分はセルロースと称される天然高分子である。

セルロースは、多数のD-グルコース分子が β -1,4グリコシド結合により直鎖状に重合した分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される多糖類で、その末端部の一方にアルデヒド基（もしくはヘミアセタール）を形成する還元末端、他方に非還元末端が存在した構造を成している。セルロース分子のC2, C3, C6位に存在する水酸基の全てはグルコピラノース環に対してエクアトリアル方向に配置されている。また、アキシアル方向には-H基が配置されており、セルロースはFig. 1.1に示す通り垂直方向にC-H基由来の疎水性面、水平方面に水酸基由来の親水性面が存在するような構造となっている[16]。この両親媒性構造がセルロース分子鎖の特徴で、それぞれの場面で示す特性に大いに関与している。

構造多糖であるセルロースは、その内部で数十本のセルロース分子鎖の束からなる幅約 4 nm で高結晶性、高弾性率のセルロースマイクロフィブリルを形成し、Fig. 1.2 に示すような階層構造の中で外的応力や環境変化に長期間耐えうる、大変高度且つ重要な役割を果たしている。このセルロースマイクロフィブリルはリグニンやヘミセルロース成分と複合化し、強固で安定な木部細胞壁を構成しているため、植物界に存在する天然セルロースは元来、化学的あるいは生物的な改質が困難な材料とされている[17]。

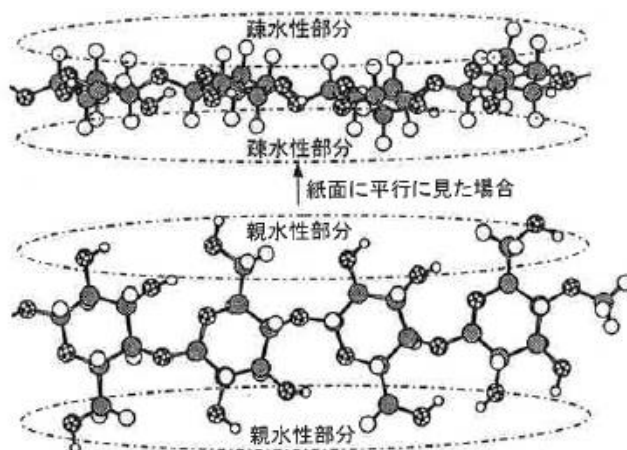


Fig. 1.1 3D structures of cellulose molecule. [16]

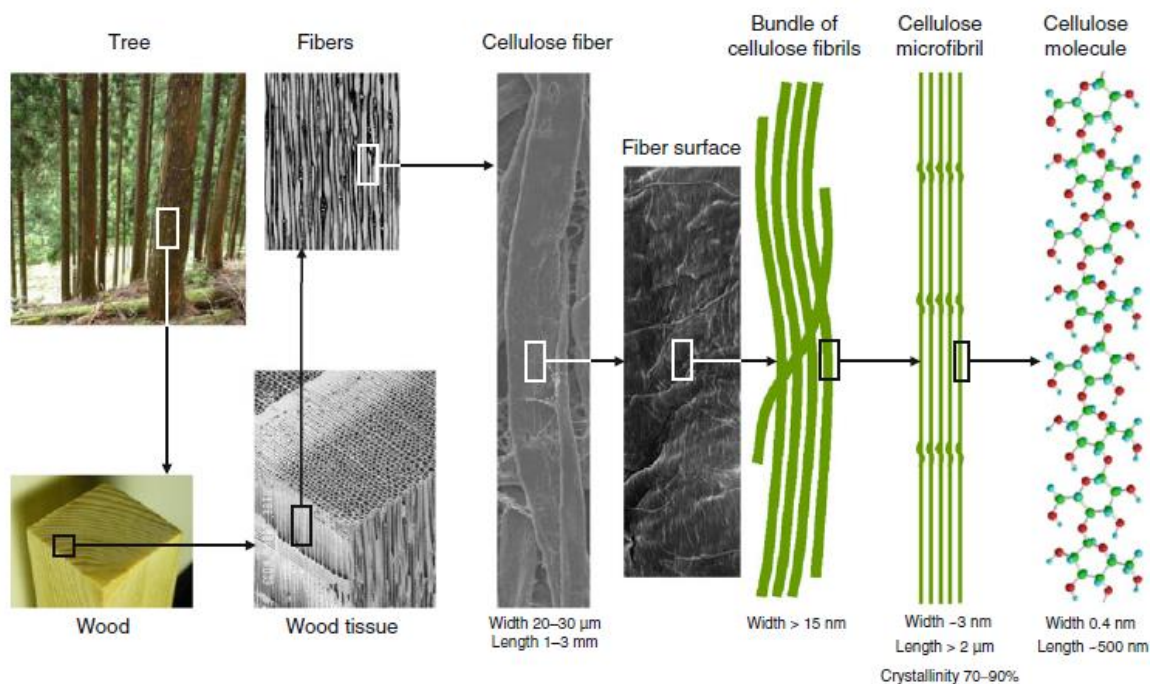


Fig. 1.2 Hierarchical structure of woof cellulose. [17]

1. 3. セルロースの特性及び用途

セルロースは、植物の生合成等によって地球上で最も多量に生産、蓄積されているバイオマスで、乾燥重量比で植物の約半分を占め、その生産量は年間 1000 億トンとされている[18]。また、セルロースは古くから我々の衣食住に直接関わる重要な材料として経験的に扱われてきたが、産業の発展とともにセルロースに関する学術的な研究も進展し、現代では紙、繊維、食料品などの日用品のみならず電子機器や医療材料、創エネルギー材料としても利用されるまでの発展を遂げてきた。近年では、化石資源の枯渇や環境保全、先述したグリーンケミストリー構築等の観点から、石油化学製品群（オイルリファイナリー）からセルロース主体のバイオマスによって形成される製品群：バイオリファイナリーへの構造転換を具体化するための研究開発が進捗しつつある[15]。

セルロース系材料は、例えば木材から取り出したパルプ繊維、溶解／再生操作を経た人工繊維やセロファンが紙、衣服、包装材料等の生活必需品に変換され、我々の日常生活に大いに役立てられている。また、各種セルロース誘導体からも工業材料が数多く生産され、例えば、耐薬品性、耐熱性、耐燃焼性に優れる酢酸セルロース（CA）は電線やコイルの絶縁体、タバコのフィルター、液晶パネルの偏光板として、水溶性エーテル化物のカルボキシメチルセルロース（CMC）は洗剤、食品、医療用途など多岐にわたる分野で使用されている（Fig. 1.3）[19]。

その一方、セルロース繊維を微細化してナノファイバーに変換し、新規素材として活用しようとする動向がある。近年の研究開発の進歩によってセルロース繊維が比較的簡便に微細（ナノサイズ）化され、実質的な最小構成単位である高結晶性のセルロースマイクロフィブリルが有する高弾性率や寸法安定性といった特徴を高機能性材料として直接利用できる環境が整いつつある。この微細化セルロース（セルロースナノファイバー、あるいはナノセルロース）に関する研究開発は今や世界的な競争下に置かれるまで熱を帯びているが、日本でも以前からセルロース材料を扱う各機関で継続的に研究が進められ、例えば製紙メーカーでは高叩解パルプの研究の延長として扱われてきた歴史がある。公的な研究機関では 2000 年前後から東京大学、京都大学、九州大学、産業技術総合研究所等でセルロースナノファイバーに関する戦略的な研究開発が進められている[20]。



Fig. 1.3 Applications of cellulosic materials.

1. 4. 微細化セルロースの種類とその特徴

木材パルプに代表されるセルロース繊維の微細化物は Fig. 1.4 に示す通り、微細化方法及び形状によって主にマイクロフィブリル化セルロース (micro fibrillated cellulose, 以下 MFC と略す)、ナノフィブリル化セルロース (nano fibrillated cellulose, 以下 NFC)、ナノ結晶セルロース (nano crystalline cellulose, 以下 NCC : 他に cellulose nanocrystal ; CNC, cellulose nanowhisker ; CNW とも称する) に大別される[17]。MFC 及び NFC はパルプに対して機械的な解繊処理, 言い換えれば高度な叩解操作を施して得られる, 比較的長繊維かつアスペクト比が高い微細化セルロースである。一方, NCC は約 64 % の硫酸を用いた加熱処理によって硫酸エステル基が導入された加水分解物の残渣を水中で解繊処理して得られるナノ分散物で, 幅 5~10 nm, 長さ 500 nm 以下程度の MFC や NFC よりもアスペクト比が低い紡錘状のものである。以下, 本研究において使用した MFC 及び NFC に関する説明を別途記載する。

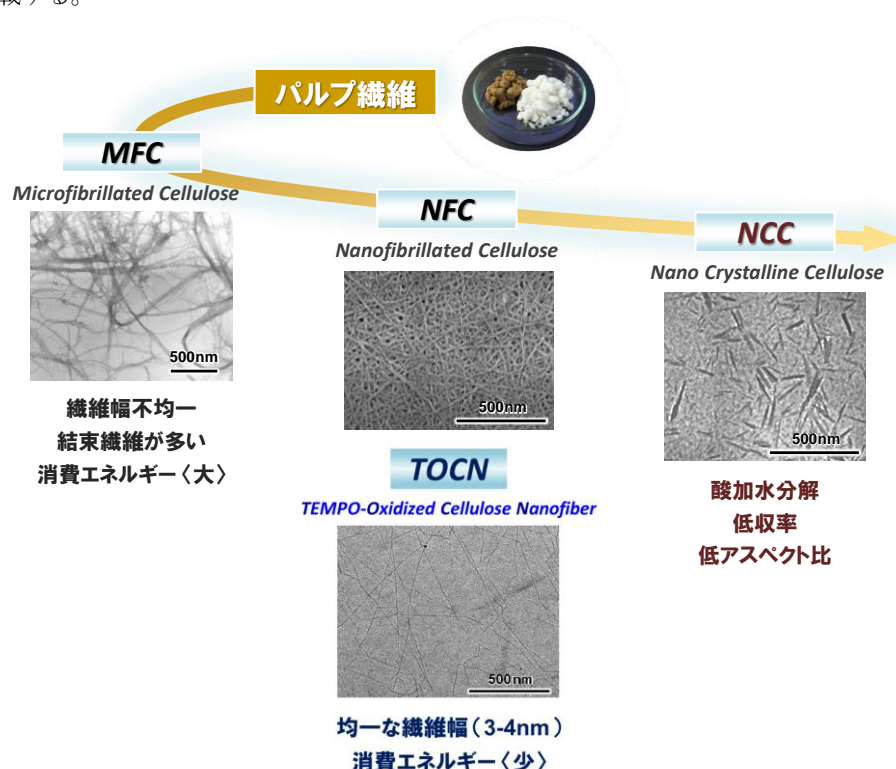


Fig. 1.4 Categories of fibrillated celluloses.

1. 4. 1. MFC

MFC は水に分散させた木材パルプ (スラリー) に対して高圧ホモジナイザーやグラインダー等による機械的な解繊処理を繰り返し行うことで得られる微細化セルロースで, 繊維幅が 10 nm~数 μm とナノオーダーまで解繊された繊維から結束状の巨大繊維までが混在しているものが一般的である[21]。商業ベースとしては, ダイセルファインケム社が「セリッシュ, CELISH」の商品名で固形分 10 % 程度の MFC を販売している[22]。MFC はフィラーや歩留り向上剤として紙の製造工程への適用が検討されている[23, 24]。また, 主にゲル状の MFC を乾燥させて得られるネットワーク状の構造体は, パルプ繊維からなるものよりも格段に細密化されており, この構造を活かしたフィルターや断熱材などの新規素材開発が行われている[25-27]。

1. 4. 2. NFC

解繊装置及び処理技術の進化によって、最近では10～20 nm の繊維幅で高度に制御された微細化セルロースが調製可能になっている[28-30]。NFCからなるフィルムやシートは高い透明度を示しつつ、機械特性、熱安定性にも優れた特徴を有している。NFCについてはコンポジット材料としての応用も期待されており、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリ乳酸などの汎用プラスチックとの複合化に関する研究が盛んに行われ[31, 32]、商用化への動きも現れている。また、NFCの調製には解繊前の酵素（による加水分解）処理が有効との報告もある[33]。一方、木材パルプに対してTEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) を触媒とした酸化反応を施すことによって、繊維幅が3～4 nm のいわゆるマイクロフィブリル単位にまで微細化された TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TEMPO-oxidized cellulose nanofiber, 以下TOCNと略す) を得ることができる[34]。

1. 5. TOCN

木材パルプに対してNaClOを主酸化剤、TEMPOとNaBrを触媒とし、pH 10前後の水中で酸化反応を行うと、結晶性のマイクロフィブリル表面にあるC6位水酸基が選択的にカルボキシル基に変換され、Fig. 1.5のようにグルコース単位とカルボキシル基が導入されたグルクロン酸単位が順番に並んだ構造となる[34, 35]。pH 10付近でのTEMPO/NaBr/NaClO系酸化反応によってグルコースユニットのC6位に配する1級水酸基が酸化されてカルボキシル基に変換される機構をFig. 1.6に示す[34]。

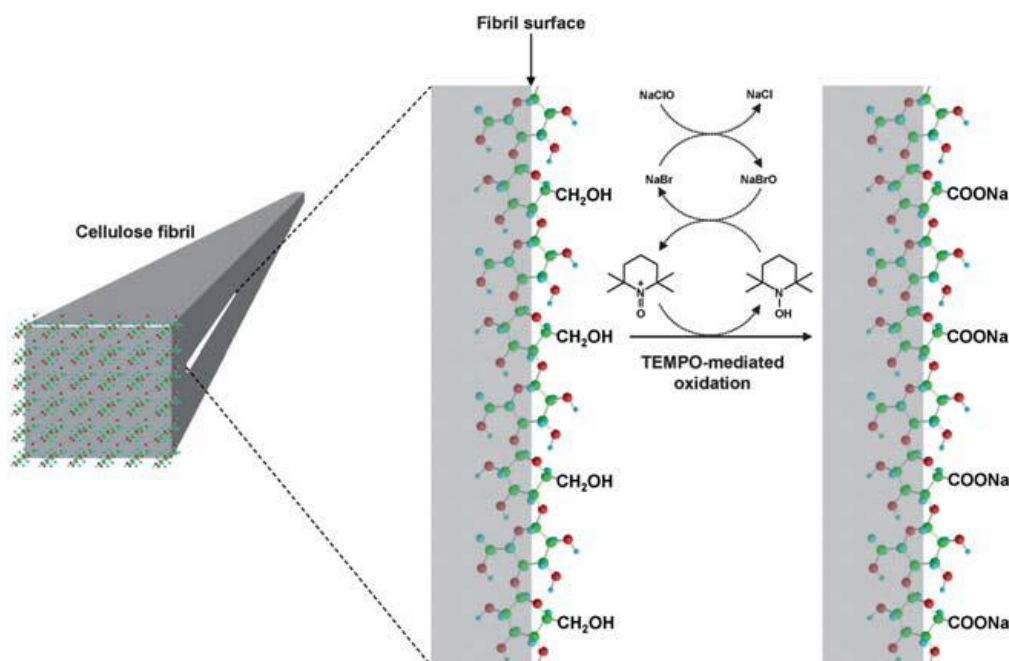


Fig. 1.5 Schematic model for the oxidation of C6 primary hydroxyls on native cellulose microfibril surfaces to C6 carboxylate groups using the TEMPO/NaBr/NaClO system. [36]

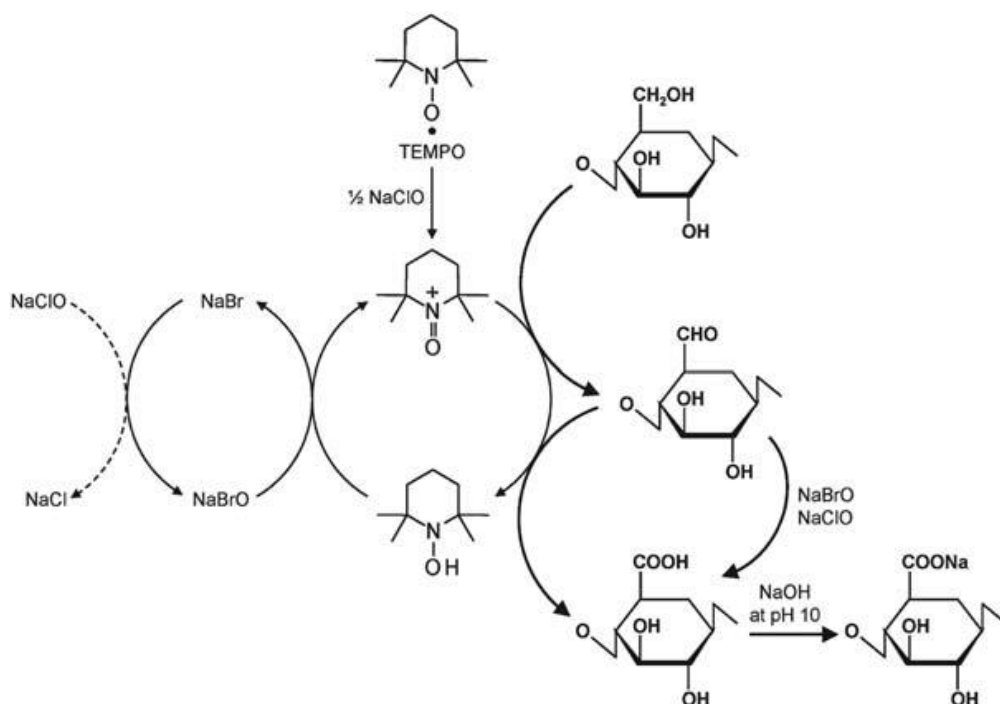


Fig. 1.6 Regioselective oxidation of C6 primary hydroxyls of cellulose to C6 carboxylate groups by TEMPO/NaBr/NaClO oxidation in water at pH 10–11. [34]

当酸化反応によって、マイクロフィブリル表面にカルボキシル基のナトリウム塩が規則正しく高密度に配列され、相対するマイクロフィブリル間に荷電反発による静電的な斥力が作用する。また、反発し合うマイクロフィブリル間に浸透圧効果によって水分子が浸入していくために、ミキサー等の軽微な機械処理によって解繊が進み、マイクロフィブリルを1本の状態で単離することが可能となった[37]。TOCNは繊維幅3～4 nm、長さ1 μm以上でアスペクト比200以上、結晶化度75%程度といった構造的特徴を有しているため、単繊維強度は2～6 GPaと市販の多層カーボンナノチューブやケブラー繊維に相当する。TOCNからなるフィルムやシート等の材料は、非常に透明で高いヤング率及び引張強度、良好なガスバリア性、熱に対する寸法安定性（低熱膨張性）を示す[38-40]。また、TOCN水分散液から強靱なハイドロゲルや、凍結乾燥や超臨界乾燥などの適切な乾燥方法を選択することで高い比表面積をもつエアロゲルを得ることもできる（Fig. 1.7）[41]。さらにFig. 1.8に示すようなTOCNを適用した複合材料に関する研究も進み、TOCNのフィラー効果による機械強度や熱安定性の改善例等が多く報告されている[42-44]。このように、木材パルプ等の生物資源から比較的簡便に入手可能なTOCNは、新たな高機能バイオ系材料として多方面から注目を浴びているNFCである。

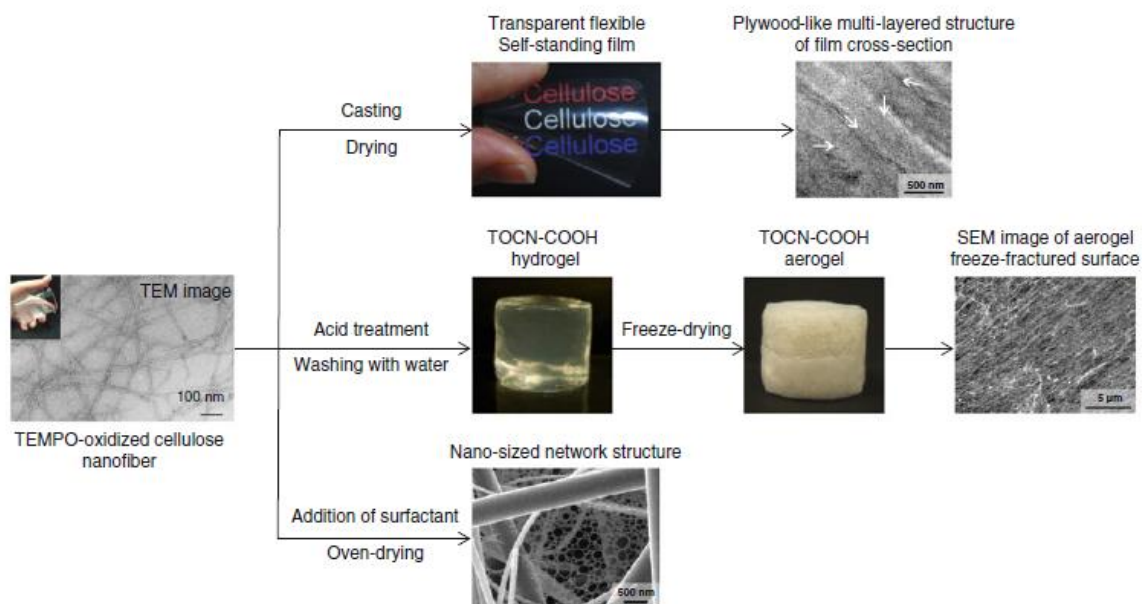


Fig. 1.7 Conversion from TOCN/water dispersion to diverse bulk materials. [17]

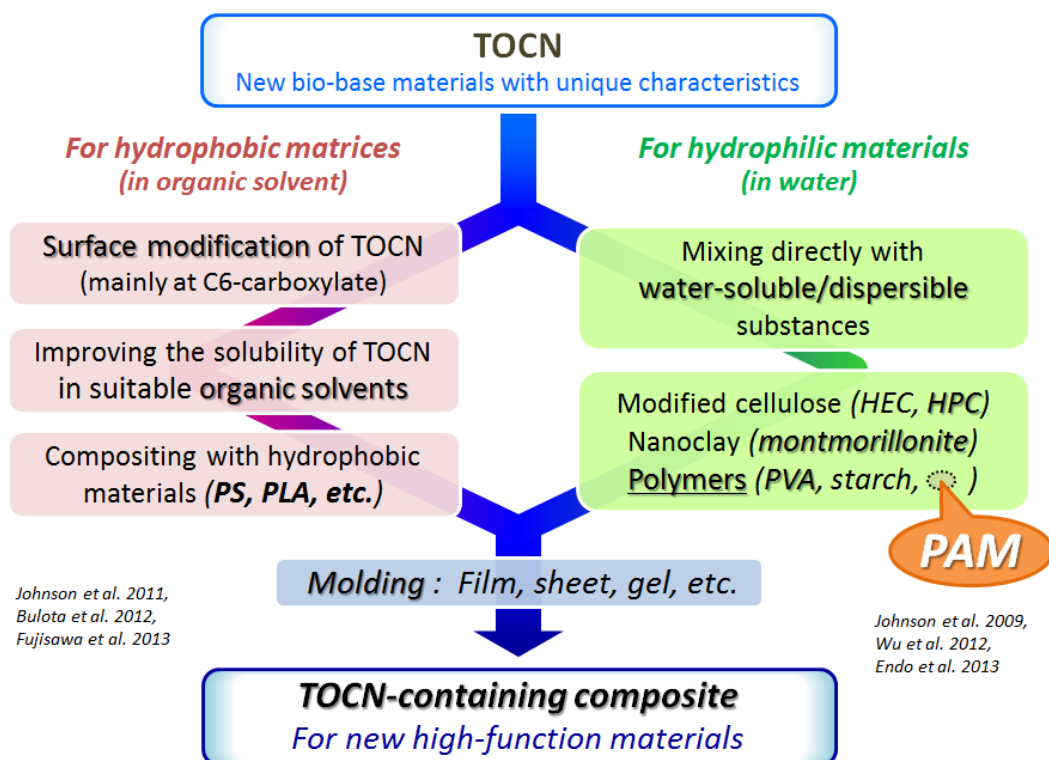


Fig. 1.8 Preceding studies on TOCN-containing composites.

1. 6. 紙パルプ、製紙産業の現状

近年の日本国内の紙・板紙の生産量及び内需量は2000年をピークに横ばい状態で推移していたが、価格修正や景気後退（リーマンショックと称される世界的な金融危機）、加えてIT技術の進歩による書籍等の電子化、広告等のペーパーレス化といった関連産業の構造転換によって2007年より減少に転じ、2013年は2007年対比-16%の2624万トンとなっている（Fig. 1.9）[45]。そのような状況の下、各製紙メーカーは事業の継続的な成長・拡大のために生産コストの低減、他社他業種との技術交流や事業統合、付加価値の高い商品のリリース、外需拡大といった施策を積極的に取っている。一方、特に大手製紙メーカーでは、従来からの製紙事業のみならず、例えば情報関連分野に用いる機能性材料の開発、バイオマス発電による新エネルギー産出等の周辺の新事業に挑戦し、製紙一辺倒の事業モデルからの脱却を図ろうとする動きも活発だが、現在もお製紙事業は紙パルプ産業の基軸と言える状況である[14, 15]。

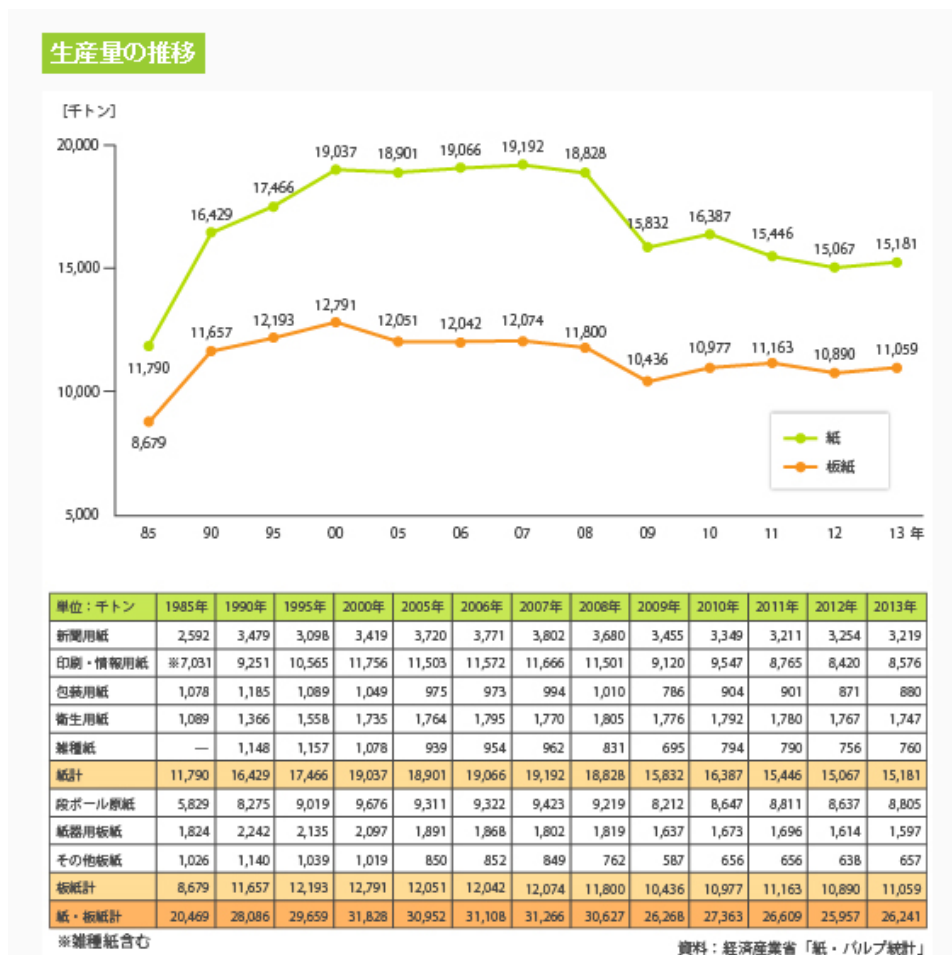


Fig. 1.9 Production volume transitions of paper and paperboard. [44]

1. 6. 1. 紙の品質及び生産性改善に貢献する製紙用薬品

紙の商業生産，すなわち良質な紙を低コストで生産するには，製紙用薬品（Papermaking chemicals）の存在が不可欠である。製紙用薬品は紙の生産効率を高め，紙品質の安定化，強度や耐水性等の付与，環境負荷の低減に貢献する工業薬品で，その用途に応じて無機塩類や有機ポリマー等の様々な成分から構成されている。主なものとして，蒸解剤，漂白剤，脱墨剤，染料，紙力増強剤，サイズ剤，填料，歩留まり向上剤，濾水性向上剤，ピッチコントロール剤，スライムコントロール剤，消泡剤，撥水剤，ドライヤー剥離剤等々が挙げられる。これら薬品の効果を十分に引き出すには，原料（パルプ）の種類，パルプスラリーの濃度／pH／電気伝導率／ゼータ電位／濾水性，フォーマーの種類（脱水，紙層形成方式）等々に応じて添加量や添加場所を的確に選択する必要がある。

1. 6. 2. 紙力発現機構と紙力増強剤

紙には，種類や用途によって様々な目標品質が設定されるが，基本的にどの紙品種にも相応の強度（紙力）が要求される。紙の強度は，単繊維自身の強度，繊維間の機械的絡み合いによる摩擦強度，そして繊維間の結合による接着強度から発現するとされ，実際には繊維間の結合強度（水素結合）が最も一般的で重要な因子である。紙層内の繊維間では Fig. 1.10 に示すようにセルロース分子や細胞壁内外に存在するヘミセルロース分子中の水酸基どうし，あるいは水分子を介した間接的な水素結合を形成して多孔質のシート構造を保っている（セルロースの比重 1.5 に対し，一般的な紙の比重は 0.6 程度）。後述する紙力増強剤はこの水素結合の数を増加させる役割を持ち，ポリアクリルアミド（polyacrylamide，以下 PAM と略す）分子内のアミド基（ $-\text{CONH}_2$ ），デンプンや PVA 分子内の水酸基がセルロース分子中の水酸基と水素結合を形成して離れた繊維間の橋渡しをすること，また荷電中和や物理的架橋によりパルプ繊維を凝集させ，繊維どうしの接点数を増加させることで乾燥強度が向上すると考えられている[46]。

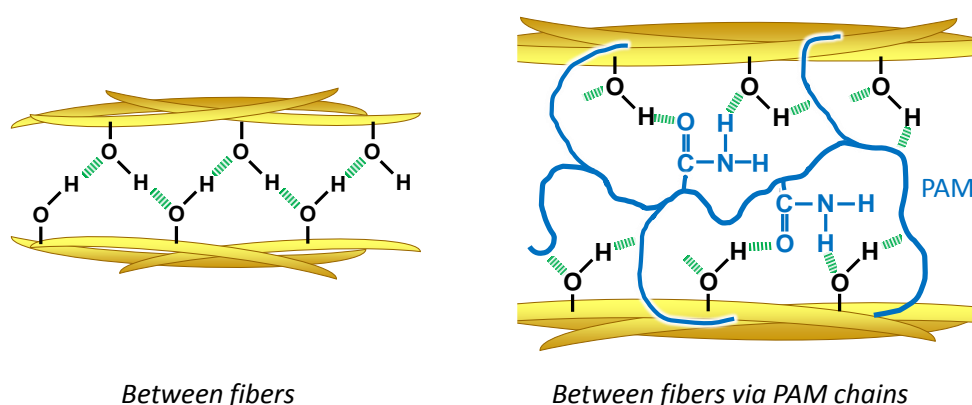


Fig. 1.10 Structures of hydrogen bonds between cellulose fibers in paper.

紙力増強剤は、その名の通り紙力を増強させるための薬剤で、パルプスラリーに添加する内添用と紙表面に塗布する塗工（外添）用があり、内添のものは乾燥紙力増強剤と湿潤紙力増強剤に分類される。乾燥紙力増強剤にはカチオン性あるいは両イオン性の PAM、変性デンプンが一般的に使用され、塗工タイプではポリビニルアルコールが使用されることも多い。湿潤紙力増強剤は、紙器、ティッシュペーパー、耐水段ボール等の、濡れた状態で使用する際の強度を付与させるもので、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアミン等が用いられる[46]。

1. 6. 3. PAM

1) PAM の変遷

乾燥紙力増強剤として、古くはデンプンや植物ガムといった多糖類系の天然高分子化合物が使用されていたが、近年の石油化学と合成高分子化学の進歩によって 1960 年代以降に実用化されるに至った PAM が現在の日本国内では主流となっている。PAM 系紙力増強剤は、抄紙環境や消費者が必要とする紙品質の変化に伴う製紙メーカーからの要求に対応しながら、重合・変性技術の革新と共に進化し続けてきた。歴史的には 1960 年代にアニオン性 PAM が世に登場して以降、1970 年代にマンニヒ変性 PAM（カチオン性）、1980 年代にホフマン変性 PAM（カチオン性）、次いで両イオン性の共重合 PAM が開発、使用されるに至っている（Fig. 1.11）。その後共重合 PAM は架橋、分岐技術の向上による高分子量化、ポリマー中のイオン配置制御によるポリイオンコンプレックス形成の制御技術導入等によって高機能化され、各抄紙条件に適合した PAM が供給されている[46, 47]。

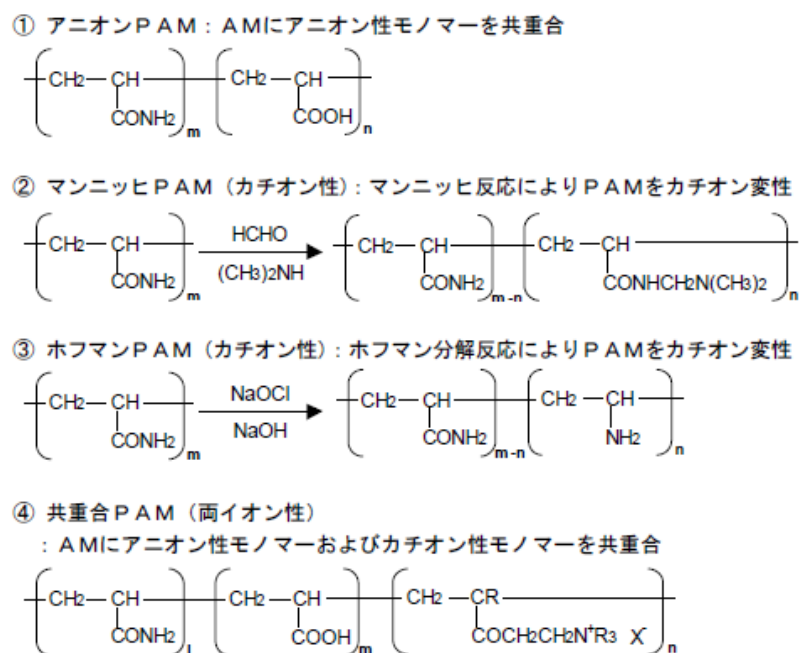


Fig. 1.11 Typical compositions of various PAMs for dry strengthening agent.

2) PAM の構成とその効果

紙力増強剤として使用される PAM は、繊維間結合を補強する役割を果たすアクリルアミドを主成分とし、水中でパルプ繊維に吸着するためのイオン成分（カチオン性あるいはアニオン性を示す官能基）が必要量組み込まれた共重合ポリマーである。合成方法は、水を溶媒とする溶液重合が主体で、アクリルアミドと各イオン性を示すビニルモノマー（アニオン性：アクリル酸等、カチオン性：ジメチルアミノエチルアクリレート等）、架橋剤、連鎖移動剤、その添加剤（キレート剤、pH 調整剤）を APS（過硫酸アンモニウム）に代表される過硫酸塩やアゾ基含有化合物、有機過酸化物等を開始剤としたラジカル重合によってポリマー化することで得られる。（合成工程の概略は第 2 章の Fig. 2.3 を参照）。

紙原料であるパルプスラリーに添加された PAM は、イオンの相互作用を介して繊維に吸着されると、荷電中和や物理的架橋作用によって繊維を凝集して繊維間の結合点を増加させ、更に PAM とセルロースとの間に水素結合を新たに形成することで紙力の増強を果たす。PAM はまた、原料モノマー種の配合比率や合成条件の設定によって、ポリマーサイズ：分子量や架橋／分岐度、電荷量並びに希薄溶液中におけるポリイオンコンプレックス形成能力等を自在に制御することが可能で、古紙品質の低下、抄紙機の高速度化、高クローズド化といった薬品効果発現の観点からは過酷な抄紙条件でもパルプへの吸着率を高め、繊維や填料の歩留まりを改善し、安定且つ優れた紙力効果を発揮することが可能な紙力増強剤である[46, 47]。

3) PAM の生産量及び今後の動向

PAM の年間使用量（2003 年、固形換算）は、日本国内では主に紙力増強剤として 34,500 トン、排水処理用凝集剤として 17,250 トン、その他（繊維加工剤、土壌改質剤、他）5,750 トンとなっており、紙力増強剤用途が全体の 60 % を占めている[48]。一方、国外では排水処理剤、石油増進回収(EOR: Enhanced oil recovery) 用ポリマーとしての用途が主体で、紙力増強剤は 15 ~ 20 % 程度の比率となっている[30]。国内の主用途である紙力増強剤に関しては、2007 年の 37,000 トンをピークに使用量が減少し、2013 年は 30,000 トン程度に止まっている[49]。この傾向は紙の生産量に呼応しているため、紙生産量が停滞している昨今では PAM 使用量の伸びも期待できず、今後の PAM の研究開発には高機能化のみならず、他用途の開拓や合成技術の他製品への流用を考慮すべき状況にある。

1. 7. 研究の目的

本研究では紙力増強剤, 言い換えればパルプ繊維に対する優れた補強剤である PAM を利用した新規セルロース系材料の創製を目的に, セルロースナノファイバーと PAM からなる複合材料の特性及び構造解析を行うこととした。

セルロース材料の代表格であるパルプに関しては, 製紙用途に限れば将来的に顕著な需要の伸びは期待できないものの, パルプ繊維を微細化して得られるセルロースナノファイバー (ナノセルロース) が新たな高機能性材料として利活用可能な見通しが立ち, 日進月歩の研究開発が各機関で行われている。一方パルプ繊維から作られる, 我々に馴染み深い「紙」は, そのままであれば空隙が大きくて緩衝性や優れた吸湿性を有する反面, 強度や耐水性に乏しいものであるが, 目的に応じた様々な化学的 (薬品) 処理によって改質することが可能である。そこで, パルプ繊維由来のセルロースナノファイバーについても紙の場合と同様の, あるいは類似した方法で改質することによって新たな機能付与が可能なのではないかと考え, PAM によるセルロースナノファイバーの補強・改質に関する研究を進めることとした。また, 本研究を通じて新規ナノセルロース/PAM 複合材料の創製を試みるとともに, セルロースナノファイバー, PAM それぞれの新たな用途開拓や更なる研究開発に有益な成果をフィードバックすることも考慮した。

具体的には, セルロースナノファイバーの中でも均一なマイクロフィブリル単位まで解繊, 微細化され, なお且つアスペクト比が高い TOCN を主材料に, 分子量や電荷量等を制御した PAM を適宜複合した分散液と, その分散液から得られるフィルムやシートの物性, 構造の解析を通じて, 上記目的の達成を目指して各研究を行った (Fig. 1.12)。

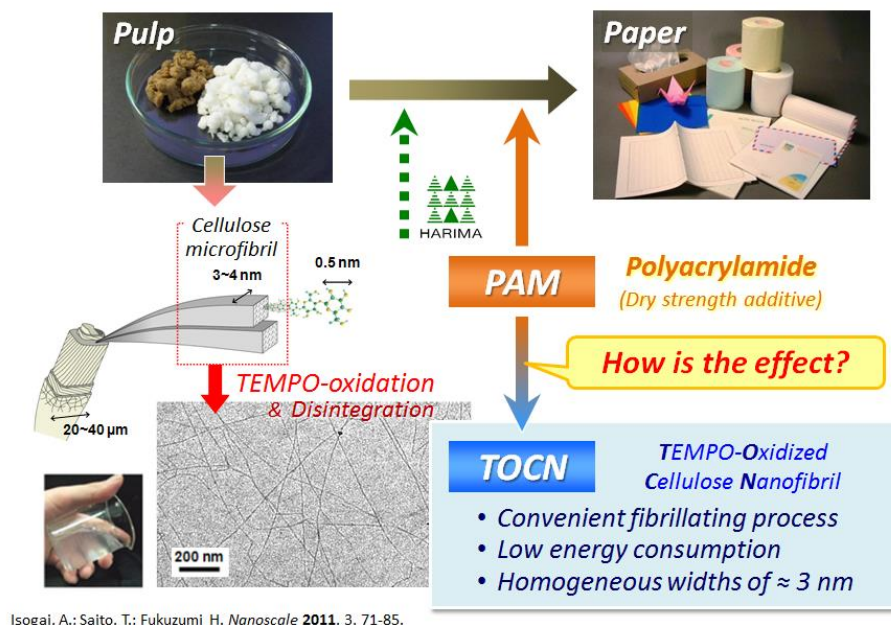


Fig. 1.12 The objective of this study.

参考文献

- [1] J-Net21 HP「ここが知りたい REACH 規則／グリーンケミストリー法とは」<http://j-net21.smrj.go.jp/well/reach/column/110121.html>.
- [2] 岩田忠久 (2012) 生分解性バイオポリエステルの新展開, 高分子 61(4) 188-191.
- [3] Fujisawa S, Saito T, Kimura S, Iwata T, Isogai A (2014) Comparison of mechanical reinforcement effects of surface-modified cellulose nanofibrils and carbon nanotubes in PLLA composites. *Composites Science and Technology* **90**:96-101
- [4] 日本バイオプラスチック協会 HP, <http://www.jbpaweb.net/index.htm>.
- [5] 日本ガイシ株式会社 HP, <http://www.ngk.co.jp/product/automobile/diesel/index.html>.
- [6] Koga H, Umemura Y, Kitaoka T (2011) Design of catalyst layers by using paper-like fiber/metal nanocatalyst composites for efficient NOX reduction. *Composites Part B: Engineering* **42**: 1108-1113
- [7] Tsutumi Y, Koga H, Qi ZD, Saito T, Isogai A (2014) Nanofibrillar chitin aerogels as renewable base catalysts. *Biomacromolecules* **15**:4314-4319
- [8] 図で見る環境白書, 昭和 48 年版, 環境庁企画調整局 編
- [9] 愛媛県 HP, 環境アセスメント, <http://www.pref.ehime.jp/kankyoku/k-hp/theme/assessment/tosho/>
- [10] 日本製紙株式会社発表資料, www.nipponpapergroup.com/news/news00020401.html
- [11] 岩崎誠 (2014) クラフトパルプ漂白の基礎, 紙パ技協誌 **68**:841-850
- [12] Paleologou M (2001) Progressive system closure: a Canadian perspective. *Jpn. Tappi J.* **55**:1110-1128
- [13] 荒木廣 (2004) ヨーロッパ・北米製紙産業における排水量削減の現状とそのドライビングフォース, 紙パ技協誌 **58**:871-886
- [14] 境野信 (2012) 木質バイオマスからのバイオエタノール製造技術, 第 47 回繊維学会紙パルプシンポジウム講演要旨集所収, pp.19-34
- [15] 南里泰徳 (2012) 製紙産業における今後のバイオマス利活用, 第 47 回繊維学会紙パルプシンポジウム講演要旨集所収, pp.35-43
- [16] 磯貝明 (2001) 『セルロースの材料科学』東京大学出版会, pp.1-3
- [17] Isogai A (2013) Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *J Wood Sci.* **59**:449-459
- [18] 井上敏雄 (2008) 『セルロースの辞典, 新装版』所収, セルロース学会編集, 朝倉書店, pp.409-410.
- [19] 飯塚堯介, 岡島邦彦 (2008) 『セルロースの辞典, 新装版』所収, セルロース学会編集, 朝倉書店, pp.2-18.

- [20] 岩崎誠 (2012) 木材と木材パルプ利用の可能性とその動向, 第 47 回繊維学会紙パルプシンポジウム講演要旨集所収, pp.1-17
- [21] Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR (1983) Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **37**:815–823
- [22] ダイセルファインケム株式会社 HP. <http://www.daicelfinechem.jp/business/wspdiv/celish.html>.
- [23] Taipale T, Österberg M, Nykänen A, Ruokolainen J, Laine J (2010) Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* **17**:1005-1020
- [24] Hamada H, Bousfield WD (2010) Nanofibrillated cellulose as a coating agent to improve print quality of synthetic fiber sheets. *Tappi J.* **9** (11) 25-29
- [25] Nakagaito AN, Yano H (2005) Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A* **80**:155-159
- [26] Lavoine N, Desloges I, Khelifi B, Bras J (2014) Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* **90**:735– 764
- [27] Lavoine N, Desloges I, Khelifi B, Bras J (2014) Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *J. Mater. Sci.* **49**:2879–2893
- [28] Uetani K, Yano H (2011) Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender. *Biomacromolecules* **12**:348–353
- [29] Okahisa Y, Abe K, Nogi M, Nakagaito AN, Nakatani T, Yano H (2011) Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. *Comp. Sci. Technol.* **71**:1342–1347
- [30] Kose R, Mitani I, Kasai W, Kondo T (2011) “Nanocellulose” as a single nanofiber prepared from pellicle secreted by *gluconacetobacter xylinus* using aqueous counter collision. *Biomacromolecules* **12**:716–720
- [31] Okashita Y, Yoshida A, Miyaguchi S, Yano H (2009) Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Comp. Sci. Technol.* **69**:1958–1961
- [32] Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H (2010) Thermomechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced partially crystallized PLA composites. *Cellulose* **17**:771–778
- [33] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykanen A, Ahola S, Osterberg M, Ruokolainen J, Laine J, Larsson PT, Ikkala O, Lindström T (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **8**:1934–1941
- [34] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **3**:71–85
- [35] Isogai A, Kato Y (1998) Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* **4**: 153-164.

- [36] Okita Y, Saito T, Isogai A (2010) Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* **11**:1696–1700
- [37] Saito T, Hirota M, Tamura T, Kimura S, Fukuzumi H, Heux L, Isogai A (2009) Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules* **10**:1992–1996
- [38] Iwamoto S, Kai W, Isogai A, Iwata T (2009) Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* **10**:2571–2576
- [39] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A (2009) Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* **10**:162–165
- [40] Saito T, Kuramae R, Wohler J, Berglund LA, Isogai A (2013) An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules* **14**:248–253
- [41] Kobayashi Y, Saito T, Isogai A (2014) Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angew. Chem.* **126**:10562–10565
- [42] Johnson RK, Zink-Sharp A, Renneckar SH, Glasser WG (2009) A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix. *Cellulose* **16**:227–238
- [43] Endo R, Saito T, Isogai A (2013) TEMPO-oxidized cellulose nanofibril/poly(vinyl alcohol) composite drawn fibers. *Polymer* **54**:935–941
- [44] Fujisawa S, Ikeuchi T, Takeuchi M, Saito T, Isogai A (2012) Superior reinforcement effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in polystyrene matrix: optical, thermal and mechanical studies. *Biomacromolecules* **13**:2188–2194
- [45] 日本製紙連合会 HP, <https://jpa.gr.jp/>.
- [46] 小保方隆夫 (2004) 『ウェットエンド化学と製紙薬品の最先端技術』所収, 尾鍋史彦 監修, シーエムシー出版, pp.151-169
- [47] Yoshimoto Y, Iwasa Y, Fujiwara T (2004) Study on the mechanism of PAMs as paper dry strength agents. *Proc. 71st Pulp Paper Res. Conf.*, pp. 123–125
- [48] 平成 17 年度 NEDO「化学物質のリスク評価及びリスク評価手法の開発」プロジェクト, 化学物質の排出経路データシート, アクリルアミド.
- [49] ハリマ化成株式会社推定データ

第2章 水溶性ポリマーによる TOCN フィルムの改質

2. 1. はじめに

セルロースナノファイバーに対する PAM の応用研究を行うにあたり、本章でまず TOCN と PAM の複合材料の創製を試みた。PAM は 1. 6. 3. 項で説明した通り、アクリルアミドを基本骨格とし、様々なモノマーを共重合させることでイオン性や分子量、分岐度を自在に制御できる、大変有用な水溶性の合成ポリマーである。TOCN に複合する PAM は、TOCN と同じく負電荷を持つアニオン性 PAM（以下 A-PAM）を適用した。PAM のイオン性については、共重合させるモノマーを適宜選定することでアニオン性やカチオン性（C-PAM）、アニオン／カチオンの両イオン性、あるいはノニオン性（N-PAM）にすることが可能であるが、事前の簡易的な実験から、TOCN と相反する電荷を持つカチオン性 PAM や両イオン性 PAM を複合した際には、TOCN とイオンの相互作用による凝集体を形成し、複合材料として成形し難いと想定された。加えて、PAM にもある程度の負電荷を持たせたほうが、TOCN のナノ分散性を妨げずに複合できると考えたため、最初の取りかかりとして A-PAM を適用した。TOCN/PAM 複合材料は、作製の簡便さ、使用する材料の節約、今後のアプリケーションとしての多様性等を考慮した上でフィルムとして成形し、各種特性を評価、解析することとした。

本研究では TOCN と複合する水溶性ポリマーとして PAM の他に、ポリビニルアルコール（以下 PVA）とデンプンを使用した。ポリ酢酸ビニル（酢酸ビニルモノマーの重合体）のけん化物である PVA は、接着剤、バインダー、界面活性剤、乳化剤として広く使用され、偏光フィルムの主材料としても用いられる水溶性のポリマーで、構造上、繰り返し単位内に水酸基が存在するため、PAM と同様に高い水素結合能力を有している[1, 2]。一方、分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ の多糖類であるデンプンは、セルロースと同一構成単位であるグルコースが α -(1→4) 結合あるいは α -(1→6) 結合によって重合した天然ポリマーで、直鎖状で低分子量のアミロースと分岐状で高分子量のアミロペクチンから構成される[3]。両ポリマーの選定においては、何れも一般的な水溶性ポリマーで PAM と同様に製紙用の紙力増強剤としても使用されていることに加え、PVA の水素結合能力の高さ、デンプンの TOCN（セルロース）との親和性（構成単位的一致）と分子量の高さを考慮した。参考として、後述する 2. 2. 6. 項の方法に準じて当方で測定した各ポリマーの分子量と電荷量を Table 2.1, PVA 及びデンプンの模式的な構造を Fig. 2.1, Fig. 2.2 にそれぞれ示す。

Table 2.1 Properties of aqueous solution containing either PAM, PVA, or starch.

Polymer	Type	Mw (10^6 g/mol)	Electric charge of 0.05 % solution (meq/g, pH 7)
PAM	Anionic	2.06	-1.02
PVA	Completely hydrolyzed	0.13	-0.02
Starch	Oxidized	4.31	-0.10

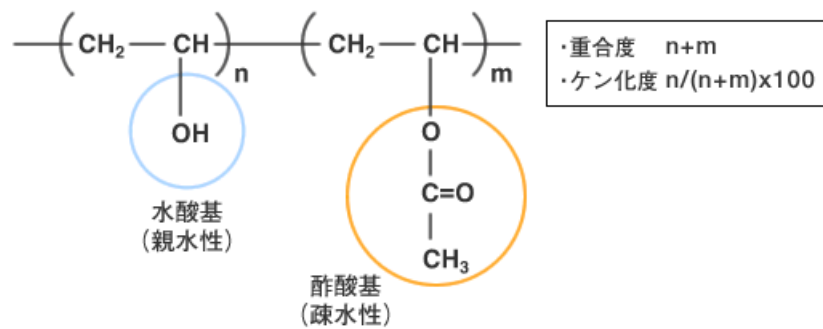


Fig. 2.1 Typical structure of PVA. [2]

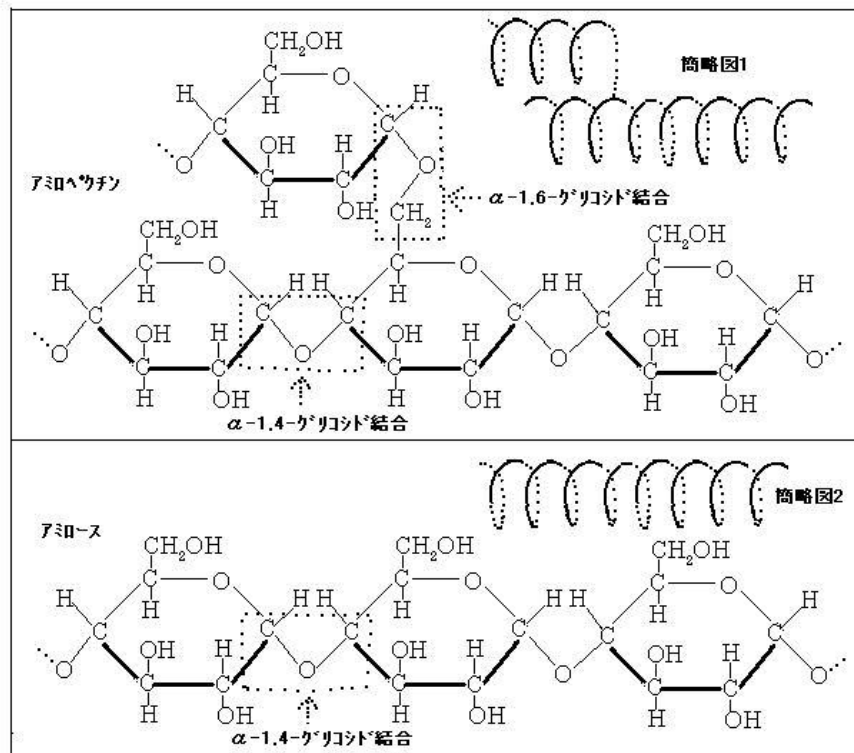


Fig. 2.2 Typical structure of starch; amylose and amylopectin

2. 2. 実験

2. 2. 1. 試料

市販の針葉樹パルプ (SBKP) を叩解処理せずに使用した (730 ml C.S.F)。シート状の SBKP を水道水に浸漬してスラリー状にし, 1 M HCl とイオン交換水で洗浄 (脱ミネラル) 処理を行った後, エタノールを 10 重量 % 含んだ水に再度浸漬してから搾りし, 固形分 20 % 程の含水状態で保存した [4]。TEMPO 触媒酸化では, 市販の NaClO (次亜塩素酸ナトリウム, 濃度 2 M, 有効 12 % 水溶液), NaBr (臭化ナトリウム), TEMPO をそのまま使用した。PAM の原料として, アクリルアミド (50 % 水溶液, 三井化学(株)製), アクリル酸 (98 %, (株)日本触媒製), 連鎖移動剤, 過硫酸アンモニウム (和光純薬工業(株)製) を使用した。PVA は日本酢ビ・ポバール(株)製の JF-17 (完全ケン化タイプ, ケン化度 98 % 以上) を, デンプンは日本食品加工(株)の酸化デンプン MS #3800 を使用した (デンプン種 (アミロース量) 等はメーカー非公表)。PVA 及びデンプンは, それぞれ加熱処理によって水溶化した後に使用した。他の全ての試薬は, 市販の特級のものをそのまま使用した。

2. 2. 2. TEMPO 酸化パルプの調製

TEMPO 触媒酸化パルプ (TEMPO-oxidized cellulose, 以下 TOC と称す) は SBKP から既報の方法によって調製した [4]。洗浄後のパルプ 1 g に対し, NaBr 1 mmol, TEMPO 0.1 mmol, NaClO 5 mmol を加えたスラリーを攪拌しながら, 0.5 M NaOH を適宜添加して pH 10 に保ち, 室温で 2 h 反応させた。続いて pH 4.8 の酢酸緩衝液中で, 12.6 mmol の NaClO₂ による追酸化反応を 48 h 行った。得られた TOC 中のカルボキシル基量 (単位 mmol/g) と粘度平均重合度 (DP_v) は, それぞれ 1.36, 600 であった (2. 2. 6. 項に示した測定方法による算出値)。

2. 2. 3. TOCN の調製

0.15 重量 % の TOC スラリー 100 g にホモジナイザー (Excel Auto ED-4, (株)日本精機製作所製) で 15,000 rpm, 5 分間の解繊処理, 引き続き 6 分間の超音波分散処理 (US-300T, (株)日本精機製作所製, 26 mm チップ使用) を行った。得られた水分散液を 12,000rpm, 10 分間で遠心分離して夾雑物 (未解繊の繊維など) を除去し, 無色透明の TOCN の水分散物を得た (Fig. 2.3)。遠心分離による夾雑物除去操作前後の濃度から算出されるナノファイバー回収率は 95 % 以上であった。

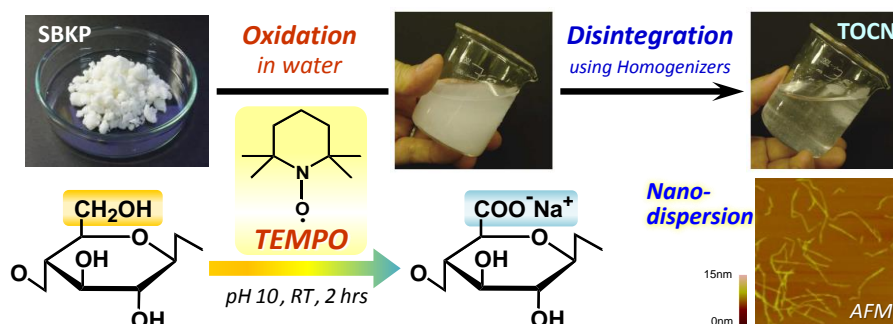


Fig. 2.3 Photographs of the SBKP, TOC aqueous slurry, and TOCN aqueous dispersion through the preparation process of TOCN.

2. 2. 4. PAMの調製

本章で用いた PAM は、アクリルアミドとアクリル酸、微量の架橋剤や連鎖移動剤、キレート剤等を超純水 (Milli-Q) 中でランダム重合して得られた共重合ポリマーを使用した。代表的な合成処方 を以下及び Fig. 2.4 に示す。還流装置を付けた 500 ml の 4 つ口フラスコに 50 % アクリルアミド水溶液 77 g, 98 % アクリル酸 4.5 g, メタアリルスルホン酸ナトリウム 0.1 g, 水酸化ナトリウム 2.2 g, 水 300 g を入れ、窒素置換し、60 °C に加温した。その後、0.5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 10 g を加えてラジカル重合反応を開始させた。85 °C で 2 時間反応させた後に反応を停止し、固形分 10.6 %, pH 5.9, 粘度 4,300 mPa・秒, 重量平均分子量 (以下、分子量と称す) M_w 206 万, 分子量分布 M_w/M_n 5.7, 電荷量 -1.02 meq/g (pH 7 に調整した 0.05 % 水溶液の測定値) の PAM を得た。

2. 2. 5. TOCN/ポリマー複合フィルムの作製

0.15 % (w/w) に調製した TOCN 水分散液, 各ポリマー (PAM, PVA, デンプン) の水溶液を所定の比率で混合し (pH 6~7), 30 分間攪拌後, 減圧下で脱気処理した。得られた 20 g の分散液をポリスチレン製のシャーレ (内径 50 mm) に注ぎ込み, 無対流/換気口付きの乾燥機内で 40 °C, 2 日かけて水分を蒸発させることによって, 厚さ約 10 μ m の自立した TOCN/ポリマー複合フィルムを作製した。複合フィルムの各分析には 23 °C, 50 % RH の条件下 (恒温恒湿室) で 1 日以上保管したものを使用した。

2. 2. 6. 分析

1) 水溶性ポリマーの分析

ポリマー (PAM, PVA, デンプン) の分子量は, 示差屈折 (RI) 検出器, 直角光散乱 (RALLS) 検出器, 差圧粘度検出器を装備したサイズ排除クロマトグラフィー (SEC-RALLS-VIS : VISCOTEK 社製 TDA-302 system) を用いた分析によって決定した。SEC 測定は以下の条件で行った: サンプル濃度 0.1 %, 注入量 500 μ L, 溶離液 0.05 M-pH 6.8 リン酸塩緩衝液, 流速 0.8 mm/min, カラム温度 40 °C, ガートカラム 1 本 (TSKgel guardcolumn PW, 東ソー(株)製), 分画カラム 2 本 (TSKgel GMPWXL, 東ソー(株)製)。測定サンプルは pH 6.8 リン酸塩緩衝液で希釈し, 1.0 μ m のメンブランフィルターで濾過した。固有粘度や分子量等, ポリマーに関する情報は付属のソフト OmniSEC version 4.7 による解析結果から得た。ポリマーの電荷量はコロイド滴定によって算出した。コロイド滴定には市販の流動電流検出器 (PCD-04, Mutek 社製), カチオン性の滴定液には 0.0025 N ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド, アニオン性の滴定液には 0.0025 N ポリビニル硫酸カリウムを用いた。なお, 各ポリマー及びポリマー混合液の電荷量に関しては, 特に断りがない限り pH 7 に調製した 0.05 % 水溶液の測定値とする。

2) パルプ中のカルボキシル基量の測定

SBKP や TOC 中のカルボキシル基量は, 電導度滴定法によって求めた[5]。100 mL ビーカーにパルプ 0.2 g, 水 55 mL, 0.01 M 塩化ナトリウム水溶液 5 mL を加えて, 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 8~9 程度とした後, パルプが十分に分散するまで (30 分程度) スターラーで攪拌した。その後, 0.1 M 塩酸を加えて pH を 2.5~3.0 としてから 10 分程度攪拌し, 0.05 M 水酸化ナトリウム水溶液を

pH が 11 程度になるまで 0.1 mL/min で定速注入した。当滴定で得られた pH と電導度からカルボキシル基を算出した。自動滴定装置は AUT-211, pH 及び電導度の測定は MM-60R (共に東亜ディーケーケー(株)製) を用いた。

3) セルロース系材料の重合度測定

木材セルロース類 (SBKP, TOC, 及び TOCN) の粘度平均重合度 (viscosity-average degrees of polymerization: DP_v) は、銅エチレンジアミン溶液に溶解させた各サンプルのキャピラリー粘度計による測定値から算出した[6]。セルロース試料 0.04 g に水 10 ml, 0.5 M 銅エチレンジアミン溶液 10 ml を加えて 30 分攪拌し、試料を溶解させた。20 °C の恒温水槽に設置した粘度計にサンプル 10 ml を注入し、5 分間静置した後に測定を行った。試料及びブランクの測定値から算出した極限粘度数 $[\mu]$ から Mark-Houwink-Sakurada 式 ($[\mu]=5.7 \times 10^{-3} \times \text{DP}_v$) を用いて DP_v を求めた。

4) フィルムの分析

TOCN/ポリマー複合フィルムの光透過率は、紫外-可視分光光度計 (V-670, 日本分光(株)製) で測定した。複合フィルムの厚さは、分光光度計で検出された干渉パターンから、内蔵された解析プログラムに基づいて算出された値を適用した[7]。厚さ算出に必要な複合フィルムの屈折率は 1.55 とした。複合フィルムの表面形態は AFM のタッピングモードで観察した (Veeco Instruments 社, Nanoscope IIIa 使用)。フィルムの引張強度は、500 N のロードセルを搭載した(株)島津製作所製の EZ-TEST tensile tester を用いて測定した。引張り試験は 30 mm × 2 mm にカットしたサンプルを用いてスパン 10 mm, 速度 1 mm/min で行い、各サンプルにつき 10 点測定した。含水率は恒温恒湿 (23 °C, 50 % RH) 条件における重量と乾燥状態 (105 °C, 12 時間乾燥後) における重量の差から算出した。熱膨張率は(株)島津製作所製の TMA-60 を用い、窒素雰囲気下、荷重 0.03 N, 120 °C で 10 分間熱処理後、5 °C/min で 30 °C から 120 °C まで昇温させ、測定した。

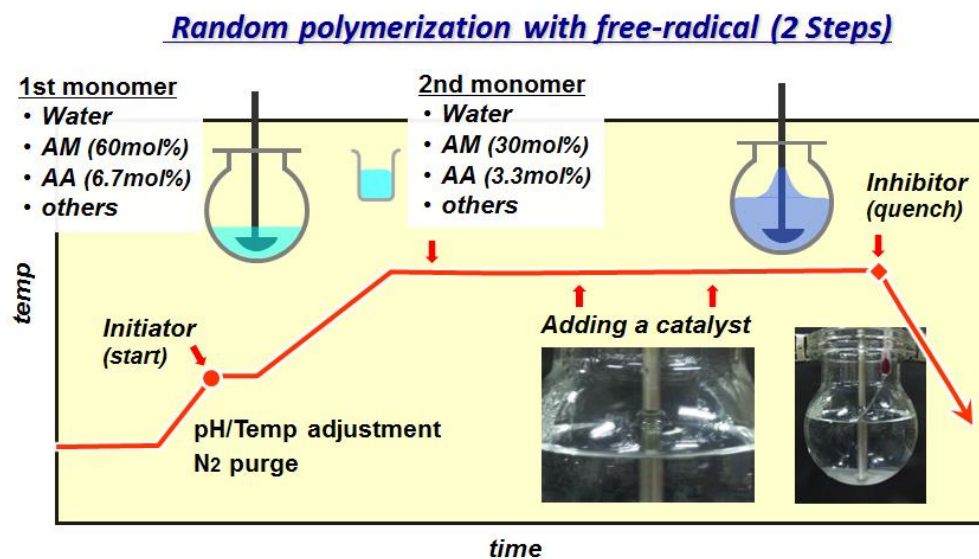


Fig. 2.4 Typical synthesis process of anionic PAM. Monomer composition: acrylamide/acrylic acid=90/10 (mol%) .

2. 3. 結果と考察

2. 3. 1. TOCN/PAM 複合フィルムの作製

TOCN の水分散液は高い透明性と複屈折を有し、その水分散液から得られるフィルムについても高い透明性を有することが知られている[8-11]。本研究では、まず TOCN と A-PAM による複合フィルムの作製を行った。

カルボキシル基量 1.36 mmol/g の TOCN 水分散液と、Mw 206 万、電荷量 -1.02 meq/g（理論カルボキシル基量 1.30 mmol/g）の A-PAM 水溶液の外観はいずれも無色透明で、両者からなる混合分散液には、PAM の複合比率に関わりなく高い透明性（Fig. 2.5a）と複屈折性が見られ、PAM 複合後も TOCN が均一な分散性を維持していることが確認された。それらの混合分散液をキャスト、乾燥することで、TOCN のみからなるフィルムと同様の透明性を有する自立した（基材なしの）TOCN/PAM 複合フィルムが得られた（Fig. 2.5b）。また、TOCN 100 %、PAM 100 %、TOCN/PAM 複合フィルムの UV-VIS スペクトル（Fig. 2.5c）には高い光透過率並びに明瞭な干渉縞が観察され、PAM を複合しても厚みの均一性や表面の平滑性に優れていることが判明した[12-14]。当現象も TOCN のナノ分散性が維持されていることを反映していると考えられる。一方、PAM の複合比率が多くなると（50 % から 90 % : 重量比、以降 TOCN と PAM の複合比率は全て重量比で表す）光透過率並びに干渉縞の波高が徐々に低下し、PAM 75 % 複合時に最小の透過率、75 % 及び 90 % で干渉縞の消失が見られた。

また、AFM による複合フィルム表面の形態観察を実施したところ、TOCN がランダムに配向し、PAM の複合によってもその状況はほぼ変化しないことが明らかになった（Fig. 2.6）。なお、Fig. 2.5 の TOCN フィルム、TOCN/PAM 複合フィルムをつぶさに観察すると PAM の複合によって TOCN がやや膨張しているように見え、TOCN が PAM に覆われていると解釈することも出来るが、画像プロフィールからは有意差は得られなかった。

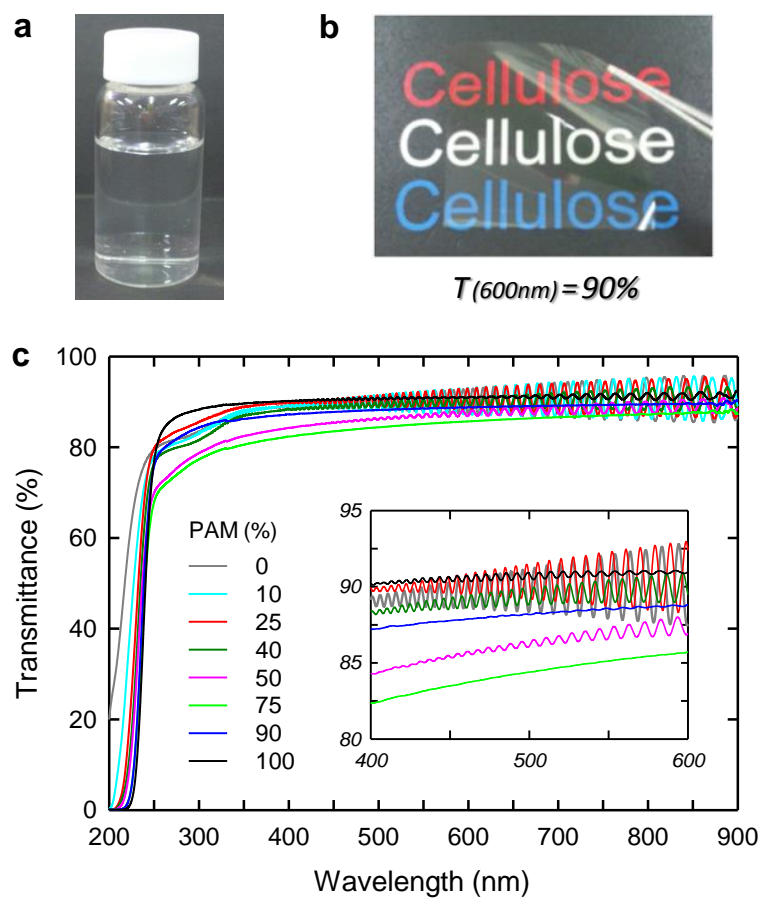


Fig. 2.5 An aqueous TOCN/PAM (75:25 by weight) dispersion (a), its cast and dried film (b), UV-VIS spectra of TOCN/PAM composite films (c). [A1] at page 125

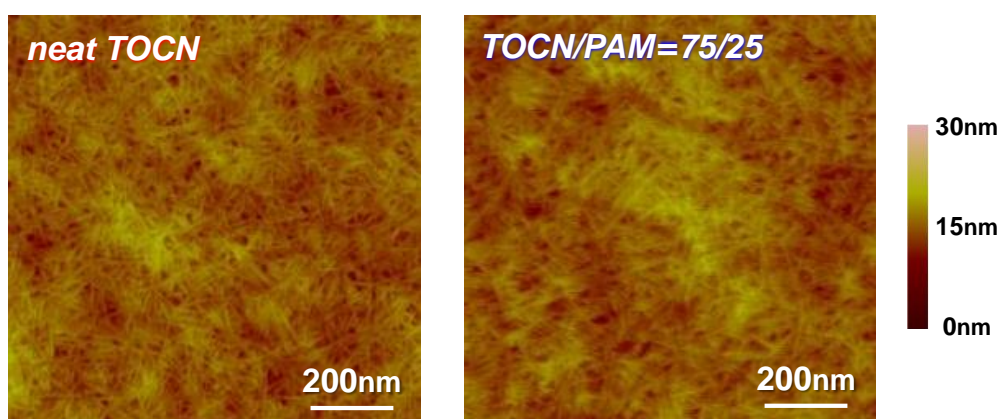


Fig. 2.6 Surface AFM images of TOCN and TOCN/PAM films. [A1] at page 125

2. 3. 2. TOCN/PAM 複合フィルムの特性

PAM 配合率に対する TOCN/PAM 複合フィルムの含水率と密度を Fig. 2.7 に示す。PAM 成分 100 % のフィルムは、TOCN 100 % のフィルムよりも水分を多く含み、密度が低い傾向にあるが、これは PAM 分子が静電的な相互作用（水素結合）によって、TOCN よりも水分子をより引き付けて包括するためと推察している。複合フィルムの含水率は PAM の複合率に概ね比例していたが、密度は PAM 複合量が 90 % で最小となる傾向が確認された。密度の推移に関する詳細は不明であるが、PAM よりも大きなエレメントである TOCN の配合量がわずかな（PAM が大半を占める）場合はフィルム表面の平滑性が損なわれ、厚さが実際よりも大きく測定されたが故に、結果として PAM 90 % (TOCN 10 %) 複合時に密度が最小になったと推察している。

次に TOCN/PAM 複合フィルムの引張試験による機械特性の評価を行った。PAM 配合量に対する複合フィルムの応力-ひずみ曲線を Fig. 2.8、引張試験から得られたヤング率、(最大) 引張強度、破断伸び、破断仕事を Fig. 2.9 に示す。TOCN 100 % のフィルムのヤング率、引張強度はそれぞれ 10.8 GPa、223 MPa となり、PAM 100 % フィルム（ヤング率 5.5 GPa、引張強度 81 MPa）よりも強靱であったが、TOCN に PAM を複合することによってヤング率及び引張強度は更に上昇し、PAM 複合量 25 % で最大値を示した。一方、破断伸び（ひずみ）は PAM 複合量の増加に応じて減少し、PAM 複合率 30～95 % では PAM 100 % フィルムよりも低い伸び率に止まった。TOCN は幅 3～4 nm、長さ数百 nm～数 μm のマイクロフィブリル単位からなり、水中では複数本の TOCN が束となってドメイン（エレメント）を形成して存在するため[15]、PAM 分子（回転半径で数十 nm、Table 2.2 参照）よりも遙かに大きいサイズであると考えられる（pH 7 程度の TOCN/PAM 混合分散液内では A-PAM ポリマーどうしが荷電反発し、複数本のポリマーからなる集合体を形成するとは考え難いため）。PAM の複合率が TOCN よりも高い場合は、複合フィルムの光透過率や密度が低下したという挙動も考慮すると、TOCN と PAM との間に作用する静電的な引力（水素結合）よりも斥力（荷電反発）が勝り、両材料の相溶性が相対的に低下した結果、複合フィルムが脆くなったと推察した。

応力-ひずみ曲線から算出される破断仕事量については、PAM を 10 % 配合した場合が最も優れていた。なお、各項目の最大値/TOCN 100 % フィルムからの上昇率(PAM 複合量)は、ヤング率 13.9 GPa/29 % (PAM 25 %), 引張強度 266 MPa/19 % (PAM 25 %), 破断仕事量 13.2 MJ m^{-3} /15 % (PAM 10 %) となり、TOCN フィルムに対する PAM の補強効果が明確になった。また、TOCN 100 % フィルムと PAM 25 % 複合フィルムの熱分析 (TMA) によって得られた線膨張係数 (ppm/K) はそれぞれ 5.62、6.36 となり、PAM の配合後も TOCN の低熱膨張性が維持されていることがわかった。

以上のような TOCN フィルムの優れた引張特性や耐熱性は、TOCN が元来有する高アスペクト比、高結晶性によるものであり[11, 16-19]、PAM の複合はそれらの特性を変えることなく、新たに生じた TOCN と PAM との相互作用によって補強効果が付与されたと考察した。

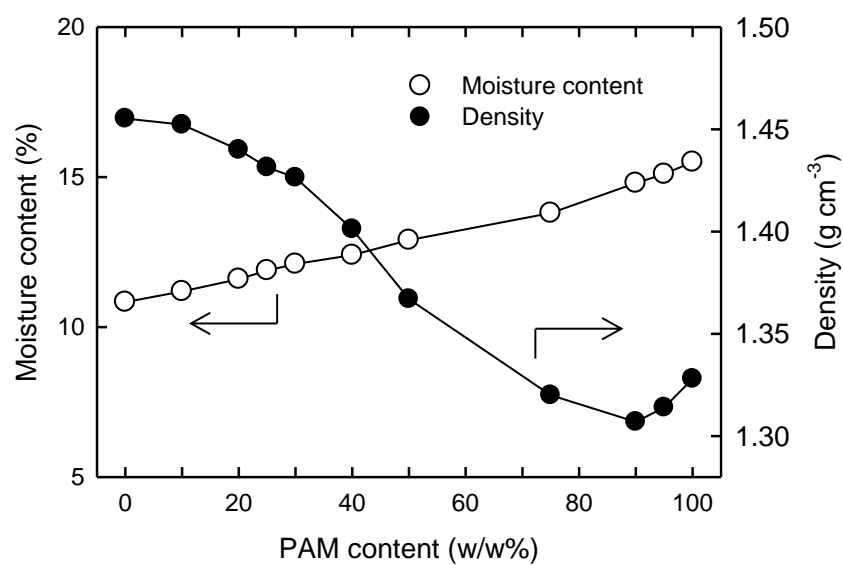


Fig. 2.7 Moisture content and density of TOCN/PAM composite films. [A1] at page 125

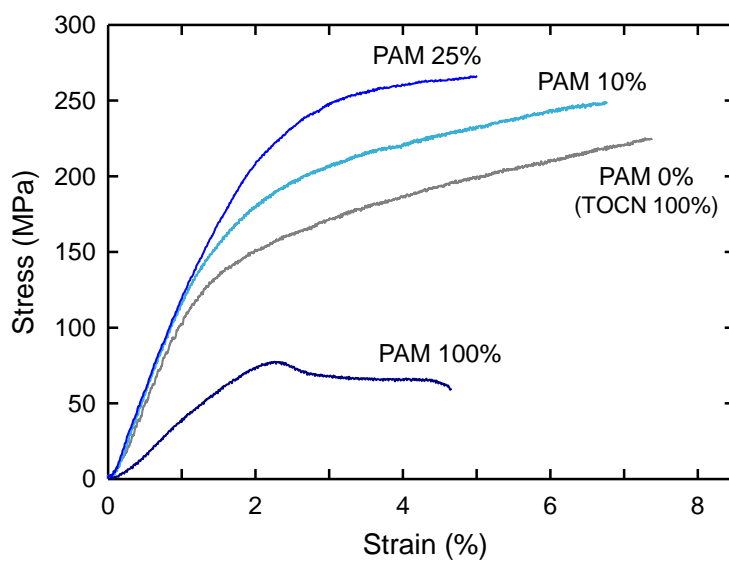


Fig. 2.8 Typical strain-stress curves of TOCN/PAM composite films consisting of 0 %, 10 %, 25 %, and 100 % PAM. [A1] at page 125

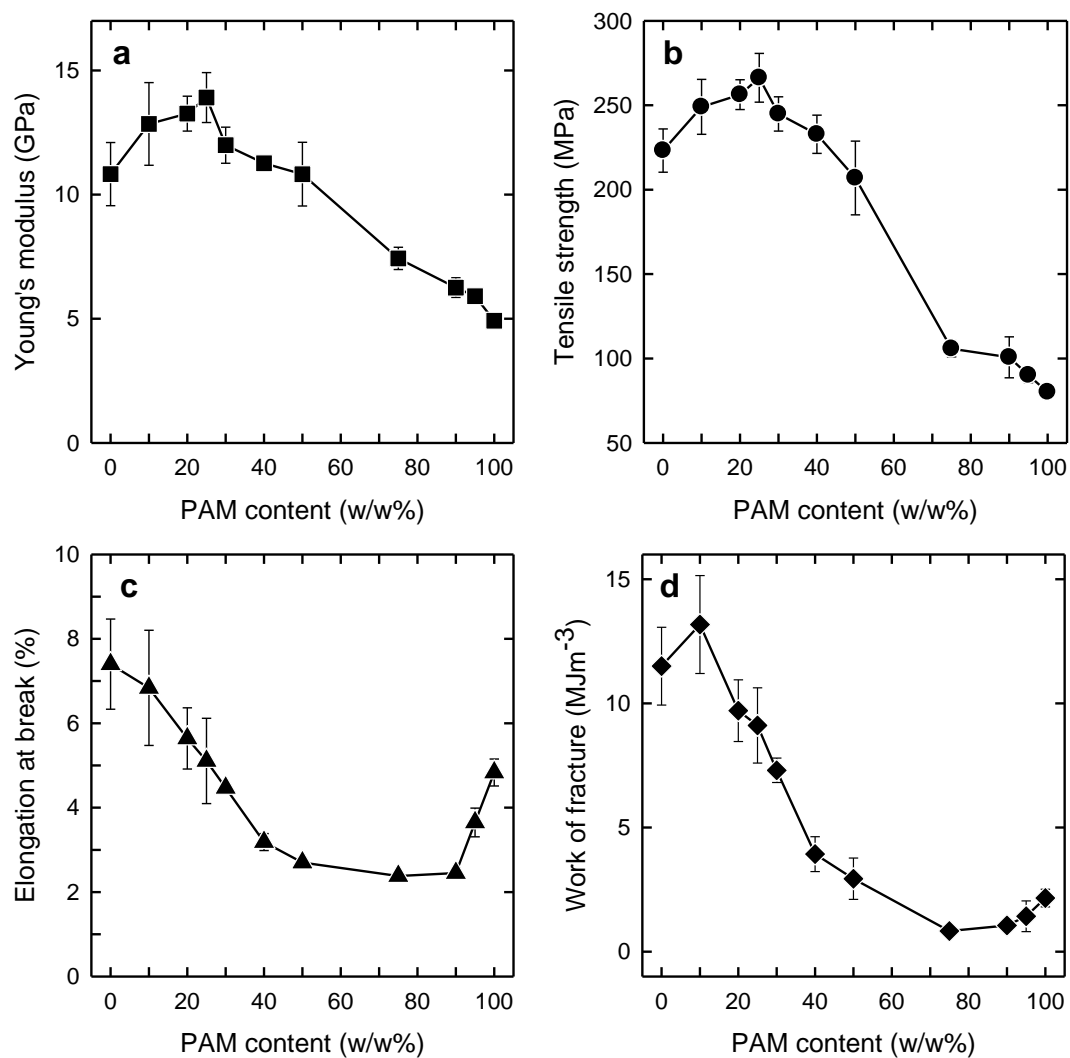


Fig. 2.9 Mechanical properties of TOCN/PAM composite films: (a) young's modulus (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) work of fracture. [A1] at page 125

2. 3. 3. TOCN フィルムへの複合における各水溶性ポリマーの効果比較

TOCN に PAM を複合して得られたフィルムは、透明性と機械強度に優れることが明らかになった。次に、PAM の代わりに水溶性の合成ポリマーで PAM と同様に水素結合能力が高い PVA、天然ポリマーでセルロースと同様にグルコースを構成単位とするデンプンを用いて、TOCN との複合フィルムを作製したところ、PAM の場合と同様に TOCN/PVA、TOCN/デンプンそれぞれの混合分散液からいずれも透明な複合フィルムが得られた。各複合フィルムの含水率、密度を Fig. 2.10、応力-ひずみ曲線を Fig. 2.11、ヤング率、引張強度、破断伸び、及び破断仕事量を Fig. 2.12 にそれぞれ示す (TOCN/PAM 複合フィルムの各データは Fig. 2.7～2.9 から引用)。

含水率は、PAM 複合フィルムに次いでデンプン複合、PVA 複合フィルムの順で低下し、TOCN 100 % のフィルムと、複合する各ポリマー 100 % フィルムの含水率に対応した比例関係が見られた。PVA は PAM に比べて分子量が小さく (Table 2.1)、部分的に配列 (結晶) 構造を持つことが知られているので [2, 20]、水分子の包括量が PAM よりも少なく、含水率に反映されたと考えられた。各フィルムの密度を比較すると、PAM 及び PVA 複合フィルムで同様の傾向を示したのに対し、デンプン複合フィルムは高めで TOCN 100 % フィルムとほぼ同等であった。PAM や PVA の主鎖は C-C 結合による直鎖的な構造であるのに対し、デンプンはセルロースと同様に環状のグルコース骨格を基本構造としており、当現象はデンプンの分子骨格を反映していると推察される。一方、PVA 100 %、デンプン 100 % のフィルムは PAM 100 % のフィルムよりもヤング率、引張強度共に低く、また PAM の場合とは異なり、両ポリマーそれぞれと TOCN との複合フィルムには強度の改善が見られなかった。PVA やデンプンは、共に TOCN と水素結合可能な水酸基を有しているが、当結果から TOCN フィルムの強度改善には PAM のみが有効であることが明らかになった。

本研究で用いた PAM と 1.36 mmol/g のカルボキシル基を持つ TOCN の表面電荷量 (meq/g) はそれぞれ -1.02、-0.98 で、両者とも同様の負電荷を示す。そのため、PAM を TOCN に複合した際には PAM と TOCN との間に適度な荷電反発が生じ、TOCN のナノ分散性が損なわれずに済むため、乾燥しても凝集せずにランダムな配向状態を維持したままフィルム化される (同様の現象はナノクレイ (モンモリロナイト) と TOCN との複合材料調製時にも確認されている [21])。それに加えて、PAM の分子量は PVA と比較して非常に高く、ポリマー単位内の水素結合可能なアミド基量が必然的に多くなるために TOCN との相互作用が強まり、補強効果として現れたと考えている。一方、デンプンはらせん構造を持つアミロースと枝分かれ構造を持つアミロペクチンから成ることから、PAM と比較すると分子運動が制限された剛直なポリマーであると考えられる。PAM はデンプンよりも比較的低分子量であるがフレキシブルで、複合時に TOCN に密接して水素結合等の静電相互作用が効率よく発揮されるため、強度改善に寄与したと推察した。

PAM 複合時の破断伸びは、複合量の増加に伴い低下することが確認されたが、PVA やデンプンについても 50 % までの複合では同様に低下する結果となった。しかし、複合量との関係においてデンプンは PAM とほぼ同様である一方、PVA は先述の通り配向性を持っているため、PVA 100 % のフィルムは PAM 或いはデンプン 100 % フィルムよりも圧倒的な伸び率を記録した (引張時のフィルムに白化現象が観察された)。破断仕事量については PAM 10 % 複合時にのみ改善傾向が得られた (TOCN 100 %: 11.5, TOCN/PAM=90/10: 13.2 MJ m⁻³)。

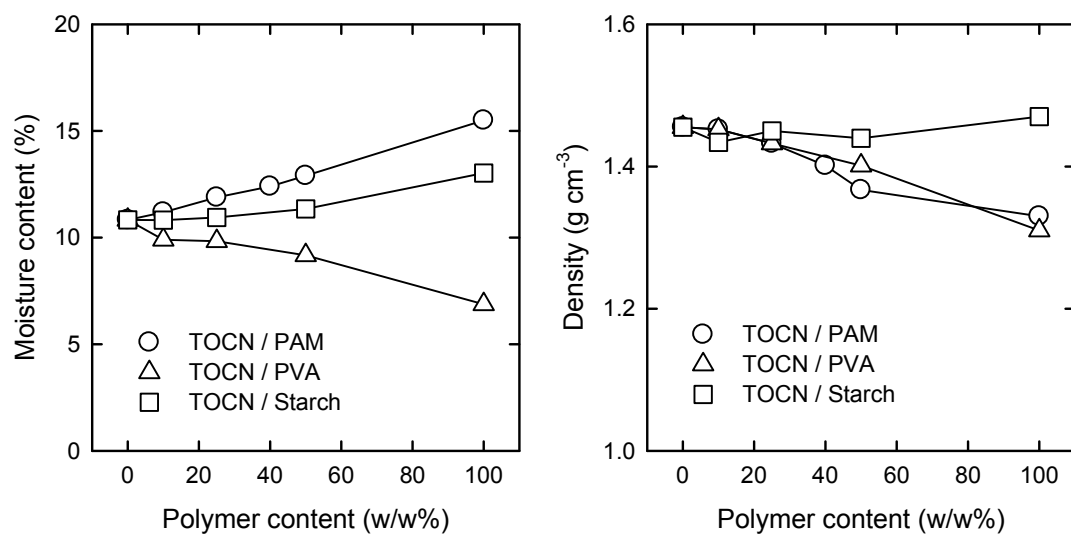


Fig. 2.10 Moisture content (a) and density (b) of TOCN/PAM, TOCN/PVA, and TOCN/starch composite films with various polymer content. [A1] at page 125

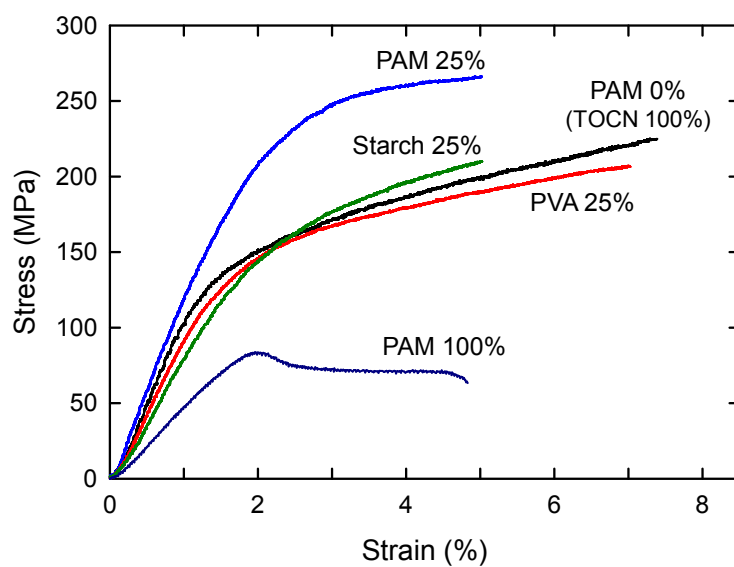


Fig. 2.11 Typical strain-stress curves of 100% TOCN, 100% PAM, 75% TOCN/25% PAM, 75% TOCN/25% PVA, and 75% TOCN/25% starch composite films. [A1] at page 125

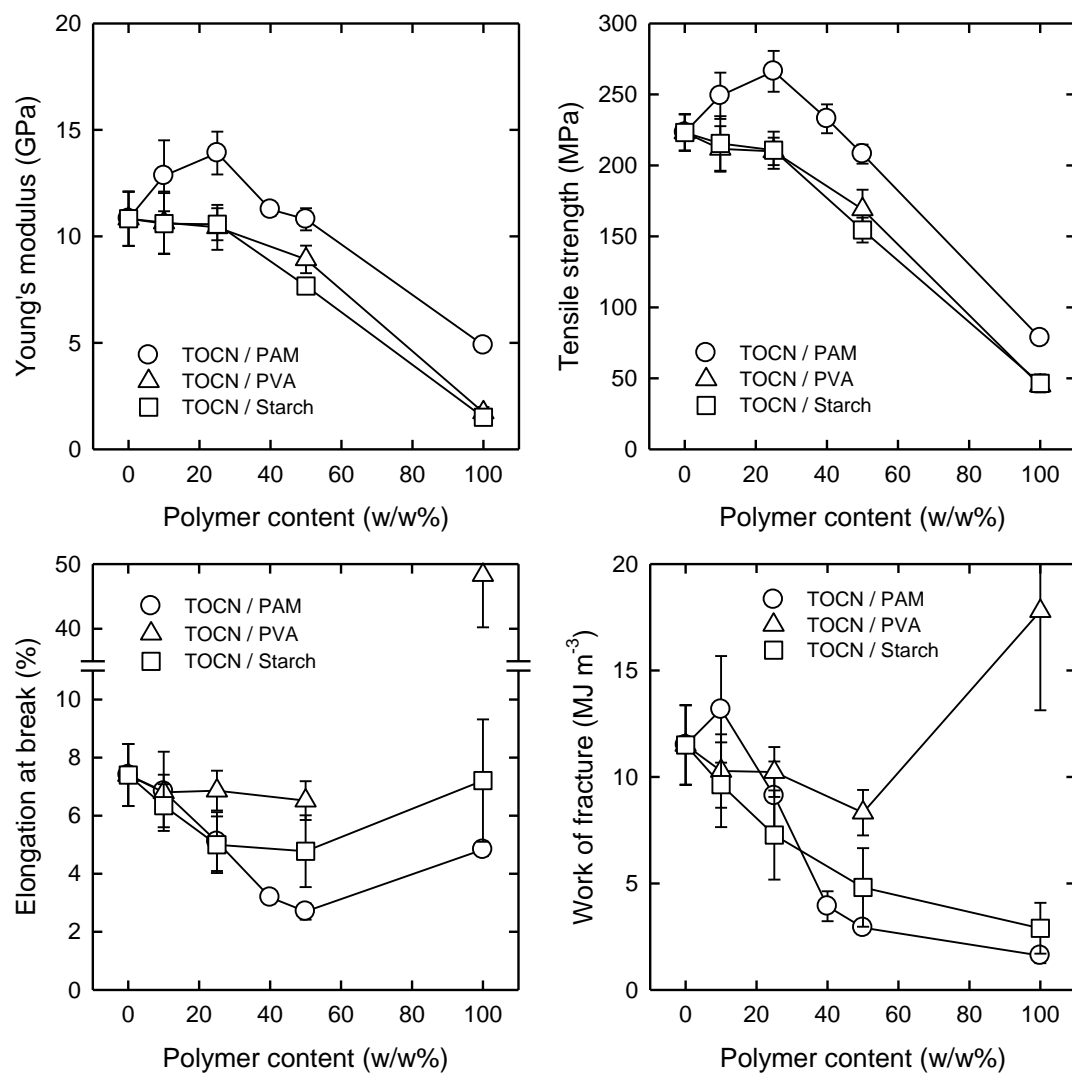


Fig. 2.12 Tensile properties of the TOCN/PAM, TOCN/PVA, and TOCN/starch composite films with various polymer content. [A1] at page 125

2. 3. 4. TOCN/PAM 複合フィルムに対する PAM の分子量の影響

先の実験から TOCN フィルムの補強には PAM の複合が有効であることを見出したが、製紙プロセスで使用される PAM に関しては、PAM の分子量や分岐度はパルプスラリーの水切れ、パルプやその他添加物の歩留まり、ひいては紙の強度に大きな影響を及ぼすことが知られている[22-25]。そこで様々な分子量や分岐度を持つ PAM を合成し、それらが補強効果に及ぼす影響を検討した。

1) 合成した PAM の物性

本研究で合成した A-PAM の物性（ポリマー構造に関する情報）を Table 2.4 に示す。PAM の反応条件（モノマー組成、反応時間など）を適宜変更し、電荷量は一定で分子量の異なる 14 サンプルを調製した。得られた PAM の分子量と回転半径（Rg）との関係をプロットすると、各 PAM は 2 つのグループ：低分岐 PAM, 高分岐 PAM に区別された (Fig. 2.13)。高分岐 PAM は同一分子量で比較すると分子半径が小さく、コンパクトな構造をしており、また同一半径では高い分子量を有している。なお、これまでの実験で使用した A-PAM は Table 2.2 中の #6 に相当し、便宜上低分岐 PAM に分類されている。参考として Fig. 2.14 と Fig. 2.15 には、それぞれ低分岐 PAM, 高分岐 PAM, PVA 及びデンプンの分子量分布曲線を PAM #6 と比較して掲載する。

Table 2.2 Properties on polymers used in this study.

#	Polymer	electric charge (meq/g)	Mw (10 ⁶ g/mol)	Mw/Mn	IV (dL/g)	Rg (nm)	Mark-Houwink parameter	
							a	logK
1	PAM <i>Low-branch</i>	-1.06	0.23	1.5	1.12	20.2	0.587	-3.06
2			0.47	2.5	1.58	27.7	0.550	-2.87
3			0.71	2.9	1.94	34.1	0.519	-2.70
4			1.03	4.3	2.29	41.4	0.526	-2.74
5			1.78	4.7	2.56	54.0	0.491	-2.58
6			2.06	5.1	2.92	57.8	0.467	-2.42
7			3.01	9.2	3.04	68.9	0.426	-2.19
8			3.92	13.9	3.00	69.3	0.386	-1.98
9			4.65	14.1	3.03	71.3	0.380	-1.94
10	PAM <i>High-branch</i>		0.99	5.5	1.11	31.1	0.359	-2.05
11			1.94	6.8	1.43	43.1	0.363	-2.06
12			4.14	9.2	1.72	60.0	0.346	-1.97
13			6.33	15.5	1.88	69.0	0.304	-1.76
14			9.37	15.0	1.62	74.3	0.295	-1.71
15	PVA	-0.02	0.13	1.5	0.72	14.5	0.512	-2.75
16	Starch	-0.10	4.31	7.0	0.24	32.5	0.321	-2.66

#6: used as a standard

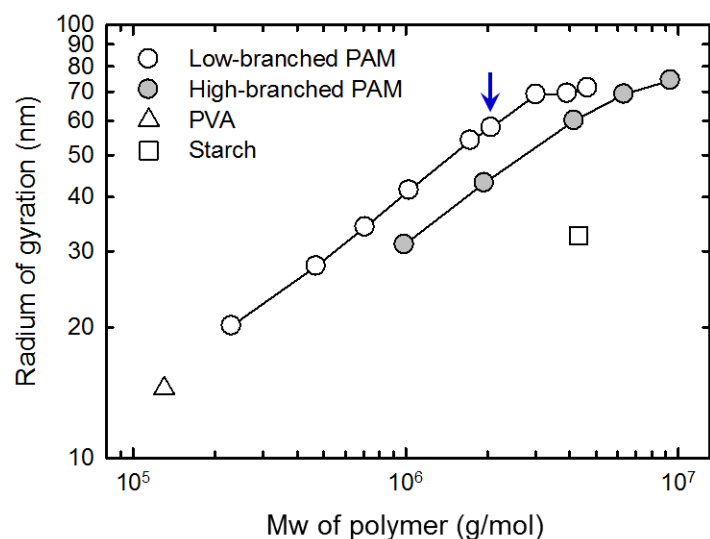


Fig. 2.13 Relationships between molecular mass and radius of gyration of low- and high-branched PAMs, PVA, and starch used in this study. Arrow indicates the PAM sample used in Figs. 2.4–2.11.

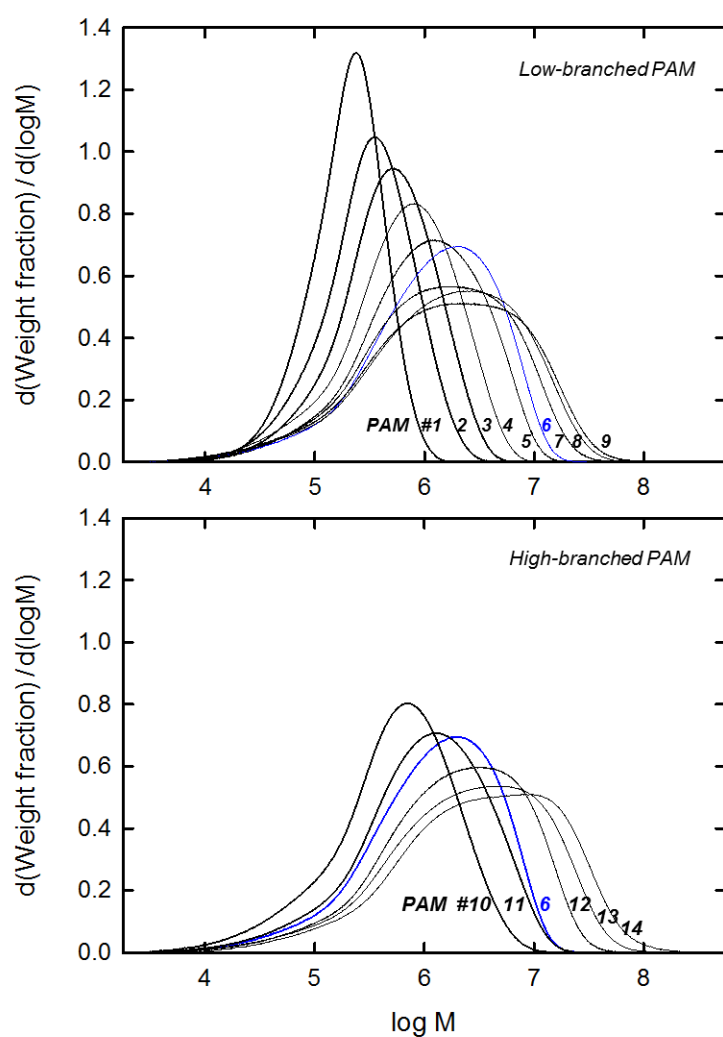


Fig. 2.14 Molecular weight distribution curves of low-branched and high-branched PAMs. The blue line was for the curve of PAM #6 described as a reference.

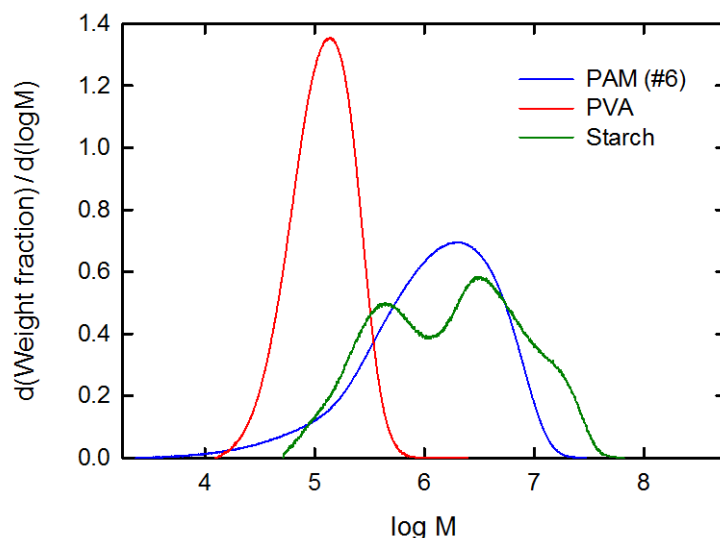


Fig. 2.15 Molecular weight distribution curves of PAM (blue line), PVA (red line), and starch (green line), obtained by SEC analysis.

2) TOCN/PAM 複合フィルムの特徴

分子量が異なるそれぞれの A-PAM を 25 % 複合した TOCN フィルムを作製し、引張試験を実施した。PAM (及び PVA, デンプン) の分子量と各引張特性との関係を Fig. 2.16 に示す。低分岐 PAM を複合したフィルムのヤング率、引張強度は分子量と共に上昇し、200 万から 300 万付近で極大値を示した。一方、分子量が更に高くなるとヤング率、引張強度とも低下傾向に推移しており、補強効果において最適な分子量の存在が明らかになった。この際、PAM の分子量が過度に高められると、ポリマー自身の凝集効果が増大して TOCN の分散性を阻害し、結果的にフィルムの強度が低下したと推察される。加えて、高分岐 PAM を適用すると一段と高い強度特性が得られ、同一分子量では高分岐構造のほうが TOCN フィルムの補強に有効であることが判明した。製紙工程において、一般的に PAM は同組成、同分子量であれば低分岐で直鎖状のポリマーのほうがパルプを凝集させやすく、高分岐のポリマーはパルプに効率よく定着し、シートの地合い (パルプの分散性) と紙力増強効果に優れた傾向を示すことが知られている[25]。つまり、高分岐でコンパクトな PAM は、TOCN のナノ分散性を維持しながら一段と優れた補強効果を発揮するものと考えられる。一方、破断伸びに対する PAM の分子量及び分岐度の影響はほとんど見られず、関連する破断仕事量には引張強度に対応した傾向が確認された。

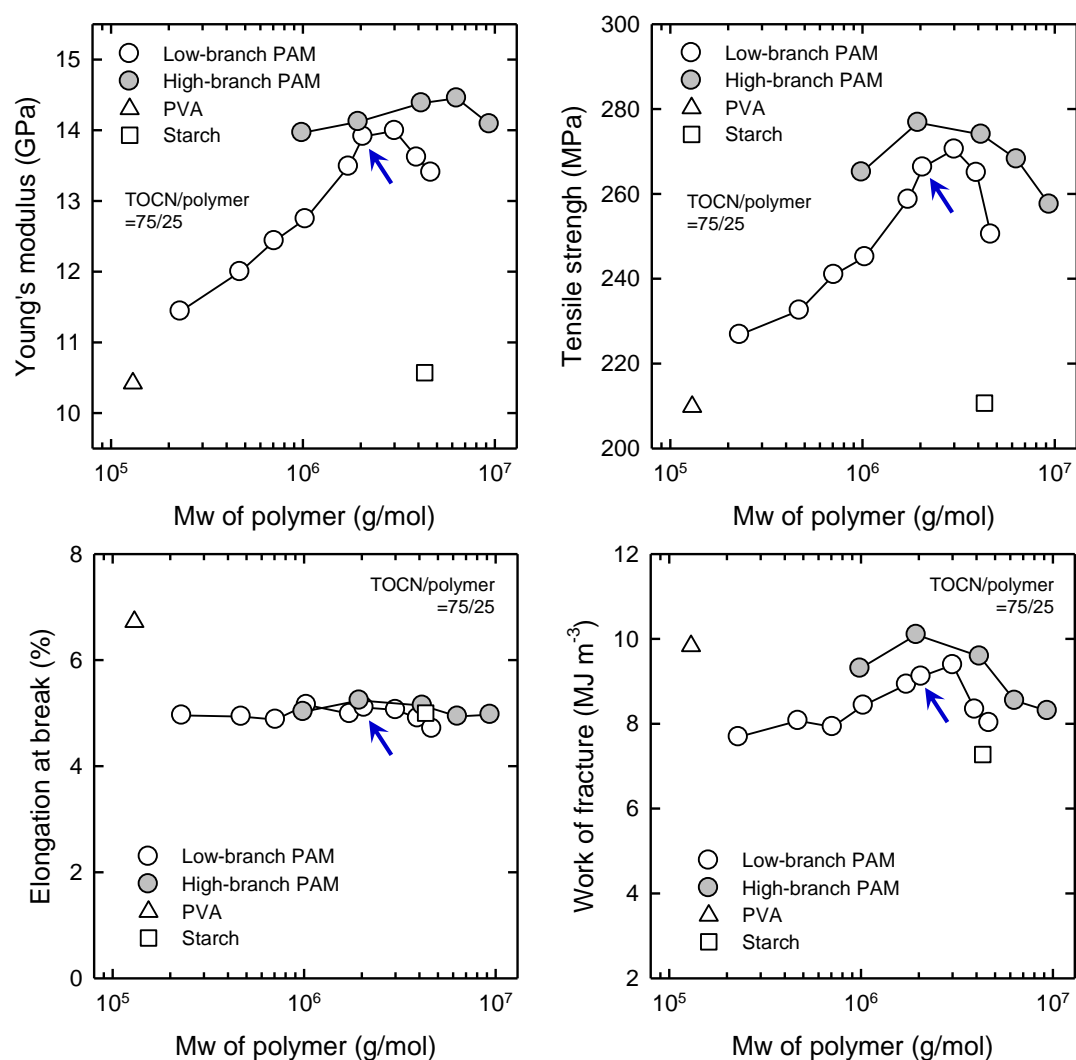


Fig. 2.16 Effects of weight-average molecular weight of low- and high-branched PAMs, PVA, and starch on tensile properties of composite films consisting of 25% polymer. Blue arrow indicates the PAM sample used in Figs. 2.5-2.12. [A1] at page 125

2. 4. まとめ

本研究の取りかかりとして、まず TOCN 水分散液と PAM 水溶液の混合液から TOCN/PAM 複合フィルムを作製し、その物性並びに構造解析を試みた。カルボキシル基が 1.36 mmol/g 導入された TOCN と、Mw 206 万、電荷量 -1.02 meq/g を有する A-PAM との混合分散液の外観は無色透明で、PAM の複合比率に関わりなく高い透明性と複屈折性が見られた (PAM 水溶液には複屈折性がないので PAM 100 % の場合を除く)。また、その混合分散液から作製した TOCN/PAM 複合フィルムは TOCN のみからなるフィルムと同様に透明で、機械特性 (引張強度) は PAM の複合によって向上し、PAM を 10 % 複合した時に最大の破断仕事量、25 % 複合した時に最大の引張強度を示した。

一方、水溶性の合成ポリマーで PAM と同様に水素結合力が高い PVA、天然ポリマーでセルロースと同様にグルコースを構成単位とするデンプンを用いて作製した TOCN/PVA、TOCN/デンプン複合フィルムには、PAM 複合時のような引張特性の向上は見られず、PAM が示した TOCN フィルムの補強効果は特有であることが明らかにされた。更に、PAM の分子量や分岐度を最適化すること更なる強度の改善が図れ、Mw として 200 万～300 万付近で強度の極大に達し、また同分子量であれば分岐度が高い方が強度向上に貢献することも確認された。

参考文献

- [1] Ogiwara Y, Arai K, Sato H (1970) Characteristics of Poly (vinyl alcohol) grafted Cellulose Fiber. *Jpn. Tappi J.* **24**:26-30
- [2] 日本酢ビ・ポパール株式会社 HP, <http://www.j-vp.co.jp/product/pva/>
- [3] 西成勝好 (2007) 澱粉・多糖の構造と物性, SPring-8 ヘルスケア研究会 (第4回) 基調講演資料 <http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/06file/healthcare-4/1.pdf>
- [4] Shinoda R, Saito T, Okita Y, Isogai A (2012) Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* **13**:842–849
- [5] Saito T, Isogai A (2004) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* **5**:1983–1989
- [6] Evans, R., & Wallis, A. F. A. (1989). Cellulose molecular weights determined by viscometry. *J. Appl. Polym. Sci.* **37**:2331–2340
- [7] Lin KM, Chen YY (2009) Improvement of electrical properties of sol–gel derived ZnO: Ga films by infrared heating method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **51**:215–221
- [8] De Souza Lima MM, Borsali R (2004) Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromol. Rapid Commun.* **25**:771–787
- [9] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **3**:71–85
- [10] Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**:1687–1691
- [11] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A (2009) Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* **10**:162–165
- [12] Takahashi M, Iyoda K, Miyauchi T, Ohkido S, Tahashi M, Wakita K, Kajitani N, Kurachi M, Hotta K (2009) Preparation and characterization of Eu:Ti codoped LiNbO₃ films prepared by the sol-gel method. *J. Appl. Phys.* **106**: 044102 - 044102-7
- [13] Wu CN, Saito T, Fujisawa S, Fukuzumi H, Isogai A (2012) Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites. *Biomacromolecules* **13**:1927–1932
- [14] Fukuzumi H, Fujisawa S, Saito T, Isogai A (2013) Selective permeation of hydrogen gas using cellulose nanofibril film. *Biomacromolecules* **14**:1705–1709

- [15] Saito T, Uematsu T, Kimura S, Enomae T, Isogai A (2011) Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* **7**:8804–8809
- [16] Nishino T, Matsuda I, Hirao K (2004) All-cellulose composite. *Macromolecules* **37**:7683–7687
- [17] Abe K, Iwamoto S, Yano H (2007) Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules* **8**:3276–3278
- [18] Iwamoto S, Kai W, Isogai A, Iwata T (2009) Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* **10**:2571–2576
- [19] Saito T, Kuramae R, Wohler J, Berglund LA, Isogai A (2013) An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules* **14**:248–253
- [20] Hong PD, Chen JH, Wu HL (1998) Solvent effect on structural change of poly (vinyl alcohol) physical gels. *J. Appl. Polym. Sci.* **69**:2477–2486
- [21] Wu CN, Saito T, Fujisawa S, Fukuzumi H, Isogai A (2012) Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites. *Biomacromolecules* **13**:1927–1932
- [22] Yoshimoto Y, Iwasa Y, Fujiwara T (2004) Study on the mechanism of PAMs as paper dry strength agents. *Proc. 71st Pulp Paper Res. Conf.*, pp.123–125
- [23] Hubbe MA (2006) Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review. *Bioresources* **1**:281–318
- [24] Wang Y, Hubbe MA, Sezaki T, Wang X, Rojas OL, Argyropoulos DS (2006) The role of polyampholyte charge density on its interactions with cellulose. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **21**:638–645
- [25] Baraki H (2013) Structure-control of amphoteric polyacrylamide and its performance as dry strength resin. *Jpn. Tappi J.* **67**(5):544–549

第3章 TOCN フィルムの補強効果における PAM 電荷の影響

3. 1. はじめに

第2章において、TOCN 水分散液と PAM, PVA, デンプンの各ポリマー水溶液からなる混合分散液から、それぞれ自立した透明な TOCN/ポリマー複合フィルムが得られたが、その中で TOCN/PAM 複合フィルムのみが TOCN 100 % のフィルムよりも優れた強度特性を示した。また、複合フィルムの引張強度特性に対して最適な PAM 複合率が存在し、PAM を 10 %, 25 % 複合したときにそれぞれ最も高い破断仕事量、引張強度が得られた。さらに、PAM の分子量や分岐度を最適化することで、複合フィルムの更なる強度の改善が図れた。

これまでは TOCN との複合ポリマーとして A-PAM を用いてきたが、本章では分子量同等で異なる電荷密度を示す PAM と TOCN との複合フィルムを作製、評価することで、TOCN に対する PAM の電荷の影響を検討した。

3. 2. 実験

3. 2. 1. 試料

TOCN は、第1章で調製した TOCN (NaClO 5 mmol) と同じものを使用した。PAM の合成にはアクリルアミド (50 % 水溶液, 三井化学(株)製), アクリル酸 (98 %, (株)日本触媒製), ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (KJ ケミカルズ(株)製), 及び過硫酸アンモニウム (和光純薬工業(株)製) を使用した。他の全ての試薬は、市販の特級のものをそのまま使用した。

3. 2. 2. PAM の調製

本章で用いた PAM は 2. 2. 4. 項に記載された方法に準拠して合成された。その合成処方において、アクリルアミドとアニオン性あるいはカチオン性モノマーとの配合比率、架橋剤や連鎖移動剤の配合量などを変更することで、様々な電荷量や分子量を持つ PAM を合成した。

3. 2. 3. TOCN/PAM 複合フィルムの作製

0.15 % (w/w) に調製された TOCN 水分散液と各種 PAM 水溶液を所定の比率で混合した。以降は 2. 2. 5. 項に記載の手順に則って複合フィルムを作製した。

3. 2. 4. 分析

1) PAM

PAM の分子量及び電荷量は 2. 2. 6. 項と同様の方法で行った。

2) TOCN/PAM 混合分散液

TOCN/PAM 混合分散液の粒子径を動的光散乱法 ; DLS (光子相関法) によって評価した。測定機器には大塚電子(株)製 ELSZ-2 (高出力半導体レーザー使用), 積算回数 70, 測定角度 165°, 分散媒として水 (屈折率 1.3328, 粘度 0.8878 に設定) を用い, 0.15 % (w/w) の TOCN/PAM 混合分散液を測定に供した。本研究における平均粒子径及び多分散指数 (Polydispersity Index (PI), 粒子径分布の広がりを示す無次元指標) は, キュムラント法によって解析, 算出した値を採用した[1-3]。

3) フィルム

TOCN/PAM 複合フィルムの光透過率, 厚さ, 含水率, 引張強度の測定は 2. 2. 6. 項に準じた。

3. 3. 結果と考察

3. 3. 1. 合成した PAM の物性

本研究で合成した PAM の電荷量を Table 3.1 に示す。モノマー組成など、PAM の反応条件を適宜変更し、分子量は概ね一定 (Mw 200 万前後) で電荷量を -1.64 から $+0.98$ meq/g まで変化させたサンプルを調製した。各 PAM の 0.05 % 水溶液の pH と電荷量との関係は Fig. 3.1 に示す通りとなっており、既知の範疇であるが、水溶液の pH によって PAM に導入された官能基の解離状態が変化するため、それに応じた電荷密度が測定された。なお、TOCN と各 PAM からなる混合分散液の pH は 7 ± 0.5 に収まっているため、複合する PAM の電荷量は Table 3.1 に示す値として考えて差し支えない。また、同一条件で測定した TOCN (NaClO 5 mmol 酸化) の表面電荷量は -0.98 meq/g であった。

Table 3.1 Charge densities and molecular weights of PAMs. [A2] at page 125

PAM code	Ionicity	Charge density at pH 7 (meq/g)	Mw (10^6 g/mol)	Mw/Mn	Radius of gyration (nm)
A1	Anion	-1.64	1.87	4.1	59.4
A2	Anion	-1.02	2.06	5.7	62.2
A3	Anion	-0.71	2.07	5.9	60.0
N	Nonion	-0.02	2.00	5.4	62.8
C1	Cation	$+0.09$	2.17	6.1	62.3
C2	Cation	$+0.54$	1.96	4.8	60.3
C3	Cation	$+0.98$	1.79	4.4	57.1

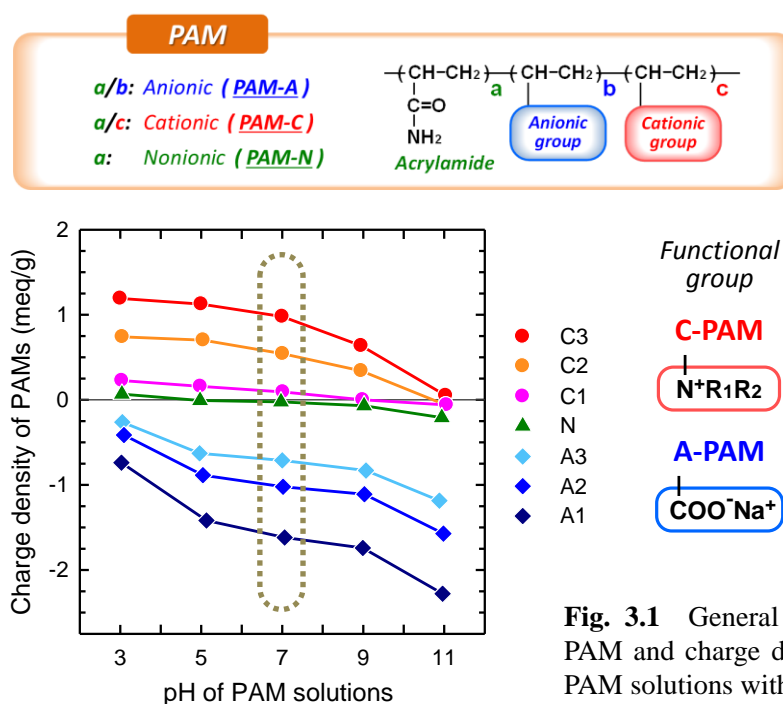


Fig. 3.1 General composition of PAM and charge density of 0.05% PAM solutions with various pH.

3. 3. 2. TOCN/PAM 混合分散液の特性

前章で TOCN/PAM 複合フィルムの機械特性を評価したところ、TOCN と A-PAM との複合比率が 90/10 で最大の破断仕事量, 75/25 で最大の引張強度を示した。そこで、まず TOCN と PAM との複合比率を 90/10, 75/25 に固定し、電荷量の異なる PAM からなる TOCN/PAM 混合分散液を調製した。各複合比率で調製された TOCN/PAM 混合分散液の外観写真を Fig. 3.2 に示す。A-PAM あるいは N-PAM を複合した TOCN 分散液はいずれも透明であった。一方、C-PAM を加えると液外観に曇りが生じ、白濁、凝集する傾向が観察され、C-PAM の電荷量/複合量が多い程、混合分散液中に多くの繊維状凝集物が発現した。

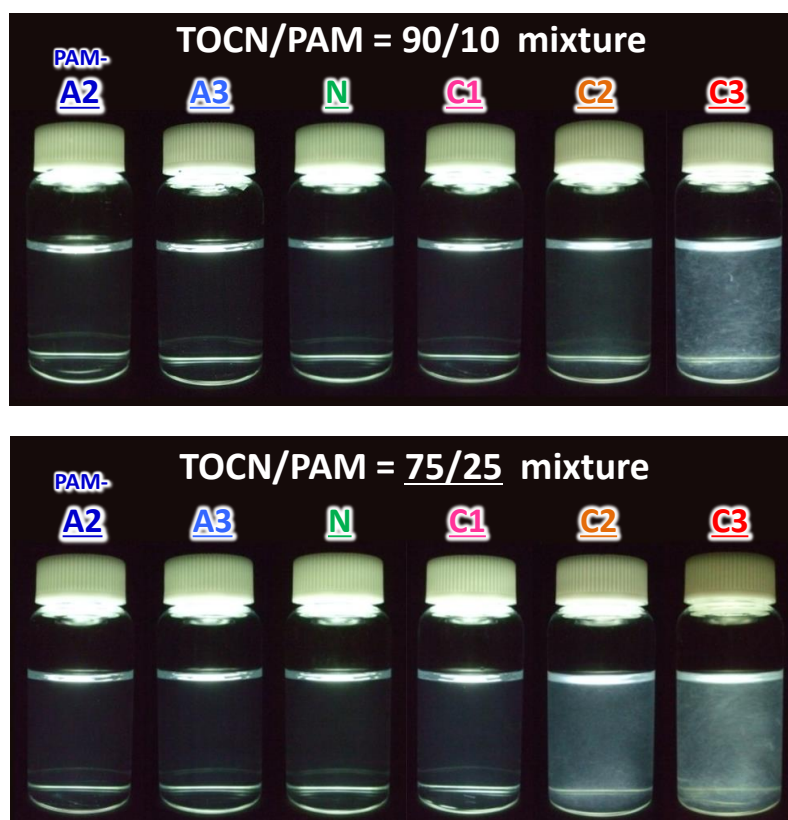


Fig. 3.2 Photographs of aqueous TOCN/PAM dispersions. [A2] at page 125

続いて、混合分散液の分散／凝集状態の評価を目的に、DLS による 0.15 % TOCN/PAM 混合分散液の粒子径測定を行った。Fig. 3.3 及び Table 3.2 に示す結果から、各 PAM は電荷量に応じた以下の 3 グループに分類された。

- ① PAM-A2, PAM-A3 (負電荷を示す PAM)
- ② PAM-N, PAM-C1 (無電荷に近い PAM)
- ③ PAM-C2, PAM-C3 (正電荷を示す PAM)

相当量の負電荷を有するグループ①の PAM を TOCN と複合させた際には、両ポリマーによる荷電反発が効果的に生じ、PAM の複合量にさほど関係なく TOCN のナノ分散状態が保たれたと考えられた。一方、グループ②の PAM と TOCN の複合体には、PAM 比率が増加するにつれて TOCN が収縮する傾向が観察された。その理由としては、TOCN と PAM との間に荷電反発以外の物理的な作用が働き、結果的に PAM の複合によって、液中での TOCN 同士の荷電反発が阻害され、分散性が低下したためと推察している。カチオン性を示すグループ③の PAM を TOCN 分散液に加えると、イオンの吸着作用によって TOCN と PAM が凝集し、粗大粒子化したと見なすことができる[4, 5]。なお、最も高電荷の PAM-C3 を 25 % あるいは 50 % 複合させた場合、TOCN とのイオン結合によるネットワークが形成されて混合液が不透明なゲル状に変化したため、粒径の測定が不可能であった。

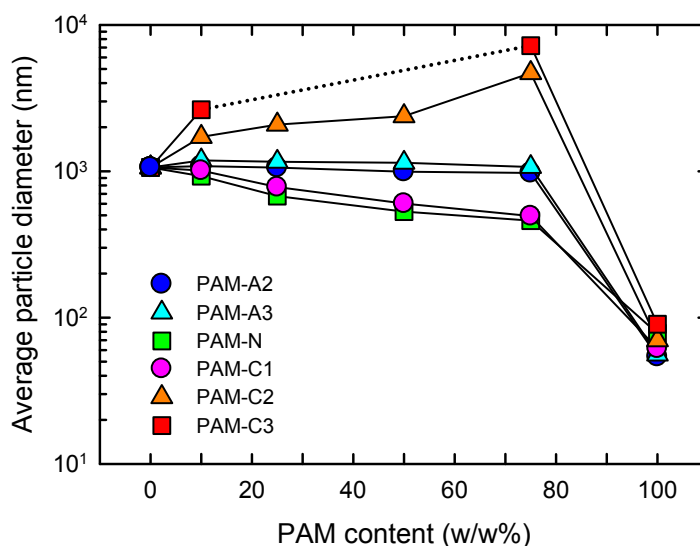


Fig. 3.3 Average particle diameter of aqueous TOCN/PAM dispersions with various PAM contents. [A2] at page 125

Table 3.2 Average particle diameter and polydispersity index of aqueous TOCN/PAM dispersions with various PAM contents. [A2] at page 125

Components of the 0.15% aqueous mixture	Mixing ratio (w/w%)	pH	Average particle diameter (nm)	Polydispersity index
TOCN / PAM	100 / 0	7.6	1060	0.404
TOCN / PAM-A2	90 / 10	7.3	1084	0.434
	75 / 25	7.2	1059	0.411
	50 / 50	7.1	993	0.413
	25 / 75	7.0	973	0.377
	0 / 100	6.8	54	0.221
TOCN / PAM-A3	90 / 10	7.4	1186	0.419
	75 / 25	7.3	1162	0.467
	50 / 50	7.2	1143	0.445
	25 / 75	7.1	1070	0.413
	0 / 100	7.0	56	0.232
TOCN / PAM-N	90 / 10	7.4	927	0.364
	75 / 25	7.3	676	0.293
	50 / 50	7.3	530	0.245
	25 / 75	7.2	460	0.243
	0 / 100	7.1	78	0.252
TOCN / PAM-C1	90 / 10	7.2	1010	0.383
	75 / 25	7.1	780	0.323
	50 / 50	7.0	602	0.279
	25 / 75	6.9	495	0.261
	0 / 100	6.7	61	0.263
TOCN / PAM-C2	90 / 10	7.3	1716	0.628
	75 / 25	7.3	2084	0.828
	50 / 50	7.2	2380	0.676
	25 / 75	7.1	4692	1.364
	0 / 100	6.8	70	0.270
TOCN / PAM-C3	90 / 10	7.3	2633	0.805
	75 / 25	7.2	-	-
	50 / 50	7.1	-	-
	25 / 75	7.0	7208	1.959
	0 / 100	6.8	90	0.289

3. 3. 3. TOCN/PAM 複合フィルムの特性

TOCN と様々な電荷を持つ PAM をそれぞれ重量比 90/10, 75/25 で混合した分散液には, 特に C-PAM の複合による凝集体の発生が確認されたが, 結果的に全ての TOCN/PAM 混合分散液から自立フィルムを作製することができた。複合フィルムの UV-VIS スペクトルを Fig. 3.4, 波長 600 nm における光透過率, 含水率と密度を Fig. 3.5 にそれぞれ示す。

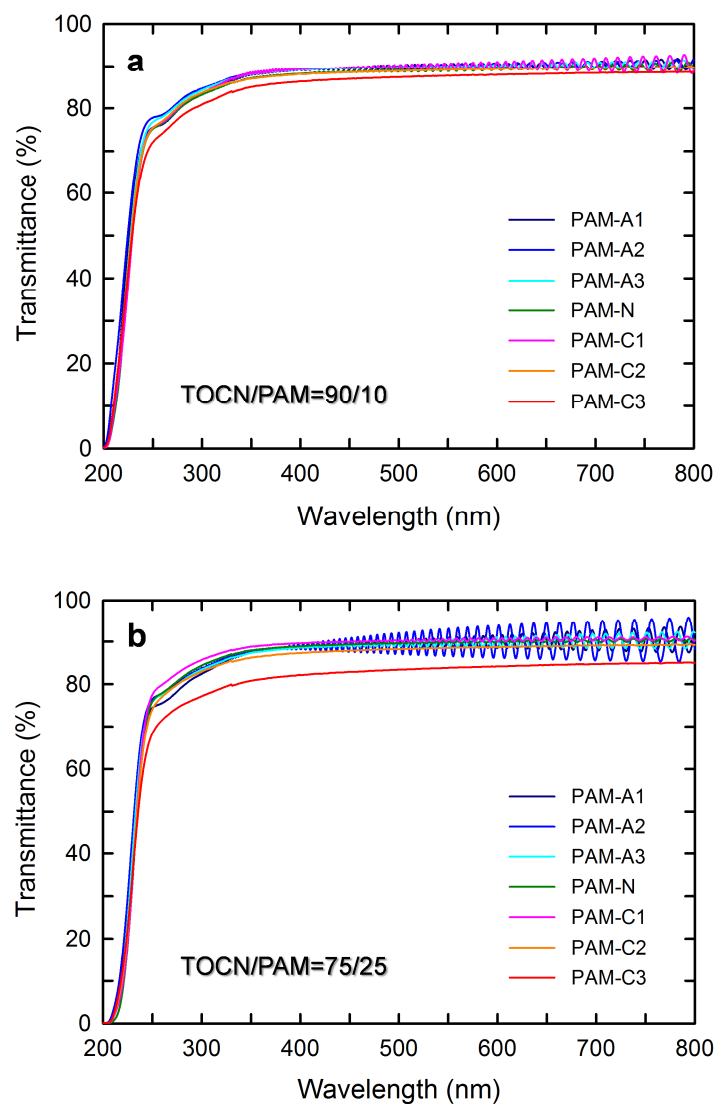
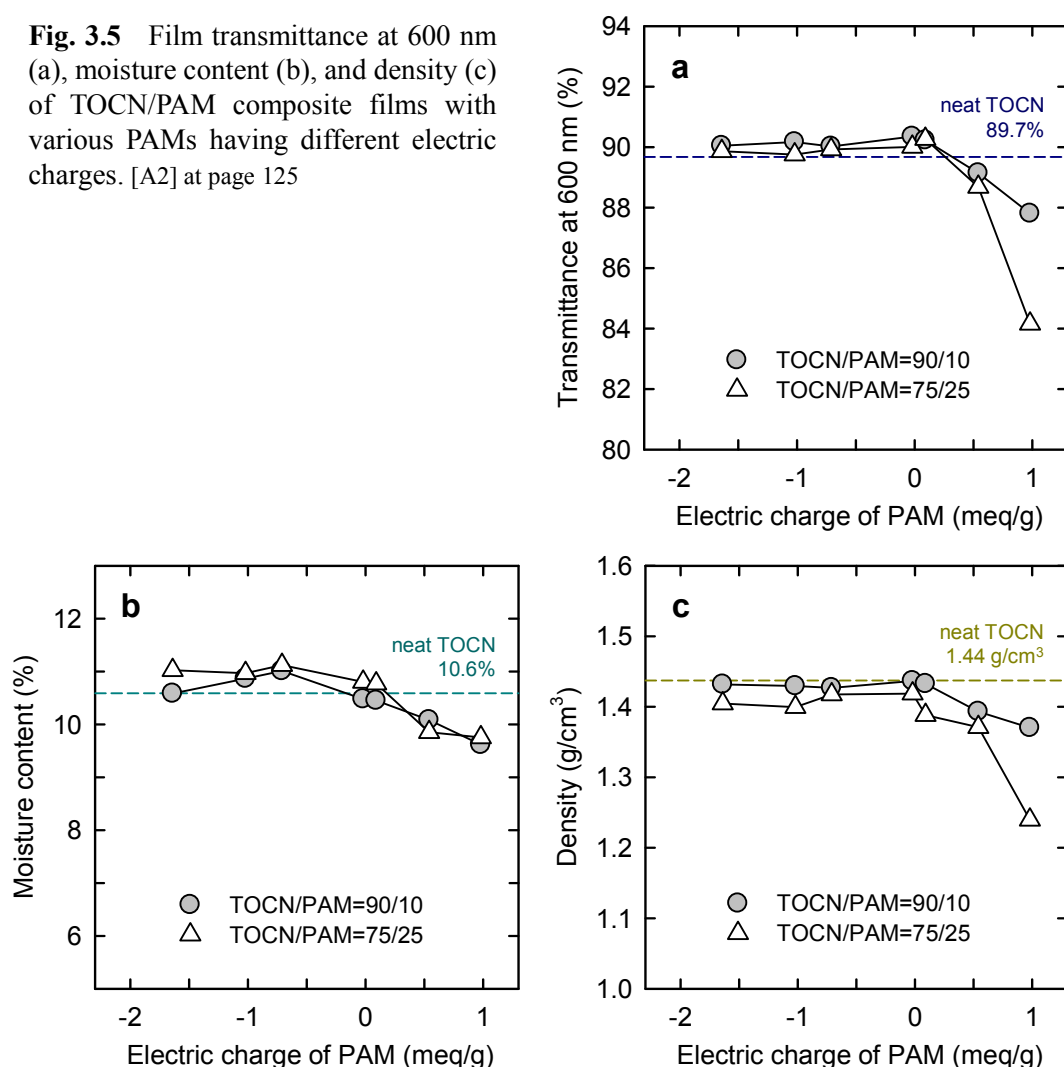


Fig. 3.4 UV-Vis spectra of TOCN/PAM composite films with various PAMs having different electric charges at TOCN /PAM weight ratios of 90/10 (a) and 75/25 (b).

PAM-C2, PAM-C3 を除く PAM を複合したフィルムはいずれも、TOCN 100 % のフィルムとほぼ同等の含水率、密度を有していた。正電荷の強い PAM を複合すると、負に帯電する TOCN との間にイオンの引力が生じ、ポリイオン錯体（‘polyion complex’ or ‘polyelectrolyte complex’）が形成される。その際、両ポリマー間の相互作用が強くなるほどイオン錯体を安定化させるべく、TOCN 及び PAM の親水的な部位に包括されている水分子を放出しながら収縮し、疎水的性質に推移するため、混合液の乾燥物として得られた複合フィルムの含水率、密度、及び透明度の低下に繋がったと推察された[6-9]。さらに PAM-C2, PAM-C3 を複合したフィルムの UV-VIS スペクトルには、他の複合フィルムに見られる干渉縞が消失しており、TOCN/PAM のポリイオン錯体形成はフィルム表面の平滑性低下にも影響していることが考えられた[5, 10, 11]。

Fig. 3.5 Film transmittance at 600 nm (a), moisture content (b), and density (c) of TOCN/PAM composite films with various PAMs having different electric charges. [A2] at page 125



異なる電荷を有する各 PAM を 10 % または 25 % 複合させた TOCN フィルムの応力-ひずみ曲線を Fig. 3.6, 引張強度特性を Fig. 3.7 に示す。最も高いカチオン性を示す PAM-C3 を 25 % 複合した場合を除いて、いずれの複合フィルムからも TOCN 100 % のフィルムより高いヤング率, 引張強度が得られており, PAM を 10 % あるいは 25 % 複合させた TOCN フィルムの強度改善効果は, PAM の電荷量 (meq/g) として -1.64 (PAM-A3) から +0.54 (PAM-C2) までの広範囲で確認された。これまでの実験では TOCN と PAM との間にある程度強い荷電反発を与えたほうが TOCN フィルムの補強に有効と見なしてきたが, 当結果を詳細に観察すると, 無電荷に近い PAM のほうが負電荷を示す PAM-A2 よりも補強効果に優る傾向にあることから, 両者間の荷電反発は必須ではないと考えられた。すなわち TOCN/PAM 間の荷電反発はあくまでも TOCN のナノ分散状態の維持に関わり, 複合フィルムの強度改善は別の作用 (水素結合などの静電的相互作用) によるものと推察された。

また, PAM を 25 % 複合した TOCN/PAM フィルムの破断伸び, それに伴う破断仕事量はいずれも TOCN 100 % フィルムよりも低く, 比較的脆いフィルムであったのに対し, PAM を 10 % 複合した場合, 特にカチオン性の PAM-C2, PAM-C3 は TOCN フィルムの破断伸びの増加に寄与し, 結果として良好な破断仕事量が得られた。当結果から TOCN と C-PAM の複合は凝集体の発生を引き起こす一方, TOCN とのイオン結合によってフィルムに柔軟性をもたらす (延性を付与する) ことも明らかになった。

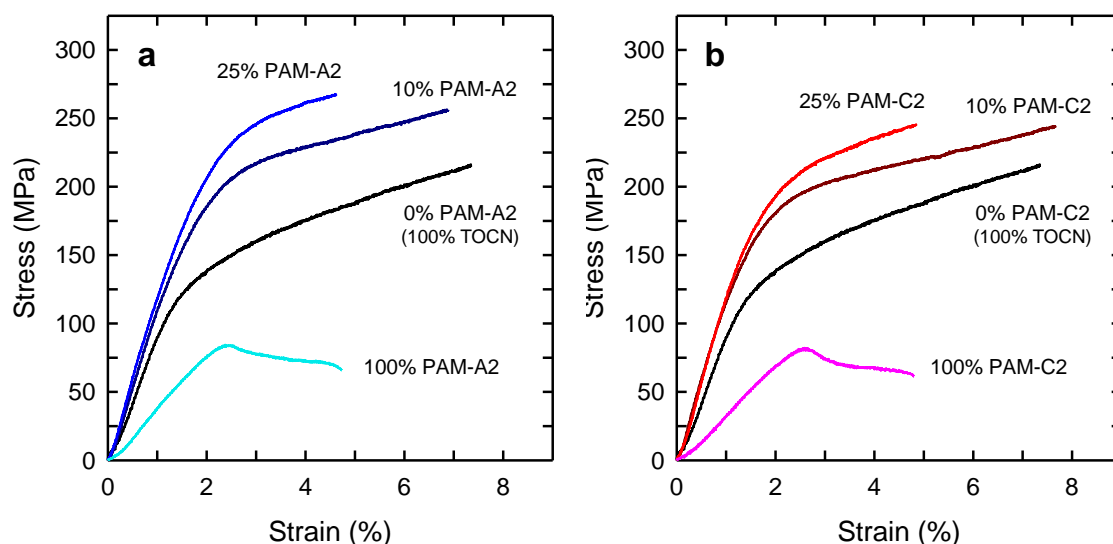


Fig. 3.6 Typical strain-stress curves of TOCN/anionic PAM-A2 composite films (a) TOCN/cationic PAM-C2 composite films (b).

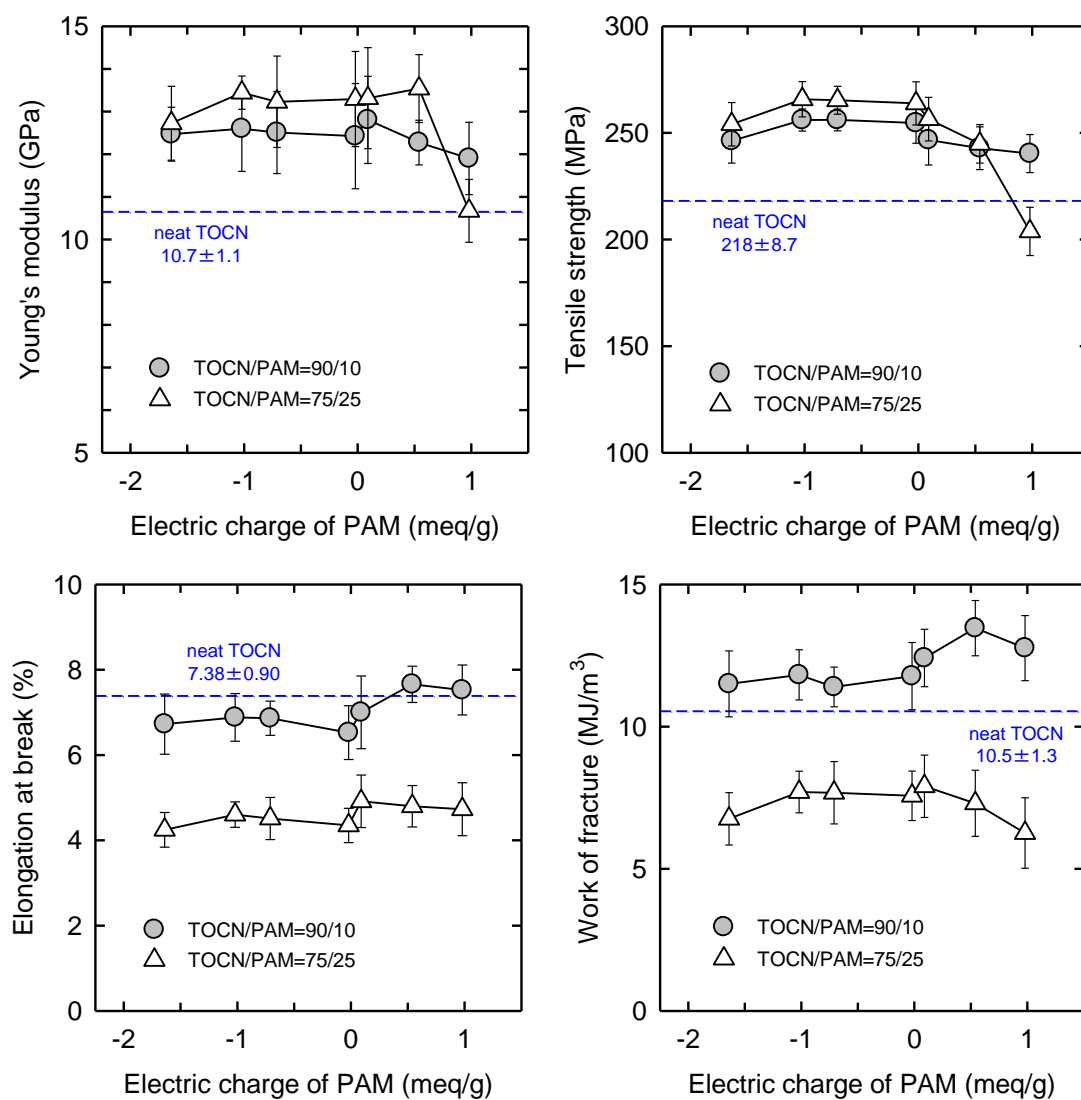


Fig. 3.7 Tensile properties of TOCN/PAM composite films, that were prepared with PAMs with different electric charge densities at TOCN/PAM weight ratios of 90/10 and 75/25. [A2] at page 125

3. 3. 4. (TOCN/A-PAM/C-PAM) 3元複合フィルムの特性

前項の結果を基に、アニオン成分とカチオン成分とのイオンの相互作用を利用することで TOCN フィルム物性に更なる改善効果が得られるものと期待して、TOCN/A-PAM/C-PAM の3成分からなる複合フィルムの作製を試みた。TOCN と PAM の配合比率を 75/25 に固定した上で、25 % 分を A-PAM と C-PAM で構成されるように各ポリマーの配合量を決定し、実際には TOCN と A-PAM との混合分散液に C-PAM を追加、攪拌して (TOCN/A-PAM/C-PAM) 3 元混合分散液を調整した後、これまでと同様の手順を経て複合フィルムを作製した。Fig. 3.8 に各ポリマーの配合比率と混合液の外観写真を示す。C-PAM を 1 % 複合すると凝集物の発生が確認され、25 % の C-PAM 複合時には Fig 3.2 下部の写真と同様、巨大な凝集体を形成した。得られた (TOCN/A-PAM/C-PAM) 3 元複合フィルムの含水率、密度、波長 600 nm における光透過率はそれぞれ、11.5 ~ 12.5, 1.39 ~ 1.45, 87 ~ 90 % となった (Table 3.3)。また、3 元複合フィルムの引張強度特性については Fig. 3.9 に示す通り、PAM-A2 のごく少量分を PAM-C3 に置き換えると (Fig. 3.9 中の C ; PAM-A2 の 2 %, D ; PAM-A2 の 4 % をそれぞれ PAM-C3 に置換), PAM-A2 のみを複合した場合 (Fig. 3.9 中の B) に比べて破断伸び並びに破断仕事量が改善されたが、特筆すべき効果は観察されなかった。

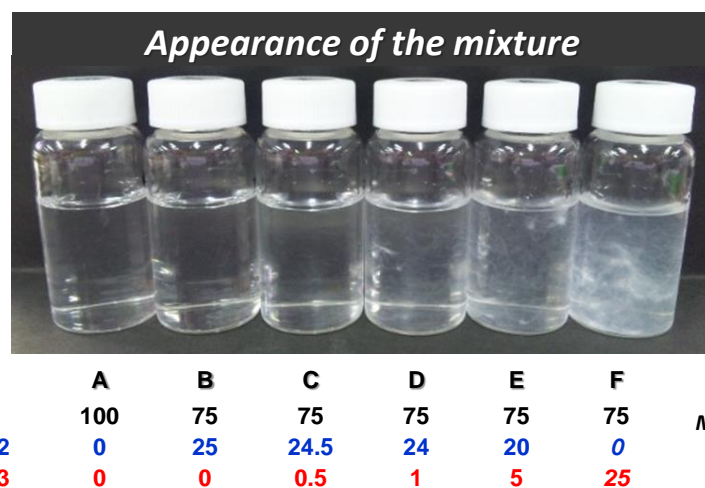
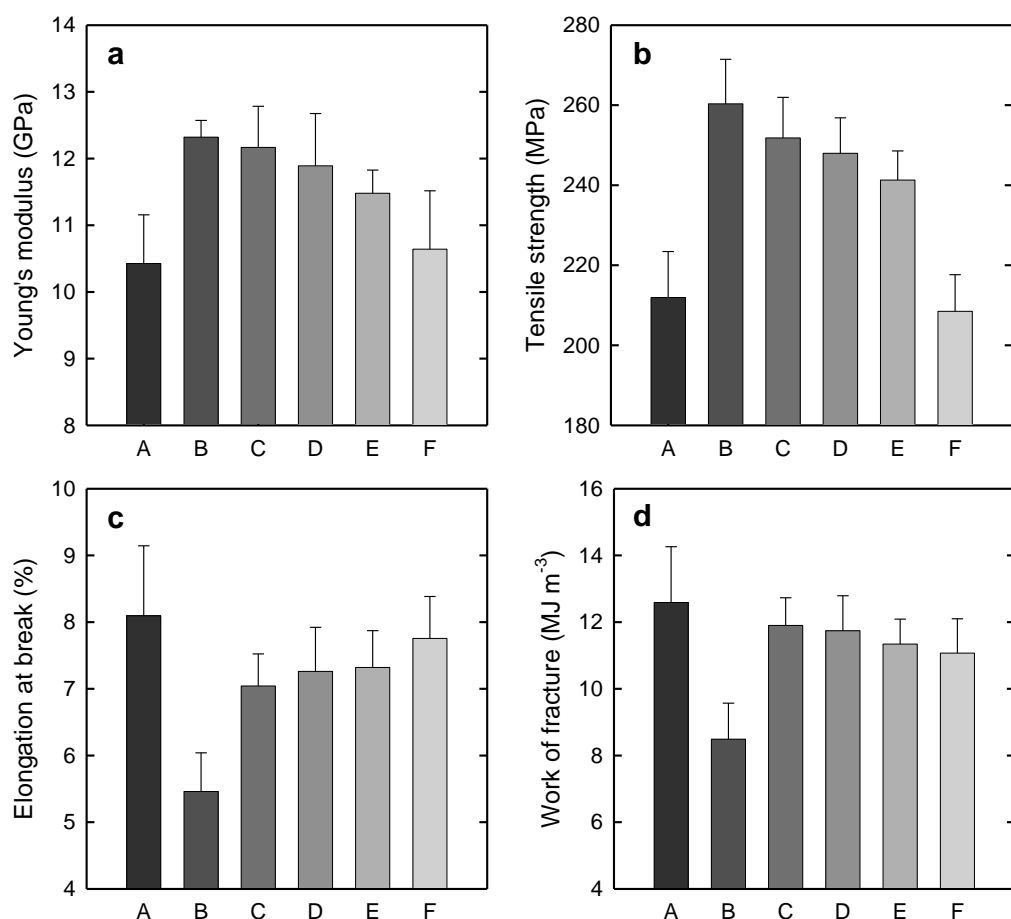


Fig. 3.8 Photographs of TOCN/PAM mixtures. Total PAM content including anionic PAM-A2 and cationic PAM-C3 was fixed 25% except for 100% TOCN film.

Table 3.3 Properties of TOCN/A-PAM/C-PAM/ composite films.

#	Mixing ratio (wt%)			Moisture content (%)	Density (gcm ⁻³)	transmittance		Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Work of fracture (MJm ⁻³)
	TOCN	PAM-A2	PAM-C3			400nm	600nm				
A	100	0	0	11.0	1.47	88	89	10.4 ± 0.7	212 ± 11	8.1 ± 1.1	12.6 ± 1.7
B	75	25	0	12.0	1.45	89	90	12.3 ± 0.3	260 ± 11	5.5 ± 0.6	8.5 ± 1.1
C	75	24.5	0.5	12.5	1.44	88	90	12.2 ± 0.6	252 ± 10	7.0 ± 0.5	11.9 ± 0.8
D	75	24	1	11.9	1.45	88	90	11.9 ± 0.8	248 ± 9	7.2 ± 0.7	11.7 ± 1.1
E	75	20	5	11.6	1.45	87	89	11.5 ± 0.4	241 ± 7	7.3 ± 0.6	11.3 ± 0.8
F	75	0	25	11.9	1.39	85	87	10.6 ± 0.9	208 ± 9	7.8 ± 0.6	11.1 ± 1.0



Mixing ratio (weight %)

#	A	B	C	D	E	F
TOCN	100	75	75	75	75	75
PAM-A2	0	25	24.5	24	20	0
PAM-A3	0	0	0.5	1	5	25
A3/ (A2+A3)	—	0	2	4	20	100

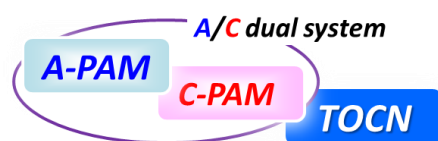


Fig. 3.9 Young's modulus (a), tensile strength (b), elongation at break (c), and work of fracture (d) of TOCN/PAM composite films. Total PAM content including anionic PAM-A2 and cationic PAM-C3 was fixed 25% except for 100% TOCN film. [A2] at page 125

3. 4. まとめ

異なる電荷を有する PAM を調製し、TOCN と複合させた際の粒子径や TOCN/PAM 混合分散液中でのポリイオン錯体の形成状態は、PAM の電荷量に応じて大きく変化した。重量比 90/10, 75/25 で調製した TOCN/PAM 複合フィルムの含水率、密度、光透過率は、PAM の電荷量として -1.64 から +0.09 meq/g の範囲でほとんど変化しなかった。ヤング率、引張強度については PAM-C3 を 25 % 複合した場合を除いて、いずれの PAM を複合した場合も改善傾向が観察された。25 % の PAM を複合した TOCN フィルムは比較的脆いフィルムであったのに対し、10 % の PAM を複合した際には、特に C-PAM の複合で良好な破断仕事量が得られ、延性が付与されたフィルムとなった。TOCN/A-PAM 複合系に C-PAM を加えた 3 元複合フィルムでは、A-PAM の 2~4 % を C-PAM に置換することによって破断伸びと破断仕事量に改善傾向が観察された。

本章の研究結果から、PAM の配合量や分子量の最適化に加え、電荷量の調整によって TOCN/PAM 複合フィルムの性質（透明度、含水率、延性／脆性）を制御することが可能となった。

参考文献

- [1] JIS Z 8826, 粒子径解析-光子相關法
- [2] JIS Z 8828, 粒子径解析-動的光散乱法
- [3] 大塚電子株式会社発行, 技術資料「微粒子の粒子径（粒径）測定」
- [4] Liu H, Sato T (2013) Polymer colloids formed by polyelectrolyte complexation of vinyl polymers and polysaccharides in aqueous solution. *Chin. J. Polym. Sci.* **31**:39-49
- [5] Kurihara T, Isogai A (2014) Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose* **21**:291-299
- [6] Michaels AS (1965) Polyelectrolyte complexes. *Ind. Eng. Chem.* **57**:32-40
- [7] Horward KA, Dash PR, Read ML, Ward K, Tomkins LM, Nazarova O, Ulbrich K, Seymour LW (2000) Influence of hydrophilicity of cationic polymers on the biophysical properties of polyelectrolyte complexes formed by self-assembly with DNA. *BBA-Gen Subjects* **1475**:245-255
- [8] Bernabé P, Peniche C, Argüelles-Monal W. (2005) Swelling behavior of chitosan/pectin polyelectrolyte complex membranes. Effect of thermal cross-linking. *Polym. Bull.* **55**:367-375
- [9] Ueno K, Ueno H, Sato T (2012) Colloidal polyion complexation from sodium poly(acrylate) and poly(vinyl ammonium) chloride in aqueous solution. *Polym. J.* **44**:59-64
- [10] Chen J, Heitmann JA, Hubbe MA (2003) Dependency of polyelectrolyte complex stoichiometry on the order of addition. 1. Effect of salt concentration during streaming current titrations with strong polyacid and polybase, *Colloids Surf A* **223**:215-230
- [11] Takahashi M, Iyoda K, Miyauchi T, Ohkido S, Tahashi M, Wakita K, Kajitani N, Kurachi M, Hotta K (2009) Preparation and characterization of Eu:Ti codoped LiNbO₃ films prepared by the sol-gel method. *J. Appl. Phys.* **106**:044102

第4章 NFCの物性がPAMの補強効果に与える影響

4. 1. はじめに

これまでの研究結果から、TOCN フィルムの補強にはPAMが有効であり、TOCN に対するPAMの配合比率、PAMの分子量や電荷量の調整によってTOCN フィルムの光学特性や機械物性等が制御可能となることが示された。

ところで、木材パルプ（や木材由来のホロセルロース、リグノセルロース）に解繊処理を施すことで採取されるNFCは、その処理方法によって繊維サイズ（長さ（分布）、幅（分布）、アスペクト比）に基づく特性を有する。また、解繊処理前にしばし施されるセルロースへの改質処理（カルボキシメチル化、エステル化、ポリマー吸着によるカチオン化、TEMPO触媒酸化）によってセルロース分子内の官能基が変換され、化学的にもそれぞれ異なる性質を示す[1-5]。そのため、各方法で得られるNFCに対し、それぞれに最も適した特性や複合材料としての利用方法があると考えられる。そこで本章では、前章までとは性質（TEMPO触媒酸化によって導入されるカルボキシル基量、及び繊維サイズ）の異なるNFCを調製した上でPAMの複合を行い、PAMが示すセルロースナノファイバー補強効果の可能性を追究した。

4. 2. 実験

4. 2. 1. 試料

SBKP 及びその他試薬に関しては、第2章と同じものを使用した。また、本章では第3章で合成したPAMを使用した。

4. 2. 2. NFCの調製

1) TOCN

TOCNの調製に用いるTOCとして、SBKP 1 g に対しNaBr 1 mmol、TEMPO 0.1 mmol、NaClO 5 mmol あるいは10 mmolの条件で酸化し、続けてNaClO₂で追酸化処理を施したものを使用した。TOC中のカルボキシル基量（mmol/g）とDP_v、NaClO 量5 mmolのTOCでそれぞれ1.36、600、NaClO 量10 mmolのTOCでそれぞれ1.61、427であった（測定方法は2. 2. 6. 項に記載）。続いて、各TOCに2. 2. 3. 項に記した方法に準じて機械的解繊処理を行い、カルボキシル基量が異なる2種類のTOCN水分散液を得た。

なお、NaClO 量5 mmol 及び10 mmol のTOCから調製されたTOCNを便宜上それぞれTOCN-5、TOCN-10と表記することとした。

2) NFC

TOCN調製に使用したのと同じSBKPに対して高圧ホモジナイザーによる機械的処理を行い、ナノレベルの幅まで解繊されたNFCを別途調製し、実験に供した（SBKPスラリーの機械処理は某社にて実施いただいた）。NFC化された後のカルボキシル基量（mmol/g）とDP_vはそれぞれ0.03、874であった（測定方法は2. 2. 6. 項に記載）。なお、本項以降、当NFCは酸化剤（NaClO）を使用していないため便宜上TOCN-0とも表記している。

4. 2. 3. NFC/PAM 複合フィルムの作製

0.15 % (w/w) に調製された NFC (TOCN-10, TOCN-5, TOCN-0) 水分散液及び PAM 水溶液を所定の比率で混合し, 2. 2. 5. 項に記載の手順に則って複合フィルムを作製した。

4. 2. 4. 分析

1) PAM

PAM の分子量及び電荷量は, 2. 2. 6. 項と同様の方法で行った。

2) フィルム

NFC/PAM 複合フィルムの光透過率, 厚さ, 含水率, 引張強度の測定, 表面形態の観察はいずれも 2. 2. 6. 項に準じて行った。

4. 3. 結果と考察

4. 3. 1. NFC 種によるフィルムの構造及び物性の違い

PAM と複合する NFC として, 第 2 章並びに第 3 章では酸化剤 (NaClO) 量を対パルプ 5 mmol とした条件で TEMPO 触媒酸化した SBKP から調製された TOCN (TOCN-5) を使用してきたが, 本研究では酸化条件 (カルボキシル導入量) 及び機械処理条件の異なる 2 種類の NFC を新たに調製した。各 NFC の調製条件と諸物性を Table 4.1 に, 0.15 % 水分散液の外観写真を Fig. 4.1 に示す。TOCN-10 は TEMPO 酸化時の NaClO 量を 10 mmol とした以外は TOCN-5 と同様の手順を経て調製された NFC である。一方, 酸化剤である NaClO を加えず, TEMPO 触媒酸化を施していない TOCN-0 は, TOCN-5 や TOCN-10 のような軽微な機械処理では水中にナノ分散しないため, 高圧ホモジナイザーによる解繊処理を複数回行うことで得られた NFC (本研究では便宜上 TOCN-0 と称する) であり, フィルム表面の AFM 画像から, 他の 2 種との繊維の形状の違いが確認できる (Fig 4.2, 比較対照として Fig. 2.6 を再掲)。Table 4.2 にまとめた各 TOCN フィルムの物性を比較すると, TOCN-10 は TOCN-5 と同程度の透明性を持ちながらも含水率は若干高め, 強度特性は低めとなり, 両者の DP_v の違いが反映されていた。一方 TOCN-0 は, 強度特性では TOCN-5 や TOCN-10 に優るが, TEMPO 酸化によるカルボキシル基の導入がなされていないため含水率が 7.1 % と低く, 透明性が劣る (波長 600 nm での光透過率が 22 % 低い) フィルムとなった。TOCN-10, TOCN-5, TOCN-0 フィルムの引張強度 (MPa) はそれぞれ 204, 217, 237 となり, Fig. 4.3 に示す応力-ひずみ曲線からは, TOCN-0 フィルムのみに他と異なる挙動 (弾性, 塑性領域における傾き) が観察された。

Table 4.1 Properties of obtained TOCN dispersions.

TOCN code	Nanofibrillation method	NaClO dosage (mmol/g-pulp)	DPv	Carboxylate (mmol/g)	Electric charge‡ at pH 7 (meq/g)
TOCN-10	TEMPO-oxidation & Mild disintegration	10	427 [†]	1.61	−1.39
TOCN-5	TEMPO-oxidation & Mild disintegration	5	600 [†]	1.36	−0.98
TOCN-0	Repeated high-pressure homogenizer treatment	0	874	0.03	−0.08

[†] Measured with TOC before nano-dispersion treatment

[‡] Measured with 0.05 % aqueous dispersion.

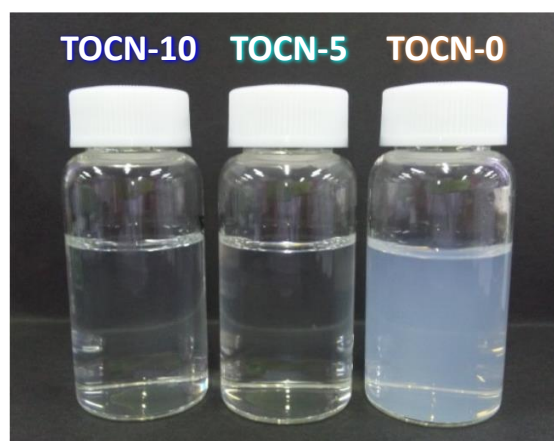


Fig. 4.1 Photographs of aqueous TOCN dispersions (0.15 wt%).

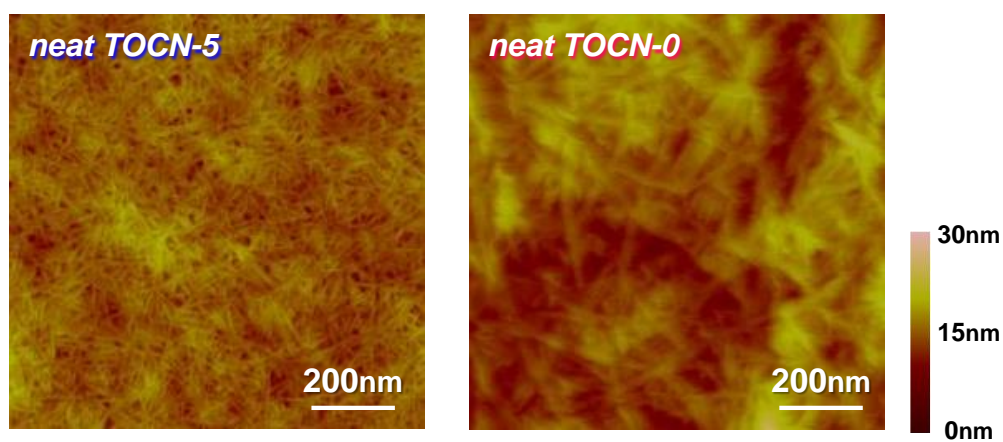
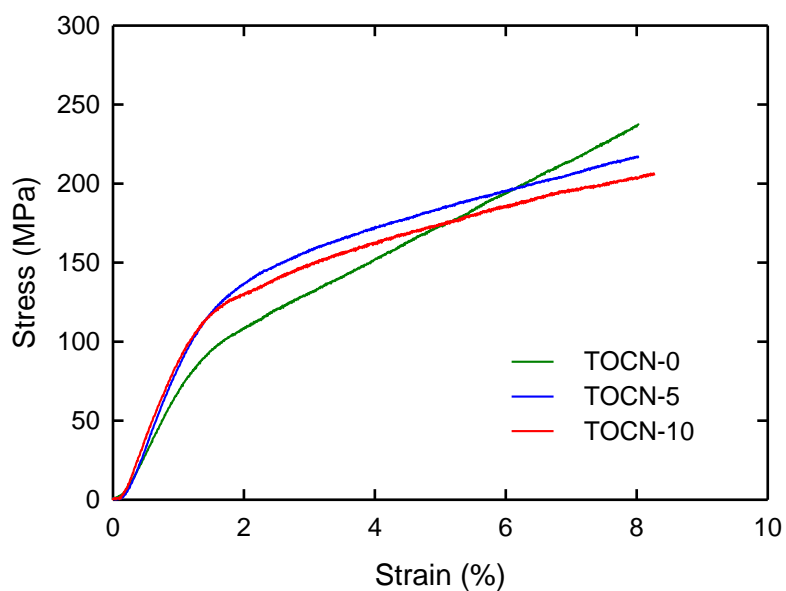


Fig. 4.2 Surface AFM images of neat TOCN-5 and TOCN-0 films.

Table 4.2 Properties of TOCN films having different carboxylate contents.

TOCN	Moisture content (%)	Density (g cm ⁻³)	Transmittance		Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Work of fracture (MJm ⁻³)
			400 nm (%)	600 nm (%)				
TOCN-10	11.2	1.47	89	90	10.8 ± 0.7	204 ± 7.8	8.27 ± 0.62	11.2 ± 1.03
TOCN-5	10.7	1.45	88	90	10.4 ± 1.4	217 ± 12.7	8.02 ± 1.05	10.7 ± 2.16
TOCN-0	7.1	1.39	60	78	10.0 ± 0.7	237 ± 26.1	8.04 ± 1.02	12.9 ± 2.82

**Fig. 4.3** Strain-stress curves of various TOCN films.

4. 3. 2. PAMの補強効果における NFC 種の影響

1) A-PAMによる補強効果

各 NFC (TOCN) からなるフィルムに対して PAM の補強効果がどのように発揮されるかを確認すべく、これまでと同様に複合フィルムを作製し、その物性を評価した。まず、PAM は第 2 章及び第 3 章で使用した A-PAM (PAM-A2 : Mw 206 万, 電荷量 -1.02 meq/g) を選定し、それぞれの NFC 水分散液と混合後 (Fig. 4.4), キャスト, 乾燥工程を経て NFC/PAM 複合フィルムを得た。Fig. 4.5 に示す各複合フィルムの含水率や密度を見比べると、いずれの複合フィルムも PAM 複合量が増えるにつれて含水率が上昇し、密度が低下した。TOCN-10 並びに TOCN-5 フィルムはもとより透明であるため、PAM を 40 % まで複合しても光透過率はほぼ一定で、高い透明性を維持していた。一方、TOCN-0 フィルムの光透過率は PAM の複合量によって変化して 15 ~ 25 % でピークを迎え、40 % では相対的に繊維量が減少するにもかかわらず光透過率が低下した。そもそも TOCN と A-PAM は異質であるが故に、混合状態では比較的相分離しやすいが、PAM の配合が少量であれば相分離の影響は軽微で、TOCN のナノ分散 (の低下が認識できない) 状態が維持されていると考えられる。しかし、A-PAM の配合量が TOCN と等量程度まで多くなると相分離の影響が現れ、両ポリマー間に生じる荷電反発によって維持、安定化されていた TOCN のナノ分散性を妨げるようになり、TOCN-10 や TOCN-5 よりも繊維サイズが大きい TOCN-0 の場合に、その傾向が強く表れたものと推察した (第 2 章の実験結果では A-PAM を重量比 50 ~ 75 % 複合した TOCN フィルムは非常に脆く (Fig. 2.9), 若干ではあるが光透過率も低下しており (Fig. 2.5c), TOCN と PAM が相分離傾向にあることを示唆している [6-8])。参考として TOCN-0/PAM 複合フィルムの AFM 画像を Fig. 4.6 (Fig. 2.6 の TOCN(-5)/PAM = 75/25 複合フィルムを比較対照として再掲) に示すが、Fig. 4.2 と比較しても PAM 複合の有無による差異は特に見受けられなかった。

各 NFC/PAM 複合フィルムに対する引張試験から得られた応力-ひずみ曲線を Fig. 4.7, PAM の複合量と引張強度特性との関係を Fig. 4.8 に示す。PAM の複合量に応じて各 TOCN フィルムのヤング率は同様に推移したが、引張強度に関しては TOCN-10 と TOCN-5 がヤング率と同じく PAM 未配合時の強度の関係を維持したまま 25 % 複合時に最大値を示したのに対し、TOCN-0 に PAM を加えると少量 (5 %) で飛躍的に強度が上昇 (237 → 300 MPa ; 27 %) することが判明した。一方、破断伸びは各 TOCN フィルムとも PAM 複合量の増加に伴って低下し、目立った挙動は観察されず、結果的に TOCN-10 と TOCN-5 で 10 %, TOCN-0 で 5 % の PAM を複合したときに、それぞれ最も高い破断仕事量 (12.8, 12.2, 16.4 MJ/m³) が得られた。TEMPO 触媒酸化を受けた TOCN-5 や TOCN-10 とは異なり、TOCN-0 にはカルボキシル基がほとんど無く、且つ繊維サイズが大きいので、TOCN-0 はフィルム化される際にネットワーク構造を形成し、更に (ミクロ) フィブリル表面の水酸基と PAM のアミド基との間に多量の水素結合が形成することが可能なために、少量の PAM で優れた強度特性が得られたものと推察した。

Fig. 4.4 Photographs of 0.15 % TOCN/PAM dispersions consisting of anionic PAM-A2 and various TOCNs.

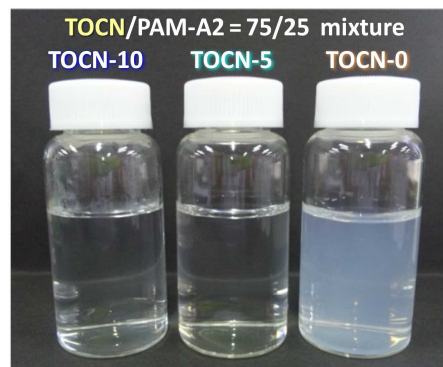
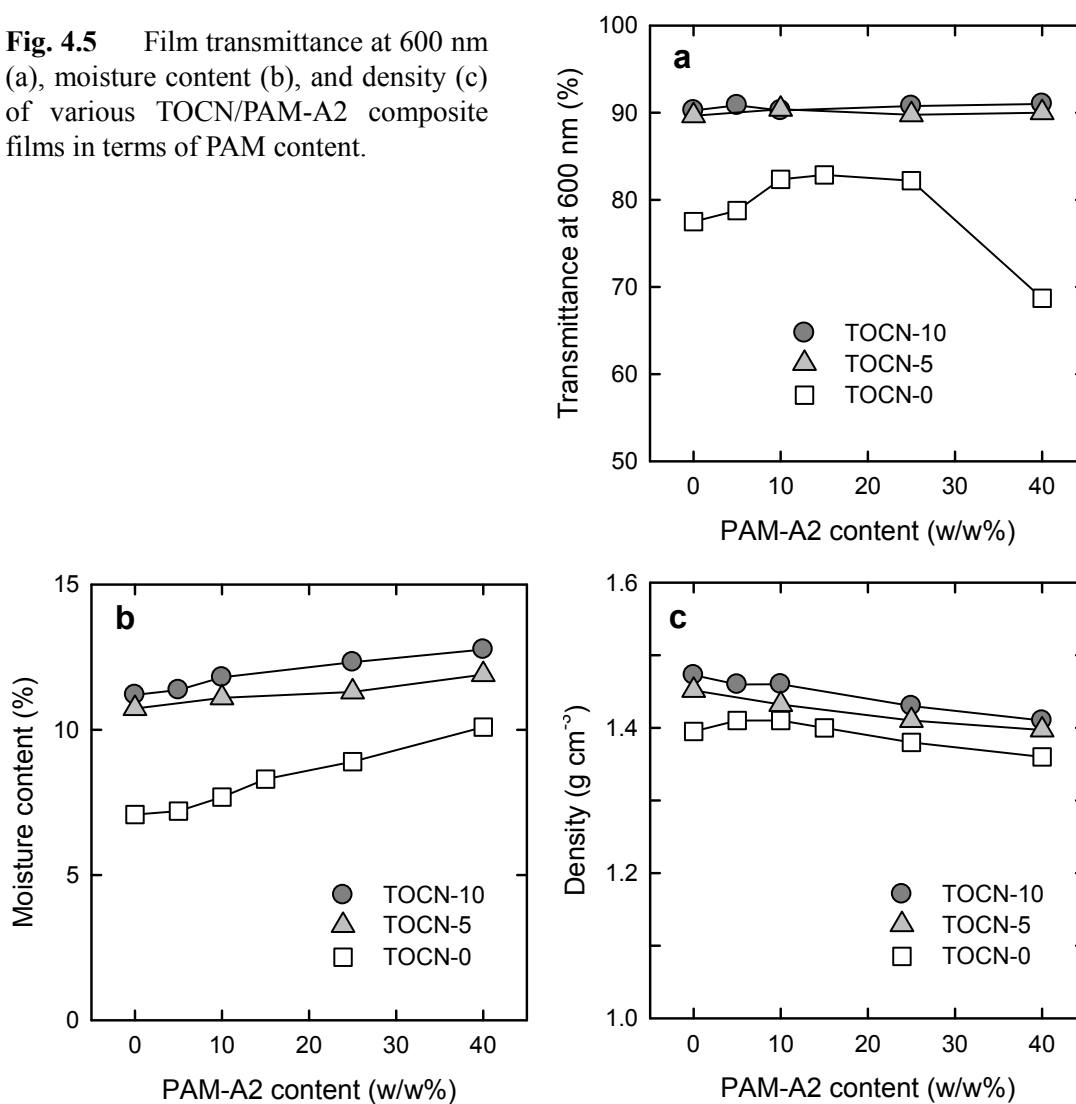


Fig. 4.5 Film transmittance at 600 nm (a), moisture content (b), and density (c) of various TOCN/PAM-A2 composite films in terms of PAM content.



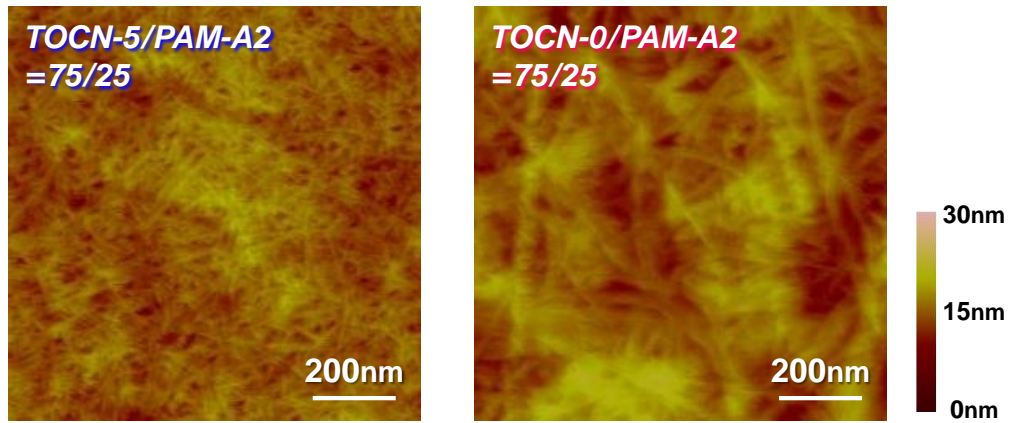


Fig. 4.6 Surface AFM images of TOCN/PAM-A2 composite films.

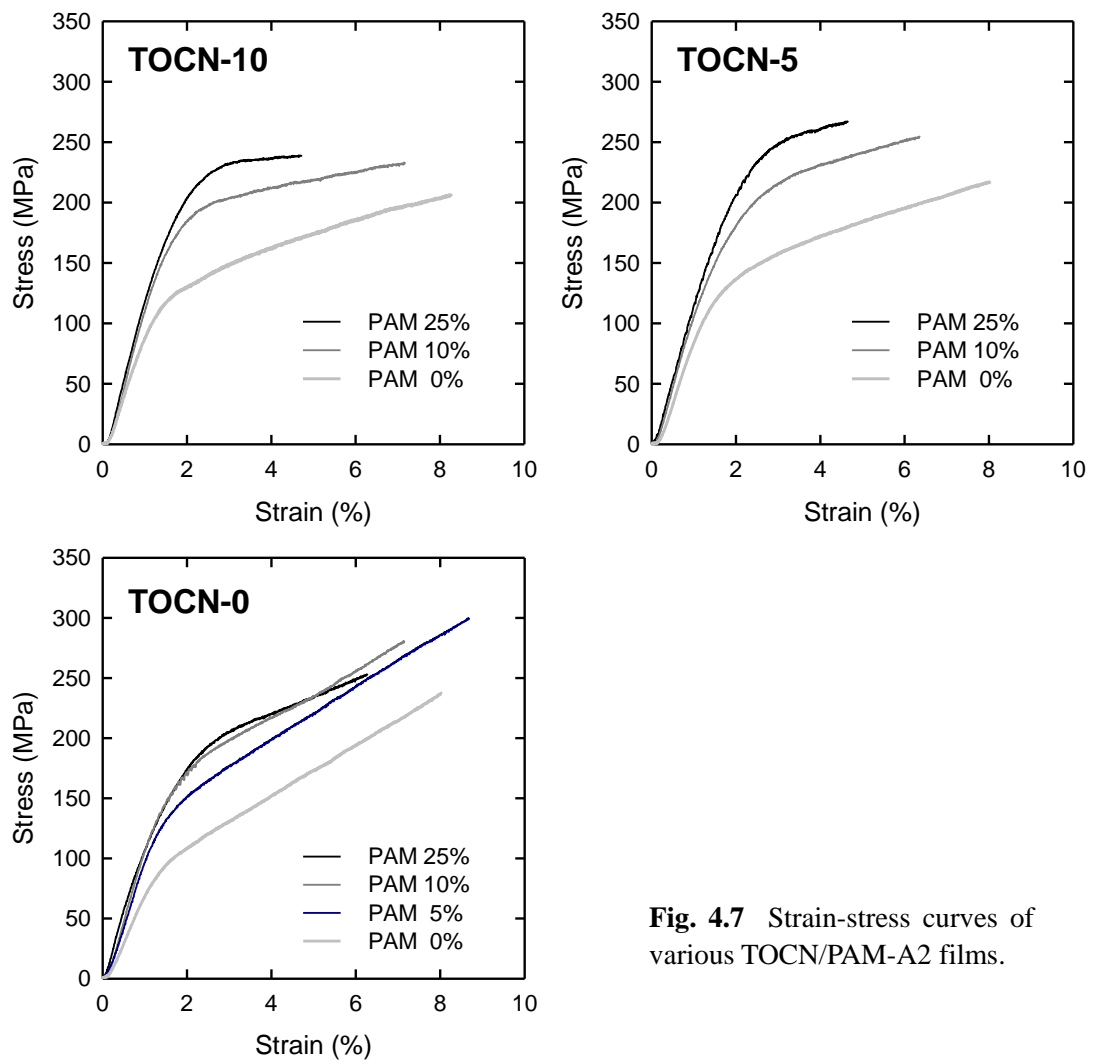


Fig. 4.7 Strain-stress curves of various TOCN/PAM-A2 films.

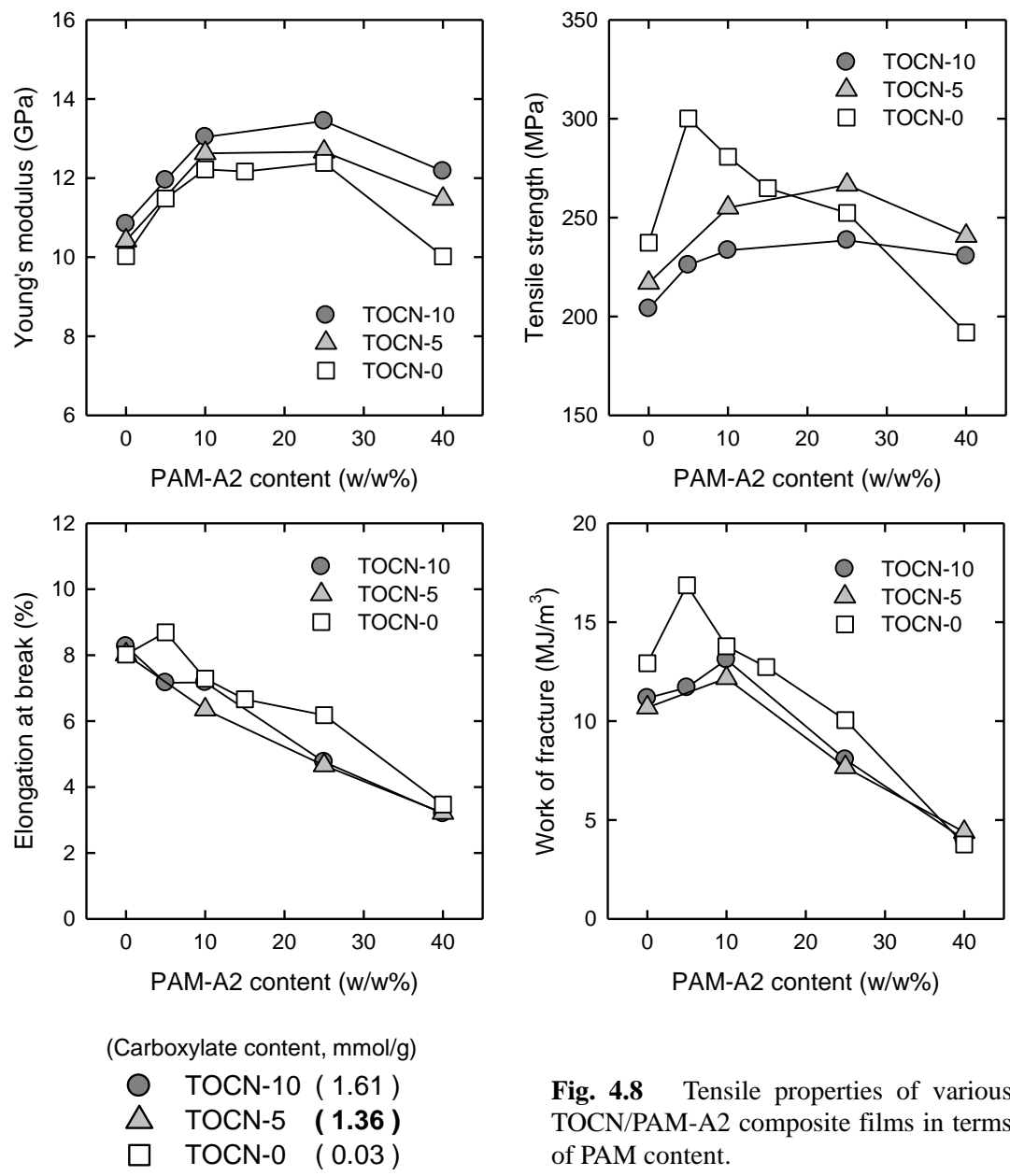


Fig. 4.8 Tensile properties of various TOCN/PAM-A2 composite films in terms of PAM content.

2) 補強効果における PAM 電荷の影響

第3章では、複合する PAM の電荷が TOCN（本章では TOCN-5 と表記）フィルムの含水率や透明性、機械強度に影響を及ぼすことが明らかにされた。その結果を踏まえ、カルボキシル量が多い TOCN-10 や、TEMPO 触媒酸化を受けずにカルボキシル基が導入されていない TOCN-0 に対して電荷の異なる種々 PAM を複合し、得られたフィルムの評価を行った。本章で用いた PAM 種と電荷量を Table 4.3 にまとめた。なお、PAM-CA はアニオン性基とカチオン性基の両方が導入された両イオン性 PAM であるが、そのアニオン性基及びカチオン性基の双方の導入量は PAM-A3 中のアニオン性基と同量としている。TOCN-10/PAM あるいは TOCN-5/PAM 混合分散液の外観は、正電荷を呈する PAM-C3 との混合液を除いていずれも透明であった。一方、TOCN-0/PAM 混合分散液はいずれも白色不透明で、PAM-C3 との混合液には凝集した繊維分の存在が確認された (Fig. 4.9)。

3 種類の NFC (TOCN) と 6 種類の PAM をそれぞれ複合したフィルムの引張強度を Fig. 4.10、破断仕事量を Fig. 4.11 に示す。TOCN-5/PAM 複合フィルムについては、3.3.3 項の実験結果 (Fig. 3.7 参照) と概ね同傾向を示した。引張強度の傾向を見てみると PAM-A2, PAM-A3, PAM-N までの負電荷から無電荷の PAM を 25 % 複合した場合に良好な値を示し、負電荷が最も高い PAM-A1 や両イオン性の PAM-CA では若干強度が低下した。正電荷を示す PAM-C3 を 25 % 複合したフィルムは 100 % TOCN-5 フィルムよりも引張強度が低下することを確認した。

カルボキシル基量が多く、高負電荷を示す TOCN-10 についても、TOCN-5 と同様に PAM による補強効果が得られ、PAM を 10 %, 25 % 複合した際にそれぞれ破断仕事量と引張強度が最も上昇したが、PAM の負電荷量による明確な差は見られなかった。なお、正電荷を持つ PAM-CA, PAM-C3 を複合した際には強い凝集作用が生じると想定されたため、TOCN-10 との複合フィルム作製は実施しなかった。

一方、TOCN-0/PAM 複合フィルムは他 2 種の TOCN とは異なり、5 ~ 10 % の PAM 複合量で最大の引張強度、破断仕事量を示した。適度な負電荷を持ち、代表的な PAM として用いてきた PAM-A2 は比較的良好な補強効果を発揮し、5 % 複合時に最高の引張強度が得られたのに加え、他の TOCN では特徴がなかった高負電荷の PAM-A1 や両イオン性の PAM-CA にも優れた補強効果が観察されており、PAM-A1 を 5 % 複合したフィルムで最大の破断仕事量を示した ($12.9 \rightarrow 18.3 \text{ MJ/m}^2$, 42 % 上昇)。一方、PAM-C3 では TOCN-5 への複合時と同様、引張強度が顕著に低下したが、イオ的な相互作用によって他の PAM ほど破断伸びが低下しなかったため、結果的に他の PAM 複合時と同程度の破断仕事量を得られた。

以上の結果から、パルプ中のカルボキシル量や解繊方法を変更した 3 種類の NFC (TOCN) フィルムに対して、最適な配合量は多少異なるものの、PAM はいずれの NFC にも補強効果を発揮し得ることが明らかになった。

Table 4.3 Properties of PAMs used in this chapter.

PAM code	Ionicity	Charge density at pH 7 (meq/g)	Mw (M Dalton)	Mw/Mn	Radius of gyration (nm)
A1	Anion	−1.64	1.87	4.1	59.4
A2	Anion	−1.02	2.06	5.7	62.2
A3	Anion	−0.71	2.07	5.9	60.0
N	Nonion	−0.02	2.00	5.4	62.8
CA	Anion/Cation	−0.06	1.98	5.1	59.7
C3	Cation	+0.98	1.79	4.4	57.1

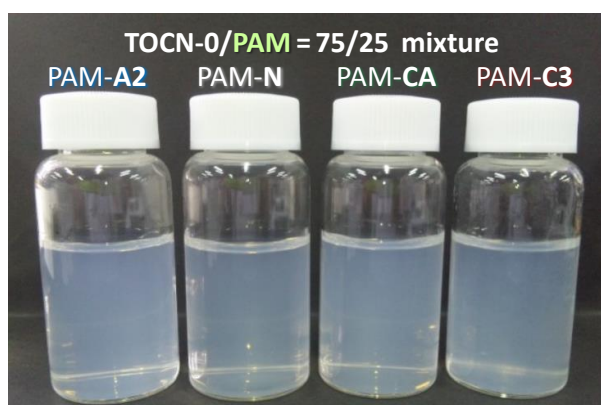


Fig. 4.9 Photographs of 0.15% TOCN/PAM dispersions consisting of TOCN-0 and various PAMs.

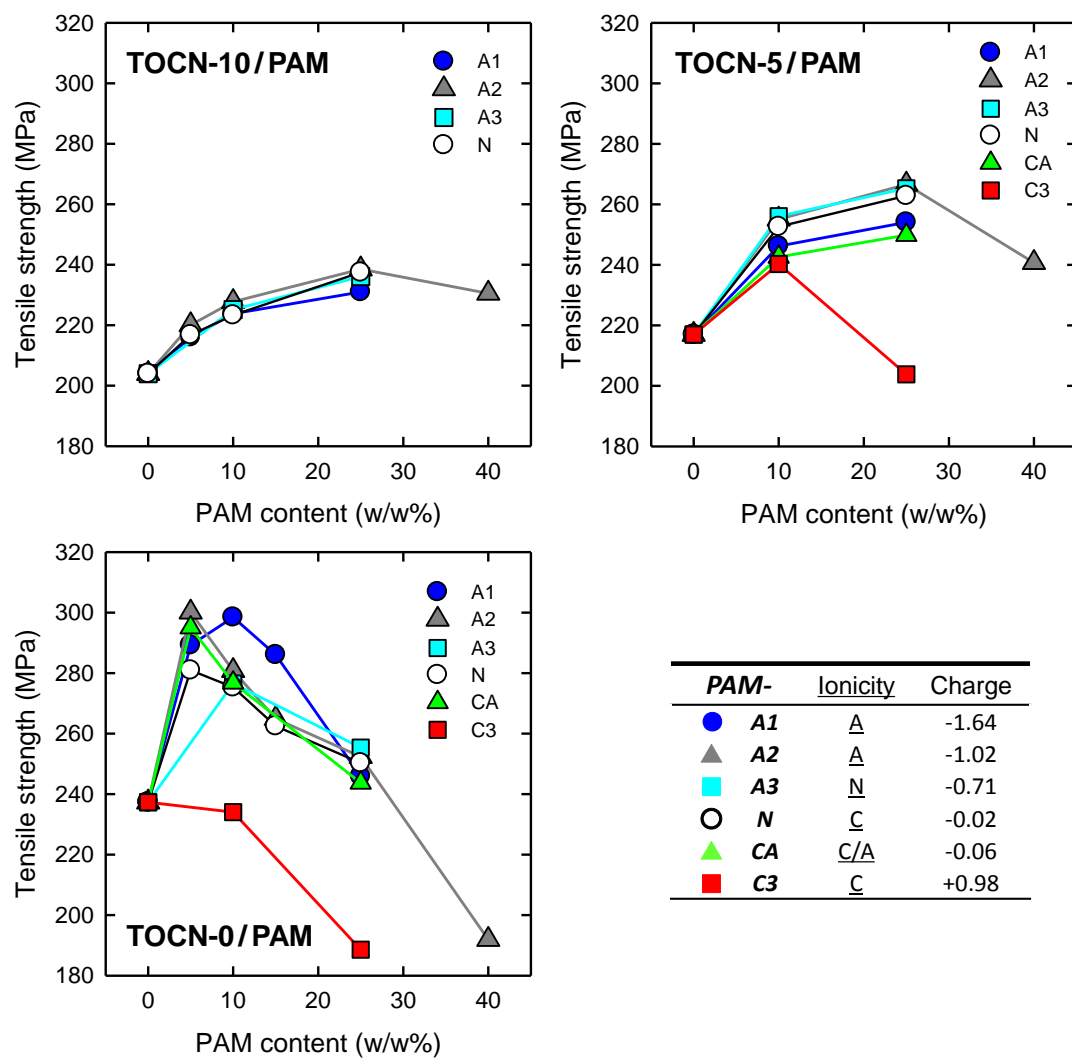


Fig. 4.10 Tensile strengths of the TOCN/PAM composite films prepared from various TOCNs and PAMs.

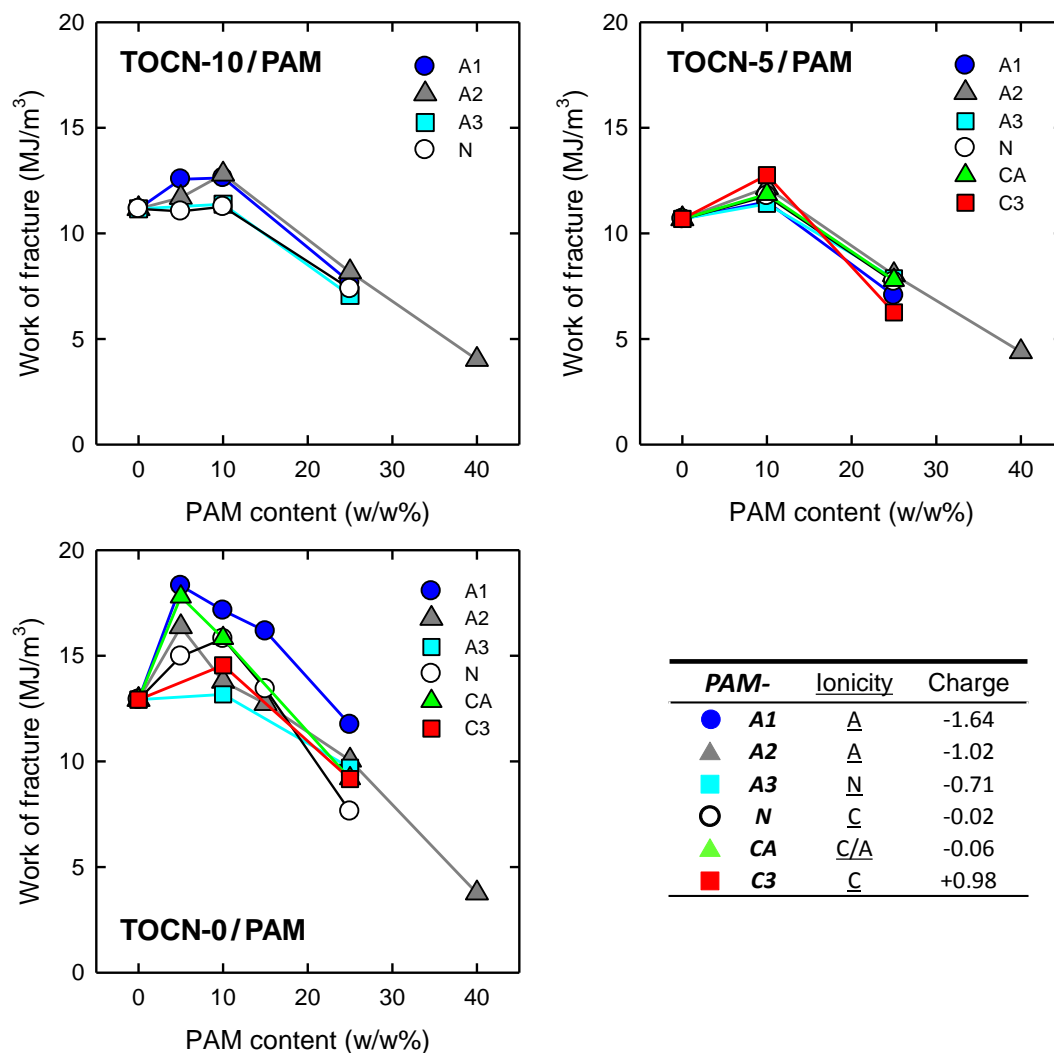


Fig. 4.11 Work of fractures of the TOCN/PAM composite films prepared from various TOCNs and PAMs.

3) PAM による NFC フィルムの透明化

特定の TOCN (TOCN-5) だけでなく、微細化処理条件 (繊維サイズ) が異なる NFC フィルムに対する PAM の優れた補強効果が、これまでの検討結果から明らかにされてきたが、TOCN-0 に PAM を複合したフィルムには透明度の改善傾向が併せて確認された。

Fig. 4.12 に TOCN/PAM 複合フィルムの UV-VIS スペクトルと一部の写真を示す。100 % TOCN-0 フィルム (写真 **g**) は白色不透明な外観を呈していたが、PAM を複合し、更に PAM の種類 (電荷) を変更すると、フィルムの透明度 (光透過率) が変化する現象が観察された。カチオン性の PAM-C3 を複合した分散液中には繊維の凝集体が多く形成され、そのままフィルム化されるために光透過率が低下したと考えられたが、他の PAM を複合するとフィルムの光透過率が上昇し、特に電荷量の少ない PAM-CA (写真 **b**) や PAM-N を複合した場合には、完全ナノ分散した TOCN-5 水分散液からなるフィルムに近い光透過率が得られた。(ナノ)セルロースフィルム及び PAM フィルムの屈折率は共に 1.55 であり [9, 10], TOCN-0 フィルム内の空隙を PAM で充填出来ればフィルムの透明化が可能と考えられるため [11-13], 当結果は妥当なものと判断した。また、PAM の電荷は NFC の分散/凝集性に影響すると想定できるが、酸化反応を受けていない TOCN-0 はほとんど電荷を示さないため、電荷量が少ない PAM を複合したほうが TOCN-0 自身の分散性を損なわず (TOCN との相分離や凝集を抑制し)、結果として複合フィルムの透明性に寄与した推察した。

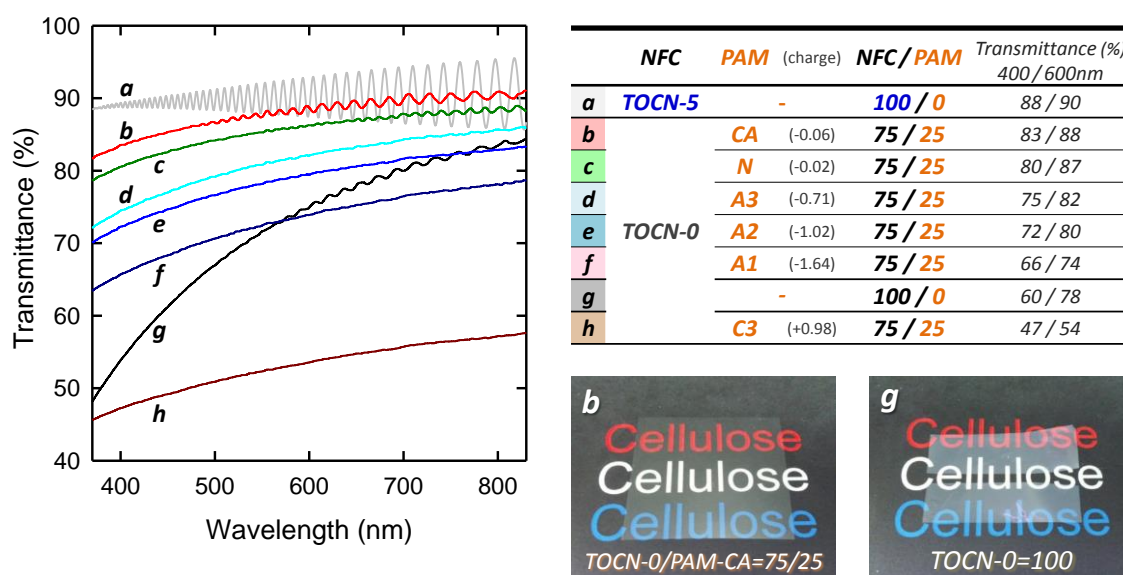


Fig. 4.12 UV-vis spectra and transmittances at 400/600nm of TOCN-5 and TOCN/PAM composite films, and photos of typical TOCN/PAM composite films.

4. 4. まとめ

酸化条件（カルボキシル基導入量）や機械処理条件の異なる種類の NFC（TOCN）水分散液を調製し、PAM との複合フィルムの作製を行った結果、PAM はいずれの NFC フィルムに対しても補強効果を発揮することが明らかになった。TOCN-10 及び TOCN-5 と A-PAM（PAM-A2）との複合フィルムは何れも透明で、PAM の複合量が 10 %、25 % でそれぞれ最大の引張強度、破断仕事量が得られたのに対し、機械的な解繊処理のみで調製した NFC である TOCN-0 からなるフィルムは透明性が低いものの、5 % の PAM で複合フィルムの引張強度が飛躍的に上昇し、破断仕事量も最大であることが確認された。

また、PAM の電荷量は NFC の補強効果に少なからず影響を及ぼすものの、高カチオン性の PAM（PAM-C3）を除けば、NFC 種の違いによる電荷の影響はさほど現れなかった。その一方、TOCN-0 フィルムの透明性が PAM の複合によって改善される傾向が見られ、（見かけの）電荷量が少ない PAM-CA や PAM-N を複合した際には、TOCN-5 フィルムに近い光透過率が得られた。

参考文献

- [1] Fall AB, Lindström SB, Sundman O, Ödberg L, Wågberg L (2011) Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir* **27**:11332–11338
- [2] Horvath AT, Horvath AE, Lindström T, Wågberg L (2008) Diffusion of cationic polyelectrolytes into cellulosic fibers. *Langmuir* **24**:10797–10806
- [3] Aulin C, Lindström T, Ström G (2012) Nanocellulose films and coatings with improved moisture resistance. In: Proceedings of the ACS national spring meeting, #255, Mar 28, San Diego, USA
- [4] Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**:1687–1691
- [5] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **8**:2485–2491
- [6] Gustafsson Å, Wennerström H, Tjerneld F (1986) The nature of phase separation in aqueous two-polymer systems. *Polymer* **27**:1768–1770
- [7] Tanaka H, Nishikawa Y, Koyama T (2005) Network-forming phase separation of colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**: L143-L153
- [8] 瀬和則 (2010) 第2章第11節. ポリマーブレンドの相溶性を評価するには『レオロジー測定とコントロール：一問一答集』所収，技術情報協会出版
- [9] Fukuzumi H, Fujisawa S, Saito T, Isogai A (2013) Selective permeation of hydrogen gas using cellulose nanofibril film. *Biomacromolecules* **14**:1705–1709
- [10] Kurihara T, Isogai A (2014) Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose* **21**:291–299
- [11] 兵頭孝次, 高橋雅樹 (2005) 樹脂含浸による紙の透明化について, 愛媛県工業系研究報告 No.43, pp.61-65
- [12] 山田 英典, 新野 俊樹 (2005) 熱可塑性樹脂含浸による SLS 造形品の透明化, 2005 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 所収, pp.59-60
- [13] Okashita Y, Yoshida A, Miyaguchi S, Yano H (2009) Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Comp. Sci. Technol.* **69**:1958–1961

第5章 TOCN/PAM 複合系におけるカルボキシル基の解離状態の影響

5. 1. はじめに

TEMPO 触媒酸化反応を受けたパルプ繊維には、マイクロフィブリル表面に露出した C6 位水酸基がカルボキシル基に変換されるため、相当量のカルボキシル基がナトリウム (Na) 塩として導入されている[1, 2]。このカルボキシル基は TOCN のナノ分散性に大いに寄与しており、また、カルボキシル基の対イオンを別のイオンに交換することで、TOC 並びに TOCN の物性制御や新たな機能の獲得に繋がることが知られている[3-7]。中でも、Na 塩から、他の特性基と水素結合が可能な遊離のカルボキシル基に変換された TOCN (TOCN-COOH) は、水以外の極性溶媒にもナノ分散し、そのフィルムは元の TOCN (TOCN-COONa) と同様の透明性や引張強度を示すことが報告されている[5, 6]。そこで本章では、TOCN と同様に Na 塩としてカルボキシル基が導入された A-PAM (PAM-COONa) に対して、PAM 中のカルボキシル基を遊離型 (PAM-COOH) に交換した上で、それぞれ Na 塩型 (-COONa) と遊離型 (-COOH) からなる TOCN/PAM 複合フィルムを作製し、その物性を比較することで両材料中のカルボキシル基の対イオン種、並びに TOCN のカルボキシル基と PAM (のアミド基/カルボキシル基) との間に形成され则认为られる水素結合の影響を検討した。

5. 2. 実験

5. 2. 1. 試料

SBKP, PAM 及びその他試薬に関しては、第2章と同じものを使用した。

5. 2. 2. TOCN の調製

1) TOCN-COONa

2. 2. 2. 項に示した条件で調製した TOC (NaClO 5 mmol 条件, カルボキシル基量 1.30 mmol/g, DPv 569) に対して 2. 2. 3. 項に記した方法と同様の機械的な解繊処理を行い、TOCN を調製した。なお、当 TOCN に導入されたカルボキシル基は Na 塩型で存在するため本章では以降 TOCN-COONa と表記する。

2) TOCN-COOH

上記1)で調製された TOCN-COONa の 0.10 % (w/w) 水分散液 195 g に、マグネチックスターラーで攪拌しながら 1 M HCl を 5 g 添加し、分散液の pH を 2 程度にした (HCl の添加によって無色透明の水分散液は無色ゲル状へと変化した[6])。30 分攪拌後、ゲル物を遠心分離 (12,000 rpm, 10 分) して上澄みを除去した。続いて、遠心分離管に残ったゲル状残渣を 0.01 M HCl で洗浄した (0.01 M HCl でゲル物を分散させた後、再度同条件で遠心分離し、上澄みを除去した)。その後、同様の洗浄操作を蒸留水で 3 回行った。最終的に得られたゲルを水に再度分散させて超音波処理を 1 分間行い、遠心分離によって夾雑物を取り除き、遊離カルボキシル基に変換された 0.1 % (w/w) の無色透明な TOCN-COOH を得た。なお、当操作のようにポリマー内に存在するカルボキシル基の対イオンを異なる別の対イオンに変換する工程を、以後「イオン交換」と称し、カルボキシル基及びその塩として -COONa, -COOH を有するものをそれぞれ Na 型, H 型 と表記する。

5. 2. 3. PAMの調製

1) PAM-COONa

第2章で合成した PAM を適用した (Mw 206 万, 電荷量 -1.02 meq/g, (理論カルボキシル基量 1.30 mmol/g), 第3章及び第4章では PAM-A2 と称している)。なお, アクリルアミドとアクリル酸との共重合ポリマーである当 PAM に関して, ポリマー鎖に含まれるカルボキシル基は Na 塩型で存在するため, 本章では便宜上 PAM-COONa と表記する。

2) PAM-COOH

前項に記したアニオン性 PAM (PAM-COONa) の 1 % 水溶液 100 ml に 2 倍量 (200 ml) のアセトンを注ぎ, 30 分攪拌した。引き続き 30 分静置した後, 透明な上澄み液 (Na イオン分を含む水/アセトン混合液) を取り除き, アセトンの添加によって析出した PAM 残渣を回収した。この PAM 残渣を 100 ml の水に溶解した後, 再び 200 ml のアセトンを投入し, 攪拌, 静置操作を経て PAM 残渣を再度回収した。一連の PAM の洗浄操作 (溶解, 抽出, 回収) を 3 回繰り返す, 最終的に得られた PAM 残渣から, 凍結乾燥及び真空乾燥によって微量に残存した水/アセトン溶媒を完全に除去し PAM 中のカルボキシル基が Na 型から H 型へと変換された PAM-COOH を得た。なお, 3 回洗浄した際の PAM の重量回収率は 98 % であった (Fig. 5.1)。

なお, PAM-COOH に関しては, PAM-COOH の乾燥物を蒸留水に十分溶解 (約 1 % 水溶液となるように水量を調整し, マグネチックスターラーで一昼夜攪拌) させた後に使用した。

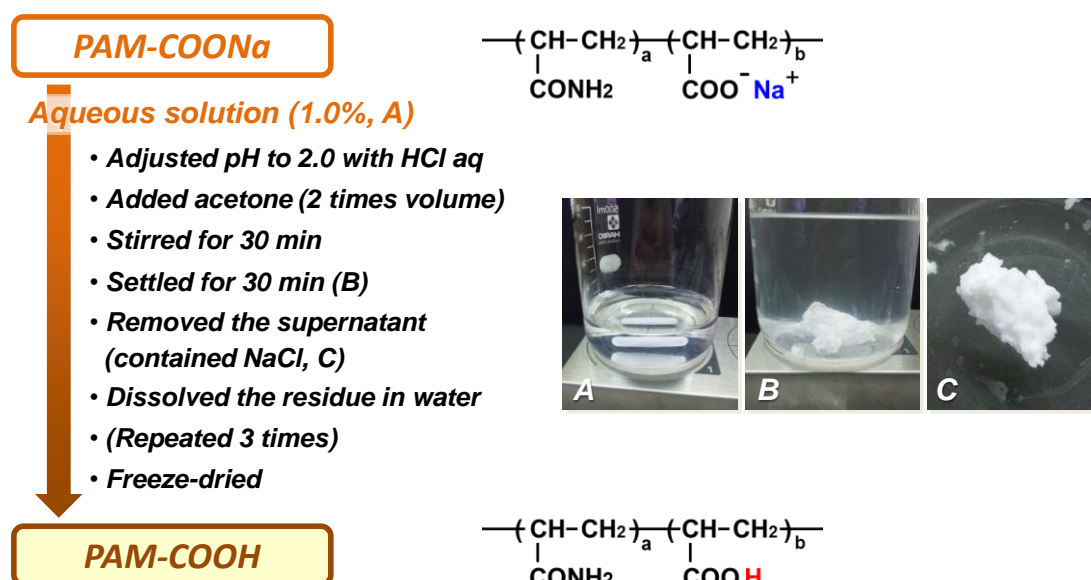


Fig. 5.1 Ion-exchange procedure of PAM solution. Sodium carboxylate groups in PAM chains were converted to protonated carboxyl groups through the procedure.

5. 2. 4. TOCN/PAM 複合フィルムの作製

0.15 % (w/w) に調製された TOCN-COONa, TOCN-COOH 水分散液, 及び PAM-COONa, PAM-COOH 水溶液をそれぞれ所定の比率で混合した後, 2. 2. 5. 項に記載の手順に則って複合フィルムを作製した。以降, Na 型もしくは遊離型で構成された TOCN/PAM 分散液及び複合フィルムについて, TOCN-COONa/PAM-COONa, TOCN-COOH/PAM-COOH の組み合わせをそれぞれ (TOCN/PAM)-Na, (TOCN/PAM)-H と表記する。また, (TOCN/PAM)-Na 混合分散液の pH は 7, (TOCN/PAM)-H 混合分散液の pH は 4 に自発的に調整された状態でそのまま使用した (両材料を混合したのみで, 別途 pH 調整は行っていない)。

5. 2. 5. TOCN/PAM 複合フィルムの耐熱試験

5. 2. 4. 項に記載した手順にて作製し, 23 °C, 50 % RH の恒温恒湿条件で 1 日以上保管した TOCN/PAM 複合フィルムを 100 °C で 1 日加熱放置し, 水分 0 % の絶乾状態まで乾燥した後, 再度 23 °C, 50 % RH 条件で 1 日保管し, 引張試験に供した。

5. 2. 6. 分析

1) PAM

PAM の分子量及び電荷量, TOCN 並びに TOCN/PAM 混合液の電荷量の測定は, 2. 2. 6. 項と同様の方法で行った。

2) TOCN/PAM 混合分散液

TOCN/PAM 混合分散液中の Na 濃度は ICP-OES (アジレントテクノロジー社製, 720-ES) を用いて測定した。0.05 ~ 0.15 % (w/w) に調整されたサンプルを, 注入量 500 μ L, 出力 1.2 kW, プラズマガス流量 15 L/min, 補助ガス流量 1.5 L/min, ネブライザーガス流量 1.5 L/min 条件下で測定した。Na 元素の分析波長は 588.995 nm を採用し, 標準物質として ICP multi-element standard IV (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) を用いた検量線法によって Na 濃度を算出した。レオロジー特性は, 半径 50 mm, 角度 1 ° のコーンプレート (#CP50-1) を装着した Anton Paar 社製の応力制御型レオメーター MCR-301 を用いて評価した。測定は 25 °C 温調条件で 0.15 % (w/w) の混合分散液を用い, フローカーブ測定: せん断速度 ($\dot{\gamma}$) v.s. せん断応力 (τ) 或いは せん断粘度 (η) は, せん断速度を 0.01 ~ 1,000 (1/s) まで, 周波数分散測定は, ひずみ 2 % 条件で角速度 (ω) を 100 ~ 0.1 (rad/s) まで変化させながら行った。

3) フィルム

TOCN/PAM 複合フィルムの光透過率, 厚さ, 含水率, 引張強度の測定は, いずれも 2. 2. 6. 項に準じて行った。FT-IR 測定は日本分光(株)製の FT/IR-4100 を用い, 透過法で測定波数 400 ~ 4000 cm^{-1} , 分解能 4 cm^{-1} の条件で行った。

5. 3. 結果と考察

5. 3. 1. TOCN 及び PAM の特性に対するカルボキシル基の影響

SBKP から調製された TOCN-COONa, イオン交換プロセスを経て得られた TOCN-COOH それぞれから作製された自立フィルムは, 同程度の透明性や引張強度を示すことが明らかにされている[5]。本研究において市販の SBKP から調製した TOC (-COONa), TOCN-COONa 及び TOCN-COOH の DP_v を Table 5.1 に示す。TEMPO 触媒酸化とナノ解繊処理によって重合度が低下し, 更に TOCN-COOH への変換プロセスによる重合度の低下が認められた。TOCN-COOH の重合度が TOCN-COONa よりも低下した理由としては, イオン交換処理でゲル状となった TOCN を洗浄後, 水中に再分散させるため再度超音波処理を施したことと, 未分散のフラクシオンとして比較的長くて重合度が高い TOCN が遠心分離で取り除かれたためと推察した。重合度が比較的低い TOCN-COOH フィルムが TOCN-COONa フィルムと同様の引張強度を有するのは, まさしく H 型に変換されたことによって TOCN 間の水素結合量が増加した影響と考えられた。

Table 5.2 に PAM-COONa と, PAM-COONa の水溶液からアセトンで PAM 成分を抽出し, イオン成分を洗浄, 除去することで得られた PAM-COOH との各種物性比較結果を示す。本研究で合成した PAM (-COONa) は, アクリルアミドとカルボキシル基を有するビニルモノマー (アクリル酸) との共重合ポリマーで, Mw 200 万, 電荷量 -1.02 meq/g を示すが, これら PAM-COONa の分子量や電荷量は, 長期の攪拌下に置かれても安定で且つ PAM-COOH に変換しても変化がないことが確認された。洗浄回数と PAM 水溶液中に残存する Na 量との関係から, 1 回の操作で Na 量が劇的に減少, すなわち十分な洗浄効果が得られており, 3 回でほぼ完全に洗浄できていると判断した。また, PAM-COONa, PAM-COOH それぞれからなるフィルムの FT-IR スペクトルを比較すると, PAM-COOH には 1563 cm⁻¹ のピークが消失しており, Na イオンが除去されて COONa が COOH に変換されたことが当結果からも認識できた (Fig. 5.2)。なお, PAM の主成分はアクリルアミドであり, アミド基由来の吸収が 1600~1750 cm⁻¹ 付近の広範囲に強く現れるため, PAM の COOH を直接判断することは困難であった (PAM の構成モノマーであるアクリル酸は 1707 cm⁻¹, ポリアクリル酸 (Mw 3×10⁶ g/mol, 自製品) は 1712 cm⁻¹ 付近に C=O 伸縮のピークを示す)。Na 型, H 型それぞれの TOCN 及び PAM, そして TOCN/PAM 混合分散液の pH と電荷量との関係は Fig. 5.3 に示す通りで, TOCN, PAM のいずれもイオン交換前後の電荷量に変化は観察されなかった。

Table 5.1 The viscosity-average degrees of polymerization (DP_v) of wood cellulose, TOC and TOCNs used in this study.

Sample	DP _v
original SBKP	2149
TOC	569
TOCN-COONa	450
TOCN-COOH	374

Table 5.2 Properties of PAMs prepared in this study.

#	Type	Number of purifying	Further operations after adjusted to 1.0 % solutions	pH [†]	Charge [†] density (meq/g)	Sodium ion content (in solid, ppm)	Mw (M Da)	Mw/Mn	Radius of gyration (nm)
a	PAM-COONa	0	-	7.1	-1.02	22450	2.06	5.7	62.2
b		0	Settled at RT for 7 days	7.0	-1.00		2.08	5.6	62.7
c		0	Stirred at RT for 7 days	7.0	-1.02		2.05	6.0	62.3
d	PAM-COOH	1	-	3.9	-0.65	115	2.01	5.6	61.9
e		2	-	4.0	-0.64	86	2.04	5.7	62.0
f		3	-	4.0	-0.65	78	2.01	5.6	62.1
g		3	Adjusted pH with NaOH	7.0	-1.01	23270	2.05	5.8	62.1

[†] Measured with 0.05% aqueous solutions

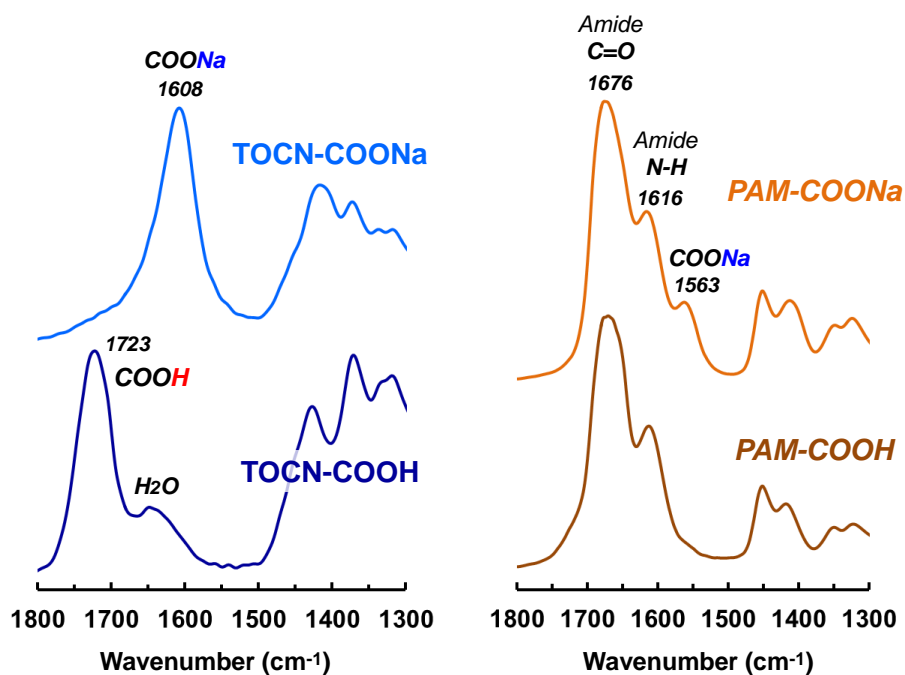


Fig. 5.2 FT-IR spectra of TOCN and PAM films with sodium carboxylate and protonated carboxyl groups.

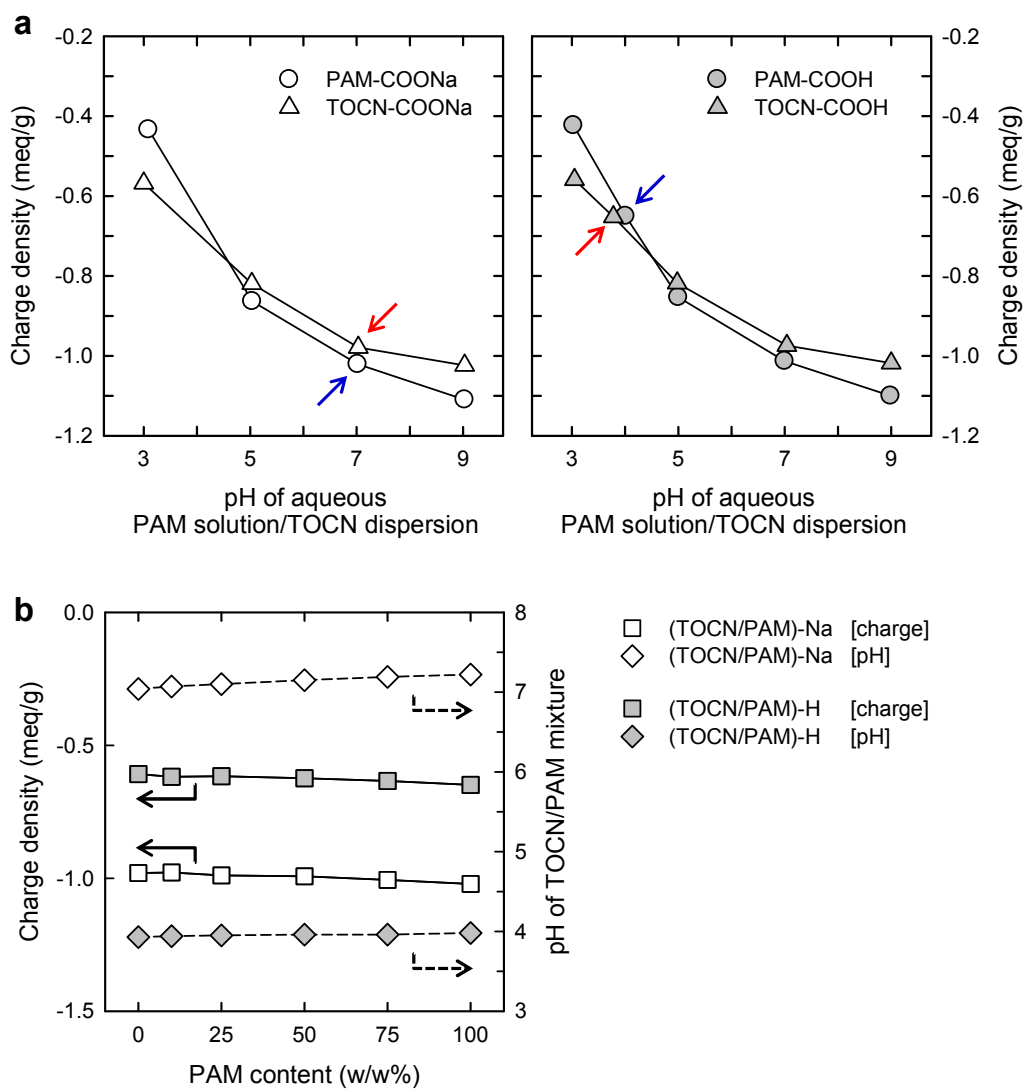


Fig. 5.3 (a) Relations between charge density and pH of 0.05 % PAM-COONa/-COOH solutions and 0.05% TOCN-COONa/-COOH aqueous dispersions. Red and blue arrows indicate the values of PAM and TOCN without pH adjustment, respectively. (b) Electric charge density and pH of the 0.15% TOCN/PAM aqueous mixtures in terms of PAM content.

5. 3. 2. TOCN/PAM 複合フィルムの特性に対するカルボキシル基の解離状態の影響

1) 複合フィルムの透明度, 密度, 含水率

(TOCN/PAM)-Na, (TOCN/PAM)-H それぞれの混合分散液はいずれも透明で, 増粘, ゲル化することなく, 自立した複合フィルムを作製することができた。(TOCN/PAM)-Na, (TOCN/PAM)-H 各フィルムの波長 600 nm における光透過率, UV-VIS スペクトルの比較を Fig. 5.4 に示す。何れの複合フィルムも外観上は透明であったが, PAM 複合量 50 % の (TOCN/PAM)-Na フィルムが示す光透過率は若干低く, 干渉縞の消失が観察された。これに似た現象は第 2 章 (2. 3. 1. 項) や第 4 章 (4. 3. 2. 項) でも観察されており, 同程度で比較的強い負電荷を持った TOCN ($-\text{COONa}$: -0.98 meq/g) と PAM ($-\text{COONa}$: -1.02 meq/g) が等量混合されると両ポリマー間の相分離が明瞭に現れ, 若干ながらも TOCN のナノ分散性が低下し, 光透過率及びフィルム表面の平滑性低下を結果的に引き起こしたと推察した (Fig. 2.5c 及び Fig. 4.5a 参照)。これに対し, Fig. 5.3 に示した通り (TOCN/PAM)-H 混合分散液の見目の負電荷量 (-0.6 meq/g) は, カルボキシル基が解離状態にある (TOCN/PAM)-Na 分散液 (-1.0 meq/g) よりも 4 割程小さく, (TOCN/PAM)-H 複合系では相対的に荷電反発が抑制されたため, 明確な相分離現象に至らなかったものと考えられた。

各複合フィルムの含水率及び密度と PAM 複合量との関係を Fig. 5.5 に示す。PAM 100 % フィルムの含水率は TOCN 100 % のフィルムよりも高く (Fig. 2.7 と同様), PAM 中のカルボキシル基を H 型に変換すると, TOCN と同様にフィルムの含水率が低下した[6]。また, 密度については Na 型と H 型との間に大きな差は見られなかった。

2) 複合フィルムの引張強度と TOCN/PAM 間の相互作用

Fig. 5.6 にカルボキシル基の対イオンが異なる TOCN/PAM 複合フィルムの引張強度特性を示す。ヤング率と引張強度には両フィルム間に大きな違いは現れなかったが, 破断伸びについては (TOCN/PAM)-Na フィルムが一樣に良好で, その結果, 特に PAM を 10 % 配合した時に最も優れた破壊仕事量を示した。また, H 型ではカルボキシル基の解離が抑制され, カルボキシル基近傍に水分子を配位するポテンシャルが低いために (TOCN/PAM)-H フィルムの含水率が低く, それがフィルムの脆性 (破断伸び/破断仕事量の低下) に繋がるものと考えられた。

TOCN フィルムの強度特性には, 導入されたカルボキシル基の荷電反発によって得られる TOCN の優れたナノ分散性が大いに寄与している [8, 9]。一方, TOCN/PAM 複合系では TOCN 中の水酸基やカルボキシル基, PAM 中のアミド基やカルボキシル基との間に静電相互作用: 水素結合が形成されると容易に考えられるため, 共に H 型に変換された (TOCN/PAM)-H フィルムに関しては, 水素結合として TOCN のカルボキシル基と PAM との間に生じる架橋的な相互作用が引張強度の更なる向上に寄与するものと期待した。しかし実際には, PAM 複合量が同量であれば (TOCN/PAM)-Na 及び (TOCN/PAM)-H フィルムのヤング率や引張強度には大差ないことが判明した。さらに TOCN, PAM それぞれの対イオンの組み合わせを ($\text{TOCN-COONa/PAM-COOH}$), ($\text{TOCN-COOH/PAM-COONa}$) のように変えて同様の評価を行ったが, フィルムの含水率については TOCN 及び PAM の対イオン種に基づいた値が得られたものの, 引張特性の変化は観察されなかった (Fig. 5.7)。

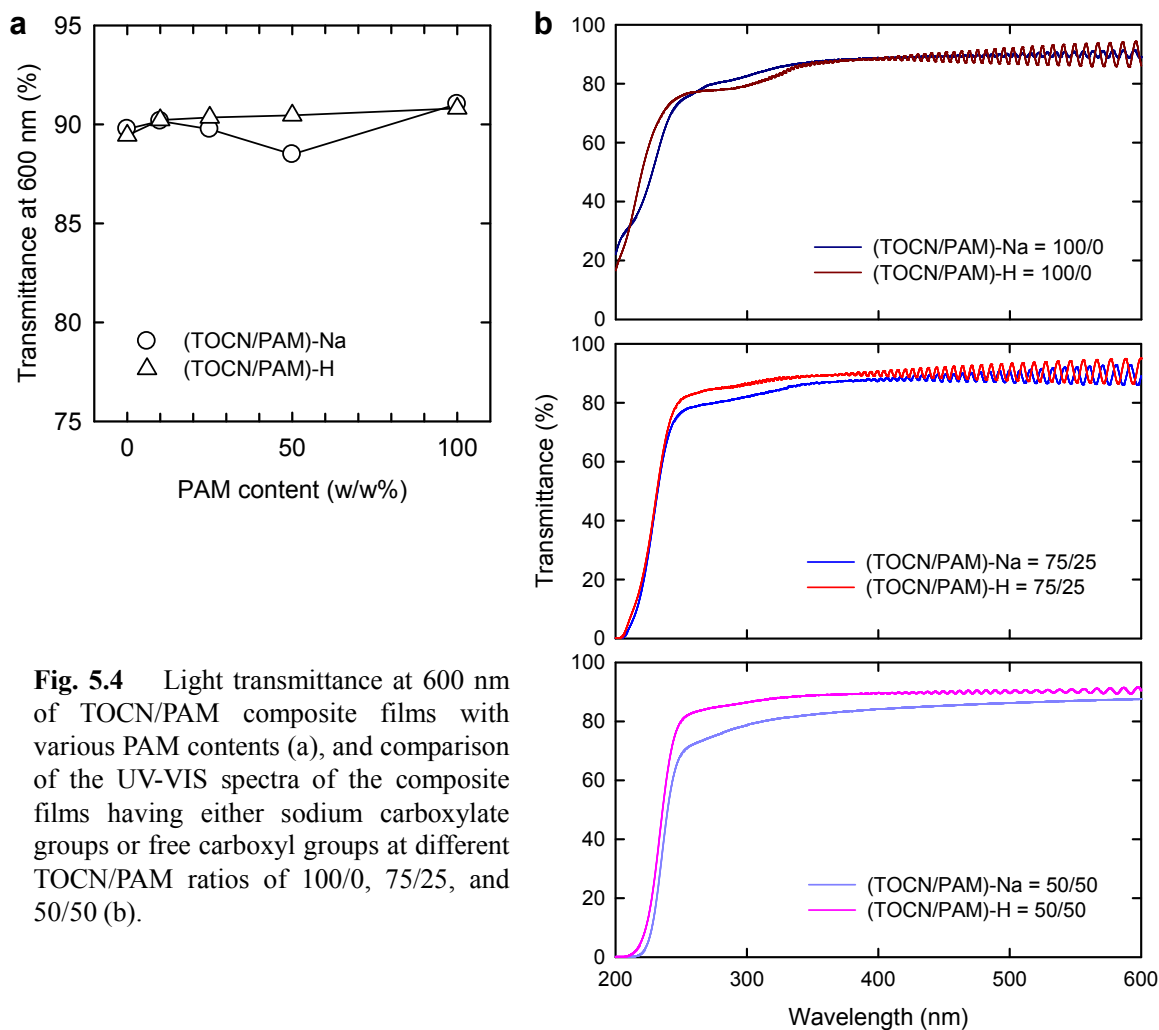


Fig. 5.4 Light transmittance at 600 nm of TOCN/PAM composite films with various PAM contents (a), and comparison of the UV-VIS spectra of the composite films having either sodium carboxylate groups or free carboxyl groups at different TOCN/PAM ratios of 100/0, 75/25, and 50/50 (b).

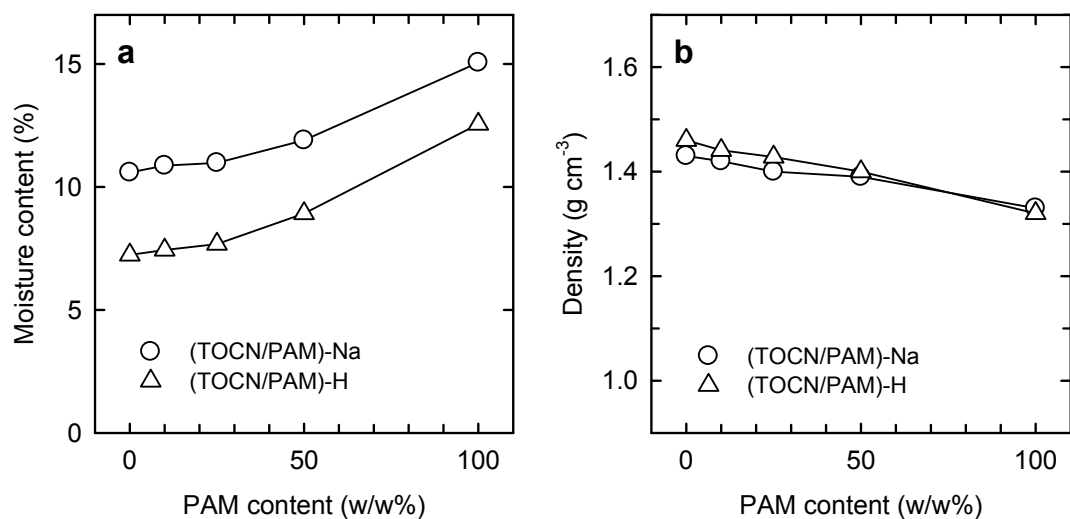


Fig. 5.5 Moisture content (a) and density (b) of the TOCN/PAM composite films having different carboxylate groups with various PAM content.

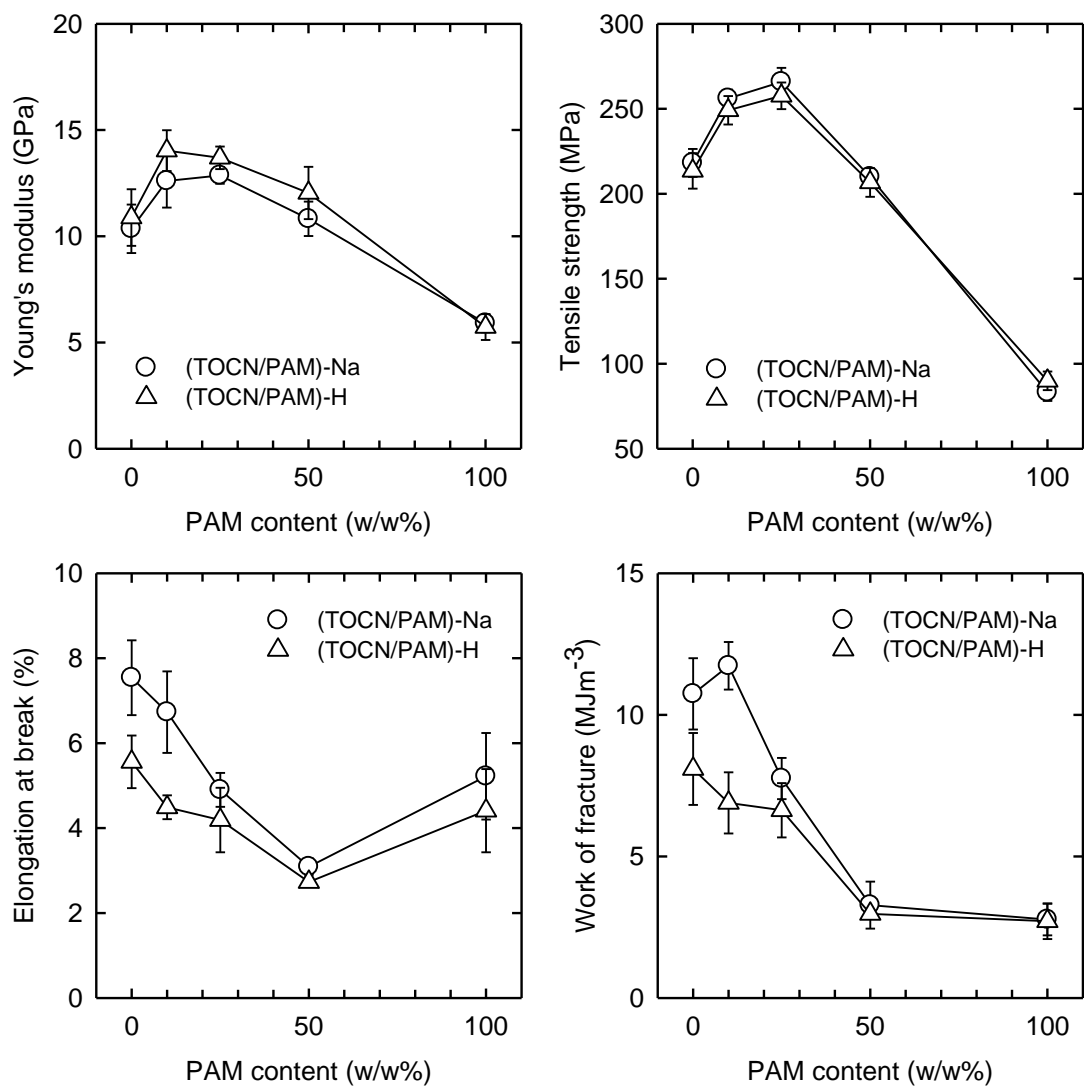


Fig. 5.6 Tensile properties of the TOCN/PAM composite films having different carboxylate groups with various PAM content.

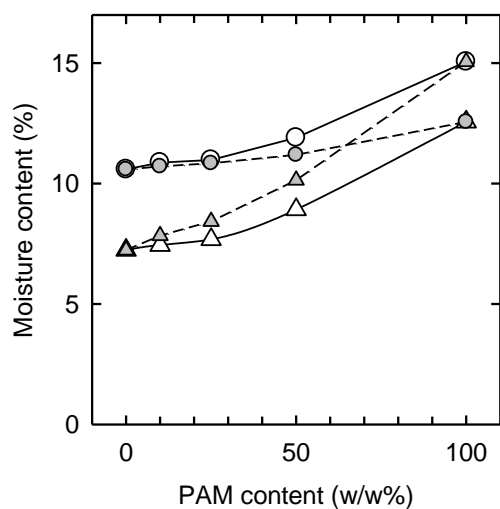
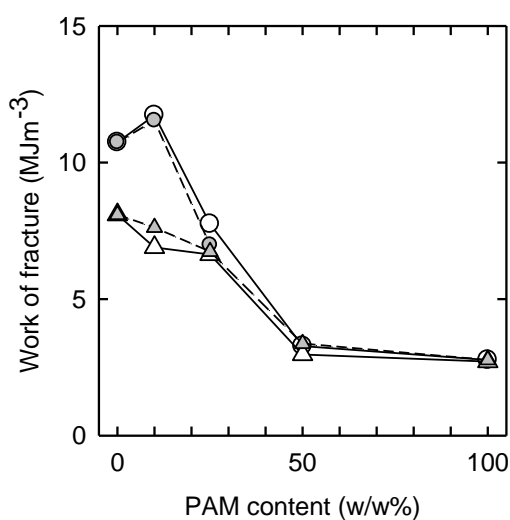
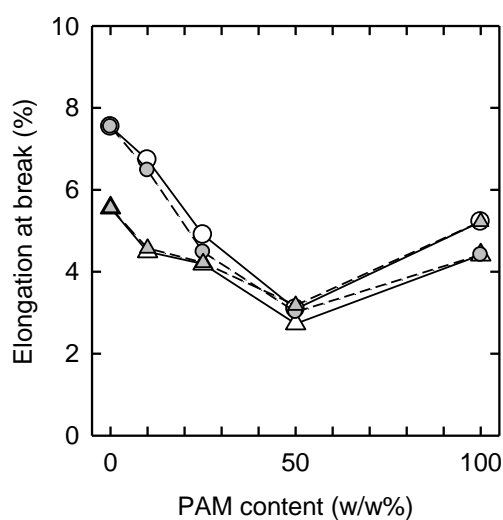
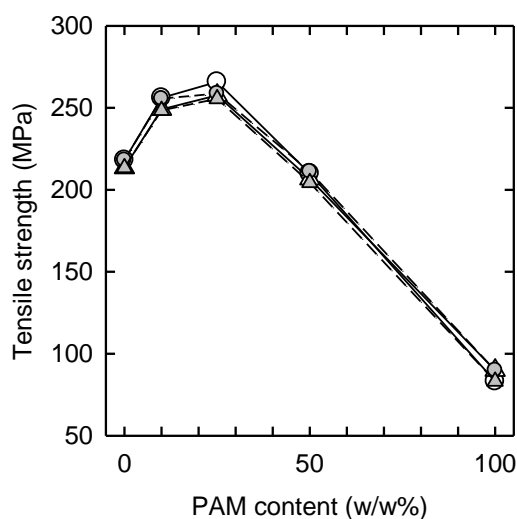
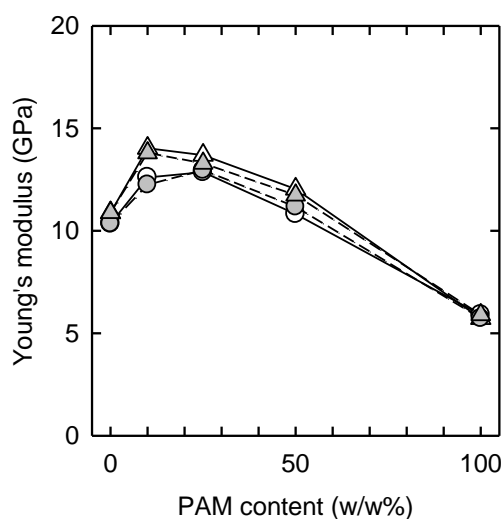


Fig. 5.7 Moisture content, Young's modulus, tensile strength, elongation at break, and work of fracture of the TOCN/PAM composite films having different carboxylate groups with four types of TOCN/PAM combinations.

- TOCN-COONa / PAM-COONa
- △ TOCN-COOH / PAM-COOH
- TOCN-COONa / PAM-COOH
- ▲ TOCN-COOH / PAM-COONa



PAM 複合率が異なる (TOCN/PAM)-H 各フィルムの FT-IR スペクトルを Fig. 5.8 に示す。Fig. 5.2 の通り、PAM 中のアミド基に含まれる C=O、N-H バンドのピークが 1676 , 1616 cm^{-1} に、TOCN-COOH の 2 量体として C=O バンドのピークが 1723 cm^{-1} にそれぞれ現れているが[6, 10, 11]、複合フィルムについては TOCN のカルボキシル基と PAM のアミド基に由来する C=O バンドの各ピークが低波数側に移動した一方、PAM のアミド基内の N-H バンドはほとんど変化なく、TOCN のカルボキシル基と PAM のアミド基（内の C=O）が強固な水素結合を形成していると考えられた [12, 13]。しかし Fig. 5.6 及び Fig. 5.7 の結果から、PAM 25 % で TOCN/PAM 複合フィルムの引張強度が最も高く、50 % では逆に強度が低下していることを踏まえると、[TOCN のカルボキシル基]…[PAM のアミド基] 間の水素結合は、複合フィルムの強度を向上させる随一の因子ではないと考えられる。

ところで、2.3.2. 項でも記したように、TOCN が水中でナノ分散している際には、複数本のマイクロフィブリルからなるドメインを形成し、それらがネマチック状態に自己配列していることが知られている [14]。直交方向に配置した二枚の偏向板に挟まれた (TOCN/PAM)-H 混合分散液の外観写真 (Fig. 5.9) から、PAM 複合比率 0～25 % では明瞭な複屈折が生じており、TOCN ドメインのネマチック配列状態が確認された。対照的に PAM 複合比率 50 % では複屈折の大部分が消失、言い換えると TOCN ドメインが崩壊しており、この現象が複合フィルムの引張強度低下に反映しているものと考えられた。すなわち、PAM の複合量が 25 % 程度までであれば、TOCN がドメイン構造及びナノ分散状態を維持しながらフィルム化され、その際に生じたフィルム内の微小な空隙を埋めるように複合した高分子量の PAM が、物理的／化学的吸着作用（水素結合、イオン結合等の静電相互作用）によって TOCN 間の補強を果たすことで複合フィルムの強度が向上したものと推察した。

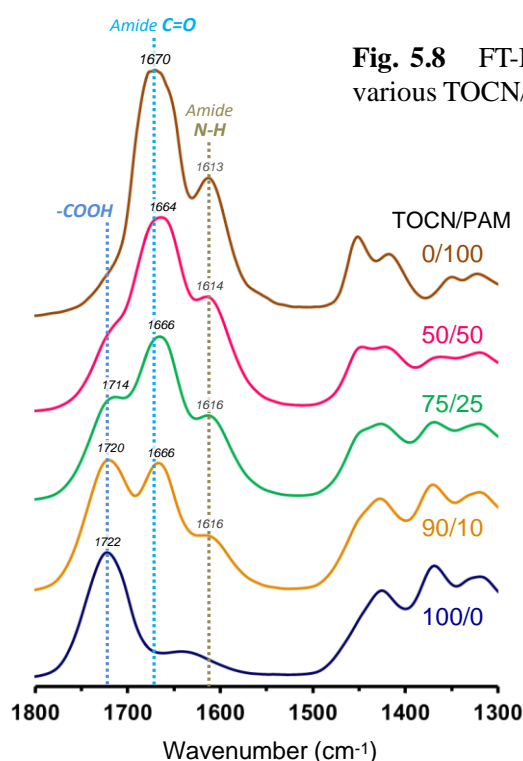
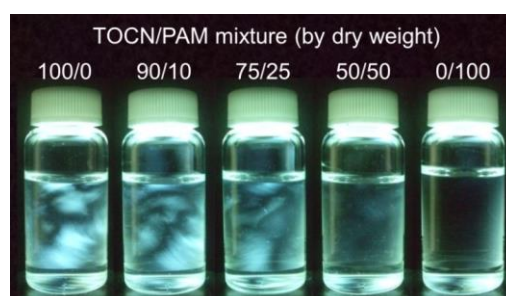


Fig. 5.8 FT-IR spectra of (TOCN/PAM)-H composite films with various TOCN/PAM weight ratios.

Fig. 5.9 Photographs of aqueous 0.15% (TOCN/PAM)-H mixtures, taken between cross-polarizers.



3) 複合フィルムの耐熱性

続いて、TOCN/PAM 複合系におけるカルボキシル基の解離状態の影響を検討する一環として、(TOCN/PAM)-Na、(TOCN/PAM)-H 各複合フィルムに加熱処理（処理条件は5.2.5.項に記載）を施し、物性の変化を観察した。各複合フィルムにおける加熱処理前後の引張強度を Fig. 5.10 に示す。ここで各フィルムに対し、加熱処理前に対する加熱処理後の引張強度の割合を強度保持率（Retention of tensile strength）と定義し、Fig. 5.10 に併記している。その結果、(PAM/TOCN)-H フィルムは加熱処理後の強度低下が比較的少なく、高い強度保持率を示すことが分かった。詳細な原因は不明であるが、(PAM/TOCN)-Na フィルムに対して (PAM/TOCN)-H フィルムは含水率が低いために加熱処理による水分移動、それに伴う各ポリマーの分子運動が少なく、フィルムの構造が比較的安定していると考えられ、この熱に対する構造安定性が強度保持に寄与しているものと推察している。その一方、加熱処理によって TOCN-COOH を含むフィルムは黄色く変色し (Fig. 5.11)、可視-紫外領域における透過率が低下する傾向が観察された (Fig. 5.12)。

TEMPO 触媒酸化の副反応として、TOCN にはグルコース骨格の C2 及び C3 位に極微量のケトン基が導入される場合が多い[15-17]。また、TOCN-COOH はそのイオン交換工程によって分散液が酸性 (pH≈4) となっている。その結果 TOCN-COONa よりも加熱による分解反応が起こり易く、TOCN 内のケトン基量が増加するため、Fig. 5.11 及び 5.12 に示すように 290 nm 付近の光透過率が低下（吸光度が上昇）し、黄変を引き起こしたものと考えられる。すなわち、加熱処理を施しても透明度が低下しない PAM を複合することで、強度を改善しながら黄変を抑制することが可能と言える。

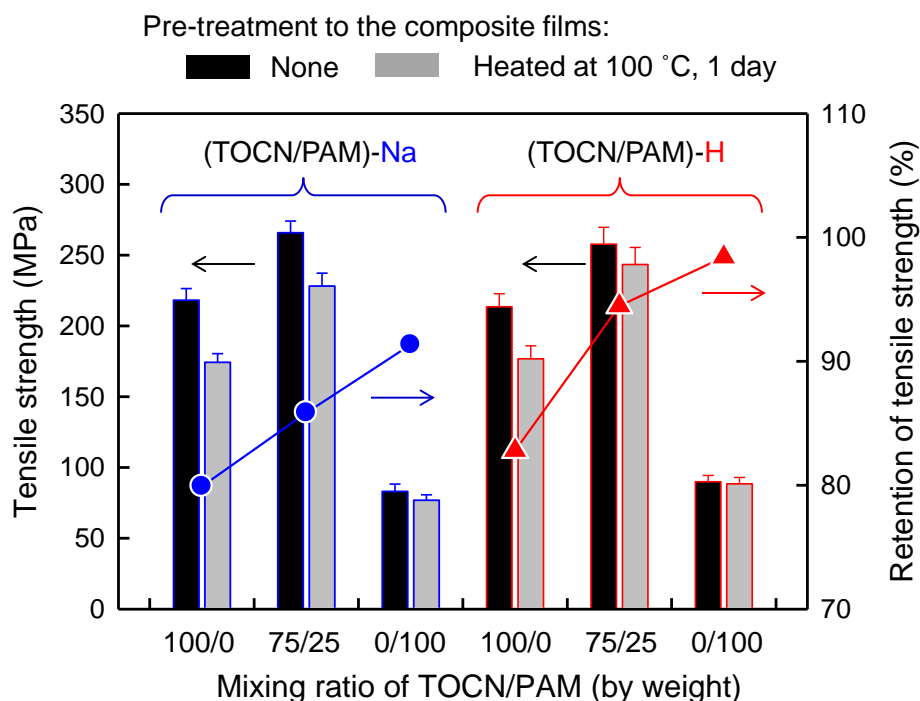


Fig. 5.10 Tensile strength of the TOCN/PAM composite films having different carboxylate groups, and retention of tensile strength after heated at 100 °C for 1 day.


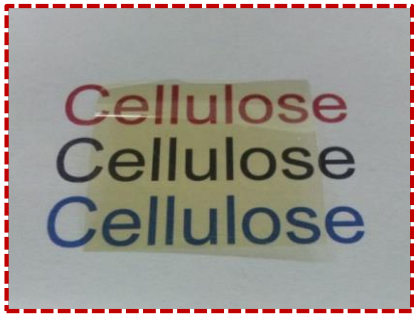
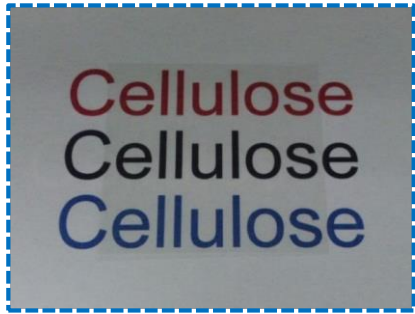
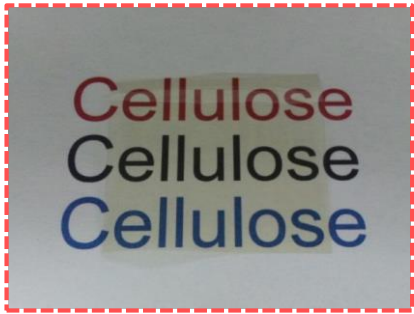
Components	(TOCN/PAM)-Na	(TOCN/PAM)-H
TOCN/PAM 100/0 (w/w)	 <p>Light transmittance %: 90 / 80 / 26 (600/400/290nm)</p>	 <p>Light transmittance %: 87 / 54 / 4 (600/400/290nm)</p>
TOCN/PAM 75/25 (w/w)	 <p>Light transmittance %: 90 / 87 / 51 (600/400/290nm)</p>	 <p>Light transmittance %: 90 / 75 / 25 (600/400/290nm)</p>

Fig. 5.11 Color tone and transparencies of the TOCN/PAM composite films after heated at 100 °C for 1 day.

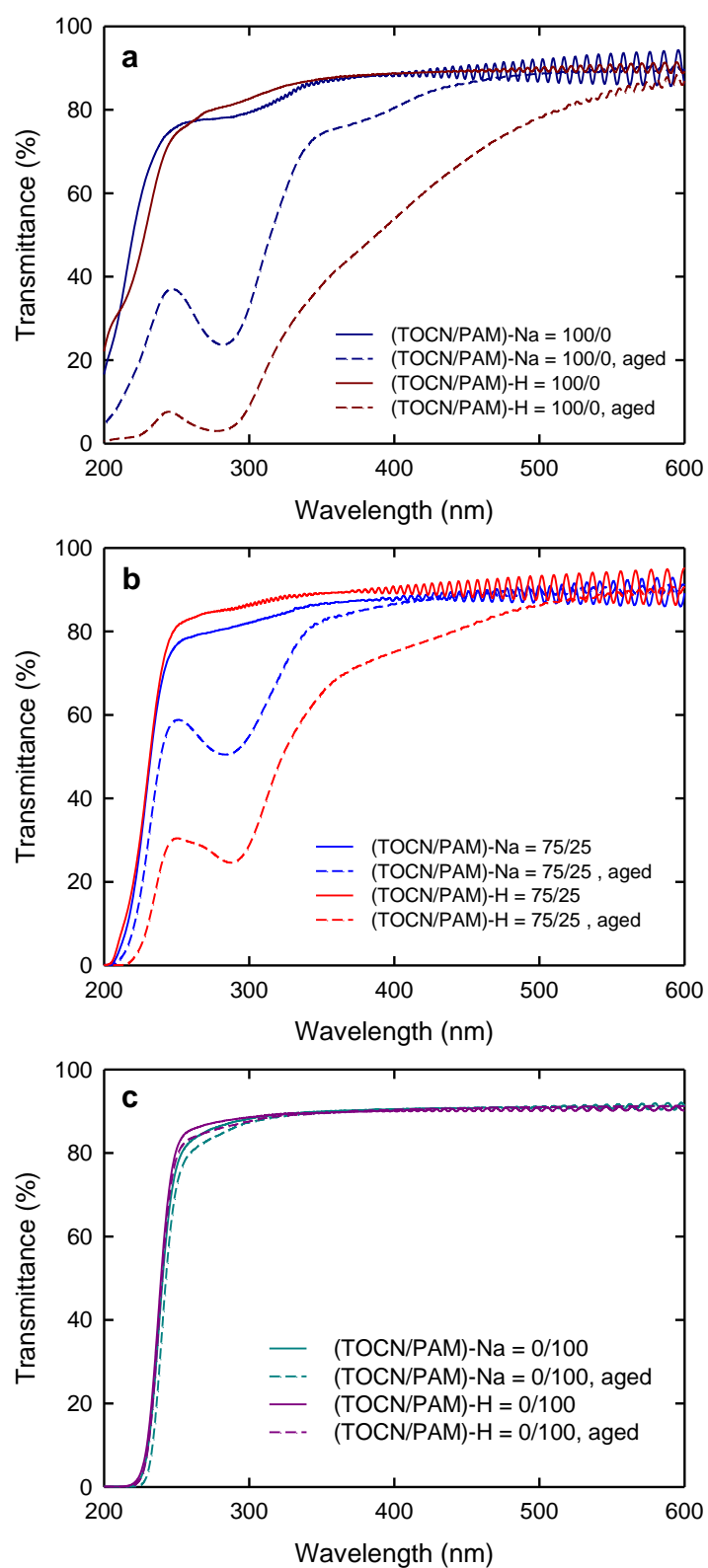


Fig. 5.12 UV-vis spectra of the composite films having different carboxylate groups with or without heating at 100 °C for 1 day. Blending ratio of TOCN/PAM was 100/0 (a), 75/25 (b), and 0/100 (c).

4) PAM のイオン種並びに電荷量

第3章において TOCN-COONa と電荷量の異なる各 PAM との複合を行ったことを受け、本章では TOCN-COOH に対しても同様に種々 PAM をそれぞれ複合した際の分散液及び複合フィルムの物性を確認した。TOCN-COONa 及び TOCN-COOH と各 PAM との混合比率と電荷量を Fig. 5.13, TOCN-COONa 及び TOCN-COOH とカチオン性 PAM である PAM-C2 との混合分散液の外観写真を Fig. 5.14 に示す。混合分散液の電荷量は、各 TOCN と PAM が示す電荷量に相応した値が得られた。PAM-C2 との混合分散液にはイオンの相互作用による繊維の凝集が見られたが、TOCN-COOH のほうが少量の PAM で凝集物の析出が確認された。当傾向は、TOCN-COOH 水分散液中ではカルボキシル基の解離が少なく、TOCN 同士の荷電反発が弱いこと、また TOCN-COOH 分散液の pH が 4 程度と低く、複合した PAM-C2 の正電荷量が高まることの両効果が反映されたと考えられる。

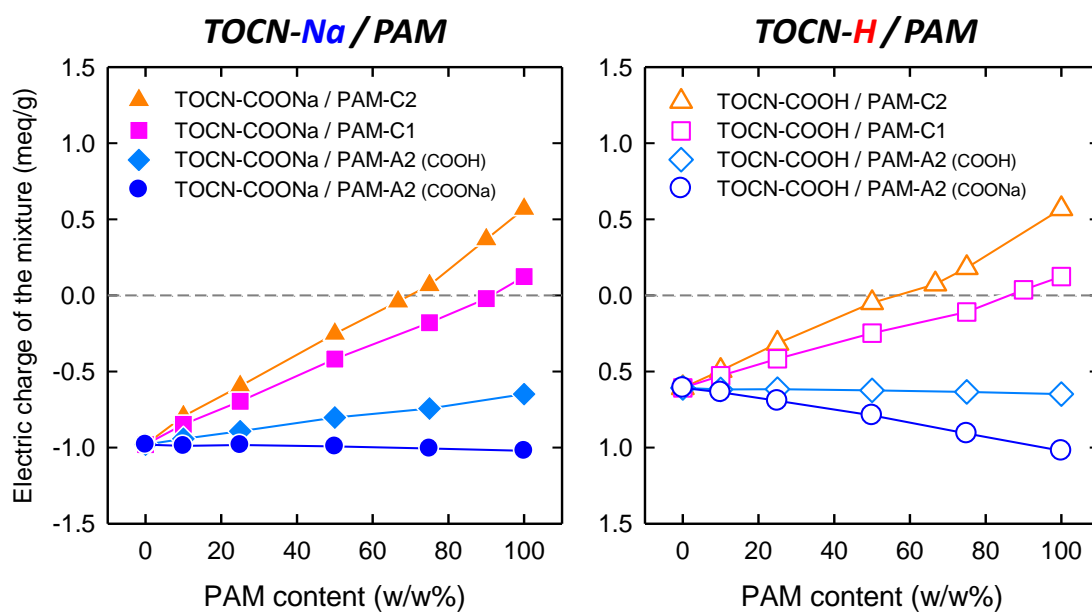
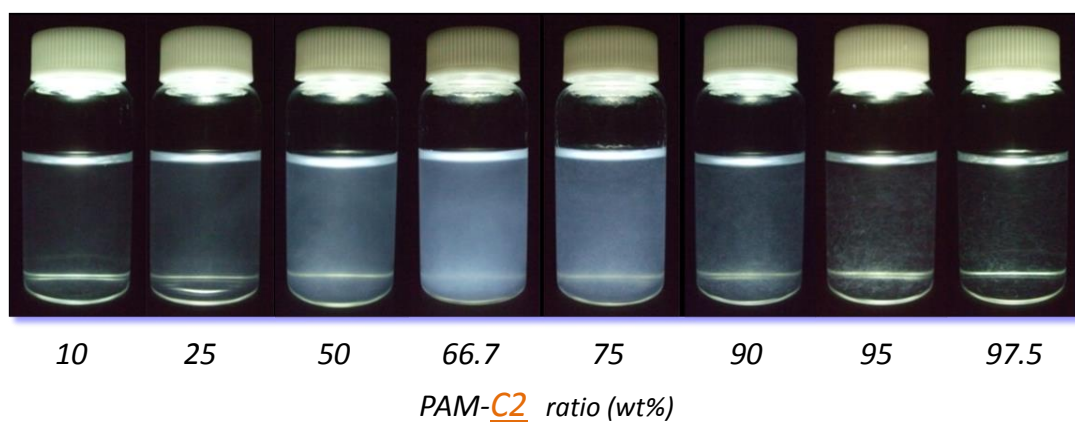


Fig. 5.13 Electric charges of TOCN/PAM mixtures consisting of either TOCN-COONa or TOCN-COOH and PAMs with various electric charges, in terms of PAM contents.

0.15% TOCN-COONa / PAM-C2 mixture



0.15% TOCN-COOH / PAM-C2 mixture

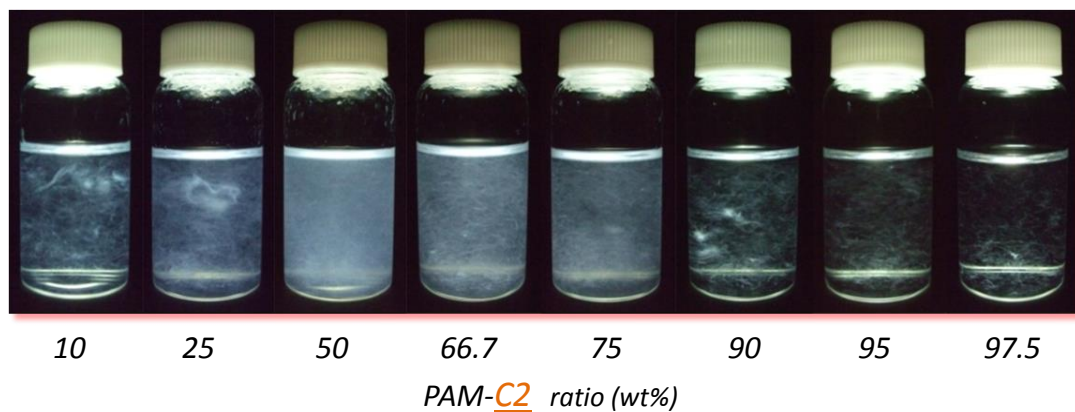


Fig. 5.14 Photographs of mixtures consisting of either TOCN-COONa or TOCN-COOH and PAM-C2 with various PAM-C2 contents.

Fig. 5.15 に各 TOCN/PAM=50/50 混合分散液と対応する複合フィルムの外観 (a), TOCN/PAM-C2 複合フィルム及び対照として (TOCN/PAM)-Na フィルムの波長 600 nm での光透過率 (b) と引張強度 (c) を示す。TOCN-COONa/PAM-C2 複合フィルムは (TOCN/PAM)-Na フィルムとほぼ同レベルの光透過率, 引張強度を有していたが, TOCN-COOH/PAM-C2 では光透過率, 引張強度とも大きく低下する傾向が確認され, 当結果にも各 TOCN の混合液中での分散/凝集状態の違いが垣間見えた。TOCN-COONa 及び TOCN-COOH に対し, 負電荷から正電荷までを有する各 PAM を複合したフィルムの引張強度/破断仕事量と各 PAM の電荷量との関係を Fig. 5.16 に示す。PAM-A1 から PAM-C1 までのほぼ無電荷の PAM を複合した TOCN-COOH フィルムは, TOCN-COONa フィルムとそれほど変わらない引張強度を示したが, TOCN-COOH の複合相手が PAM-C2 となると極端に強度が低下し, PAM-C3 では TOCN-COOH との凝集が強すぎるため, フィルム化不能であった。また TOCN-COOH フィルムは全般的に破断伸び及び破断仕事量に乏しく, PAM を 10 % 複合した TOCN-COONa フィルムの破断仕事量は TOCN-COONa 100 % のフィルムよりも優っていたが, TOCN-COOH と PAM 複合フィルムでは PAM-C1 複合時を除いて TOCN-COOH 100 % フィルムを上回る値は得られなかった。

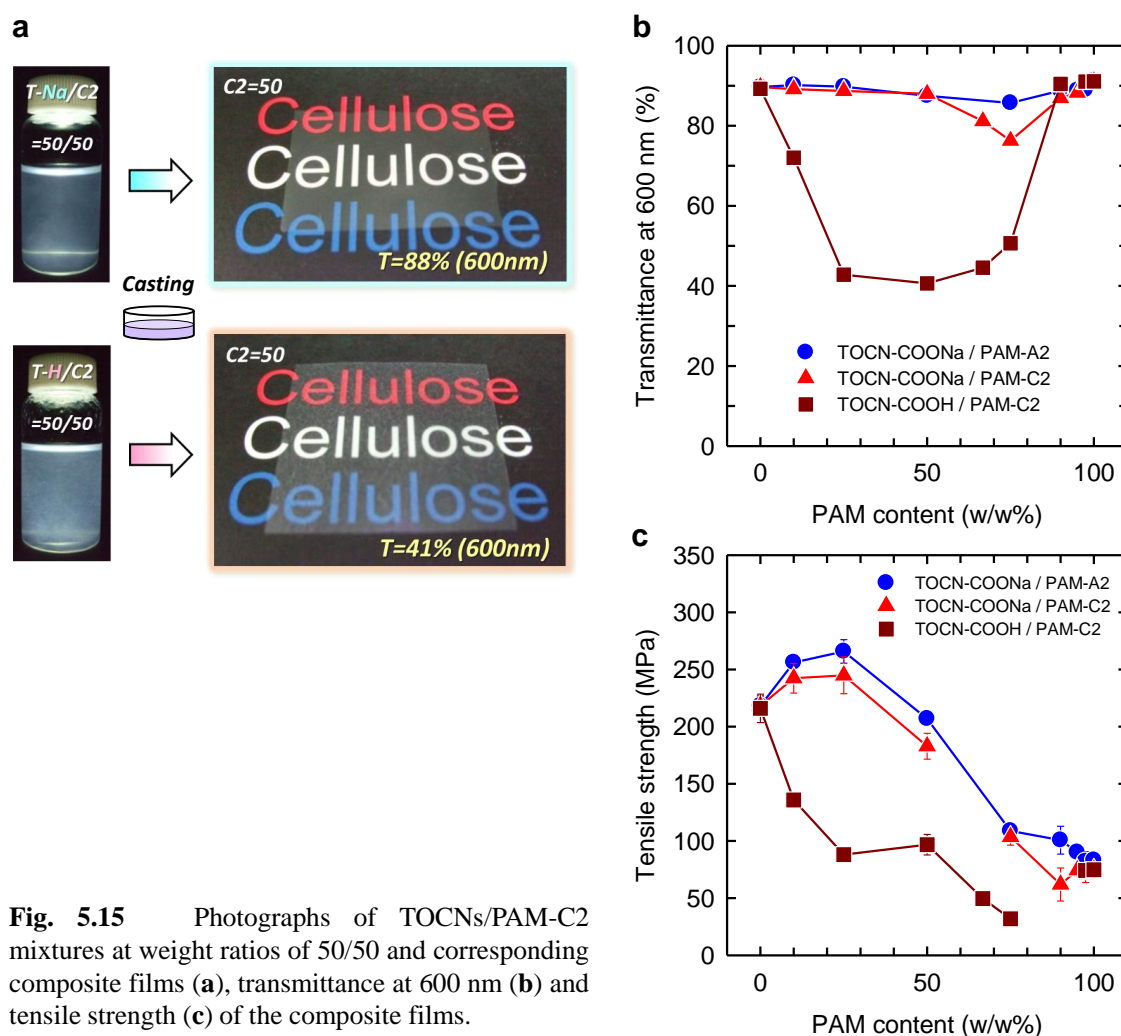
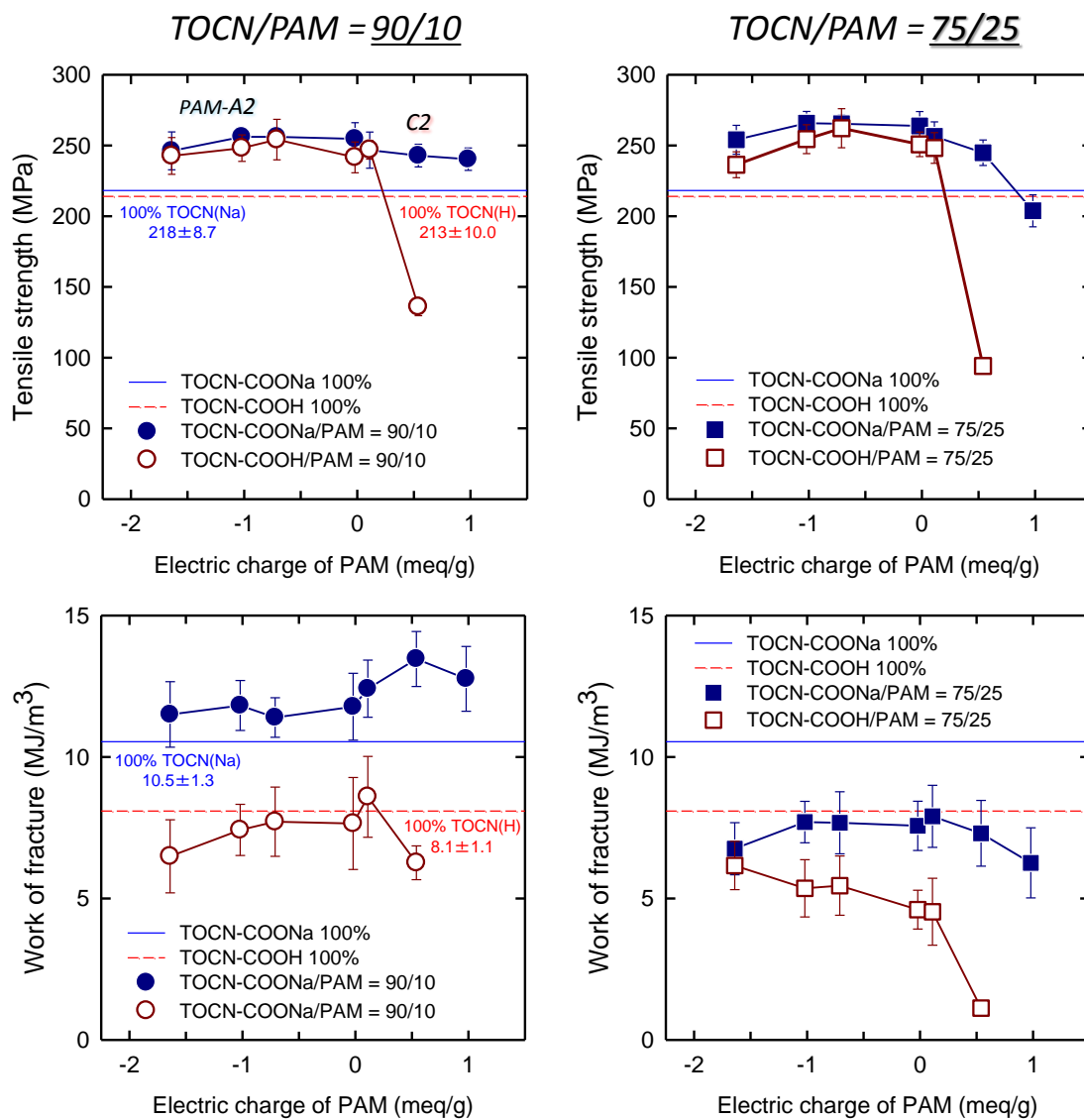


Fig. 5.15 Photographs of TOCNs/PAM-C2 mixtures at weight ratios of 50/50 and corresponding composite films (a), transmittance at 600 nm (b) and tensile strength (c) of the composite films.



PAM	A3	A2	A1	N	C1	C2	C3
Charge (meq/g, pH 7)	-1.64	-1.02	-0.71	-0.02	+0.09	+0.54	+0.98

Fig. 5.16 Tensile strength and work of fracture of the TOCN/PAM composite films consisting of either TOCN-COONa or TOCN-COOH and PAMs with various electric charges. The weight ratios of TOCN/PAM were 90/10 and 75/25.

5. 3. 3. TOCN/PAM 複合系に対するナトリウムイオン量の影響

1) 複合フィルムの物性

TOCN/PAM 複合系において、各ポリマー内のカルボキシル基を Na 型から H 型に変換すると、それぞれの混合分散液や複合フィルムに興味深い特性が観察された。これらは分散液の pH に基づくカルボキシル基の解離状態だけでなく、Na イオン量そのものに依存するのではないかと考え、次に (TOCN/PAM)-H 混合分散液に NaCl 水溶液を適量加え、pH 並びにカルボキシル基の解離度を別段変化させることなく (pH=4.0~4.2)、Na イオン量のみを変化させた TOCN/PAM 混合分散液及び複合フィルムを調製し、評価を行った。Table 5.3 及び Fig. 5.17 に (TOCN/PAM)-H 混合分散液中に含まれる Na イオン量と、キャスト乾燥して作製された複合フィルムの引張特性との関係を示す。その結果、Na イオン量として固形分対比 1000 ppm 程度で最も高い引張強度や破壊仕事量を示すことが明らかになり、Na イオン量 (NaCl の添加量) によって引張特性を制御し、更に高められるものと考えられた。なお当傾向は 1 価陽イオンの Na イオンだけでなく、2 価のカルシウムイオン (CaCl₂ 水溶液を添加) や 3 価のアルミニウムイオン (AlCl₃ 水溶液を添加) を適用した際にも観察され、同様の強度改善効果を示したが、引張強度の最大値は Na イオン添加時には及ばず、特徴的な結果を得るには至らなかった (データ未掲載)。

Table 5.3 Properties of the TOCN/PAM composite films with different sodium ion contents.

#	Components	TOCN/PAM mixing ratio (w/w)	Sodium ion content (ppm in solid)	Moisture content (%)	Density (g cm ⁻³)	Transmittance		Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Work of fracture (MJm ⁻³)
						400 nm	600 nm				
Na	(TOCN/PAM)-Na	75 / 25	23605	10.9	1.41	89	90	12.0 ± 0.88	260 ± 12.1	5.15 ± 0.59	7.99 ± 1.24
H1	(TOCN/PAM)-H	75 / 25	39	7.8	1.43	90	90	12.4 ± 0.78	259 ± 5.5	4.24 ± 0.59	6.89 ± 1.04
H2	(TOCN/PAM)-H	75 / 25	313	7.8	1.43	88	89	13.3 ± 0.45	265 ± 7.5	4.42 ± 0.47	7.26 ± 1.02
H3	+		565	8.0	1.44	88	89	13.2 ± 0.53	271 ± 9.1	4.79 ± 0.36	8.57 ± 0.62
H4	NaCl aq		904	8.3	1.45	89	89	13.5 ± 0.87	280 ± 11.2	4.64 ± 0.50	8.41 ± 0.77
H5			1434	8.4	1.46	89	90	13.5 ± 0.61	275 ± 9.8	4.39 ± 0.33	7.76 ± 0.87
H6			5508	8.6	1.45	90	89	12.7 ± 0.43	258 ± 4.4	4.04 ± 0.23	7.16 ± 0.42
H7			20812	10.8	1.44	89	90	12.0 ± 0.26	252 ± 6.2	3.97 ± 0.60	6.53 ± 0.69
H8			45117	11.0	1.40	89	89	12.0 ± 0.28	224 ± 5.3	3.46 ± 0.49	4.74 ± 0.44

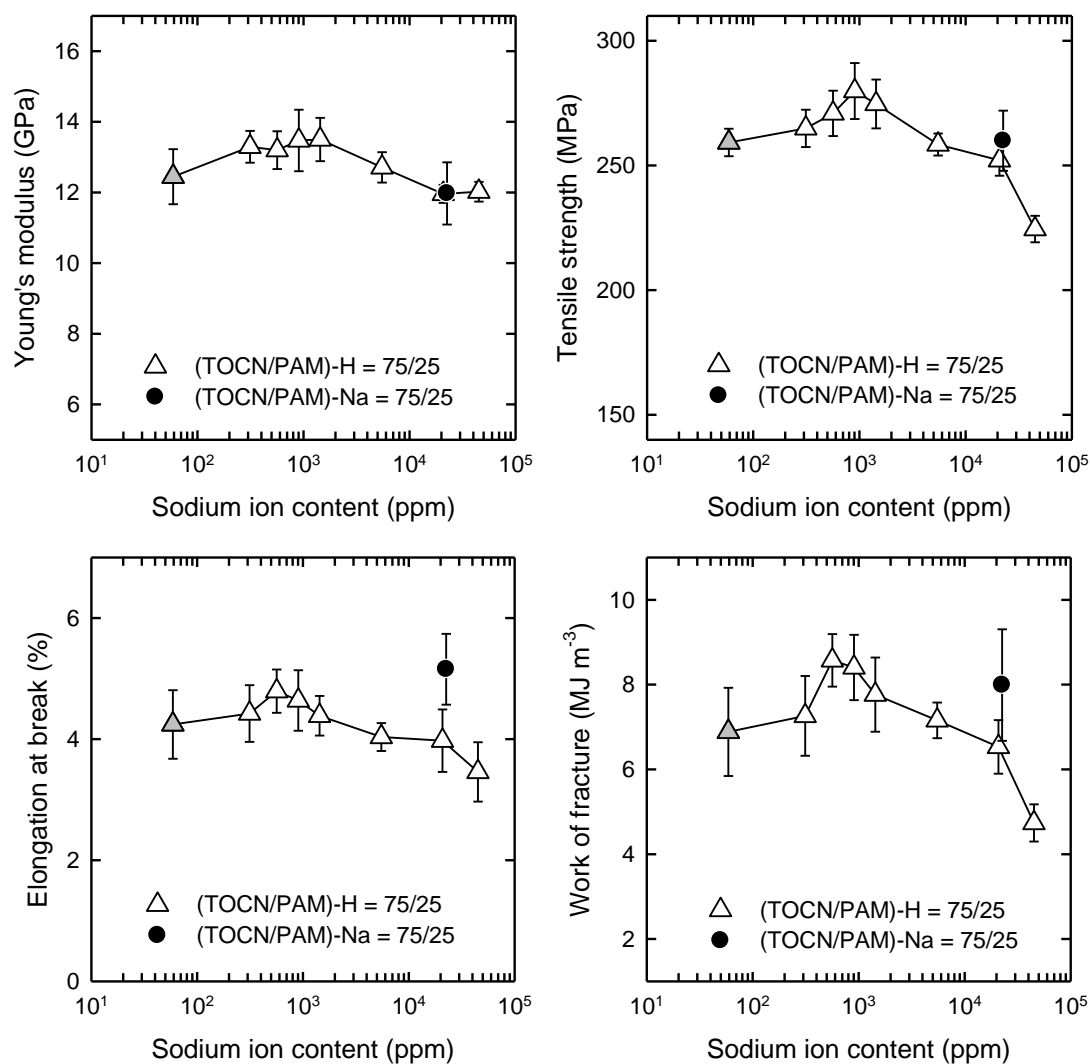
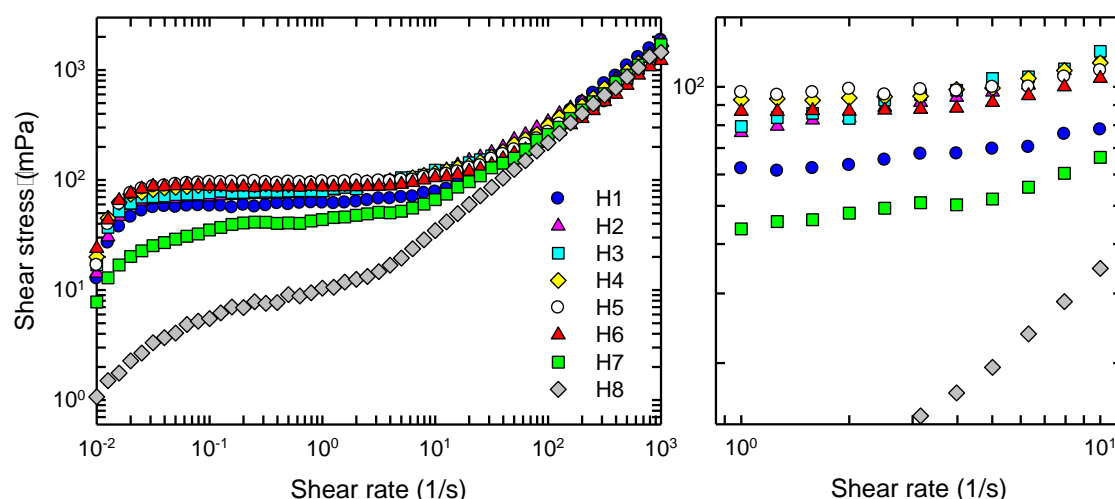


Fig. 5.17 Tensile properties of the (TOCN/PAM)-H films with different sodium ion content, prepared by addition of different amounts of NaCl. Those composite films were prepared at TOCN/PAM weight ratios of 75/25. Gray triangles are samples without NaCl addition.

2) ナトリウムイオン量と混合分散液のレオロジー特性との関係

TOCN 等のナノ／マイクロセルロースの水分散液に塩を加えると、粘性特性や凝集性に少なからず影響が与えられることが知られている[18-20]。そこで、塩添加による凝集／ゲル化挙動を詳細に観察することを目的に、NaCl 添加によって Na イオン量を調製した、複合フィルム作製前の 0.15 % (TOCN/PAM)-H 混合分散液に対するレオロジー評価を行った。応力制御型レオメーターを用いた測定から得られた各分散液の流動曲線を Fig. 5.18 に示す。TOCN/PAM 混合分散液は懸濁液特有の構造粘性を有し、混合分散中の Na イオン量の増加に伴い、擬塑性を示す中間のずり速度 (shear rate) 領域でずり応力 (shear stress) に増加傾向が観察されたが、Na イオン量が 1000 ppm を越えた辺りからむしろ低下に推移した。また、流動曲線を詳しく見ると、ずり速度に応じて最大ずり応力に対する Na イオン量が変化し、ずり速度 1.0 (1/s) では mixture-H5 (Na イオン量 1434 ppm), 10 (1/s) では mixture-H3 (Na イオン量 565 ppm) がそれぞれ最も高いずり応力を記録した。また、Mixture-H3 ～ H5 の Na イオン量は、Fig. 5.17 に示した (TOCN/PAM)-H 複合フィルムに良好な引張強度を与えた Na イオン量に概ね対応していた。



#	Components	PAM/TOCN mixing ratio (w/w)	Na ion content (ppm in solid)	NaCl added (% on solid)	Shear stress (mPa)	
					Shear rate	
					1.0 (1/s)	10 (1/s)
●	H1 (PAM/TOCN)-H	25 / 75	39	0	62	78
▲	H2		313	0.07	77	118
■	H3		565	0.13	79	123
◆	H4 (PAM/TOCN)-H		904	0.22	93	115
○	H5 +	25 / 75	1434	0.35	97	110
▲	H6 NaCl		5508	1.39	87	105
■	H7		20812	5.28	44	66
◇	H8		45817	11.63	10	35

Fig. 5.18 Effect of sodium ion content on flow curves of the (TOCN/PAM)-H mixture.

一方、サンプルに掛けるひずみ量を一定、周波数を可変とする周波数分散測定による粘弾性測定を、同様の 0.15 % (TOCN/PAM)-H 混合分散液に対して実施した結果 (Fig. 5.19), Na イオン量が増加するほど貯蔵弾性率 (G') が損失弾性率 (G'') よりも高い値を示し、かつ高周波数領域まで平坦な関係を維持しており、ゲル的な性状に推移していることが示唆された[21-23]。

以上の結果から、TOCN/PAM 混合分散液に対するずり応力と、複合フィルムの引張特性の双方に最適な Na イオン量が存在し、それらは概ね相関することが明らかになった。TOCN/PAM 混合分散液に Na イオン (NaCl) を加えることで分子内/分子間の各ポリマーの荷電バランスが変化し、それに伴って TOCN のナノ分散性 (ドメイン形成の有無), PAM の溶解性やコンフォメーションの変化が生じるものと想定される。本研究で分散液及びフィルムに見られた応力の向上現象は、① 両ポリマー (特に PAM) のコンフォメーション変化による相溶性の向上, あるいは、② 部分的に解離している TOCN 及び PAM 中のカルボキシル基の Na イオンによる架橋, によって生じたものと推察した。一方, Na イオン量が過剰になると塩析効果によって TOCN の水中への分散性が著しく阻害されるため, 結果的にずり応力が低下したものと考えられた。

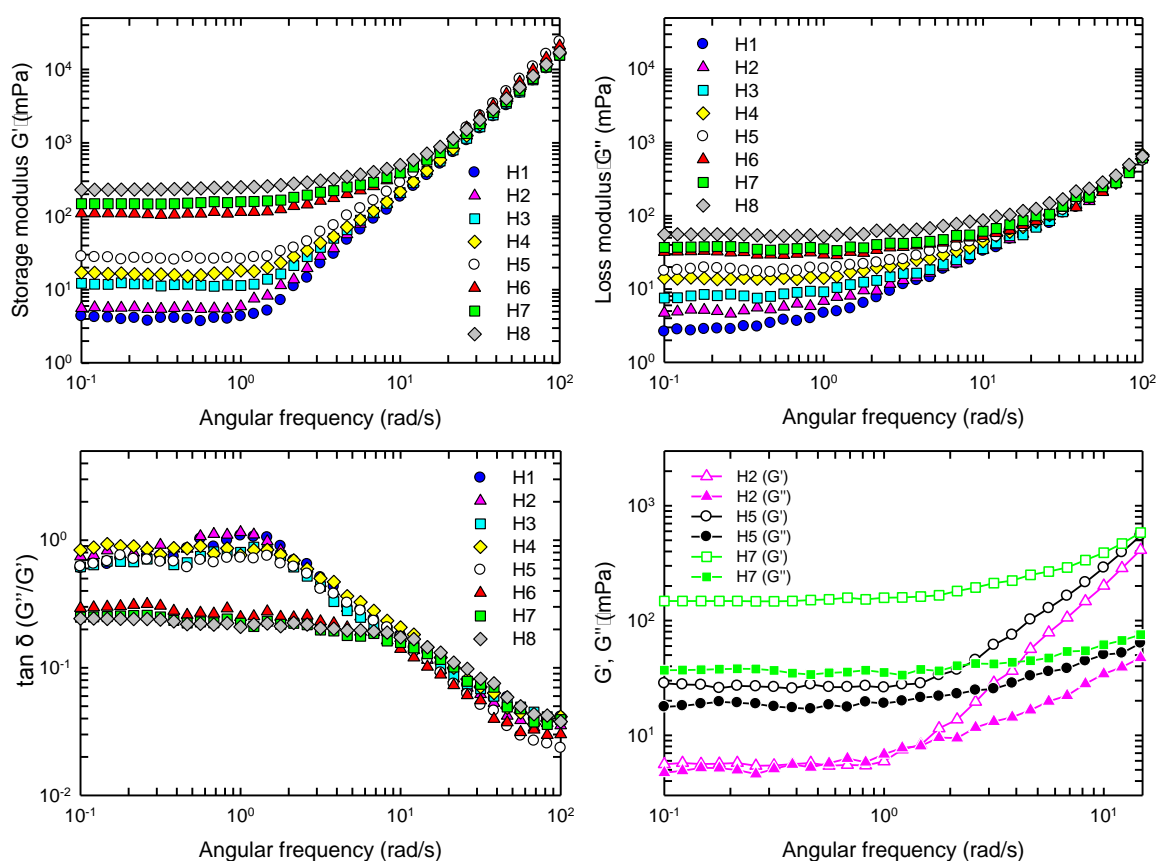


Fig. 5.19 Storage modulus (G'), loss modulus (G'') and loss tangent (G''/G') on frequency sweep of the (TOCN/PAM)-H mixture with different sodium ion content.

5. 4. まとめ

TOCN/PAM 複合フィルムの特性評価を通じて、両材料に導入されたカルボキシル基の対イオンが示す影響を検討した。あらかじめ調製された TOCN (TOCN-COONa) 及び A-PAM (PAM-COONa) にイオン交換処理を施すことによって、それぞれ遊離カルボキシル基を有する TOCN-COOH, PAM-COOH が得られた。続いて TOCN-COOH と PAM-COOH を用いて作製された (TOCN/PAM)-H フィルムは、元の TOCN-COONa と PAM-COONa からなる (TOCN/PAM)-Na フィルムに対して含水率が低く、引張強度は同等も PAM 10% 配合時の破壊仕事量は低下していた。また、それぞれ H 型に変換された TOCN と PAM との複合化を通じて、TOCN のカルボキシル基と PAM のアミド基との間の水素結合形成が確認されたが、この相互作用は TOCN/PAM 複合フィルムの強度向上に關与する随一の因子ではないと考えられた。その他特徴として、(TOCN/PAM)-H フィルムは加熱環境下での強度低下が抑制される一方、TOCN-COOH に極微量存在する C2, C3 位のケトン基に起因する黄変が観察された。更に、TOCN/PAM 複合フィルムにおいて引張強度を向上させる最適な Na イオン量が存在し、そのフィルムの元となる TOCN/PAM 混合分散液は高いずり応力を示すことが確認された。この際 Na イオンは、TOCN, PAM 各ポリマーのコンフォメーション変化、あるいは TOCN 及び PAM 中のカルボキシル基の架橋効果を發揮し、強度の改善に寄与しているものと考えられた。

以上の結果、TOCN や PAM に含まれるカルボキシル基の対イオン種、複合する PAM の電荷等を適宜選択することで、含水率や強度、透明度など、目標品質に応じた TOCN/PAM 複合フィルムをフレキシブルに設計することが可能になった。

参考文献

- [1] Saito T, Isogai A (2004) TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* **5**:1983–1989
- [2] Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**:1687–1691
- [3] Matsuda Y, Isogai A, Onabe F (1994) Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets. *J. Pulp Pap. Sci.* **20**:J323-J327
- [4] Saito T, Isogai A (2005) Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydr. Polym.* **61**:183–190
- [5] Okita Y, Fujisawa S, Saito T, Isogai A (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents *Biomacromolecules* **12**:518–522
- [6] Fujisawa S, Okita Y, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A (2011) Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydr. Polym.* **84**:579–583
- [7] Homma I, Fukuzumi H, Saito Y, Isogai A (2013) Effects of carboxyl-group counter-ions on biodegradation behaviors of TEMPO-oxidized cellulose fibers and nanofibril films. *Cellulose* **20**:2505–2515
- [8] Saito T, Isogai A (2008) *Nanowerk*, <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=8695.php>
- [9] Saito T, Hirota M, Tamura T, Kimura S, Fukuzumi H, Heux L, Isogai A (2009) Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules* **10**:1992–1996
- [10] Yan F, Zheng C, Zhai X, Zhao D (1998) Preparation and characterization of polyacrylamide in cationic microemulsion. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**:747–754
- [11] Freddi G, Tsukada M, Beretta S (1999) Structure and physical properties of silk fibroin/polyacrylamide blend films. *J. Appl. Polym. Sci.* **71**:1563–1571
- [12] Smith EL, Alves CA, Anderegg JW, Porter MD, Siperko LM (1992) Deposition of metal overlayers at end-group-functionalized thiolate monolayers adsorbed at gold. 1. Surface and interfacial chemical characterization of deposited copper overlayers at carboxylic acid-terminated structures. *Langmuir* **8**:2707–2714
- [13] Sun L, Crooks RM, Ricco AJ (1993) Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 5. Acid-base interactions. *Langmuir* **9**:1775–1780

- [14] Saito T, Uematsu T, Kimura S, Enomae T, Isogai A (2011) Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* **7**:8804–8809
- [15] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Nanoscale* **3**:71–85
- [16] Shinoda R, Saito T, Okita Y, Isogai A (2012) Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* **13**:842–849
- [17] Takaichi S, Saito T, Tanaka R, Isogai A (2014) Improvement of nanodispersibility of oven-dried TEMPO-oxidized celluloses in water. *Cellulose* **21**:4093–4103
- [18] Wågberg L, Decher G, Norgren M, Lindström T, Ankerfors M, Axnäs K (2008) The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* **24**:784–795.
- [19] Fall AB, Lindström SB, Sundman O, Ödberg L, Wågberg L (2011) Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir* **27**:11332–11338
- [20] Fukuzumi H, Tanaka R, Saito T, Isogai A (2014) Dispersion stability and aggregation behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water as a function of salt addition. *Cellulose* **21**:1553–1559
- [21] Almdal K, Dyre J, Hvidt S, Kramer O (1993) Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’ *Polymer Gels and Networks* **1**:5–17
- [22] Takahashi M, Yokoyama K, Masuda T, Takigawa T (1994) Dynamic viscoelasticity and critical exponents in sol-gel transition of an end-linking polymer. *J. Chem. Phys.* **101**:798
- [23] Kavanagh GM, Ross-Murphy SB (1998) Rheological characterization of polymer gels. *Prog. Polym. Sci.* **23**:533–562

第6章. MFC シートの作製と強度に対する PAM の効果

6. 1. はじめに

これまでの研究では、種々の NFC に対する PAM 複合の効果を様々な観点から評価し、異なる性状及び特徴を有する TOCN-10, TOCN-5, TOCN-0 (TEMPO 触媒酸化処理なしの NFC) の何れにも優れた補強効果を発揮することが明らかにされた。本章では PAM の更なる適応性の確認、適用性の充実に図るべく、繊維サイズ (長さ, 幅) が NFC より大きく、パルプより小さい中間的な存在の MFC (Micro fibrillated cellulose) と PAM との複合材料を調製し、その特性解析を試みた。

6. 2. 実験

6. 2. 1. 試料

MFC には、ダイセルファインケム(株)製の Celish KY-100G (DPv 1028, 343 ml CSF) を使用した。PAM は第3章にて合成した、様々な電荷を示すサンプルを使用した。また、カチオン性定着剤として Alum (硫酸アルミニウム, 通称: 硫酸バンド, 浅田化学工業(株)製), pDADMAC (ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド, SNF 社製 FL 4520, Mw 68 万), PAE (ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂, ハリマ化成(株)製 PY-525, Mw 15 万), PVAm (ポリビニルアミン, ダイヤニトリックス(株)製 PVAm-0570B, Mw 10 万) を使用した。TOCN (-COONa 並びに -COOH) は第5章で調製したサンプルを使用した。本研究で使用したカチオン性定着剤の分子構造と、pH 7 の 0.05 % 水溶液が示す電荷量を Fig. 6.1 にまとめ、以下に各定着剤に関する説明を追記する。

Alum

無機塩系の凝集剤で、製紙工程における各種薬剤の定着剤、ピッチ (アニオントラッシュ) 封鎖剤、歩留まり向上剤、濾水性向上剤、排水処理剤、媒染剤、等多様な用途に用いられている。一般的に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ の呼称で、硫酸バンドとも称する。水溶液中でのアルミニウムイオン種は pH や温度、共存イオン種によって変化し、pH 4.3~6.5 付近でカチオン電荷量が高いアルミニウムイオン種を形成し、最大の凝結効果をもたらすとされている[1]。

pDADMAC

DADMAC (ジアリルジメチルアンモニウムクロライド) のホモポリマーで、分子量 10~200 万程度。4 級アンモニウム塩を側鎖に配し、中性でもカチオン性を示す特徴をもつ。主に製紙用歩留まりシステムの凝結剤、ピッチコントロール剤として使用される[1]。

PAE

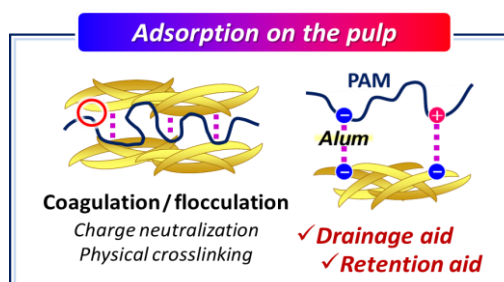
アジピン酸とジエチレントリアミンの縮合体にエピクロロヒドリンを付加させ、加熱することによって 4 員環のアゼチジニウム基を形成させて得られる熱硬化型のカチオン性ポリマーで、主に湿潤紙力増強剤や定着助剤として使用されている[2]。

PVAm

ビニルホルムアミドのポリマーを加水分解して得られる、分子量 3～500 万のカチオン性のポリマーである。重合方法や加水分解率の制御によって任意の分子量、カチオン電荷を持った PVAm の合成が可能で、凝結剤や歩留まり剤、紙力増強剤として使用される[1, 2]。

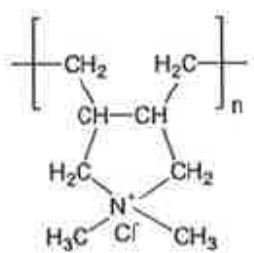
Alum

Aluminum sulfate
($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)



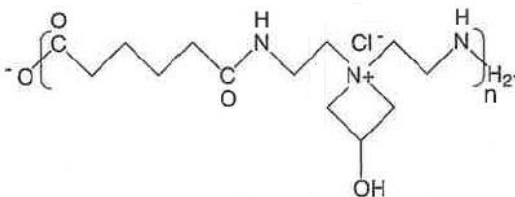
pDADMAC +5.8

Polydiallyldimethylammonium chloride



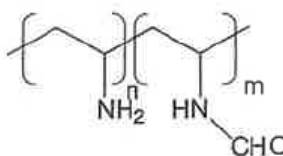
PAE +2.2

Polyamide-polyamine-epichlorohydrin resin



PVAm +5.2

Polyvinylamine



Cationic polymers

*Electric Charge
of 0.05 % solution
at pH 7 (meq/g)*

Fig. 6.1 Chemical structures of cationic retention aids used in this chapter.

6. 2. 2. MFC スラリーの調製

含水状態(固形分 10%) の MFC を水で 1.0% に希釈し、軽く攪拌(Excel Auto ED-4 使用, 1000 rpm, 1 分) して得られたスラリーに対し超音波処理(US-300T, tip- Φ 26mm) を 1 分間行い、MFC を分散させた状態で使用した。なお、超音波処理後のスラリーを 1 日以上静置しても MFC の沈降は確認されなかった。

6. 2. 3. MFC/PAM 複合シートの作製

1) ろ過法 (filtering method)

上記 6. 2. 2. 項で準備した 1.0% MFC スラリーを水で希釈して 0.5% に調製した MFC スラリー 200 g に対し、500 rpm で攪拌しながら 0.5~1.0% に希釈した PAM や定着剤等を、所定の時間に適量添加した(添加条件は各実験結果を示す Fig. 中に併記)。攪拌開始から 5 分後に停止し、各ポリマーが添加された MFC スラリーを 80 メッシュの SUS 製ワイヤー(太陽金網(株)製, SUS-304 スクリーン) 2 枚を重ねて下部に取り付けた円筒型容器(動的濾水測定器: Dynamic Drainage Jar tester の部品を流用、ろ過部分の内径 90 mm, Fig. 6.2 及び 6.3 参照) に流し込み、スパーテルで軽く攪拌して脱気した直後に、容器下部から真空ポンプ((株)アルバック製, DA-15D, 吸引速度 15 L/min) を用いて吸引脱水した。ワイヤー上に堆積したウェブ状の MFC は、ワイヤーから剥離した後に No.1, No.26 濾紙それぞれ 1 枚で上下から挟み、5 kgf (49 N) で 10 秒間プレスして余剰水分を取り除いた。続いて濾紙を交換し、SUS のプレートで挟んでから荷重を掛け、適宜濾紙を交換しながら 40 °C で 2~3 日間乾燥させることで、厚さ 100~200 μ m の MFC/PAM 複合シートを得た。複合シートの各分析には 23 °C, 50% RH の条件下(恒温恒湿室) で 1 日以上保管したものを使用した。

2) キャスト法 (casting method)

6. 2. 2. 項で作製した 1.0% MFC スラリー 70 g に、1.0% に調製した PAM を所定量添加し、攪拌(Excel Auto ED-4, 1000 rpm, 5 min)、脱気処理を行った後、ポリスチレン製のシャーレ(内径 85 mm) に注ぎ込み、40 °C に設定した乾燥機内に静置した。MFC ウェブが十分に乾燥する直前にシャーレから剥離して No.1, No.26 濾紙それぞれ 1 枚で上下から挟み、5 kgf (49 N) で 10 秒間プレスして余剰水分を取り除いた。続いて濾紙を交換し、SUS 316 のプレートで挟んでから荷重を掛け、40 °C で乾燥させることで厚さ約 150 μ m の MFC/PAM 複合シートを得た (Fig. 6.2)。複合シートの各分析には 23 °C, 50% RH 条件下で 1 日以上保管したものを使用した。

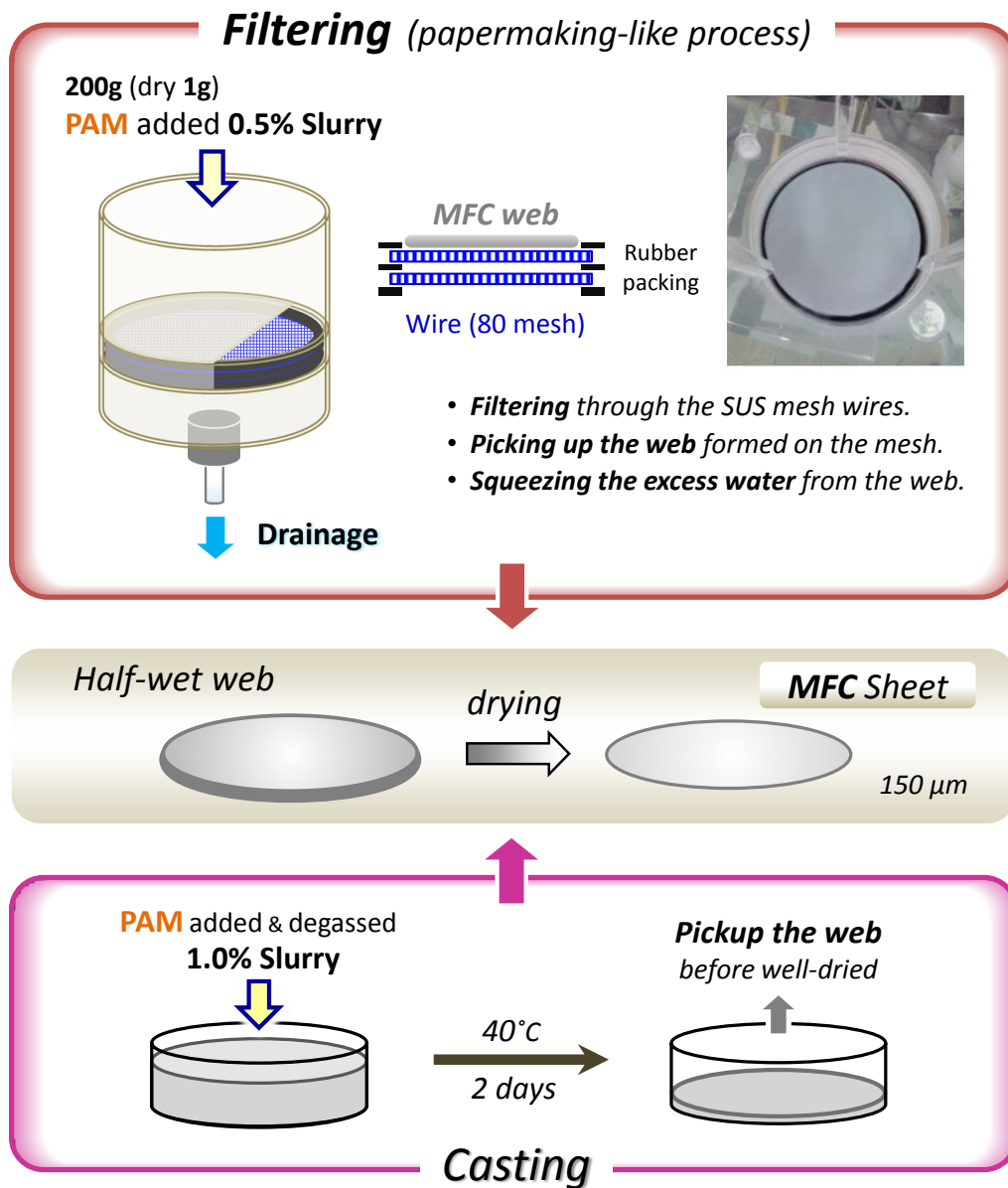


Fig. 6.2 Schematic procedures to prepare MFC/PAM sheets: (papermaking-like) filtering and casting methods.

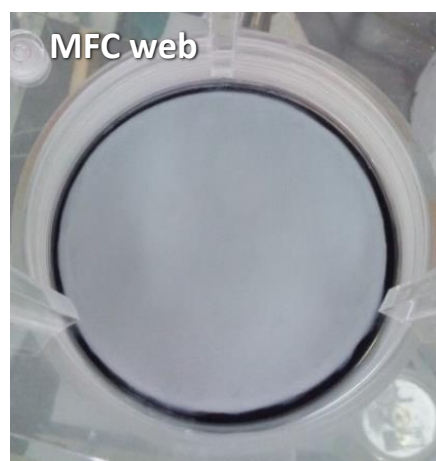
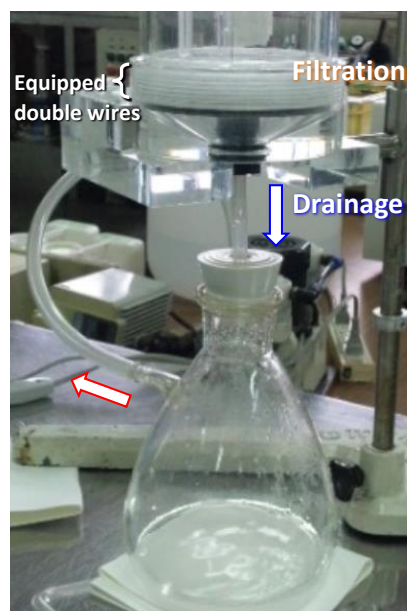
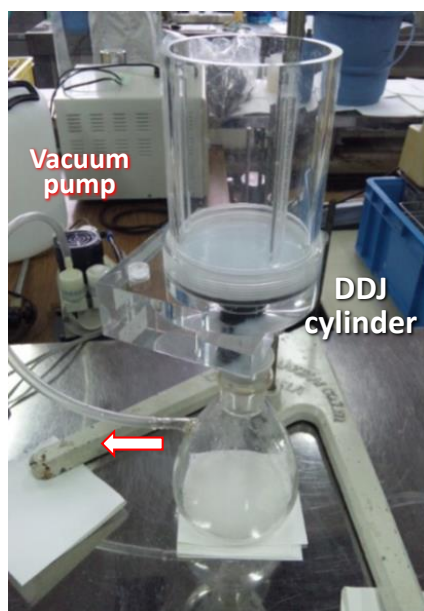


Fig. 6.3 Assembly of instruments related to making the MFC/PAM composite sheets through the filtering process.

6. 2. 4. 分析

1) MFC/PAM スラリー

MFC スラリーをろ過して得られたろ液は、濃度やゼータ電位の測定に供した。濃度は105℃、12時間乾燥前後の重量から算出した。ゼータ電位の測定には大塚電子(株)の ELSZ-2 を用いた。脱水時間（スラリーのろ過時間）は、0.5 % の MFC スラリー 200 g を 6. 2. 3. 項に記したシート作製用容器（80 メッシュワイヤーを底部に取り付けた円筒型容器）に注入した後、容器下部からの吸引脱水開始から終了までに要した時間とした。

2) MFC/PAM 複合シート

MFC/PAM シートの含水率と引張強度の測定は 2. 2. 6. 項に準じて行った。引張試験は 50 mm × 4 mm にカットしたサンプルを用いてスパン 25 mm、速度 20 mm/min で行い、各サンプルにつき 10 点測定した。厚さは(株)ミツトヨ製のマイクロメーターを用いて測定した。MFC 歩留まり（MFC スラリーろ過後に、ワイヤー上に残留（堆積）した MFC 繊維の割合）は、脱水前の MFC スラリーと脱水後の濾液の濃度差から算出した（式 6.1）。複合シートに対する PAM の歩留まりは、ガスクロマトグラフィー（Thermo Fisher Inc. 製 FLASH EA2000 NC analyzer）によるシート内の N（窒素）量とケルダール法（(株)なかやま理化学製作所製、KJEL-AUTO DTP-4S 使用）による PAM 内の N 量の定量結果から算出した（式 6.2）。なお、MFC/PAM 複合シートの作製工程を鑑みると、同シートへの窒素供給源は PAM のみであり、式 6.2 から見積もられる PAM 歩留まりは妥当と考えられる。

$$\text{式 6.1)} \quad \text{MFC歩留まり (\%)} = \frac{\text{濾過前のMFCスラリー濃度 (\%)} - \text{濾液濃度 (\%)}}{\text{濾過前のMFCスラリー濃度 (\%)}} \times 100$$

$$\text{式 6.2)} \quad \text{MFCシート中の PAM歩留まり(\%)} = \frac{\{ \text{サンプル中のN量 (\%)} / 0.92 \} / \text{PAM中のN量 (\%)}}{\text{PAM添加量 (\%)}} \times 100$$

MFCシートの水分: 8%

PAMのN量 (%): PAM-C3 0.180, PAM-C2 0.178, PAM-C1 0.182, PAM-N 0.182,
PAM-CA 0.172, PAM-A3 0.173

6. 3. 結果と考察

6. 3. 1. ろ過法による MFC/A-PAM 複合シート作製

ろ過法による MFC/PAM 複合シート作製検討を進めるにあたり、まず NFC フィルムに対して優れた複合効果を示したアニオン性の PAM-A3 を添加した MFC/PAM-A3 スラリーを調製し、各実験に供した。MFC スラリーへの PAM-A3 添加条件（タイムテーブル）と実験結果を Fig. 6.4 に示す（本章における PAM の添加量は乾燥状態の MFC に対する重量 % で表記する）。ゼータ電位が -22 mV から -28 mV の範囲にある 0.5 % , 200 g の MFC/PAM-A3 混合スラリーを 80 メッシュワイヤー2 枚で濾過することで最終的に複合シートを作成することが出来たが、PAM-A3 の添加量が増加するにつれてスラリーの脱水時間が大きく増加する傾向が観察された。その際の MFC 歩留まりは 80 % 前後から 73 % まで減少し、PAM-A3 を 0.5 % , 1.0 % 添加した際の MFC シートへの歩留まりはそれぞれ 14 % , 12 % に止まった。なお、PAM-A3 の添加量が 1.5 % を超えると、脱水中にワイヤー上の MFC ウェブに複数個のピンホールが生じ、MFC シートの作成は不可能であった。得られた MFC/PAM-A3 複合シートの引張強度を測定すると、PAM 添加量 0.5 % までは添加量に応じた強度上昇が認められたが、1.0 % では低下傾向に転じた。一方、同じ MFC/PAM-A3 スラリーからキャスト法にて作製したシートの引張強度については、PAM が 1.0 % 以上添加されても強度の上昇が確認されており、これらの作製方法におけるシート強度の挙動比較から、ろ過法による MFC/PAM 複合シートの強度低下は MFC 歩留まりの低下に起因すると考えられた。

アニオン性で負電荷を示す PAM-A3 を複合した際には、同様に負に帯電している MFC との荷電反発によって繊維の分散性が確保されるが故に繊維同士の絡み合いが少なく、スラリー濾過時に MFC がワイヤー上に歩留まらず水と共に抜け落ちたために、歩留まり及び引張強度の低下を招いたと想定された。そこで引き続き、電荷量が異なる種々 PAM を MFC への複合剤として用い、歩留まりや強度に対する影響を検討した。

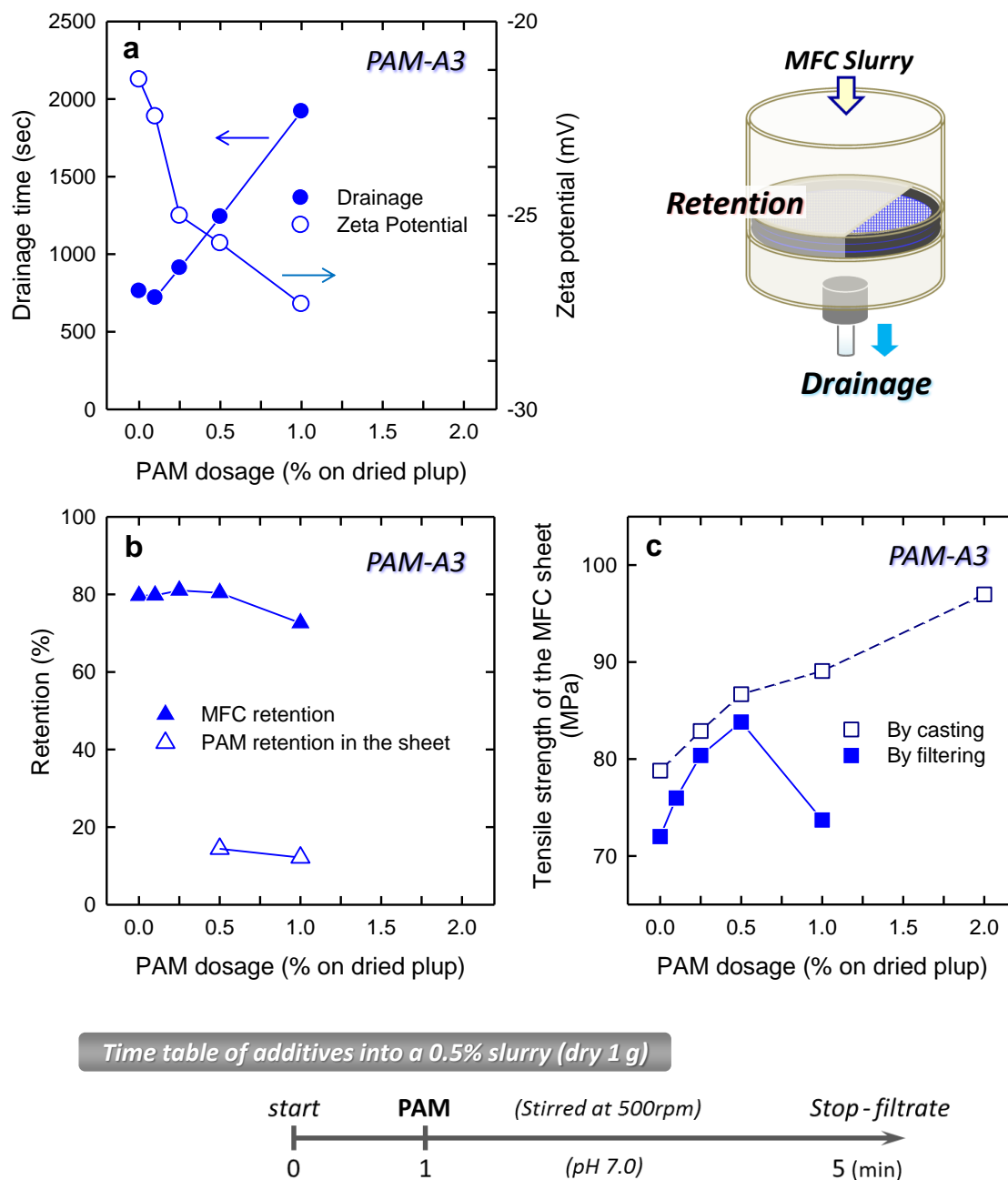


Fig. 6.4 Zeta potential, drainage time of the MFC/PAM-A3 slurry (a). Retention ratios of MFC fiber and PAM in the MFC/PAM-A3 composite sheets (b). Tensile strength of the MFC/PAM-A3 composite sheets prepared by filtering and casting methods (c).

6. 3. 2. ろ過法による MFC/PAM 複合シート作製に対する PAM 電荷の影響

前項と同様の工程で MFC スラリーに対して電荷の異なる各種 PAM を添加し、ろ過法による複合シートの作製を行った。以下、得られた結果を評価項目毎に記す。

1) スラリーのゼータ電位 (Fig. 6.5a)

PAM が複合された MFC スラリーは、もとより PAM が有する電荷量に応じたゼータ電位を示した。PAM 無添加の MFC スラリーは -22 mV 程度であったが、正電荷量を示す PAM を添加するとゼータ電位はプラス側に移行し、最もカチオン度が高い PAM-C3 では 2.0 % 以上、PAM-C2 では 4.0 % 程度で陽転する傾向が観察された。

2) 脱水時間及び MFC 歩留まり (Fig. 6.5b, 6.5c)

複合する PAM の電荷によって脱水時間や MFC 歩留まりが大きく変化した。各 PAM が示す傾向を見ると、アニオン性の PAM-A3 や両イオン性の PAM-CA を用いた際は、PAM 中のカルボキシル基による荷電反発に起因すると思われる、PAM 添加量の増加に伴う脱水時間延長及び MFC 歩留まりの低下現象が生じ、2.0 % 以上では前項と同様の理由によりシート化ができなかった。ノニオン(微アニオン) 性の PAM-N では脱水時間が多少長くなった一方、歩留まりは最大 5 % 上昇したが、添加量が 2.0 % を超えると低下した。なお、5.0 % 添加時に脱水時間が短くなっているのは、大部分の MFC がワイヤー上に留まらずに通過し (MFC 歩留まり 56 %, Fig. 6.6 参照)、ワイヤー上に堆積した MFC によるろ過抵抗が著しく低下したためである。

カチオン性の PAM を適用した場合、添加量 1.0 % までは正電荷量が多い PAM-C3 が、脱水時間の短縮と MFC 歩留まりの向上に最も効果的であったが、PAM-C3 では 2.0 % , PAM-C2 では 5.0 % を超えると逆効果であることが判明し、PAM-C3 については 2.0 % 添加するとシート化不能であった。一方、微カチオン性の PAM-C1 については、改善効果としては PAM-C2 や PAM-C3 よりも劣るが、高添加量域まで安定した効果を示した。カチオン性の PAM は、イオンの相互作用によって微アニオン性の MFC を凝集させることで MFC スラリー中に水の脱水経路が形成されるために脱水時間が短縮される。また、凝集体となることでワイヤー上に MFC が留まりやすくなるため、結果的に MFC 歩留まりが向上したと考えられる[3]。しかし、C-PAM の添加量が過剰になるとスラリーのゼータ電位が陽転し、凝集作用がむしろ損なわれるために、脱水性や歩留まりの低下に転移したものと推察された。

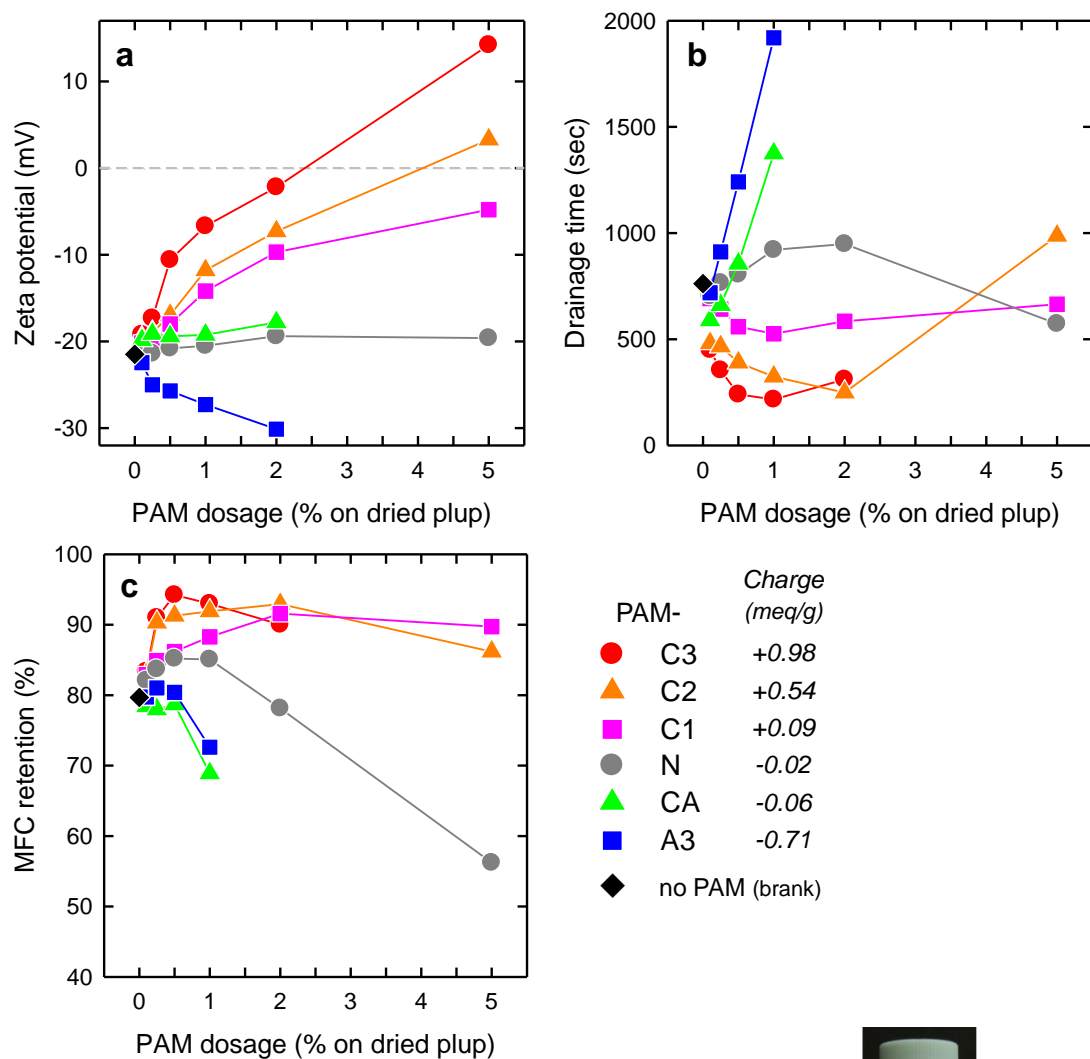


Fig. 6.5 Zeta potential of the MFC/PAM slurries with various PAMs having different electric charges (a). Drainage time (b) and fiber retention ratio (c) when filtering their slurries.

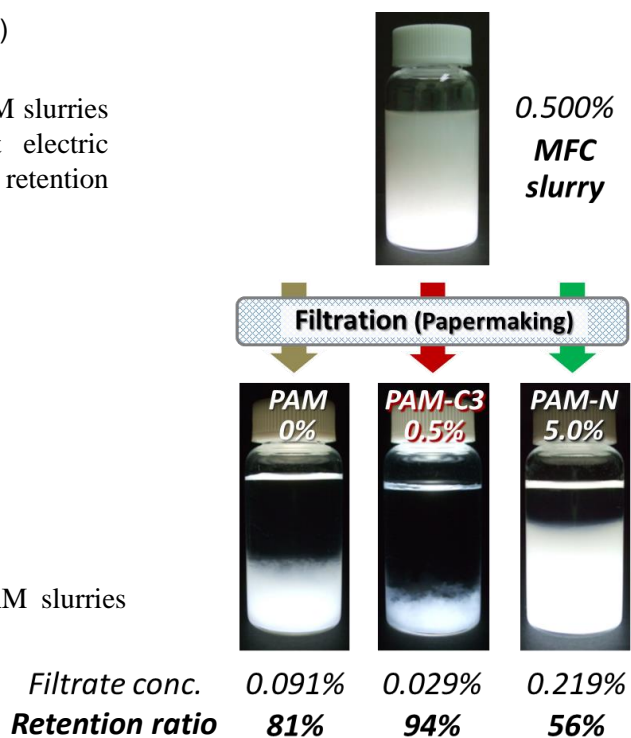


Fig. 6.6 Photographs of the MFC/PAM slurries before and after filtration.

3) 複合シートの基礎物性と PAM 歩留まり (Fig. 6.7)

ワイヤー上に歩留まった MFC 量はシート重量に直接関わるため、各 PAM の添加量と MFC/PAM 複合シートの坪量が示す傾向は MFC 歩留まりと同様となった。密度もまた、ほぼ変わらぬ傾向を示し、PAM の電荷量が高いほど高密度のシートが得られていた。MFC/PAM 複合シートはいずれも白色不透明であるが、厚さが 150 μm 程あるにもかかわらず多少透けている様子が観察された。各 PAM の歩留まりは C-PAM で 77~97 %, PAM-CA で 37 %, PAM-N で最も低く 5~10 %, PAM-A3 で 12~14 % となった。PAM-N の歩留まりが最も低かった理由は不明瞭であるが、PAM-N の電荷量はわずかにアニオン性を示す MFC とほぼ同程度で、両者間のイオンの作用 (引力もしくは斥力) が最も弱いことが何らかの影響を与えていると思われる。なお、PAM 添加量 0.1 % 及び 0.25 % における MFC シート内の PAM 歩留まりに関しては極々微量で検出限界に近く、信頼性に乏しいと考えられたため、考察の対象外とした (データ未測定)。

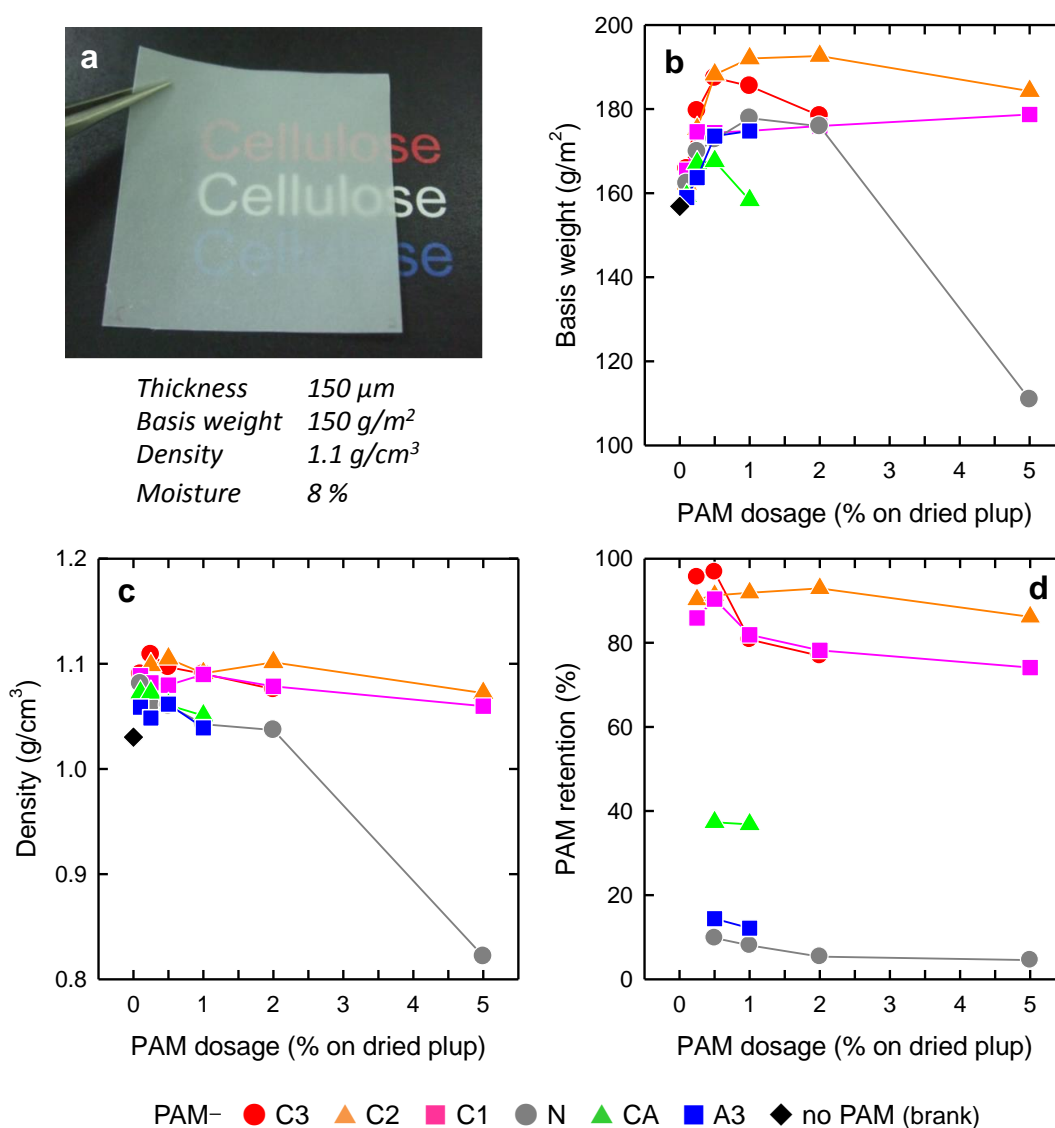


Fig. 6.7 A typical sample of the MFC-based composite sheet (a). Basis weight (b) and density (c) of the MFC/PAM composite sheets with various PAMs prepared by filtering method. PAM retention ratio in the MFC/PAM composite sheets (d).

4) 複合シートの機械特性 (Fig. 6.8 ~ 6.10)

各 PAM を複合した MFC シートのヤング率及び引張強度 (Fig. 6.9) は、坪量と同様に PAM 種及び添加量と MFC 歩留まりとの関係に似通った傾向を示したが、最も正電荷が高い PAM-C3 の強度はそれほど高い値が得られなかった。加えて破断伸び/仕事量が小さくなっており、PAM-C3 を複合した場合は MFC との凝集作用が強すぎ、MFC のスラリー中での分散状態が著しく乱されたが故の結果と考えられた。それに対し、弱カチオン性の PAM-C1 は、MFC シートに高い引張強度を与えながら破断伸びも良好で、結果として破断仕事量にも優れた傾向を与えた。一方、MFC 歩留まりが比較的低い PAM-N や PAM-CA, PAM-A3 については、低添加量では優れた引張強度特性を示したが、添加量が増えると顕著な強度低下が確認された。

Fig. 6.8 に各 PAM を 0.5 % 添加した MFC シートに対する応力-ひずみ曲線、Fig. 6.10 に歩留まりから算出されたシート中の PAM 含有量 (PAM の実質的な添加量) と引張強度との関係、並びに MFC 歩留まりと引張強度との分布を示す。PAM の歩留まりは PAM が持つ電荷量や MFC スラリーに対する添加量によって異なり、5 ~ 97 % の広範な値が得られ、シート中の PAM 含有量に換算すると最小 0.05 % となった。PAM 無添加の MFC シートと PAM-N を 0.05 % 含有 (0.5 % 添加、歩留まり 10 %) した MFC シートの引張強度はそれぞれ 72 MPa, 83 MPa となり、わずか 0.05 % の PAM の複合で 15 % の補強効果が発揮されることが明らかになった。また MFC/PAM 複合シートの引張強度は、MFC 歩留まりと概ね相関することが併せて確認され、PAM の電荷を制御して歩留まりを高めることで必然的に引張強度も向上させられるものと考えられた。

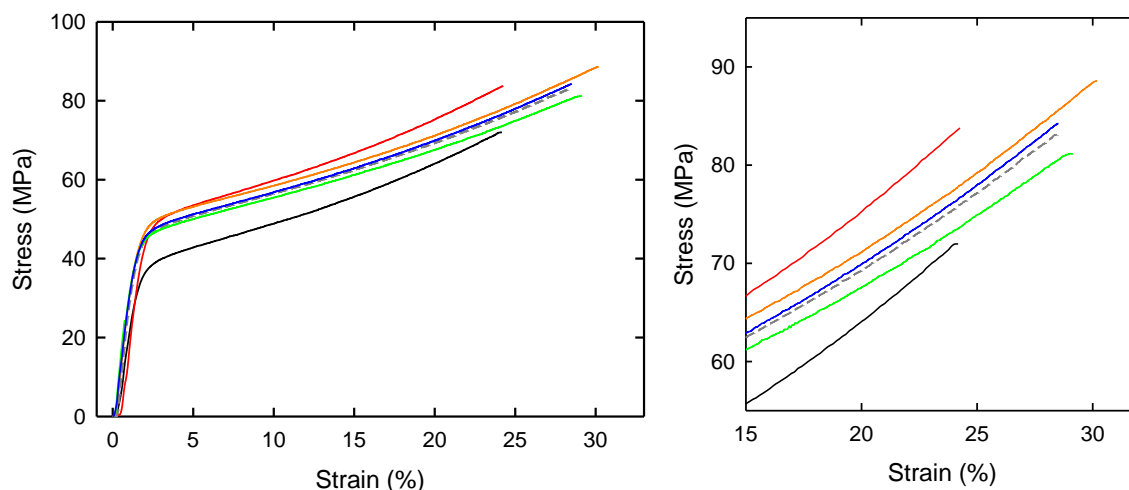


Fig. 6.8 Strain-stress curves of the MFC/PAM composite sheets containing various 0.5 w/w % PAMs prepared by filtering method.

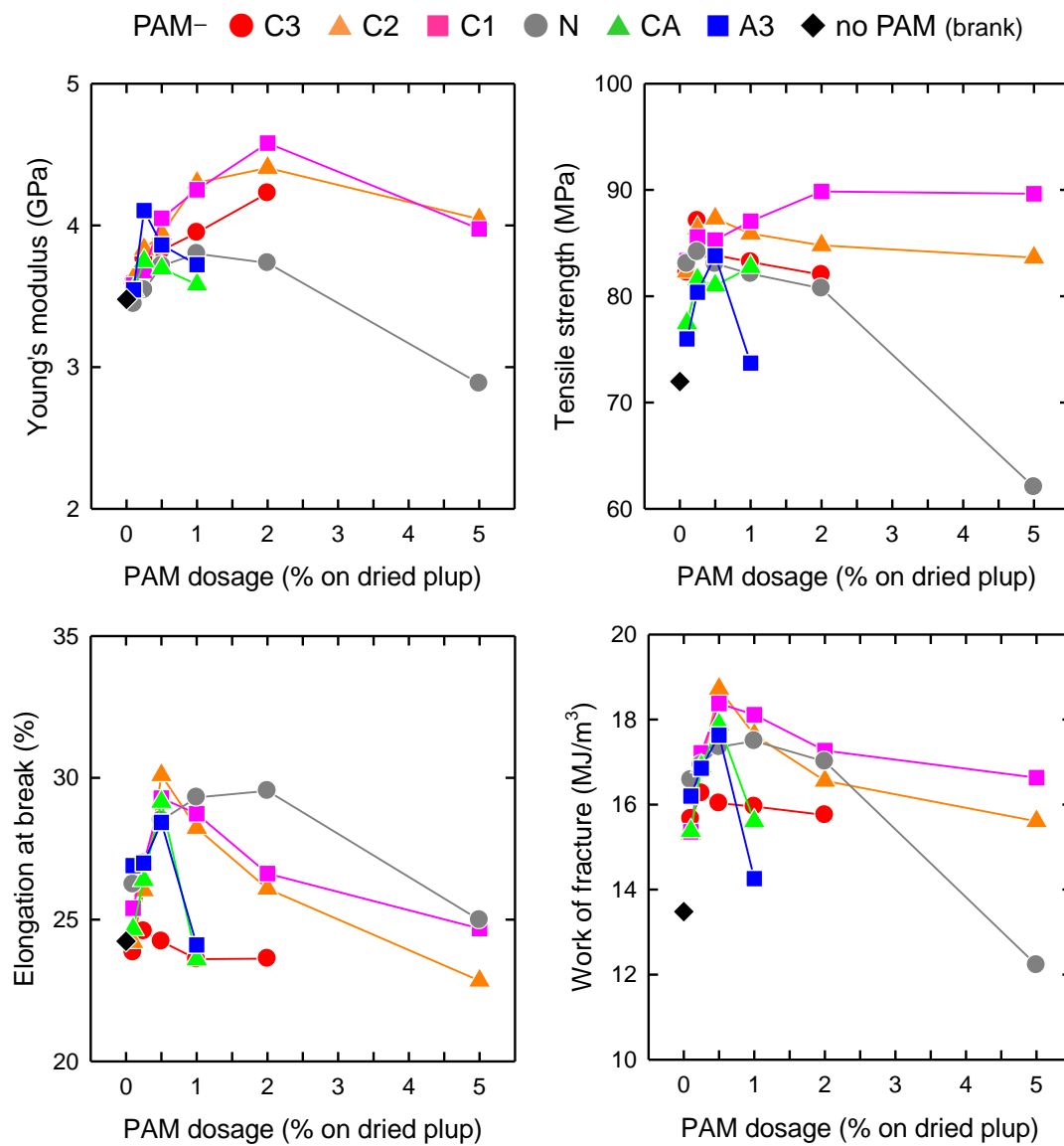


Fig. 6.9 Tensile properties of the MFC/PAM composite sheets with various PAMs prepared by filtering method.

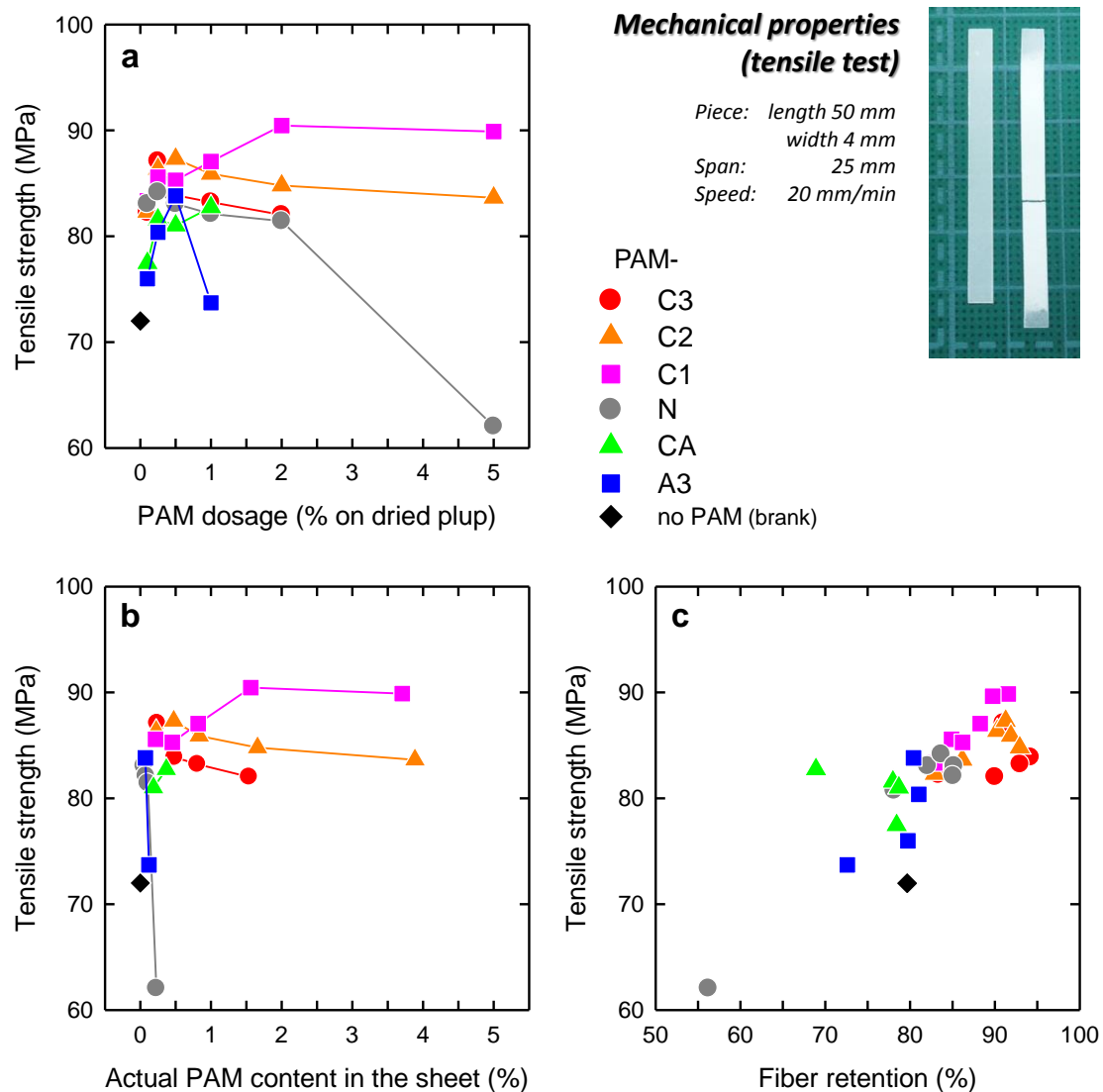


Fig. 6.10 Tensile strengths of the MFC/PAM composite sheets in terms of PAM dosage on dried MFC fiber (a), actual PAM content in the sheet (b), and MFC fiber retention ratio (c).

6. 3. 3. キャスト法による複合シート作製に対する PAM の影響

前章までの研究対象であったナノセルロースフィルムと同様に、キャスト法による MFC/PAM 複合シートを作製し、ろ過法で作製した複合シートとの物性比較を行った。キャスト法で作製した各複合シートの坪量と密度を Fig. 6.11 に示す。当作製法では MFC/PAM 混合スラリーを型に流し込み乾燥させて複合シートを得るため、MFC 歩留まり並びに PAM 歩留まりは原理上 100 % となる。そのため、各複合シートの坪量は何れも 160 g/m^2 弱に収まり、密度にも複合する PAM 種や添加量による明確な差異は観察されなかった。

強度特性については Fig. 6.12 に示す通り、PAM の添加量が増えるにつれてヤング率及び引張強度が向上する反面、破断伸びが低下する傾向が見られ、PAM が 100 % 歩留ったキャスト法ではろ過法と異なり、PAM の電荷よりもむしろ PAM の複合量が補強効果に直接作用することが明らかになった (Fig. 6.13 参照, MFC/PAM 複合シートの引張強度に対する製法：ろ過法とキャスト法との比較)。また、カチオン性较强的 PAM-C3 は破断伸び並びに破断仕事量が他の PAM 複合時よりも弱く、MFC との強いイオンの相互作用による MFC の過剰な凝集が強度特性 (破断伸び/仕事量) に対して不利に作用する結果となった。反対にアニオン性の PAM-A3 では添加量を 2.0 % から 5.0 % に増やしても強度が向上せず、MFC シートの補強には適度な PAM とのイオンの相互作用、すなわち PAM による MFC の架橋、ネットワーク強化が必要と考えられた。

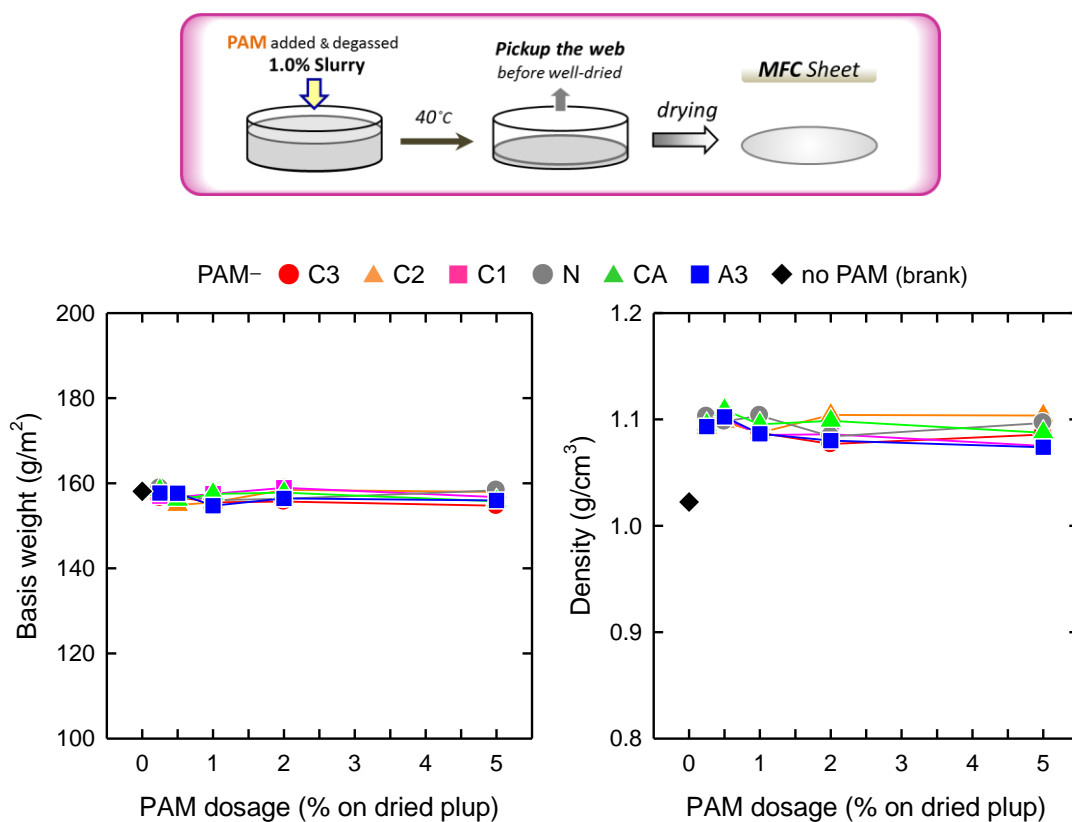


Fig. 6.11 Basis weight and density of the MFC/PAM composite sheets prepared by casting method.

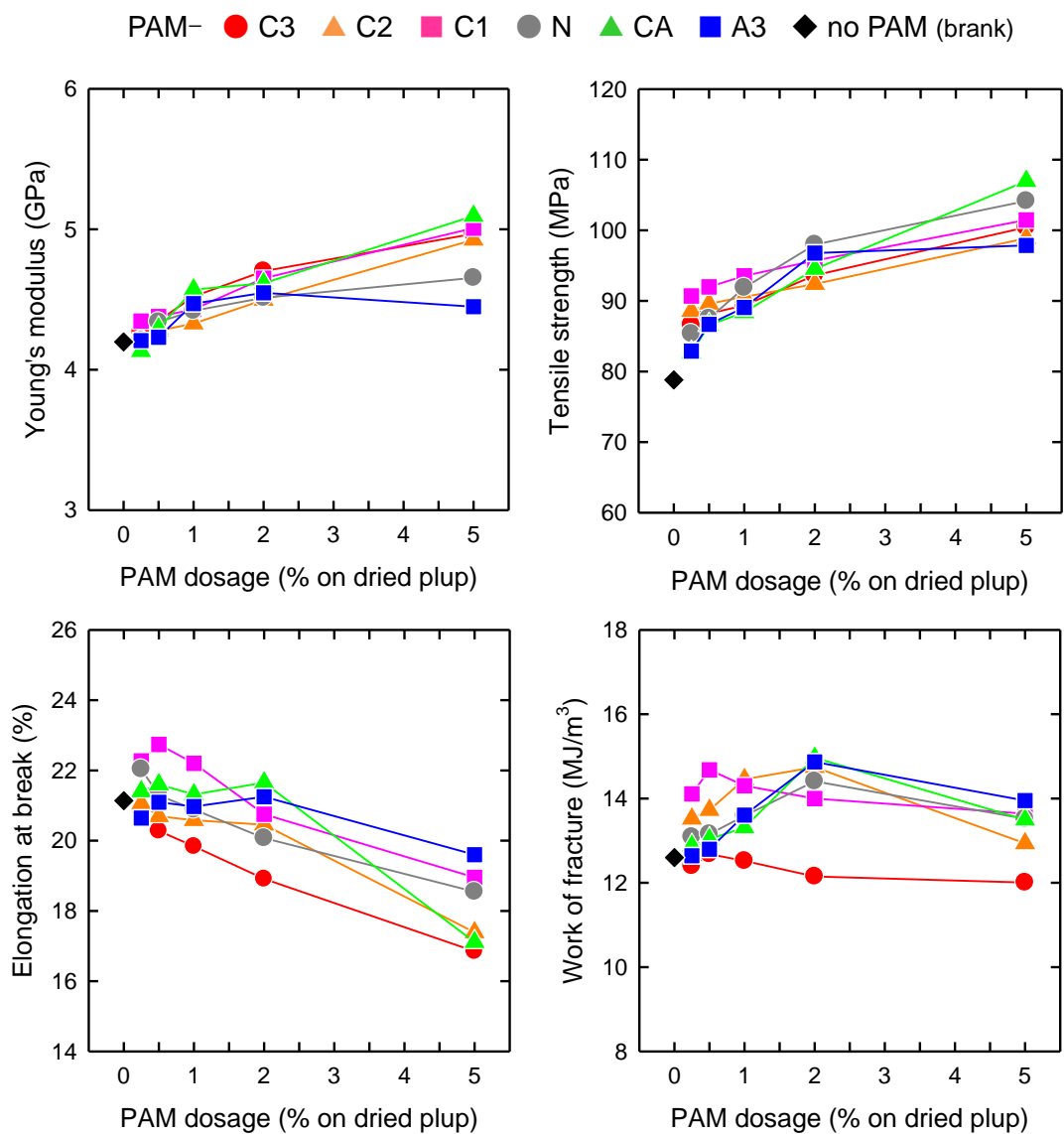


Fig. 6.12 Tensile properties of the MFC/PAM composite sheets prepared by casting method.

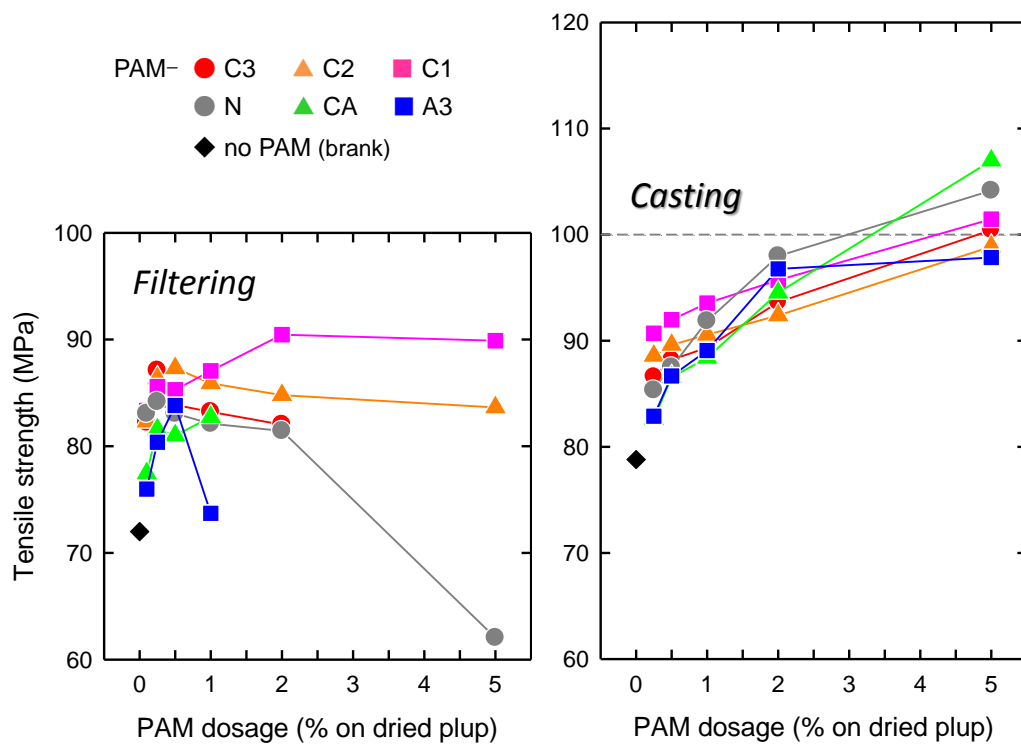


Fig. 6.13 Comparison between filtering and casting methods on the tensile strength of the MFC/PAM composite sheets with various PAMs having different electric charges.

6. 3. 4. 定着剤の適用とその効果

製紙工程では、主材であるパルプや種々機能を付与するポリマーやコロイド粒子の歩留まりを高めるために定着剤（用途に応じて歩留まり向上剤、濾水性向上剤とも称する）を併用するのが一般的である[1, 4-6]。そこで本項では、製紙用の各種定着剤をろ過法における MFC/PAM 複合シートの作製に応用し、その効果を検証した。MFC と複合する PAM は、カチオン性の PAM-C2 とアニオン性の PAM-A3 を選定した。

1) Alum の効果

まず、製紙工程において最もポピュラーな定着剤である Alum を 0.5 % あるいは 1.0 % 適用し、ろ過法にて MFC/PAM 複合シートの作製を行った。Fig. 6.14 にまとめた複合シート作製に関わる諸物性を見ると、Alum 併用によってスラリーのゼータ電位が上昇し、特に PAM-A3 複合時に脱水時間及び MFC 歩留まりが大幅に改善されることが解った。また、0.5 % の PAM-A3 に 1.0 % の Alum を併用することで、PAM-C2 のみを 0.5 % 添加した場合と同程度の脱水時間や MFC 歩留まりが得られることも併せて観察された。

MFC/PAM/Alum 複合シートの引張特性については、Fig. 6.15 に示すように PAM と Alum の併用によってヤング率や引張強度が改善したが、PAM-C2 適用時の破断伸びと破断仕事量は寧ろ低下していた。一方、PAM-A3 を用いた場合の破断伸び／仕事量は上昇しており、カチオン性の Alum がアニオン性の MFC と PAM-A3 をイオン結合で繋げたための結果と推察した。

このように、Alum によって PAM-A3 を用いた場合の MFC 歩留まり及び強度特性に改善傾向が観察されたが、各特性に対する改善幅が Alum のみ（PAM なし）の場合とあまり変わらないことを考慮すると、PAM-A3 と Alum とのイオンの相互作用に基づく相乗効果というよりもむしろ MFC に対する Alum の荷電中和、凝集作用がそのまま改善効果として現れた可能性も考えられた。

2) デュアルポリマーシステム：PAM とカチオン性ポリマーとの併用

次に、無機塩の Alum の代わりにカチオン性ポリマーの pDADMAC, PVAm, PAE を定着剤として使用し、いわゆる PAM と定着剤とのデュアルポリマーシステムの効果を確認した。デュアルポリマーシステムは、両ポリマーのイオンの相互作用を利用してパルプ繊維や填料等を効率的に吸着させる、製紙工程ではよく知られた繊維及び添加剤歩留まり改善の一処方である[1, 7-12]。

MFC スラリーに各カチオン性ポリマーを添加した際のゼータ電位は、いずれも同様な低下傾向を示したが、脱水時間及び MFC 歩留まりには PAE よりもカチオン量が高い pDADMAC と PVAm が有効であった。また pDADMAC では添加量 0.25 % で最大の効果を示すことも確認された (Fig. 6.16)。

一方、Fig. 6.17 に示すように、引張強度や破断仕事量に対する効果としては PAE や PVAm よりも pDADMAC が良傾向で、特に PAM-A3 0.5 % / pDADMAC 0.25 % 併用時は脱水速度、MFC 歩留まり、引張強度 (100.4 MPa ; PAM-A3 0.5 % のみ添加の場合に対し 22 % 増加) のいずれも優れており、当条件で効率よく強い MFC シートが作製された。その理由としては、今回使用した pDADMAC はカチオン性ポリマー中でも最も正電荷量が高く、且つ分子量も他の 2 種より若干高めであることから、MFC へより効率よく定着し、A-PAM の吸着可能な部位が一層増加したためと考えている。なお pDADMAC のみを 0.1 ~ 0.5 % 添加した際の引張強度は 76.9 ~ 78.5 MPa (ポリマー無添加紙 : 72.2 MPa に対して 8 ~ 9 % 増加) となっており、当改善傾向は先述の Alum の場合とは異なり PAM-A2 と pDADMAC との相乗効果によって得られたものと考えられた。

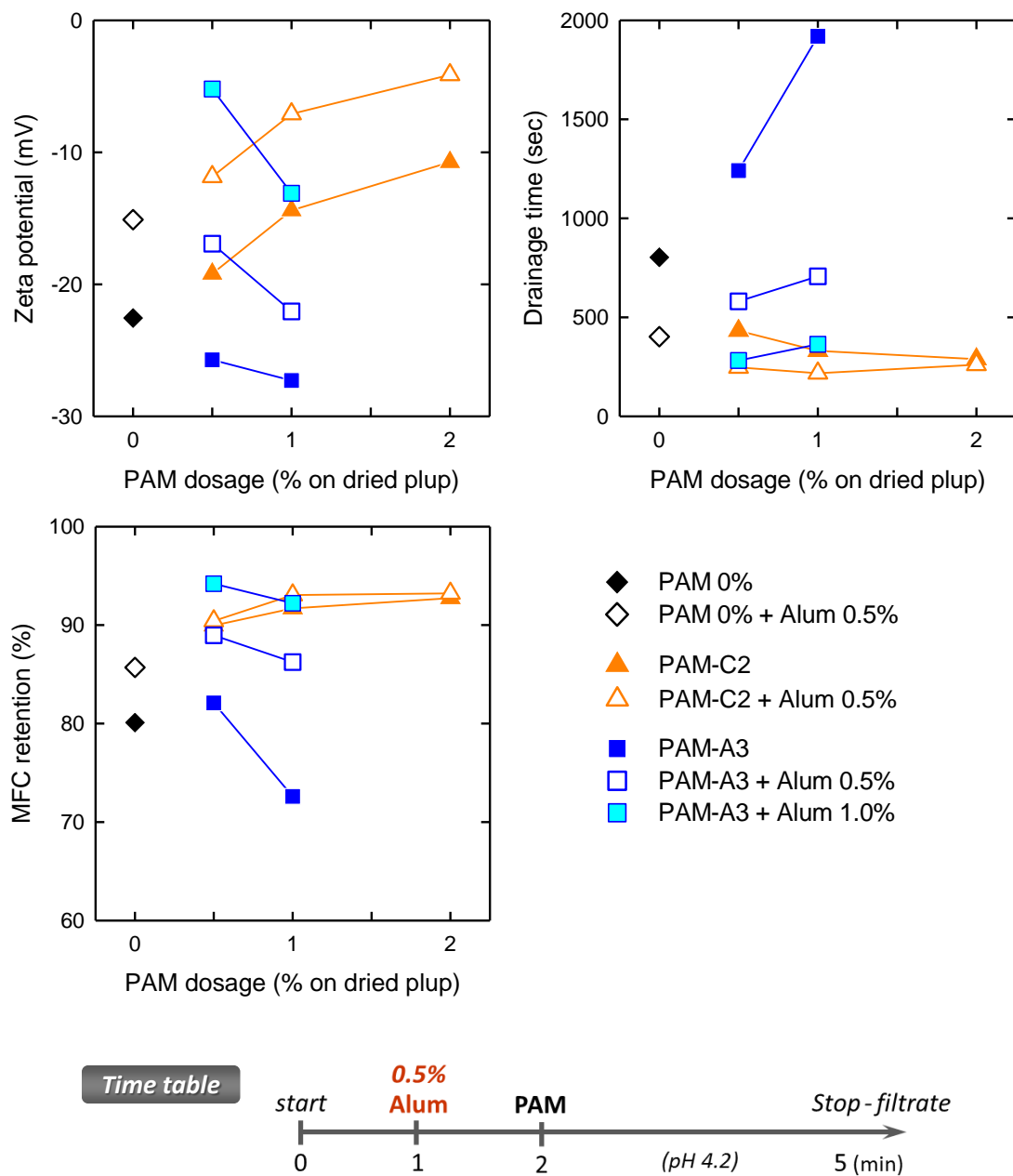


Fig. 6.14 Zeta potential (a) and drainage time (b) of the MFC/PAM slurry, and fiber retention ratio (c) when making the composite sheets with or without an addition of alum.

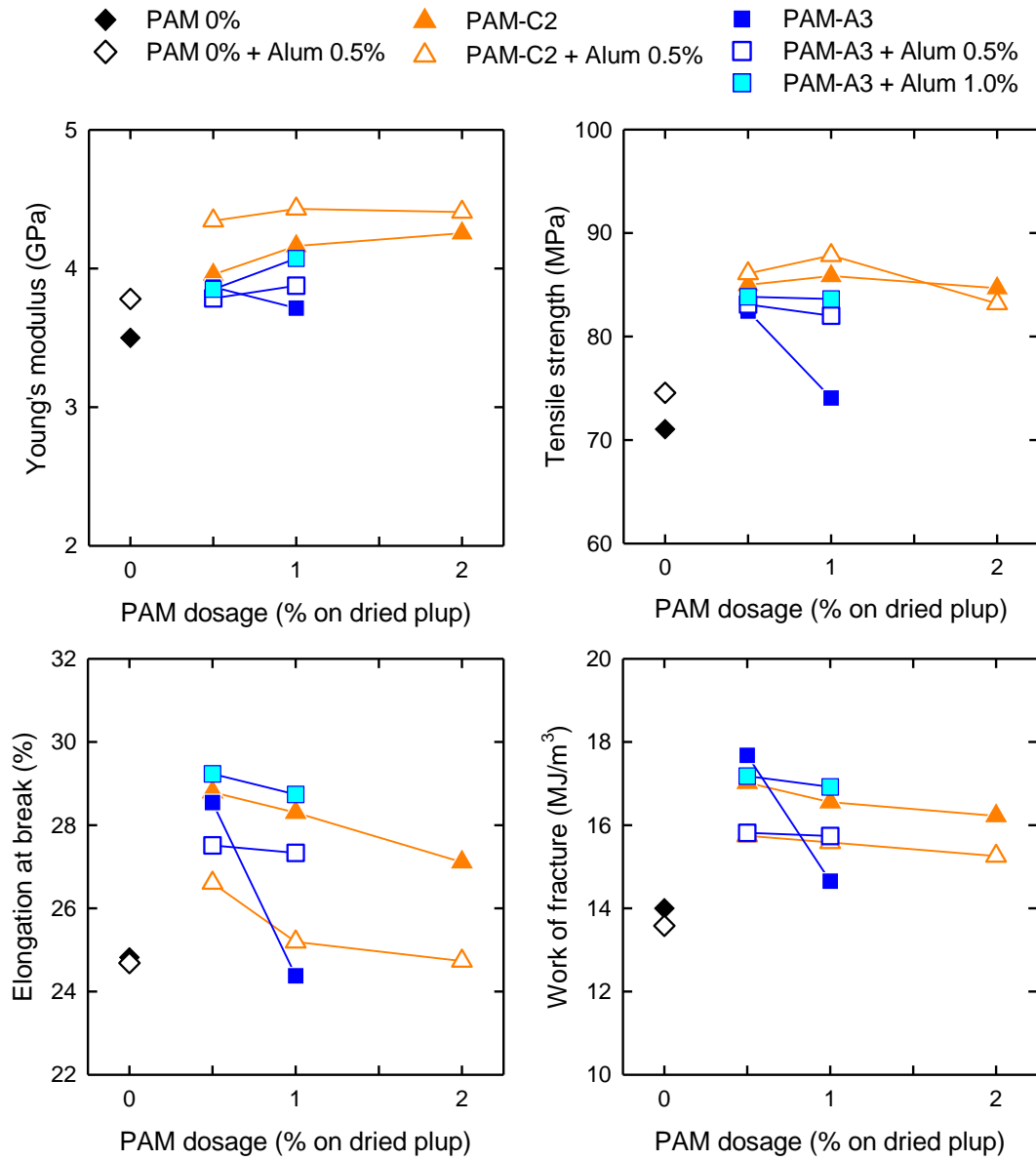


Fig. 6.15 Tensile properties of the MFC/PAM composite sheets with or without alum.

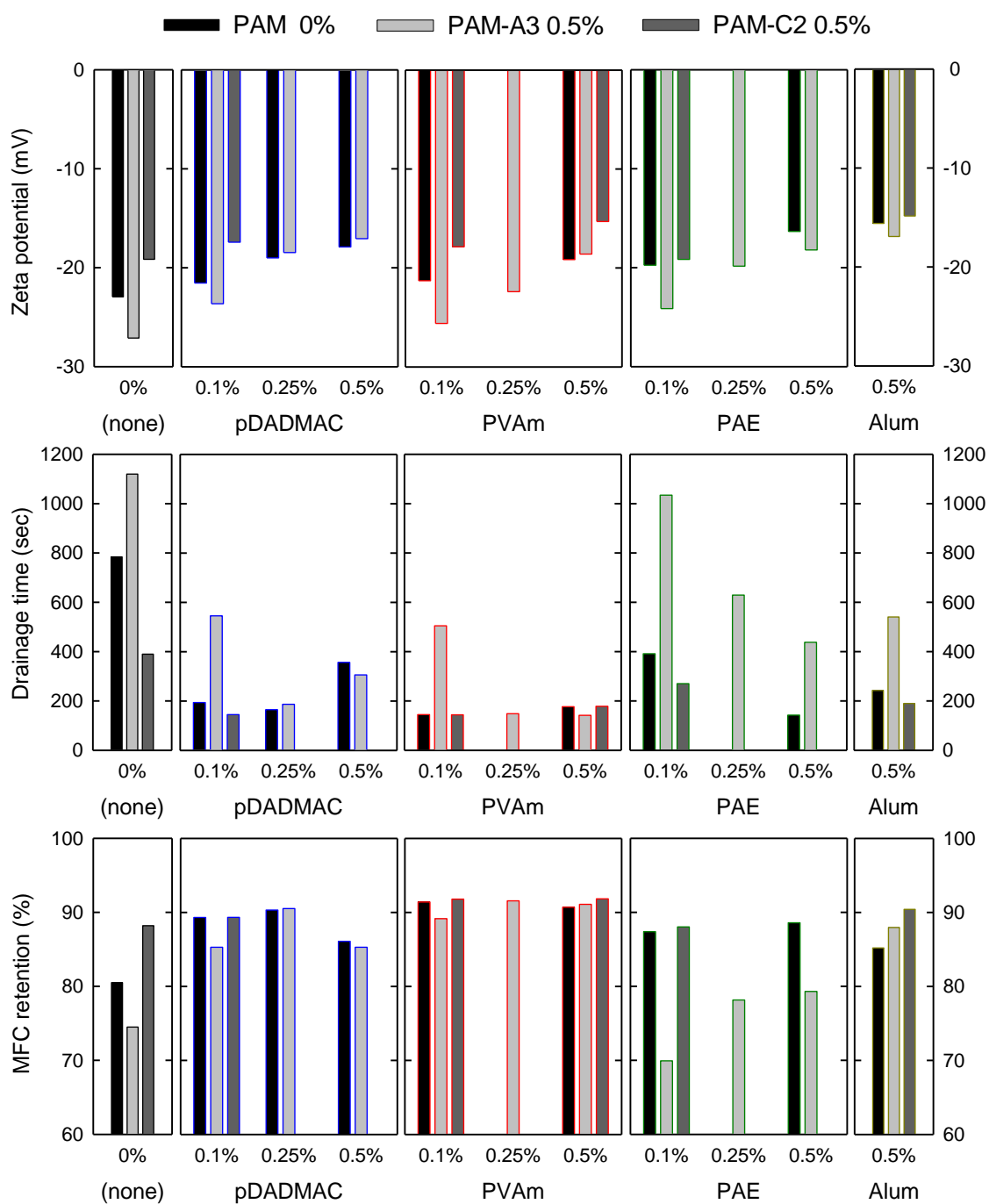


Fig. 6.16 Zeta potential and drainage time of the MFC/PAM slurries with various cationic fixing agents, and fiber retention ratio when filtering the MFC/PAM slurries.

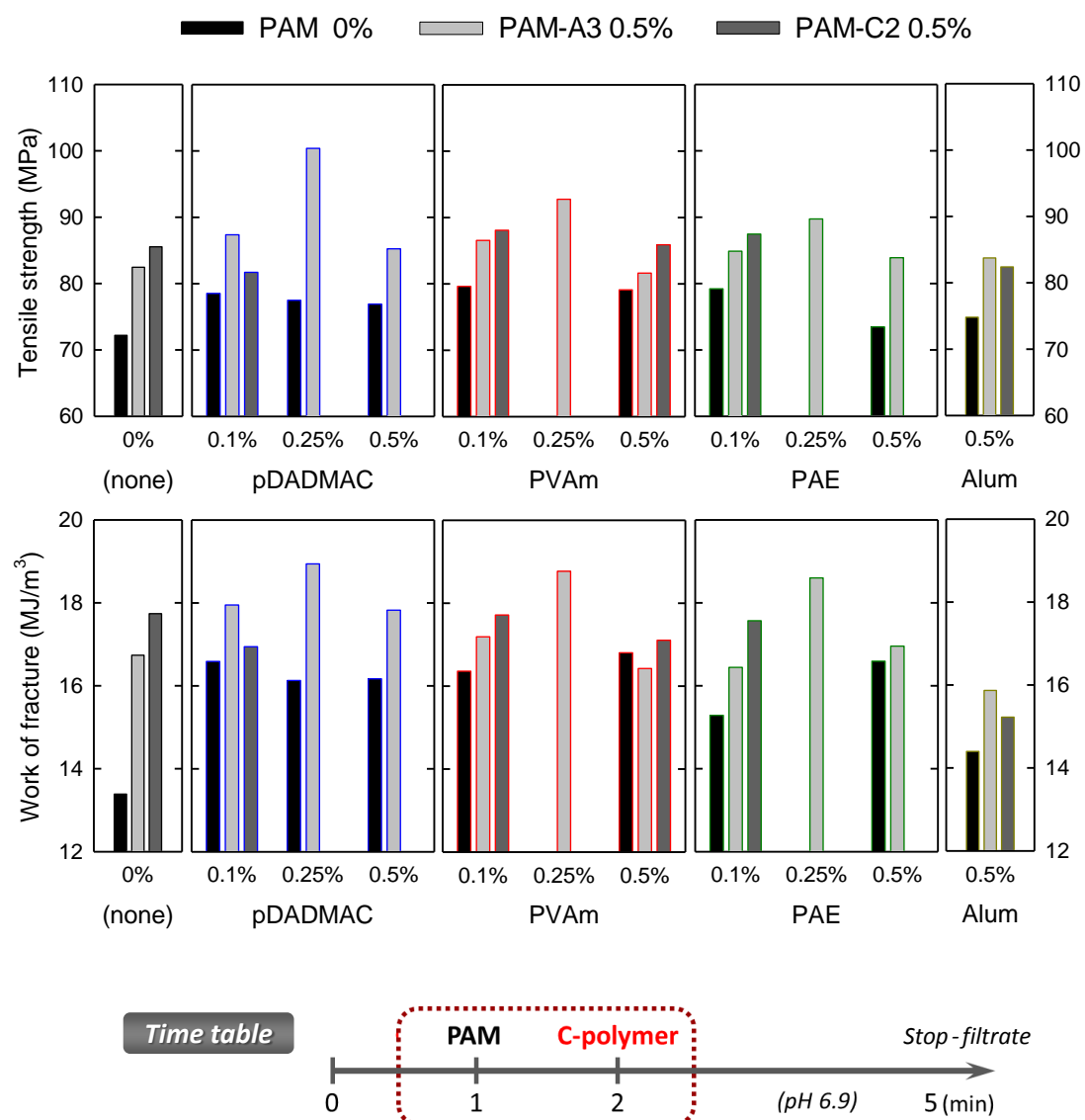


Fig. 6.17 Tensile properties of the MFC/PAM sheets with various cationic fixing agents.

3) カチオン性PAMとTOCNとの併用

前項の実験で A-PAM/カチオン性定着剤 (pDADMAC) のデュアルポリマーシステムによって優れた脱水性、歩留まり及び強度を達成した。そこで、本項では C-PAM (PAM-C2) の補強剤としての更なる可能性を追求すべく、逆の電荷を示すアニオン性ポリマーとの組み合わせを検討した。アニオン性ポリマーとしては PAM (PAM-A3) と TOCN (-COONa, -COOH) を使用した。TOCN に関しては、カチオン性定着剤との併用システムによって、製紙工程での填料や金属粒子の歩留まりを高めることが出来るという報告がある[11, 13-14]。

MFC/PAM-C2/アニオン性ポリマー混合スラリーからろ過法でシート作製した際の MFC 歩留まりを Fig. 6.18 に示す。MFC スラリーに添加する 0.5 % の PAM-C2 に対して TOCN-COONa を 0.1, 0.25, 0.5 % 追加したところ、MFC 歩留まりに関しては添加順序 (PAM → TOCN, TOCN → PAM) に依らず TOCN-COONa の併用による変化が見られなかったが、予め PAM と TOCN を混合してから MFC に添加したときは、PAM のカチオン成分が TOCN とのイオン錯体形成に消費された影響で、TOCN 比率の増加に伴い MFC 歩留まりが著しく低下した。また、アニオン種を PAM-A3 に変更すると MFC 歩留まりが顕著に低下した。当傾向から、MFC スラリーが負電荷を帯びているため (ZP -22 mV)、アニオン性の PAM は MFC 歩留まりを低下させる方向に作用すると考えられるが (6.3.2. 項参照)、同じく負電荷を帯びている TOCN は PAM のような MFC 歩留まりを妨げる効果を生じないものと推察した。その理由としては、TOCN は PAM に比べて剛直でサイズ (アスペクト比) が大きく、PAM よりも MFC との接点 (接触面積) が少ないため荷電反発を起こし難い、あるいは TOCN, MFC とともにサイズや荷電状態が異なるだけで両者ともセルロースからなる物質であるがために何らかの (親水部位、疎水部位どうしの間での) 親和的な相互作用が働き、結果的に MFC 歩留まり低下を抑えているのではないかと考えている[15, 16]。

一方、複合シートの引張強度 (Fig. 6.19) については、PAM-C2 0.5 % → TOCN 0.25 % の順で添加した際に優れた強度が観察され、TOCN として-COOH 型を適用すると更なる改善が見られた。当傾向は PAM-A3 の併用時には観察されず、TOCN の剛直性並びに繊維の長さがフィラーとしてより有効であることを示唆する結果と考えられた。また、ポリマーの添加順序も重要で、カチオン性の PAM-C2 を先に MFC に吸着させ、その後にアニオン性の TOCN を添加して MFC に吸着した PAM をイオンの架橋することで強い複合シートが得られた。なお、0.5 % の PAM-C2 と 0.25 % の TOCN-COONa を事前に混合してから添加すると強度が低下したが、この混合分散液の電荷はほぼゼロとなっており (Fig. 5.13)、カチオン成分とアニオン成分が等量含まれた強力な凝集体を形成していると考えられた。また、凝集体の形成にカチオン成分が消費されてしまっているため、MFC に対するイオンの吸着力が低下し、得られたシートの強度も低下したと推察した。

本実験を通じて、C-PAM と TOCN を併用することによって MFC シートの引張強度の改善が果たせたが、C-PAM のみ使用時の MFC 歩留まりや A-PAM/カチオン定着剤 (pDADMAC) 併用時に得られたシートの引張強度を超える結果は得られなかった。デュアルポリマーシステムの適用するにあたっては、アニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーそれぞれのポリマー構造 (分子量) や電荷量、配合比率、配合順序及び方法が、歩留まり向上及びその他の効果を十分に引き出すための重要因子である[7, 12]。そのため、ここで検討した MFC/デュアルポリマー処方、中でも TOCN を歩留まり剤として用いるシステムの構築には未だ検討の余地があると考えている。

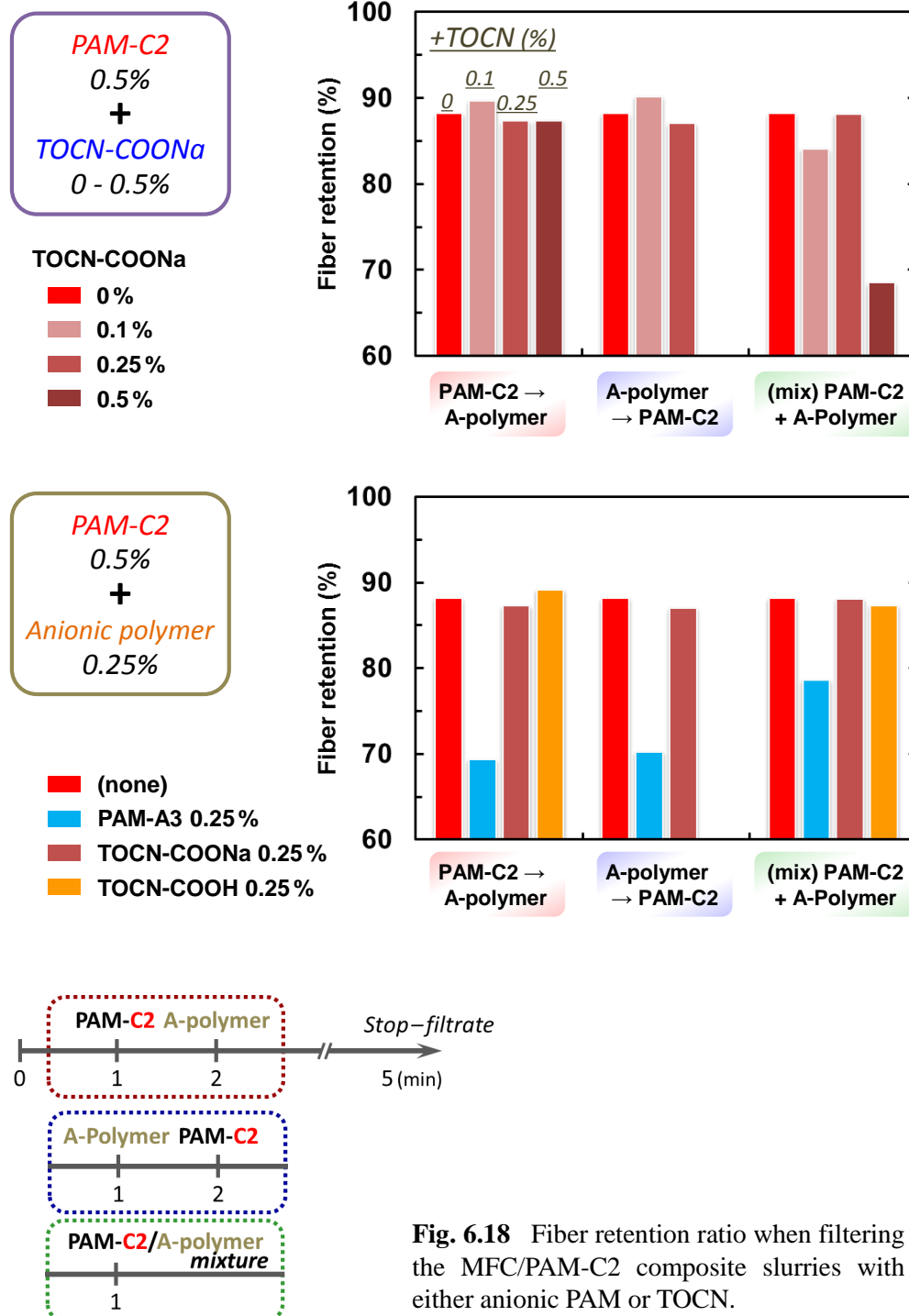


Fig. 6.18 Fiber retention ratio when filtering the MFC/PAM-C2 composite slurries with either anionic PAM or TOCN.

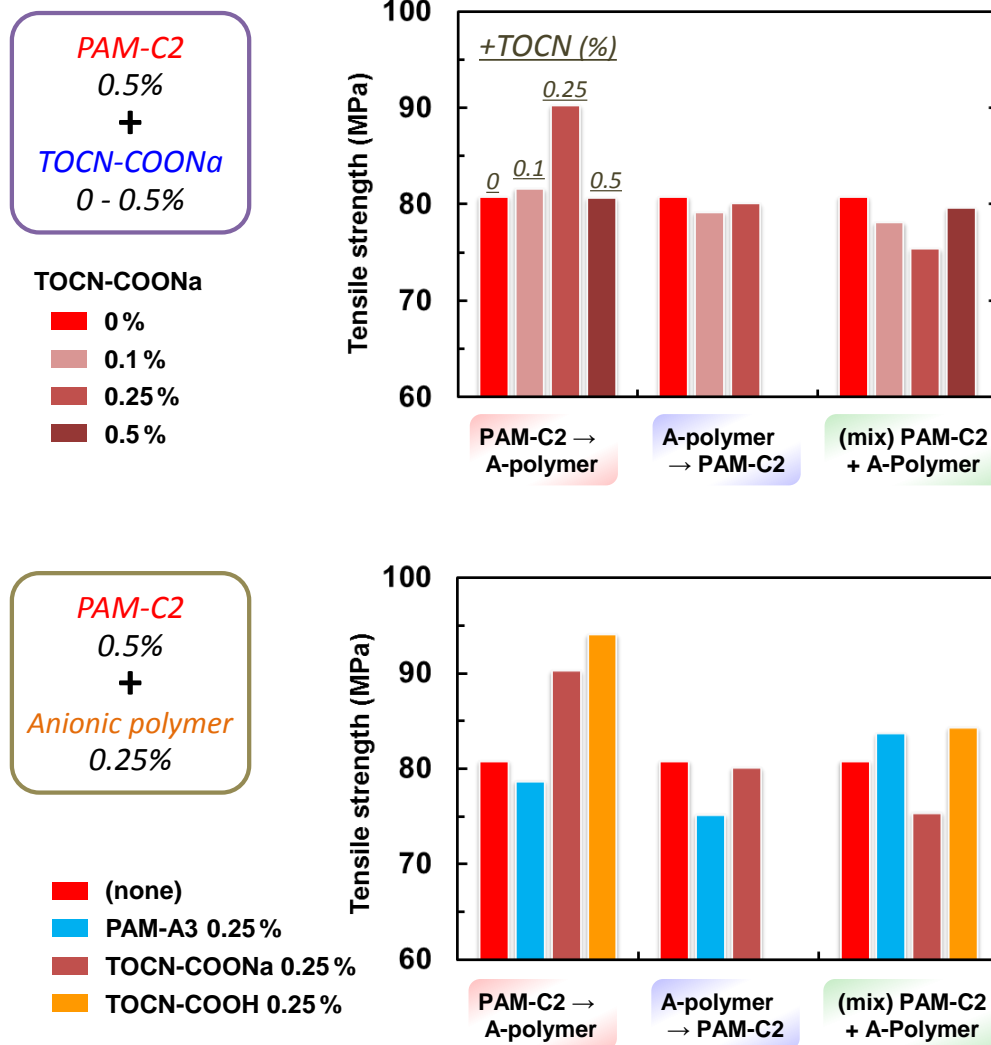


Fig. 6.19 Tensile strengths of MFC/PAM-C2 composite sheets with either anionic PAM or TOCN.

6. 4. まとめ

NFC よりサイズが大きい MFC と PAM との複合シートをろ過法並びにキャスト法で作製し、得られた複合シートの物性比較を行った。製紙技術を応用したろ過法では、正電荷を有する PAM-C1 や PAM-C2 を、負電荷を示す MFC にイオンの相互作用をもって吸着させ、適度に凝集させることで脱水時間の短縮、MFC 歩留まりの向上、並びに引張強度の向上が図られ、強度特性に優れた複合シートを効率良く作製することができた。また、MFC 歩留まりと引張強度との間に大まかな相関性も観察された。一方、C-PAM の正電荷が強すぎたり、添加量が多すぎたりした場合や、負電荷を有する PAM を適用した場合はシートの作製ができなかった。

MFC 並びに PAM 歩留まりが原理上 100% となるキャスト法では、全般的に PAM の複合量が補強効果に直接作用した。しかし、カチオン性が強い PAM-C3 を複合した MFC キャストシートは破断仕事量、アニオン性の PAM-A3 では添加量に対する強度の上昇度合いが低く、MFC キャストシートの補強にも適度な PAM とのイオンの相互作用が必要と考えられた。

また、ろ過法において定着剤の併用を試みた結果、MFC/PAM-A3 混合系に対してカチオン性定着剤、特に pDADMAC を併用するとスラリーの脱水時間、MFC 歩留まり及び複合シートの引張強度に対する顕著な改善効果を示した。また、MFC/PAM-C2 混合系にアニオン性の TOCN を併用すると MFC 歩留まりは変化しなかったが、MFC スラリーに PAM-C2 → TOCN の順で添加すると引張強度が向上し、H 型の TOCN を適用した際には更なる改善が認められ、デュアルポリマーシステムの可能性が垣間見られる結果が得られた。

参考文献

- [1] 小野裕司 (2004) 『ウェットエンド化学と製紙薬品の最先端技術』所収, 尾鍋史彦 監修, シーエムシー出版, pp.139-150
- [2] 小保方隆夫 (2004) 『ウェットエンド化学と製紙薬品の最先端技術』所収, 尾鍋史彦 監修, シーエムシー出版, pp.151-1690
- [3] Solberg D, Wågberg L (2003) On the mechanism of cationic-polyacrylamide-induced flocculation and re-dispersion of a pulp fiber dispersion. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **18**:51-55
- [4] Kato M, Isogai A, Onabe F (1998) Adsorption behavior of aluminum compounds on pulp fibers at wet-end. *J. Wood Sci.* **44**:361–368
- [5] Main S, Simonson P (1999) Retention aids for high-speed paper machines. *Tappi J.* **82**:78-84
- [6] Asselman T, Garnier G (2001) The flocculation mechanism of microparticulate retention aid. *J. Pulp Pap. Sci.* **27**:273-278
- [7] Hubbe MA (2001) Reversibility of polymer-induced fiber flocculation by shear. 2. Multi-component chemical treatments. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **16**:369-375
- [8] Kamijo Y, Miyanishi T (2002) Retention Aid Chemicals for High Speed Paper Machines. *Jpn Tappi J.* **56**:870-879
- [9] Sakai K, Hirata K (2005) Retention System Using the Anionic Micro Particle Polymer. *Jpn Tappi J.* **59**:1311-1320
- [10] Wang Y, Hubbe MA, Sezaki T, Wang X, Rojas OJ, Argyropoulos DS (2006) The role of polyampholyte charge density on its interactions with cellulose. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **21**:638-645
- [11] Kumamoto Y, Ishikawa M, Kawajiri H, Nakajima T, Isogai A (2009) Steam-generating composite sheets prepared using techniques in the papermaking process. 1. Effective retention of iron powder in a sheet using fibrillated cellulose fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**: 9922–9929
- [12] Uematsu T, Matsui Y, Kakiuchi S, Isogai, A (2011) Retention behavior of complexes formed by carboxymethyl cellulose and a cationic polymer in pulp sheets for wet wiper. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **26**:415-420.
- [13] 日本製紙株式会社, 特許第 5528760 号
- [14] Jim L, Wei Y, Xu Q, Yao W, Cheng Z (2014) Cellulose nanofibers prepared from TEMPO-oxidation of kraft pulp and its flocculation effect on kaolin clay. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**:40450

[15] Watanabe M, Gondo T, Kitao O (2004) Advanced wet-end system with carboxymethyl-cellulose. *Tappi J.* **3**:15-19

[16] Gondo T, Watanabe M, Kitao O, Yanagisawa M, Isogai A (2006) SEC-MALS study on carboxymethyl cellulose (CMC): Relationship between conformation of CMC molecules and their adsorption behavior onto pulp fibers. *Nord. Pulp Paper Res. J.* **21**:591-597

第7章 総括

主に木材から調製されるセルロース系材料は、製紙、繊維、食品などの幅広い産業分野で使用されている、我々にとって不可欠な資源である。木材はセルロースマイクロフィブリルを実質的な最小単位とした高度な階層構造を持つ、非常に強固な集積体であるが、近年の研究開発における飛躍的な進歩により、マイクロフィブリルレベルまでの微細化が比較的容易に達成できるようになった。その結果、繊維幅～数十 nm のセルロースナノファイバーが高弾性率、低熱膨張率といった優れた特性を有する新規バイオ系高機能材料として様々な分野で注目を浴びるようになり、中でもパルプ等のセルロース系繊維に TEMPO 触媒酸化反応を施すことによって得られる、繊維幅 3～4 nm のマイクロフィブリル単位まで完全に解繊された TOCN には、その用途開発や応用展開に大きな期待が寄せられている。

一方、木材パルプの主用途である製紙産業の動向として、近年の日本国内の紙・板紙の生産量及び内需量は 2000 年をピークに横ばい状態で推移していたが、2007 年より減少に転じており、それに伴い紙の生産効率改善、品質安定化、高機能化、環境負荷低減等に貢献する製紙用薬品の使用量も減少の一途にある。乾燥紙力増強剤として使用されるポリアクリルアミド（以下 PAM と称す）は荷電中和や物理的架橋作用によってパルプ繊維を凝集させて繊維間の結合点を増加させ、更に PAM とセルロースとの間に水素結合を新たに形成することで、少量で紙力を大幅に増強させ得る有能な合成ポリマーである。しかし、紙生産量が停滞している昨今では PAM 使用量の伸びも期待できず、今後の PAM には高性能化のみならず他用途の開拓や、合成技術の他製品への応用が期待される状況下にある。

そこで本研究では、セルロースナノファイバー、製紙用薬品及びそれらからなる複合材料に対する研究開発の更なる進展を目的に、パルプ繊維からなる紙の改質剤（紙力増強剤）として作用する PAM とパルプ繊維から調製されるセルロースナノファイバーを用いた新規セルロース系複合材料の創製とその特性及び構造解析を実施した。

まず第 1 章において、研究の背景、セルロース並びにセルロースナノファイバーの構造と特徴、製紙用紙力増強剤としての PAM の特徴、そして本研究の目的を述べた。

本研究の取りかかりとして、第 2 章では TOCN と PAM からなる複合フィルムを作製し、その物性並びに構造解析を試みた。カルボキシル基量 1.36 mmol/g の TOCN 水分散液と、Mw 206 万、電荷量 -1.02 meq/g（理論カルボキシル基量 1.30 mmol/g）の A-PAM 水溶液との混合分散液の外観は無色透明で、PAM の複合比率に関わりなく高い透明性と複屈折性が見られた。また、その混合分散液から作製した TOCN/PAM 複合フィルムは TOCN のみからなるフィルムと同様に透明で、機械特性（引張強度）は PAM の複合によって向上し、PAM を 10 % 複合した時に最大の破断仕事量、25 % 複合した時に最大の引張強度を示した。更に、PAM の分子量や分岐度を最適化すること更なる強度の改善が図れ、分子量として 200 万～300 万付近で強度が極大に達し、また同分子量であれば分岐度が高いほうが強度向上に貢献することも確認された。

一方、水溶性の合成ポリマーで PAM と同様に水素結合能力が高い PVA、天然ポリマーでセルロースと同様にグルコースを構成単位とするデンプンを用いて作製した TOCN/PVA、TOCN/デンプン複

合フィルムには、PAM 複合時のような引張特性の向上は見られず、TOCN フィルムの補強は PAM 特有の効果であることが明らかにされた。

第3章では TOCN に複合する PAM の電荷の影響を検討した。分子量一定で電荷量 $-1.64 \sim +0.98$ meq/g の PAM を合成し、TOCN との複合 (TOCN/PAM=90/10 及び 75/25) に供したところ、PAM の電荷に応じて混合分散液の外観や粒子径が変化し、負電荷を有する PAM と TOCN からなる複合体の粒子径は、PAM の配合量に依らずほぼ一定であった。それに対し、電荷が 0 に近い PAM は粒子径を縮小させ、正電荷が強い PAM は TOCN とポリイオン錯体を形成して凝集、粗大粒子化させる傾向が観察された。

TOCN/PAM 複合フィルムの含水率、密度、光透過率は、PAM の電荷量として -1.64 から $+0.09$ meq/g の範囲ではほとんど変化しなかった。ヤング率、引張強度については PAM-C3 を 25 % 複合した場合を除いて、TOCN のみからなるフィルムに対して改善傾向が観察された。25 % の PAM を複合した TOCN フィルムは比較的脆い特性を示したのに対し、10 % の PAM を複合した際には、特に C-PAM の適用によって破断仕事量に優れ、延性が付与されたフィルムが得られた。また、TOCN/A-PAM 複合系に C-PAM を加えた 3 元複合フィルムでは、A-PAM の 2 % ないし 4 % 分を C-PAM に置換することによって破断伸びと破断仕事量に改善傾向が観察された。本章の研究結果から、PAM の配合量や分子量の最適化に加え、電荷量の調整によって TOCN/PAM 複合フィルムの性質 (透明度、含水率、延性/脆性) を制御することが可能となった。

第4章では繊維サイズの異なる NFC (TOCN) に対する PAM の複合効果を検証し、ナノセルロースに対する PAM の補強効果の可能性を追究した。酸化条件 (カルボキシル基導入量) や機械処理条件の異なる 3 種類の NFC と PAM との複合フィルムの作製を行った結果、PAM はいずれの NFC フィルムに対しても補強効果を発揮することが明らかになった。TOCN-10 及び TOCN-5 と A-PAM との複合フィルムは何れも透明で、PAM の複合量が 10 %、25 % でそれぞれ最大の引張強度、破断仕事量が得られたのに対し、機械的な解繊処理のみで調製した TOCN-0 からなるフィルムは透明性が低いものの、5 % の PAM 複合で引張強度が飛躍的に上昇し、各 NFC フィルム中で最大の破断仕事量を記録した。

一方、NFC との複合における PAM 電荷量の影響は、高カチオン性の PAM (PAM-C3) を除けば顕著に現れなかったが、TOCN-0 フィルムの透明性が PAM の複合によって改善される傾向が見られ、(見かけの)電荷量が少ない PAM-CA や PAM-N を複合した際には、TOCN-5 フィルムに近い光透過率が得られた。

第5章では、TOCN、A-PAM それぞれに導入されているカルボキシル基のイオン交換/解離状態が分散液及び複合フィルムの物性に及ぼす影響について種々検討を行った。TOCN、PAM 共に遊離型 ($-\text{COOH}$: H 型) に変換された (TOCN/PAM)-H フィルムは、これまで評価してきた、共にカルボキシル基の Na 塩 ($-\text{COONa}$: Na 型) からなる (TOCN/PAM)-Na フィルムと比較して含水率が低く、引張強度は同等であったが破断伸び及び破断仕事量は低下した。また、それぞれ H 型の TOCN と PAM との複合化を通じて TOCN のカルボキシル基-PAM 間の水素結合形成が確認されたが、この相互作用は複合フィルムの強度向上に関わる随一の因子ではないと考えられた。その他特徴として、

(TOCN/PAM)-H フィルムは加熱環境下での強度低下が抑制される一方、TOCN-COOH に極微量存在する C2, C3 位のケトン基に起因する黄変が観察された。更に、TOCN/PAM 複合フィルムにおいて強度を向上させる最適な Na イオン量が存在し、そのフィルムの元となる混合分散液は高い張り応力を示すことが確認された。この際 Na イオンは、TOCN, PAM 各ポリマーのコンフォメーション変化、あるいは TOCN 及び PAM 中のカルボキシル基の架橋効果を発揮し、強度の改善に寄与しているものと考えられた。

最後の第6章では、繊維サイズが NFC とパルプの間である MFC に対する PAM の複合効果を MFC/PAM 複合シートの作製とその特性解析を通じて検証した。MFC/PAM 複合シートの作製は、一般的な製紙技術を応用したろ過法を採用することで作製時間の大幅な短縮が可能となった。その際、MFC と複合する PAM の電荷が重要な役割を担い、適度なカチオン性を示す PAM の適用によって MFC に PAM を吸着させ、凝集作用を与えることで脱水時間の短縮、MFC 歩留まりの向上、並びに引張強度の向上が図られ、効率よく強度に優れた複合シートの作製を可能にした。また、シートの引張強度は MFC 歩留まりと概ね相関し、弱カチオン性の PAM-C1 は、高い引張強度を与えながら破断仕事量にも優れた傾向を示した。

加えて、ろ過法において定着剤の併用を試みた結果、MFC/PAM-A3 混合系に対してカチオン性定着剤、特に pDADMAC を用いるとスラリーの脱水時間、MFC 歩留まり及び複合シートの引張強度に対する顕著な改善効果を示した。また MFC スラリーに PAM-C2, TOCN の順で添加すると引張強度が向上し、H 型の TOCN を適用した際には更なる改善が認められた。

以上、本研究において、製紙用紙力増強剤として使用される PAM はパルプ繊維のみならず、パルプ繊維の微細化によって得られる MFC や、TOCN を代表とする NFC といったセルロース繊維系材料全般に対して優れた補強効果を発揮することが明らかになった。PAM の複合比率や PAM が示す電荷によって、PAM との混合分散液の性状やそれら分散液から作製される複合フィルム及びシートの諸物性が決定され、PAM の分子量やポリマー構造（架橋度、分岐度）が強度特性に大きく寄与することも確認された。一方、TOCN 及び A-PAM 中のカルボキシル基の対イオン種やイオン量を制御することによっても、含水率や強度、透明度など、目標品質に応じた複合フィルムをフレキシブルに設計することが可能となった。また、従来から研究対象としてきたパルプではなく MFC や NFC を用いることで、PAM とセルロース材料との相互作用を様々な観点から明確に評価でき、今後の PAM の研究開発に対して多くの有益な知見が得られた。

昨今のナノセルロース、とりわけセルロースナノファイバーに関する基礎並びに応用研究の進展の速さと注目度の高さは、当材料が近い将来に構築されるであろうバイオマス・循環型社会の中心的存在になり得る十分な可能性を表している。セルロースナノファイバーは複合フィラーとしての補強材料の他、高機能性包装用フィルム、フィルター、触媒（担体）、透明フレキシブル基板等への利活用が想定され、それらの部材は状況に応じて更なる補強が必要とされることもあると思われる。そのため、本研究で明らかにした PAM の補強効果は、ナノセルロース材料のアプリケーション開発に有益と考えている。今後は PAM 以外の機能性ポリマーとのナノセルロース複合材料も視野に含めた研究開発に取り組み、自然の恵みであるセルロースナノファイバーを我々の未来に活かせるよう、微力ながらも貢献していきたい。

投稿論文

- A1. Kurihara T, Isogai A (2014) Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose*, **21**, 291–299.
- A2. Kurihara T, Isogai A (2015) The effect of electric charge density of polyacrylamide (PAM) on properties of PAM/cellulose nanofibril composite films. *Cellulose*, **22**, 499–506.

研究発表

1. 国際学会での発表（口頭発表）

Kurihara T, “Nano-reinforcement effects of polyacrylamide for nanocellulose films” The 9th TAPPI international conference on nanotechnology for renewable materials, Vancouver, Canada, 2014 June.

2. 国内学会での発表（口頭発表）

栗原隆紀，磯貝明，「ポリアクリルアミドとセルロース系素材との新規複合材料に関する研究」，第 80 回紙パルプ研究発表会，東京，2013 年 6 月

受賞

若手優秀発表賞，第 80 回紙パルプ研究発表会，東京，2013 年 6 月

特許

「セルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルム」

PCT/JP2014/063586，出願日 2014/05/22

ハリマ化成株式会社，栗原隆紀

謝辞

本研究の遂行並びに論文作成にあたり数々のご指導，ご助言を賜り，また本論文の主査をご担当いただきました東京大学大学院農学生命科学研究科 磯貝明 教授 に心より感謝申し上げます。磯貝先生からは，一社会人の筆者に研究の進め方を優しくご教示いただきながら，さらに研究者としての矜持，研究室が一体となって成果を修める統率力，世界を股にかけて活躍されるバイタリティー等々，多くの大切なことを学ばせていただきました。論文のご審査と多大なご指導，ご助言をいただきました同研究科 斎藤継之 准教授 に心より御礼申し上げます。若くしてナノセルロース研究の最先端を走る斎藤先生の的を射ながらも温かみのあるご助言は，研究を進める上で大いに励みになりました。同研究科 木村実 特任教授，竹内美由紀 特任助教 に厚く御礼申し上げます。人生の，そして紙パルプ業界の大先輩として賜りました木村先生からの数々のご助言や逸話は，筆者に研究のみならず仕事上の確かな指針を与えて下さいました。また，研究と子育てに全力投球される竹内先生からは，勝手ながら癒やしと勇気をいただき，研究への前向きな姿勢を保つことができました。副査をお引き受けいただいた筑波大学大学院生命環境科学研究科 江前敏晴 教授，東京大学大学院農学生命科学研究科 岩田忠久 教授，同研究科 竹村彰夫 准教授 に深く感謝申し上げます。

社会人学生として博士課程への挑戦を後押しいただきました 元神戸大学大学院人間発達環境学研究科 上地眞一 教授 に改めて感謝の意を表します。学生時代には碌に研究もしない只の厄介者でしたが，博士号の取得をもって僅かながらの恩返しになればと思い，研究に励むことができました。

東京大学大学院農学生命科学研究科にて本研究を行う機会を与えていただきました ハリマ化成グループ株式会社代表取締役社長 長谷川吉弘様 に心より感謝申し上げます。大学院博士後期課程への入学を推薦いただき，事ある毎にご指導，激励して下さいましたハリマ化成グループ株式会社顧問 清野光則様，上席執行役員購買グループ長 岩佐哲様 に深く感謝申し上げます。本研究並びに日頃の会社業務に対して多大なる支援をいただきました ハリマ化成株式会社研究開発カンパニー製紙用薬品開発室長 石川好秀様，統括リーダー 稲岡和茂博士，製紙用薬品開発室の皆様には厚く御礼申し上げます。

製紙科学研究室に所属後，TOCN の調製から各種分析方法に至るまで，懇切丁寧に実験の手解きをいただきました福住早花博士，藤澤秀次博士，製紙科学研究室の皆様には深く感謝申し上げます。アットホームかつ活気に溢れた研究室の雰囲気は社会人学生の筆者にとっても居心地が良く，研究室の皆様と交流を深めながら円滑に研究を進めることができました。卒業生並びに在学生の皆様の今後のご活躍を祈念しております。

最後に研究生活を陰ながら応援していただいた両親に感謝致します。

2015 年 3 月

栗原 隆紀