

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19780136

研究課題名 (和文) ナノ界面制御技術を用いた機能紙の創製

研究課題名 (英文) Preparation of functional paper using interfacial polymerization technique

研究代表者

市浦 英明 (ICHIURA HIDEAKI)

高知大学・教育研究部自然科学系・准教授

研究者番号：30448394

研究成果の概要：本研究では紙と機能材料を複合化する新しい手法として、ナノ界面制御技術を利用して紙表面上でナイロン膜を直接合成・定着させることを試みた。

有機溶媒の種類および水溶性モノマーであるエチレンジアミン濃度を変化させることで、カプセル状、ファイバー状および多孔状のナイロン膜が生成することが分かった。

今後はこれらの形状を利用した応用展開を図るとともに制御技術の向上を図る。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：パルプ・紙

1. 研究開始当初の背景

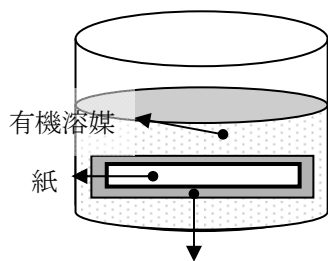
本研究で扱う“紙”は、種々の機能成分の担体としても広く利用され、機能材料を容易に分散・固定化することが可能である。機能付与を目的として種々の機能材料との複合化を行った紙は“機能紙”と呼ばれ、シート状の機能材料として広く利活用されている[2]。このような紙と機能材料との複合化は、主に①定着剤を利用した内添法および②バインダーを用いた塗工法により行われてきた。①の内添法は、表面荷電がアニオン性のパルプおよび機能材料と相互作用のあるカチオン性の定着剤を利用するシステムである。しかしながら、内添法は、製紙工場にお

ける白水のクローズド化に伴う定着剤の機能低下といった問題が生じてきている。②の塗工法は、バインダーが機能材料の表面を被覆するため、機能材料が有する機能を十分に生かすことができない。高付加価値を有す機能紙が求められる傾向が強いことから、現在主流である内添法および塗工法のみでは、今後、対応できなくなる可能性が非常に高い。そこで、現在、紙と機能材料の複合化の際に、機能材料の機能を損なわず、且つ、高い歩留まりを有す新しい定着システムが必要とされてきている。

2. 研究の目的

界面重合法の手法を利用して、紙表面上で合成と定着を行ったナイロン膜の形態は、前述したようにマイクロカプセル状、多孔状およびファイバー状に変化させることが可能であった。そこで、本申請では、ナイロン膜の形状が変化するメカニズム解明を目的として、紙表面上のナノ界面領域での重合反応機構に関する基礎的研究を行い、界面重合物質のモルフォロジー制御技術の確立を試みる。

紙表面上に形成されたナノ界面領域には、水と有機溶媒の液/液界面張力、紙の微細な凹凸などの表面構造因子、さらには、重力などの化学的および物理的因子が存在していると考えられる(図1)。これらの因子がナイロン膜の形態に及ぼす影響を検討し、界面重合法による紙の新規表面機能化技術の確立を図る。



ナノ界面領域(数 nm)

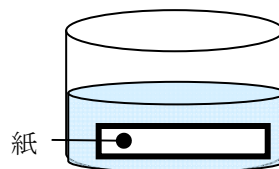
- ・ 液/液界面張力
- ・ 紙の表面構造因子
- ・ 重力

図1 紙表面上のナノ界面領域に存在する因子

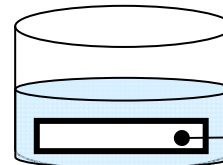
3. 研究の方法

(1) ナノ界面制御技術を用いた機能紙の調製(図2)

エチレンジアミン(EDA)水溶液 [2.5 - 25%] と 1M 水酸化ナトリウム水溶液を 1:1 の割合で混合した溶液に基材のろ紙を浸漬後、そのろ紙を 10 ml の有機溶媒 [シクロヘキサン, クロロホルム, シクロヘキサン:クロロホルム=3:1 混合液, シクロヘキサン:クロロホルム=1:1 混合液, シクロヘキサン:クロロホルム=1:3 混合液] に含浸、10 分間静置し、水/油界面を形成させた。次に、これに同条件の有機溶媒の 1% 二塩化テレフタロイル (1,3,5 - ベンゼントリカルボン酸クロライド 0.1% 含有) 溶液を 10 ml 添加し、10°C で 24 時間静置、紙表面上で界面重合反応を行った。その後、溶液中からろ紙を取り出し、過剰な二塩化テレフタロイルをシクロヘキサンで除去し、常温乾燥を行った。



1. エチレンジアミン水溶液に含浸



2. 酸クロリド有機溶媒溶液に含浸、静置

図2 界面重合法

(2) 調製したシートのキャラクターゼーション

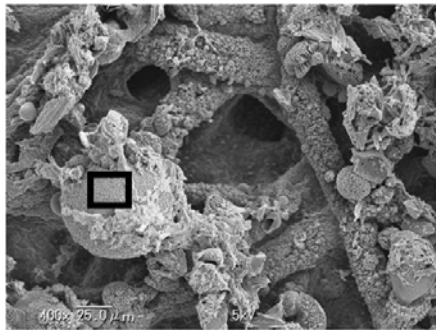
調製したシートはオスミウムコーター (メイワフォーシス, Neoc - ST) を用いて試料表面を導電処理した後、走査型電子顕微鏡 (キーエンス, VE - 9800) で観察した。測定条件は加速電圧 5 - 10 kV、倍率 40 - 20,000 倍で行った。

4. 研究成果

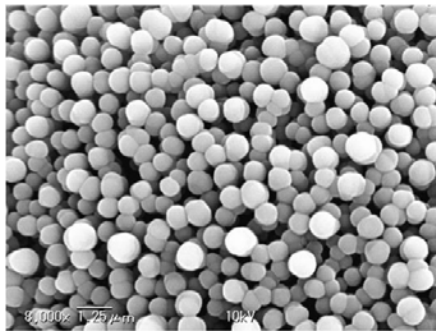
(1) 有機溶媒にシクロヘキサンを用いた場合の膜形態

図3に有機溶媒としてシクロヘキサンを用いて界面重合処理を行ったろ紙のSEM画像を示す。このSEM画像から分かるように、カプセル状のナイロン膜が確認された。

また、EDA 濃度が膜形態に及ぼす影響について検討を行った結果、全ての調製条件においてカプセル状ナイロン膜が生成した。カプセル径を測定した結果、EDA 濃度 2.5% では約 0.50 μm 、5% では約 0.65 μm 、10% では約 0.78 μm 、25% では約 1.07 μm のマイクロカプセルが生成した。これより、濃度の増加に伴いカプセル径が大きくなる傾向にあり、EDA 濃度がカプセル状ナイロン膜のカプセル径に影響を及ぼすことが判明した。これは EDA 濃度が高くなることで、カプセル状ナイロン膜が生成する重合反応が促進されるためであると推測される。



(a)



(b)

図 3 有機溶媒にシクロヘキサンを用いた場合の膜形態

(a) 界面重合処理したろ紙

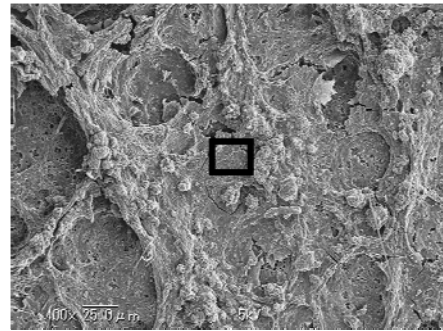
(b) (a) の \square 内の高倍率図

調製条件：EDA 濃度 10%

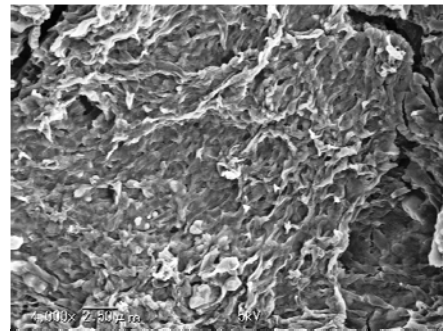
(2) 有機溶媒にクロロホルムを用いた場合の膜形態

図 4 に有機溶媒としてクロロホルムを用いて界面重合処理を行ったろ紙の SEM 画像を示す。有機溶媒としてクロロホルムを用いて界面重合処理を行った紙表面上では、シクロヘキサンを用いた場合のようなカプセル状ナイロン膜は形成されず、フィルム状の膜形態が観察された。

次に、EDA 濃度が膜形態に及ぼす影響について検討を行った。これらの SEM 画像より、EDA 濃度の増加に伴う形態的变化は観察されなかった。また、EDA 濃度 25% の調製条件では、紙表面上にナイロン膜は定着したが、膜表面に無数の亀裂が生じた。これは EDA 濃度の増加に伴い、ナイロン膜の厚さが増すことが要因として考えられる。このことから基材表面に定着させる際、膜厚にも留意する必要性があることが示唆された。



(a)



(b)

図 4 有機溶媒にクロロホルムを用いた場合の膜形態

(a) 界面重合処理したろ紙

(b) (a) の \square 内の高倍率図

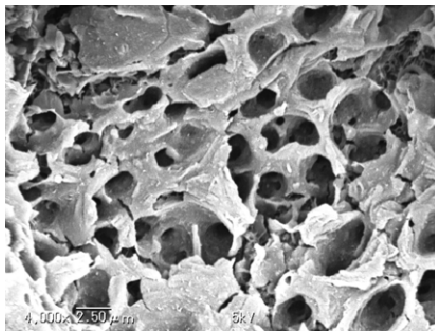
調製条件：EDA 濃度 10%

(3) 有機溶媒にシクロヘキサン：クロロホルム=3：1 混合液を用いた場合の膜形態

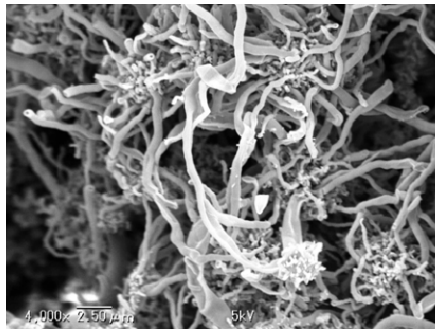
有機溶媒としてシクロヘキサン：クロロホルム=3：1 混合液を用いて界面重合処理を行った場合、EDA 濃度の増加に伴い膜形態が変化することが明らかとなった。

図 5 に調製条件として EDA 濃度 2.5% および 25% を用いた場合の SEM 画像をそれぞれ示す。この SEM 画像から分かるように、EDA 濃度 2.5% を用いた場合では紙表面上に多孔状のナイロン膜を形成した。それに対し、EDA 濃度 25% を用いた場合にはファイバー状高分子により構成される多孔状のナイロン膜を形成した。前者の多孔状構造の孔径は約 $1.66 \mu\text{m}$ だった。後者のファイバー状高分子のファイバー径は約 $0.39 \mu\text{m}$ ($=390 \text{nm}$) でサブミクロンサイズのナノファイバーだった。

EDA 濃度の影響を調べた結果、EDA 濃度 2.5% で多孔状構造膜、10% ではマイクロメートルオーダーのファイバーを形成することが示された。その後、EDA 濃度の増加に伴ってファイバーの生成率は上昇し、50% で紙表面上は完全にナノファイバーで被覆された。なお、ファイバー径は EDA 濃度の増加に伴い小さくなる傾向があり、10% では約 $1.72 \mu\text{m}$ 、15% で約 $0.92 \mu\text{m}$ 、25% では約 $0.39 \mu\text{m}$ 、50% では約 $0.29 \mu\text{m}$ だった。



(a)



(b)

図 5 有機溶媒にシクロヘキサン：クロロホルム=3：1 混合液を用いた場合の膜形態

- (a) EDA 濃度 2.5%
 (b) EDA 濃度 25%

(4) 膜形態に関与する因子

(1) および(2)で述べたように有機溶媒にシクロヘキサンを用いた場合では、ナイロン膜はカプセル状の形態を示し、クロロホルムを用いた場合においてフィルム状の形態を示した。このように有機溶媒により異なる結果が得られたのは水相/油相間の界面張力の変化が大きな要因だと考えられる。界面張力の違いによる影響を評価するため拡張係数がナイロン膜の形態に及ぼす影響について検討した。拡張係数 S は表面張力および界面張力から算出されるもので、水面に油滴を垂らしたとき油滴がレンズ状になるか膜状に広がるかを判定する指標となる係数である。 $S < 0$ の場合、油滴は水面上を拡がらずに球状になり、 $S > 0$ の場合、油滴は水面上を拡がり膜状になることが知られている。拡張係数を算出した。2.5、5、10 および 25% EDA 水溶液に対するシクロヘキサンの拡張係数はそれぞれ -3.3、-2.8、-1.3、-0.4 となった。その結果、紙表面上にて油滴が球状の形態を成し、マイクロカプセル状のナイロン膜を形成したと推測される。一方、2.5、5、10、25% EDA 水溶液に対するクロロホルムの拡張係数はそれぞれ 18、18.2、18.6、19.3 であった。このため、油滴は紙表面上を薄膜状に拡がり、

フィルム状の膜を形成したと推測される。

有機溶媒にシクロヘキサン：クロロホルム=3：1 の混合液を用いた場合、EDA 濃度の違いで多孔状構造とナノファイバーという2つの特徴的な膜形態が観察された。

ナノファイバーの形成に関しては、マイクロカプセルやフィルム状構造同様、界面張力の影響は大きいと考えられる。しかしながら、多孔状構造からナノファイバーへの変化において拡張係数のみで説明することは難しい。このことから、拡張係数以外にもエチレンジアミン、二塩化テレフタロイルおよび 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸クロライドの油相および水相への平衡分配係数、さらには生成したポリマーの重合度、紙の表面自由エネルギーなどの因子が存在すると推測される。この詳細なメカニズムは今後の検討課題である。

(5) ナノ界面制御技術の応用展開

本研究のナノ界面制御技術では種々の形態の高分子膜の調製が可能であり、形態的特徴を生かした材料開発を行える利点がある。本研究の界面重合法ではマイクロカプセル、ナノファイバー、多孔状構造の高分子膜生成が可能である。それぞれの形態が持つ特徴を生かして今後の展開が可能である。

マイクロカプセルの最大の特徴は芯物質として種々の機能材料を内包できる点である。界面重合法を活用したマイクロカプセル含有機能紙の調製が期待される。

ナノファイバーが作る空隙はマイクロファイバーが作る空隙より小さく、オングストロームオーダーの水蒸気、窒素、酸素やプロトンなどは透過するが、微粒子、大きな分子や分子微生物などは透過しない。これらのことから、ナノファイバーは高性能な吸着剤やフィルターとして利用が期待される。

多孔性高分子膜の応用例としては、吸着剤として成分分離への応用や、固体触媒・担体としての化学反応プロセスへの応用、さらにはクロマトグラフィーやろ材など多岐に渡る応用展開が考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① Ichiura H., Ohi T., Oyama H., Yokota H., Kunitake T., Ohashi S., and Morikawa M., “Paper-paraffin composites prepared by interfacial polymerization reaction on paper surface and its function of thermal energy storage”, Journal of Materials Science, 43, 1486-1491, 2008, 査読有
- ② 市浦 英明、“インテリジェント機能紙の機能と界面重合法を用いた応用展開の可能性”、WEB Journal、95、12-15、2008、査読無
- ③ 市浦 英明、“インテリジェント機能紙の機能と界面重合法を用いた応用展開の可能性”、WEB Journal、94、7-10、2007、査読無
- ④ 市浦 英明、“インテリジェント機能を有する“紙”の創出と今後の展開について”、機能紙研究会誌、46、2007、査読無

〔学会発表〕(計6件)

- ① 市浦英明、大沼知誉、大谷慶人、“界面重合反応の活用による紙の高度機能化”、第20回 日本木材学会 中国・四国支部、2008年9月12日、愛媛
- ② 高山将、市浦英明、大谷慶人、“疎水性機能材料含有アルギン酸ハイドロゲルの紙表面上への直接合成手法の開発”、第20回 日本木材学会 中国・四国支部、2008年9月12日、愛媛
- ③ 市浦英明、森川政昭、二宮順一郎、“インテリジェント機能を有する“紙”の創出と今後の展開について”、第46回機能紙研究発表・講演会、2007年11月15日、香川
- ④ 市浦英明、“インテリジェント機能紙の創製とその可能性”、第2回センサ住宅研究会セミナー、2007年10月16日、東京
- ⑤ 市浦英明、“界面重合反応を利用したシート状素材の表面機能化”、イノベーション JAPAN 2007 -大学見本市-、2007年9月12-14日、東京
- ⑥ 市浦英明、大井辰夫、大山浩、横田博志、國武哲則、大橋俊平、森川政昭、“界面重合法を利用した蓄熱機能を有する機能紙の調製”、第57回 日本木材学会、2007年8月8-10日、広島

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：油性機能物資の定着方法及びその方法を用いたシート状物

発明者：市浦英明、大橋俊平、森川政昭、大井辰夫、大山浩、横田博志、國武哲則

権利者：愛媛県、カミ商事

種類：特許

番号：特願 2007-163444

出願年月日：2007年6月10日

国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.cc.kochi-u.ac.jp/~ichiura/woodchem/woodchemhome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市浦 英明 (ICHIURA HIDEAKI)

高知大学・教育研究部自然科学系・准教授

研究者番号：30448394