

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24580247

研究課題名(和文) 紙表面上でナノファイバーを直接合成する手法の確立とその機能解析

研究課題名(英文) Direct preparation of polyamide nano-fiber on paper surface and its performance

## 研究代表者

市浦 英明 (Hideaki, Ichiura)

高知大学・教育研究部自然科学系・准教授

研究者番号：30448394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：界面重合法を用いて紙表面上で高分子膜の調製を試みた。本手法により、ナノファイバーの形状の高分子膜を調製することができた。拡張係数および分配係数だけでなく、有機溶媒の種類や水溶性モノマー濃度のコントロールにより、ファイバー径や形態が変化した。また調製した高分子膜は、アセトアルデヒド吸着能を有していた。さらに、調製した高分子膜に光触媒の機能を損なうことなく、定着させることができた。

研究成果の概要(英文)：Polymer was prepared on the paper surface using interfacial polymerization. Using this method, the polymer with nano-fiber morphology could be prepared. The morphology and fiber diameter of polymer prepared on the paper surface were affected by the spreading coefficient, distribution coefficient, organic solvents and aqueous monomer solution concentrations. The polymer prepared on the paper surface using this method could adsorb acetaldehyde gas. Additionally, photocatalyst could be fixed on the polymer without impairing a photocatalytic function.

研究分野：機能紙

キーワード：機能紙 界面重合反応 吸着 触媒 ナノファイバー

### 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活用されている。このような紙と機能材料との複合化は、主に定着剤を利用した内添法およびバインダーを用いた塗工法により行われてきた。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。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いる。

### 2. 研究の目的

本研究では、機能材料の機能を維持した状態で紙と複合化する手法の開発を目的として、紙表面上で界面重合を行う手法を試みた。この手法を活用して、紙表面上で調製した高分子膜は、ファイバー状の形態へ変化させることができる。そこで、本研究では、このファイバー状に変化することに着目し、新しい高分子ナノファイバー合成法およびその特徴を生かした機能紙創製技術の確立を試みる。本申請では、次の3つの目的を設定し、研究を行った。

紙表面上でのナノファイバーの直接合成条件の確立

紙表面上での界面重合を行う手法を活用して、ナノファイバーの合成条件の確立およびファイバー径のコントロールを行う

調製したナノファイバーの物性・機能性評価

ナノファイバーの特徴である超比面積効果に着目して研究を進める。この効果によりもたらされる吸着特性に関する研究を行い、調製条件との相関関係を明らかにする。

調製したナノファイバーへの触媒担持技術の確立および担持効果の評価

モデル触媒として酸化チタンを使用し、調製したナノファイバーへの担持手法の確立を試みる。

### 3. 研究の方法

エチレンジアミン (EDA) [0%-50%(v/v)] 3 mL - 1M 水酸化ナトリウム水溶液(NaOH) 3 mL に基材(ろ紙)を浸漬させた後、その基材

を有機溶媒(ヘキサデカン、ヘプタン、ヘキサン、ヘプタンおよび2-オクタノール)に10分間静置させた。これに同条件の有機溶媒の1%二塩化テレフタロイル(TC)またはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)モノマー溶液[0.01%トリメソイルクロライド(TMC)]を10mL添加し、24時間静置させた。その後、シートをシクロヘキサンで洗浄し、常温乾燥を行い、調製シートを得た。

水相と油相の表面張力及び拡張係数の測定には、界面張力計を用いて、懸滴法により行った。拡張係数の算出には以下の式を用いた。

$$S = \gamma_a - \gamma_b - \gamma_{a/b}$$

$\gamma_a$ ; 水相の表面張力

$\gamma_b$ ; 有機相の表面張力

$\gamma_{a/b}$ ; 水相/有機相間の界面張力

容積200mLのチャンバー内に調製したPA膜複合シートを封入し、初期濃度250ppmとなるようにアセトアルデヒドガス[(5% (in N<sub>2</sub> gas))]を導入した後、アセトアルデヒドガス残留濃度の経時変化を追跡することでアセトアルデヒド吸着性能を評価した。アセトアルデヒドガス残留濃度の測定にはガスクロマトグラフ(GC)を用いた。

EDA濃度2.5%、有機溶媒にシクロヘキサンを用いて調製したシート(PA膜複合シート)表面に酸クロリド(COCl基)を露出させるために0.1gTMC含有10mLシクロヘキサン溶液に30秒間浸漬した。次に0.1wt%3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMOS)/ヘキサン溶液中に30分間静置し、PA膜表面にAPTMOSを修飾した。一方で、40mLEタノールに0.4gテトラエトキシシラン(TEOS)を溶解して攪拌した後、0.2g水を加えてさらに攪拌し、これに酸触媒として0.4mLHCl(1mol/L)を添加し、70で90分間、加水分解・重合を行い、TEOS加水分解重合体(ポリシロキサン)溶液を調製した。このポリシロキサン溶液にAPTMOS処理後のシートを10分間浸漬した後、50で24時間乾燥し、シート表面にポリシロキサン層を修飾した。さらに、1.0wt%TiO<sub>2</sub>微粒子水分散体に30秒間浸漬後、2時間常温乾燥した。調製したPA-TiO<sub>2</sub>複合シートは蒸留水で数回洗浄し、膜表面に堆積したTiO<sub>2</sub>微粒子を除去し、再び乾燥した。

容積200mLのチャンバー内に調製したPA-TiO<sub>2</sub>複合シートを封入した後、紫外線ランプを用いて紫外線強度8500μW/cm<sup>2</sup>でUV照射有りもしくはUV照射無し的环境下に置き、初期濃度250ppmとなるようにアセトアルデヒド[(5% (in N<sub>2</sub> gas))]を導入した後、アセトアルデヒドガス残留濃度の経時変化を追跡することでアセトアルデヒド吸着・分解性能を評価した。アセトアルデヒドガス残留濃度の測定にはGCを用いた。

#### 4. 研究成果

水溶性モノマーとして EDA、油性モノマーとして TC および HDI を用いて、紙表面上で界面重合反応を行った。FT-IR の分析の結果、ポリアミド膜 (PA 膜) およびポリウレア膜 (PU 膜) の生成が確認された。紙表面上でこれらの高分子膜の直接合成・定着が可能であった (図 1)。

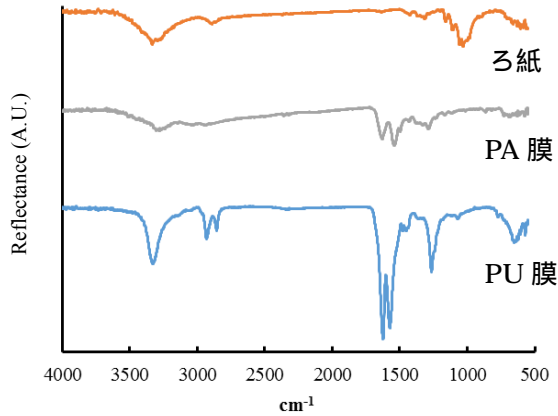


図 1 調製したシートの FT-IR スペクトル (EDA 25%)

25% EDA および 1% TC、有機溶媒として、ヘキサデカン(a)、ヘキサン(b)、ヘプタン(c) および 2-オクタノール(d)を用いた場合、カプセル状の PA 膜が生成した (図 2)。この場合の拡張係数はヘキサデカンが -0.6、ヘプタンが 8.5、ヘキサンが 10.3 であった。2-オクタノールを用いた場合にはフィルム状の PA 膜が確認され (図 2 d)、この場合の拡張係数は 32.2 であった。四塩化炭素(e)を用いた場合、多孔状の構造が確認され (図 2 e)、この場合の拡張係数は 4.8 であった。

これらの結果から、拡張係数で明確にカプセル状、フィルム状と区別できなかった。拡張係数だけでなく、他の因子も影響していると考えられる。

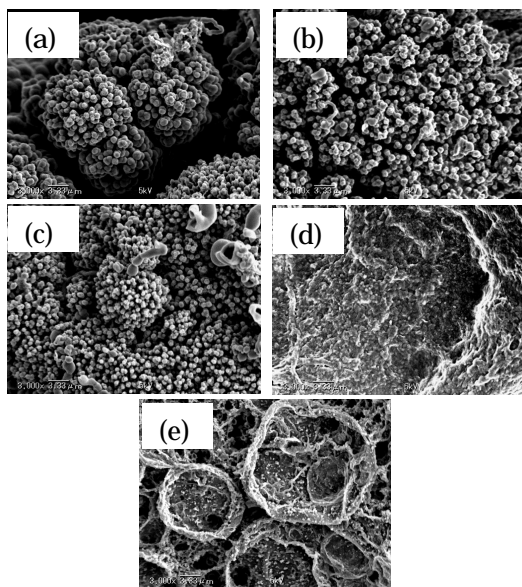


図 2 調製した PA 膜の SEM 写真 (調製条件: 25% EDA, TC 1%)

10% EDA および 1% HDI、有機溶媒として前述の溶媒に加えて、シクロヘキサンを用いた。有機溶媒にシクロヘキサン(a)、ヘキサデカン(b)、ヘキサン(c)およびヘプタン(d)を用いた条件でファイバー状の PU 膜が確認された (図 3)。

表 1 に使用した有機溶媒の水への溶解度を示す。この値から、シクロヘキサン、ヘキサデカンおよびヘキサンの水に対する溶解度が比較的低く、有機溶媒から水相への分配もしくは水相から有機溶媒への分配が少なかったことを示す。このことがナノファイバー生成率に影響を及ぼしたと考えられる。

一方、水への溶解度が高い四塩化炭素(e)、2-オクタノール(f)およびクロロホルム(g)では、フィルム状の PU 膜であった。このことから、有機溶媒の水への溶解度がファイバー生成の有無、ファイバー状 PU 膜のファイバー径等に深く関わっていると考えられる。

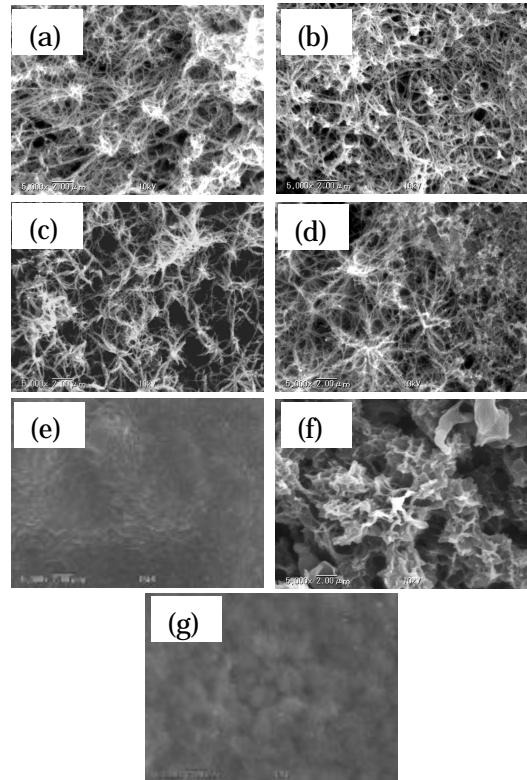


図 3 調製した PU 膜の SEM 写真 (調製条件: EDA 10%, HDI 1%)

表 1 使用した有機溶媒の水の溶解度

有機溶媒	水への溶解度 (100g)
ヘキサデカン	不溶
シクロヘキサン	0.00079g
ヘキサン	0.0013g
ヘプタン	0.00293g
四塩化炭素	0.08g
2-オクタノール	0.096g
クロロホルム	0.8g



図4に、EDA25%、HDI1%、有機溶媒として、ヘキサン(a)、ヘキサデカン(b)、シクロヘキサン(c)およびヘプタン(d)を用いて調製したPU膜の電子顕微鏡を示す。表2に調製したPU膜のファイバー径および生成面積率を示す。有機溶媒としてヘキサン、ヘキサデカン、シクロヘキサンおよびヘプタンを用いた場合のファイバー径は、それぞれ100nm、120nm、96nmおよび70nmであった。また、同条件におけるファイバー状高分子の生成面積率は、それぞれ82%、77%、27%および2%であった。この結果より、ヘキサンおよびヘキサデカンを用いた場合、高いファイバー状PU膜生成面積率が得られた。

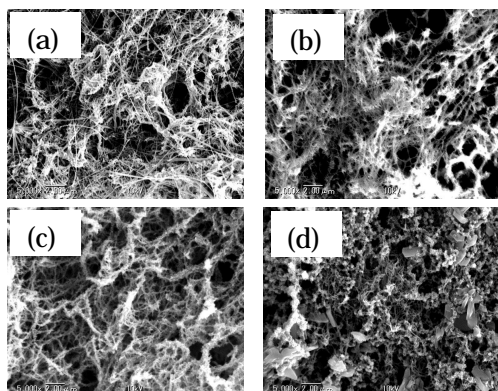


図4 調製したPU膜のSEM写真  
(調製条件：EDA 25%，HDI 1%)

表2 調製したPU膜のファイバー径および生成面積率  
(調製条件：EDA 25%，HDI 1%)

有機溶媒	ファイバー径 (nm)	生成面積率 (%)
ヘキサデカン	120	77
シクロヘキサン	96	27
ヘキサン	100	82
ヘプタン	70	2

ヘキサンおよびヘキサデカンを有機溶媒として用いて調製したPU膜の電子顕微鏡写真を図5および図6にそれぞれ示す。EDA濃度とファイバー径およびファイバー状高分子生成面積率の関係を表3に示す。

ヘキサンの場合、EDA濃度が5%の場合、膜状のPU膜が生成した(図5)。

EDA濃度が増加するにつれて、ファイバー径は小さくなる傾向を示した。また、ファイバー状高分子生成面積率は変化しなかった。

これらの結果から、有機溶媒の種類がファイバー状PU膜生成面積率に、水溶性モノマー濃度がファイバー径に影響を及ぼすことが分かった。

表3 調製したPU膜のファイバー径および生成面積率  
(調製条件：5-25% EDA、HDI 1%)

EDA濃度 (%)	ヘキサデカン		ヘキサン	
	ファイバー径 (nm)	生成面積率 (%)	ファイバー径 (nm)	生成面積率 (%)
5	150	63		
10	160	63	128	80
25	120	77	100	82

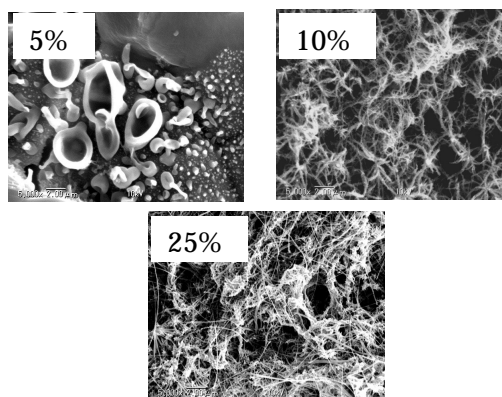


図5 有機溶媒としてヘキサンを用いて調製したPU膜

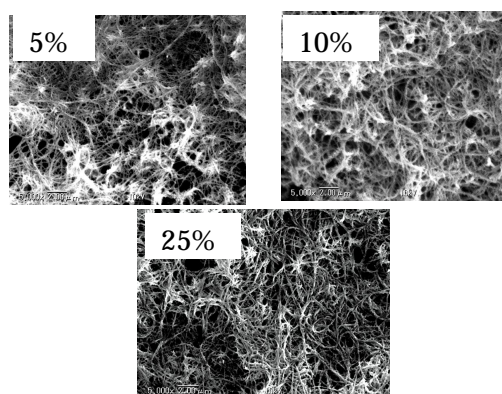


図6 有機溶媒としてヘキサデカンを用いて調製したPU膜

次に調製したPA膜複合シートのアセトアルデヒド吸着機能について検討を行った。その結果、シクロヘキサンや混合液を用いて調製したカプセル状(有機溶媒：シクロヘキサン)とファイバー状(有機溶媒：3:1混合液および1:1混合液)のPA膜複合シートでは、ブランク、膜状(有機溶媒：クロロホルム)および多孔状PA膜(有機溶媒：1:3混合液)と比較して高い吸着性能を示した(図7)。また、カプセル状PA膜では、カプセル径の増加に伴い吸着性能が高くなる傾向が得られた(表4)。ファイバー状PA膜では、ファイバー生成率の増加とファイバー径の減少に伴い吸着性能が高くなる傾向であった(表5)。

EDA濃度50%、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ナノファイバー状PA膜が最も優れたアセトアルデヒド吸着性能を示した。

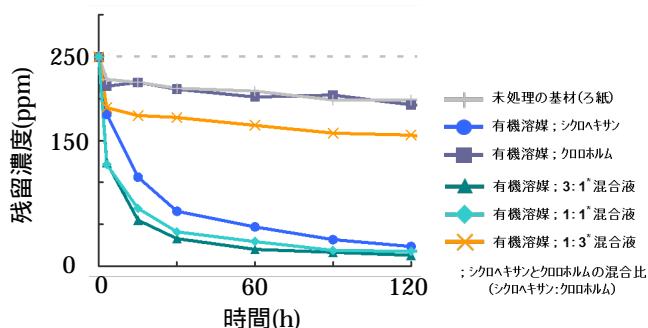


図7 調製したPA膜のアセトアルデヒド吸着能

表 4 調製したカプセル状 PA 膜のカプセル径および残留濃度  
(調製条件：5-25% EDA、TC 1%  
有機溶媒：シクロヘキサン)

EDA濃度 (%)	残留濃度* (ppm)	カプセル径 (μm)
2.5	170	0.5
5	96	0.65
10	57	0.78
25	23	1.07

\* 2 時間後のアセトアルデヒド濃度

表 5 調製したファイバー状 PA 膜のファイバー径および残留濃度  
(調製条件：10-25% EDA、TC 1%  
有機溶媒：3:1 混合液)

EDA濃度 (%)	残留濃度* (ppm)	ファイバー径 (μm)	生成面積率 (%)
10	23	1.72	4
25	13	0.4	54
50	5	0.29	95

\* 2 時間後のアセトアルデヒド濃度

調製したファイバー状 PA 膜への触媒の定着法についても検討した。モデル触媒として酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を使用し、調製したナノファイバーへの担持手法の確立を試みた。その結果、PA-TiO<sub>2</sub> 複合シートでは良好な光触媒活性を示した (図 8)。

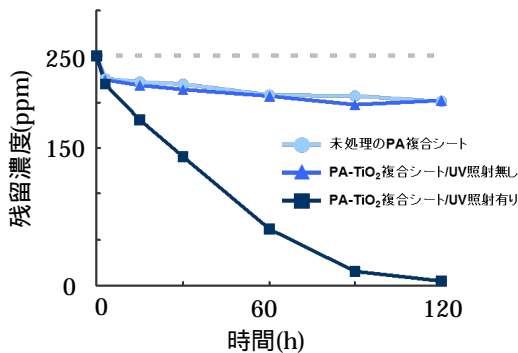


図 8 TiO<sub>2</sub> を担持した PA 膜の  
アセトアルデヒド分解能

調製した PA 膜表面に残存する未反応の酸クロリドとシランカップリング剤である APTMOS のアミンがアミド結合を介して結合した後、PA 膜複合シート表面にアニオンのゼータ電位を与えるテトラエトキシシラン加水分解重合体 (ポリシロキサン) をプライマー兼バリアー層として修飾し、カチオンのゼータ電位を有する光触媒微粒子が静電的にシート表面に結合したと推測される (図 9、図 10)。この結果、シート表面への TiO<sub>2</sub> 微粒子の定着と露出が効率的に達成できたことにより、良好な光触媒活性が得られたと考えられる。この結果、静電効果を利用した複合化方法によって光触媒紙の調製が可能であった。

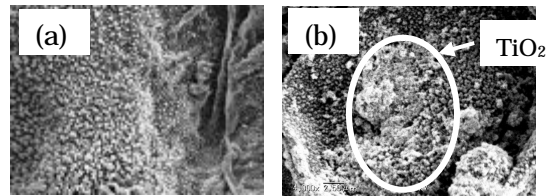


図 9 光触媒を担持した PA 膜の SEM 画像

(a) PA 膜  
(b) TiO<sub>2</sub> を担持した PA 膜

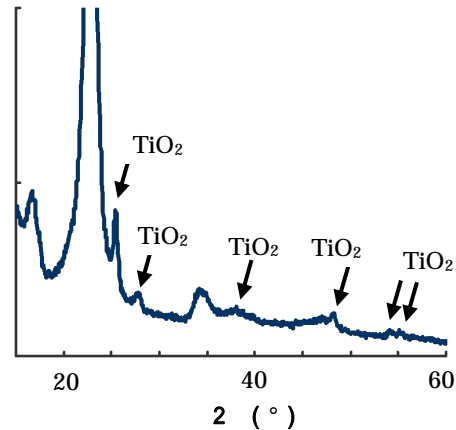


図 10 光触媒を担持した PA 膜の X 線回折

界面重合法を用いた機能紙創製技術は、単にバインダーレスでの機能材料の複合化方法を提供するだけでなく、その形態的特徴を活かした応用や高分子膜の表面修飾による高度機能化が可能であった。

## 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 8 件)

Ichiura H., Yamamoto K., and Ohtani Y., "Polyurea films prepared by interfacial polymerization on a paper surface: sustained release of N,N-diethyl-3-methylbenzamide", Polymer bulletin, in press (2015). (査読有り)

Ichiura H., Yamamoto K., and Ohtani Y., "Low temperature-dependence of N,N-dimethyl-3-methylbenzamide (DEET) release from a functional paper containing paraffin-DEET composites prepared using interfacial polymerization", Chemical Engineering Journal, 245, 17-23(2014). DOI: 10.1016/j.cej.2014.02.019 (査読有り)

市浦英明, "高齢化社会に対応する機能紙の機能と役割", WEB Journal, 153, 19-23 (2014). (査読無し)

Ichiura H., Seike T., and Ohtani Y., "Interfacial polymerization of functional paper: morphology of the nylon film prepared on paper surfaces", Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 9137-9144 (2013). DOI: 10.1021/ie401082a (査読有り)

Ichiura H., and Kaneda Y., "Direct preparation of gelatin microcapsules on paper surface using simple coacervation technique", Journal of Applied Polymer Science, 129,

2139-2144 (2013). DOI: 10.1002/APP.38941  
(査読有り)

市浦英明、"病原菌除去やモニタリングなどに期待される「アクティブペーパーおよび「インテリジェントペーパー」"、WEB Journal、144、17-21 (2013)。 (査読無し)

Ichiura H., Takayama M., and Ohtani Y., "Interfacial polymerization preparation of functional paper coated with polyamide film containing volatile essential oil", Journal of Applied Polymer Science, 124, 242-247 (2012). DOI: 10.1002/app.33900 (査読有り)

市浦英明、"農工業系廃棄物を活用した機能材料創出"、四国紙パ研技術ニュース、38、11-19 (2012)。 (査読無し)

〔学会発表〕(計8件)

市浦英明、"柑橘精油の未利用成分を用いた防虫紙の開発 - 徐放性を付与するための紙加工技術 -"、平成26年度事業化を加速する産学連携支援事業 第1回アグリ技術シーズセミナー、東京、2014年12月5日。

市浦英明、"今後の紙産業におけるニーズとシーズ"、天然素材研究会、高知、2014年8月21日

市浦英明、清家武憲、大谷慶人、"界面重合法を用いた機能紙創製技術 - 高分子ナノ構造体への酸化チタン定着手法の検討 -"、平成26年度繊維学会年次大会、東京、2014年6月11-13日。

市浦英明、山本健一、大谷慶人、"紙表面上で界面重合反応を行う手法を活用した徐放性機能紙 - パラフィンの活用による徐放量調節機能の付与 -"、平成25年度繊維学会年次大会、東京、2013年6月12-14日。

市浦英明、蝶野憲、大谷慶人、"界面重合反応を活用した機能紙創製技術 - ファイバー状高分子生成条件の検討 -"、第63回木材学会大会、岩手、2013年3月27-29日。

市浦英明、"界面重合反応による新規ナノ構造体合成法を活用した機能紙の開発"、大学等技術シーズ型研究会、愛媛、2012年11月7日

山本健一、市浦英明、大谷慶人、"揮発性化合物含有高分子膜の紙表面上での直接合成 - 調製条件と徐放性の関係 -"、第24回日本木材学会 中国・四国支部、徳島、2012年9月18日

山本健一、市浦英明、大谷慶人、"紙表面上で界面重合反応を行う手法を活用した紙への徐放性付与"、平成24年度繊維学会年次大会、東京、2012年6月6-8日。

〔図書〕(計2件)

市浦英明、"インテリジェント機能紙創製を目的としたマイクロカプセルの開発"、マイクロ/ナノカプセルの調製、徐放性制御と応用事例、技術情報協会 (2014年)

市浦英明、"インテリジェント機能紙、Bio-active Paper"、機能紙研究会50年の歩み、

機能紙研究会 (2012年)

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・農学部  
門

研究者番号：30448394