様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 18 日現在

機関番号：16401
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2010～2011
課題番号：22780163
研究課題名（和文）紙表面上で界面重合反応を行う手法を活用した機能紙調製法の確立

研究課題名（英文）Preparation of functional paper by utilizing interfacial polymerization reaction on paper surface

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

研究成果の概要（和文）：
本研究では、紙に機能を付与するために、界面重合反応を応用して、揮発性化合物を内包したナイロン膜およびポリウレア膜を生成し、紙と揮発性化合物の複合化を試みた。
揮発性化合物の定着量は、水溶性モノマー 濃度が25%の時に最大値を示した。調製したシートの徐放性は、ブランクシートのよりもすべての条件において優れていた。このことから、本研究の界面重合反応を利用した手法は紙に徐放性を付与する手法として、有効であった。

研究成果の概要（英文）：
An interfacial polymerization reaction was used to coat a functional paper with a polyamide film and polyurea film containing geraniol or N,N-Diethyl-3-methylbenzamide (DEET) as volatile organic materials. Preparing the polyamide film and the polyurea by an interfacial polymerization reaction eliminated the need for microcapsule preparation and coating with a binder, which are typically used in functional paper preparation. The interfacial polymerization involved immersing a filter paper impregnated with an oil-in-water emulsion of ethylenediamine. and geraniol or DEET in a cyclohexane solution of terephthaloyl chloride or hexamethylenediisocyanate. This successfully fixed the polyamide film and polyurea film containing the geraniol or DEET on the paper surface. The paper prepared using this technique showed sustained release of the geraniol or DEET.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：機能紙、 界面重合反応、徐放性

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。マイクロカプセルを利用した紙である感圧複写紙などは日常生活で広く使用されている。本研究では、揮発性の高い成分、例えば、

防虫成分や芳香成分を含有したマイクロカプセルを利用し、高い徐放性を有する機能紙の調製を試みた。これら紙とマイクロカプセルとの複合化は、主に、バインダーを用いた塗工法により行われてきた。しかしながら、この塗工法は、バインダーが機能材料の表面を被覆し、機能材料が有する機能を十分に生かすことができない。つまり、徐放機能が消失する欠点がある。このことから、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

本研究では、次の３つの目的を設定し、紙表面上で界面重合を行う手法を活用してマイクロカプセルを合成し、高い徐放性を有する機能紙の調製を試みる。

（Ⅰ）徐放性コントロールを目的とした調製条件の検討

紙表面上での界面重合を行う手法を活用して、高い徐放性を有するマイクロカプセルの調製条件の検討を行う。モノマーの種類および濃度などの調製条件と徐放成分定着量およびその成分の徐放性との関係を明らかにする。

（Ⅱ）調製条件と紙表面上で調製したマイクロカプセルの物性との関係

調製したマイクロカプセルの物性評価を行う。膜厚などの物性と調製条件との関係を明らかにする。

（Ⅲ）徐放性と調製条件との関係

（Ⅰ）の調製条件および（Ⅱ）のマイクロカプセル物性と徐放性との関係を明らかにする。

３．研究の方法

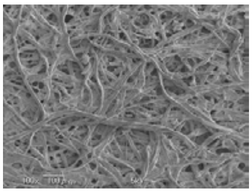
2.5-50%エチレンジアミン(ED)水溶液 5 ml に、界面活性剤（Tween 20）0.05 g および揮発性化合物（DEET or ゲラニオール）2.4 ml を添加し、マグネチックスターラーを用い 10 分間、撹拌強度 500 rpm で撹拌し O/W エマルションを得た。この溶液にろ紙を含浸させ、1% 二塩化テレフタロイル（TC）or ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI)/シクロヘキサン溶液 10 ml に含浸させ、室温で 10 分間静置し重合反応を行った。反応液中から、ろ紙を取り出し、室温で 24 時間乾燥させて調製シートを得た。

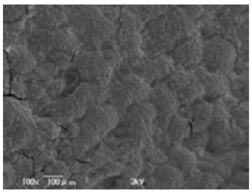
調製シートをエタノールに浸漬し、5 分間超音波抽出を行い、揮発性化合物を溶出させた。その溶出濃度を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析することにより定着量を算出した。

調製シートを 50ml のサンプル管に入れ、フタをせずに 40℃のウォーターバス中で静置した。24-72 時間経過後にシートを取り出し、HPLC で分析を行い、調製シート中の揮発性化合物残存量を算出した。分析は、前述と同様の方法で行った。

４．研究成果

SEM による表面観察の結果、それぞれの調製シートの表面上に高分子膜の形成を確認した(図 1)。また FT-IR による分析の結果、調製シートからポリアミドおよびポリウレア由来のそれぞれのピークが検出された。このことから、揮発性化合物含有のポリアミド膜およびポリウレア膜の生成が確認された。また、シート断面の SEM 観察の結果(図 2)、ED 水溶液濃度が高くなるにつれて膜厚が大きくなる傾向であった。ポリアミド膜とポリウレア膜を比較した場合、すべての条件においてポリウレア膜の方が薄くなった。例えば、ED 濃度が 10 %の場合を比較するとポリアミド膜およびポリウレア膜の膜厚は、それぞれ 20 μm および 1.5 μm であった。


(a) ろ紙


(b) ポリアミド膜

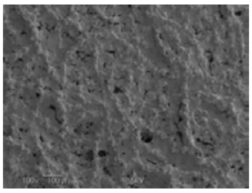

(b) ポリウレア膜

図１　調製した高分子膜

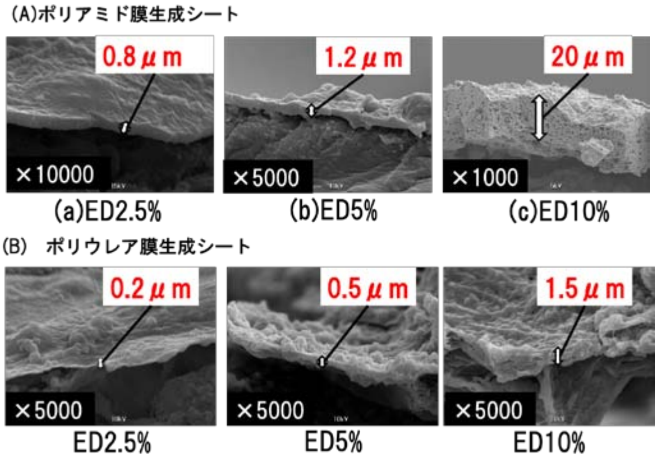


図２　調製した高分子膜の断面図

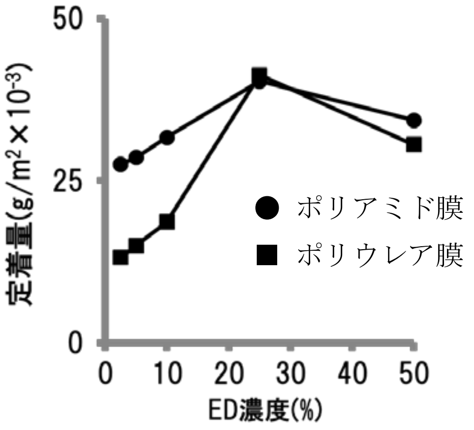
図 3 に DEET およびゲラニオール定着量と調製条件の関係を示す。すべての条件で、ED

濃度の増加に伴い、定着量も増加する傾向が得られた。これは ED 濃度の増加に伴い、生成する高分子膜の膜厚が増加し、揮発性化合物を担持する空間が増加するためだと考えられる。DEET については、ED2.5-10％で調製したポリアミド膜は、その条件下で調製したポリウレア膜よりも定着量が多くなる傾向を示した。これは膜厚が影響していると推測される。

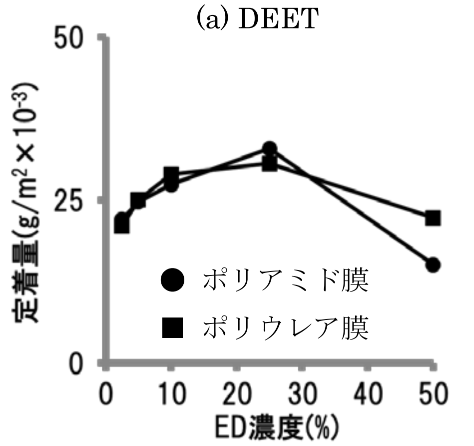
ゲラニオールおよび DEET のポリアミド膜調製シートおよびポリウレア膜調製シートの定着量は、ED 濃度が 25%の時に最大値を示した。その際の定着量は、ゲラニオールの場合、41 mg/m^2、DEET の場合、32 mg/m^2 であった。

また、どの条件でも、ED 濃度が 25%の場合に比べ 50%の場合の定着量が少なくなっているが、これは過度な重合が起こり生成する高分子膜の内部構造が緻密になり揮発性化合物を担持する空間が減少したためだと考えられる。

ED 濃度 15%以上の条件では、高分子膜の剥離が起きたため、今回の実験では不適とした。



(a) DEET



(b) ゲラニオール

図 3　調製条件と定着量

高分子膜を調製したシートの残存率は、ブランクシートと比較して、高くなった (表 1)。DEET とゲラニオールを比較した場合、ゲラニオールの方が残存率は低くなる傾向であった。ゲラニオールの分子の大きさ、揮発温度等が影響していると考えられる。

表 1　残存率と完全放出推定時間

(a) DEET

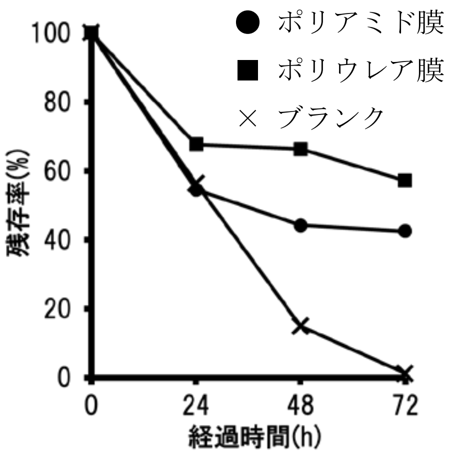
サンプル	72h残存率(%)	完全放出推定時間(h)
ウレアED2.5%	81.37	378
ウレアED5%	73.19	273
ウレアED10%	57.13	170
アミドED2.5%	53.09	139
アミドED5%	60.86	166
アミドED10%	42.57	115
ブランク	5.96	66

(b) ゲラニオール

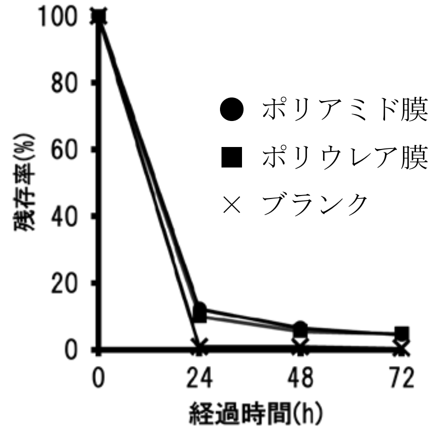
サンプル	72h残存率(%)	完全放出推定時間(h)
ウレアED2.5%	6.47	65
ウレアED5%	5.31	62
ウレアED10%	4.81	60
アミドED2.5%	7.64	66
アミドED5%	10.93	68
アミドED10%	4.45	61
ブランク	0.33	56

図 4 に調製条件と揮発性化合物残存率の関係を示す。ブランクシートの場合、時間の経過とともに、残存率は低くなった。しかし、高分子膜を調製したシートの場合、初期の残存率の低下はブランクシートと同等であったが、24 時間以降、残存率が高くなる傾向であった。これは、膜中に定着していない揮発性化合物が、揮発したためと考えられる。各シートの残存量の経時変化から、近似曲線を作成し、揮発性化合物が完全に放出するまでの時間を推定したところ、全ての条件で調製したシートの方がブランクシートよりもその時間が長かった (表 1)。ブランクシートが約 70 時間、ポリウレア膜調製シートが最大約 380 時間、ポリアミド膜調製シートが最大約 170 時間となった。特に DEET を使用した場合、ポリウレア膜の残存率は、ポリアミド膜よりも高くなった。これは、合成した高分子膜の孔径が影響していると考えられる。

このことから、本手法を活用した紙への徐放性付与は可能であった。



(a) DEET



(b) ゲラニオール

図４　調製条件と残存率

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計４件）

① Ichiura H., Takayama M., and Ohtani H., “Interfacial polymerization preparation of functional paper coated with polyamide film containing volatile essential oil”, Journal of Applied Polymer Science, 査読有、124, 242-247 (2012).

② 市浦英明、“界面重合反応を活用した新しい機能紙調製法”、コンバーテック、査読無、39(1)、112-115 (2011)

③ 市浦英明、“匂い変換機能を有するインテリジェント機能紙の創製”、WEB Journal、査読無、124、6-9 (2011).

④ 西田典由，大井辰夫，森川敏行，渡辺康夫，神野勝志，市浦英明，宮ノ下明大，″柑橘精油の未利用部分を用いた防虫製品の開発研究″,機能紙研究会誌、査読無、49、73-78 (2010).

〔学会発表〕（計７件）

①　市浦英明、“農工業系廃棄物を活用した機能材料創出”、JST CREST「気候変動を考慮した農業地域の面的水管理・カスケード型資源循環システムの構築」　第２回公開シンポジウム、高知、2012 年３月 12 日

②　市浦英明、“農工業系廃棄物を活用した機能材料創出”、平成 23 年度　四国紙パルプ研究協議会講演会、高知、2012 年３月８日

③　市浦英明、“匂いをキーワードとするインテリジェント機能紙の開発“、第 50 回機能紙研究発表・講演会、高知、2011 年 10 月 27 日.

④　山本健一、市浦英明、大谷慶人、“界面重合反応を活用した機能紙への徐放性付与　-揮発性化合物含有高分子膜の直接合成-”、第 23 回　日本木材学会　中国・四国支部、広島、2011 年９月 26 日.

⑤　山本健一、市浦英明、大谷慶人、“界面重合反応の活用による揮発性化合物含有高分子膜の紙表面上での直接合成”、平成 23 年度繊維学会年次大会、東京、2011 年６月 8-10 日.

⑥　西田典由，大井辰夫，森川敏行，渡辺康夫，神野勝志，市浦英明，宮ノ下明大，″柑橘精油の未利用部分を用いた防虫製品の開発研究″，第 49 回機能紙研究会､京都､2010 年 10 月 28 日

⑦　市浦英明、“高分子膜を紙表面で合成する手法による機能紙の創製”、イノベーション JAPAN　2010　-大学見本市-、東京、2010 年９月 29 日-10 月１日.

〔図書〕（計０件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計０件）

○取得状況（計０件）

〔その他〕
ホームページ等
http://www.cc.kochi-u.ac.jp/~ichiura/woodchem/ichiura/ichiurahome.html

６．研究組織
(1)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