

パルプからつくるセルロースナノファイバー (第1報)

大塚和弘 大橋俊平

Cellulose nanofiber made from pulp(Part 1)

OTSUKA Kazuhiro and OHASHI Syunpei

高い付加価値を有する紙製品の開発が求められているなか、新たな機能発現等を求めてナノファイバーに関する研究が全国で盛んに行われるようになってきている。今回、紙製品の主な原材料であるパルプ等のセルロース繊維から TEMPO 酸化反応等によって容易に作成可能なセルロースナノファイバーに着目し、各種検討を行った。その結果、TEMPO 酸化したパルプは、Co、Pd といった金属イオンの高い吸着性能を有し、Pd を吸着した酸化パルプはクロスカップリング反応の触媒として有用であるなど、新たな機能を有するシート素材となることが明らかとなった。

キーワード：セルロースナノファイバー、パルプ、金属吸着、触媒、抗菌

はじめに

近年、高い付加価値を有する紙製品の開発が求められているなかにおいて、新たな機能発現を求めてナノファイバーに関する研究が盛んに行われている。その中で、東京大学の磯貝明教授らによって開発されたセルロースナノファイバーは¹⁾、パルプ等のセルロース繊維を、TEMPO 触媒を用いた酸化反応後に、ミキサー等で解繊処理することによって容易に得られるナノファイバーとして、そのシートの高いガスバリア性などに着目した研究が現在進められているところである²⁾。

本研究では、このセルロースナノファイバーに着目し、その特性、今回は特に、TEMPO 触媒酸化の結果生じる官能基であるカルボキシル基に由来する、金属イオン吸着等の機能に関して検討を行った。

実験方法

1. 試験試料

セルロース繊維として、針葉樹化学パルプ(NBKP)を用いた。2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxy radical(TEMPO)は ACROS ORGANICS 製を、臭化ナトリウム(NaBr)、次亜塩素酸ナトリウム溶液(NaClO)、塩酸(HCl)、水酸化ナトリウム溶液(NaOH)及びエタノール(EtOH)は和光純薬工業(株)製を用いた。金属吸着試験を行うための試薬として、各種金属塩化物(和光純薬工業(株)製、ナカライテスク(株)製)を使用した。パラジウムに関しては、水溶性の観点からテトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)を用いた。フェニルボロン酸は東京化成工業(株)製を、炭酸カリウム(K₂CO₃)、4-ブロモアセトフェノン、無水硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)及び2-プロパノール

(2-PrOH)は和光純薬工業(株)製を、塩化セチルピリジニウム(CPC)は、関東化学(株)製を用いた。

2. TEMPO 触媒酸化反応試験

これまで報告されている方法³⁾を元に、以下のように試験を実施した。

NBKP を純水にて標準離解機(熊谷理機工業(株)製)を用いて離解後、NBKP 100g(乾燥重量換算)を分取し、純水 10L 中に分散した。これに、TEMPO 1.5g(10mmol)、NaBr 10g (100mmol)を溶解し、機械式攪拌機(アズワン(株)PM-201)で攪拌しながら 12%NaClO 水溶液 250ml(5mmol/g-pulp)を滴下、0.1MHCl を用いて pH を 9.8 付近に調整し、TEMPO 触媒酸化反応を開始した。酸化反応中は pH 制御装置(株イワキ製 PH-70P)を用いて 0.1MNaOH で pH を 9.8 に維持しながら反応を進めた。pH 維持に用いた 0.1MNaOH がほとんど消費されなくなった時点を反応終点とし、EtOH を加えて残存する可能性のある NaClO を完全に消費させた後、ガラスろ過器(G2)を用いてろ過後、純水による洗浄、脱水を行った。得られた生成物(酸化 NBKP)は、密閉できる容器に冷蔵保存し、その後の試験に使用した。

また、酸化反応によって生成したカルボキシル基を確認するため、赤外分光光度計(サーモフィッシャーサイエントフィック(株)製 NICOLET6700)を用いて測定を行うとともに、カルボキシル基を定量するため、公知の方法⁴⁾に従い、電気伝導度滴定等による分析を行った。

3. セルロースナノファイバー化試験

酸化 NBKP を 0.15%濃度になるように純水で分散・希釈したもの 600ml を、家庭用ミキサー(株日立ホームテック製 VA-F10)を用いて約 10000rpm で 5、10、20 分間と解繊処理を行い、その経過を観察した。また、超音波発生装置(株エムエステー製 UH-50)を用いた解繊処理についても検討を行った。

4. 金属イオン吸着試験

この研究は、「セルロースナノファイバーを用いた新規機能紙開発研究」の予算で実施した。

塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化マンガン($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、塩化ネオジム($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化ホルミウム($\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化ルテニウム($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム($\text{Cl}_4\text{Na}_2\text{Pd}$)を、それぞれ純水に溶かして 0.1mol/L 水溶液を作成した。

酸化 NBKP 及び NBKP 0.0576g (乾燥重量換算) をそれぞれ 100ml の純水中に分散した。各金属の 0.1mol/L 水溶液を所要量添加し、5 分間マグネチックスターラーで攪拌した。約 250ml に純水でメスアップ後、減圧ろ過用フィルターホルダー(アドバンテック製 サポートスクリーン 100mesh(有効面積 9.6cm^2))を用いて、自然ろ過にて脱水した。そのまま、サポートスクリーンごと温風循環式乾燥機(アドバンテック東洋機製 DRX620DA)にて 105°C 、30 分間乾燥してシートを得た。

得られたシートは、蛍光 X 線分析装置(島津製作所製 EDX800)を用いて各種金属イオン量の分析を行った。

5. 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

4.で得られたパラジウム(Pd)吸着シートについて、鈴木-宮浦クロスカップリング反応(図 1)を行った。

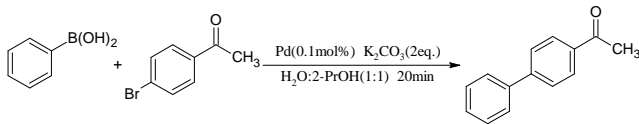


図 1 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

Pd を吸着した酸化 NBKP 及び NBKP について、それぞれ Pd 量で $1 \times 10^{-3}\text{mmol}$ 分(0.1mol%)を切り出し、反应用 Pd 触媒シートとした。100ml ナスフラスコに、反応溶媒 50ml($\text{H}_2\text{O}:2\text{-PrOH}=1:1$)、 K_2CO_3 0.277g(2mmol)、フェニルボロン酸 0.134g(1.1mmol)、4-ブロモアセトフェノン 0.199g(1mmol)を加え、Pd 触媒シートを添加して反応を開始した。20 分後 Pd 触媒シートを取り出し、酢酸エチルで抽出し、有機相を飽和食塩水洗浄及び Na_2SO_4 脱水した後、GC/MS(日本電子機製 JMS-AMSUN200)を用いて反応生成物であるアセチルビフェニルの濃度を測定し、反応収率を求めた。

取り出した Pd 触媒シートは、再度反応に用いて、繰り返し使用の影響について実験を行った。

6. CPC 吸着及び抗菌試験

CPC を純水に溶かして 0.1mol/L 水溶液を作成した。

酸化 NBKP 0.0576g (乾燥重量換算) を 100ml の純水中に分散した。CPC 0.1mol/L 水溶液を 0.576ml(1mmol/g-pulp)添加し、5 分間マグネチックスターラーで攪拌した。約 250ml に純水でメスアップ後、減圧ろ過用フィルターホルダー(アドバンテック製 サポートスクリーン 100mesh(有効面積 9.6cm^2))を用いて、自然ろ過にて脱水した。洗浄を必要とするものはさらに純水で洗浄を行った後、そのまま、サポートスクリーンごと温風循環式乾

燥機(アドバンテック東洋機製 DRX620DA)にて 105°C 、20 分間程度乾燥してシートを得た。

得られた CPC 吸着シートについては、アオカビを用いた簡易抗菌試験を実施した。

1cm 角に切り出した各シートを培地上に置き、餅から採取したアオカビ培養液を滴下して恒温機(三洋電機機 MIR-153)で 28°C 中に静置し、その経過を観察した。

結果と考察

1. TEMPO 触媒酸化反応試験

酸化反応によって、得られた酸化 NBKP の収率は 98% (乾燥重量換算) であった。反応が進行することによって、溶液の色が NaClO の消費に伴い淡黄色から透明に変わるものの、図 2 にあるように反応前後でパルプ形状そのものに大きな変化は見られなかった。³⁾



図 2 パルプ写真(Selleger 液染色後)

左:NBKP、右:酸化 NBKP

ろ過、脱水後も酸化 NBKP に含まれる水分は 80% を超えており、反応の結果生じるカルボキシル基のナトリウム塩($-\text{COONa}$)の影響による保水性の高さ^{5) 6)}によるものと推測された。

図 3 に赤外分光光度計による測定結果を示す。

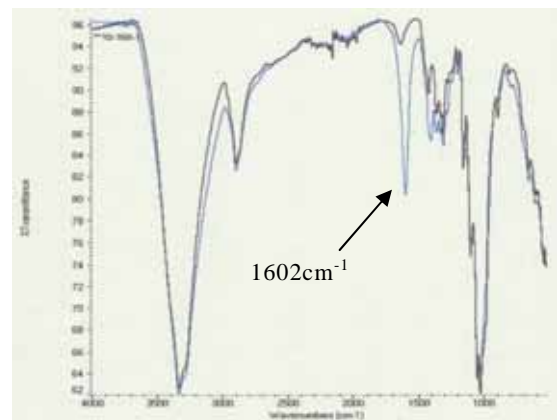


図 3 赤外分光光度計測定結果

黒:NBKP、青:酸化 NBKP

酸化 NBKP において 1602cm^{-1} 付近に、カルボキシル基由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に伴うピークが確認された。

また、得られた酸化 NBKP のカルボキシル基量を電気伝導度滴定等により測定した結果、1.38mmol/g-pulp であることが分かった。

2. セルロースナノファイバー化試験

酸化 NBKP 分散液をミキサーによって解繊処理を行ったところ、これまで報告されているように⁷⁾、5分後にはゲル化に伴う高粘性化及び透明化が見られ、セルロースナノファイバー化されることが分かった。また、図 4 にあるとおり、解繊時間が長くなるほど、透明化が進行することが確認された。

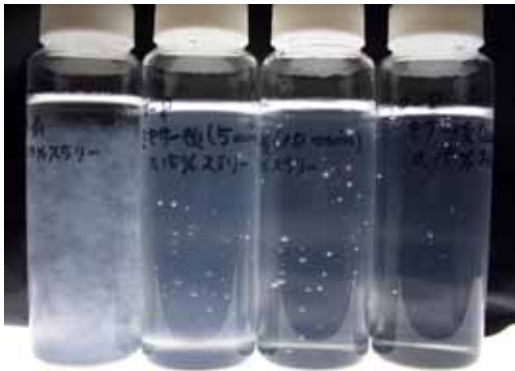


図 4 ミキサーによる解繊状況
左から解繊前、5分後、10分後、20分後

また、超音波による方法も報告されているが⁷⁾、同じく超音波発生装置による解繊処理の結果、セルロースナノファイバー化することが確認できた。

3. 金属イオン吸着試験

酸化 NBKP 及び NBKP への各金属イオンの吸着試験結果を表 1 に示す。なお、いずれの場合も 1mmol/g-pulp に相当する金属イオン量を添加、試験を行ったものである。

表 1 金属イオン吸着試験結果

金属	吸着量(mmol/g-pulp)	
	酸化 NBKP	NBKP
Co	0.63	0.02
Mn	0.52	0.02
Nd	0.33	0.01
Ho	0.33	0.01
Ru	0.51	0.03
Pd	0.62	0.11

いずれの金属においても、NBKP に比べて酸化 NBKP は多くの金属イオンを吸着しており、その高い金属吸着性能が明らかとなった。

一方、酸化 NBKP の金属吸着量は添加した 1mmol/g-pulp を下回っており、カルボキシル基の Na 部と各金属とのイオン交換が不十分である可能性が考えられるため、酸化 NBKP について Co の添加量を増減させ

ながら、Co 及び Na の吸着量の測定を行った。その結果を図 5 に示す。

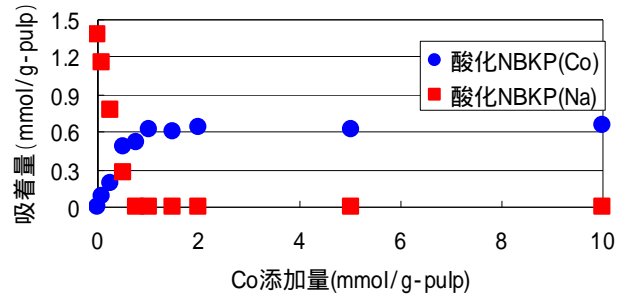


図 5 Co 添加量の変化に伴う Co 及び Na の吸着量

Co の添加量を増加させても約 0.65 mmol/g-pulp 以上に Co 吸着量は増加しなかった。一方、Na 吸着量は Co 添加量 0.75mmol/g-pulp 以上の時点ではほぼ 0 になっており、Co と Na のイオン交換が不十分とは言い切れない。このことから、カルボキシル基複数個による-COO-Co-OOC-といった架橋構造を有している可能性がある⁸⁾と推測される。

他の金属についても試験を行ったところ、金属添加量を増加しても、Na 量に 0.1mmol/g-pulp 程度の残存が認められたものの、金属吸着量は概ね Co に似た傾向を示した。ただし、Pd については Cl₄Na₂Pd を用いたため、Pd の添加量に併せて Na の吸着量も増加する傾向となった。

4. 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

Pd を吸着した酸化 NBKP シート(酸化 NBKP-Pd)及び NBKP シート(NBKP-Pd)を図 6 に、それを触媒に用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応⁹⁾の結果を表 2 に示す。なお、用いた Pd 触媒シートの Pd 吸着量は、表 1 に示されているものである。



図 6 Pd 触媒シート
左:酸化 NBKP-Pd、右:NBKP-Pd

表 2 鈴木-宮浦クロスカップリング反応結果
アセチルピフェニル反応収率(%)

酸化 NBKP-Pd	NBKP-Pd
98.6	14.4

酸化 NBKP-Pd は、NBKP-Pd に比べて、5 倍以上の反応収率を示しており、その触媒活性に差が認められるものとなった。

触媒の回収による繰り返し使用について検討するため、酸化 NBKP-Pd 吸着シートについて回収して 2 回目の反応を行ったところ、アセチルピフェニルの反応収率は 83.0%であった。若干の低下は見られるものの、繰り返しの使用が可能であることが分かった。

5. CPC 吸着及び抗菌試験

CPC が 4 級アンモニウム塩で界面活性剤として働くためか、自然ろ過に要する時間が 10 秒未満と金属吸着時（15 秒程度）に比べてやや短時間であった。また、乾燥時間を 105°C、30 分間にした場合、シートの着色（黄色）が強くなる傾向が見られた。

得られた CPC 吸着シートによる簡易抗菌試験の結果を図 7 に示す。

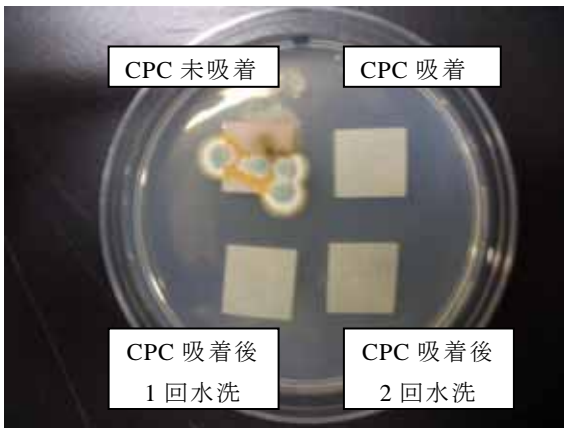


図 7 簡易抗菌試験(3 日後)

CPC を吸着していない酸化 NBKP シートはアオカビの発生が見られたのに対し、CPC を吸着した酸化 NBKP シートではアオカビの発生は見られなかった。CPC 吸着後水洗したシートについても同様であり、アオカビに対する抗菌効果があるものと考えられ、抗菌シート用素材としての可能性を確認することができた。

ま と め

NBKP から得られる酸化 NBKP を用いたセルロースナノファイバー化及びその特性について検討を行い、以下の結果を得た。

1. NBKP を TEMPO 触媒酸化して得られる酸化 NBKP は、家庭用ミキサーで解繊処理することで、セルロースナノファイバー化することができた。
2. 酸化 NBKP は、酸化反応の結果生じるカルボキシル

基の効果により、Co、Pd 等の金属を吸着することが分かった。また、Pd を吸着した酸化 NBKP は、鈴木-宮浦クロスカップリング反応の触媒として有効であることが確認された。

3. 酸化 NBKP に CPC を吸着させたシートは、アオカビの発生を防ぎ、抗菌シート素材としての可能性を示した。

謝 辞

東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料化学専攻製紙科学研究所の磯貝明教授には、当研究に関する御指導、御助言を戴きましたことを、この場を借りて感謝申し上げます。

文 献

- 1) Saito T. and Isogai A.: TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The effect of oxidation condition on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. , *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989 (2004).
- 2) 川崎雅行: TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの調製と特性, *Cellulose Commun.* , **17**-3, 121-125 (2010).
- 3) 石塚雅規, 斉藤継之, 江前敏晴, 磯貝明: TEMPO 触媒酸化パルプシートの特性解析, *機能紙研究会誌*, **48**, 23-30, (2009).
- 4) 磯貝明, 斉藤継之, 沖田祐介: 特開 2008-308802 (2008).
- 5) Saito T. and Isogai A.: Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. , *Carbohydrate Polymers*, **61**, 183-190 (2005).
- 6) 磯貝明, 斉藤継之, 吉田穰, 瀧原毅: セルロース及び既存セルロース誘導体類の化学改質, *機能紙研究会誌*, **44**, 35-42, (2005).
- 7) 斉藤継之, 磯貝明: セルロース利用の最先端, *CMC*, 278-288, (2008).
- 8) 石塚雅規, 斉藤継之, 江前敏晴, 磯貝明: パルプ繊維の TEMPO 触媒酸化がシートの粒子補足特性あるいはイオン交換特性に与える影響, *紙パ技協誌*, **64**-8, 67-80, (2010).
- 9) 大橋俊平, 小平琢磨: セルロース繊維を用いた固定化触媒の開発, *愛媛県産業技術研究所研究報告*, **48**, 9-12 (2010).