

界面重合反応を活用した新しいナノカプセル・ナノファイバー・ ナノ多孔合成法とその特徴を有するシート状素材の開発

研究代表者

市浦英明 高知大学教育研究部自然科学系農学部門



1. 研究の背景と達成目標

本研究では、“紙表面上のナノ界面制御”をキーワードに、セルロース繊維のシート状素材である“紙”の表面機能化を試みる。紙表面上に形成したナノ界面領域を利用して、紙表面上で種々の形状を有す高分子膜の合成と定着を同時に行うことを基本コンセプトとし、高度機能を有す機能紙の創製を試みる。ファイバー状およびカプセル状高分子膜の調製においては、数十 nm の径を有すファイバーおよびカプセル状高分子膜の調製(現在調製可能なファイバーおよびカプセルの径は数百 nm)、多孔状ナイロン膜においてはナノオーダーレベルの多孔状高分子膜の調製(現在調製可能な孔径はマイクロオーダーレベル)を試みる。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

有機溶媒を変化させることにより、カプセル状のポリアミド膜、ファイバー状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。本成果により、マイクロカプセル状、ファイバー状、多孔質状等の表面構造を有する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。

アセトアルデヒド吸着試験の結果、ファイバー状ポリアミド膜が最も優れたアセトアルデヒド吸着性能を示した。これらのことから、高性能な吸着剤やフィルターとして利用が期待される。

3. 研究成果

本研究では基材としてろ紙を用いた。水溶性モノマーであるエチレンジアミンに基材(ろ紙)を浸漬させた後、その基材を有機溶媒(クロロホルム、シクロヘキサンおよびそれらの混合液)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含有溶液を10 ml 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除去し、常温乾燥を行い、調製シートを得た。

有機溶媒にシクロヘキサンを用いて調製したポリアミド複合シートでは、カプセル状の表面構造を有するポリアミド膜が形成した(図 1(a))。また、エチレンジアミン濃度の増加に伴い、カプセル径が大きくなる傾向を示した。また、一方、有機溶媒にクロロホルムを用いて調製したポリアミド複合シートでは、フィルム状のポリアミド膜が形成した(図 1(b))。この条件下では、エチレンジアミン濃度の変化に伴う形態的变化は観察されなかった。有機溶媒としてシクロヘキサン:クロロホルム = 3:1 混合液を用いて調製したポリアミド複合シートでは、エチレンジアミン濃度の変化で、紙表面上に多孔状およびファイバー状のポリアミド膜が生成した(図 1(c))。エチレンジアミン濃度 2.5% のとき多孔状であったポリアミド膜はエチレンジアミン濃度の増加に伴い徐々に形態が変化し、エチレンジアミン濃度 10% では繊維径 1.7 μm のマイクロファイバーが生成し、エチレンジアミン濃度 50% では繊維径 300 nm のナノファイバーから構成されるポリアミド膜が生成した。エチレンジアミン濃度の増加に伴いファイバー生成率は増加し、ファイバー径は細くなる傾向が得られた。

アセトアルデヒド吸着試験の結果、シクロヘキサンや混合液を用いて調製したポリアミド複合シート(カプセル状、

多孔状およびファイバー状)では、未処理の基材と比較して高い吸着性能を示し、特にカプセル状とファイバー状ポリアミド膜では優れた吸着性能を示し、ポリアミド膜の表面構造と吸着性能および吸着速度の間に明確な相関が見られた。今回の調製条件では、エチレンジアミン濃度 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ポリアミド膜が最も優れたアセトアルデヒド吸着性能を示した。

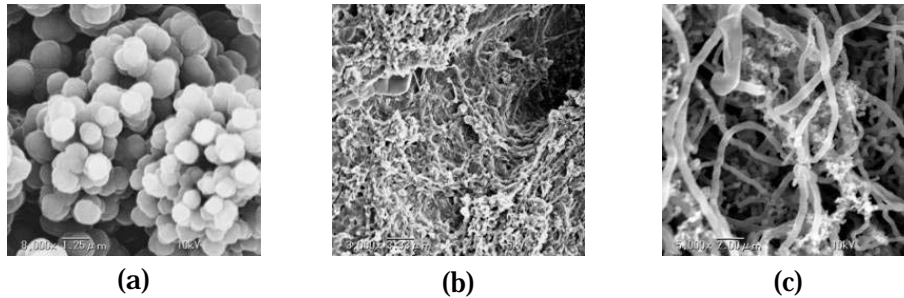


図1 各種条件を用いて紙表面上で調製した高分子膜

4. 今後の展開

界面重合法により調製した高分子膜複合シートを利用して、有機-無機ハイブリッド型光触媒紙の調製を試みる。具体的には、調製したポリアミド膜のアミド結合を介してシランカップリング剤で化学修飾し、さらにポリシロキサン層をプライマー兼バリアー層として修飾することで静電的に酸化チタン光触媒をシート表面に結合させる。この複合化方法では、高分子基材とバリアー層が化学的に架橋し、さらに酸化チタン光触媒がシート表面に高密度に且つ強く結合しているため、光触媒微粒子がバインダーに埋もれて活性低下を引き起こすこともなく、持続的に光触媒活性を示すと考えられる。応用展開としては、浄水システムや光触媒マスク、抗菌シートおよび機能性壁紙等、酸化チタン光触媒の環境浄化性能を活かしたシート状素材としての利用が期待される。

5. 発表実績

1. 清家武憲、市浦英明、大谷慶人、界面重合反応を活用した新しい機能紙創製技術の開発 ナノ構造体の形態変化とその機能特性、平成 22 年度繊維学会年次大会、東京、2010 年 6 月 16-18 日。
2. 清家武憲、市浦英明、大谷慶人、界面重合を活用した新しい機能紙創製技術の開発 表面ナノ構造の形態制御とその吸着特性、第 22 回 日本木材学会 中国・四国支部、高知、2010 年 9 月 13 日
3. 坂本世悟、市浦英明、大谷慶人、“界面重合法を活用した剥離紙不要粘着紙の開発”、第 22 回 日本木材学会 中国・四国支部、高知、2010 年 9 月 13 日
4. 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、39(1)、112-115(2011)。
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. 坂本世悟、市浦英明、大谷慶人、“界面重合法による粘着剤含有高分子膜の紙表面上での直接合成～剥離紙不要粘着紙の開発～”、平成 23 年度繊維学会年次大会、東京、2011 年 6 月 8-10 日。
7. 坂本世悟、市浦英明、大谷慶人、“界面重合法による剥離紙不要粘着紙の開発～粘着剤含有高分子膜の紙表面上での直接合成条件の確立～”、第 23 回 日本木材学会 中国・四国支部、広島、2011 年 9 月 26 日。
8. 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。
9. 坂本世悟、市浦英明、大谷慶人、“界面重合法を活用した剥離紙不要粘着紙の調製 調製条件と剥離強度の関係”、第 62 回 日本木材学会、札幌、2012 年 3 月 15-17 日。
10. 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, 124, 242-247 (2012).