

染色加工技術を用いたセルロースナノファイバーの機能化 (第2報)

色染チーム 井内 俊文、上坂 貴宏

要 旨

セルロースナノファイバー (以下CNF) は、植物の細胞壁をナノファイバー化した材料であり、有限な石油資源に変わる次世代のバイオマス材料として注目されている。木質パルプをナノサイズに解繊したCNFは、特徴的な透明性や比表面積を有している。このCNFに機能性をさらに付与する場合、従来の化学合成による表面修飾が用いられるが、より環境負荷の少ない機能化方法が切望されている。そこで、本研究では低環境負荷となるCNFの改質を目指し、色染チームが有する染色加工技術を用いたCNFの化学修飾を行っている。第1報では染料分子がCNFに結合する反応染料を用いて、CNFのアミノ化に成功した。本報告では、アミノ化率向上のための反応効率改善と、抗菌材の用途開発を目指してアミノ化CNFに対する金属吸着を検討した。

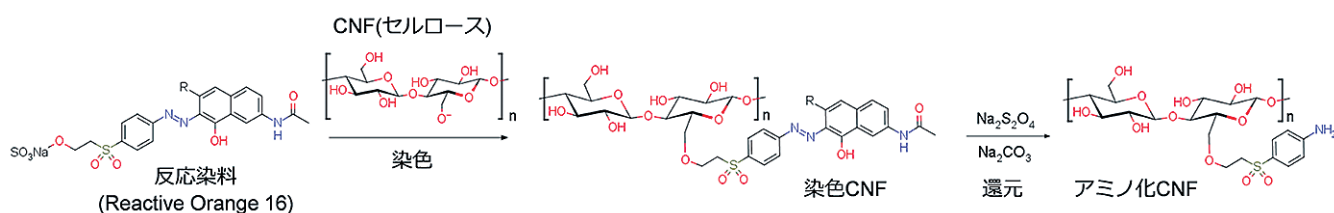
1. 緒言

近年、地球規模の気候変動やSDGs (持続可能な開発目標) への注目により、持続可能な資源の利用が求められている。加えて、コロナ禍に伴うワンウェイプラスチックの使用増加や海洋プラスチックごみ問題が顕在化しており、資源循環システムの構築が急務となっている。植物を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニン は、地上に存在する全ての植物が大量に合成し、無尽蔵に利用できる資源であり、その利用が渴望されている。

CNFは、木質パルプを機械的もしくは化学的にナノサイズまで解繊して製造されるバイオマス材料であり、国内に豊富に存在する木材資源の有効活用や脱炭素社会の構築という観点からも、活発な研究開発が続けられている。CNFは、樹脂との複合化材としての用途だけでなく、フィルター部材、エレクトロニクスデバイス、食品、医薬、化粧品分野での応用も検討されており¹⁾、CNFの特性を活かした様々な製品が開発されている。しかしながら、CNFの化学修飾は有機溶剤中における各種化学物質との有機反応が一般的であり、より環境負荷の少ない機能化方法が求められている。一方、一般的なセルロース繊維である綿や麻への染色加工技術は、長

年にわたって研究開発が行われており、その蓄積された技術実績の一部は、同じセルロースを構成成分とするCNFにも適用可能である。染色加工は工業的な有機反応に比べて環境負荷が小さく、ほとんどの加工を水中で行うため、CNF水分散液に対してそのまま反応を行えるという利点がある。以上の背景から、染色加工技術によるCNFの化学修飾を目指し、染料分子がCNFに結合する反応染料を用いて、CNFへの置換基導入を行ってきた。

第1報²⁾ではCNFの染色と、還元によるアミノ化CNFの合成を検討した。スキーム1にアミノ化の反応を示す。第1ステップでは反応染料による染色を行い、続く還元工程により染料中のアゾ基を還元してアミノ化CNFを得る。前報では染色・還元条件を検討するとともに、CNFのアミノ化率について、蛍光分析による定量法を確立し、得られたアミノ化CNFにアゾカップリング反応を行い、アミノ基の反応性があることを報告している。これらの成果を基礎として、染色効率、即ちアミノ化率の向上に関して検討を進めるとともに、金属を吸着させることにより、抗菌材としての用途開発を目指したアミノ化CNFについて報告する。



スキーム1 染色・還元によるCNFのアミノ化

2. 実験方法

2.1 試薬及び実験装置

本研究で使用した水分散CNFは、株式会社スギノマシン製のBiNF_i-s（標準繊維長、CNF濃度5 wt%）を用いた。染色には、ビニルスルホン型の反応染料Reactive Orange 16（Sigma-Aldrich社製）を使用し、染色試験機（株式会社テクサム技研製 MINI-COLOUR-12EL）により染色試験を行った。金属吸着試験には、酢酸銅(II)（富士フイルム和光純薬株式会社製、97.0%）、硝酸銀（ナカライテスク株式会社製、99.8%）を用いた。染料固着率の評価には、分光測色計（コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-3700A）を用いた。蛍光スペクトル測定には、蛍光分光光度計（株式会社堀場製作所製、FluoroMax™-4）、吸収スペクトル測定には、紫外可視分光光度計（株式会社日立製作所製、U-3010）をそれぞれ用いた。金属ナノ粒子の評価には、エネルギー分散型X線分析装置（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、Miniscope® TM3030Plus、SEM-EDX）を用いた。

2.2 CNFに対する反応染色の効率向上

ビニルスルホン型の反応染料は、塩基性条件下で脱保護されたビニルスルホン基が反応基となり、求核付加反応により主としてセルロース6位のOH基に共有結合を形成する³⁾。そのため、染色に際して助剤に加えてアルカリの添加を必要とする。他方、染色中の副反応として、水による加水分解が起こることが知られている。一般的な有機反応の場合、温度を上げることで反応速度を上げることができる。しかしながら、これまでの検討から、やみくもに温度を上げて吸尽性が向上するわけではないことが分かっている⁴⁾。そのため、まずは反応時間を延ばすことで吸尽性、固着率の向上を検討した。CNFに対する水の割合（浴比）を変化させ、水を減らして染料濃度を上げることで反応効率を上げるという可能性も検討⁵⁾したが、CNFの水分散液が高粘度になるとスケールアップが難しくなるため、浴比は1:100程度（1 wt%濃度）程度が好ましかった。以上の結果から、一度染色したCNFを再度染色することで、未反応のセルロースOH基に追反応する可能性を探った。

染色の標準的な処方を図1に示す。CNF分散液に蒸留水と無水硫酸ナトリウム（芒硝、Na₂SO₄）を加えて攪拌した後、染料液、炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）を加えて攪拌した。浴比が1:120となるように水を加えて調整し、50℃で60分、染色を行った。染色後はヌッチェでろ

過し、ろ塊を熱水で繰り返し洗浄して未固着の染料を除き、ろ塊に水を加えて分散液とした。染色によりCNFにどの程度染料が吸尽されたかを「吸尽率」とし、吸尽された染料のうち、洗浄により脱離しない、即ちCNFに反応して固着した染料を「固着率」とする。吸尽率は、染料の染色前後の吸光度差から算出し、固着率はCNF水分散液を測色することで相対的に評価した。なお、アミノ化率は第1報に記載の方法により、蛍光分析から算出した。

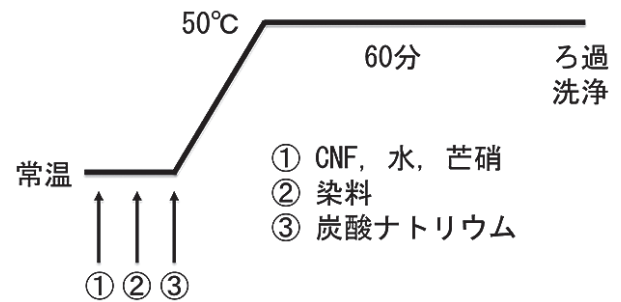


図1 CNFに対する反応染色

2.3 アミノ化CNFに対する金属吸着

CNF表面のアミノ基に吸着させた金属を還元することで、粒子の凝集を抑え、金属ナノ粒子を作製できる可能性がある⁶⁾。このため、金属イオンをアミノ化CNFに吸着、又は水分散液中に共存させた状態で還元し、金属ナノ粒子の作製を試みた。実験操作を図2に示す。図中の方法(a)では、金属イオン存在下において、還元剤としてNaBH₄を投入してナノ粒子化を行った後、蒸留水により洗浄した。また、方法(b)では金属イオンを吸着後、一度洗浄工程を挟んでから還元を行った。なお、金属吸着はどちらの方法であっても、CNF 0.1 wt%水分散液に酢酸銅又は硝酸銀をCNFと同質量部加えて40℃で3時間攪拌した。還元は金属と同等量のNaBH₄を使用し、室温ないし加熱して反応を行った。洗浄はヌッチェでろ過し、ろ塊を蒸留水で繰り返し洗浄した。なお、得られた金属担持CNFは水中に再分散した。

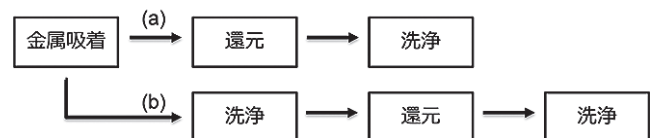


図2 アミノ化CNFに対する金属吸着方法

2.4 金属吸着量の評価

得られた金属担持CNFの水分散液について、透過ス

ペクトルを測定した。また、ろ過して得られたろ塊を105℃で5時間乾燥し、SEM-EDXにより元素分析を行った。金属担持量については炭素に対する金属の割合として評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 反応染料による染色効率の改善

3.1.1 反応染料の反応時間による吸尽率変化

染料10 %o.w.f、芒硝50 g/L、炭酸ナトリウム20 g/L、浴比1 : 120の条件で、50℃での吸尽性の時間変化を測定した結果を図3に示す。吸尽性は反応開始5分後で17%であるが、その後上昇して60分後に38%に達し、その後平衡となった。また、1時間、2時間、3時間反応したサンプルを十分に洗浄して未固着の染料を取り除いた後、0.1 wt%水分散液に希釈して透過スペクトル測定を行った(図4)。測色の結果は1時間から3時間ではほとんど同じスペクトルを示しており、60分後は固着率もほぼ増加していないと分かった。

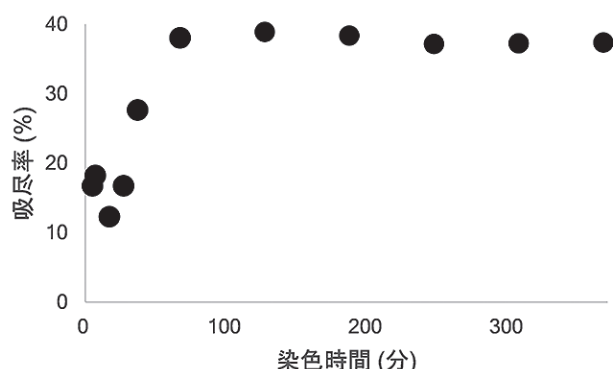


図3 反応時間による吸尽率変化

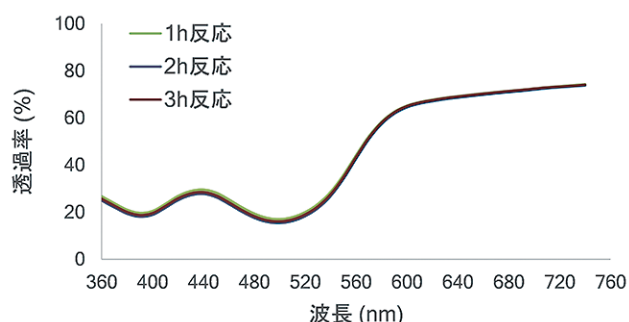


図4 反応時間によるCNF水分散液の透過率変化

3.1.2 染色回数による固着率変化

一度の染色後もCNF中に未反応のOH基は十分に残っていることがこれまでの検討から予想される。そこ

で、染色されたCNFに再度染色することでさらに反応率を上げられるかを検討した。染色は一度目と同様に10 %o.w.f.の染料により行い、十分に洗浄して未固着の染料を取り除いた。また、2回、3回と染色を繰り返し、得られた水分散液を測色することで固着率を評価した。図5に0.1 wt%水分散液の透過スペクトル測定の結果を示す。2回染色、3回染色したCNFは明らかに全体的に透過率が低下しており、濃染化されていることを示している。

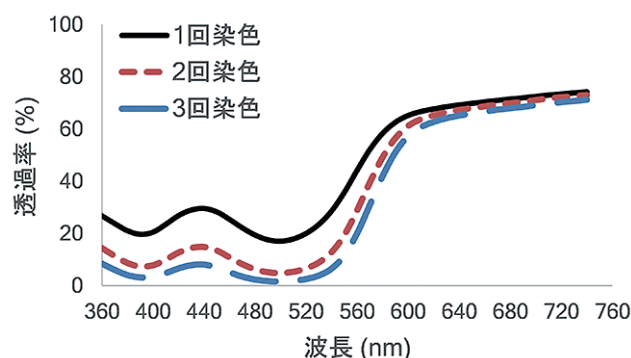


図5 染色回数によるCNF水分散液の透過率変化

次いで、2回、3回染色されたCNFを還元し、得られたアミノ化CNFのアミノ化率を蛍光分析により測定した結果を表1に示す。CNF 1 gあたりのアミノ化率は当初0.047 meqであったが、染色を繰り返すことで向上を示し、3回目で0.100 meqに達する。この結果から、繰り返しの染色により未反応のOH基に対する染色、即ちアミノ化率を向上できることが明らかとなった。

表1 CNFの透過率とアミノ化率変化

染色回数	透過率(500nm)	meq/g
1回	17.02	0.047
2回	4.79	0.077
3回	1.64	0.100

3.2 アミノ化CNFに対する金属吸着

アミノ化CNFに対する銀、銅の吸着試験を行った。結果を表2に示す。なお、実験には表1に示す3回染色した後、還元して合成したアミノ化CNFを用いた。比較のため未処理のCNFにも同様の試験を行った。図2の方法(a)では、CNFの場合、銅、銀とともに2%程度の金属が担持されている。他方、アミノ化CNFでは、金属を捕集することでそれぞれ4.3%、3.5%担持されており、アミノ基の導入により担持量が増えていることが

表2 アミノ化CNFに対する金属吸着

試料	方法	金属	還元温度 [°C]	金属担持量 金属/炭素 [%]
CNF	a	Cu	20	2.0
CNF	a	Ag	20	2.2
CNF	b	Cu	20	n.d.
CNF	b	Cu	90	3.4
CNF	b	Ag	20	n.d.
アミノ化CNF	a	Cu	20	4.3
アミノ化CNF	a	Ag	20	3.5
アミノ化CNF	b	Cu	20	4.4
アミノ化CNF	b	Cu	90	5.5
アミノ化CNF	b	Ag	20	1.2

n.d.: not detected

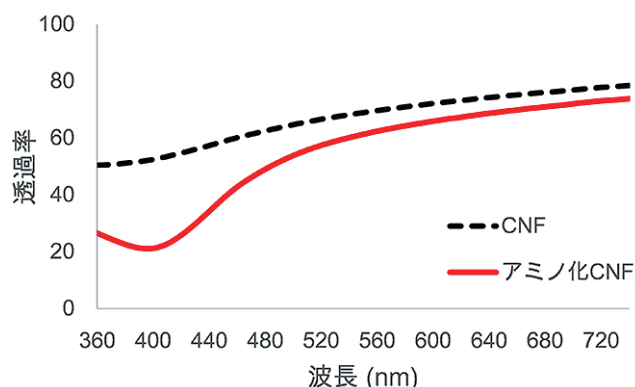


図6 銀を担持したCNF水分散液の透過スペクトル

分かる。

方法(b)の場合、一度洗浄工程を挟むことで遊離している金属イオンを除去し、CNFに吸着された金属イオンだけを還元していることになる。未処理のCNFでは常温で還元すると銅や銀が検出されず、金属吸着性が低いことを示唆している。アミノ化CNFの常温還元では、銅が4.4%、銀が1.2%の担持量となっており、特に銅イオンに対して強く吸着している。

方法(b)における銀担持のアミノ化CNFの水分散液は、薄黄色となっており、0.1 wt%の水分散液を測色したところ、400 nmに特徴的なピークが観測された(図6)。この黄色は銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴であり、銀ナノ粒子の生成を示唆している。一方、銅ナノ粒子が生成した場合も、赤褐色となることが報告されている⁷⁾。しかしながら、室温で反応した場合の水分散液は青緑色を呈しており、銅化合物の状態であることが示唆される。ナノ粒子の生成にはさらに激しい条件での還元が必要と考えられるため、方法(b)の条件で90°Cまで昇

温して還元を行った。未処理のCNF、アミノ化CNFのどちらを用いた場合でも、高温で還元すると銅イオンに由来した青緑色が赤褐色に変色した。この結果は銅ナノ粒子の表面プラズモン共鳴と考えられ、銅ナノ粒子の生成を示唆しているが、その後緩やかに黄褐色へと変色しており、銅ナノ粒子の酸化が起きていると考えられる。この場合、未処理のCNFは3.4%、アミノ化CNFは5.5%の金属担持となっている。ナノ粒子となることで未処理のCNFでも銅が一定量担持されるが、アミノ化により担持量が向上したと考えられる。

今後は、所内で行われてきた銅ナノ粒子の保護と粒径に関する研究⁸⁾を参考として、反応条件や表面保護についての検討を進めていきたい。

4. 結言

CNFを一般的な条件で染色し、還元することで簡便にアミノ基をCNF中に導入することができ、さらに繰り返し染色することで導入率が向上することを確認した。本反応は特別な設備を必要とせず、非常に温和な条件で、且つ水分散液のままCNFへ置換基を導入できる点で有望である。また、アミノ基への金属吸着について検討したところ、金属イオンを吸着し、そのまま還元することでナノ粒子として担持できることが確認された。CNFの化学修飾に関して、染色加工技術の応用により、置換基の導入や金属担持を達成できた。

参考文献

- 1) ナノセルロースフォーラム編：“図解よくわかるナノセルロース”，日刊工業新聞社(2015)

- 2) 井内俊文, 上坂貴宏: 京都市産業技術研究所研究報告 (No.11), 68-72 (2021)
- 3) 安部田貞治, 今田邦彦: “解説 染料化学”, 株式会社色染社 (1989)
- 4) 上坂貴宏, 井内俊文: 繊維学会誌, 76(11), 469-472 (2020)
- 5) 井内俊文: 染色研究, 66(1), 7-11 (2022)
- 6) 上坂貴宏, 仙波 健: 日本繊維機械学会第75回年次大会, C1-01 (2022)
- 7) 石橋秀夫: 色材協会誌, 79(6), 251-256 (2006)
- 8) 塩見昌平他: 京都市産業技術研究所研究報告 (No.4), 28-33 (2014)