

TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの作製および
金属イオンの導入手順書

令和6年6月10日

静岡県工業技術研究所 富士工業技術支援センター

目次

I : パルプの TEMPO 触媒酸化.....	2
II : TEMPO 酸化パルプの水中解繊処理による TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの調製.	3
III : TEMPO 酸化パルプの対イオン交換による金属イオンの導入.....	4
IV : TEMPO 酸化ナノファイバーの対イオン交換による金属イオンあるはプロトンの導入.....	5

I : パルプの TEMPO 触媒酸化

1. 反応原理

- ・ パルプの主成分であるセルロースには無数のヒドロキシ基(アルコール)が存在している。このヒドロキシ基の一部(C 6 位)をカルボキシ基(カルボン酸)まで酸化する。
- ・ カルボキシ基は水中でイオン化し、負の電荷を帯びるため、繊維同士が電氣的に反発しあうようになる。これにより、通常のパルプに比べて飛躍的に微細化しやすくなる。
- ・ ヒドロキシ基の酸化は TEMPO 触媒(2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン 1-オキシル)により行う。TEMPO 触媒による酸化は常温常圧下で進行する。反応中は最適 pH である 10 を維持する必要がある。
- ・ TEMPO 触媒が効果を発揮するためには、触媒自身も常に酸化されている必要がある。次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムにより TEMPO 触媒の酸化を担う。

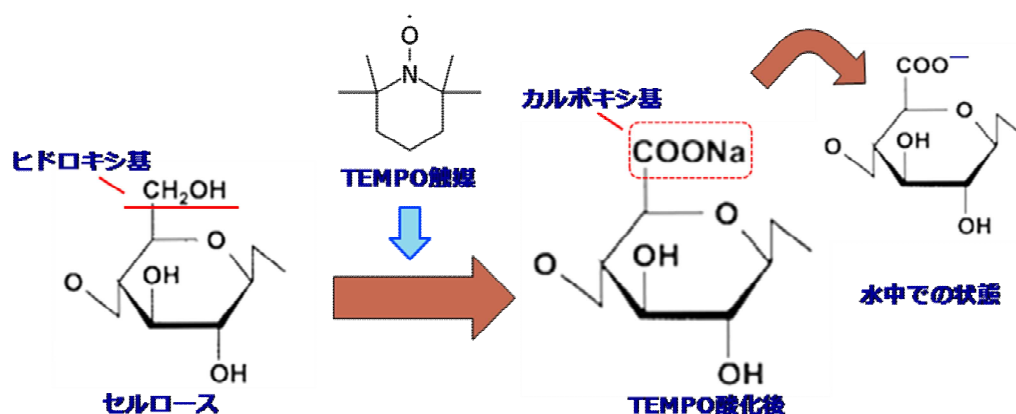


図 TEMPO 触媒によるセルロースの酸化処理

2. 準備するもの(絶乾重量 1 g 分)

針葉樹漂白クラフトパルプ	1 g-dry
TEMPO 触媒	0.016 g
臭化ナトリウム	0.1 g
次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素 5.0%) ^{※1}	約 4 ~ 5 ml
エタノール	1 ml
水素化ホウ素ナトリウム	0.01g
酢酸	少量
0.5M 水酸化ナトリウム溶液(pH 調製用)	
希塩酸(pH 調製用)	
pH 調整装置 ^{※2}	

※1 次亜塩素酸ナトリウム溶液は濃度が変動しやすいため、数ヶ月に一度、ヨウ素滴定法等で濃度の確認をすること。添加量は求めている解繊度にあわせて 5 ~10 mmol/g-pulp の範囲で調製する。有効塩素 5.0%として販売されている製品であれば、針葉樹漂白クラフトパルプ 1

g-dry に対して 4～5 ml で十分。

※2 反応中に分散液の pH を 10 に維持するために使用する。

3. 作り方

- ① イオン交換水に針葉樹漂白クラフトパルプを加え、マグネチックスターラーで攪拌しつつ 1 wt% 程度の分散液に調製する。
- ② 分散液に TEMPO 触媒と臭化ナトリウムを加え、溶けるまで攪拌する。とくに TEMPO 触媒は溶けにくいいため、5 分～10 分程度時間を要する。
- ③ ビーカーを pH 中和装置にセットし、攪拌しながら次亜塩素酸ナトリウム水溶液をゆっくりと添加する。このとき、できるだけ pH が 11 を超えないようにする。TEMPO 酸化が進行し、カルボキシ基が生成し始めると pH が低下していく。
- ④ pH 中和装置を使って pH10 を維持する。pH は反応中に低下し続けるため、pH 調製には 0.5M 水酸化ナトリウム溶液を用いる。
- ⑤ pH の変動がなくなるまで静置する。通常は 60～90 分程度を要する。
- ⑥ エタノールを添加し、余剰の次亜塩素酸ナトリウムを分解する。次亜塩素酸ナトリウムがある場合には添加したエタノールが酸化されて酢酸になるため、pH が低下する。
- ⑦ 水素化ホウ素ナトリウムを添加し、pH 中和装置で pH 10 を維持して 1 時間攪拌し、その後 2 時間静置する。^{※3}
- ⑧ 酢酸を数滴添加して水素化ホウ素ナトリウムを分解する。
- ⑨ 希塩酸を加えて pH を 2.5 に調製する。^{※4}
- ⑩ 分散液をガラス濾過器等で濾過し、得られた反応済みのパルプをイオン交換水で洗浄する。得られた反応済みのパルプを冷蔵保存することで、必要な時にいつでも TEMPO 酸化 CNF を作ることができる。

※3 反応しきれなかったアルデヒド基を還元する。アルデヒド基は保存中の変色の原因になる。物性への影響は小さいため、すぐに使用する場合や変色が気にならない場合には省略可能。

※4 TEMPO 酸化により生成したカルボキシ基のナトリウム塩 ($-\text{COONa}$) を酸型 ($-\text{COOH}$) に変換する。こうすることで、反応後のパルプの膨潤性が抑えられるため、ろ過・水洗の効率が向上する。また、 COOH 型の TEMPO 酸化パルプは抗菌作用があるので冷蔵庫で長期保存可能。

II : TEMPO 酸化パルプの水中解繊処理による TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの調製

概要：I の TEMPO 酸化パルプを解繊し、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを得る

手順：

- ① 反応済みのパルプにイオン交換水を加え、必要な濃度の分散液に調整する。
- ② 分散液の pH を 10 に調製し、高圧ホモジナイザー等で処理をする。家庭用の食品ミキサー等でも処理可能。

Ⅲ：TEMPO 酸化パルプの対イオン交換による金属イオンの導入

1. 原理

I で調製した TEMPO 酸化パルプは元のパルプ繊維形状を維持しながら、COOH 型のカルボキシ基を豊富に有している（I の※4に示すように最後は希酸で洗浄して COOH 型にして保存している）。TEMPO 酸化パルプは酸化条件により 0.3～1.7mmol/g のカルボキシ基量を含んでおり（元のパルプ中のカルボキシ基量の 20 倍～80 倍以上）、これらのカルボキシ基を足場として対イオン交換することで、様々な金属イオンを繊維状の TEMPO 酸化パルプに導入できる。

2. 準備するもの

COOH 型の TEMPO 酸化パルプ（未乾燥で保存したもの）	1 g-dry
0.1M 程度の NaOH 水溶液	適当量
カルボキシ基量に対して 60 倍モルの下記の塩を含む水溶液	100～150mL
塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、塩化マンガン（Ⅱ価：以下同）、塩化コバルト（Ⅱ）、塩化ニッケル（Ⅱ）、塩化銅（Ⅱ）、塩化ストロンチウム（Ⅱ）、硝酸銀、塩化カドミウム（Ⅱ）、塩化バリウム（Ⅱ）、塩化ランタン（Ⅲ）、塩化鉛（Ⅱ）（塩化金属水溶液が難溶解性の場合には、適宜、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等を用いる）	
マグネチックスターラー	
200mL 容ビーカー	
500mL 容ビーカー	

3. 方法

- ①乾燥重量で 1 g 分の COOH 型の TEMPO 酸化パルプを 200mL 容ビーカーに加え、100mL ほどの水を加えて分散させる。緩やかに攪拌しながら（強く攪拌すると一部ナノファイバーになってしまうので）0.1M 程度の希 NaOH 水溶液を添加して分散液の pH を 9 程度に上げて、TEMPO-COONa 型パルプに変換する。
- ②この TEMPO-COONa 型パルプをろ過、十分に水洗して、繊維状 TEMPO-COONa パルプを得る。含水状態の繊維状 TEMPO-COONa 型パルプを 500mL 容ビーカーに加え、TEMPO 酸化パルプ中のカルボキシ基の 60 倍モルの金属塩 100mL の水を加えてマグネチックスターラーで緩やかに攪拌する。
- ③金属塩化物を溶解した水溶液約 150mL を添加し、マグネチックスターラーで室温、6 時間攪拌する。
- ④対イオンを交換した TEMPO 酸化パルプ-COOM をろ過、十分に水洗し、未乾燥状態で維持する。
- ⑤一部乾燥して 0.1g 分を赤外吸収スペクトル用のペレット作製プレス機にてペレット化し、蛍光 X 線分析装置にて、Na が検出されず、用いた金属が導入されたことを確認する。なお、塩素イオンが検出されなければ、例えば二価の Ca の場合には TEMPO-(COO)₂Ca 型となっていることが確認できる。塩素イオンが検出されれば、その量により、一部ある

いは大部分が TEMPO-COOCaCl 型を形成していることが確認できる。

IV：TEMPO 酸化ナノファイバーの対イオン交換による金属イオンあるいはプロトンの導入

1. 原理

Ⅲで調製した対イオン交換した TEMPO 酸化パルプは繊維状で比表面積が小さいため、例えば生活悪臭ガスである硫化水素 (H_2S)、メチルメルカプタン (CH_3SH)、アンモニア (NH_3) 等の脱臭効果は低下する。そこで、TEMPO 酸化ナノファイバーにしてから金属対イオンを交換することで、比表面積の大きな、上記の例では脱臭効果の大きな材料になる。触媒機能なども、表面積が大きく基質と接触する頻度の高い TEMPO-CNF-COOM の方が高性能となる。そこで、TEMPO-CNF-COOM の調製法を示す。

2. 準備するもの

- ・Ⅲの 2. の各薬剤、機材等
- ・高圧ホモジナイザー（耐薬品性があればミキサーでもよい）

3. 方法

- ①乾燥重量で 1 g 分の COOH 型の TEMPO 酸化パルプを 200mL 容ビーカーに加え、100mL ほどの水を加えて分散させる。緩やかに攪拌しながら（強く攪拌すると一部ナノファイバーになってしまうので）0.1M 程度の希 NaOH 水溶液を添加して分散液の pH を 9 程度に上げて、TEMPO-COONa 型パルプに変換する。
- ②この TEMPO-COONa 型パルプをろ過、十分に水洗して、繊維状 TEMPO-COONa パルプを得る。乾燥させることなく含水状態の繊維状 TEMPO-COONa 型パルプを 500mL 容ビーカーに加え、水約 100g を添加する。マグネチックスターラーで十分に攪拌する。
- ③高圧ホモジナイザー（あるいは、ミキサー、超音波ホモジナイザー）を用いて、4 回程度解繊し、透明高粘度 TEMPO-CNF-COONa/水分散液を調製する。
- ④この分散液に金属塩化物を溶解した水溶液約 150mL を添加し、マグネチックスターラーで室温、6 時間攪拌する。この段階で対イオンが金属塩に交換したゲルが形成する。
- ⑤このゲルを遠心分離によって液体部分と分離し、水で数回遠心分離によって洗浄し、過剰な金属塩を除去する。
- ⑥TEMPO-CNF-COOM 型のゲルを 100mL ほどの水に分散させ高圧ホモジナイザーを用いて 4 回ほど解繊し、透明な TEMPO-CNF-COOM ナノファイバーの水分散液を得る。なお、この方法で透明な TEMPO-CNF-COOAg、TEMPO-CNF-COOFe、TEMPO-CNF-COOCu の水分散液は調製できることを確認している。

4. 用途

上記の方法で調製した TEMPO-CNF-COOAg、TEMPO-CNF-COOCu の水分散液をゴムラテックスと混合し、発泡させたゴムシートには、硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニアガスに対する効果的な吸着—脱臭効果が見いだされている。