防汚・抗菌効果によりプラスチック代替紙素材を保護する超越コーティング

物性研究所物質設計評価施設　廣井 善二
電子顕微鏡室　浜根 大輔
総合科学研究機構中性子科学センター長　柴山 充弘

脱プラスチック技術の開発は、環境破壊を抑制してサステナブルな社会を実現するために必要不可欠な課題となっている。しかしながら、プラスチックは適度な強度と化学的安定性を有するのに加えて安価で加工しやすいなどの優れた材料特性を持つため、これを置き換える新たな材料を見出すことは容易ではない。われわれは自然素材であり環境にやさしい紙素材に着目し、紙をプラスチックの代替品として利用するための超越コーティング技術を開発した。その最初の成果については、2021 年 1 月に出版された論文「Modern Alchemy: Making “Plastics” from Paper」[1]、および、2020 年 12 月のプレスリリース[2]、2021 年 4 月の物性研だより[3]をご覧頂きたい。また、関連する情報は廣井研ホームページにまとめてある[4]。

超越コーティング技術では、紙をメチルトリメトキシシランなどのアルコキシシランを主成分とする中性の液剤に浸す、または紙に刷毛で液剤を塗布した後に、室温で乾燥させるだけの簡便な方法により、紙を構成する数十 μm 径のセルロースファイバーの表面に厚さ数 μm のシリカ樹脂層が形成される。Si–O–Si の強固なシロキサン結合を骨格とする膜は無色透明であり、紙を補強するが柔軟性を保って紙の風合いを損なわない。ポーラスな膜の空隙に残されたメチル基などのアルキル基は紙に適度な耐水性を付与する。例えば、コーティングされた紙ストローは水に強くなり[1]、折り鶴は 2 週間以上水に浸けても元の姿を保つ(図 1)。さらにコーティング膜は、セルロース表面に存在する水酸基との反応によりシロキサン結合を形成して強固に固定されるため、紙から剥離しにくい。

2022 年 5 月、超越コーティングに関するわれわれの研究の最近の進展を報告する論文「Photocatalytic Silica–Resin Coating for Environmental Protection of Paper as a Plastic Substitute」が出版され[5]、プレスリリースされた[6]。本論文は超越化研株式会社の岩宮陽子氏を筆頭に、総合科学研究機構(CROSS)の阿久津和宏、有馬寛の各氏と、本原稿の 3 名の共著である。その成果は国内では日経新聞に、国外では世界各国の 20 のニュースサイトに掲載されて大きな反響を呼んだ[4]。本稿ではその第二論文の内容を簡単に紹介させて頂く。

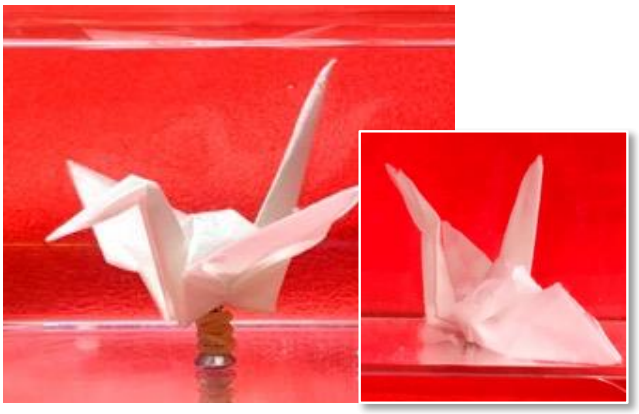

図 1　水槽中の超越コーティングされた折り鶴(左)と未コートの折り鶴(右)

シリカ樹脂膜の形成にはコーティング液剤に数%程度添加された少量のテトライソプロポキシドチタン([$(CH_3)_2CHO]_4Ti$: TPT)が重要な働きをすると考えられている[1]。膜形成機構は基本的にはゾルゲル法と同じものであり、アルコキシシランの加水分解、重合反応によるシロキサン結合の形成にあるが、特徴的なのは通常必要とされる多量の水や酸、塩基触媒を用いずに反応が進行することにある。もちろん多量の水が必要とされるならば、紙は吸水してすぐに崩壊してしまうためコーティングは困難となる。アルコキシランより加水分解しやすい TPT が空気中や紙に含まれる僅かな水分を取り込んで反応の引き金となり、アルコキシシランの加水分解、重合反応が促進され、シリカ樹脂膜が形成されると考えられている。一方、この反応過程で消費された TPT から生じたチタンはシリカネットワークに均一に取り込まれるか、酸化チタンとして膜中に析出すると予想されるが、その実験的証拠は得られていなかった。もし膜中に酸化チタンの多形の一つであるアナターゼ型が存在するならば光触媒効果が期待され、本コーティングが新たな機能性を持つことが予想された。

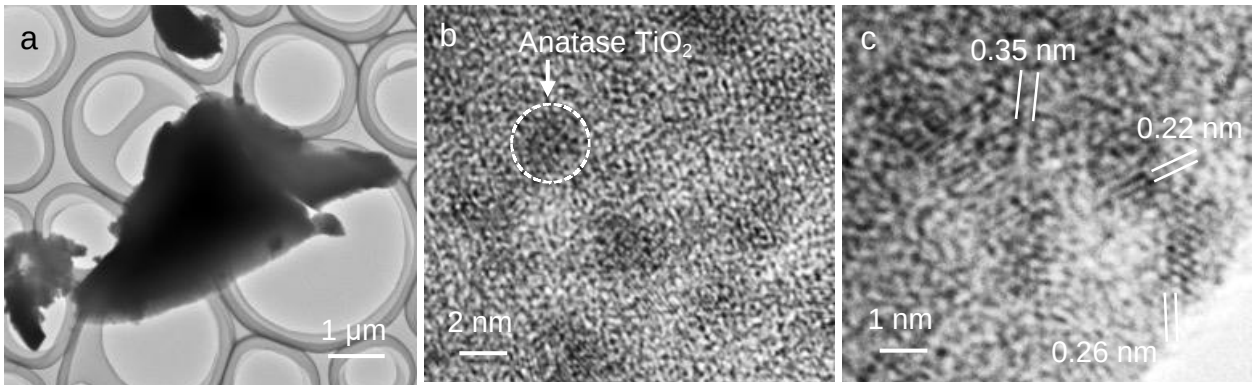

図 2 コーティング液剤の固化体破砕片(a)の透過型電子顕微鏡写真。シリカ樹脂の粒状のアモルファスコントラスト中に約 2 nm 径のアナターゼ酸化チタンナノ粒子が見られる(b, c)。

図 2 は液剤の固化体を砕いて得た試料の透過型電子顕微鏡写真である。破砕粒子(図 2a)の端の薄い部分を拡大すると(図 2b)、マトリックスのシリカ樹脂による粒状のアモルファスコントラストが見られ、そこに直径約 2 nm のナノ粒子が均一に分散している様子が見てとれる。ナノ粒子の高分解能像(図 2c)には特徴的な格子縞が見られ、その間隔からアナターゼ型酸化チタンであることが示唆される。粉末 X 線回折パターンにはナノ粒子からの弱くブロードな回折強度がアナターゼのメインピーク位置に観測された。

アナターゼ酸化チタンナノ粒子の存在を明確に示す実験的証拠は、図 3 の X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)実験から得られた。チタン K 吸収端の XANES スペクトルは、酸化チタンの 3 種類の多形であるルチル、アナターゼ、ブルッカイトのスペクトルと比較して、ブロードではあるがアナターゼに最も近いスペクトルを示す。さらに、吸収端より低エネルギーのプリエッジ領域には、どの多形にも見られる 3 本のピーク(A1, A2, A3)の代わりに 4.968 keV を中心とする 1 本の強いピークが観測される。このスペクトルは非常に乱れた構造を持つアナターゼナノ粒子に対して過去に報告されたものと類似する。以上の結果から、液剤中の TPT は膜形成過程において乱れた構造を持つアナターゼ酸化チタンに変化して 2nm 径のナノ粒子として析出し、シリカ樹脂膜全体に均一に分散していることが分かった。

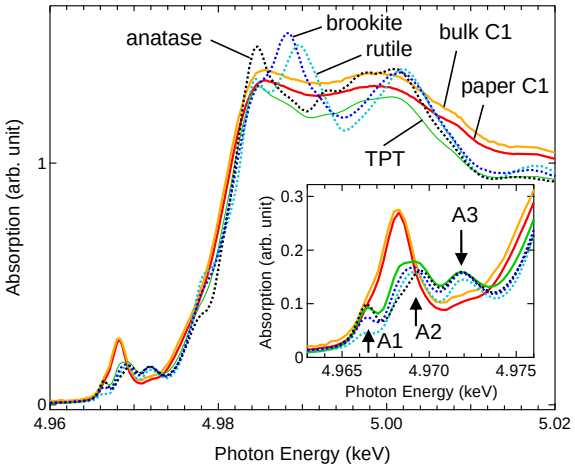

図 3 超越コーティングされた濾紙(paper C1)と液剤を固化したバルク試料(bulk C1)のチタン K 吸収端の XANES スペクトル。参照として、酸化チタンの 3 つの多形であるアナターゼ、ブルッカイト、ルチル、および TPT のみから得た試料(TPT)のスペクトルを示す。

コーティング膜中に存在するアナターゼ酸化チタンナノ粒子の光触媒特性を評価するために、メチレンブルー水溶液の脱色実験、およびバクテリアの滅菌実験を行った。超越コートされたガラス基板をメチレンブルー水溶液に浸すと、メチレンブルー濃度は図 4a のように時間と共に減少し、特に紫外線照射下の明条件では 48 時間後に 1.6%にまで減少した。暗条件で見られる減少はポーラスな膜への吸着によるものであり、明条件での付加的な減少が光触媒効果によると思われる。一方、図 4b のように、超越コーティングされた濾紙上に滴下された黄色ブドウ球菌数は、8 時間後に暗所では約 1 桁、明所では 2 桁以上も減少した。よって明確な光触媒効果があり、これは膜中のアナターゼ酸化チタンナノ粒子によるものと考えられる。しかしながら、これらの効果は一般の光触媒材料の特性と比べてかなり弱い。その原因の一つは膜中の酸化チタンの絶対量が少ないことにあり、防汚・抗菌効果の増強にはコーティング液中の TPT 含有量を増やせばよい。

実際の応用においては、しかしながら、強すぎる光触媒効果が好ましくない場合も多い。例えば一般に利用されている光触媒材料では、基材自身や酸化チタン粒子を基材

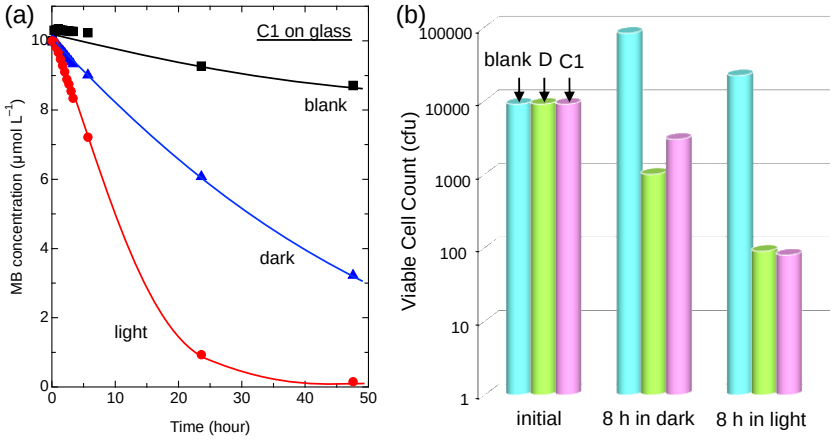

図 4　光触媒効果。メチレンブルー水溶液の濃度(a)と黄色ブドウ球菌コロニー数(b)の時間変化。試料は超越コーティング有り(C1, D)、無し(blank)のガラス基板(a)と濾紙(b)である。「light」は 1 mW cm^{-2} の紫外線照射下における明条件での観察を、「dark」は暗条件を意味する。「blank」も明条件での観察である。(b)の D と C1 はアルコキシシラン成分の異なる液剤を用いた試料である。

に固定するための接着剤が光触媒効果により劣化することがしばしば問題となり、コーティング層が失われて光触媒機能が減衰する。プラスチックを代替するために紙素材を持続的で安定に保護するという観点からは、マイルドな光触媒効果はむしろ有用である。さらに本コーティングでは膜形成過程で自発的にアナターゼ粒子が生成し、それが化学的に極めて安定なシリカネットワークに保持されていることも応用上重要であろう。結果として基材の劣化や酸化チタンの剥離は抑制され、長期間に渡って基材を保護することになる。

以上のようにわれわれの開発した超越コーティング技術は、紙を構成するセルロースファイバー表面に数 μm の薄くポーラスなシリカ樹脂膜を形成し、そこに分散性よく発現した 2nm のアナターゼ酸化チタンナノ粒子は、ポーラスな構造による吸着力に助けられて有機物やバクテリアを有効的に分解することができる。この防汚・抗菌効果を活用すれば、低い耐水性や強度不足などの紙の弱点を克服するとともに、長期間に渡って汚れにくい紙製品を作ることが可能となる。得られたコーティング紙は自然環境下で無害な物質に分解するため、環境に優しい、廃棄可能なプラスチックの代替品となるだろう。これにより、われわれの目標である paper-saves-the-earth-project[4]は一歩前進したと言える。本論文の出版後、特にプラスティック包装やカトラリーの使用規制が進む欧州の多くの企業から問合せがあり、共同研究者の岩宮氏らは様々な応用に向けて精力的に取り組んでいる。超越技術が今後益々発展し、多くの分野で応用されて地球環境問題の解決に貢献し、社会の役に立っていくことを願っている。

[1] Y. Iwamiya, M. Kawai, D. Nishio-Hamane, M. Shibayama and Z. Hiroi, Ind. Eng. Chem. Res. **60**, 355 (2021); https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.0c05173

[2] https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=12021

[3] https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/docs/tayori61-1.pdf

[4] https://hiroi.issp.u-tokyo.ac.jp/saito/Our_topics/entori/2021/3/12_kamiha_de_qiuwo_jiuupurojekutoPaper-saves-the-earth_project.html

[5] Y. Iwamiya, D. Nishio-Hamane, K. Akutsu-Suyama, H. Arima-Osonoi, M. Shibayama and Z. Hiroi, Ind. Eng. Chem. Res. **61**, 6967 (2022); https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c00784

[6] https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=15613