

論文の内容の要旨

生物材料科学専攻
平成17年度博士課程進学

氏名 齋藤 継之
指導教員名 磯貝 明

論文題目 TEMPO-mediated oxidation of native cellulose
(天然セルロースの TEMPO 触媒酸化に関する研究)

近年、天然高分子の有効利用が求められる中で、セルロースやデンプンをはじめとする多糖類の化学改質は、再生産可能で豊富な資源の更なる機能化に向けた重要なアプローチと言える。しかし、従来の多糖類の化学改質は、多くの場合プロセスの環境負荷が高く、生成物の生物分解性も低下してしまう。

環境調和性を備え、簡便かつ低コストである、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル) 等の有機ニトロキシラジカル種を触媒とするアルコール類の酸化プロセスが、90年代半ばより糖化学分野で精力的に検討されている。

多糖類の TEMPO 触媒酸化は、一般的に以下のような特徴を有している。

1. 水系媒体かつ穏和な条件下 (室温・弱アルカリ性) で反応が行える
2. 選択的に1級水酸基を酸化して、カルボキシル基にできる
3. 反応は定量的であり、生成物の収率も高い
4. 生成物は生物分解性だけでなく、代謝性も示す

このようにプロセスと生成物の両特性から見ても、TEMPO 触媒酸化は多糖類の優れた化学改質法といえる。

再生セルロース、アルカリ膨潤セルロース (マーセル化セルロース) に対して

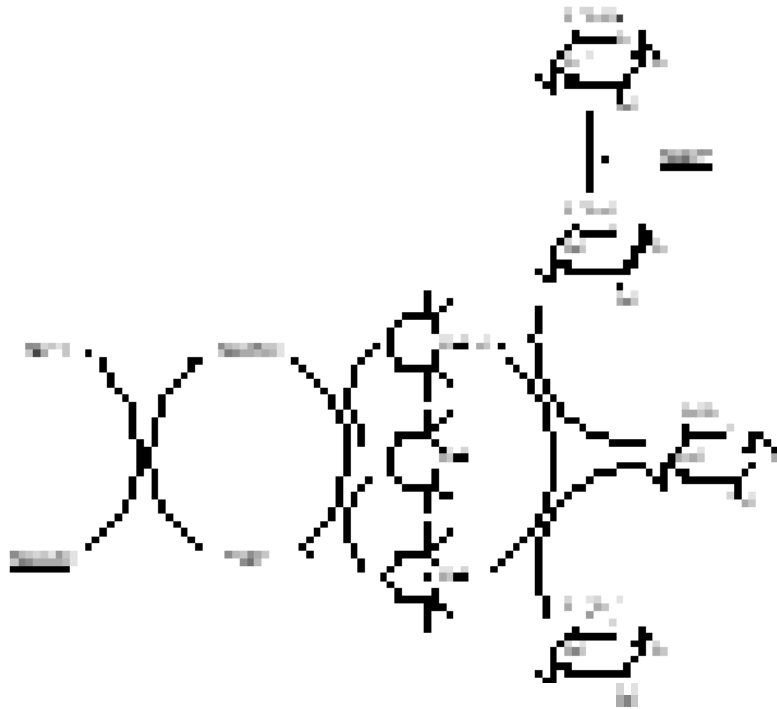


図1 TEMPO 触媒酸化によるセルロース C6 位の 1 級水酸基の選択的酸化機構

TEMPO 触媒酸化を適用すると、セルロース分子の C6 位の 1 級水酸基が全てカルボキシル基に酸化し、均一な化学構造を有する水溶性の β -1,4 ポリグルクロン酸（セロウロン酸）が定量的に得られる。しかし、木材漂白パルプやコットンリンター等の天然セルロース試料に TEMPO 触媒酸化を適用した場合には、ほとんどの生成物が水に不溶のままであり、上記したようなポリグルクロン酸は得られないため、天然セルロースは「TEMPO 酸化に抵抗性のある」多糖と見なされ、十分に検討されてこなかった。

そこで、逆にこの「生成物が固体のままである」という性質に着目し、新しいセルロース系機能材料の創製に向けて、天然セルロースの TEMPO 酸化物を「表面改質物」として改めて解析することを本研究の目的とした。まず、由来の異なる天然セルロース試料（木材、コットン、麻等）に TEMPO 触媒酸化を適用し、酸化によって導入される官能基（カルボキシル基とアルデヒド基）の定量と固体構造の解析（顕微鏡観察、X線回折法、固体NMR法等）により、天然セルロースの TEMPO 酸化物の基礎特性を明らかにした。

天然セルロースの TEMPO 触媒酸化

木材漂白パルプやコットンリンター等の天然セルロース試料に TEMPO 触媒酸

化を適用した場合、セルロース繊維の形態を維持したまま、一定量以内のカルボキシル基とアルデヒド基を任意に導入できる。このとき、繊維を構成する結晶性フィブリル（セルロースマイクロフィブリル）の構造や形態も維持され、フィブリルの表面に露出している1級水酸基（C 6位）が、アルデヒド基を経由してカルボキシル基へと酸化する。

いくら酸化してもカルボキシル基の導入量は一定値を超えないが、その値は理論的に算出されたフィブリル表面の1級水酸基量（約 3.4 基/nm²）と良く対応している。つまり、TEMPO 酸化された天然セルロース繊維は、その構成単位である結晶性フィブリルの表面にカルボキシル基を高密度に有しながら、全体としてバルクの状態を保っていると考えられる。

TEMPO 触媒酸化と微細化処理による天然セルロースのナノファイバー化

天然セルロースの TEMPO 酸化では、上記したように、セルロース繊維を構成する結晶性フィブリルの表面にカルボキシル基（ナトリウム塩型）を導入できる。本研究ではこの酸化物の特性に着目し、TEMPO 酸化した天然セルロース繊維を水中で機械的に微細化することにより、結晶性フィブリルの透明水分散体の調製に成功した（図2）。

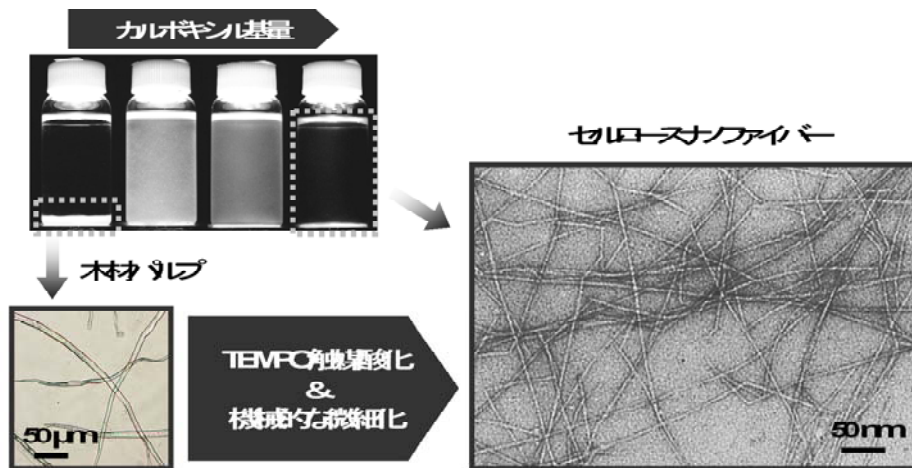


図2 TEMPO 触媒酸化による木材パルプのナノファイバー化

天然セルロース繊維の微細化はこれまでも検討されており、マイクロフィブリル化セルロース（MFC）等のように、増粘剤、ゲル化剤、糊料、安定剤用途に工業化されている。しかし、化学改質されていない天然セルロース繊維では、フィブリル間に多数の水素結合が存在するため、微細化には高エネルギーの機械的な

処理が必要であり、その生成物は数百から数万本のフィブリルの束である。本研究における微細化は、市販のミキサー程度の軽微な処理で十分に済み、ほぼ全試料を太さ約 4 nm で長さ数 μ m のフィブリル（ナノファイバー）として水中で安定に分散させることができる。

TEMPO 触媒酸化による天然セルロース繊維の機能化

金属イオンの吸着：天然セルロース繊維は、太さ数ナノメートルの結晶性フィブリルから構成されるため、大きな比表面積を有している。TEMPO 触媒酸化を天然セルロース繊維に適用した場合、繊維の形態を維持したまま、微細な表面にカルボキシル基を高密度（ $\sim 1.8\text{meq/g}$ ）に導入できる。

この特徴を活かした応用展開として、水中の金属イオンに対する TEMPO 酸化繊維の吸着能を評価したところ、多種の金属イオンについて非常に効率的かつ安定な吸着を示した。特に鉛イオン、銀イオン、カルシウムイオン等の吸着性は高く、対イオンとしてカルボキシル基と等モル比で吸着した。市販の繊維状カルボキシメチルセルロース（CMC）と比べても、TEMPO 酸化繊維の吸着能は大きく上回っており、新たなセルロース系イオン交換材料として期待できる。

湿潤紙力の増強：セルロース繊維表面のアルデヒド基量が大幅に増加するような TEMPO 酸化条件を見出したため、この条件で処理した木材漂白パルプからシート（紙）を作製して強度物性を評価したところ、親水性の高いシートが湿潤状態でも強度を発現した。これは繊維表面のアルデヒド基が、シートの作製時に繊維間でヘミアセタール結合を形成するため、シートとしての耐水性が増加した結果と考えられる。さらに、この繊維表面のアルデヒド基を基点として各種水溶性高分子で繊維間を架橋することにより、湿潤シートの強度は大きく増加した。これらの成果は、湿潤紙力の増強に関して現在急務とされている環境調和型の新しいメカニズムとして、十分に従来法の代替となりえる。