

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻

平成20年度博士課程 進学

氏 名 沖田 祐介

指導教員名 磯貝 明

論文題目 **TEMPO 触媒酸化で得られる**
単一セルロースマイクロフィブリルの構造と特性に関する研究

近年、石油資源依存の軽減を目指し、生物資源の有効活用に対し注目が集まっている。生物資源の内、植物の主要構成多糖であるセルロースは(i)植物が空気中の二酸化炭素を固定化して産生する、(ii)年間産生量が地球上で数千億トンと莫大である、(iii)非可食性である、と機能材料としての利用が期待される素材である。

2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)触媒酸化(図 1)は一級水酸基を選択的に酸化できることから、セルロースをはじめとした多糖類の C6 位のカルボキシル基への変換手法として精力的に研究がすすめられている。天然セルロースに TEMPO 触媒酸化を適用した場合、繊維形状を維持しながらマイクロフィブリル表面にカルボキシル基が導入される。当研究室の検討結果から、得られた TEMPO 酸化セルロース繊維を水中で軽微に機械処理することでマイクロフィブリル単位へのナノ分散が可能であることが明らかになった。このナノ分散フィブリルはイオン交換能・高い親水性・酸素バリア性など優れた性質を持つ新規ナノ材料としての応用が期待できる。

本研究では起源の異なる天然セルロース類へ検討を広げ、それによる酸化機構

及び酸化物の構造解析を目的とした。これらの検討から TEMPO 酸化法の特性を利用したセルロースのフィブリル表面構造の新規分析法としての可能性や材料変換への応用等の観点で求められている有機溶媒中への分散手法についても検討した。

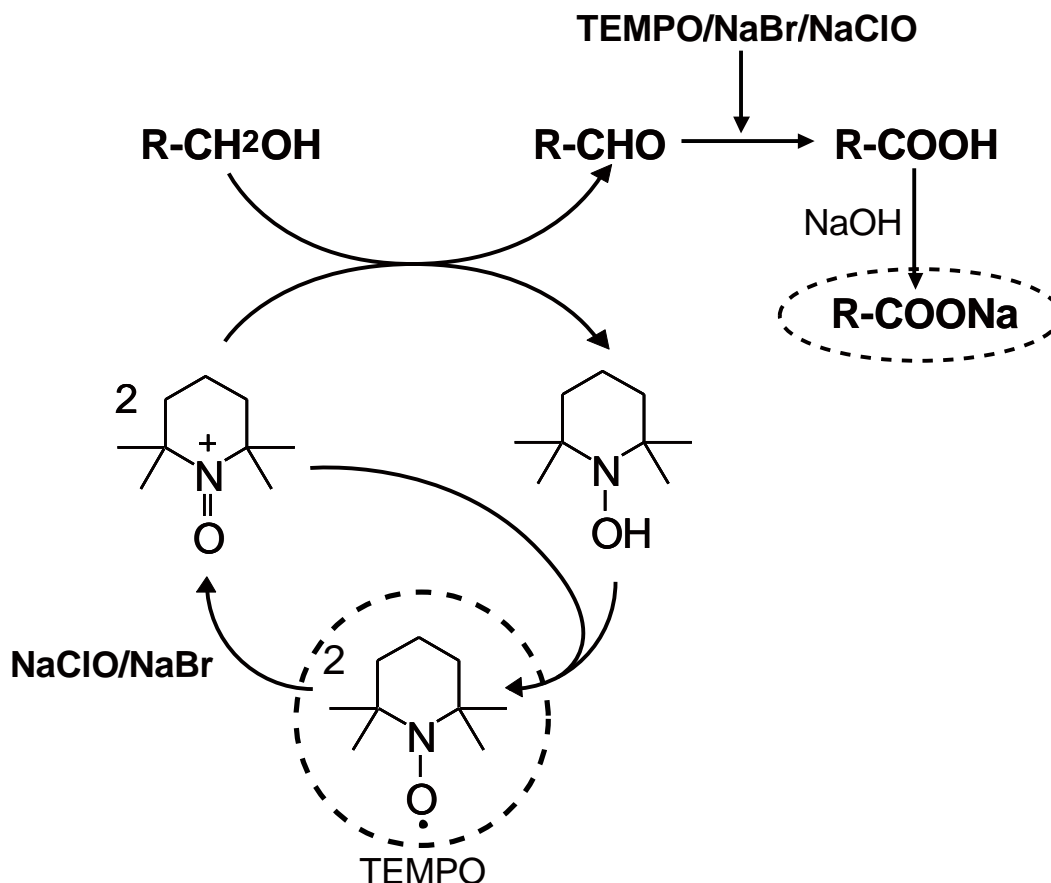


図 1. TEMPO 触媒酸化模式図

各種天然セルロースのTEMPO触媒酸化

木材、コットン等の植物セルロース、ホヤ・バクテリアセルロース・クラドフォラ等の高結晶性セルロースを TEMPO 触媒酸化した。それぞれの TEMPO 触媒酸化物はX線回折パターンおよびそのピーク幅が TEMPO 酸化処理前後で変化せず、全ての TEMPO 触媒酸化物でマイクロフィブリル表面への位置選択的なカルボキシル基導入が確認された。X 線回折パターンから求めた結晶サイズを元に算出した結晶表面の一級水酸基量の計算値と導入されたカルボキシル基の最大量とを比較したところ高い相関が見られた。従って、セルロースの由来によらずマイクロフィブリル表面に露出している C6 位水酸基は選択的にほぼ全てカルボキシル基へ変換されてい

ることが示された。⁽¹⁾

また、セルロース・リグニン・ヘミセルロース間で一部複合体を形成している針葉樹機械パルプに対し、TEMPO 触媒酸化を適用すると、リグニン・ヘミセルロースの可溶化とセルロースマイクロフィブリル表面の酸化が同時に進行し、最終的にほぼ純粋な酸化セルロースが得られることが分かった。この際、リグニンの漂白・ヘミセルロースへの TEMPO 触媒酸化による可溶化によっても次亜塩素酸ナトリウムが消費されるため、次亜塩素酸ナトリウムの消費量は3~4 倍程度となる。得られた固形分に軽微な機械処理をすることで漂白パルプの TEMPO 酸化物と同様にマイクロフィブリル単位で分散したナノファイバーが得られた(図 2)⁽²⁾。

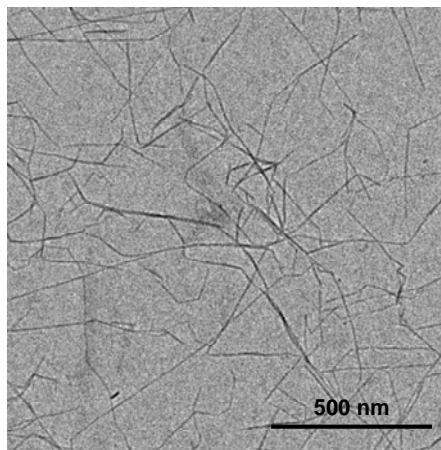


図 2. TEMPO 酸化サーモメカニカルパルプから作製したナノファイバー

セルロースマイクロフィブリル表面のLBL剥離

TEMPO 触媒酸化したセルロースを各 pH・温度条件で処理し、カルボキシル基量及び結晶サイズの変化について確認したところ、アルカリ・高温条件下ではカルボキシル基の導入された表面分子鎖がオリゴマーとして可溶化して除去され、カルボキシル基をほぼ含有しないセルロースが得られることが確認された。

この現象と TEMPO 触媒酸化セルロースのマイクロフィブリルの表面構造を利用し、セルロースマイクロフィブリルの表面剥離→露出した新たなセルロースフィブリル表面に対する再度の TEMPO 酸化を繰り返した。その結果、セルロースマイクロフィブリルの表面が一層ずつはがれる「Layer-by-layer 剥離」が可能であることが確認された(図 3)。

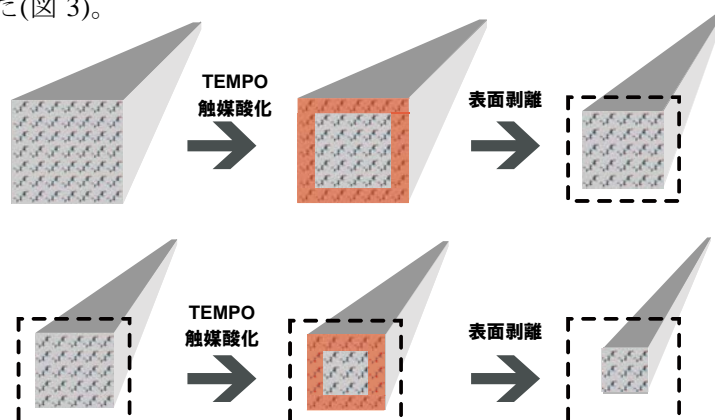


図 3. セルロースマイクロフィブリル表面の Layer-by-Layer 剥離処理模式図

この手法を分析法として応用し、セルロースマイクロフィブリルの構造解析を行った。高結晶性である動物性のホヤセルロース及び植物由来のコットンリントーに上記表面剥離を適用したところ、結晶サイズの減少パターンに違いが見られた(図 4)。これらの結果からホヤセルロースは表面の第一層から結晶に寄与しているのに対し、コットンリントーの場合には TEMPO 触媒酸化後であっても表面に結晶構造の乱れた層が残存していることが示された。

セルロースマイクロフィブリルの有機溶媒中への分散

TEMPO 酸化セルロースマイクロフィブリル表面に存在するカルボキシル基の対イオンは、元々ナトリウム塩型であり、水中で電離しやすい構造を有している。しかし、この塩構造が有機溶媒中ではマイナスに働き電離を阻害するため、ナノ分散が不可能であった。そこで、塩酸処理を通してナトリウム塩型からプロトン型へ変換したマイクロフィブリルを調製し、その有機溶媒へのナノ分散性を確認したところ、高収率でセルロースマイクロフィブリルが DMAc、DMF、DMI 等の非プロトン性極性有機溶媒中へナノ分散することを見出した。(図 4)

マイクロフィブリル表面の荷電状態を電位測定により確認したところ、カルボキシル基プロトン型は電離しており、電荷反発が要因となり安定分散していると考えられる。⁽³⁾






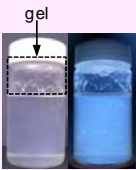
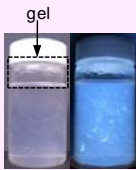
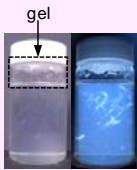
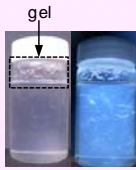

	DMAc	DMF	DMI	NMP	DMSO
TOC-COOH					
Dispersibility	+	+	+	+	±
TOC-COONa					
Dispersibility	-	-	-	-	+

図 4. 有機溶媒中へ分散させたセルロースマイクロフィブリルの写真
(左:通常光下、右:偏光板間)

1) Okita, Y., Saito, T., Isogai, A., *HOLZFORSCHUNG*, **2009**, 63, 529-535

2) Okita, Y., Saito, T., Isogai, A., *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 1696-1700

3) Okita, Y., Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A., *Biomacromolecules*, **IN PRESS**