

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 沖田 祐介

植物の主要構成多糖であるセルロースは植物による二酸化炭素の固定化物で、年間産生量が数千億トンと膨大で非可食性であるため、循環型社会対応の機能材料としての更なる有効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) 触媒酸化は1級水酸基を選択的に酸化できることから、セルロース等にカルボキシル基を導入する手法として研究が進められている。各種天然セルロースに 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。また、得られた TEMPO 酸化セルロース繊維を水中で解繊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から得られるフィルムは、酸素バリア性など優れた性質を持つ新規バイオ系ナノ素材として期待できる。

そこで本研究では、起源の異なる各種天然セルロースへの TEMPO 酸化反応の適用を検討し、酸化機構および酸化物の構造解析を行った。すなわち、木材、綿等の植物セルロース、ホヤ、バクテリアセルロース、藻類等の高結晶性セルロースを各種条件で TEMPO 触媒酸化し、得られた TEMPO 触媒酸化物のX線回折パターンおよび生成したカルボキシル基量を測定した。その結果、全ての TEMPO 触媒酸化物において、天然セルロースマイクロフィブリル表面の1級水酸基への選択的な酸化→カルボキシル基への変換が確認された。

X線回折パターンから得られた結晶幅に基づいて算出した結晶表面の1級水酸基量の計算値と、実際に導入されたカルボキシル基の最大量を比較したところ、いずれの場合も高い相関が見られた。従って、最大量のカルボキシル基を生成する TEMPO 触媒酸化条件では、セルロースの起源、結晶幅の大小によらず、結晶性セルロースマイクロフィブリル表面に露出している C6 位の1級水酸基が選択的に、ほぼ全てカルボキシル基へ変換されていることが明らかになった。

続いて、セルロース・リグニン・ヘミセルロースが木材成分と同様に共存する針葉樹材機械パルプに対して TEMPO 触媒酸化を行った。その結果、非晶性のリグニン・ヘミセルロースの水可溶化-除去と結晶性セルロースマイクロフィブリル表面の C6 位のカルボキシル基への酸化が同時に進行し、最終的にほぼ純粋な TEMPO 酸化セルロースが得られた。その際、リグニンの酸化分解、ヘミセルロースの TEMPO 触媒酸化による水可溶化反応にも次亜塩素酸ナトリウムが消費されるため、その消費量は漂白クラフトパルプの3~4倍程度となった。水不溶の固形分として得られた TEMPO 酸化セルロース成分に対して水中で軽微な機械処理を行うことで漂白クラフトパルプの TEMPO 酸化物と同様にマイクロフィブリル単位で分散した TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルが得られた。

天然セルロースの TEMPO 触媒酸化物を pH の異なる水中で加熱処理し、カルボキシル基量および結晶幅の変化について検討した。その結果、アルカリ性下 100°C で処理することにより、TEMPO 酸化によって導入されたカルボキシル基を有するマイクロフィブリル表面の酸化セルロース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た。この現象と TEMPO 触媒酸化が結晶性セルロースマイクロフィブリルの表面の C6 位のみにかかる特徴を利用し、「セルロースマイクロフィブリルの表面分子の剥離→露出させた新たなセルロースフィブリル表面に再度の TEMPO 酸化」処理を繰り返した。その結果、セルロースマイクロフィブリルの表面に生成した TEMPO 酸化セルロース分子を一層ずつ剥離可能であることが確認できた。この「Layer-by-layer 剥離」手法を、高結晶性であるホヤセルロースおよび植物由来の綿リントーに適用したところ、結晶サイズの減少パターンに違いが見られた。すなわち、ホヤセルロースは表面の第一層のセルロース分子でも結晶に寄与した規則的な構造を有しているのに対し、綿リントーの場合にはフィブリル表面に結晶構造の乱れた非晶層が存在していることが示された。

続いて、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリルを疎水性高分子材料と複合化することで、高強度軽量化コンポジット材料の開発を目指すため、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をナトリウム塩型からプロトン型へ変換し、有機溶媒への分散性を検討した。その結果、TEMPO 酸化セルロースマイクロフィブリルは DMAc、DMF、DMI 等の極性有機溶媒中でもナノ分散することを見出した。マイクロフィブリル表面の荷電状態を ζ 電位測定により確認したところ、カルボキシル基のプロトンは電離しており、フィブリル間の電荷反発によって有機溶剤中で安定分散している。

以上のように、TEMPO 酸化セルロースのナノフィブリル化と構造解析という手法を用いることにより、天然セルロースの結晶表面の固体構造、TEMPO 酸化反応機構、他の高分子との複合材料化へ利用の可能性などを明らかにすることができ、学術的にも応用技術としても貴重な成果を得ることができた。これらの研究成果は、セルロースの基礎科学はもとより、新規バイオ系ナノ材料開発分野の観点からも高く評価される。従って、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。