

TEMPO触媒酸化による綿繊維構造物の高機能化に関する研究

著者	由井 美也
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006910

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 由井 美也

衣料素材として綿セルロースは現在でも広く利用されており、表面改質等による機能化方法も多数提案されている。しかし、衣料材料としての強度、柔軟性、加熱変色耐性等の基本物性を保持しながら、効率的に新たな機能を付与する改質技術は報告されていない。したがって、本来の綿セルロースの基本物性を維持できる温和な化学改質—機能付与方法が開発されれば、新たな衣料素材としての利用拡大が可能となる。そこで本研究では、綿布の温和な化学改質法として、TEMPO 触媒酸化条件の詳細な検討を行い、反応条件と TEMPO 酸化綿布のカルボキシル基量および重合度の関係を検討した。

粘度平均重合度 (DP_v) 2200 綿布のニットを用い、導入するカルボキシル基量の目標値を 0.35mmol/g と軽微な化学改質として従来行われている pH 10 での NaClO/NaBr/TEMPO 系酸化を行い、導入されたカルボキシル基量と重合度の変化を検討した。その結果、カルボキシル基の導入は確認できたものの重合度が低下し、その結果、綿布としての強度が大きく低下した。この強度低下の原因として、アルカリ条件下でのセルロース分子鎖のβ脱離反応と、共存する NaClO による酸化分解により大きく重合度が低下したためと考えられる。

そこで、主酸化剤として NaClO₂ を用いる NaClO₂/NaClO/TEMPO 系酸化反応により、セルロースの低分子化を抑えた TEMPO 触媒反応について検討した。従来法のアルカリ条件に比べ、綿布の強度はアルカリ条件より抑えられているが、目標のカルボキシル基導入条件では繊維の脆化が大きく、強度低下は抑えられなかった。

従来法の NaClO/NaBr/TEMPO システムにおいて反応初期の段階ではアルデヒド基とカルボキシル基の両方が生成する。そこで、より多くのアルデヒド基とカルボキシル基生成させた段階で TEMPO 触媒反応を終了し、生成しているアルデヒド基を NaClO₂ により酸化することにより綿布の強度低下を抑える検討を行った。その結果、綿布の強度は大きく向上し衣料材料として用いても問題のないことが確認された。さらに、添加する NaBr についても最適量があることが確認された。しかし、TEMPO 酸化綿布では加熱後の白色度低下があり、その原因がセルロース C6 位以外の C2 位あるいは C3 位の酸化によるケトン基であることが確認された。

加熱処理での酸化綿布の黄変原因であるケトン基の生成について、併用添加する NaBr の酸化反応における役割を検討した。NaBr の役割が NaBrO の生成に関与している以外に、塩析作用による 1 級水酸基への酸化型 TEMPO 分子の吸着を促進しているのではないかと考え、染料の綿布への効率的な塩析吸着に効果のある Na₂SO₄ を NaBr 代替として用いる、新たな NaClO/Na₂SO₄/TEMPO 酸化系で実験を行った。NaBr に比べ反応効率はやや低下

したものの、目標値となるカルボキシル基量の導入は確認された。NaBr に比べ綿布の加熱処理後の白色度低下は抑えられたが、セルロース C2 位あるいは C3 位の酸化によるケトン基は生成していた。繊維断面の SEM-EDX から NaClO/NaBr/TEMPO に比べわずかに NaClO/Na₂SO₄/TEMPO の方が繊維の内部に均一にカルボキシル基が分布していた。しかし、綿布の物性も衣料材料として用いても問題ないレベルであり、機能性の面では高い消臭性能が確認された。

そこで、新たに見出した NaClO/Na₂SO₄/TEMPO 系におけるセルロースの酸化反応機構を解明するため、TEMPO を検出一定量可能である電子スピン共鳴スペクトル (ESR) を用いた検討を行った。TEMPO/NaBr/NaClO 系では、従来提案されていた反応機構である「系内での NaBrO の生成と、それによる酸化型 TEMPO の効率的な生成によるセルロースの C6 位のカルボキシル基への変換」を支持する結果が得られた。一方、綿布の新たな酸化反応系である NaClO/Na₂SO₄/TEMPO 系では、反応液中のラジカルが消失することがなかったことから、綿布の酸化-カルボキシル基の効率的な導入が従来系とは異なった反応機構で進むことが示された。また、4-AcNH-TEMPO は TEMPO と類似した酸化効果、酸化機構で説明できるが、4-HO-TEMPO は酸化効果が著しく低いことを ESR 分析でも確認できた。さらに、TEMPO 酸化処理綿布中の残留 TEMPO 量は ESR では検出限界以下であった。

以上のように、既報の TEMPO/NaBr/NaClO 系に対して、綿布へのカルボキシル基の導入では TEMPO/Na₂SO₄/NaClO 系という新たな酸化反応システムが適していることを見出し、その反応条件を構築することができた。また、得られた TEMPO 酸化綿布の基本物性、加熱による白色度低下挙動、消臭機能、皮膚刺激性、安全性等、洗濯性という観点から検討した結果、十分に実用化可能である結果を得ることができた。これらの研究成果は、学術的にも応用-実用化技術としても重要である。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。