

論文の内容の要旨

氏名 由井（田中）千晶
指導教員名 磯貝 明

論文題目 セルロース布の TEMPO 触媒酸化に関する研究

綿セルロース布（綿布）の化学改質による機能加工は、綿繊維に対して永続的な機能を付与できる反面、衣料用途としては繊維の強度、柔軟性、変色などの問題が発生する。その原因として、綿繊維を化学改質すると、その分子構造を変化させるだけのエネルギーを必要とし、結果的に綿繊維に大きなダメージを与えてしまう。そこで、従来法より緩和な反応である TEMPO 触媒酸化による綿繊維の改質を行うと、綿繊維にダメージを与えることなく、化学改質が可能になり、これまで弱アルカリ性条件における TEMPO 触媒酸化反応条件を検討し、カルボキシ基量および重合度の他に衣料材料としての基本物性である加熱による白色度低下挙動等を検討した。また、TEMPO 触媒反応条件により物性が異なる影響について、反応液中に存在する TEMPO 由来のラジカルを ESR 分析装置で定量することにより反応機構の検証を行った。

本研究では、弱酸性～中性条件でのセルロース綿布の TEMPO 触媒酸化反応を中心に検討した。反応条件が衣料材料としての基本物性に与える影響の要因を解析するため、反応液中に存在する TEMPO 由来のラジカルを ESR 分析装置で定量した。また、弱アルカリ条件での TEMPO 触媒酸化における主酸化剤を、より緩和な条件で反応を進行させる新規酸化剤を検討した。さらには、得られた TEMPO 酸化綿布における風合い計測することにより、TEMPO 酸化綿布の特徴を検討した。また、綿繊維だけでなく、再生セルロース繊維が使用されている医療用酸化セルロース布代替品の開発を目的として、再生セルロース布の酸化により、繊維

の脆化を防ぎながら高濃度のカルボキシ基を導入する TEMPO 触媒反応条件について検討し、現行の医療用止血剤と加工特性・布の機械特性と性能を比較検討した。また、実用化に向けた TEMPO 触媒酸化反応後の反応溶液の排液処理方法についても検討した。

弱酸性あるいは中性条件下での TEMPO 触媒酸化

綿布は糸番手 40/1(DP_v=2200)のニット布とし、繊維強度を維持するために、導入するカルボキシ基量の目標値を約 0.3 mmol/g として反応条件を検討した。TEMPO/NaBr/NaClO 系酸化と比較すると、TEMPO/NaClO/NaClO₂および4-AcNH-TEMPO/NaClO/NaClO₂系酸化反応の方が、重合度低下を抑えながら効率的にカルボキシ基を導入することができた。また、酸化反応直後の反応溶液に直接ブドウ糖を添加した場合、加熱処理による白度の低下と風合いの低下をバランスよく抑えることができた。

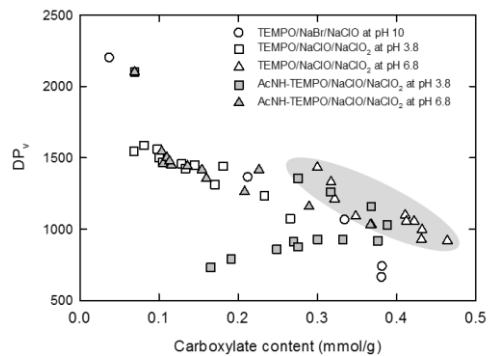


図1 TEMPO 触媒酸化綿布の各反応条件でのカルボキシ基量と重合度の関係性

ESR 分析による TEMPO 触媒酸化反応機構の解析

4-AcNH-TEMPO/NaClO₂/NaClO 系における反応溶液中の TEMPO 由来のラジカル濃度の変化は、共酸化剤である NaClO の濃度に大きく影響されていた。NaClO の存在により TEMPO のラジカル構造がオキシニウム型に迅速に変換し、昇温とともに還元型を経て約半数がラジカル状態へ戻り、昇温後、主酸化剤である NaClO₂ から生成する NaClO により再びオキシニウム型に変換される機構が明らかとなった。また、昇温時に CHO 基から COOH 基まで効率的に酸化され、昇温後は CHO 基量が増加しており、NaClO₂ が NaClO へ分解することで CHO 基から COOH 基へ変換する量が減少し、生成した NaClO によりラジカル構造の 4-AcNH-TEMPO も減少した。TEMPO/NaClO₂/NaClO 反応系の場合でも同様の挙動を示した。

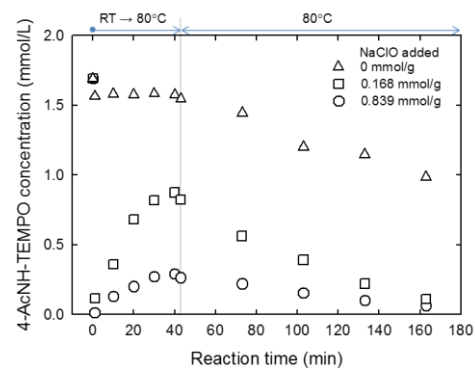


図2 4-AcNH-TEMPO/NaClO/NaClO₂系での様々な濃度の NaClO を添加した場合の 4-AcNH-TEMPO ラジカル濃度の経時変化

ジクロロイソシアヌル酸を用いる綿布の TEMPO 触媒酸化

HOCI を除放する特性を有する SDIC を主酸化剤とした TEMPO/NaBr/SDIC 系酸化では、同条件で NaClO を主酸化剤とする酸化反応よりも、高カルボキシ基量で、高重合度の酸化綿布が得られた。さらに、同じカルボキシ基量の酸化綿布を比較した場合、TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系よりも高重合度となったことから、SDIC を用いることにより、酸化剤がセルロース中の C6 位の 1 級水酸基の酸化に優先的に消費され、重合度低下への寄与が少ないことが示された。さらに、TEMPO 触媒酸化反応後の処理工程を改善することにより洗浄工程が削減でき、その結果酸化綿布の剛軟度も向上させることができた。

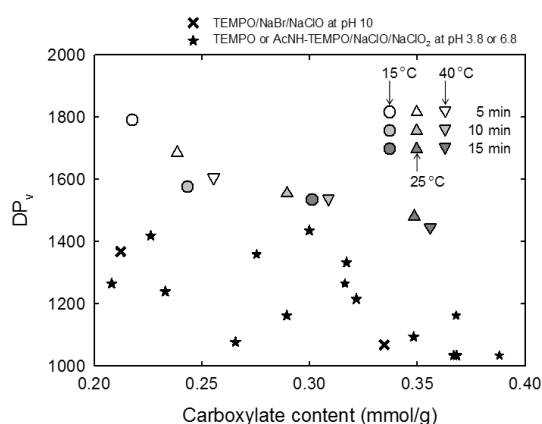


図3 TEMPO/NaBr/SDIC 系の pH 10 条件、TEMPO/NaBr/NaClO 系の pH 10 条件、TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系及び 4-AcNH-TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系の pH 3.8 及び 6.9 条件における酸化綿布のカルボキシ基量と重合度の関係

TEMPO 酸化綿布の風合い測定評価

綿布、TEMPO 酸化綿布、CMC 綿布の風合いを、各力学的特性及び表面特性を KES 計測システムにて計測し、風合い値を算出することで風合い評価を行った。綿布はこしがあってしなやかであり、洗濯後もこし、し

表1 綿布、TEMPO 酸化綿布、カルボキシメチル化綿布の洗濯 0 回の基本風合い値

Sample	KOSHI	FUKURAMI	NUMERI	SHARI	SINAYAKA
Reference	5.79	0.76	4.77	4.69	5.89
TEMPO-oxidized cotton fabric	6.73	2.60	4.66	4.49	4.08
CMC-treated cotton fabric	4.29	3.73	7.94	2.09	4.71

なやかさを維持したがソフトさが失われていた。CMC 綿布は洗濯前にふくらみ、ぬめりがあったが、洗濯後はこしが出てくる結果となった。TEMPO 酸化綿布は、こしがある風合いであったが、洗濯後は綿布および CMC 綿布に比べ、こし、ふくらみが低下した。しかし、しなやかさは綿布および CMC 綿布が洗濯前後で低下しているのに対して、TEMPO 酸化綿布は洗濯前後で増加した。このことから、TEMPO 酸化綿布は、洗濯により、こしおよびふくらみが低下し、しなやかさが増加する特徴を持つことが明らかになった。

再生セルロース布の TEMPO 触媒酸化

止血材として使用することを目的としたレーヨンの TEMPO 触媒酸化反応において、TEMPO 触媒酸化反応系から Na イオンを排除し、酸化剤に Ca(ClO)₂、pH 調整

のため 0.5M KOH を使用することで、繊維構造を維持しながら高カルボキシ基量を生成させることができた。さらに、この TEMPO 酸化方法で生成した COOH は Ca イオンによって架橋していることが推測され、さらに繊維強度を増大させる効果があることが明らかになった。実際の止血効果は、対照であるサージセル®と同等の止血効果があり、短繊維レーヨンの改質試料では、それ以上の止血効果が確認できた。

表 2 TEMPO 酸化反応後工程変更による物性への影響

Post process system	Carboxylate content	DPv	pH of oxidation of rayon fabric	TEMPO concentration in oxidation of rayon fabric (ppm/g)
	(mmol/g)			
Na system	2.854	39	2.0	0.94
Ca system	2.030	49	4.5	0.32

フェントン試薬による N-オキシル化合物の分解

Fe²⁺と H₂O₂を用いる水系でのフェントン反応による TEMPO の分解挙動について、ESR による TEMPO ラジカル強度から算出した TEMPO 濃度変化を検討した。本実験の反応条件では、90 分の処理で TEMPO 由来の N-オキシルラジカルのシグナルが消失し、上澄み液中の TEMPO 成分をほぼ完全に酸化分解することができた。また、4-AcNH-TEMPO、4-HO-TEMPO 水溶液を用いたフェントン反応においても同様の挙動を示した。各種セルロースの TEMPO 触媒酸化反応で生じる洗浄排液中の微量、TEMPO および TEMPO 誘導体成分は、フェントン反応により二酸化炭素、水、無機窒素イオンへと酸化分解されることが示された。

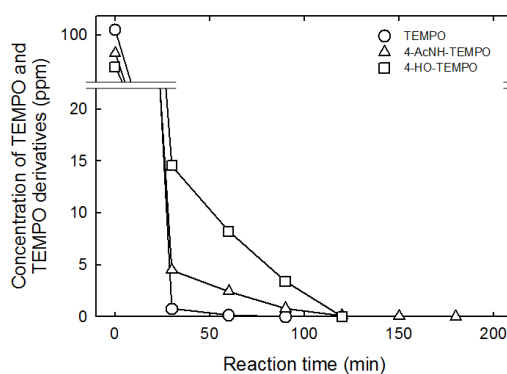


図 4 TEMPO、4-AcNH-TEMPO、4-HO-TEMPO を用いたフェントン反応における、反応溶液中の TEMPO 誘導体濃度の経時変化