

審査の結果の要旨

申請者氏名 田中 千晶

綿セルロース布（綿布）の従来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。一方、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）を触媒とする綿繊維の触媒的酸化反応を行うことで、綿繊維にダメージを与えることなく、機能付与を目的とした化学改質が達成できる可能性がある。そこで本研究では、様々な条件での綿布の TEMPO 触媒酸化反応条件と得られた酸化綿布の物性および風合いを検討した。反応液中の TEMPO ラジカル濃度は、電子スピン共鳴装置（ESR）を用いて定量した。また、医療用止血剤を目的としたレーヨンガーゼの TEMPO 触媒酸化についても検討した。さらに、TEMPO 触媒酸化反応後の廃液処理方法として、フェントン反応による酸化分解についても解析した。

まず、綿布の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 TEMPO 触媒酸化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、綿布の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。そこで、反応溶液中の TEMPO 由来のラジカル濃度の変化について ESR を用いて検討した。その結果、NaClO の存在により TEMPO のラジカル構造がオキソ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量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 により再びオキソニウム型に変換される機構を明らかにした。また、昇温時にアルデヒド基からカルボキシ基へと効率的に酸化が進むことも判明した。

これまでの TEMPO/NaBr/NaClO 系の pH 10 での TEMPO 触媒酸化では、NaClO が強アルカリ性であるために pH 調整の段階でのセルロース分子の低分子化が避けられなかった。そこで、次亜塩素酸（HOCl）を分解するジクロロイソシアヌル酸（SDIC）を主酸化剤とした TEMPO/NaBr/SDIC 系酸化条件を検討した。その結果、NaClO を主酸化剤とする反応よりも、高カルボキシ基量で、高重合度の酸化綿布が得られた。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一部の洗浄工程を削減でき、その結果酸化綿布の剛軟度も向上させることができた。

続いて、対照試料としての未処理綿布、およびこれまで調製した TEMPO 酸化綿布の風合いを、各種力学的特性および表面特性から計測した。綿布はこしがあってしなやかであり、洗濯後もこし、しなやかさを維持したがソフトさが失われた。一方、TEMPO 酸化綿布は、綿布の特徴であるこしがある風合いを維持しながら、洗濯後はさらにしゅり感を有し、ソフトさは変化しなかった。これらの結果から、TEMPO 酸化綿布は肌着としての必要な条件である洗濯後のソフトさを失わないことが判明した。

さらに、医療用止血剤として使用することを目的として、レーヨンガーゼ（再生セルロー

ス繊維)のTEMPO触媒酸化反応を検討した。レーヨンを通常の条件でTEMPO酸化した場合には、水溶性のポリウロン酸になってしまう。しかし、止血剤としてはガーゼの形状を維持しながらTEMPO触媒酸化反応によってカルボキシ基を一定量導入する必要がある。そこで、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調整のためにKOH水溶液を使用することで、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条件を検討した。その結果、目標とする酸化レーヨンガーゼが得られ、この方法で調製した酸化レーヨンガーゼ中のカルボキシ基はカルシウムイオンによって架橋されることで繊維形状が維持されていることが判明し、また、それによってガーゼとしての一定の強度を維持していた。実際の止血効果を動物実験で検討したところ、対照である市販のサージセル®と同等の止血効果があり、短繊維レーヨンをを用いた場合には、それ以上の止血効果が確認できた。

最後に、TEMPO酸化処理後の廃液の環境負荷低減を目的とし、二価の鉄イオンと過酸化水素水を用いるフェントン反応による水溶液中のTEMPOの分解挙動について、ESRによるTEMPOラジカル濃度変化等から検討した。その結果、TEMPO由来のラジカルのシグナルが消失する条件を見出し、廃液中のTEMPO成分を酸化して、二酸化炭素、水、無機窒素イオンへと分解することができた。TEMPOは人工的に合成された化合物であるために、自然界では分解されないため、本実験で得られた結果は工業的なTEMPO酸化綿布、TEMPO酸化レーヨンガーゼの生産においては重要な知見である。

このように、申請者は綿布とレーヨンガーゼの触媒酸化反応条件の詳細な検討と、ESRによるTEMPO濃度の測定から酸化反応機構を解明し、綿布およびレーヨンガーゼの化学改質、および廃液処理技術として実用化可能なレベルに至る研究成果が得られ、多くの関連する新たな知見を得ることができた。これらの成果は学術的にも実用化の面でも画期的である。従って、審査員一同は、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。