

論文の内容の要旨

生物材料科学 専攻
平成 23 年度博士課程 入学
氏 名 由井 美也
指導教員名 磯貝 明

論文題目 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

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。

近年、セルロースの効率的な化学改質方法として TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペジニル-1-オキシルラジカル) による酸化が注目されている。触媒量の TEMPO, NaBr と主酸化剤として NaClO を用いる水系媒体の反応により、水溶性多糖の 1 級水酸基をほぼ全てカルボキシル基へ位置選択的に酸化可能である。再生セルロースに TEMPO 触媒酸化反応を適用した場合には、セルロースの 1 級水酸基が全て酸化され、均一な化学構造を有する水溶性のセロウロン酸 (β -[1 \rightarrow 4]-ポリグルクロン酸) が定量的に得られる。TEMPO 触媒酸化を衣料用綿セルロースに適用し、ドレープ特性の変化等が報告されている。しかし、綿布の基本物性を保持しつつ新たな機能付与の開発・検討には至っていない。

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。特に、既報の TEMPO/NaBr/NaClO 系に対して、TEMPO/Na₂SO₄/NaClO 系を新たな酸化反応システムとして検討した。NaBr は NaClO 共存下で NaBrO を生成し、酸化型 TEMPO 分子（オキソアンモニウム塩）を効率的に生成する触媒機能を有すると報告されている。しかし、その触媒機能だけではなく、疎水基を有する酸化型 TEMPO 分子を効率的にセルロース繊維表面の 1 級水酸基に結合させ、カルボキシル基の生成を促進させる塩析効果の役割も期待される。そこで塩析作用によって染料分子を効率的にセルロース繊維表面へ吸着させる効果がある Na₂SO₄ を NaBr の代わりに用いた。得られた TEMPO 酸化綿布については、基本物性、加熱による白色度低下挙動、消臭性、皮膚刺激性等を評価した。また従来法である TEMPO/NaBr/NaClO 系と TEMPO/Na₂SO₄/NaClO 系における助触媒である塩の役割の差異について、電子スピン共鳴法（ESR）を用い、反応液中のラジカル濃度変化を測定することにより酸化反応機構を検討した。試験においては TEMPO 誘導体である 4-アセトアミド TEMPO（4-AcNH-TEMPO）、4-ヒドロキシ TEMPO（4-HO-TEMPO）の反応性についても比較した。また、衣料用綿布に TEMPO 触媒酸化を適用した際に、処理綿布中に TEMPO 成分が残留している場合には、皮膚に対する安全性の面で課題となる。そこで、TEMPO 触媒酸化後の綿布中の TEMPO 含有量についても ESR を用いて検討した。

弱アルカリ領域での NaClO/NaBr/TEMPO システムの実験

綿繊維構造物(以下綿布)は糸番手 40/1(DP_v=2200)のニット構造物とし、予め綿布に含まれる不純物を除去した試料を使用した。また導入するカルボキシル基量を 0.35mmol/g の軽微な化学改質とした。従来行われている NaClO/NaBr/TEMPO システムでは、カルボキシル基の導入は確認できたものの、綿布としての強度が大きく低下した。強度低下の原因としてアルカリ条件下でのセルロースの β 脱離反応により大きく重合度が低下したものと考えられる。

中性領域での NaClO₂/ NaClO /TEMPO システムの実験

主酸化剤として NaClO₂ を用いる NaClO₂/ NaClO /TEMPO システム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。

弱アルカリ領域での短時間 NaClO/NaBr/TEMPO システムの実験

従来法である 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繊維構造物の強度低下を抑える検討を行った。その結果、繊維構造物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事が確認された。さらに、添加する NaBr についても最適量が確認された。しかし、TEMPO 酸化後のサンプル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であることが分かった。

弱アルカリ領域での NaClO/Na₂SO₄/TEMPO システムの実験

黄変原因であるケトンの生成について、NaClO/NaBr/TEMPO システム実験における NaBr の役割を検討した。そこで NaBr の役割が NaClO との反応から NaBrO の生成し、酸化型 TEMPO 分子の生成以外に塩析作用による 1 級水酸基への吸着と考え、新たな NaClO/Na₂SO₄/TEMPO システムで実験を行った。NaBr に比べ反応効率は悪いものの、カルボキシル基の導入が確認された。NaBr に比べ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カルボキシル基が分布していた。繊維構造物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。

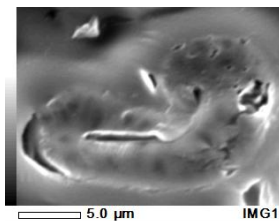


図 1. NaClO/NaBr/TEMPO 繊維断面 SEM

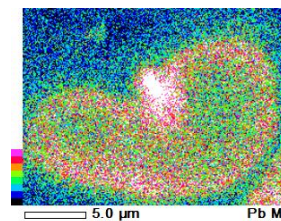


図 2. NaClO/NaBr/TEMPO 繊維断面 Pb 分布

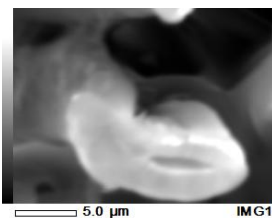


図 3. NaClO/Na₂SO₄/TEMPO 繊維断面 SEM

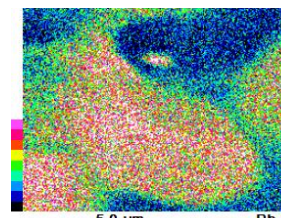


図 4. NaClO/Na₂SO₄/TEMPO 繊維断面 Pb 分布

電子スピン共鳴法によるラジカル解析

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。また、綿布存在下での TEMPO/NaBr/NaClO 酸化では、反応直後には TEMPO が消失し、セルロースの C6 位の酸化の進行とともに液中ラジカル濃度が増加し、反応時間の終点に近い約 15 分後には反応前と同等のラジカル濃度となった。これらの結果から、反応液中のラジカル濃度の経時変化を測定することで、TEMPO 触媒酸化反応の進行をモニターできることが明らかになった。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、綿布の酸化ー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唆された。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。