

特集 水と高分子

# TEMPO 酸化セルロースナノファイバー

## TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers

**Abstract:** Native celluloses can be converted to individual nanofibers 3-4 nm in width and at least several microns in length, by TEMPO-mediated oxidation and the successive disintegration in water. Significant amounts of C6 carboxylate groups are formed selectively on each microfibril surface by the oxidation without any changes in crystallinity or crystal size. Electrostatic repulsion and osmotic effect between anionically-charged cellulose microfibrils bring about the formation of completely individualized TEMPO-oxidized cellulose nanofibers in water. The new cellulose-based nanofibers formed by downsizing process of native celluloses by TEMPO-mediated oxidation are expected to be used as environmentally friendly nano-materials in high-tech fields.

**Keywords:** Cellulose / Nanofiber / TEMPO / Oxidation

### 1. はじめに

高等植物は自らの生命体を維持するために、セルロース分子30～50本からなり、幅3～4 nm、結晶化度75～85%の繊維状のセルロースマイクロフィブリルを構成要素としている。マイクロフィブリルはさらにヘミセルロースとリグニン成分と複合化してフィブリル集合体→繊維→繊維集合体という階層構造を形成して強度を発現している。セルロースマイクロフィブリル間には無数の水素結合が存在しており、長さを維持したまま1本1本のマイクロフィブリル単位に完全に分離することはこれまでは不可能であった。

一方、近年のナノテク・ナノ材料開発に関連してナノファイバーの極限の細さ、膨大な比表面積による特異的光学特性、階層構造化による軽量高強度化などの応用展開が期待されている。多くは高分子の溶液・熔融状態からボトムアップ方式によるナノファイバー形成が主体である。しかし、天然セルロースとして地球上に大量に再生産されるマイクロフィブリルをダウンサイジング化して個々のナノファイバーへの変換が可能となれば、バイオマス資源の有効利用や環境負荷低減など循環型社会の構築につながる。

### 2. セルロースのTEMPO触媒酸化

著者らのグループではセルロースを含む多糖のTEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical, 図1) 触媒酸化について検討してきた。再生セルロー

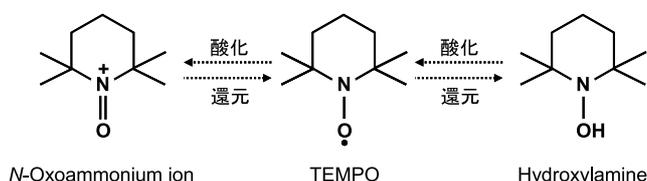


図1 TEMPOの化学構造とその酸化および還元型構造

スを水に分散させ、触媒量のTEMPOを加え、pH10にセットして次亜塩素酸ナトリウム水溶液を室温で加えて攪拌すると2時間以内にセルロースが反応溶液に溶解する。得られた酸化物はC6位の1級水酸基が全てカルボキシル基に変換されており、水溶性の新規β-(1→4)-ポリグルクロン酸(セロウロン酸と命名)が定量的に得られる<sup>1)</sup>。セロウロン酸は生分解性を有する新規高分子電解質として期待されている。

一方、高結晶性の天然セルロースをTEMPO触媒酸化した場合には、水溶性の酸化物は得られず、元の繊維形態、高結晶化度を維持したままカルボキシル基量が数十倍にまで増加する。すなわち、この場合には、酸化によるカルボキシル基の生成は天然セルロースマイクロフィブリル表面にのみ選択的に起こっていることが判明した<sup>2)</sup>。

### 3. 水との相互作用によるナノファイバー化

天然セルロースのTEMPO酸化物は元の繊維形状を維持しているため、ろ過によって容易に洗浄/精製することができ、圧搾して高固形分で保存あるいは運搬できる。このTEMPO酸化セルロース繊維を固形分濃度0.2～1%程度に希釈して水に分散させ、ミキサー等で数分間解繊処理することにより、透明で高粘度のゲルに変換できる(図2)。解繊の程度はTEMPO酸化によって生成させるカルボキシル基量に依存しており、1.3 mmol/g以上であればほぼ全量を透明ゲル化



磯貝 明 Akira ISOGAI

東京大学大学院農学生命科学研究科  
[113-8657] 東京都文京区弥生1-1-1  
教授, 農学博士。  
専門はセルロース化学, 多糖化学, 製紙化学。



図2 繊維状TEMPO酸化セルロースの水中でのミキサー解繊処理による高粘度透明ゲルの調製

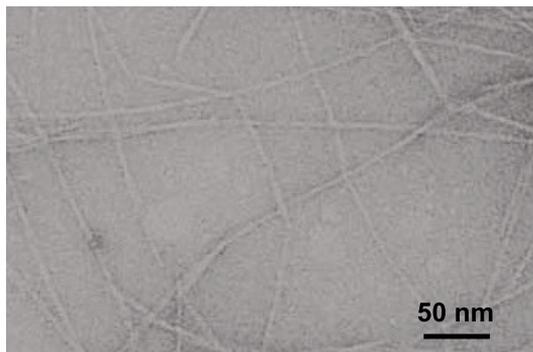


図3 TEMPO酸化セルロースナノファイバーのTEM像

することができる。

この透明ゲルを電子顕微鏡で観察すると、幅3~4 nmで長さが数ミクロン以上の孤立したナノファイバーが確認された(図3)<sup>3)</sup>。すなわち、これまで不可能であった天然セルロースマイクロフィブリルの完全分離分散、すなわちダウンサイジングによるナノファイバー化に初めて成功した。これは、セルロースマイクロフィブリル表面に露出している部分のみのC6位の水酸基がTEMPO触媒酸化でカルボキシル基のナトリウム塩に変換されたことによる。その結果、フィブリル間の無数の水素結合を全て切断するに足る高密度の荷電反発と浸透圧効果が発現するため、水中での軽微な解繊処理によってナノファイバー化が可能となる(図4)。

#### 4. TEMPO酸化セルロース ナノファイバーの応用展開

得られたTEMPO酸化セルロースナノファイバーはカーボンナノチューブに次ぐ細さで500以上の高アスペクト比を有している。このようなセルロース系ナノ素材はこれまでになく、新しい領域をカバーしている。線熱膨張率は高結晶性を反映して約2.7 ppm/Kと極めて低く、極細であるためにキャストフィルムの光透過度は90%以上で高い透明性を有している。また、無数にあるカルボキシル基を接点として新たな改質、機能付与が可能であり、これらの特性を生かして現在共同研究による応用展開を進めている<sup>4)</sup>。

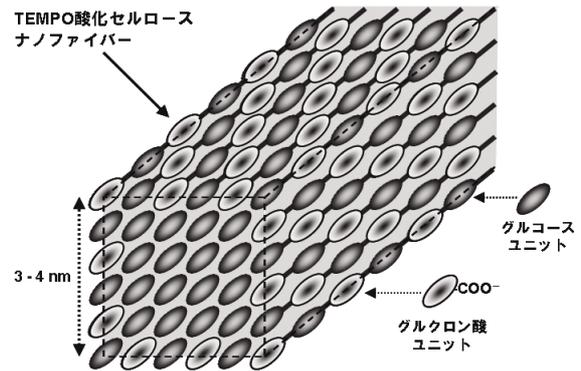


図4 TEMPO酸化セルロースナノファイバーの構造モデル

#### 文 献

- 1) A. Isogai and Y. Kato: *Cellulose*, **4**, 153 (1998)
- 2) T. Saito and A. Isogai: *Biomacromolecules*, **5**, 1983 (2004)
- 3) T. Saito, et al.: *Biomacromolecules*, **8**, 2492 (2007)
- 4) 磯貝 明: 機能紙研究会誌, **46**, 3 (2008)