【一般論文／Transaction】

ジクロロイソシアヌル酸を用いる綿セルロース布の TEMPO 触媒酸化

田中 千晶^{*1}・由井 美也^{*1}・磯貝 明^{*2, #}

^{*1} グンゼ株式会社研究開発部(京都)

^{*2} 東京大学大学院農学生命科学研究科

TEMPO-Mediated Oxidation of Cotton Cellulose Fabrics with Sodium Dichloroisocyanurate

Chiaki Tanaka^{*1}, Yoshinari Yui^{*1}, and Akira Isogai^{*2, #}

^{*1} Gunze Limited, 1 Ishiburo, Inokurashin-machi, Ayabe, Kyoto 623-8512, Japan

^{*2} Graduate School of Agriculture and Life Science, The University of Tokyo,
1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8567, Japan

Abstract: Cotton fabrics were oxidized with sodium dichloroisocyanurate (SDIC) and catalytic amounts of 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) and NaBr in water at pH 9 or 10 and temperatures of 15–40 °C for 5–15 min. The TEMPO-oxidized fabrics were post-treated with NaClO₂, H₂O₂ and NaBH₄. The oxidized cotton fabrics thus obtained had higher carboxylate contents and higher viscosity-average degrees of polymerization (DP_v), compared with the conventional TEMPO/NaBr/NaClO or TEMPO/NaClO/NaClO₂ system when the oxidation was carried out under similar conditions. Because SDIC gradually releases HOCl in water, forming NaOCl at pH 10, this NaClO is preferentially consumed for oxidation of C6-primary hydroxyl groups of cellulose, rather than cellulose depolymerization or formation of C2/C3 ketones. As a result, the decrease in whiteness of the oxidized cotton fabrics without post NaBH₄ treatment after heating was lower than those prepared with TEMPO/NaBr/NaClO system. Moreover, the TEMPO/NaBr/SDIC oxidation of cotton fabrics can be carried out in water at pH 9, which leads to the same carboxylate content as that prepared in water at pH 10 but higher DP_v. Thus, the TEMPO/NaBr/SDIC is an efficient and promising system for oxidation of cotton fabrics with high carboxylate contents and high DP_v values, suitable for functionalization of cotton fabrics for clothes and underwear.

(Received 29 April, 2016 ; Accepted 8 June, 2016)

1. 緒 言

綿セルロースは衣料素材として、ニットや織物等の繊維構造物として多岐にわたり利用されている。これまで、綿セルロースに新機能を付与するために、化学修飾や表面改質、薬剤塗布等による高機能化の研究が数多く報告されている[1–3]。しかし、新たな機能を有しながら、従来の衣料材料としての強度、柔軟性、加熱変色耐性、洗濯耐久性等の基本物性を維持する手法の開発は困難である。新たな衣料素材としての利用拡大のためには、本来の綿セルロースの基本物性を維持可能な、温和な化学改質–機能付与方法の開発が求められている。

一方、水系媒体でのセルロースの位置選択的かつ効

率的な化学改質方法として TEMPO(2,2,6,6–テトラメチルピペリジン–1–オキシラジカル)による触媒酸化反応が注目されている。TEMPO と NaBr を触媒として添加し、主酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)水溶液を用いる常温常圧での TEMPO/NaBr/NaClO 系反応により、水溶性多糖の1級水酸基をほぼ全てカルボキシ基に酸化可能であることが1995年に報告された[4]。この TEMPO 触媒酸化を木材セルロース(製紙用漂白クラフトパルプ)に適用した場合には、セルロースの結晶性マイクロフィブリル構造を維持したまま、その表面に高密度で規則的にカルボキシ基を導入できる[5,6]。

そこで、衣料用綿セルロースの温和な改質–機能化を目的とし、綿布への TEMPO 触媒酸化反応条件と、

corresponding author :

酸化綿布の構造および特性解析等が検討されてきた[7-10]。共触媒であるNaBrをNa₂SO₄に代替したTEMPO/Na₂SO₄/NaClO系酸化反応でも、綿布の改質に十分な量のカルボキシ基を導入可能で、なおかつ重合度低下や加熱処理による白色度低下を制御することができた[8]。また、約0.3mmol/g以上のカルボキシ基を導入したTEMPO酸化綿布はアンモニアや酢酸に対して明瞭な消臭機能を示した[8]。さらに、Na₂SO₄を用いる酸化反応系では、綿セルロース繊維断面方向に偏りなく、均一にカルボキシ基が導入されることが見いだされた[9]。そこで、TEMPO/Na₂SO₄/NaClO酸化系における、酸化型TEMPO分子(TEMPO⁺あるいはN-オキソアンモニウム塩)の生成と反応性、安定性等を、電子スピン共鳴装置を用いて検討した[9]。

一方、pH 10でのTEMPO触媒酸化反応では、主酸化剤であるNaClO添加による綿セルロースの重合度低下が避けられない[9]。綿セルロースの重合度低下は、綿布の剛度の増加、風合いの低下の要因となる。そこで、重合度低下を制御可能な、中性～弱酸性水溶液中での綿布のTEMPO/NaClO/NaClO₂系酸化条件と、酸化綿布の構造および特性を検討した[10]。この中性系TEMPO触媒酸化反応によってセルロースの重合度低下、加熱後の白色度低下をある程度制御することができた。しかし、40～90℃への加温、長時間の反応時間、反応装置の密閉化等が必要となり、実用化には課題があった[10]。

そこで、本研究ではTEMPO触媒酸化反応過程でのセルロースの重合度低下を制御することを目的とし、NaClOの代替としてジクロロイソシアヌル酸ナトリウム(図1)(sodium dichloroisocyanurate:SDICと省略)を検討した。SDICは水に溶解すると、徐々に次亜塩素酸を生成する[11,12]。NaClO水溶液はアルカリ性であるが、SDICは水に溶解しても中性であり、塩素失活がほとんどなく安定である[11,12]。そこで、SDICを使用することで反応初期にNaClOを一度に添加することによるセルロース綿布の重合度低下、それによる綿布の脆化を防ぎ、加えて適正量のカルボキシ基を綿布に導入する酸化反応条件を検討した。

Fig. 1 Chemical structure of sodium dichloroisocyanurate (SDIC) and formation of hypochlorous acid from SDIC in water.

2. 実験

2.1 試料

綿布試料は、糸番手40/1(DP_v=2200)のニット構造物(フライス綿布)を使用した。ニット生地編立時の機械油や綿布自身が含有する不純物を除去するため、非イオン性の界面活性剤(三洋化成工業社製グランアップRS-5000)1g/L濃度、炭酸ナトリウム5g/L濃度の水溶液中で70℃、20分処理後、湯洗浄-水洗し、40℃で2時間処理して含水率を3%程度まで低下させたのち、20℃、65%相対湿度(RH)で24時間調湿した[8-10]。調湿後の含水率は約7%であった。TEMPOおよび各種ニトロキシラジカル、酸化剤等、その他の試薬および溶媒類は、市販の試薬特級品をそのまま使用した。

2.2 TEMPO触媒酸化

TEMPO 2.0gとNaBr 14.0gをイオン交換水2.4Lに添加し、攪拌して溶解させた。続いて未漂白綿布80gを投入し、十分綿布を反応溶液に浸透、浸漬させた。続いて攪拌下に、所定量のSDICあるいはNaClO水溶液を加え、所定のpHに希NaOH水溶液あるいは希HCl水溶液を添加して調整し、酸化反応を開始した。所定の反応時間処理後、反応溶液から酸化綿布を取り出し、イオン交換水にて、常温で十分洗浄後、遠心脱水機(染色堅牢度洗濯試験機:スガ試験機(株)社製LM-12D)を用い、含水率約100%まで脱水した。

2.3 TEMPO酸化綿布の追酸化処理

上記TEMPO触媒酸化処理によりC6位の一部はカルボキシ基に酸化されるが、少量のC6-アルデヒド基が生成する[5,6]。そこで、1.6Lの蒸留水に、25wt%のNaClO₂水溶液216gを加えた後、2.2項で調製した未乾燥のTEMPO酸化綿布を投入、浸漬させ、テクサム技研社製12ELミニカラー染色機を用いて、pH 4、80℃で60分間追酸化処理した(対綿布絶乾重量当たり4%のNaClO₂を使用)。この追酸化処理により酸化綿布中に生成した微量C6-アルデヒド基をC6-カルボキシ基に酸化した[13]。その後、加熱イオン交換水に浸漬して湯洗い、室温イオン交換水に浸漬して十分に水洗し、2.2項に従って脱水した。

2.4 TEMPO酸化綿布の脱NaClO₂処理

2.3項で得られたNaClO₂で追酸化したTEMPO酸化綿布中に微量残存するNaClO₂を分解-除去するため[8-10]、下記の処理をおこなった。2.4Lのイオン交換水に、35wt% H₂O₂水溶液とポリカルボン酸系キレート剤(日華化学社製ネオレートPLC7000)を0.96g添加して攪拌後、1.0M NaOH水溶液にてpH 10.6に調整した。その溶液に未乾燥のNaClO₂追酸化TEMPO酸化後綿布を投入して十分攪拌させた後、再度1.0M NaOH水溶液にてpH 10.6に調整し、2.3項と同装置にて、70℃、20分処理した。その後、処

理綿布を熱水イオン交換水中に浸漬して湯洗い後、室温のイオン交換水中に浸漬-水洗し、2.2項に従って脱水した。

2.5 TEMPO 酸化綿布の還元処理

TEMPO 酸化反応により、C2/C3 位に微量生成したケトン基を水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) で還元処理した。4.0L のイオン交換水に 4.0g の NaBH_4 を溶解させ(この段階で溶液の pH は 11 以上)、2.4 項までに調製した H_2O_2 - NaClO_2 処理した TEMPO 酸化綿布を投入後、希塩酸を用いて pH 10 に調整した。続いて 2.3 項と同装置にて、25℃、20 分追還元処理した後、1.0M HCl 水溶液を添加して生地を含んだまま反応液を中和し、 NaBH_4 を分解した。その後、 NaBH_4 - H_2O_2 - NaClO_2 処理した TEMPO 酸化綿布をイオン交換水中に浸漬して十分洗浄後、脱水し、40℃ で 2 時間乾燥した。

2.6 TEMPO 酸化綿布の分析

TEMPO 酸化綿布中のカルボキシ基量は電導度滴定装置(平沼産業株式会社製 COM-1600)を用い、既報に従って測定した[8-10]。重合度は 2.5 項で還元処理した各種 TEMPO 酸化綿布を 0.5M 銅エチレンジアミン水溶液に溶解させ、キャピラリー粘度法により既法に従って極限粘度を求め、重合度の値に変換した[8-10]。

2.7 加熱による白色度低下測定

NaBH_4 処理前後の酸化綿布を予め 20℃、65% RH で 3 時間調湿し、白色度を分光光度計(Kollmorgen Instruments 社製 WHITE-EYE 3000)を用い、D65 光源 2° 視野で測定し、CIE $L^*a^*b^*$ 表色系で下式により白色度を算出した。

$$\text{白色度}(\%) = L^* - 3b^*$$

その後、酸化綿布を 105℃ で 2 時間加熱処理し、20℃、65% RH で 7 時間調湿して白色度を上記と同じ方法で測定し、白色度低下を次式により算出した: 白色度低下(%) = [(加熱前の白色度) - (加熱処理後の白色度)] ÷ (加熱前の白色度) × 100[8-10]。

2.8 酸化綿布の剛軟性評価

TEMPO 酸化綿布をイオン交換水にて浸漬し、マングルを用いて均一に圧搾してピンテンターで乾燥した。この綿布試料 20×20cm² を 20℃、65% RH で 24 時間調湿し、ハンドロメーター(Handle-O-Meter)を用いて測定した(JIS L-1096E 法)[8]。

3. 結果と考察

3.1 TEMPO/NaBr/SDIC 反応系酸化処理

SDIC を主酸化剤とし、その添加量を変えて綿布に対して pH 10、室温 10 分の処理条件で TEMPO 触媒酸化を行った。対照実験として、従来の NaClO を主酸化剤として綿布に対する TEMPO 触媒酸化を行っ

Fig. 2 Carboxylate content and DP_v of the original cotton fabric and TEMPO-oxidized cotton fabrics prepared by TEMPO/NaBr/SDIC or TEMPO/NaBr/NaClO system with various SDIC or NaClO addition levels in water at pH 10 and room temperature for 10 min.

た。全ての TEMPO 酸化綿布試料は、2.3~2.5 項で示す NaClO_2 追酸化- H_2O_2 処理- NaBH_4 追還元処理を行い、導入されたカルボキシ基量と重合度を比較した。両酸化反応における主酸化剤の添加量に対する、TEMPO 酸化綿布のカルボキシ基量と重合度の関係を図 2 に示す。なお、1 モルの SDIC 添加量は、図 1 に示すように 2 モル分の HClO 添加量に対応するため、図 2 の横軸は SDIC の添加モル量の 1/2 で示す。

図 2 の横軸の値が 1 mmol/g 以下の領域では、主酸化剤として SDIC を用いた場合は、 NaClO を用いる場合よりも、同一添加量で比較した場合に、酸化綿布に導入されたカルボキシ基量が増加し、重合度低下を抑えることができた。両酸化反応系ともに pH 10 で行っているため、中間体として生成する C6-アルデヒド基が pH 10 の条件下で β 脱離反応によって生じる分子量低下は、両反応系で差があるとは考えにくい。SDIC 系の場合には、添加した SDIC が徐々に HClO を放出し、 NaClO に変換されてセルロース綿布中の C6 位の 1 級水酸基を酸化する[11,12]。一方、 NaClO 系の場合には、全量を一度に反応液に加えるため、 NaClO による OH ラジカル等の活性副生成物濃度が高くなり、結果的にセルロースのグルコシド結合の開裂による分子量低下の要因になったと推測される[14]。したがって TEMPO/NaBr/SDIC 系においては、添加した SDIC が綿布のカルボキシ基生成に優先的に消費され、セルロースの重合度低下に消費される量が NaClO 系に比べて少ないことが明らかになった。

3.2 熱処理による白色度低下

TEMPO/NaBr/NaClO 系で酸化処理し、さらに NaClO_2 追酸化しても NaBH_4 追還元処理しない酸化綿布は、熱処理によって黄変することが報告されている[8-10]。TEMPO 触媒酸化反応はセルロースの C6 位の 1 級水酸基を選択的に酸化する。しかし、C2/C

3位も微量酸化されてケトン基が副生するため、それらが熱処理によって黄変する原因となる[15]。したがって、加熱処理による白色度低下を低減するには酸化綿布中に微量副生したC2/C3ケトン基を、 NaBH_4 を用いて還元する必要がある[16]。

そこで、TEMPO/ NaBr /SDIC系とTEMPO/ NaBr / NaClO 系処理で得られた酸化綿布について、加熱処理による黄変化-白色度低下の程度を測定した。両酸化綿布を NaClO_2 で追酸化し、 NaBH_4 による還元処理の有無による、酸化綿布中のカルボキシ基量に対する、熱処理後の白色度低下を図3に示す。なお、熱処理前の酸化綿布の白色度は88~92%であった。 NaBH_4 による追還元処理のない酸化綿布の白色度低下については、両反応系とも生成したカルボキシ基量の増加に伴い、白色度低下が増加した。しかし、白色度低下の程度はTEMPO/ NaBr / NaClO 系の方が大きくなった。この結果から、酸化反応初期に NaClO の全量を添加するTEMPO/ NaBr / NaClO 系では、セルロースのC6位の1級水酸基の酸化反応に加え、C2/C3位のケトン基への酸化の程度も、大きいことを示している。すなわち、図2の結果と同様、 HClO を除放するSDICの方が重合度低下、C2/C3位のケトン基への酸化に消費される量が NaClO よりも少ないと考えられる。

一方、 NaBH_4 による追還元処理後は、両酸化綿布間での白色度低下の差は少なくなった。この結果からも、 NaBH_4 による追還元処理前の白色度低下が、酸化綿布中に副生する微量のC2/C3ケトン基に由来す

Fig. 3 Decrease in whiteness of TEMPO-oxidized cotton fabrics with or without NaBH_4 reduction after heating at 105 °C for 2 h.

ると考えられる。 NaBH_4 による追還元処理後でも、酸化綿布中には加熱処理による白色度低下の要因となる構造あるいは物質が含まれてはいるが、加熱処理による白色度低下が1.5%以下であることは、十分に実用化可能な値と言える。

NaBH_4 による追還元処理は弱アルカリ性条件下で反応が効率的に進むため[16]、 NaClO_2 処理後の脱 NaClO_2 処理である弱アルカリ性下での H_2O_2 処理後、綿布の単離-洗浄処理が不要でそのまま同浴(ワンポット)での還元処理の可能を検討した。すなわち、 NaBH_4 処理を、酸化綿布を単離-洗浄後に行った場合と、 H_2O_2 処理に続けてワンポットで行った場合の、酸化綿布の加熱処理による白色度低下と、剛軟度への影響を測定した(表1)。両酸化綿布共にカルボキシ量は0.33 mmol/gに統一した。

NaBH_4 による追還元処理を同浴処理で行った場合と、別浴処理で行った場合で、加熱処理による綿布の白色度低下には大きな差異がなかった。したがって、同浴処理でも酸化綿布中に存在する微量ケトン基を同程度還元可能である。一方、綿布の剛軟度は同浴処理の方が優れていた。この原因としては、別浴処理と同浴処理での綿布の洗浄回数の差が影響していると考えられる。すなわち、別浴処理では3回分洗浄工程が多くなる。 NaBH_4 による追還元処理は、弱アルカリ性で行うため、還元処理後の残存 NaBH_4 の分解と反応液の中和の際に多量の酸を添加する。その際の反応-洗浄液のpHの繰り返し変化が、セルロースの膨潤収縮処理の繰り返し履歴となり、重合度低下や繊維のフィブリル化が進行し、綿布の剛度が高くなったと推察する。

3.3 酸化反応温度・反応時間の影響

図2の結果から、TEMPO/ NaBr /SDIC系では室温条件、10分の反応時間で、TEMPO/ NaBr / NaClO 系よりも重合度低下を抑えながら、高いカルボキシ基生成量となった。そこで本項では、TEMPO/ NaBr /SDIC系において、反応温度15~40℃、反応時間5~15分の酸化条件に対する、酸化綿布のカルボキシ基量、重合度を検討した(図4)。本項の実験では、 H_2O_2 処理に続く NaBH_4 による追還元処理は、前項の結果に基づいて全て同浴で行った。試験した酸化綿布試料の、還元処理後の加熱処理による白色度低下は0.6%程度

Table 1 The effect of NaBH_4 -treatment method to TEMPO-oxidized cotton fabrics on their whiteness values and bending resistances.

Treatment	Whiteness (%)		Decrease in whiteness after heating	Bending resistance
	Before heating	After heating		
Separate H_2O_2 and NaBH_4 treatments	90.9	89.9	1.0	54
One pot H_2O_2 - NaBH_4 treatment	90.7	89.8	0.9	43

Fig. 4 Carboxylate content and DP_v of oxidized cotton fabrics prepared with TEMPO/NaBr/SDIC system in water at pH 10 under conditions of various temperatures and oxidation times.

で一定であった。図4の結果から、反応温度、反応時間を制御することにより、酸化綿布中のカルボキシ基量、重合度をある程度制御できることが明らかになった。

続いて、図4で得られた結果を、酸化綿布のカルボキシ基量と重合度の関係で示し、対照としてこれまで報告した pH 10 の TEMPO/NaBr/NaClO 系、pH 3.8 あるいは pH 6.8 の TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系あるいは 4-AcNH-TEMPO / NaClO / NaClO₂ 系 (4-AcNH-TEMPO:4-アセトアミド TEMPO) の結果も合わせて示す(図5)。

図5に示すように、TEMPO/NaBr/SDIC 系酸化では、カルボキシ基量の増加に伴い重合度が低下する傾向を示した。しかし、これまで報告してきた他の TEMPO 触媒酸化反応で調製した酸化綿布に比べて、同一カルボキシ基量で明瞭に高い重合度となった。特に、カルボキシ基量 0.35 mmol/g 付近では、高重合度の酸化綿布が得られた。

したがって、反応温度 40°C、反応時間 15 分という過酷な酸化条件でも、HOCl の徐放性により SDIC がカルボキシ基の生成に優先的に消費され、重合度低下に消費される量が少ないと推察できる。セルロース中の C6 位の 1 級水酸基のカルボキシ基への酸化には必ず中間体として C6-アルデヒド基の生成を経ている。それにもかかわらず、SDIC 系では高重合度の酸化綿布が得られたことから、酸化綿布中のセルロースの分子量低下には、C6-アルデヒド基に由来する β 脱離反応だけではなく、NaClO から TEMPO 酸化反応条件で副生する例えば OH ラジカルが関与していると考えられる[14]。

3.4 酸化反応浴の pH の影響

NaClO 水溶液は、水酸化ナトリウム水溶液に塩素ガスを溶解させて製造されるためにアルカリ性であるのに対し、SDIC は水に溶解しても中性を示す。TEMPO/NaBr/NaClO 系によるセルロースの酸化反

Fig. 5 Relationships between carboxylate content and DP_v of oxidized cotton fabrics prepared by TEMPO/NaBr/SDIC at pH 10, TEMPO/NaBr/NaClO at pH 10, TEMPO/NaClO/NaClO₂ and 4-AcNH-TEMPO/NaClO/NaClO₂ at pH 3.8 or 6.8 [8–10].

応では、反応浴の pH は 10 が最適(高カルボキシ基量を与える)と報告されている[5,6]。一方、SDIC 水溶液は中性で、水溶液中で HClO を徐放するため、従来より低い pH で綿布の酸化反応を行うことができる可能性がある。そこで、室温、10 分の反応条件で、反応浴の pH を変化させて酸化綿布を調製し、NaClO₂-H₂O₂-NaBH₄ 処理後のカルボキシ基量と重合度を測定した(図6)。

Fig. 6 Carboxylate content and DP_v of oxidized cotton fabrics prepared with TEMPO/NaBr/SDIC system in water at pH 7–10 and room temperature for 10 min.

酸化綿布のカルボキシ基量は pH の増加に対応して増加した。しかし pH 9 と 10 では、酸化綿布のカルボキシ基量は同等であった。一方、重合度は pH 10 では 1310 に対し、pH 9 では 1410 と高い値となった。TEMPO 触媒酸化反応で、セルロース中に中間体として生成する C6-アルデヒド基はアルカリ性条件下での β 脱離反応による低分子化の 1 要因でもあり[10]、pH を 9 に下げること、すなわち、OH⁻イオン濃度を 1/10 に下げることができれば、対応して β 脱

Table 2 The effect of TEMPO derivatives in catalytic oxidation of cotton fabrics with SDIC in water at pH 10 and room temperature for 10 min on carboxylate content and DP_v of the post NaClO₂-H₂O₂-NaBH₄-treated fabrics and whiteness values of the fabric samples with and without NaBH₄ treatment after heating at 105 °C for 2 h.

TEMPO derivatives	Carboxylate content (mmol/g)	DP _v	Decrease in whiteness of NaBH ₄ -treated sample after heating (%)	Decrease in whiteness of non NaBH ₄ -treated sample after heating (%)
TEMPO	0.334	1310	1.1	2.2
4-AcNH-TEMPO	0.331	1240	1.6	2.3
4-MeO-TEMPO	0.343	1330	1.4	2.6
AZADO	0.260	604	2.2	9.3

離反応によるセルロースの低分子化を抑えることができる。図6の結果から、綿布の TEMPO/NaBr/SDIC 系酸化では、反応浴の pH を 9 に設定可能であると判断した。

3.5 酸化反応における TEMPO 誘導体類の影響

前項までの結果から、綿布の TEMPO 触媒酸化反応で SDIC を主酸化剤として用いることが、NaClO を主酸化剤とする反応系や中性～弱アルカリ性の NaClO₂ を主酸化剤とする反応系よりも、カルボキシ基の導入効率、重合度低下の制御の観点から優れていることが判明した。そこで本項では、綿布の酸化触媒として、TEMPO、4-AcNH-TEMPO、4-メトキシ TEMPO (4-MeO-TEMPO)、2-アザアダマンタン-N-オキシル (AZADO) 間での酸化効果を検討した。

反応条件は 3.4 項と同じく、pH 10 で室温、10 分間に設定した。TEMPO、4-AcNH-TEMPO、4-MeO-TEMPO の添加量は対綿布絶乾重量に対して 0.16 mmol/g に設定し、酸化触媒効率が高い [17] AZADO のみ 1/10 の添加量の 0.016 mmol/g とした。NaClO₂-H₂O₂-NaBH₄ 処理を経た酸化綿布のカルボキシ基量、重合度、および NaBH₄ 処理前後での、加熱処理後の白色度低下度の結果を表 2 に示す。僅かな差異ではあるが、TEMPO、4-AcNH-TEMPO、4-MeO-TEMPO 間では、導入カルボキシ基量、重合度の観点から、4-MeO-TEMPO が優れていた。AZADO を用いた場合には、導入カルボキシ基量も少なく、特に重合度の低下が顕著であり、本綿布の酸化には不適當である。

また、AZADO を用いた場合には NaBH₄ による還元処理前の加熱処理による白色度低下が著しく、C2/C3 位のケトン基への酸化が、他の触媒よりも進むことが推察された [17]。この C2/C3 ケトン基の生成量の増加が、pH 10 での酸化反応中のセルロース重合度の低下原因となっていると考えられる。したがって、表 2 の結果は、4-MeO-TEMPO/NaBr/SDIC 系の反応が綿布の酸化に適していることを示す。

4. 結 論

綿布の温和な化学改質を目的とし、従来の pH 10 での TEMPO/NaBr/NaClO 系、中性～弱酸性系での TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系に対し、安定な固体で水に溶解すると中性で HOCl を除放する特性を有する SDIC を主酸化剤とする弱アルカリ性での TEMPO/NaBr/SDIC 系酸化を検討した。その結果、同じ酸化条件であれば、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。同じカルボキシ基量の酸化綿布で比較すると、中性～弱酸性条件での TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系よりも高重合度となった。これらの結果は、徐放性のある SDIC を用いることにより、この主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を示している。さらに、NaClO₂ による追酸化処理後の弱アルカリ性条件での H₂O₂ 処理に続き、同浴で NaBH₄ による追還元処理することにより、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。また、反応温度 40°C 条件でも重合度低下を抑えながら 0.3 mmol/g 以上のカルボキシ基量が導入可能になった。加えて、反応浴を pH 9 とすることも可能であり、対応して酸化綿布の重合度低下を制御できた。TEMPO 誘導体類の中では、酸化綿布のカルボキシ基量と重合度の観点から 4-MeO-TEMPO が優れていた。

文 献

1. M. Masuda, K. Shiozawa, "Sen-i Kako Gijutsu", Chijin Shokan, Tokyo, p. 156 (1989).
2. Y. Yanai, "Encyclopedia of Cellulose", Ed. by Japan Cellulose Society, Asakura Shoten, Tokyo, p. 502 (2000).
3. The 120 Committee for Fiber and Polymer Processing, "Senshoku Kinou Kakou", Japan

- Society for The Promotion of Science, Tokyo, p. 313 (2004).
4. A. E. de Nooy, A. C. Besemer, H. Bekkum, *Carbohydr. Res.*, **269**, 89 (1995).
 5. T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, *Biomacro-molecules*, **8**, 2485 (2007).
 6. A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale*, **3**, 71 (2011).
 7. Y. Cho, A. Suzuki, E. Hasegawa, M. Miyamoto, M. Ishi, G. Meshitsuka, *Sen'i Gakkaishi*, **65**, 146 (2009).
 8. Y. Yui, C. Tanaka, A. Isogai, *Sen'i Gakkaishi*, **69**, 222 (2013).
 9. Y. Yui, C. Tanaka, A. Isogai, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 53 (2014).
 10. C. Tanaka, Y. Yui, A. Isogai, *Sen'i Gakkaishi*, **71**, 191 (2015).
 11. Y. Kato, A. Horiguchi, M. Hayashi, A. Yabe, *J. Home Econ. Japan*, **20**(1), 46 (1969).
 12. M. Hayashi, *J. Japan Res. Assoc. Text. End-Uses*, **15**, 271 (1974).
 13. R. Shinoda, T. Saito, Y. Okita, A. Isogai, *Biomacro-molecules*, **13**, 842 (2012).
 14. I. Shibata, A. Isogai, *Cellulose*, **10**, 151–158 (2003).
 15. M. Takahashi, *J. Jpn. Soc. Colour Materi.*, **52**(7), 380 (1979).
 16. S. Takaichi, T. Saito, R. Tanaka, A. Isogai, *Cellulose*, **21**, 4093–4103 (2014).
 17. S. Takaichi, A. Isogai, *Cellulose*, **20**, 1979–1988 (2013).