TEMPO酸化セルロースシングル ナノファイバー複合材料

磯 貝 明

Composite Materials of TEMPO-Oxidized Cellulose Single Nanofiber

Akira ISOGAI (Department of Biomaterial Sciences, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan) *aisogai@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

When TEMPO-mediated oxidation is applied to wood celluloses in water at pH 10 under suitable conditions, almost all glucosyl units exposed on crystalline cellulose microfibrils are selectively oxidized to sodium glucuronosyl units. The TEMPO-oxidized celluloses thus obtained have the same fibrous morphologies as those of the original wood celluloses. Mild mechanical disintegration of the fibrous TEMPO-oxidized celluloses in water in turn allows them to be converted to highly viscous and transparent gels consisting of individually fibrillated TEMPO-oxidized cellulose single nanofibers (TOCNs) uniform 3-4 nm in width and over 1 μ m in length. Because anionically charged sodium carboxylate groups are present on the crystalline TEMPO-oxidized cellulose microfibril surfaces in high densities, electrostatic repulsion and osmotic effect efficiently work between the microfibrils, resulting in the complete nanofibrillation of wood cellulose microfibrils. The TOCNs and their counter ion-exchanged TOCNs can be converted to self-standing films, hydrogels, aerogels, multi-layered composite films, polymer-nanocomposites, nanoclay-composites and others, which show high mechanical properties, high optical transparencies, high gas-barrier properties, low thermal expansion coefficients, high thermal stabilities, high catalytic behavior, spider web-like nano-networks, and other unique properties, when prepared under adequate conditions. Thus, TOCNs are expected to be used as new bio-based nanofibers for versatile applications in high-tech fields.

Key Words : Cellulose, TEMPO, Nanofiber, Nanocomposite, Gas Barrier Film, Composite Materials

1. 緒 言

二酸化炭素の排出量を削減し、持続的循環型社会システムの構築を目指す一環として、バイオマスの更なる有効利用が求められている。セルロースは植物主成分^{*)}として地球上で最も多量に蓄積、生物生産されるバイオマスであり、使用量と生産量のバランスが取れている限り、人類に持続的に提供可能な材料およびエネルギー資源といえる。それらの観点から、糖化-発酵-バイオエタノール生産、成形用のセルロースの新規溶剤の探索、バイオプラスチック化、セルロースの化学構造変換と新機能開発など多くの基礎および応用研究開発が進められている。中でも、植物

によって生合成される特有の微細構造を生かしたバイオ系素材としてのナノセルロースは、これまでのところ人工的には造ることのできない多くの優れた特性を有しているため、その調製方法および利用に関する研究が世界的に進められている。

当研究室では多糖類のグリーンケミストリープロセス(有機溶剤を用いず、水系常温常圧で進む環境負荷の小さい化学的物質変換手法)による効率のおよび位置選択的な化学構造変換方法を検討してきた。その過程でセルロースを水に分散させ、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカルの略称)による触媒的酸化処理を行

*) セルロース、ヘミセルロース、リグニンが主成分。木材の場合は主成分の重量が約90%を占める。他は熱水抽出成分、有機溶剤抽出成分、無機物、タンパク質等の副成分。植物の場合、セルロースは主成分のうちの約50%。セルロースとヘミセルロースは多糖であり生分解性がある。リグニンはベンゼン環を有する疎水性の複雑な高分子で、生分解されにくい。炭素含有量が多いため、パルプ製造排液中のリグニン分解物はバイオマスエネルギー源として利用されており、炭素繊維原料等への利用の検討も進められている。

磯貝 明; 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。農博。1985年東京大学大学院農学系研究科博士課程修了。1985年米国IPC化学科博士研究員。1986年東京大学助手。1994年同助教授。2003年より現職。専門はセルロース等の多糖化学。バイオ系ナノファイバー、セルロース学会副会長。日本学術会議連携会員。繊維学会監事。紙パルプ技術協会理事。機能紙研究会理事。

うことにより、元の植物セルロースの結晶構造、結晶化度、結晶幅サイズを変化させることなく、その高結晶性のセルロースマイクロフィブリル表面に露出しているC6位の1級ヒドロキシ基のみ、位置選択的にカルボキシ基に変換できることを見出した。セルロースマイクロフィブリルは、伸びきったセルロース分子鎖30～40本が規則的に集合した束で、幅3～4 nm、長さ数 μm 以上という超極細、高アスペクト比を有する天然の高結晶性ナノファイバーである。植物細胞壁中ではセルロースマイクロフィブリルを骨格として、非晶性のヘミセルロースおよびリグニンが充填されて天然の高強度複合構造を形成し、樹木等の植物の生命を重力、外的応力、生物アタックから守っている。本稿では、このTEMPO酸化セルロースから得られるナノファイバーの調製方法、構造、特性、および複合材料化とその機能についてまとめた¹⁻⁴⁾。

2. 天然セルロースのTEMPO触媒酸化

上質紙製造用の漂白クラフトパルプは、木材のクラフト蒸解処理で単繊維化（パルプ化）し、多段階の漂白処理による精製プロセスで得られる木材セルロースで、セルロース純度が85～95%（残りはヘミセルロース）、長さ1～3 mm、幅数十 μm の繊維形状を有している。この木材セルロースを水に分散させ、触媒量のTEMPOと臭化ナトリウムを加え、主酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)を加えて常温常圧下、pH 10を維持するように希 NaOH 水溶液を添加しながら攪拌することにより、通常2時間以内の処理で木材セルロース中のセルロースマイクロフィブリル表面に露出したC6位の1級ヒドロキシ基がC6カルボキシ基に変換される（Figure 1）^{3,4)}。

木材セルロースマイクロフィブリルの断面形状はほぼ正方形なので、その表面のセルロース約20本分については、ブドウ糖ユニットとTEMPO触媒酸化によって生成したグルクロン酸 Na 塩ユニットが交互に結合した構造を有

Figure 1 Position-selective formation of glucuronosyl units on crystalline wood cellulose microfibril surfaces by TEMPO-mediated oxidation with NaBr and NaClO in water at pH 10¹⁻⁷⁾

し、一方セルロースマイクロフィブリル内の約16本のセルロース分子は酸化されることなく元のセルロースの化学構造を維持している¹⁻⁷⁾。TEMPO触媒酸化では、酸化型のTEMPO分子（オキソアンモニウム塩型構造）が、僅かに電離したC6位の1級ヒドロキシ基に結合－離脱することでC6アルデヒド基が生成し、そのC6アルデヒド基を NaClO が酸化することで、あるいは水和したC6アルデヒド基のヒドロキシ基に再度酸化型のTEMPO分子が結合－離脱することでC6カルボキシ基に酸化される^{3,4)}。

製紙用木材セルロースのように、セルロースマイクロフィブリル間にスポンジ状の非晶性ヘミセルロース成分が10%程度存在することで、酸化型のTEMPO分子が自由に移動でき、結果的に効率的にセルロースマイクロフィブリル表面に露出しているC6位の1級ヒドロキシ基をカルボキシ基に変換できるものと考えられる。したがって、紙パルプ産業によって単離精製プロセスが確立している安価な製紙用の木材セルロースが最もTEMPO触媒酸化反応に適しており、最大で約1.7 mmol/g程度のカルボキシ基を導入することができる³⁻⁷⁾。

TEMPO酸化によってセルロースマイクロフィブリル表面に高密度で親水性のカルボキシ基の Na 塩が生成する。しかし、酸化反応過程では共存する無機塩による塩析効果により、攪拌しても極度に膨潤することなく元のパルプの繊維形状を維持することができる。したがって、酸化反応終了後は通常の製紙用パルプ製造プロセスと同様の水洗－濾過－圧搾の繰り返し処理による洗浄により、繊維状の精製TEMPO酸化セルロースを得ることができ、洗浄排液からTEMPOの回収－再利用が可能となる^{3,4)}。

3. TEMPO酸化セルロースシングルナノファイバーの調製と特性

木材セルロースから得られるTEMPO酸化セルロース

Figure 2 Preparation of completely individualized cellulose nanofibers from wood cellulose by TEMPO-mediated oxidation and successive gentle mechanical disintegration of the oxidized cellulose in water¹⁻⁴⁾

の場合には、カルボキシ基量が約1.2 mmol/g以上であり、未乾燥状態で保存しておけば、再度水に分散させ、軽微な解繊処理（例えば、高速回転ミキサー、二重円筒型ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー処理等）することで、白色のTEMPO酸化セルロース繊維／水分散液が透明高粘度溶液に変化する（Figure 2）^{3,4)}。この透明溶液を希釈して乾燥させ、透過型電子顕微鏡（TEM）あるいは原子間力顕微鏡（AFM）で観察すると、木材セルロース由来の場合には3～4 nmと均一超極細幅で、長さ数 μ mに至るTEMPO酸化セルロースシングルナノファイバー（TOCN）であることが確認できる。「シングル」とは「完全に1本1本に分離したナノ分散状態」を意味している。

TEMPO触媒酸化反応によって、セルロースマイクロフィブリル表面にマイナス荷電を有するC6カルボキシ基のNa塩を高密度で生成することにより、木材セルロースマイクロフィブリル間に水中で強大な静電的斥力と浸透圧効果が作用する。その結果、軽微な解繊処理でもマイクロフィブリル単位までの完全ナノ分散化が可能となる。モデル構造から計算すると（Figure 1）、TOCN表面には1.7カルボキシ基/nm²と高密度でマイナス荷電が存在し、表面荷電の目安であるゼータ電位は-80 mVとマイナスの値が極めて大きい^{3,4)}。

木材セルロース由来のTOCNの幅は均一であるが、長さ・長さ分布はTEMPO酸化反応条件、TEMPO酸化セルロースの水中での解繊条件によって変化する^{7,8)}。また、TOCNの長さ・長さ分布はTOCN自立フィルムおよびTOCN複合化物の物性を支配する重要な因子となる。TOCNの長さ・長さ分布は、TEM画像、AFM画像から測定することできるが、TOCNの重合度あるいは希釈したTOCN／水分散液の粘弾性挙動等からも評価する方法が検討されている^{7,9)}。

実験室レベルで調製した水分散液中のTOCN濃度は1%程度が上限である。すなわち、TOCN／水分散液の99%以上が水であり、キャスト乾燥によるフィルム成形プロセスでの乾燥エネルギーを削減するためには、更なる高固形分化が必要となる。解繊処理時間を延ばすことにより短繊維化すれば高固形分濃度化が可能であるが、その場合には解繊に要するエネルギーが増加し、また、TOCNの特長である高アスペクト比を犠牲にしなければならない。さらに、TEMPO酸化セルロース、TOCNともに生分解性を有しているため、前者は未乾燥状態で保存過程で、後者では水中ナノ分散液での保存過程で、分子量や粘度の低下、カビの発生等を防ぐための対策が必要となる。

4. TOCNバルク材料の調製と特性

TOCNの幅は可視光の波長である400～800 nmよりも十分に小さいため、水中で完全ナノ分散していれば光透過

Figure 3 Aqueous TEMPO-oxidized cellulose single nanofiber (TOCN) dispersions observed with and without cross polarizers, schematic illustration of self-aligned structure of TOCNs in water, and integration modes of TOCNs as building block elements to hydrogels, aerogels and cast films¹⁰⁾

度は95%以上となり、視覚的には透明になる。カルボキシ基量が少ない場合や解繊処理が不十分で部分的にTOCNが解繊しておらず、可視光の波長以上の大きさの凝集体が残っていると水分散液の光透過度が低下するので、光透過度やFigure 3に示すように偏光下でのテクスチャーの発現が「ナノ分散化」の目安となる^{3,4)}。

水中での完全ナノ分散状態では、TOCNは互いの荷電反発によって最密充填になるように配列し、ネマチック相型の自己組織化構造を有している。高結晶性のTOCNエレメントが配列するために、水分散液を偏光下で観察すると静置状態でも特有のテクスチャーが観察される¹⁰⁾。この状態で希酸を加え、TOCN-COONa型の分散液をTOCN-COOH型のゲルに変換して水洗することで、TOCNの自己組織化構造を維持したまま、低固形分濃度でも自立性のある高強度ヒドロゲルが得られる（Figure 3）¹⁰⁾。また、そのTOCN-COOH型ヒドロゲルを凍結乾燥することにより、高比表面積、高圧縮強度のエアロゲルに変換できる。このTOCNエアロゲルに熱可塑性プラスチックを混合加熱成形することで複合化物の調製が可能となる。

TOCN-COONa型の水分散液をキャスト乾燥することで、光学透明性が高くフレキシブルな自立フィルムが得られる（Figure 4）¹¹⁾。TEMPO酸化条件、水中解繊条件によって変化するが、同一条件で調製した針葉樹セルロースおよび広葉樹セルロース由来のTOCN自立フィルムの特性をTable 1に示す^{3,4,11)}。TOCN表面に存在するカルボキシ基のNa塩は荷電反発の要因になるが、ナノファイバー間で水素結合を形成することはできない。しかし、自立フィルム内では高結晶性のTOCNが最密充填構造を形成し

Table 1 Properties of self-standing TOCN films prepared from softwood and hardwood celluloscs, and those of commercial cellophane^{3,4,11)}

Sample	Density (g/cm ³)	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Moisture content (%)
Softwood TOCN	1.46	233	6.9	7.6	13
Hardwood TOCN	1.45	222	6.2	7.0	15
Commercial cellophane	1.35	51	1.2	46.2	18

Figure 4 Light transmittance of self-standing TOCN-COONa films prepared from softwood and hardwood celluloscs, the film appearance¹¹⁾, and plywood like multi-layered structure of cross-section of self-standing TOCN-COONa cast film observed by TEM¹⁰⁾

て積層しているため、セロファンフィルムに比べて高密度で、高い引張強度、弾性率を有している。TOCN-COONa型自立フィルムの厚さ方向の断面をTEM観察すると、合板のような多層型で各層のTOCNの配列角度が変化している特有の構造を有していた (Figure 4)¹⁰⁾。これは、Figure 3で示した水分散液中でTOCNの自己組織化したドメイン構造が積層していることを示している。

そのほかのTOCN-COONa型自立フィルムの特長として、①乾燥条件下での線熱膨張率が2.7 ppm/Kと極めて小さい¹¹⁾、②カルボキシ基の熱分解による脱炭酸により元のセルロースよりも熱分解点が50℃以上低下してしまう (Na塩を他のイオンに交換することなどで熱分解点の改善が可能)¹²⁾、③微量に副生するC6アルデヒド基、C2位のケトン基の存在により加熱処理で着色する可能性がある (NaClO₂による追酸化、NaBH₄による追還元処理で改善可能)⁷⁾、④親水性のカルボキシ基のNa塩が多量に存在するためにフィルムの耐水性が悪い (アルキルケテンダイマー等の疎水性物質を表面処理することで耐水性の向上が可能)¹¹⁾ 等が挙げられる。

TOCN-COONa型フィルムは、乾燥状態での酸素バリア性が著しく高い^{11,13)}。これは、Figure 4に示すようにフィルム内にTOCNが最密充填しており、なおかつ多層構造を形成しているためである。陽電子消滅法によって乾燥状態でのフィルム内の空孔サイズを測定したところ、約0.47 nm径と極めて小さく (酸素分子の動力学的直径が0.35 nm)、フィルムの表面から内部まで均一で、連続孔がないために高い酸素バリア

Figure 5 Oxygen transmission rates of poly (ethylene terephthalate) (PET), poly (lactic acid) (PLA) and TOCN-coated PLA films at 0% relative humidity¹³⁾

ア性が発現することが判明した¹³⁾。

汎用プラスチックであるPETやバイオマスプラスチックであるポリ乳酸 (PLA) フィルムの酸素バリア性は極めて低い。そこで、PLAフィルムに0.8 μm厚さのTOCN-COONa層を塗工して複合化したところ、乾燥条件下では酸素透過度は10万分の1以下にまで低下し、極めて高い酸素バリア性を付与することができる (Figure 5)¹³⁾。また、水中解繊処理条件を変えることでTOCNの長さ・長さ分布を変化させることができ、その結果、TOCN自立フィルムの強度および酸素バリア性も変化する⁸⁾。一方、TOCN-COONaが親水性であるため、高湿度下でのTOCNフィルムの酸素バリア性、水蒸気バリア性は低下してしまう。後述するように、ナノクレイとの複合化等により、この課題をある程度克服することができる。

5. TOCN複合材料の調製と特性

COONa型のTOCNは水あるいはDMSO中でのナノ分散化が可能であり、COOH型のTOCNはDMF, DMAc等の高沸点非プロトン性有機溶剤中でのナノ分散化が可能である¹⁴⁾。したがって、TOCN-COONa型ナノファイバーは水を共媒体としてPVAのような水可溶性の高分子¹⁵⁾、あるいは乳化重合スチレン-ブタジエンゴムのような水系エマルジョン高分子とのナノ複合化が可能となる。また、TOCN-COOH型ナノファイバーはポリスチレン等のDMFに可溶な汎用高分子とのナノ複合化を検討することができる。さらに、TOCN-COONa型のNa塩を長鎖アルキルアミン塩にイオン交換することによる表面疎水化処理で、i-

PrOH中でのナノ分散化が可能となる¹⁶⁾。したがって、鎖アミン塩型 TOCN と *i*-PrOH に可溶な汎用プラスチックとのナノ複合化も検討することができる。このように、TOCN は対イオンの種類や構造をイオン交換処理という簡便な方法で効率的に変化させることにより、親水性～疎水性の幅広い基材とのナノ複合化が可能となるのが特徴である。以下にいくつかの事例を紹介する。

5.1 キチンナノファイバーとの交互積層化フィルム

TOCN が水中ナノ分散する原理を利用して、カニやエビの甲羅、イカの腱の主成分多糖であるキチンからも高結晶性キチンナノファイバーの水分散液を調製することができる¹⁷⁾。キチンナノファイバーは表面の荷電が TOCN とは逆のプラス荷電（キチンマイクロフィブリル表面に存在する C2-NH₃⁺ 基による）を有しているため、スピンコーターを用いることにより、キチンナノファイバー層と TOCN 層をイオンの結合させ、交互に最大 20 層からなるナノ積層複合化フィルムを調製することができる¹⁸⁾。この複合化フィルムの特長として光反射防止効果の発現が挙げられる。通常は多層構造形成による層間界面の増加により可視光透過度は低下するが、この複合化フィルムの場合には逆に光透過度が向上する特性が見出された。

5.2 金属ナノ粒子のその場合合成による TOCN 表面への固定化と触媒機能発現

TOCN 表面には高密度でカルボキシ基の Na 塩が存在しているため、イオン交換処理により効率的に Na 塩を他の金属塩に置換することが可能となる¹⁹⁾。重金属イオン交換した TOCN を加熱処理することなどにより、金属ナノ粒子をその場合合成することができる (Figure 6)²⁰⁻²²⁾。例えば、金ナノ粒子担持 TOCN の場合には金粒子の活性な比表面積を増大できるため、還元触媒効率を 1000 倍以

Figure 6 TEM image (A) and selected area electron diffraction pattern (B) of gold-nanoparticles/TOCN composite material²⁰⁾

Figure 7 Storage moduli of TOCN/poly (styrene) composite films (left) and transparency of 10% TOCN/poly (styrene) composite film and the corresponding TEM image of the film cross section (right)²³⁾

上増加させることができ、繰り返し処理しても高い触媒活性が維持される。

5.3 TOCN とポリスチレンとのナノ複合化フィルム

TOCN-COOH 型ナノファイバーは DMF 中でのナノ分散が可能であるため、DMF に可溶なポリスチレン (PS) を基材として、TOCN をナノフィラーとした複合材料化が可能である。TOCN 複合化ポリスチレンフィルムをキャスト真空乾燥によって調製し、その光学、力学、熱特性を評価した²³⁾。TOCN-COOH を 10% 含有する TOCN/PS 複合化フィルムは、高い光学透明性と、高弾性率を有していた。また、100%PS がゴム状態を示す 110°C 付近での線熱膨張率が 17% 程度であるのに対し、高アスペクト比の TOCN-COOH を 10% 複合化させることにより 0.004% にまで低下させることができた。

これらの TOCN/PS 複合化フィルムの粘弾性測定から、PS のゴム領域での貯蔵弾性率は TOCN-COOH の複合化率の増加と共に向上し、TOCN-COOH を 10% 複合化した場合には 10000 倍以上となった (Figure 7)。フィルム断面の TEM 像から TOCN-COOH が PS 基材中で凝集せずにナノ分散状態を維持しており (Figure 7)、TOCN の高いアスペクト比が複合化フィルムの貯蔵弾性率の顕著な増加に寄与している。

5.4 TOCN とナノクレイとの複合化フィルム

汎用プラスチックの軽量高強度化、ガスバリア性向上等を目的としてナノクレイとの複合化が検討されている。そこで、TOCN-COONa を基材としてモンモリロナイト (MTM) をナノクレイ充填材とする複合化フィルムの調製と特性解析を行った²⁴⁾。その結果、MTM を 5% 含有する複合化フィルムは、600 nm の光学透明性 80% を維持しており、密度増加は僅か 1.3 倍にもかかわらず、弾性率が 1.6 倍、引張強度が 2.4 倍、破断伸びが 2.4 倍、引張破壊仕事量が 6.1 倍、乾燥状態の酸素透過度が 1/5 となった。特に、引張破壊仕事量の増加が顕著であり、硬くても応力を吸収可能な強い（脆くない）MTM ナノ複合化材料を得ることができた。

Figure 8 Transparency of 5% montmorillonite/TOCN composite film and the corresponding SEM image of the film cross section²⁴⁾

X線回折パターンからTOCNとの複合化によりMTMの層間距離が増加していた。TOCNもMTMも水中でマイナスの表面荷電を有しているため、マイナス荷電どうしの静電的反発作用によってMTMの層間が剥離し、ナノ複合化構造を形成したためと考えられる。複合化物断面のSEM画像もMTMの層状構造形成を示していた (Figure 8)。

5.5 TOCNのクモの巣状ナノメッシュ複合化フィルム

TOCN-COONa型水分散液をそのままキャスト乾燥したフィルムは緻密で空隙のほとんどない、TOCNエレメントが自己組織化した酸素バリア性の高い構造になる。一方、TOCN／水分散液に界面活性剤を添加し、ガラス繊維等の空隙のある基材に含浸－風乾することで、クモの巣状のナノ空隙構造を有する複合化フィルムが得られる²⁵⁾。TOCNの高結晶性、高強度から、新規なエアフィルターとしての利用が期待される。

6. お わ り に

豊富な木質バイオマスを経済資源とし、既に産業レベルで確立したパルプ化－漂白プロセスによって供給可能で安価な製紙用木材セルロースを原料として、水媒体常温常圧のグリーンプロセスといえるTEMPO触媒酸化前処理と水中解繊処理によって得られるTOCNは、①完全ナノ分散、②均一超極細幅、③高アスペクト比、④高結晶性、⑤高収率、⑥表面にイオン交換可能なカルボキシ基を高密度で有するなど、特異的な性質を有した全く新しいバイオ系ナノ素材である。しかし、シーズ由来の技術を産業レベルにまで発展させるには課題は山積みである。TEMPO触媒酸化反応の高効率化、TOCN／水分散液の高固形分濃度化、高湿度下での酸素バリア性・水蒸気バリア性付与、高速塗工複合化技術など、さらに多くのブレークスルー技術の開

発と各レベルでの安全性の確認等が求められ、なによりもまずは新しい市場の形成が必要となる。これらの課題を産官学連携により着実に乗り越えることにより、この新バイオ系ナノ材料が、森林産業と先端産業を結びつける新しい流れを築き、関連して新しい学問領域、技術、産業、雇用、商品、市場、文化の創成につながればと期待している。

References

- 1) Isogai, A.: *Kobunshi*, **58**, 90 (2009)
- 2) Isogai, A., Saito, T.: *Biopla J.*, **29**, 12 (2010)
- 3) Isogai, A., Saito, T.; Fukuzumi, H.: *Nanoscale*, **3**, 71 (2011)
- 4) Isogai, A.: *Bulletin of the Tokyo University Forest*, **126**, 1 (2011)
- 5) Hirota, M.; Furihata, K.; Saito, T.; Kawada, T.; Isogai, A.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7670 (2010)
- 6) Okita, Y.; Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **11**, 1696 (2010)
- 7) Shinoda, R.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **13**, 842 (2012)
- 8) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Isogai, A.: *Carbohydr. Polym.*, in press, DOI: org/10.1016/j.carbpol.2012.04.069 (2012)
- 9) Ishii, D.; Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **12**, 548 (2011)
- 10) Saito, T.; Uematsu, T.; Kimura, S.; Enomae, T.; Isogai, A.: *Soft Matter*, **7**, 8804 (2011)
- 11) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **10**, 162 (2009)
- 12) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A.: *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1502 (2010)
- 13) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwamoto, S.; Kumamoto, Y.; Ohdaira, T.; Suzuki, R.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **12**, 4057 (2011)
- 14) Okita, Y.; Fujisawa, S.; Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **12**, 518 (2011)
- 15) Endo, R.; Saito, T., Isogai, A.: *Polymer*, submitted
- 16) Fujisawa, S.; Saito, T.; Isogai, A.: *Cellulose*, **19**, 459 (2012)
- 17) Fan, Y.; Fukuzumi, H.; Saito, T.; Isogai, A.: *Int. J. Biol. Macromol.*, **50**, 69 (2011)
- 18) Qi, Z.-D.; Saito, T.; Fan, Y.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **13**, 553 (2012)
- 19) Saito, T.; Isogai, A.: *Carbohydr. Polym.*, **61**, 183 (2005)
- 20) Koga, H.; Tokunaga, E.; Hidaka, M.; Umemura, Y.; Saito, T.; Isogai, A.; Kitaoka, T.: *Chem. Commun.*, **46**, 8567 (2010)
- 21) Azetsu, A.; Koga, H.; Isogai, A.; Kitaoka, T.: *Catalyst*, **1**, 83 (2011)
- 22) Koga, H.; Azetsu, A.; Tokunaga, E.; Saito, T.; Isogai, A.; Kitaoka, T.: *J. Mater. Chem.*, **22**, 5538 (2012)
- 23) Fujisawa, S.; Ikeuchi, T.; Takeuchi, M.; Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **13**, 2188 (2012)
- 24) Wu, C.-N.; Saito, T.; Fujisawa, S.; Fukuzumi, H.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **13**, 1927 (2012)
- 25) Nemoto, J.; Soyama, T.; Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **13**, 943 (2012)

日本語表記参考文献

- 1) 磯貝 明：高分子, **58**, 90 (2009)
- 2) 磯貝 明, 齋藤 継之：バイオプラジャーナル, **39**, 12 (2010)
- 4) 磯貝 明：東大演習林報告, **126**, 1 (2011)