

7 針葉樹クラフトパルプからTEMPO酸化法により調製したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡観察

花ヶ崎裕洋, 田平公孝, 羽原雄太

Observation by scanning electron microscope of cellulose fiber prepared from conifer kraft pulp by TEMPO oxidizing method

HANAGASAKI Hiromi, TAHIRA Kimitaka and HABARA Yuta

The oxidizing method using the TEMPO catalyst which oxidizes primary hydroxymethyl alternatively on the mild conditions of water solvent attracts attention as technology which produces cellulose nanofiber from pulp or a holocellulose, and many researches are done briskly in recent years. As a TEMPO oxidizing method, the oxidization system of TEMPO/NaBr/NaClO in alkali condition and the oxidization system of TEMPO/NaClO/NaClO₂ system in neutrality to weak-acidity condition are proposed. It is known by β-disconnection at the time of the primary hydroxymethyl carboxylating in the oxidization system of TEMPO/NaBr/NaClO through an aldehyde that cellulose will decompose into low molecules. Observation by the scanning electron microscope of the cellulose fiber prepared from conifer kraft pulp was performed using these oxidization systems, and observation of the difference in form was tried.

キーワード: セルロースファイバー, TEMPO 酸化法, 走査型電子顕微鏡, 針葉樹

1 結 言

木質バイオマスの主成分の一つであるセルロースは、地球上で最も多量に生物生産され、樹木中に蓄積されている均一な化学構造を有する高分子である。木部細胞壁中のセルロースは、幅が約4 nm で高結晶性、高弾性率のセルロースマイクロフィブリル（セルロースナノファイバー）を形成していることが知られている。このセルロースマイクロフィブリルを構造に持つセルロース素材は、石油系合成高分子に代替可能な、あるいはそれを超える優れた特性を有する素材として期待を集め、研究開発が盛んに行われている¹⁾²⁾。

木質由来のパルプやホロセルロースからセルロースナノファイバーを作製する技術として、近年、TEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシラジカル）を用いた酸化法が注目を集めている。TEMPO は水溶性の安定ニトロキシルラジカルであるが、**図1**に示すように、酸化剤や還元剤と反応し、ニトロソニウムイオンやN-ヒドロキシルアミン構造に変化する。

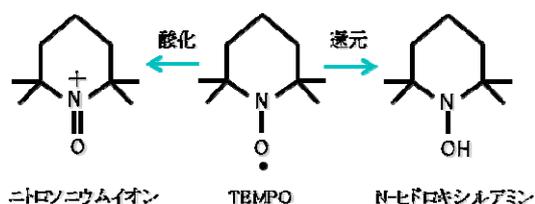


図1 TEMPOの化学構造とその酸化および還元型構造

TEMPO は、水を媒体として常温常圧でセルロースのC6位の1級ヒドロキシル基を選択的にカルボキシル基のナトリウム塩に変換することができる。

TEMPO 酸化されたセルロースは、フィブリル表面にマイナス荷電を有するC6-カルボキシル基のNa塩が高密度で生成するため、水中で強力な荷電反発および浸透圧効果が作用し³⁾⁴⁾、マイクロからナノサイズ幅のセルロースファイバーになることが知られている。

セルロースの化学的改質による高機能材料への利用研究の一環として、針葉樹クラフトパルプにTEMPOを用いた酸化処理で作製したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡観察を行った。

2 実験方法

2.1 TEMPOを用いたパルプの酸化処理

TEMPOを用いたパルプの酸化処理は、「アルカリ条件化でのTEMPO/NaBr/NaClO系の酸化システム」³⁾や「中性から弱酸性条件下でのTEMPO/NaClO/NaClO₂系の酸化システム」⁴⁾が提案されている。これらの酸化システムを用いて、針葉樹クラフトパルプ（アラバマパイン、アルバセル樹種）にTEMPO酸化処理を行った。

(1) アルカリ条件でTEMPO酸化処理

針葉樹クラフトパルプ1.0gに純水100mlを加え、スターラーで攪拌し水分散させた。クラフトパルプ分散水

溶液に、TEMPO (0.2mmol) , NaBr (10mmol) を溶解させた。スターラーで攪拌しながら 10%NaClO 水溶液を 20ml 添加し、0.1M HCl を用いて pH を 9.8 に調整し、TEMPO 酸化を開始した。酸化反応は、50℃の恒温槽の中で行い、30 分毎に 0.1M NaOH を加え、pH を 9.8 付近に調製した。反応時間は 5 時間とした。図 2 にアルカリ条件でのセルロースの酸化反応のシステムを示す。

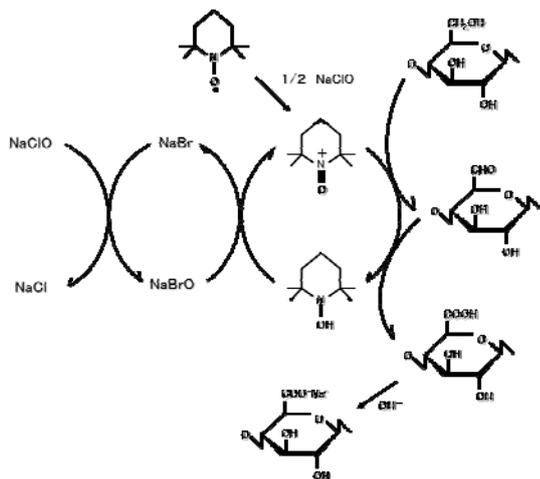


図 2 アルカリ条件での TEMPO/NaBr/NaClO 系の酸化システム

(2) 中性から弱酸性条件 TEMPO 酸化処理

針葉樹クラフトパルプ 1.0g に、pH を 6.8 に調整したリン酸緩衝液 (0.4M, 100ml) を加え、スターラーで攪拌し水分散させた。4-AcNH-TEMPO (0.2mmol) , NaClO₂ (15mmol) を加えて攪拌した後、10%NaClO 水溶液を 20ml 添加し、酸化反応を開始した。酸化反応は、50℃の恒温槽の中で行い、反応時間は 48 時間とした。図 3 に中性から弱酸性条件でのセルロースの酸化反応システムを示す。

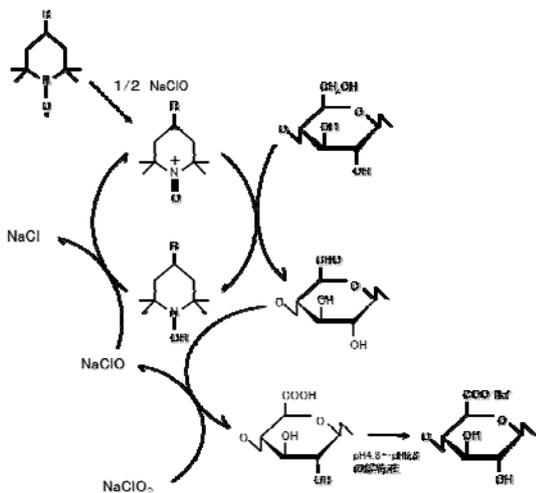


図 3 中性から弱酸性条件での TEMPO/NaClO/NaClO₂ 系の酸化システム

TEMPO 触媒処理した反応溶液を遠心分離機に掛け、沈殿した TEMPO 酸化処理したクラフトパルプと上澄み液に分離した。

2.2 TEMPO 酸化処理パルプ及び水分散セルロースファイバーの走査型電子顕微鏡観察

アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し、遠心分離で沈殿したパルプを蒸留水で洗浄し、105℃で乾燥させ恒量に達した後、重量測定を行った。重量測定後、酸化処理パルプの走査型電子顕微鏡観察を行った。また、遠心分離により得られた上澄み液をエバポレーターで濃縮させた後、105℃で乾燥させ、溶液中に分散したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡による観察を行った。

中性から弱酸性条件 TEMPO 酸化処理し、遠心分離機に掛けた沈殿パルプ、上澄み液についても同様の実験操作を行い、走査型電子顕微鏡観察を行った。

また、原料に用いたアラバマパイン、アルバセル樹種の針葉樹クラフトパルプを 1.0wt%濃度で純水に分散させた後、105℃で乾燥させた試料についても走査型電子顕微鏡観察を行った。走査型電子顕微鏡は日本電子(株)製 JSM-6510A を用いた。

原料に用いた針葉樹クラフトパルプの走査型電子顕微鏡画像を図 4 に示す。針葉樹クラフトパルプは、長さが 1~3mm、幅が 40~70 μm の繊維形状をしていた。

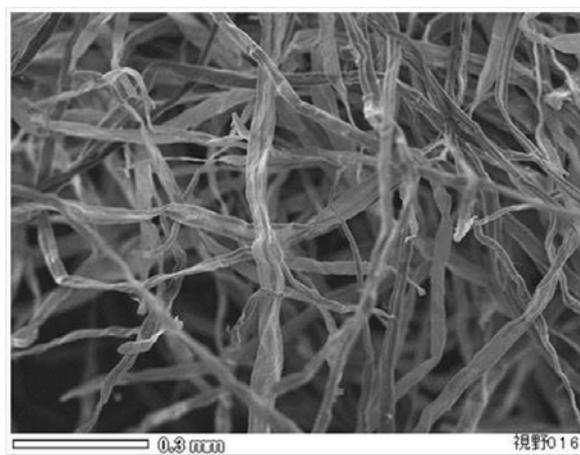


図 4 針葉樹クラフトパルプの走査型電子顕微鏡画像

3 実験結果および検討

3.1 TEMPO 酸化処理パルプの走査型電子顕微鏡観察結果

遠心分離で沈殿した酸化処理パルプの重量測定から得られた割合は、アルカリ条件で TEMPO 酸化処理、中性から酸性条件 TEMPO 酸化処理、共に約 80wt%であった。今回の実験で酸化処理されたパルプは、約 8 割が水溶媒に沈殿し、残りの約 2 割がセルロースファイバー

として水溶媒中に分散していると推定される。

アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し、遠心分離で沈殿した酸化パルプの電子顕微鏡画像を **図 5** に、中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し、遠心分離で沈殿した酸化パルプの電子顕微鏡画像を **図 6** に示す。

アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し沈殿したパルプは、原料の針葉樹クラフトパルプに比べ、長さ、幅、共に小さくなっている様子が観察された。今回の実験では、アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し沈殿したパルプの表面形状の詳細な様子は観察できなかった。中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し沈殿したパルプは、全体としてパルプ形状を保ちながら、局所的に幅が数 μm 以下のファイバーに枝分かれている様子や、パルプ表面から幅が数 μm 以下のファイバーが剥離している様子が観察された。

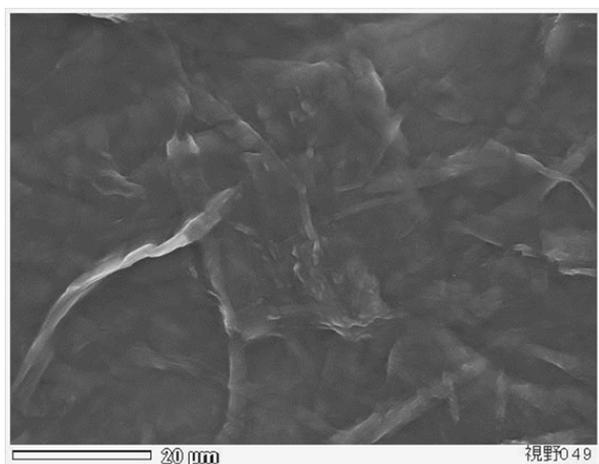


図 5 アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し沈殿したパルプの走査型電子顕微鏡画像

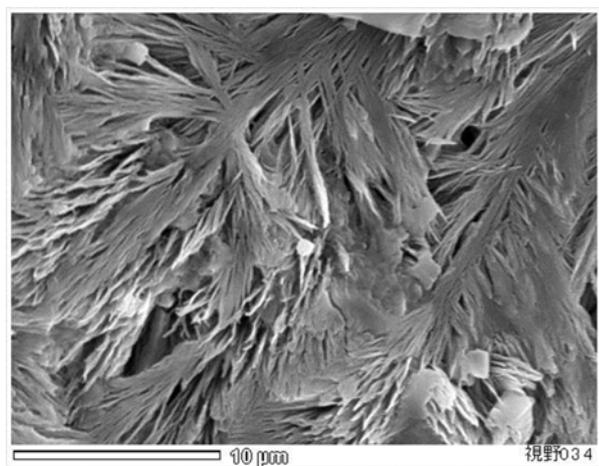


図 6 中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し沈殿したパルプの走査型電子顕微鏡画像

3.2 TEMPO 酸化処理し水溶媒に分散したセルロースファイバーの電子顕微鏡観察結果

アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し、遠心分離で沈殿せず水溶媒に分散したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡画像を **図 7** に、中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し、遠心分離で沈殿せず水溶媒に分散したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡画像を **図 8** に示す。

アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し水に分散したセルロースファイバーは、幅が 300nm 以下、長さが 10 μm 以下の大きさで、長さが短く、剛直性のファイバー形状をしていた。中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し水に分散したセルロースファイバーは、幅が数 μm 以下、長さが数十から数百 μm の大きさで、アルカリ条件で TEMPO 酸化処理したセルロースファイバーに比べ

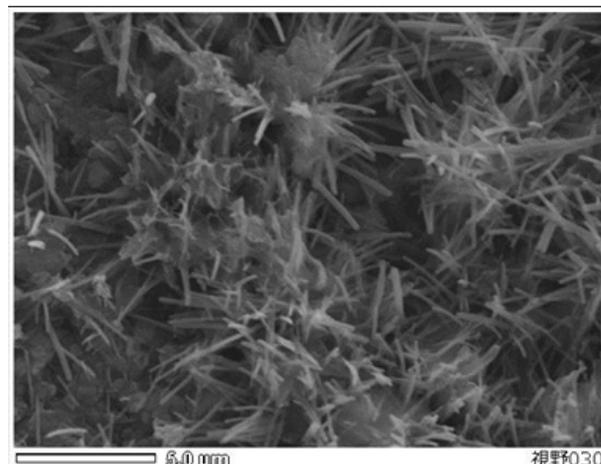


図 7 アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し水に分散したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡画像

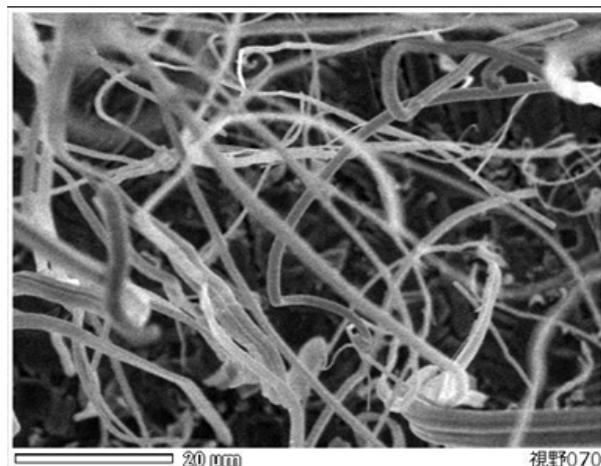


図 8 中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し水に分散したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡画像

高アスペクト比のファイバー形状をしている様子が観察された。

アルカリ条件での TEMPO/NaBr/NaClO 系の酸化システムは、1級水酸基がアルデヒド基を経てカルボキシル化の際の β -脱離により、セルロースが低分子化する⁵⁾⁶⁾ことが知られている。中性から弱酸性条件での TEMPO/NaClO/ NaClO₂ 系のシステムでは、この副反応の割合が少なく、繊維の開裂がアルカリ条件での反応に比べ少ないことが予想される。高アスペクト比のファイバーが必要とされる素材に TEMPO 酸化処理セルロースを利用する場合、中性から弱酸性での処理が有効であると考えられる。

4 結 言

本研究では、針葉樹クラフトパルプにアルカリ条件及び、中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化法による処理を行い、その生成物の走査型電子顕微鏡観察を行った。その結果、以下のことがわかった。

(1) 針葉樹クラフトパルプに TEMPO 酸化法による処理を行うと、遠心分離による沈殿物は、元のパルプよりも小さなパルプに形状が変化していた。中性から弱酸性条件で処理された沈殿パルプは、局所的に数 μm 以下のファイバーに枝分かれしていた。

(2) アルカリ条件で TEMPO 酸化処理し水溶媒に分散したセルロースファイバーは、長さが短く剛直な形状をしていた。

(3) 中性から弱酸性条件で TEMPO 酸化処理し水溶媒に分散したセルロースファイバーは、高アスペクト比のファイバー形状をしていた。

なお本研究を行うにあたり、近畿大学工学部生物化学工学科・化学生命工学科 白石浩平教授よりパルプを提供して頂きました。厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 近藤：木材学会誌，54(2008)，107-115
- 2) B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam: The Canadian Journal of Chemical Engineering. 89(2011)1191-1206
- 3) 磯貝：セルロースの材料科学，東京大学出版会(2001)
- 4) 磯貝：東京大学農学部演習林報告，126, 1-43(2001)
- 5) 齋藤，廣田，田村，磯貝：第 59 回日本木材学会大会研究発表要旨集，58(2009)
- 6) 花ヶ崎，田平，羽原：第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集，172(2014)