

## 4 級ホスホニウムカチオンを用いた TEMPO 酸化セルロースの表面改質と特性解析

(東大院・農) ○廣松雄樹、藤澤秀次、齋藤継之、磯貝明

### 【緒言】

近年、高強度・低熱膨張率・高誘電率などの優れた特性を兼ね備えた木材由来の新素材としてセルロースナノファイバー (CNF) が注目されている。中でも、TEMPO 酸化やリン酸エステル化などの化学改質を経たものは、分散性や成膜性が高く、水系での分散剤や乳化剤、または包材における高ガスバリア膜等として機能用途での実用化が進められている。これら改質型 CNF は比表面積 (約 800 m<sup>2</sup>/g) が極めて大きく、特性が表面構造に支配されるため、効率的な特性発現または独自の機能発現に向けて適切に表面構造をデザインする必要がある。特に溶媒への分散性は、カルボキシ基などの表面官能基が担持しているカチオン種が支配することが知られている。カチオンの電離性が高いほど、溶媒中における CNF 間の電気二重層斥力が高まり、安定な分散体を形成する。本研究では、TEMPO 酸化法で得られた CNF (TO-CNF) の表面カルボキシ基に対して、高電離性のイオン液体カチオンとして知られるトリブチルデシルホスホニウムイオン

([P<sub>4,4,4,12</sub>]<sup>+</sup>) 及びトリヘキシルテトラデシルホスホニウムイオン ([P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>) を修飾し、比誘電率の異なる多様な溶媒中での分散性を評価した。

### 【実験方法】

針葉樹漂白クラフトパルプを出発物質として、既報<sup>1)</sup>に従って酸型のカルボキシ基 (-COOH) を有する TEMPO 酸化パルプを調製した。得られたパルプを水中またはエタノール中に懸濁させ、パルプ中のカルボキシ基を [P<sub>4,4,4,12</sub>]<sup>+</sup> または [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup> の水酸化物で中和した。精製後、当該カチオンで修飾したパルプを各種溶媒に再懸濁し、超音波ホモジナイザー等により TO-CNF へと湿式粉碎した。各溶媒に対する TO-CNF の分散性を評価した。

### 【結果及び考察】

各溶媒中における TO-CNF の分散収率を表 1 に示す。比較として、既報<sup>1)</sup>において良好な溶媒分散性を示した [N<sub>4,4,4,4</sub>]<sup>+</sup> で修飾した結果も併記している。[P<sub>4,4,4,12</sub>]-TO-CNF および [P<sub>6,6,6,14</sub>]-TO-CNF は、共に有機溶媒中で良好な分散性を示した。この結果は、各溶媒中において [P<sub>4,4,4,12</sub>]<sup>+</sup> または [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup> のカルボキシ基塩が電離し、十分な電気二重層斥力が発現したことを示唆している。比誘電率の低い溶媒にも分散した理由として、カチオンを非対称としてイオン結合の強度を低減したこと、カチオンのイオン半径を大きくして電荷密度を下げたことの 2 点が挙げられる。また驚くべきことに、[P<sub>4,4,4,12</sub>]-TOCN および [P<sub>6,6,6,14</sub>]-TOCN のどちらについても水中では全く分散しなかった。これは長く伸びている炭素鎖の影響でカチオンが安定に水和せず、カチオンが電離しなかったためだと考えられる。各分散液の濃度と電気伝導度の関係については当日報告する。

表 1. 各溶媒中における分散収率

| 溶媒<br>(比誘電率)                          | 水<br>(78.5) | メタノール<br>(32.6) | エタノール<br>(24.6) | IPA<br>(20.2) | アセトン<br>(20.7) |
|---------------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------|
| [N <sub>4,4,4,4</sub> ] <sup>+</sup>  | 95%         | 68%             | 94%             | 20%           | 25%            |
| [P <sub>4,4,4,12</sub> ] <sup>+</sup> | 0%          | 94%             | 88%             | 44%           | 24%            |
| [P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sup>+</sup> | 0%          | 97%             | 99%             | 52%           | 33%            |

【参考文献】 1) Shimizu, M. *et al.*, *Biomacromolecules*, **15**, 4320 (2014)

Exploring functionality of TEMPO-oxidized cellulose by surface modification with quaternary phosphonium cation, Yuki HIROMATSU, Shuji FUJISAWA, Tsuguyuki SAITO, Akira ISOGAI: Graduated School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan, Tel: 03-5841-5271, 03-5841-5271, E-mail: hiromatsu-yuki010@g.ecc.u-tokyo.ac.jp