

●次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤としたナノセルロース調製のための新規酸化法 An Oxidation Method for Nanocellulose Preparation using NaClO as an Oxidant

高田 じゅん
Jun Takada

Keywords : Nanocellulose, Oxidation, Sodium hypochlorite pentahydrate, Wood pulp

1 緒言

セルロースは植物の細胞壁の主成分の1つで、地球上で最も多量に存在する有機化合物である。セルロース分子は数千~数万のグルコースユニットがβ-1,4グリコシド結合でつながった高分子であり、隣り合ったグルコースユニットは互いに180°ずつ反転した直鎖状の構造をとっている¹⁾。これは、デンプンの主鎖であるアミロースではグルコースユニットがα-1,4グリコシド結合でつながり、らせん構造をとる²⁾のと対照的である。直鎖状のセルロース分子は分子間の水素結合やvan der Waals力によって結晶状に会合し、セルロースマイクロフィブリルを形成する¹⁾。セルロースマイクロフィブリルの解繊によって得られるナノセルロースは、特異的な形状(高アスペクト比)³⁾や高弾性率⁴⁾、高強度⁵⁾、低熱膨張率⁶⁾という特性から、様々な分野での応用や石油系高分子の代替としての利用が期待されている⁷⁾。

ナノセルロースを調製するには植物繊維を微細にほぐし、直径3~100nmまでにする必要がある³⁾。しかし、ナノセルロース同士は強く会合しているため、ほぐすためには高圧ホモジナイザー⁸⁾や水中カウンターコロジション法¹⁰⁾などで十分に強い力を印加しなくてはならない。そこで機械解繊エネルギーを低減して効率的にナノセルロースを得るためにセルロースマイクロフィブリル表面の化学修飾が適用されてきた¹¹⁾。表面に電荷を付与する官能基変換を行えば、静電反発によってセルロースマイクロフィブリルの凝集を抑えることもできる。

セルロースマイクロフィブリル表面の化学修飾としてよく用いられるのが、グルコースユニットの水酸基を酸化してカルボキシ基とする方法である。その方法としてC6水酸基を直接酸化する方法があり、二酸化窒素による酸化¹²⁾や、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジルオキシ(TEMPO)ラジカルを用いた方法¹³⁾が報告されている。その他にC2とC3のグリコールを酸化的に開裂し、カルボキシ基を導入する方法もある。C2とC3へのカルボキシ基導入は四酢酸鉛¹⁴⁾や過ヨウ素酸¹⁵⁾によってグリコールをジアルデヒドとし、さらに亜塩素酸ナトリウムで酸化するのが一般的な方法である。C2-C3開裂による酸化はC6酸化よりもマイクロフィブリル表面により多くのカルボキシ基を導入できるというポテンシャルを有し

ているが、2段階のプロセスが必要であり実用化が難しいという課題がある。そこで我々は、次亜塩素酸ナトリウム5水和物(NaClO₂・5H₂O)を酸化剤としたナノセルロースの調製法を検討した。

次亜塩素酸ナトリウムはアルコールの酸化剤として利用されている¹⁶⁾。しかし、次亜塩素酸ナトリウムは化学的に不安定であり、その分解を抑えるために強塩基性希薄溶液(約10%)でしか工業的には入手できなかった¹⁷⁾。これに対して、次亜塩素酸ナトリウム5水和物は融点25~27°Cの結晶であり、この状態では安定である。また、この結晶を水に溶かすことで市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液よりも高濃度の水溶液を調製できる¹⁷⁾。さらに、グリコールの酸化的開裂に次亜塩素酸ナトリウム5水和物を用いると、効率的に反応が進行するという特長も見出されている¹⁸⁾。これらはセルロースマイクロフィブリルの1段階プロセスでの表面化学修飾法として大きな長所となりうる。

本論文では次亜塩素酸ナトリウム5水和物水溶液中で未乾燥パルプを酸化し、それからナノセルロースを調製した結果を報告する。得られたナノセルロースの化学構造解析は固体¹³C NMRと再生レーヨン酸化物の溶液 NMR 測定などを用いて行った。また、X線回折法(XRD)や走査プローブ顕微鏡(SPM)による結晶構造解析や形態観察を行い、物性を詳細に評価した。

2 実験

3章で再度述べるが、未乾燥パルプを酸化したものは水に溶けず構造解析の手段に限られる。そこで、我々はまず酸化生成物が水に可溶となる再生レーヨンを用いて構造解析を行った。よって、実験法も再生レーヨン、未乾燥パルプの順に記載する。

2.1 再生レーヨンでの構造解析

2.1.1 再生レーヨンの次亜塩素酸ナトリウムによる酸化

次亜塩素酸ナトリウム5水和物(150g)を純水に溶解して22%w/wとし、塩酸を加えてpH11に調整した。そこにレーヨン5gを加えて反応を開始した。反応は30°Cで穏やかに攪拌しながら行い、水酸化ナトリウムを添加してpHを11に維持した。反応

時間は6時間とした。得られた液に酸化還元電位が-300mVになるまで亜硫酸ナトリウムを加え、残存する次亜塩素酸ナトリウムを還元して反応を終了した。透析膜(分画分子量 1000)を用いて1週間反応液の脱塩を行い、凍結乾燥して酸化再生レーオンを得た。

2. 1. 2 FT-IR 測定

凍結乾燥した酸化生成物を23°C、50%RHで24h以上保管した後、パーキン・エルマー社製Spectrum100で測定を行った。測定は全反射モード(ATR)を用い、データにはATR補正を行った。

2. 2で述べる未乾燥パルプ酸化物でも同様の測定を行った。

2. 1. 3 各種 NMR 測定

凍結乾燥した酸化再生レーオンを重水に溶かしサンプルとした。測定は500MHz NMR装置(Bruker AVIII磁場勾配プローブ付き)で行った。¹H NMR測定はフリップ角30°、スキャン回数16回とした。定量モードでの¹³C NMR測定は¹H逆ゲート付デカップリング法¹⁹⁾で行い、フリップ角30°、繰り返し時間15s、スキャン回数20,480回とした。

¹H-¹³C HSQC、¹H-¹³C HMBCと¹H-¹³C HSQC-TOCSYの測定は既報文献²⁰⁾に従って行った。

2. 2 未乾燥パルプの酸化と構造解析

2. 2. 1 未乾燥パルプの次亜塩素酸ナトリウムによる酸化

次亜塩素酸ナトリウム5水和物(214g)を純水に溶解して22%w/wとし、塩酸を加えてpHを11に調整した。そこへ未乾燥針葉樹クラフトパルプ(セルロース含有量5g)を加えて反応を開始した。反応は30°Cで穏やかに攪拌しながら行い、水酸化ナトリウムを添加してpHを11に維持した。反応時間は0.5時間、2時間、6時間とした。反応後に0.1μmPTFE製メンブレンフィルターを用いてろ過水洗し、得られた固形分を凍結乾燥して酸化パルプを得た。この凍結乾燥時は分散媒をtブチルアルコールと水の混合液(tブチルアルコール:水=3:7)とした。

2. 2. 2 酸化パルプの固体 NMR 測定

水分含有量が約10%(~0.1g)のサンプルを気密チューブに詰め、CP-MAS¹³C NMR分光法で測定した。CP-MAS¹³C NMR測定は4mm HXMASプローブと100.53MHzのZrO₂ローターを備えたJEOL JNM-ECA400分光計で実施した。90°プロトンデカップラーパルス幅、接触時間、緩和遅延、および回転周波数は、それぞれ3.3μs、3ms、5s、および15kHzに設定した。¹³C化学シフトの内部標準としてアダマンタンを使用した。

2. 2. 3 酸化パルプの XRD 測定

XRD用の打錠装置を使用して、コンディショニングされたサンプルを約750MPaで1分間プレスした。XRD測定は、40kVおよび40mAでCuKα放射線(λ=0.1548nm)を備えたBruker

社D8Advance回折計を使用して、反射法で行った。回折角は2θ範囲5~45°とし、大気圧下で24°Cで測定を行った。

2. 2. 4 酸化パルプのカルボキシ基量測定

カルボキシ基量は電気伝導度測定から求めた²¹⁾。

2. 2. 5 酸化パルプの粘度平均重合度測定

NaBH₄で還元したサンプルを0.5M copper ethylenediamine hydroxideで溶解した後、キャピラリー型粘度計で測定した²²⁾。

2. 3 酸化パルプの解繊と特性評価

2. 3. 1 酸化パルプの解繊

未乾燥の酸化パルプを純水に分散し、0.1%w/wとした。シャフト径20mmのPhyscotron NS-56 mechanical homogenizer equippeを用いて7500rpmで2分間処理し、Hielscher製超音波ホモジナイザーUP-400Sで解繊した。

2. 3. 2 解繊したパルプ(ナノセルロース)の形態観察

解繊処理した分散液を純水で約1ppm w/wに希釈し、それをマイカ基板上で自然乾燥した。ナノセルロースの観察はオックスフォード・アサイラム製走査型プローブ顕微鏡MFP-3D infinityを用いて、ACモードで行った。

繊維長は画像処理ソフトウェアImage Jを用いて二値化し解析を行った。繊維長=周囲長/2として繊維100本のデータから数平均繊維長を求めた。

繊維径はMFP-3D infinity付属のソフトウェアを用いて、形状像の断面高さ=繊維径として繊維50本のデータから数平均繊維径を求めた。

2. 3. 3 解繊したパルプ(ナノセルロース)のζ電位測定

大塚電子製ELSZ-1000で測定した。ナノセルロース濃度は0.1%w/wとし、0.05mol/LのNaOH水溶液でpHを8に調整した。

3 結果と考察

本研究のポイントは「①次亜塩素酸ナトリウム水溶液による酸化パルプの化学構造解析」と「②前記酸化法によるナノセルロースの調製」の2点である。しかし、原料としてパルプを用いると、酸化パルプとそれを解繊して得られるナノセルロース双方とも水には不溶となる。この場合、構造解析の強力なツールである溶液NMRが適用できず、詳細な構造解析が困難になることが予想された。

そこで我々はまず再生レーオンを原料として酸化反応を行い、それを用いた構造解析を行った。再生レーオンの化学構造はグルコースがβ-1,4グリコシド結合でつながっているという点でセルロースと同一である。しかし、結晶化度はセルロースよりも低く、水な

どが入り込みやすくなっている。磯貝らは再生レーヨンを TEMPO 酸化し、酸化生成物を重水に溶かして溶液 NMR による構造解析を行っている²³⁾。このアプローチを参考にし、「再生レーヨンによる酸化生成物の構造解析、これを踏まえての「未乾燥パルプの酸化生成物の構造解析とナノセルロース調製」という流れで検討した。

3.1 再生レーヨン酸化物の化学構造解析

図1に再生レーヨンを次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理した生成物の FT-IR スペクトルを示した。再生レーヨンのスペクトルと比較すると、 1000cm^{-1} のピーク減少と 1600cm^{-1} のピーク増大という変化がある。前者はグルコース水酸基の C-O 伸縮運動に由来し、後者は酸化によって生成した COO⁻に帰属される。よって次亜塩素酸ナトリウム処理によって再生レーヨンの水酸基がカルボキシ基に酸化されたと考えられる。

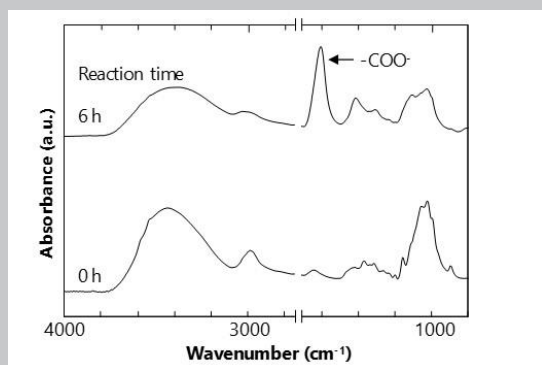


図1. 再生レーヨンの反応前後でのIRスペクトル
(下：反応前 上：6時間反応後)

図2に再生レーヨン酸化生成物の ¹H NMR と ¹³C NMR のスペクトルを示した。これ以降は酸化されていないグルコースユニット中の n 位炭素を指す場合には Cn とし、酸化されたユニットであれば Cn' と表記する。また、図2の ¹³C NMR スペクトルは定量モー

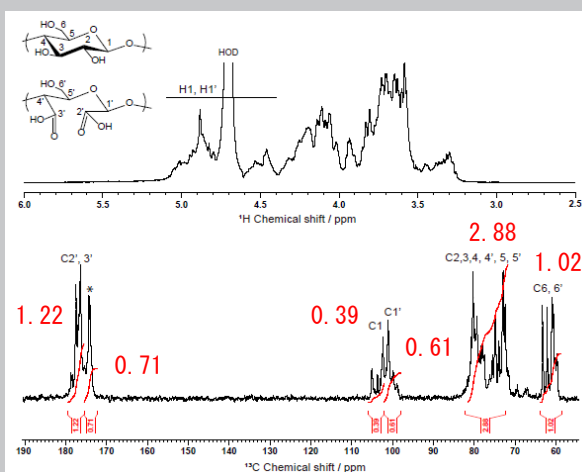


図2. 再生レーヨン酸化物のNMRスペクトル
(下：¹³C NMR 上：¹H NMR 赤字：積分値)

ドでの結果である。

¹³C NMR スペクトルにおいて 1 位炭素 (C1+C1') の積分値を 1 とすると、6 位炭素 (C6+C6') の積分値も 1 となる。これより再生レーヨンでは C6 水酸基はほとんど酸化されていないと考えられる。また、2 位～5 位 (C2、C3、C4、C4'、C5、C5') の炭素は 70～85ppm に出現しており、この領域の積分値は 2.88 であった。酸化されていなければ積分値は 4 であるから、差分である 1.1～1.2 に相当する水酸基が酸化されたと考えられる。ただし、酸化によって生成するカルボキシ基炭素に帰属される 170～180ppm の積分値は 1.93 であり、一致しない。この差は酸化によって生成した低分子量有機酸などの不純物であると考えている。これらの帰属を明確にするため、各種二次元 NMR による解析を行った。

図3に酸化した再生レーヨンの C1 プロトンと炭素が観察された領域の HSQC と HSQC-TOCSY の拡大図を示した。赤で示したのが C1 炭素と C1 プロトンの HSQC で観察された相関であり、複数の相関が検出されている。C1 炭素のピークのうち、102ppm より低磁場側のは HSQC-TOCSY において隣接した C2 プロトンとの相関が検出されている。しかし、102ppm より高磁場側の C1 炭素ピークには C2 プロトンとの相関が検出されていない。これは C2 水酸基の酸化で C2 プロトンが失われたためである。よって、102ppm より高磁場側の C1 炭素ピークは C2 の水酸基が酸化されたものであると帰属した。

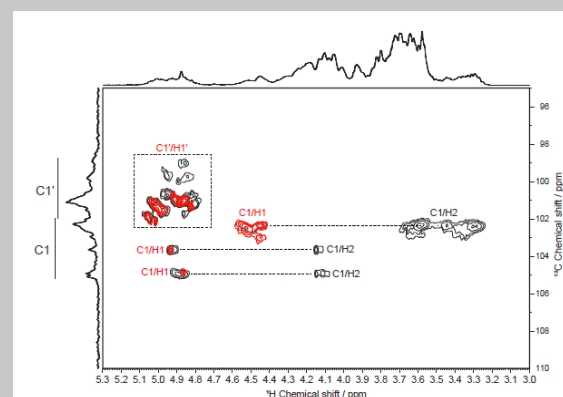


図3. 再生レーヨン酸化物の二次元NMRスペクトル
(黒：HSQC-TOCSY 赤：HSQC)

さらに酸化された炭素の位置を明確にするため、図4にカルボニル炭素の HMBC スペクトルを示した。図4の 176～179ppm のピークには 2～3 結合離れたプロトンとの相関が検出された。当該プロトンと直接結合している炭素を HSQC で調べると、177ppm 付近のカルボニル炭素は 102ppm よりも高磁場側の C1 炭素との相関が確認された。これより 177ppm 付近のカルボニル炭素は C2 炭素が酸化されたものだと思える。また、177～178ppm のカルボニル炭素は C4 プロトンとの相関が検出されている。よってこの炭素は酸化された C3 炭素であると帰属できる。さらに、

174ppm のピークはプロトンとの相関が検出されなかった。このことから、174ppm のピークは酸化により生じた低分子の有機酸（例えばギ酸）に由来するものと推定した。この帰属に基づいて C2 と C3 のカルボニル炭素の積分値を求めると（図 2 下）、その値は 1.22 となる。これは 2 位～5 位の減少分 ($4 \cdot 2.88 = 1.12$) とよく一致している。よって、レーヨンの全グルコースユニットのうち、約 60% が酸化されたと考えられる。ここまでの帰属から再生レーヨン酸化物中の主な化学種は酸化されていないグルコースユニットと C2-C3 が酸化的に開裂したものの 2 種類であることがわかる。それにもかかわらずスペクトルは非常に複雑化している。これは隣接するグルコースユニットの組み合わせによるものであると考えられる。構成ユニットが 2 種類の場合、各ユニットの連結様式は $2^2=4$ 通りとなる。また、これに磁気的な不等価を加味すると 8 種類の構成が考えられる。この複数のスペクトルが重複し、全体のスペクトルの複雑化をもたらしたと考えられる。

以上の検討から、再生レーヨンを次亜塩素酸ナトリウム水溶液で酸化した場合、C2-C3 の酸化的開裂とカルボキシ基の導入が起きていると結論した（図 2 左上参照）。この結論を踏まえて、次節では未乾燥パルプを次亜塩素酸ナトリウム水溶液で酸化したものの化学構造解析を行っていく。

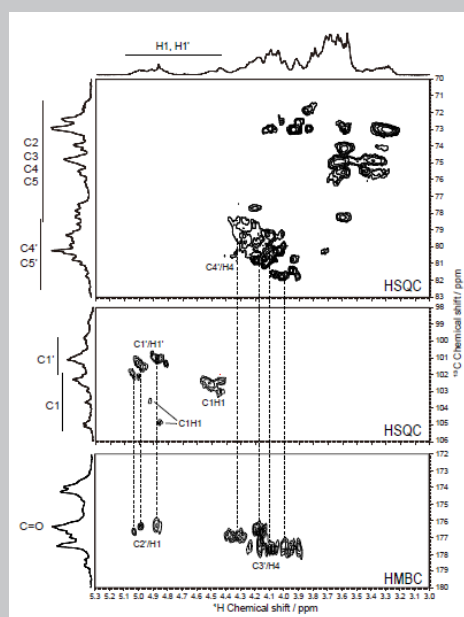


図4. 再生レーヨン酸化物の二次元NMRスペクトル (HSQCとHMBCを並べて比較している)

3.2 未乾燥パルプ酸化物の化学構造解析

未乾燥パルプの酸化物は水に不溶けず、溶液 NMR を適用することができない。そこで、IR 測定と固体 NMR 測定を用いて、化学構造解析を行った。

図 5 に反応時間に伴って IR スペクトルがどのように変化するかを示した。図 1 と比べるとピークの増分は少ないものの、 1600cm^{-1} のピークが大きくなっていることが分かる。よって、未乾燥パルプ

を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で酸化しても、カルボキシ基が導入されていると判断した。

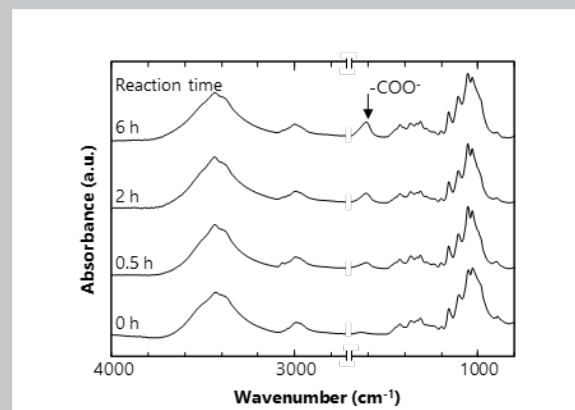


図5. 未乾燥パルプのIRスペクトル (下から上へ反応時間が長くなっている)

図 6 に各反応時間でのサンプルの固体 ^{13}C NMR スペクトルを示した。これより酸化の進行とともに $170\sim 180\text{ppm}$ に新たなピークが出現していることがわかる。このピークは酸化により生成したカルボキシ基炭素に帰属されるが、TEMPO 酸化による酸化パルプのスペクトルとは異なっている。TEMPO 酸化の場合、この領域には C6 水酸基が酸化されて生成したカルボキシ基炭素のピークが 1 本だけ現れる²⁴⁾。しかし、図 6 に示したように次亜塩素酸ナトリウムによる酸化では、少なくとも 2 本のピークが出現しており、過ヨウ素酸酸化 (C2 と C3 へのカルボキシ基導入が起きる) で得られる酸化セルロースのスペクトル²⁵⁾に類似している。また、図 2 の再生レーヨン酸化物の ^{13}C NMR でも、C2 と C3 のカルボキシ基炭素のケミカルシフトは異なっており、2 本のピークが観察されている。さらに、次亜塩素酸ナトリウムのデンプン酸化では、

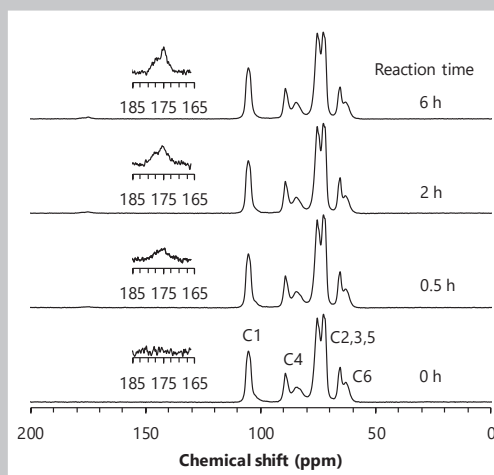


図6. 未乾燥パルプの固体NMRスペクトル (下から上へ反応時間が長くなっている)

C2 と C3 のグリコール開裂とカルボキシ基の導入がおきる^{26,27}ことも知られている。以上のことから、次亜塩素酸ナトリウム水溶液でパルプを酸化した場合も、再生レーヨンと同じく C2-C3 の酸化的開裂とカルボキシ基の導入が起きると推定した。ただし、この推定では再生レーヨンのデータも援用しておりさらに細部を詰める余地がある。この点は今後の課題である。

3.3 酸化パルプの各種特性

前節までは主に酸化パルプの化学構造について議論した。しかし、酸化パルプをナノセルロース原料として考えると、化学構造以外にも重要な特性が複数ある。本節ではこれらのことについて述べる。

表 1 に酸化後のパルプの特性をまとめた。これより酸化時間を長くするにつれて、カルボキシ基含有量も増えていることがわかる。また、粘度平均重合度は酸化時間とともに低下しているため、カルボキシ基の導入に伴って分子鎖の切断が起きていると考えられる。さらに、ろ過収率は酸化時間 6 時間で大きく低下していることがわかった。

表1. 各反応時間での酸化パルプの特性

Raw material	Reaction time [h]	Crystallization ^{a)}	COONa [mmol/g]	Dp _n	Collection rate [%]
Never-dried pulp	0	50	0.06	1043	-
	0.5	54	0.49	303	100
	2	53	0.70	201	100
	6	54	0.87	152	53
rayon	6	-	4.38	-	20

a)この結晶化度は固体NMRから(結晶C4ピーク積分値)/(結晶C4ピーク積分値+非晶C4ピーク積分値)として算出した。

酸化パルプ特性の最後に結晶性に関することについて述べる。

表1の結晶化度を見ると、酸化時間を6時間としても大きな変化は

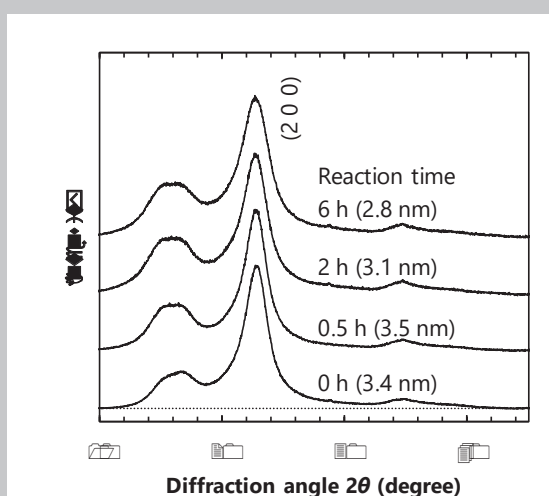


図7. 各反応時間でのX線回折像
()内は結晶サイズ²⁸⁾

していない。また、図7に示したX線回折データからどのサンプルでもセルロースI型の回折像を示しており、結晶構造にも変化はないことが分かる。これらのことから、次亜塩素酸ナトリウム水溶液による酸化を行っても、セルロースの結晶構造を大きく変えることはない結論した。

3.4 解繊で得たナノセルロースの特性

次亜塩素酸ナトリウム水溶液で酸化したパルプを超音波照射で解繊し、ナノセルロースを得た。このナノセルロースの特性を表2に、SPMによる観察像を図8にまとめた。

表2. 各酸化パルプから得たナノセルロースの特性

Raw material	Reaction time [h]	Defibrillation time [min]	Zeta potential [mV]	Permeation rate ^{a)} [%T]	Fiber length [nm]	Fiber diameter [nm]
never dried pulp	0.5	36	-32.5	97.4	398.0	3.2
	2	4	-52.9	99.7	181.1	2.8
	6	0	-62.6	99.5	172.9	2.7

a) 透過率は0.1%ナノセルロース分散液を用い、660nmで測定した。

と電位の値を見ると、酸化時間とともに絶対値が大きくなっていることがわかる。と電位の大きさは固体表面に固定された電荷の密度を反映する²⁹⁾ので、この結果からナノセルロース表面にカルボキシ基が導入されていると考えられる。繊維長と繊維径を比較すると、繊維径は酸化時間によって大きく変化しないが、繊維長は酸化時間が長いと短くなっている。繊維長に関しては表1で述べたように、分子鎖切断の影響で短くなったものである。繊維径は酸化時間 30 分のサンプルで既に約 3nm に達している。この値はセルロースマイクロフィブリルの幅に非常に近い³⁾。よって、次亜塩素酸ナトリウムによる酸化では 30 分の反応時間でマイクロフィブリル

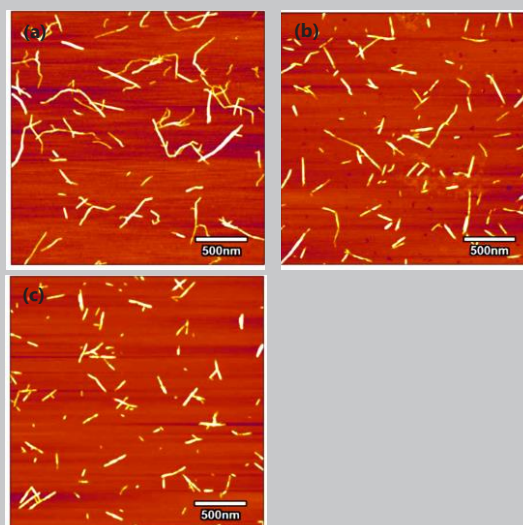


図8. 反応時間の異なる酸化パルプから得たナノセルロースのSPM観察像
(a:0.5時間 b:2時間 c:6時間)

表面に効率的に酸化が進み、解繊処理によってナノセルロースを分散安定化するのに十分なカルボキシ基が導入されたといえる。また、本反応はマイクロフィブリル表面選択的であり、反応時間を延ばしても繊維径は大きく減少しなかった。これらの繊維径および繊維長はセルロースナノクリスタルの値と同等である³⁰⁾。しかし、本手法で得られるナノセルロースは一般的に64%w/wの硫酸で加熱処理して調製されるセルロースナノクリスタルよりも比較的温和な条件で調製できる。以上のように、次亜塩素酸ナトリウム5水和物水溶液中でパルプを酸化することで、容易にナノセルロースを得ることができた。

4 結言

次亜塩素酸ナトリウム5水和物水溶液中でパルプを酸化することで、0.49~0.87mmol/gのカルボキシ基をパルプに導入した。この酸化パルプではセルロースマイクロフィブリルのC2とC3の水酸基が酸化されていることが示唆された。酸化パルプの解繊処理によって、高収率(~100%)でナノセルロースの調製が可能であった。分散液の ζ 電位測定の結果、ナノセルロースの ζ 電位の絶対値とカルボキシ基含有量の間には正の相関があった。これより、カルボキシ基の多くはナノセルロース表面に導入されたと考えられる。本酸化反応は1プロセスかつ常温常圧という温和な条件で進むという特徴を有しており、低エネルギーのナノセルロース調製手法として利用が期待できる。

謝辞

本研究の全般にわたり、東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻の磯貝明教授、齋藤継之准教授、藤澤秀次助教にご指導いただきました。ここに感謝の意を表します。

また、NMRによる構造解析では苫小牧工業高等専門学校応用化学・生物系の甲野裕之教授にご指導いただきました。併せて感謝の意を表します。

*本内容は2020年11月発行の「*ACS Sustainable Chemistry and Engineering*」に掲載された論文に準拠しています。興味がある方はこちらの論文もご覧ください。*ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 17800-17806 (2020) .

引用文献

1. French, A. D., Miller, D. P., Aabloo, A. Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates. *Int. J. Biol. Macromol.* **15**, 30–36 (1993).

- Parker, R., Ring, S. G. Aspects of physical chemistry of starch. *J. Cereal. Sci.* **34**, 1–17 (2001).
- Isogai, A. Wood nanocelluloses: Fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *J. Wood Sci.* **59**, 449–459 (2013).
- Hsieh, Y. -C., Yano, H., Nagi, M., Eichhorn, S. J. An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. *Cellulose* **15**, 507–513 (2008).
- Saito, T., Kuramae, R., Wohler, J., Berglund, L.A., Isogai, A. An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: The strength of single cellulose nanofibers revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules* **14**, 248–253 (2013).
- Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K. All-cellulose composite. *Macromolecules* **37**, 7683–7687 (2004).
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 3358–3393 (2005).
- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., Sandberg, K. R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* **37**, 797–813 (1983).
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., Sandberg, K. R. Microfibrillated cellulose: A new cellulose product. Properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* **37**, 815–827 (1983).
- Kondo, T., Kose, R., Naito, H., Kasai, W. Aqueous counter collision using paired water jets as a novel means of preparing bio-nanofibers. *Carbohydr Polym* **112**, 284–290 (2014).
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3941–3994 (2011).
- Gert, E. V., Torgashov, V. I., Zubets, O. V., Kaputskii, F. N. Preparation and properties of enterosorbents based on carboxylated microcrystalline cellulose. *Cellulose* **12**, 517–526 (2005).
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. -L., Vignom, M., Isogai, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7**, 1687–1691 (2006).
- Zitko, V., Bishop, C. T. Oxidation of polysaccharides by lead tetraacetate in dimethyl sulfoxide. *Can. J. Chemistry* **44**, 1749–1756 (1966).
- Kristiansen, K. A., Potthast, A., Christensen, B. E. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *Carbohydr Res* **345**, 1264–1271 (2010).

16. Stevens, R. V., Chapman, K. T., Stubbs, C. A., Tam, W. W., Albizzati, F. F. Further studies on the utility of sodium hypochlorite in organic synthesis. Selective oxidation of diol and direct conversion of aldehydes to esters. *Tetrahedron Lett* **23**, 4647–4650 (1982).
17. Kihara, M., Okada, T., Sugiyama, Y., Akiyoshi, M., Matsunaga, T., Kimura, Y. Sodium hypochlorite pentahydrate crystals (NaClO · 5H₂O): A convenient and environmentally benign oxidant for organic synthesis. *Org. Process. Res. Dev* **21**, 1925–1937 (2017).
18. Kihara, M., Osugi, R., Saito, K., Adachi, K., Yamazaki, K., Matsushima, R., Kimura, Y. Sodium hypochlorite pentahydrate as a reagent for the cleavage of trans-cyclic glycols. *J. Org. Chem* **84**, 8330–8336 (2019).
19. Kono, H., Oka, C., Kishimoto, R., Fujita, S. NMR characterization of cellulose acetate: mole fraction of monomers in cellulose acetate determined from carbonyl carbon resonances. *Carbohydr Polym* **170**, 23–32 (2017).
20. Kono, H., Kondo, N., Hirabayashi, K., Ogata, M., Totani, K., Ikematsu, S., Osada, M. NMR spectroscopic structural characterization of a water-soluble β-(1→3,1→6)-glucan from *Aureobasidium plumulans*. *Carbohydr Polym* **174**, 876–886 (2017).
21. Saito, T., Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* **5**, 1983–1989 (2004).
22. Hiraoki, R., Ono, Y., Sato, T., Isogai, A. Molecular mass and molecular-mass distribution of TEMPO-oxidized cellulose and TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* **16**, 675–681(2015).
23. Isogai, A., Kato, Y. Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* **5**, 153–164 (1998).
24. Saito, T., Shibata, I., Isogai, A., Suguri, N., Sumikawa, N. Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydr Polym* **61**, 414–419 (2005).
25. Varma, A. J., Chavan, V. B., Rajmohan, P. R., Ganapathy, S. Some observations on the high-resolution solid-state CP-MAS ¹³C-NMR spectra of periodate-oxidised cellulose. *Polym Degrad Stab* **58**, 257–260 (1997).
26. Teleman, A., Kruus, K., Ämmälähti, E., Buchert, J., Nurmi, K. Structure of dicarboxyl malto-oligomers isolated from hypochlorite-oxidised potato starch studied by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydr Res* **315**, 286–292 (1999).
27. Nieuwenhuizen, M. S., Kieboom, P. G., van Bekkum, H. Preparation and calcium complexation properties of a series of oxidized polysaccharides. *Starch* **37**, 192–200 (1985).
28. Daicho, K., Kobayashi, K., Fujisawa, S., Saito, T. Crystallinity-independent yet modification-dependent true density of nanocellulose. *Biomacromolecules* **21**, 939–945(2020).
29. Fall, A. B., Lindström, S. B., Sundman, O., Ödberg, L., Wågberg, L. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir* **27**, 11332–11338 (2011).
30. Habibi, Y., Lucia, L. A., Rolas, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev* **110**, 3479–3500 (2010).