機能性高分子としてのセルロースとその応用

竹 本 喜 一

1. はじめに

セルロースを構成するグルコース骨格は、天然が最も大量につくり出す有機物質であって、高分子化学の立場からも省資源の時代においてみのがすことのできない、大切な化合物である。同時にその誘導体としてのキチン質や、アルギン酸などについても今までに多くの研究が見られるが、これらの材料を機能性物質として認識し、それを積極的に利用していこうとする研究はそれ程多くない現状である。ここでは、最近とくに興味のもたれている金属吸着性の問題を中心とした機能性セルロースと、それに関連した材料設計の問題や、二、三の新しいトピックスについて紹介してみたいと思う。なお最近には、セルロースへのグラフト重合の特集号¹⁾も出されているし、改質のための数多くの化学反応については他の成書や綜説にゆずりたい^{2~4)}。セルロースに対するアセチル化、エステル化、酸化、ホスホリル化などの反応の研究も相変わらず盛んであることを追記するにとどめる。

2. 無機、分析化学などの立場からのセルロース

セルロースは溶液中、たとえば硝酸・エーテル混合系中でグラム量の鉄やマンガンから 10^{-9} g量のアンチモンを分離することができることが知られている⁵⁾。同条件下におけるmg量のビスマスからの 10^{-9} 量の水銀の分離のほか⁶⁾、多種の金属中からウラニウムを有効に分離する例も知られる⁷⁾。しかし金属イオンを効率よく、かつ選択的に分離するためには、カルボキシル基やアミノ基をもったセルロース誘導体の方がさらにすぐれている。このような官能基はわずかの導入で充分であり、アミノ基の場合、N含量がせいぜい1.5~3%くらいでよいといわれる。ジエチルアミノエチル化、およびパラアミノベンジル化したセルロースを用いた場合の例を表1に示した。とくにすぐれているものとして、次の構造をふくむジチゾン(dithizone)セルロースが注目されている⁸⁾。このものは8lのZn, Cu, Pbを各0.12ppmふくんだ水溶液から、それぞれ93, 70および70%金属を除去できるようで、改良法によっては、Cu, Zn, Agを完全に除去できるところまで進んでいるという。

表1 ジエチルアミノエチル-(DE)およびパラアミノベンジルセルロース(PAB)による金属イオンの吸着。(DE, PAB 200mgを用いた場合の50ccの0.44ミリモル水溶液中に存在する金属量の百分率を示す：原子吸光分析による)

pH	hr	Cr(III)	Cr(VI)	Mn(II)	Fe(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	As(V)	Mo(V)	Ag(I)	Sn(II)	Sb tartrate	Hg(II)	Pb(II)
DE 2.5	1	58	85	8	14	4	3	0	10	100	23		37	72	5
	12	13	80	2	0	30	31	10	100	100	97	100		72	0
	EDTA 1	20	41	7	6	10	0	17	0		15		6	32	0
	5.5	1	65	89	33	71	27	81	86	90	100	100		30	86
PAB 2.5	12		98	13	38	26	86	50	100	100	100			72	98
	EDTA 1	21	19	22	0	14	0	0	4					35	0
	1	5	38	3	3	0	0	0	0	83	27		11	7	0
	12														
PAB 5.5	EDTA 1	21	12	0	6	0	0	0	0		16		2	8	
	1	30	33	15	19	0	12	16	0	87				21	24
	12														
	EDTA 1	5	11	19	2	10	0	0	0					0	0

Cellulose: Its Application as a Functional Polymer

KIICHI TAKEMOTO (Dr. Professor)

Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami, Suita-Shi, Osaka

大阪大学工学部 教授(工博)

またセルロース・ホスフェートも面白いもので、アルカリ土族からのアルミニウムの分離や、アルカリ金属イオンからのアルカリ土族の定量的分離のほか、希土類金属の分離に偉力を発揮し、たとえばユーロビウムからストロンチウムを分離することも容易である⁹⁾。

種々の機能性高分子が微量金属イオンの捕集剤として研究されていることについては、すでにセルロース、キチンなどをはじめ合成高分子開発の現状に関する総説に記されているが⁶⁾、われわれも一連の、表2に示すよう

表2 セルロースおよびその誘導体

略号	DS ^{a)}	置換基
Cell	—	—
CM	—	—CH ₂ COOH
P	0.12	—CH ₂ PO ₃ H ₂
DEAE	0.13	—CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂
TEAE	0.19	—CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂
ECTEORA	0.10	—CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅ OH) ₂
AE	0.05	—CH ₂ CH ₂ NH ₂
GE	0.04	—CH ₂ CH ₂ NHC(=NH)NH ₂
PAB	0.03	—CH ₂ — —NH ₂
N	0.24	—CO—

a) 置換度を示す。DS=3は各グルコース単位が完全に置換された場合である。

○: Fe^{III}, ●: Cu^{II}, △: Pb^{II}, ▲: Co^{II}, □: Mn^{II}, ■: Zn^{II}, ◇: Cr^{II}, ◆: Ni^{II}, ▽: Cd^{II}, ▼: Ag^I; 吸着剤(セルロース誘導体) 500mg, 金属塩 1×10⁻⁵ mol/l (20mlの水溶液)

図1 セルロースおよびその誘導体への各種金属イオンの吸着

なセルロース誘導体を用いて、種々の金属イオンに対する吸着能を原子吸光分析によって30℃、水溶液中で検討し、アミノエチル化やリン酸化したセルロースは充分せんたく吸着の機能性をもつ高分子として評価できる結果を得ている⁶⁾(図1)。このような結果を利用して、たとえばある種の金属イオンを選択的に吸着しうる高分子膜

や布、濾紙などを開発し、実用につないでいくことは興味があろう。ソ連ではすでに Rogovinらが中心となって水中の微量水銀や、チオフェンなど悪臭微量有機物の除去に効果をあげているという。廃水中の微量金属の除去にくり返し回収、再生しやすいものの開発がまたれる。

アルギン酸(I)や、天然のキチンから誘導されるキトザン(II)についても、機能性高分子としての利用研究がはじめられている。キトザンは水溶液の混濁不純物の除

去や、けんだく体の安定化のための“viscosity builder”となるほか、機能性高分子としては、最近では製膜に注目が集まっている。キチンとちがって、キトザンはギ酸のような極性水溶液にとけるので、これからフィルム化するか、こういか(*sepia officinalis*)の殻から、直接うまく分離してフィルムを得るかの方法が知られている。キトザン膜は目下、とくに気体透過性と金属吸着性との点で興味をもたれている。Muzzarelliらによれば前者の気体透過性については、表3にセロファンと比較したように水蒸気の透過性は全く変わらないが、キトザン膜では酸素、チッ素、CO₂など、とくにCO₂の透

表3 キトザン膜の気体透過性^{*1)}

膜	厚さ μm	気体透過率			
		H ₂ O D=90% at 100°F	O ₂	N ₂	CO ₂
キトザン	20	1200	3.6	0.7	2.7
セロファン 30 atg	22	1200	11.3	3.7	264.0

* 測定にはHoneywell型水蒸気透過試験器およびDow Cell 6129/Cを付したVaschetti & Grosso装置を用いた。

表4 キトザン膜による遷移金属イオンの収集(※)
(1ppmの金属イオンをふくむ50cc水溶液に20mgの膜を用いた。pH=4.5, 20℃で12hrかきまざる。膜の厚さ, 20μm)

キトザン膜	Cr(III)	Cr(VI)	Mn	Fe(III)	Co	Ni	Cu	Hg	Zn	Mo	As	Ag	Pb
人工のもの*	37	92	0	—	0	0.42	90	15	100	0	69	0	0
人工のもの* (エタノール処理)	4	75	0	6	0	0.52	82	15	85	0	87	51	0
<i>Sepia officinalis</i>	60	20	0	80	0	10.50	85	15	90	0	60	60	0

* かにやえびの甲から取ったキチン管をキトザンに誘導し、65%ギ酸水溶液にとかしてガラス板上に流し出し蒸発法で得たもの。

過が極度に抑えられることが注目される。また後者の金属イオンに対する金属イオンの選択吸着性もすぐれたもので(表4)、とくに面白いのはCr(VI)で黄色、Cr(III)で緑色、Cuイオンで青色と、呈色を示す点であろう。

2. シアノエチル化セルロース

セルロースのシアノエチル化体は経験的に、圧電効果をもつものとして注目されている⁷⁾。初期の研究としては、ヒドロキシエチルセルロースのシアノエチル化体がアセトニトリル溶液からフィルム化でき、 $\epsilon=19.1$ の値を示し、ガラスへの接着性の大きいものであることが示されており⁸⁾、シアノエチル化で同時にセルロースの腐敗化も防げるといった知見が得られている⁹⁾。この圧電性がシアノエチル基のみに由来するとは考えにくいし、セルロースが担体としての意味で、しかも分子レベルで効いているのかどうかははっきりしないが、高分子の電気物性の問題¹⁰⁾としては極めて興味深い話であろう。これら天然高分子に関連して、2(2-シアノエトキシ)エチルアクリレートとアクリロニトリルの共重合体($\epsilon=29.9$: 60cps, 25°C)¹¹⁾や、(Ⅲ)型のモノマーのカチオン重合体($\epsilon=5.25$)¹²⁾についての研究もみられる。いずれにせよ、セルロースを基材とした、シアノエチル化セルロースの圧電率は常温付近で 2.58×10^{-8} (水晶は 6.5×10^{-8} で、同じ位のオーダー)と得られており、圧電素子として知られるPVC、ナイロン、コラーゲン(実用化されていない)よりはるかに良好であって、将来の展開がまたれる。

3. 生物活性セルロース, 医用活性セルロース

これについては、ソ連の Rogovin 一派の研究が注目される。殺菌性セルロースの開発、酵素活性のものの合成をはじめ、抗原体、止血性材料を合成するためのポリアクリレート塩などの合成研究がみられる¹³⁾。またセルロースのフィルムを vehicle とする組織化学的モデルについての研究もみられる¹⁴⁾。Rogovin はセルロースを改質してビールスを透過しない、いわゆる治りの早いほしい (curable bandage, functional cloth) を開発し、外科的用途に役立っているが¹⁵⁾、セルロースの紙や布としての性質を活かしながら、これに機能を加味したものデザインは、将来においても有望であり、興味深いことであろう。

4. 種々の機能性セルローズ

高分子反応や、機能性高分子を、とり扱った成書の中にはいろいろな機能性セルロースの例があげられてい

るので^{2,3)}、二、三のものをここに紹介するにとどめる。

ポリビニルアルコールとともに感光性樹脂として、その支持台ポリマーに用いられている。たとえば(IV)のような構造のものである。不飽和基は、 n 個つらなった共

役型の方が感度がよいといわれているが、合成の難易や材料としての価格も関係する問題であろう。電荷移動型化合物を側鎖にもつもので、たとえば (V) や (VI) などは

薄層クロマトグラフィの固定相に効果的といわれている²⁾。またセルロースそのものではないが、血液凝固防止作用のあるヘパリン(VII)を四酸化ポリマーに混入して恒久的な効果を期待する、といった研究もみられる(VIII)。

ほかにも高分子活性剤や高分子試剤などに、セルロースを支持台ポリマーとするものの開発が少なくない。

5. セルロースの活性化 (activation)

セルロースを改質するためにとられる手段としての、セルロースの活性化に関しては研究が多い。ここでは最近の若干の例について紹介することとする。

セルロースのアセチル化の際、酢酸蒸気で処理する方法が活性化によいとされ、動力学的研究も行なわれている¹⁸⁾。またセルロースを脂肪酸、とくに酢酸で前処理したものを高周波の場で活性化する方法ものべられた¹⁷⁾。あらかじめ水で処理したセルロースを、活性化するのに用いる酢酸の量は、真空中で行なうと減らすことができ、生成物の質も改良できるという¹⁹⁾。このような活性化セルロースを用いる酢酸セルロースや、種々のセルロースエステル合成の具体的な方法が検討されている¹⁹⁾。またセルロースの活性化にシアノーゲンブロミド (BrCN)

図2 セルロースのピリジン包接体(乾燥状態)

を用いる方法があり、この方法のモデル研究と、不溶性のさいセルロース・タンパク質結合の生成する場合の考察などがなされている²⁰⁾。

アセチル化のための活性化法としてはほかに、あらかじめ乾燥したセルロースをグリコールやグリセリンの水またはアセトン溶液と処理する、といったものである。ヘキサまたはテトラメチレングリコールがその中でも最も効果が大であったといわれる²¹⁾。マーセル化セルロースについても同様の検討がある²²⁾。セルロースをあらかじめ四塩化炭素やシクロヘキサン、ピリジンで処理すると膨潤をおこし、この際これらの溶媒が、グルコース6個当り1個の割で図2のようにセルロース分子内に包接された化合物を形成し、そのためセルロースの反応性が異常に増大することは、すでに古く Staudinger らによって指摘されているが²³⁾、ここでのべてきた溶媒活性化法はこの知見に通ずるものであろう²⁴⁾。

一方アクリロニトリルをグラフト重合させると、セルロースの反応性を高めることができる²⁵⁾。セルロースの内部に活性ラジカルを生成する問題については総説があるが²⁶⁾、セルロースの機能化に、何らかの参考になることと思われる。

6. 重合開始剤としてのキチン誘導体

セルロースおよびその誘導体が、その他の成分とともに、ラジカル重合の開始系を形成することについては、すでに若干の紹介もあるので、ここではとり上げないこととする^{27~29)}。ここでは最近われわれのもとで行なわれているキチン誘導体・金属系を開始剤とするラジカル重合についてかんたんに紹介したい³⁰⁾。

グルコースアミン(IX)やキトザンとCu(II)とから成る錯体は、アクリロニトリルやメタクリル酸メチルのラジカル重合を開始することが見出され、系のpHを変化させて60℃でくわしく検討されたところ、高分子量のキトザンの場合、pH7.5付近に重合速度の最大値が観察された(IX)

(図3)。低分子の金属錯体ではみられないことから高分子効果であろうと考えられている。この活性種をつきとめるため、pH滴定やUV測定が行なわれ、重合活性と錯体形成との関係や(図4)、重合開始機構が考察された。機能性高分子としてのキチン、キトザンの利用は将来も大いに開発されていかなばならないであろう。

ほかにセルロースの特異な化学反応としては、セルロースのヘキサメチルジシラザンによるシリル化や、フェ

図3 キトザン(O), グリコールキトザン(□)およびグルコースアミン(●)とCu(II)・CCl₄との系によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合(60℃, 3時間) ([アミン]=2×10⁻⁴M, [Cu(II)]=2×10⁻⁵M, CCl₄ 1ml, MMA 2ml, μ=1.0 (NaCl))

図4 キトザンのCu(II)錯体形成

ニルカルバミル化, ベルアセチル化, ホスホリル化のほか, イソアミルスルトンとの反応なども行なわれていることをのべて, 稿をとじたいと思う。(本内容は昭和49年8月繊維学会夏季セミナーでの講演をアレンジしたものである。)

文 献

- 1) *J. Polymer Sci. C*, No. 37 (1972) (特集号).
- 2) 大河原信: 「高分子の化学反応(上, 下)」, 化学同人(1973).
- 3) 竹本喜一: 「機能性高分子」, 朝倉書店(1974).
- 4) R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymers", Pergamon Press (1973).
- 5) 寺田喜久雄, 木羽敏泰: 化学 28, 169 (1973).
- 6) 寺田 進, 上田那須雄, 近藤紘一, 竹本喜一: 高分子化学, 29, 500 (1972).
- 7) 深田栄一: 繊維と工業, 2, 718 (1969) など.
- 8) D' Errico, US 3,096,289 (1963).
- 9) Usmanov, C. A., 60, 9409 (1964).
- 10) 高分子学会編, "高分子の電気物性とその応用", (1972).
- 11) ACC, Belg, 627,195 (1963).
- 12) 大城靖男, 城田靖彦, 三川 礼: Polymer, J., 3, 217 (1972).
- 13) Z. A. Rogovin, A. D. Virnik: *High. Polym.*, 1971 (5), 1333.
- 14) P. Van Duijn, M. van der Ploeg: *Acta Histochem. Suppl.*, 1972, (12), 125.
- 15) Z. A. Rogovin から直接聞いた話.
- 16) G. I. Braginskii ら, C. A., 78, 112876 (1973).
- 17) N. V. Kiya-Oglu ら, USSR 365,364; C. A., 78, 160815 (1973).
- 18) G. P. Krinkin ら, USSR 335,954; C. A., 78, 45326 (1973).
- 19) E. L. Akim ら, USSR 362,028; N. V. Kiya-Oglu ら, USSR 362,029; C. A., 78, 149147-8 (1973).
- 20) G. J. Bartling ら, *Biotechnol. Bioeng.*, 14, 1039 (1972); C. A., 78, 54535 (1973).
- 21) V. I. Sharkov ら, C. A., 77, 153621 (1972).
- 22) V. I. Sharkov ら, C. A., 77, 153620 (1972).
- 23) H. Staudinger, W. Döhle; *J. Prakt. Chem.*, 161, 219 (1942); *Makromol. Chem.*, 9, 188 (1953).
- 24) 竹本喜一: 「包接化合物の化学」, 東京化学同人 (1969).
- 25) K. Dimov ら, C. A., 77, 154125 (1972).
- 26) J. C. Arthur; *High Polym.*, 5, 977 (1971).
- 27) 竹本喜一: 化学増刊, 27, 239 (1967).
- 28) 竹本喜一, 井本 稔: *Cell. Chem. Techn.*, 3, 347 (1969).
- 29) 竹本喜一, 稲木良昭: *Progr. Polymer Sci. Japan.*, 8, 43 (1975).
- 30) 大鶴雅昭, 稲木良昭, 竹本喜一: 日化秋季年会 (1974-10) 発表, 投稿準備中.

〔追記〕 文献中13), 14)および26)は著者からの私信そのほかで, 原報は未入手であることをお断りします.

(昭和50年1月7日受理)