「Cellucon 88 Japan」特集

レポート

セルロースの構造物性

畠山 兵衛・岡島 邦彦

<はじめに>

本稿ではセルコン'88において発表された論文の内、分光学的キャラクタリゼーション、超分子構造（以上、畠山執筆）、セルロースおよびセルロース誘導体の分子特性と性質（岡島執筆）など第1会場の講演およびこの分野のポスター発表を中心に記す。

1. 分光学的キャラクタリゼーション [畠山]

本セッションにおいては、セルロースあるいはその誘導体の分光学的的方法による分子特性の解析結果についての報告が行われた。最初に本セッションの招待講演者である Atalla (米国) が、天然セルロースの構造についてレーザラマンと核磁気共鳴法 (NMR) による解析結果を報告した。それによれば、天然セルロースの構造は、 I_α 型と I_β 型に分類され、 I_α 型は原始的生物の細胞壁に、 I_β 型は高等植物の細胞壁に見出される。両者の基本骨格構造のコンフォメーションは同じであるが、水素結合様式に差異がある。 I_α 型は若干不安定であって加水分解処理により、容易に安定な I_β に変化する。なお、 I_α と I_β 型のバランスは生成時に決定されるが木材セルロースなどではセルロースを分離する際の条件にも左右される。

次に堀井 (京大) らが天然セルロースの構造を、クロスポーラリゼーションマジックアングルスピンニング (CP/MAS) ^{13}C -NMR により解析した結果を報告した。それによれば、 ^{13}C の縦緩和時間が結晶成分と非晶成分とで異なることを利用して、両者を分離して観測することに成功した。また含水試料の CP/MAS 観測を可

能にする新しいタイプの MAS ローターを開発することにより、スペクトルの分解能が改善されたと報告している。さらに、天然セルロースには木綿-ラミー型 (I_β 型) とバクテリア-パロニア型 (I_α 型) があり、両者共に三酢酸セルロースを260℃以上の水蒸気で処理することにより I_α '型に変化すると報告した。 I_α 型と I_α '型はスペクトル的には C_1 と C_4 の強度比に差異がある。

畠山 (製科研) らはセルロースと硫酸セルロースのナトリウム塩 (NaCS) の含水試料について、縦緩和時間 (T_1) と横緩和時間 (T_2) を測定した結果について報告した。まず ^{13}C の T_1 を測定すると、含水セルロースの C_1 、 C_4 、 C_6 の緩和時間が絶乾試料に比べてあまり大きな変化がないのに対し、NaCS では C_6 の T_1 が水分率の増大により大巾に減少し、この部分の運動が水との共存により活発になることが認められた。さらに、含水試料中における水の ^1H T_1 及び T_2 の値から分子相関時間 (τ_c) を計算し、セルロースに強く束縛された水分子の τ_c が $2 \sim 5 \times 10^{-7}\text{sec}$ であるのに対し、NaCS に束縛された水分子の τ_c は $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-7}\text{sec}$ と大きな巾があり、セルロースに束縛された水分子は非剛直固体、NaCS に束縛された水分子は非剛直固体から粘性液体の状態にあることを明らかにした。なお、NaCS は水との1:1あるいはそれに近い混合状態で、液晶性を示すことを示し、NMR により測定した水の状態が液晶状態とよく対応し、さらに ^{23}Na の緩和時間とも対応することを明らかにした。

2. 超分子構造 [畠山]

超分子構造はセルロース誘導体と並んでセルコン'88

Structure and Characteristics of cellulose and its Derivatives.

筆者紹介 HYOE HATAKEYAMA, Industrial Products Research, Institute 工業技術院製品科学研究所材料性能部化学特性課長、農博

「セルロース・リグニン及び関連型構造を有する合成高分子の構造と物性に関する研究」で、昭和60年度繊維学会賞受賞。趣味はテニスと乗馬。

KUNHIKO OKAJIMA, Asahi chemical Industry, Co., Ltd., 旭化成工業株式会社繊維基礎研究所 セルロース研究グループ長、理博。

セルロース、セルロース誘導体の超分子構造や置換基分布と性質の相関を専門とされている。昭和61年度繊維機械学会学術奨励金授与。趣味は魚つりとテニス。

において最も人気の高かったセッションの一つであり、招待講演を含めて、10件の報告が行われた。最初に林(北大)がセルロースの結晶構造について招待講演を行った。林らがセルロースⅠは bent 型、セルロースⅡは bent 及び twist 型の構造を取るとしているのに対し、Sarko(米)らはセルロースⅠ及びⅡが、それぞれ平行、逆平行鎖構造を取ると主張していると述べ、二つの説の差異を明確にした。その上で、セルロースⅠ、Ⅰ_I、Na-セルロースⅡ_{II}、セルロースⅡと変化すること、X線解析及び¹³CNMRなどの結果を踏まえ、セルロースⅠが平行鎖構造をとることは妥当であるが、セルロースⅡが逆平行鎖構造をとることは困難であり、やはり平行鎖構造ではないかと報告した。

次に同じく招待講演者である畠山(織高研)は、セルロースの非晶領域が結晶領域と同程度存在し、セルロースの高次構造を考える上でのその重要性を指摘した。セルロースの非晶領域の分子鎖が、NMR及び熱測定結果からみて、従来信じられていたよりも、秩序性のある構造をとっていることを指摘し、単純な結晶-非晶の2状態モデルによる説明が困難であるとした。すなわち、天然セルロースでは水を加えることにより、非晶領域における分子鎖の秩序性が高くなることを強度測定及び比熱容量測定結果から示唆した。また再生セルロースの非晶領域における分子鎖の状態が天然セルロースのそれと異なるため、水を加えても高秩序状態に移行しにくいことを明らかにした。

Manley(カナダ)は高分解能電子顕微鏡による解析結果から、プロトフィブリル(エレメンタリーフィブリル)の巾は3.5nmであり、繰り返し単位の長さは6nmであると報告した。それによれば、プロトフィブリルが現在信じられているような平行鎖構造をもった伸びきり鎖(extended chain)から成り立っている説は正しくなく、折りたたみ鎖(folded chain)から成ると主張した。

杉山(東大)らは、セルロースのX線回折測定時における結晶構造の変形について述べ、d₂₀₀では面間隔が最初の状態の108%になると報告した。

上坂(旭化成)らはセルロースが2.5規定の苛性ソーダ(NaOH)溶液に溶解することを利用して、セルロースのC_{2,3,6}位の水素結合が切断されることについて報告した。

岡野(東大)らは、セルロースⅠのマーセル化過程において、その構造がⅠからⅡへ変化するのは分子鎖のパッキング状態の差異にあるとし、分子鎖の配置状態が平行鎖から逆平行鎖へと変化するためであると説明した。さらに、セルロースを各種アルカリ溶液中で膨潤させる

と繰返し単位が10Åのものと15Åのものに分離され、後者は3回らせん構造をとっていると報告した。

Bertoniere(米)は、木綿の孔径をゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定した結果を報告した。すなわち、木綿をアルカリ処理した上で、逆相GPCにかけ孔径を調べた。孔径測定には少糖類、エチレングリコールを使用した。その結果、マーセル化、アンモニア処理のいずれも孔径を変える効果があることが明らかとなった。なお、水に対するアクセスビリティはマーセル化では非常に増加したが、アンモニア処理では殆ど変化しなかった。

磯貝(東大)らは、セルロースのSO₂-ジェチルアミン-ジメチルスルホキシド溶液を、水、アルコールあるいはその他の有機溶媒から再生することにより、安定な非晶性セルロースを得た。この非晶セルロースは水処理または加熱処理によっても結晶化しないが、アルカリ処理によりセルロースⅡとなる。また、還流下で酸加水分解するとセルロースⅡ及びⅣを生成する。オートクレーブ中で水を加えて85~190℃で、1~16時間処理すると解重合を伴ってセルロースⅣとなると報告した。

首藤(京大)らはセルローストリプロピオネート(CTP)、セルローストリブチレート(CTB)及びセルローストリバレレート(CTV)を調製し、その結晶構造のX線回折を行った。CTPはモノクリニックの単位胞を有し、a=1.176nm, b=1.531nm, c=1.514nmでβ=106.0°であった。CTBはオルソロンビック単位胞でa=1.534nm, b=2.537nm, c=1.033nmであった。CTVはオルソゴナル単位胞で、a=1.470nm, b=1.540nm及びc=1.036nmであった。いずれの場合もC軸が繊維軸である。

Abou-State(Egypt)はエジプト綿に対してソーダ過酸化水素パルプ化を行い、パルプの水及びアルカリに対するアクセシビリティが改良され、さらにビスコース化が容易になると報告した。

3. セルロースおよびセルロース誘導体の分子特性と性質(岡島)

セルロース、セルロース誘導体および多糖類の希薄溶液特性の分野では招待講演でセルロース科学100年の歴史上はじめてセルロース/アルカリ水溶液系の溶液特性の研究報告があった[斉藤, 旭化成]。使用されたセルロースは銅アンモニア溶液から特別に調製した再生セルロースで、O₃...O₃'の分子内水素結合のある程度破壊されたものという。又、溶解するアルカリ水溶液も特定濃度(2.5N)のNaOH, LiOH水溶液であって、これらも特殊な水和構造を持つ。つまり、特殊な超分子構造を持

つセルロースが特殊な水和構造を持つアルカリに溶解する点に大きな特徴がある。いずれの溶媒中でもセルロースは分子分散状に溶解しており、分子鎖の屈曲性はカドキセン中と EWNN 中でのそれらの中間である。NaOH 中では40℃付近で第2ピリアル係数が0となり Flory 温度も発見されている。この研究グループはパルプを物理処理して直接同上のアルカリ水溶液に可溶化することにも成功したという報告も行っており [山数ら, 旭化成], また, そのようにして得られた天然セルロースの溶解性がX線回折から求まる結晶性の破壊の程度ではなく, むしろ, CP/MAS¹³C NMR から求められる O₃...O₅' と O₂...O₆' 間の分子内水素結合の破壊の程度によって決定されることも報告している [上坂ら, 旭化成]。

静的および動的光散乱法を用いて塩水溶液中のゼンタン (from *Pseudomonas campestris*) や外細胞多糖類 (from *Rhizobium trifolii* strain TA-1 and from *Pseudomonas elodea*) の分子鎖の堅さを解析し, それらのヘリカルな分子鎖は Kuhn セグメント鎖長で表すと, それぞれ255nm, 152nm, 322nm となり, 今までに最も堅い分子鎖をもつと言われるシゾフィランに近いという報告があった [W. Burchard ら, 西独, 高分子化学研]。将来, これら高分子が溶液中で取る構造と特定機能との関連付けがなされると面白い。また, 動的光散乱法を用いた研究として各種塩水溶液中の CMC の coil dimension の研究報告があった [加藤ら, 三重大]。CMC の平均置換度 (DS) の関数として結果を評価している点興味深い。例えば, 転移拡散係数は一定重合度の CMC では DS に依存し, 一方, 一定塩濃度の溶液中では CMC の貫性半径は DS によらず重合度の関数として表されるとしている。後に記載するように, CMC については置換度分布や置換グルコースユニットの分率を評価する方法も確立されつつあるので, この視点から溶液特性を見直すと新しい発見があるかもしれない。

天然セルロース (特に, 生合成セルロース) の分子量分布に関する研究も報告されたが [空閑ら, 東大], いかにして重合度を落とさずに試料調製するかが問題となり, また, ポリスチレンを標準試料として用いるクロマトグラム法では高分子科学に立脚した理論的裏付けと限界をはっきりしておく必要がある。

セルロース誘導体の特定の性質 (例えば, 生理活性) に及ぼす置換度分布の影響については招待講演で報告があった [田島, 旭化成]。硫酸セルロースのナトリウム塩の抗凝血性は C₂ への硫酸残基の導入の程度が高い程高く, 分子量は余り影響しない。他方, その急性毒性 (ラットへの静脈投与) も C₂ 位への硫酸残基の導入の程度が高い程, 高い傾向にあり, 分子量も複雑に影響す

ることが指摘された。又, CMC の吸液特性は C₆ 位へのカルボキシメチル基の導入によって0次近似的に決定される。この講演では, ①出発セルロース原料の構造を維持するような反応系を選べば, 同一反応条件下では原料の構造を反映して得られる誘導体の置換度分布も異なる可能性がある, ②置換度分布の概念を広げてセルロース誘導体について可能な8ケのグルコースユニット (非置換体, 1ケ; モノ置換体, 3ケ; ジ置換体, 3ケ; トリ置換体, 1ケ) の分率及びその分子鎖に沿った分布と特性との関連付けの重要性, ③グルコースユニット分率の非破壊的評価法 (例えば, 二次元 NMR 法) の確立の必要性などが指摘された。②の重要性は, 可塑性などの性質の異なる CMC を段階的に酸 (トリフルオロ酢酸) 加水分解し液体クロマトグラフィーで分画し分画物の置換度分布を NMR 法 (後述) によって評価し, 可塑性などを決定しているのは置換度位置の分布ではなく, 先記のグルコースユニットの分子鎖に沿った分布状態であるというポスターセッションでの報告にも表れている [吉野ら, 九大]。この他, 置換度分布とセルロース誘導体の特性とを相関付けた研究報告として, セルロースアセテートの水蒸気吸着に伴う発熱特性は C₆ 位にある OH 基と C₂, C₃ にある OH 基で異なることも報告された [福田ら, 兵庫教育大]。③に関連し, セルロースエーテルの酸加水分解物やモデル化合物の¹³C NMR ピークの同定を基礎に, 更に, その酸加水分解に付随する問題 (副反応生成物) を考慮して, 極めて入念で綿密な非破壊的評価方法がカナダの研究者から報告された [M. M. Abdel-Marik ら, カナダ Domtar Res. Centre]。ここでも, 非破壊的方法の重要性が指摘された。ここに示されたセルロースエーテル類の NMR スペクトルのピーク同定から容易に上記分率はもとより, C₂, C₃, C₆ 位への平均的置換の確率も求まる。カナダでは低分子多糖類誘導体に関する NMR 的研究は伝統的に活発で今後, セルロースエステル類についてのグルコースユニット分率の非破壊的な方法へ展開する場合の貴重なデータベースの集積が期待される。NMR 法とは異なる市販 CMC の上記分率の評価方法についての招待講演もあった [E. Sjöström, ヘルシンキ大]。この方法は, 市販 CMC をまず, 塩酸で加水分解しグルコース単位まで分解し, 更に, それの未置換 OH 部をトリメチルシリル化し揮発性化合物とし, これをガスクロマトグラフィーによって分離する方法である。これはどうみても, 簡単な方法とは言えないが, 原料に混在するセルロース以外の夾雑物 (マンノース, キシロース単位) の検知, 定量が行なえる特徴があり品質管理上ある程度有効な方法かもしれない。基本的に酸加水分解法はカナダの研究者が指摘した

ように、加水分解にまつわる色々な問題点を内在しており、比較的置換基脱離の起こりにくいと言う仮定のもとに行われる点に注意を要する。この招待講演では市販 CMC について C_2 への置換の確率が高いと主張しているが、この点については既に数年以上も前に定説となっている。これは市販 CMC が天然セルロースを原料とし、しかも、溶媒法、水媒法いずれの方法をとってもアルカリ存在下に強度の攪拌、または、圧搾操作を経て原料本来の構造維持が難しく、CMC 化とアルカリセルロース化 (Na^+ は C_2 位の OH に配位する傾向がある) が同時進行するためと考えられる。市販 CMC の酸加水分解物をクロマトグラム法で分離し、L-システインによる呈色反応に対する応答の違いから全置換度を評価する方法も報告された [E. H. M. Melo ら, パーミンガム大]。リグノセルロースを溶媒法でカルボキシメチル化し、その置換度分布 (C_2 , C_3 , C_6 位置への置換の確率) を基本的にハーキュレス社の研究者によって開発された方法 (硫酸一重水加水分解/ 1H NMR 法) に則して求めた研究報告もあり [飯山ら, 東大]、これによると、反応性は反応進行過程 (置換度が上昇している間) では常に $C_2 > C_6 > C_3$ であるという。セルロースの反応性だけを取り上げると、ピベリジンスルフェートや SO_3/DMF 錯体でセルロースを硫酸化すると C_6 位へ選択反応性が高いという報告もあった [山本ら, 信州大, 東大]。ただ、セルロースへの反応剤が決まれば一義的に位置に対する反応性が決定されると考えるのは早計である。前述したようにセルロースもその超分子構造を変えるとアルカリに溶解すると言う報告例を引くまでもなく、反応性も反応剤の種類だけでなく原料セルロースの超分子構造によって左右されるだろうし、反応の形式、つまり、ホモジニアスかヘテロジニアスか、ヘテロジニアスな反応の場

合は反応過程でのセルロース構造の変化があるかどうかで得られた誘導体の置換度分布は大きく変わる可能性がある。

セルロース誘導体の生理活性については硫酸セルロース、グルコースやガラクトースを枝付けしたセルロースの硫酸エステルが高い抗 AIDS ビール活性をもつという報告があった [山本ら, 信州大, 東大]。グルコースやガラクトースを枝付けしたセルロースは対応する単糖のアセチルオルソエステルとセルロースアセテートを反応させ、次いで、脱アセチル化して得られる。この報告では硫酸セルロース類の抗 AIDS に及ぼす化学構造 (置換度分布など) の影響についてはまだ詳細な検討は行っていないようだが興味深い。又、セルロースに他の糖類をグラフトした物自体、色々な生理活性を示す可能性 (実際には、同上研究グループが既に、色々な生理活性を示すことを報告しているが) があり、今後の展開を見守りたい。

セルロース自体の性質として、再生セルロース膜を血液透析 (人工腎臓) に用いると補体活性を引き起こし、外的因子に対する人体の防御機構に悪影響を及ぼし、これはセルロース分子中の OH 基の存在が原因しているという講演があった [筏, 京大]。この講演ではセルロース膜上にポリエチレングリコールやその誘導体をグラフトすることにより補体活性は著しく押さえられるとしている。ただし、補体活性がセルロースに本質的なものかどうかについては、会場でも議論になったように、全く補体活性を示さない再生セルロース膜も実存しており、膜自体を高分子の凝集構造体として捕らえ、OH 基の配向性などの観点から解明していく必要があるように思える。

(平成元年 2 月 1 日受理)

正会員・学生会員会費払込みのお願い

会費をお払込み願う時期になりました。お手数でも事務局から送付いたします振替用紙をご利用のうえお払込みくださいますようお願いいたします。(銀行振込みの場合には会員番号・氏名を必ずご連絡下さい。)

なお、領収書の発行を省略させていただいております。郵便局でご送金の際発行される払込票を各自保管下さいますように。なお当学会の領収証が必要の方には、ご連絡いただければ従来通り発行致します。

住所変更等は早目に書面にて事務局までお申し出下さい。