一般報文

(平成6年11月9日受理)

セルロース光グラフト共重合における塩化鉄(Ⅲ)の役割

山形大学工学部 多賀 透

An Examination on the Role of Ferric Chloride in the Photo-Induced Graft Copolymerization onto Cellulose

Tooru Taga

Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata, 992 Japan

Abstract: Methyl methacrylate (MMA) was efficiently graft-copolymerized in aq. FeCl_3 solution onto cellulose by the UV irradiation from a high-pressure mercury lamp. While the oxygen removal from the system by means of vigorous evacuation caused the drastic decrease of percent grafting. In this connection PMMA chains prepared in FeCl_3 -saccharide systems by the UV irradiation were found to scarcely contain saccharide residues at the chain ends, irrespective of the species of the saccharides used. The formation of both Fe^{2+} and hydrogen peroxide as a result of the irradiation on the reaction systems was confirmed by conducting model reactions. It was suggested from these results that the homopolymerization is initiated with free radicals resulted from the redox reaction between Fe^{2+} and H_2O_2 , and followed by the grafting via the transfer reaction of the growing homopolymer radicals to cellulose molecules.

(Received November 9, 1994)

1. 緒 言

紫外線照射法によってメタクリル酸メチル(以下 MMA と略)をセルロースにグラフト共重合する際、塩化鉄(Ⅲ)が増感剤としての機能を発揮する[1, 2]。またこの事実に関連して、被照射セルロース中のフリーラジカル濃度が塩化鉄(Ⅲ)の共存によって上昇すること[3-5]さらにまた、 Fe^{3+} /糖錯体で光レドックス反応の進行すること[6]も認められている。したがって、増感効果は Fe^{3+} /セルロース-錯体の光レドックス反応に基づくものとの解釈が成り立つ。しかし、セルロースフリーラジカルのごとくが開始ラジカルとなり得るとの保証がないこと[7]を考慮するとその信頼性に関し検討の余地が残されている。このほか、石英製容器を使用した場合に限定されているとは言え、照射糖水溶液中に過酸化水素が見いだされたこと[8]も増感機構を検討する上で無視できない事実である。そこでこの事実に着目して、光増感グラフトの共重合機構についての考察を改めて行くと、以下の仮説が立てられる。すなわち、光レドックス反応によって生成する Fe^{2+} と過酸化水素との間のレドックス反応によって重合が開始し、その後連鎖

移動機構に基づくセルロース鎖のグラフト化[9]が進行するというのがそれであるが、本報の主題はこの仮説をモデル実験によって検証することにある。

なお、グラフト共重合の進行程度評価の尺度には、基質試料の重量増加から算出されるグラフト率ではなく、セルロース鎖に共有結合されたポリメタクリル酸メチル(以下 PMMA と略)鎖の重量から計算する真のグラフト率を用いた。

2. 実験方法

2.1 試薬および試料

基質試料としたセルロースはエタノール/ベンゼン混合液中で脱脂したT社製ビスコースレーヨン(5 de)であり、はさみで約0.5 mmの長さに切断して用いた。セルロースのモデル化合物として用いたD-グルコース、メチル- α -D-グルコピラノシド(以下グルコシドと略)、レブロース、トレハロース並びにセロビオースは何れも市販特級品であり、精製操作を加えることなくそのまま使用した。増感剤として用いた塩化鉄(Ⅲ)は市販特級品であり、精製は行わなかった。MMAは市販品を定法によって精製後、使用した。

2.2 光グラフト共重合

セルロース試料500 mg, 1 mmol/L塩化鉄(Ⅲ)水溶液20 mL並びにMMA 5 mLを含む硬質ガラス製反応容器に窒素を流入しながら40 °Cに保ち20分間紫外線照射し重合した。なお、光源としては東芝製高圧水銀灯W-100Hを使用し、光源と反応容器それぞれの中心の間の距離は15cmと定めた。また容器器壁の300 nmの透過率は約40%であり、それより長波長での透過率は高く、350 nmではほぼ100%である。一方、光源の強度分布は253.7 nmを最強とし、可視光域にまで及んでいる[10]。

重合終了後、反応容器内容物を多量の冷メタノールに注入して重合物を沈殿の形で分離した。次に溶媒にアセトンを用いる24時間のソックスレー抽出によって沈殿物よりホモポリマーを抽出除去し、残渣をもってグラフト化生成物とし、室温で減圧乾燥後その重量(W)を決定した。その値をもとに下式に従ってグラフト率(Ya)を算出した。ただしW₀は処理前のセルロース重量とする。

$$Y_a = 100 \times (W - W_0) / W_0 \quad (1)$$

真のグラフト率(Y)は、2.4で述べるPgをYaに掛けることによって評価した。

2.3 単糖または二糖共存下のMMA光重合

MMA 2 mL, 種々の量の糖並びに塩化鉄(Ⅲ)および脱イオン水20 mLを含む硬質ガラス製反応容器に窒素を流しながら40 °Cに保ち、所定時間照射し重合した。重合終了後、反応容器内容物を多量の冷メタノールに注入し、PMMAを白色沈殿の形で分離した。このPMMAを多量の熱湯に分散懸濁して糖を溶解除去した後、テトラヒドロフラン、メタノールをそれぞれ用いる溶解、沈殿を三度繰り返して精製した上で、次節の薄層クロマトグラフィー(以下TLCと略)の試料とした。

2.4 PMMAのTLC

鎖末端に糖残基の結合したPMMA鎖はクロマトグラムの塗布原点に残留するがその定量のため前報[11]同様、水素炎イオン化検出機、いわゆるFIDを装着したヤترون薄層クロマトキャナーTH-10(ヤترونKK製)を用いTLC-FIDクロマトグラム走査曲線を決定した。すなわち、PMMAの0.2%クロロホルム溶液2 μLを水素炎で加熱活性化したクロマトロッドに塗布し、アセトンを展開剤に10 cmまで展開した。このようにして得たクロマトグラムをメタノールで洗浄した上でスキャナーによって定量した。

以上の定量結果をもとに塗布試料中に占める糖残基を含むPMMA鎖の重量分率(Pg)をもとめた。グラフト化生成物より酸加水分解物の形で回収したPMMAを試

料とする場合のPgは同試料中にしめるグラフトPMMA鎖、すなわち本来セルロース鎖に化学結合していたPMMA鎖、の重量分率である。

2.5 Fe³⁺の還元

塩化鉄(Ⅲ)/糖錯体を紫外線照射してFe³⁺を還元した。すなわち、D-グルコースを塩化鉄(Ⅲ)の最高10倍量(モル比)溶解した1 mmol/L塩化鉄(Ⅲ)水溶液20 mLを40 °Cで種々の時間紫外線照射し、その後生成が想定し得るFe²⁺濃度の約3倍量(モル比)のo-フェナントロリンを添加し、510 nmの透過率を決定した。この値を基に別途硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウムを用いて作成した較正曲線を利用してFe²⁺の濃度を求めた。

2.6 過酸化水素の定量

紫外線照射を60分間40 °Cに保った水40 mLとD-グルコースまたはセルロース粉末からなる混合系に対して行い、照射終了後ヨウ化カリウム1 g, 95%硫酸1 mLを加えた上で、系の温度を5 °C以下に保ちながら、0.01 mol/Lチオ硫酸ナトリウムによる滴定を行った。

3. 結果および考察

3.1 MMA/セルロース光グラフト共重合

単糖/塩化鉄(Ⅲ)水溶液のFe³⁺/糖錯体に関連する吸収極大は360 nm近傍に存在する[12]。これと関連して、使用した硬質ガラス製反応器具の器壁を透明と見なせるのは250 nmより長波長側である。そこで、本実験の光学系が増感効果検討の目的に耐え得るものであるのか否かをまず問題とし、実際に光グラフト共重合を行った増感効果が認められるのか否かを調べた。

Table 1 Results of Photosensitized Graft Copolymerization by Using FeCl₃ as Sensitizer^{*1}

Code	Atmosphere	[FeCl ₃] (mM/L)	Ya (%)	Pg	Y (%)
D-G-1 ^{*2}	N ₂	1.0	0	—	—
L-G-0	N ₂	0	34.0	0.395	13.4
L-G-1	N ₂	1.0	498.5	0.611	304.6
L-E-1	Evacuated ^{*3}	1.0	38.3	0.709	28.8

^{*1} Polymerization systems consisting of 500 mg cellulose powder, 5 mL MMA and 20 mL aq. FeCl₃ solution were irradiated with UV light for 20 min at 40 °C. Atmosphere was N₂ supplied directly from container without any purification, except in the case of (L-E-1).

^{*2} Polymerization in the dark.

^{*3} Before the irradiation, the system was evacuated for 12 hr at 10⁻³ Torr in a dry ice-methanol cooling mixture.

Table 2 Results of Photo-Induced polymerization ^{*1} of MMA in aq. FeCl₃/saccharide Solutions

Code	Saccharide		[FeCl ₃] (mM/L)	Conversion (%)	Pg
	Species	Amount (mg)			
0-0	—	—	—	0	0
0-10	—	—	10.0	4.17	0
C-D-0	Glucose	36.0	0	0.16	0
C-D-10	Glucose	36.0	10.0	19.85	0
C-D-10D ^{*2}	Glucose	36.0	10.0	0	0
C-G-1	Glucoside ^{*3}	3.9	1.0	16.35	0
C-F-10	Fructose	36.0	10.0	17.77	0
C-T-10	Trehalose	68.0	10.0	10.79	0
C-B-10	Cellobiose	68.0	1.0	21.81	0
C-D-10 ₂₀ ^{*4}	D-glucose	36.0	10.0	5.24	0
E-C-D-10 ₂₀ ^{*5}	D-glucose	36.0	10.0	1.31	0

^{*1} Polymerization systems consisting of 2 mL MMA, 20 mL aq. solution and different amounts saccharides were irradiated with UV light at 40 °C for 60 min in a stream of N₂.

^{*2} Polymerization in the dark.

^{*3} Abbreviation of methyl- α -D-glucopyranoside.

^{*4} Irradiation time; 20 min.

^{*5} Evacuated in the same conditions as those of L-E-1 in Table 1; irradiation time; 20 min.

結果を表1に示すが、塩化鉄(Ⅲ)共存重合系を暗所で40 °Cに加熱した場合グラフト率は0であったのとは対照的に、光グラフト共重合では塩化鉄(Ⅲ)の添加によって真のグラフト率は13%から305%に増大した。これらの結果はこの光学系を使用する場合にも増感効果が十分に起こり得ることを保証するものである。

仮説の正当性を示唆する実験結果も得られた。すなわち、塩化鉄(Ⅲ)添加重合系をドライアイス/メタノール系寒剤によって冷却凍結し、その状態で12時間減圧(10⁻³Torr)して系内の酸素を可及的に除去した上で照射する場合、真のグラフト率は大幅に低下して僅か29%となった。ここで開始ラジカルがセルロースフリーラジカルであれば、酸素除去はグラフト率を高めこそすれ、下げることは想像できないことである。一方、過酸化水素に由来する水酸基フリーラジカルが開始ラジカルであるとする上述の結果は真にもっともなることとなる。なぜならば、過酸化水素生成には酸素存在が必要とされる[8]からである。

3.2 塩化鉄(Ⅲ)/糖水溶液中での MMA 光重合

前節の結果は光レドックス反応の生成物すなわち糖鎖中に生成すると考えられるフリーラジカルは、開始ラジ

カルとはなり得ないと言うことを示唆するものであったが、この点を更に検討するためモデル実験を行った。すなわち、塩化鉄(Ⅲ)/糖水溶液中でMMAの光重合を行った。モデル化合物としては繰り返し単位のそれとしてD-グルコースおよびグルコシドを使用し、それ以外セルロース鎖中でとりわけ開始種になる可能性の高いと推定されているグルコシド結合[2]を含むセロビオースとトレハロースが、その外著しい増感効果が報告されているレブロース[8]も用いられた。

結果は表2に明らかなように、増感効果は糖の化学構造に関連性が認められたものの、生成PMMAのPgはことごとく零であった。これは塗布試料中に糖を含むPMMA鎖、すなわち、糖フリーラジカルを開始ラジカルとして生成したPMMA鎖が存在しないことを意味する。また重合系よりの酸素除去を進めるほど重合率の低下するのが認められた。以上の結果は塩化鉄(Ⅲ)/糖錯体の光レドックス反応で生成の糖フリーラジカルが開始種としての機能を持たぬということ、および酸素共存下の照射で生成する過酸化水素を起原とする水酸基ラジカルが主たる開始ラジカルとなることを示唆するものと考えられる。

Fig. 1 Visible spectrum obtained for the aq. Fe^{3+} / D-glucose solution (1 mM/L) irradiated with UV light at 40 °C for 60 min: (A) Irradiated and colored with o-phenanthroline; (B) Untreated.

Fig. 2 Plots of logarithm of $[\text{Fe}^{3+}]$ in aq. FeCl_3 /D-glucose solution vs. time of irradiation of UV light: initial Fe^{3+} concentration; 1 mM/L. Numerals in the figure indicate the concentrations of D-glucose (mM/L).

3.3 塩化鉄(Ⅲ)/糖錯体の光化学反応

前節の結果は、塩化鉄(Ⅲ)/糖錯体の光レドックス反応など本研究の実験条件下では進行しないのではと言う疑念を生じさせるものである。これは無視できない重要問題であり、以下の検討を行うこととした。

Table 3 Hydrogenperoxide Concentrations in aq. Saccharide Dispersion Systems Irradiated with UV Light at 40 °C for 60 min

Species	Concn. (g/dL)	Atmosphere	[HOOH] (mM/L)
D-glucose	0.25	Air	0.67
		N_2^{*1}	0.07
		Evacuated ^{*2}	~0
Cellulose	2.5	Air	0.34
		N_2^{*1}	0.06
		Evacuated ^{*2}	~0

*¹ In a stream of N_2 .

*² The same conditions as those of L-E-1 in Table 1.

光レドックス反応機構が下記のようなため

Fe^{3+} 濃度と照射時間 t との間には

$$-d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k[\text{Fe}^{3+}] \quad (3)$$

$$\log[\text{Fe}^{3+}] = -(k/2.303)t + c \quad (4)$$

の関係が成立する〔6〕。そこで、錯体の紫外線照射で Fe^{3+} から Fe^{2+} が還元生成し、しかもそれが擬一次反応に従うものであるのか否かを問題とし塩化鉄(Ⅲ)/グルコース水溶液の紫外線照射を行った。図1は照射の後 o-フェナントロリンを添加した同水溶液の可視吸収スペクトルであるが510 nm に吸収極大が存在しており Fe^{2+} の生成が確認された。また図2は照射水溶液の Fe^{3+} 濃度の対数を縦軸に、照射時間を横軸にとって結果をプロットしたものであるが、両者の間にはほぼ直線関係が成り立っており、光レドックス反応は進行したものと判断できる。また直線の勾配は糖濃度が低くなる程、すなわち Fe^{3+} /糖錯体濃度が低下して式3右辺の $[\text{Fe}^{3+}]$ の値が実際には左辺のそれより小さくなると推定される程小さくなっている。この結果は Fe^{3+} の還元には錯体形成が直接関係することを示しているものと考えられる。これで、 Fe^{3+} /糖錯体の紫外線照射によって光レドックス反応は進行したにもかかわらず、その際生成した糖フリーラジカルが開始ラジカルとしては機能し得なかったことが確かめられた訳である。

次に、石英製容器を使用した場合には生成が認められている過酸化水素がパイレックス製容器を用いる本研究においても生じるのか否かを問題とした。

表3に40 °Cで60分間紫外線照射した糖/水系のヨウ素滴定の結果を示すが、過酸化水素が生成したのは明らかである。ただし濃度は酸素含有量が減少すると推定さ

れる系ほど過酸化水素濃度は低く、その生成が酸素の存在に密接に関連していることが確かめられた。またグラフト率が過酸化水素濃度と関連性することも認められる。なお、塩化鉄(Ⅲ)共存系についてのヨウ素滴定は不可能であった。

これで緒言に記した仮説の正当性は検証され得たものとする。仮説に従ってグラフト化機構を記すと以下のようになる。まず、紫外線照射によって過酸化水素と Fe^{2+} とが同時に別途生成し、その後両者の間には下記のレドックス反応が進行する。

開始ラジカルとなるのはこの水酸基フリーラジカルであり、グラフト化は連鎖移動による。塩化鉄(Ⅲ)の果たす増感機能は式5で示されるレドックス反応をもたらすことにあると考えられる。

文 献

1. P. Cremonesi, B. Focher, L. D' anguiro, *Cellulose Chem. Technol.*, **4**, 497 (1970).
 2. Y. Ogiwara, H. Kubota, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **9**, 2519 (1971).
 3. H. Kubota, Y. Ogiwara, and K. Matsuzaki, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 2809 (1973).
 4. Y. Ogiwara, H. Kubota, and Y. Murata, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 3455 (1974).
 5. N. S. Hon, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **13**, 1933 (1974).
 6. T. Okimoto, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Angew. Makromol. Chem.*, **36**, 27 (1974).
 7. 井手文雄, 工化誌, **65**, 88 (1962).
 8. H. Kubota, Y. Ogiwara, and K. Matsuzaki, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 1405 (1976).
 9. 多賀 透, 織学誌, **50**, 73 (1944).
 10. 佐藤 伸, 志田正二, 「光化学と放射線化学」現代物理化学講座12巻, 東京化学同人, p.25 (1966).
 11. T. Taga and H. Inagaki, *Angew. Makromol. Chem.*, **33**, 129 (1973).
 12. 荻原允隆, 久保田 博, 織学誌, **30**, T-245 (1974).
-