セルロースの化学的性質 —Rogovin 教授の業績を中心に—

井本 稔*・竹本 喜一**

標題のような小文を依頼された。幸いに“Химические Превращения и Модификация Целлюлозы” という 1967 年にモスクワで出版された З. А. Роговин 教授の著書があるので、前半を井本が、後半を竹本が簡単に紹介して貰ふさごうと思う。主として Moscow Textile Institute (5 年制大学でもある) で Rogovin 教授らが報告したものが集められた 175 ページの本で文献が 242 ついている。

1. セルロース誘導体合成の基本的な方法

次のような分類が行なわれている。

I 高分子であるセルロースの単位の中の OH 基の H の置換

(1) エステル化, (2) アルキル化, アリル化
エステル化は古いことだが, Rogovin らは¹¹⁾ 新しく界面ポリ縮合法を応用した。水にとかしたセルロースゼンテートとトルエン, CHCl_3 などにかした酸クロライドとを反応させるのである (式 1)

エステル化の第二の新しい方法は交換エステル化である。たとえば^{12,13)} 式 (2, 3) である。

O-アルキル化は既に (a) ハロゲン化合物, アルキルサルフェート, ナフタリンスルホン酸アリルエステルな

どによるもの, (b) シアノニトリル化のような不飽和化合物の付加, (c) 酸化エチレンのような環状化合物の付加がある。

II 高分子セルロースの OH 基の選択的酸化

そのほか

III 高分子であるセルロースの単位の中の OH 基の置換 (親核的置換反応)

このアニオンとの反応は, セルロースの硝酸エステルやトシレートが行なう。たとえば¹⁹⁾ 式 (6)

それらの速度論的研究が行なわれ, この NaI の反応の場合に

	120° での $k \times 10^{-4}$	活性化エネルギー
トシレートと NaI	3051/モル・秒	18.9 kcal/モル
硝酸エステルと NaI	19	22.8

表のようになり, トシレートが大へん反応しやすいことを知った。溶媒も関係がある。トシレートとアミン (1 級, 2 級) との反応は式 (7)²⁴⁾。

この中にも分子内で行なうものと, 分子間反応がある。前者では例えば式 (8) の反応などがある。Tr は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ 基, Ts は $-\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ なるトシル基である。

式 (9) も同じ反応である。

* MINORU IMOTO

大阪市立大学工学部教授 (工博)

** KIICHI TAKEMOTO

大阪大学工学部教授 (工博)

分子間は上掲 NaI や NHR_2 の反応。また下の(10)を
みよ。

IV ラジカルの付加反応。たとえば⁴⁸⁾下式(11)の反応

V 親電子的置換反応によるセルロース誘導体の合成
たとえば下式(12)の反応^{49, 50, 51)}

V 金属有機化合物とセルロース誘導体との反応⁵²⁾は式(13)。

VII セルロースのブロックおよびグラフト共重合物の合成

2. セルロースの化学的改変のために用いられる重合物の合成化学の反応

妙な題だが要するにセルロースに高分子の枝をつけること、グラフト化セルロースの合成である。

I ポリ縮合反応によるグラフト共重合物の合成

Cell- エステルから⁵⁶⁾。下式(14)では n は 4~6 にすぎなかった。

逆に⁵⁶⁾下式でも行なわれる (Ar 中 100° で)。

また下記の界面ポリ縮合はザンテートを4~5%NaOH水溶液にとかして行なう⁵⁷⁾。

しかし反応は次の(15)のようにすすむらしい。

II 縮合反応によるグラフト共重合物の合成

すでにできたポリマーとの縮合反応で合成する。たとえば⁵⁸⁾式(16)

反応は水の中で行なう。また Cell-トシレート、-ハロゲン化物、-アルデヒドなどの反応性基がメチルピリジンと反応するのを利用して、式(17)のようにピリジン系ゴムと結合させることができる^{59,60)}。(ピリジンを $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で四級化させておく)。

同様に式(18)で CMC からタンパク質誘導体がつくられる。

Ⅲ 歪のある異節環状化合物の開環によるグラフト重合物の合成

式(19)はカプロラクタムとの反応⁶¹⁾。CMC から

IV 連鎖重合反応によるグラフト共重合物の合成

(1) モノマーの重合時に Cell を共存させる連鎖移動法は収率の良いグラフト化セルロースの合成法とはいえない。

(2) レドックス開始でセルロースをラジカル化する方法がある。 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ として生ずる $\cdot\text{OH}$ が Cell から H $\cdot$ をひき抜いて Cell $\cdot$ としこれがモノマーのラジカル重合を開始させる方法である。

第 1 図

る。これも収量は悪い。しかし Cell に COOH 基がある場合（とくにヒドラー・セルロースがよい）には Fe^{2+} がセルロースに密着していてグラフト効率が良くなることを Rogovin らはみつけた⁷⁴⁾。式(20)である。

この Cell-Fe^{2+} と H_2O_2 が反応して、おそらく COO 基の近くに Cell・のラジカルを生ずる。この方法で図 1 がえられた。

(3) Rogovin が最も力をいれているのは Cell の誘導体の分解で Cell 上にラジカルを形成させて、そこからモノマーの重合を開始させる方法である。たとえば芳香族アミンをジアゾ化して分解させる反応の利用である^{86, 88)}。

反応(22)は繊維加工によく用いられるビニルスルホンの Cell への付加反応の利用である。

* セルロースの 100 単位あたりの置換された OH の数、したがって例えば完全なトリアセテートは $r=300$ である。

この方法で Cell の 30~50 % wt. の枝をつけた $r=3 \sim 10^*$ のグラフト共重合物をえた。また⁹¹⁾式(24)の反応がある。

Ce^{IV}によるグラフト化の研究も行なわれている。

3. セルロース分子に反応性基の導入

セルロースに、高分子反応によって種々の反応性基を導入することは、反応性高分子を得ることで興味がある。また物理化学的、ならびに機械的性質が反応性基の導入でどのように変化するかについての系統的な研究も

第 2 図 セルロースへの COOH 導入量と性質の変化との関係

(1) 吸湿性, (2) 塩基性染料の結合量, (3) 耐摩耗性, (4) 6% NaOH 水溶液への溶解性, (5) 湿潤状態での耐久性

重要である。この章では各論をくわしく扱ったもので、種の化学反応が取り扱われた。

i) カルボキシシル基の導入……もっぱら 6 位の第一水酸基が反応して誘導体を与える。すなわち N_2O_4 による酸化で $-COOH$ 基を、モノクロル酢酸との反応で $-OCH_2-COOH$ 基を、無水フタル酸との反応で (I) の基を、6 位に生成する。 HIO_4 による酸化では 2 位と 3 位の水酸基が $-CHO$ 基

に誘導され、さらに ClO_2 との反応でこれらをカルボキシシル基にみちびくことができる。Fenton 系などを開始剤としアクリル酸、メタクリル酸をうまくグラフト重合させることもでき¹¹⁶⁾、この場合は (II) のようにポリカルボン酸を与える。セルロースにカルボキシシル基を導入したことで性質は図 2 のように変化することが説明された。

ii) カルボニル基の導入……セルロースとレブリン酸またはその誘導体との反応¹²¹⁾、メチルビニルケトンなどのグラフト重合による方法¹²³⁾ の他に、一つの水酸基を $-OTs$ または $-OCH_2C\equiv CH$ に誘導してから¹²²⁾ それぞれレブリン酸ナトリウム、および水と反応させる方法が紹介されている。アルデヒド基の導入にはたとえば次のような方法もある¹²⁵⁾。

iii) スルホン酸基の導入……やはりセルロースの水酸基に塩化チオニルを作用させたのち加水分解して $-OSO_3H$ 基をもつものに誘導できる¹³⁰⁾。シャメル化セルロースに導入するつぎのような方法もべられた¹³¹⁾。

iv) 含リンセルロース……セルロースに $POCl_3$, PCl_3 , H_3PO_2 , CH_3POCl_2 などを用いて、種々の形でリンをふくむ高分子に誘導できる。つぎのような含リンビニル化合物のグラフト重合例も知られた (III)¹⁴⁸⁾。

v) ハロゲンの導入……つぎのように、水酸基位に新しい含塩素基を導入することがべられた¹⁵⁰⁾。有機塩基存在下、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ での反応である。

また塩化チオニルとの反応で水酸基を直接 $-Cl$ に変えることができる。導入された $-Cl$ はアンモニア、 KCN の作用でそれぞれ $-NH_2$, $-CN$ 基に変化できる¹⁵⁷⁾。セルロースへの塩化ビニリデンのグラフト共重合の例もべられた¹⁵⁸⁾。フッ素を導入する方法は興味がありヘキサフルオロジメチルケテン¹⁶⁰⁾、ペルフルオロプロピレン¹⁶¹⁾、ペルフルオロアクリル酸エステル¹⁶³⁾ との反応でそれぞれ (N), (V) および (VI) が得られている。

vi) 脂肪族、芳香族アミノ基の導入……数種の方法があげられた。二、三の例

vii) ニトリル基の導入……まず Sandmeyer 反応の例があげられたが¹⁷⁹⁾、実用的にはむしろ Michael 反応によるシアノエチル化や、アクリロニトリルのグラフト重合などが望まれよう。シアノエチル化体については、さらにアルデヒド基の導入反応も、こころみられた^{181, 182)}。

viii) フェニル基の導入……トシラートとしたセルロースの水酸基に ϕONa を反応させる、フェノール²³⁾ や β -ナフトール¹⁸⁴⁾ の導入が行なわれている。

ix) メルカプタンへの誘導……アルカリ存在下、エチレンスルフィドの反応例がみられる¹⁸⁶⁾。これに関連して、アセトン均一溶液でロダゲンカリとニトロセルロースとの反応では、生成物が KSH の作用で橋かけ化するが、その分解で $-SH$ 基に誘導できる。

x) エポキシ基の導入……セルロースを反応性にする方法として興味があり、Rogovin ら¹⁸⁸⁾によって行なわれた、セルロースのエピクロロヒドリンとの反応とそれにつづくアルカリ存在下でのエポキシ化から成る二段階の方法およびメタクリル酸グリニジルのグラフト重合などの方法が知られる¹⁹⁰⁾。エポキシ基をもったセルロースは、i) 染料と反応させて着色繊維の合成、ii) スルホン酸基に変化させてカチオン交換体の合成、はじめ iii) アミノ基導入によるアニオン交換能の供与などの応用性をもつ。

xi) 不飽和結合の導入……アクリル酸クロリド¹⁹³⁾やブタジエンモノオキシド¹⁹⁵⁾などとの反応でセルロースに二重結合を導入することができる。生成物はやはり反応性高分子で臭素をはじめ (SCN)₂, HPO(OCH₃)₂, Hg(OAc)₂などを容易に付加する。ほかにグルコース核内への導入や核に直接メチレン結合をつける方法もみられる。

三重結合の導入にも若干の方法が知られる。ジメチル・ビニルエチルカルビノールをグラフト重合させて

得た生成物 (VII)²⁰⁵⁾ は 120~130°C, 5% KOH 水溶液との処理で (VIII) を与えるが、このものはさらに AgNO₃ や CuCl₂ でエチニル基の水素を金属化し得る。

xii) チッ素化合物の導入……メチルビニルピリジンのグラフト重合や、その生成物とジメチル硫酸との反応物からイオン交換体 (IX) が誘導された²¹¹⁾。ほかにセルロースと α-ピリジニカルビノール

ルとの反応²⁰⁸⁾などが知られる。

また MMA やアクリロニトリルとのグラフト共重合体はヒドロキシルアミンと反応して (X) や (XI) を最終的に与えるという^{215,216)}。

xiii) 有機金属基の導入……水銀²²⁰⁾やヒ素²¹⁹⁾などをふくむ化合物の導入も行なわれた。たとえばつぎの例

xiv) そのほかの反応……末端 Cl にをもつシリキサンとの反応や²⁰⁷⁾、ハロシラン²⁰⁸⁾との反応で、セルロースの C に -OSi≡ または -O-CH₂Si≡ などの基を導入することができる。

4. 新しいセルロース系物質

種々の応用に即した新しい改質された性質をもつセルロース系物質の合成について、近年モスクワの繊維研究所では、3つの基本的な方向が打ち出された。その1つは国民の消費材としてのセルロース系物質で、それには、a) 改良ビスコース ステープルファイバーを用いた織物製品 (Mtilon-B), b) 改良ビスコース, ならびに銅アンモニア ステープルファイバーを用いたじゅうたん製品 (Mtilon-B および Mtilon-M), c) 改良アセチル化絹 (Mtilon-A), および d) 磨耗に対して高い堅牢性を示す製品があげられている。また第2は国民経済の諸分野で利用されるセルロース系物質で、これには a) 抗微生物性のもの、b) 抗かび性のもの、c) 高い光安定性をもつもの、d) 撥水性のもの、e) 熱可塑性のセルロース、f) イオンまたは電子交換性をもつもの、などの例がみられる。さらに第3は医薬品に応用できるセルロース系物質で、殺菌性をもつもの、止血剤となり得るもの、抗菌性をもつものはじめ放射性物質への利用ま

第3図 UV照射におけるビスコース・ステープルファイバーの耐久性の変化

1. 未処理繊維, 2. 16.5%のアクリロニトリルをふくむ改質繊維, 3. 23.5%のアクリロニトリルをふくむ改質繊維

表1 リンをふくむ改質セルロース

セルロースに導入された単位	最低燃焼温度(°C)	最低リン含量(%)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{--O--P--} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	180	2.08
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{--O--P--} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	180	4.09
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{--O--P--} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array}$	150	6.25
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{--O--P--} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	160	7.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{--O--P--} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	90	9.13

で用途がひらけている。

最初の課題については、たとえば Mtilon は各種セルロースにアクリロニトリルをグラフト共重合して得るもので、前者が60ないし70%、後者が40ないし30%の組成より成るものが一般的である²²³⁾。とくに興味深いのは Mtilon-B で、耐光性が極めて高いことを特徴としているが、そのことは図3からよく理解される。アセチルセルロースのグラフト化体も改良された性質を示し、重要なものの一つに数えられている。また分子量10万程度の、ポリメタクリル酸の枝をグラフトしたセルロースは、とくに耐磨耗性の高いことで知られ、実験結果がのべられている²²⁴⁾。

第2の課題での利用では、まずセルロースを耐燃性にする改質化で、たとえば表1に示したように、セルロース中に C-P または C-O-P の形でリンを導入したものが合成されている²²⁵⁾。

耐菌性セルロースへの改質も15ないし20%程度のポリアクリロニトリル組成をもったグラフト体で成功しており、たとえば耐熱性のバクテリアを90日間作用させても重量の減少は5%にすぎなかった、という実験がみられる²²⁷⁾。そのほか、光安定性のたかいセルロースも、シアノエチル化や、アクリロニトリルのグラフト重合などでニトリル基を導入して得られているが、たとえば、空气中、直射日光下での実験で、未改質セルロースは4ヵ月後、変化は43%に達するが、同じ条件下でも16%のアクリロニトリル組成をもつセルロースでは重量減は15%にすぎなかった²²⁸⁾。撥水性のセルロースも、ケイ素をふくむ有機酸を反応させたり (Si 組成1~2%導入)²¹¹⁾、含塩素化合物の反応や、クロロブレンなど含塩素モノマーのグラフト重合などで塩素を導入して合成されている。セルロースの耐熱化についてはアクリル酸ブチルのグラフト重合²³¹⁾などの例がある。

イオン交換能をもつセルロースの合成も、第3章でのべた種々の化学反応にもとづいて行なわれており、また医薬用への改質も官能基の導入やグラフト重合の手段によってなされ、興味ある結果が得られている。

文 献 (原本の番号をそのまま便宜的につけた)

- 11) Sun'-Tun, Y. Veigan, Z. A. Rogovin; Vysokomol. Soed. 3, 382 (1961)
- 12) D. A. Predvoditelev, Z. A. R. ほか; Журн. ВХО им Менделеева, 10, 459 (1965)
- 13) Y. Y. Makarov-Zemlyanskii ほか; J. Org. Chem. Russ. 35, 272 (1965)
- 19) L. S. Sletkina, A. I. Polyakov, Z. A. R.; Vysokomol. Soed. 7, 199 (1965)
- 24) N. Khalmuradov, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 8, 1089 (1966)
- 23) Z. A. R., T. V. Vladimirova; Хим. Наука и Пром. 2, 527 (1957)
- 42) N. Khalmuradov, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 6, 963 (1964); 7 434 (1965)
- 48) D. Dmaitrov, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 7, 2174 (1965)
- 49) E. M. Akovbyan, Z. A. R. ほか; Химия и Химическая Технология, 1, 456 (1967)
- 50) E. M. Akovbyan, Z. A. R. ほか; "Целлюлоза и ее Производные Изд АИ СССР", 110 (1963)
- 51) S. T. Shaposhnikova ほか; Vysokomol. Soed. 7, 1314 (1965)
- 52) E. M. Akovbyan, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 1, 162 (1959)
- 55) Sun'-Tun, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 1, 162 (1959)
- 56) S. S. Gusev, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 3, 1639 (1961)
- 57) Sun'-Oun, Z. A. R.; Vysokomol. Soed. 4, 714 (1962)
- 58) S. A. Volgina, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed.

- 7, 1154 (1965)
- 59) A. Berlin, V. Kargin ほか; Vysokomol. Soed. 2, 1188 (1960)
- 60) Y. G. Kryajev ほか; 文献 (50) の本, p. 48
- 61) Z. A. R., U. Jun-jui; Vysokomol. Soed. 1, 1131 (1959)
- 74) A. A. Glina, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 9, 1529 (1965)
- 86) Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 4, 571 (1962)
- 88) A. G. Ispravnikova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed. 4, 1790 (1962)
- 91) R. M. Livshitz, Z. A. R. ほか; 文献 (50) の本, p. 60
- 116) T. A. Maltseva, Z. A. R. ほか; Химия и Химич. Технол., 8, 651 (1965)
- 121) T. V. Vladimirova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 7, 786 (1965)
- 122) G. Masaidova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 8, 865 (1966)
- 123) A. Y. Korotkova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 7, 1571 (1965)
- 125) A. Y. Korotkova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 6, 1980 (1964)
- 130) T. V. Vladimirova, Z. A. R. ほか; Химия и Химич. Технол., 10, 346 (1967)
- 131) L. S. Galbraich, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 4, 409 (1962)
- 148) U. Mei-Yan, Z. A. R.; Vysokomol. Soed., 5, 706 (1963)
- 150) C. Vei-Gan, Z. A. R.; Vysokomol. Soed., 2, 456 (1960)
- 157) A. I. Polyakov, Z. A. R.; Vysokomol. Soed., 5, 11 (1963)
- 158) A. G. Ispravnikova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 4, 1791 (1962)
- 160) L. S. Sletkina, Z. A. R. ほか; Целлюлоза и ее произв., Изд. АН СССР 1963, 55
- 161) L. S. Sletkina, Z. A. R.; Vysokomol. Soed., 10 (1967)
- 163) L. S. Sletkina, Z. A. R. ほか; Журн. ВХО им. Менделеева, 12, No. 4 (1967)
- 171) J. M. Soffer, E. Carpenter Text. Res. J., 24, 847 (1954)
- 174) L. S. Galbraich, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 3, 1561 (1961)
- 179) M. O. Lishevskaya, Z. A. R. ほか; Целлюлоза и ее произв., Изв. АН СССР 1963, 20.
- 181) H. Stephen; J. Chem. Soc., 127, 1874 (1925)
- 182) N. F. Konnova, Z. A. R. ほか; Vysokonol. Soed., 8, 422 (1966)
- 184) T. V. Vladimirova, Z. A. R. ほか; Целлюлоза и ее произв., Изв. АН СССР 1963, 114
- 185) G. Champetier, F. H. Lusak; Compt. rend., 252, 2785 (1961)
- 188) E. F. Sharkova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 8, 1450 (1966)
- 190) E. F. Sharkova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 6, 951 (1964)
- 193) A. A. Berlin, T. A. Makarova; ЖОХ, 21, 1267 (1951)
- 195) E. F. Sharkova, Z. A. R. ほか; Химия и Химич. Технол., 8, 465 (1965)
- 198) E. D. Kaverzneva ほか; Изв. АН СССР, ОХН, 4, 349 (1949)
- 201) A. I. Polyakov, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 5, 161 (1963)
- 205) G. Masaidova, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 8, 1540 (1966)
- 207) N. V. Ivanov, Z. A. R. ほか; Целлюлоза и ее произв., Изв. АН СССР 1963, 44
- 208) N. V. Ivanov, Z. A. R. ほか; Химия и химич. технол. 8, 124 (1965)
- 209) L. S. Galbraich, Z. A. R. ほか; Целлюлоза и ее произв., Изв. АН СССР, 1963, 8
- 211) R. Marupov, Z. A. R. ほか; Целлюлоза и ее произв., Изв. АН СССР, 1963, 150
- 215) L. S. Galbraich, Z. A. R. ほか; Химия и Химич. Технол., 1, 113 (1966)
- 216) T. V. Vladimirova, Z. A. R. ほか; Химия и Химич. Технол., 4, (1967)
- 219) D. A. Chaikina; Канд. диссертация, Москов. текстил. институт. 1967
- 220) S. Shaposhnikova ほか; Vysokomol. Soed., 7, 1314 (1965)
- 223) R. M. Livshits, Z. A. R. ほか; Изв. высших учебных заведений. Технол. текстил. промышл., № 4, 95 (1963)
- 224) L. I. Tugova, Z. A. R. ほか; Текст. пром., № 4, 67 (1966)
- 225) Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 5, 506 (1963)
- 227) Z. A. R. ほか; Изв. высших учебных заведений. Технол. текстил. промышл., № 5, 109 (1962)
- 228) K. Machkamov, Z. A. R. ほか; Текст. пром., № 5, 62 (1964)
- 231) A. A. Mobsum-zade, Z. A. R. ほか; Vysokomol. Soed., 6, 1340 (1964)