

カルボキシメチルセルロースから調製した ポリアルコールの特性

上原 徹・松井 善明・古野 毅・片山 裕之
島根大学総合理工学部材料プロセス工学科

Characteristics of polyalcohols prepared from carboxymethylcellulose

Tohru UEHARA, Yoshiaki MATSUI, Takeshi FURUNO and Hiroyuki KATAYAMA
(Received September 18, 1998)

Abstract

Carboxymethylcellulose (CMC) was oxidized with sodium periodate and end-groups were reduced to alcohols with sodium borohydride, to open pyranose rings for production of cellulose derivatives that have more flexibility than CMC.

As a bond between C2-C3 in pyranose was opened, main chain structure of dialcohol carboxymethylcellulose was made up C1-O-C5-C4 in pyranose, then intramolecular rotations became active. The melting point lowered and became as same as that of synthetic polymers. These results were confirmed by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, X-ray diffractometry et. el.

This dialcohol carboxymethylcellulose was deliquescent, and was precipitated with multi-valent metallic ions.

1. 緒 言

セルロースは d-グルコースが β -1,4-グルコシド結合した規則性の高い直鎖状高分子で、紙、パルプ、レーヨン等として非常に多く利用されている。天然セルロースの水酸基は、分子内および分子間で水素結合を形成しているため、セルロースの凝集力は大きく、大部分が結晶化している。そのため、これらの水酸基は試薬等に対するアクセシビリティ (accessibility) が小さい。

一方、カルボキシメチルセルロース (CMC) は水溶性で、安価な工業用原材料である。低置換度 (0.3~0.8) で冷水可溶となる陰イオン性高分子電解質であり、洗剤、食品等様々な製品に利用されている。セルロースの化学反応の中で、酸化反応は織物、綿布、パルプに付着する着色物質や不純物を分解除去する、漂白過程として研究されてきた。セルロースの改質の点から考慮すると、酸化反応位置に選択性のある過ヨウ素酸酸化に限定されると思われる。過ヨウ素酸酸化されたセルロースは、ピラノース環が開くため、主鎖はフレキシビリティを有するようになると考えられる。

本研究では、CMC を過ヨウ素酸酸化させ、直鎖状の高分子電解質を作成し、その特性に

ついて検討した。

2. 実験方法

2.1 2,3-ジアルデヒドカルボキシメチルセルロースの調製

試料として、市販のカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na, 和光純薬 No. 039-01335) を用いた。これを水溶液 (5 g/300 ml) にした後、過ヨウ素酸ナトリウム 5.78 g を溶解した水溶液 200 ml を加え、20°C の暗所で、5~50 時間攪拌し、酸化した。反応後、エチレングリコール数 ml を加え、余剰の過ヨウ素酸ナトリウムを分解した。この溶液を濃縮し、4 倍体積以上のアセトン中へ注加することにより 2,3-ジアルデヒドカルボキシメチルセルロースの沈殿を得た。

なお、過ヨウ素酸によるセルロースの 2, 3 位炭素間の開裂は化学量論的に進むため、過ヨウ素酸イオンの消費量から開裂率を計算した¹⁾。反応液中の過ヨウ素酸イオンの濃度は、紫外可視分光光度計 (島津製作所製 UV-200) により 290 nm の吸光度から決定した。

2.2 2,3-ジアルコールカルボキシメチルセルロースの調製

ジアルデヒド型試料を水溶液 (1 g/40 ml) にし、約 5°C で攪拌しながら、水素化ホウ素ナトリウムの水溶液 (0.3~1.0 g/20 ml) を滴下し、2 時間還元反応させた。反応後、希酢酸数 ml を加えて余剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解した。この溶液を濃縮し、4 倍体積以上のイソプロパノール中へ注加することにより 2,3-ジアルコールカルボキシメチルセルロースの沈殿を得た。さらにイソプロパノールで繰り返し洗浄した。

2.3 シッフ呈色反応

常法に従い、塩基性フクシンを用いてシッフ試薬を調製した²⁾。この試薬 10 ml に試料 0.1 g を加え、常温で呈色反応を行った。

2.4 赤外吸収スペクトル

赤外分光光度計 (島津製作所製 FT-IR4300) を用い、臭化カリウム錠剤法により赤外吸収スペクトルを得た。

2.5 熱分析

示差走査熱量計 (島津製作所製 DSC-50) を用い、試料 10 mg を入れたアルミセルをクランプして測定した。昇温速度は 10°/min とした。

2.6 X 線回折

試料 100 mg を圧縮成型し、X 線回折計 (理学電器製 Geigerflex2013) を用いて、回折角度範囲 $2\theta=10\sim40^\circ$ 、走査速度 2.0 deg/min の条件で測定した。

2.7 NMR

日本電子製 GX-400 を用い、試料 5 mg を重水に溶解して、40°C で ^{13}C 1D 測定を行った。なお、粘度の高い試料については、10 mmφ 試料管を使用した。

2.8 粘度測定

JIS キャノンフェンスケ粘度計#50を用い、25°Cで粘度測定を行った。

2.9 金属塩の吸着

試料溶液 (1 g/25 ml) に、0.2 M の金属塩を含む 0.1 M の酢酸緩衝液 (pH 4.0) を 25 ml 加え、室温で一夜攪拌した、沈殿物をガラスフィルター (1G3) で回収し、メタノール洗浄した。重金属塩として酢酸銅を、両性金属塩として塩化亜鉛を、アルカリ土類金属として、硝酸カルシウムを使用した。

2.10 吸湿試験

試料 0.5 g を 50°C で 24 時間減圧乾燥した後、20°C、相対湿度 75% で、重量変化を求めた。

2.11 アセチル化

ホルムアミド 20 ml に試料 1 g を加え、1 時間攪拌し懸濁させた。これに、ピリジン-無水酢酸 (2 : 1) 混合液 60 ml を加え、72 時間攪拌する。反応混合液を 4 倍体積以上のメタノール中に注加し、アセチル化試料を得た。

2.12 架橋反応および吸水力

試料 10 g を 37% ホルムアルデヒド水溶液に溶解し、濃硫酸 1 g を加え、85°C で 1 時間攪拌した。50°C に冷却後、10% 水酸化ナトリウムで中和し、4 倍体積以上のメタノール中に注加し沈殿させた。

架橋した試料の吸水率を濾過法で求め、平衡膨潤率 (Q) を次の式により算出した。

$$Q = 1 + (\rho_2 / \rho_1) (W / W_0 - 1)$$

ここで W : 膨潤ゲルの重量, W_0 : 乾燥試料の重量,

ρ_1 : 溶媒の密度, ρ_2 : 乾燥試料の密度。

3. 結果および考察

3.1 試料

3.1.1 2,3-ジアルデヒドカルボキシメチルセルロースおよび 2,3-ジアルコールカルボキシメチルセルロース

試料であるカルボキシメチルセルロース (CMC) の分子量を粘度法で求めた結果、7720 であった。さらに、ナトリウム含量から求めたカルボキシル基の置換度は 0.71 であった。こ

Table 1 Yields of dialdehyde carboxymethylcellulose.

Oxidation time (hr)	Yield (%)
5	90.0
10	89.6
20	85.8
40	86.1

Table 2 Yields of dialcohol carboxymethylcellulose.

Amount of NaBH ₄ (g)	Yield (%)
0.4	85
0.6	79
0.8	81

の CMC から、過ヨウ素酸酸化により調製された 2,3-ジアルデヒド CMC の収率を Table 1 に、2,3-ジアルコール CMC の収率を Table 2 に示した。ジアルデヒド CMC の収率は約 88% で、酸化時間の増加とともに減少していた。ジアルデヒド CMC からジアルコール CMC への水素化ホウ素ナトリウム還元では、濃度 0.6 g/20 ml で、還元反応による 800 cm⁻¹ 付近のアルデヒドの赤外吸収帯の消失することを確認した。

CMC から 2,3-ジアルコール CMC への全収率は約 70% であった。酸化反応前の溶液 pH は 5.7 で、反応後は pH 4.1 であった。このような pH 値の場合、加水分解等による CMC の重合度低下は少ないと考えられる。

3.1.2 酸化率

過ヨウ素酸酸化について、290 nm の紫外線吸収から求めた酸化率（開裂率）と酸化時間の関係を Fig. 1 に示した。酸化 10 時間で約 80% の酸化率を示し、均一反応でしかも短時間でピラノース環は開裂された。一般に、セルロースの過ヨウ素酸酸化で 80% の酸化率を得るには約 80 時間必要とする¹⁾。また、パラホルム-ジメチルスルホキシド系で生成したメチルセルロースの水系での酸化では 10 時間³⁾と、本実験と同様であった。

3.1.3 赤外吸収スペクトルおよびシッフ呈色反応

CMC-Na, 調製したジアルデヒド CMC およびジアルコール CMC の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示した。CMC とジアルコール CMC は同様なスペクトルを示したが、ジアルコール CMC の吸収帯は、全体的に吸収が明瞭に変化している。一般に、ピラノース環構造の開裂による赤外吸収スペクトルの変化は環に関連する吸収帯域 (980~1200 cm⁻¹) に現れる。1110 cm⁻¹ の吸収帯はピラノース環の逆対称伸縮振動に帰属される⁴⁾。ジアルコール CMC での、これらの吸収帯域の吸光度は CMC のそれと比べて大きく減少していた。この結果は、CMC のピラノース環の 2, 3 位炭素-炭素間結合切断による環状構造の開裂に対応するものと考えられる。

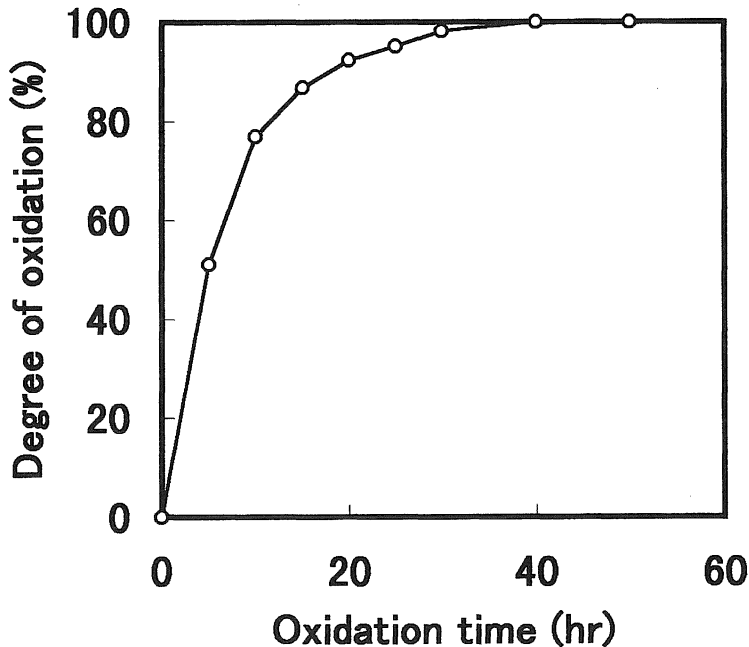


Fig. 1 Effect of oxidation time on degree of oxidation of carboxymethylcellulose with sodium periodate at 20°C.

一方、ジアルデヒド CMC のスペクトルには、 800 cm^{-1} 付近にヘミアセタール結合を形成しているアルデヒド基の大きな吸収が存在した。確認のため、CMC、ジアルデヒド CMC およびジアルコール CMC について、シッフ呈色反応を行ったところ、ジアルデヒド CMC のみが赤紫色に変色した。

3.1.4 熱分析

過ヨウ素酸酸化時間 5, 10, 20, 40 時間のジアルコール CMC の示差走査熱量計 (DSC) のサーモグラムを Fig. 3 に示した。

一般に、セルロースや CMC の DSC サーモグラムは鮮明なピークが存在せずブロードである。Fig. 3 の結果からも、CMC に分子量分布が存在すること、および酸化によるピラノース環の部分開裂により分子が共重合体の形態であることから、鋭利な吸収ピークは見られなかった。しかし、融解によるピークが酸化時間とともに低温へシフトしていることが確認された。なお、 100°C 付近のピークは水分の影響であると思われる。

酸化率と融点の関係を Fig. 4 に示した。図から明らかなように酸化率の増加とともに融点は直線的に減少していた。すなわち、過ヨウ素酸酸化によりピラノース環の 2, 3 位炭素-炭素間結合が切断され、主鎖構造がピラノース環から C1-O-C5-C4 の直鎖となり、マイクロブラウン運動が低温から活発になったと考えられる。一般の合成高分子では、ポリエチレン

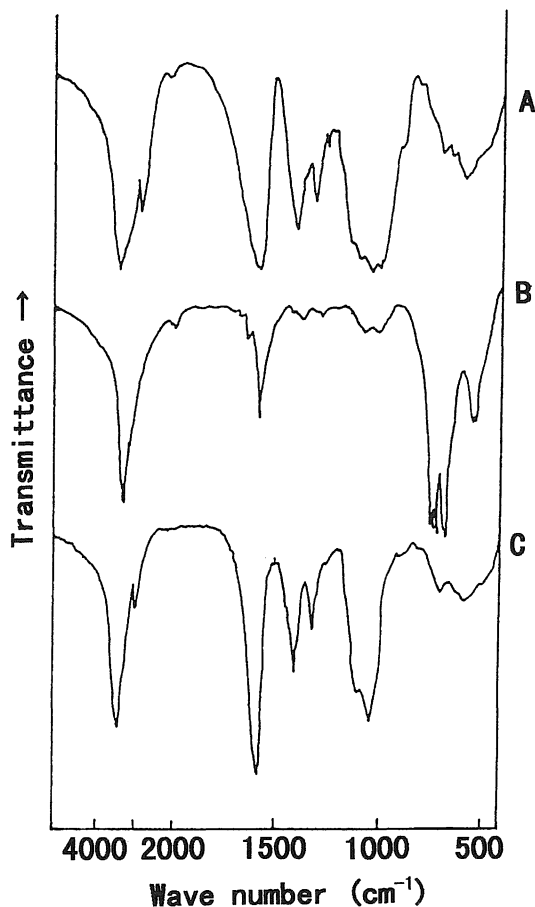


Fig. 2 IR spectra of carboxymethylcellulose and its derivatives.
A: CMC B: dialdehyde CMC C: dialcohol CMC

の105~120°C, ポリプロピレンの165~208°Cであり, 開裂80~90%のCMCではほぼ同程度であった。

3.1.5 X線回折

CMCと酸化時間10時間のジアルコールCMCのX線回折パターンをFig. 5に示した。CMCには20度弱で緩やかなピークが存在した。このピークはレーヨンの結果と一致する⁵⁾。一方, ピラノース環構造の開裂により, ジアルコールCMCにはピークは存在しなかった。セルロースから調製したジアルコールセルロースも再生セルロースと異なり回折パターンはブロードであることから⁶⁾, ジアルコールCMCは主鎖構造がピラノース環全体からC1-O-C5-C4の直鎖となり, その開裂が部分的であるため, 一見, 無定型共重合体のようになっ

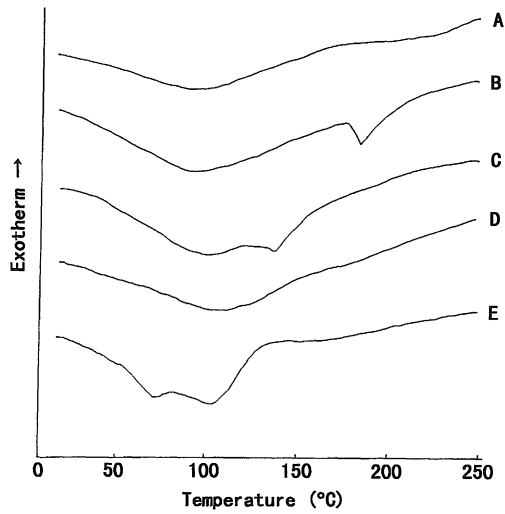


Fig. 3 Effect of oxidation time on DSC thermograms of oxidized carboxymethylcellulose.
 A: CMC B: 5hr oxidation C: 10hr oxidation D: 20hr oxidation E: 40hr oxidation

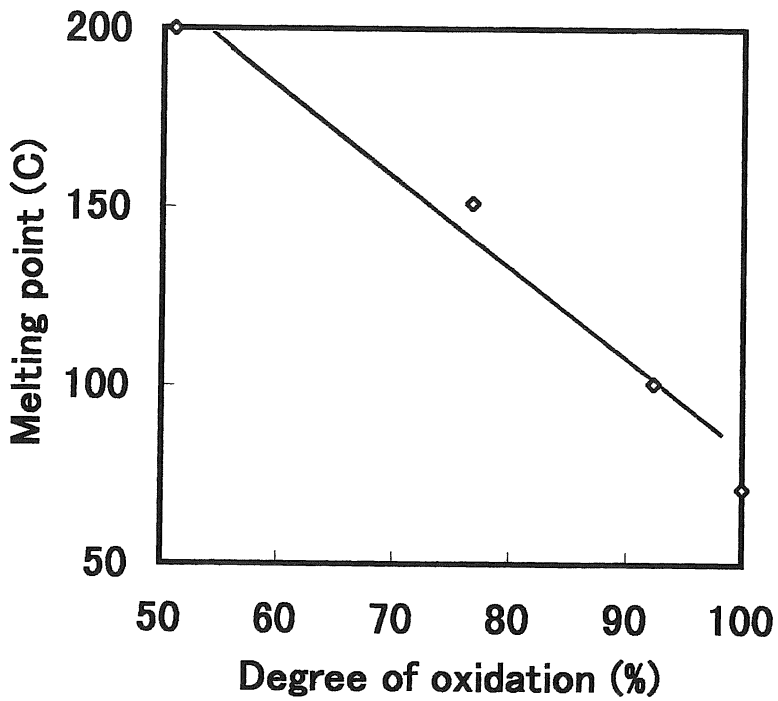


Fig. 4 Relationship between melting point and degree of oxidation.

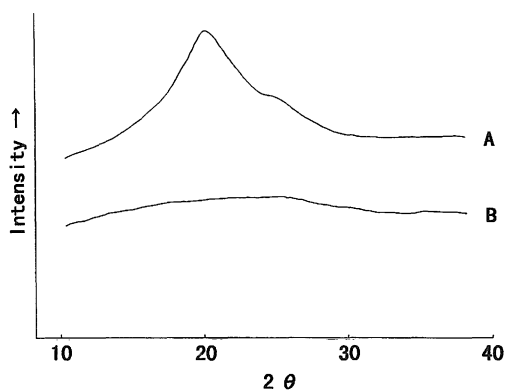


Fig. 5 X-ray diffractograms of carboxymethylcellulose and dialcohol carboxymethylcellulose.
A: CMC B: 10hr oxidized dialcohol CMC

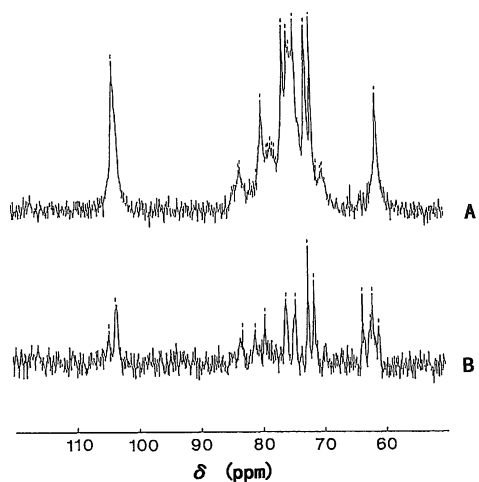


Fig. 6 ^{13}C -NMR spectra of carboxymethylcellulose and dialcohol carboxymethylcellulose.
A: CMC B: 10hr oxidized dialcohol CMC

ているためであると推定する。

3.1.6 NMR スペクトル

化学物質の構造決定に NMR スペクトルは今や必要不可欠である。CMC と酸化時間10時間のジアルコール CMC の ^{13}C -NMR スペクトルを求め、Fig. 6 に示した。ジアルコールセルロースの NMR スペクトルは、セルロースに比較して C2, C3, C4 位が高磁場にシフトしている⁷⁾。CMC の NMR スペクトル⁸⁾を参考に、CMC とジアルコール CMC の化学シフト

Table 3 ^{13}C -NMR chemical shifts for carboxymethylcellulose and dialcohol carboxymethylcellulose.

CMC	δ (ppm)	dialcohol CMC	δ (ppm)
C1	103.3	C1	103.3
C2, C3, C5	71.4-75.8	C2, C3	61.9-63.5
C4	79.4	C4, C5	71.3-75.8
C6	61.0	C6	60.9
C=O	170.8	C=O	178.7

Table 4 Viscosity (η_{sp}) of carboxymethylcellulose and dialcohol carboxymethylcellulose at 25°C.

Solvent	CMC	dialcohol CMC
0.1 M HCl	ppt	0.0249
0.1 M CH_3COOH	47.8	0.0379
0.1 M NaOH	31.0	0.0408
Water	72.8	0.0478

ppt: precipitated.

を決定し、Table 3 に示した。

CMC の C2, C3, C5 (71.4~75.8 ppm) とジアルコール CMC の C2, C3 (61.9~63.5 ppm), C4, C5 (71.3~75.8 ppm) を個々に決定できなかったが、セルロースと同様、ジアルコール CMC も C2, C3 が 71.4~75.8 ppm から 61.9~63.5 ppm へ、また C4 が 79.4 ppm から 71.3~75.8 ppm へ高磁場シフトした。

3.2 ジアルコール CMC の性質

3.2.1 溶解性および粘度

CMC は水溶性高分子電解質であるため、pH によりその粘性が大きく変化する。ジアルコール CMC の性質が元の CMC と比べてどのように変化したかについて検討を行い、結果を Table 4 に示した。

CMC は塩酸溶液に対してのみ不溶であった。また、ジアルコール CMC の比粘度 (η_{sp}) は、CMC のそれよりもかなり低かった。CMC の高粘性は、水溶液でも原繊維のミセル構造を残しているためであると思われる⁹⁾。アモルファス構造のジアルコール CMC の場合、ピラノース環の開裂に伴い、主鎖構造が C1-O-C5-C4 の直鎖となるために、主鎖の剛直性が低下して糸まり状コンホメーションとなったためであろう。

比粘度におよぼす酸アルカリの影響は、CMC はナトリウム塩であるため、塩酸溶液では沈殿し、酢酸溶液では水溶液の約66%の値となった。水酸化ナトリウム溶液で粘度が減少するのは、水酸化ナトリウムの塩析効果のためであろう。ジアルコール CMC では、酢酸溶

液での沈殿は認められないが、傾向は同じであった。溶液の酸性度によって粘度が変化することは、高分子電解質の特徴である。

3.2.2 金属塩の吸着

CMC はアルカリ金属では溶液から沈殿しないが、両性金属や多価重金属により沈殿する。ジアルコール CMC についても、実験を行い比較した。酢酸銅溶液の場合、CMC で 87%、ジアルコール CMC で 57% であった。塩化亜鉛溶液の場合、CMC では懸濁溶液となったが、ジアルコール CMC で 31% であった。硝酸カルシウムの場合、CMC では懸濁溶液となったが、ジアルコール CMC で 19% であった。

ジアルコール CMC 金属塩の収率は低いものの、沈殿は粉末状で濾過回収が容易であった。

3.2.3 吸湿率

ジアルコール CMC には潮解性がある。その吸湿曲線を Fig. 7 に示した。ジアルコール CMC の吸湿挙動は、初期には CMC に比べて遅かったが、5 日経過後から、吸湿量が CMC より大きくなった。なお、吸湿 40 時間後から、ジアルコール CMC は潮解した。

3.2.4 アセチル化

セルロースのようなポリアルコール類は、その物性が空気中の湿度に影響される。そのた

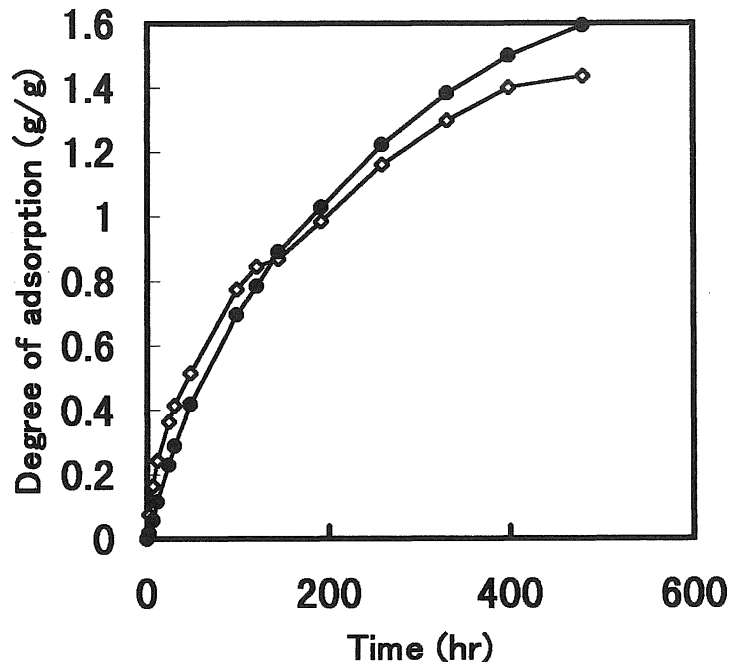


Fig. 7 Moisture adsorption isotherms at 25°C and RH 75%.
—◇—: CMC —●—: dialcohol CMC

め、それから調製したアセテートを代わりに用いている⁶⁾。

CMC とピラノース環を有しないジアルコール CMC の反応性を比較検討するため、アセチル化反応を行い、その赤外吸収スペクトルを Fig. 8 に示した。エステルに帰属される吸収帯は C=O 伸縮振動の 1760 cm^{-1} と C-O 伸縮振動の 1234 cm^{-1} である¹⁰⁾。

アセチル化 CMC の場合、 1760 cm^{-1} と 1234 cm^{-1} のどちらにも強い吸収帯が存在した。特に、主鎖のカルボン酸の吸収帯である 1709 cm^{-1} C=O 伸縮振動および $1639\text{--}1623\text{ cm}^{-1}$ COO⁻イオンの存在にもかかわらず、 1760 cm^{-1} のエステル C=O 伸縮振動は鮮明なピークとして現れた。

アセチル化ジアルコール CMC の場合、反応条件が同じにもかかわらず、 1760 cm^{-1} と 1234 cm^{-1} の吸収帯は存在しなかった。Fig. 2 に示したジアルコール CMC の赤外吸収スペクトルと比較すると、COO⁻イオンの吸収帯 1612 cm^{-1} が C=O 伸縮振動の吸収帯域 1760 cm^{-1} を包括したようなピークとなった。さらに、アセチル化ジアルコール CMC は水に可溶で、アセチル化 CMC は不溶であった。通常の有機溶媒（アセトン、ベンゼン、n-ヘキサン等）には、どちらもすべて不溶であった。

3.2.5 架橋反応および吸水力

ジアルコール CMC は水に容易に可溶する高分子で、カルボキシル基（置換度0.71）が存

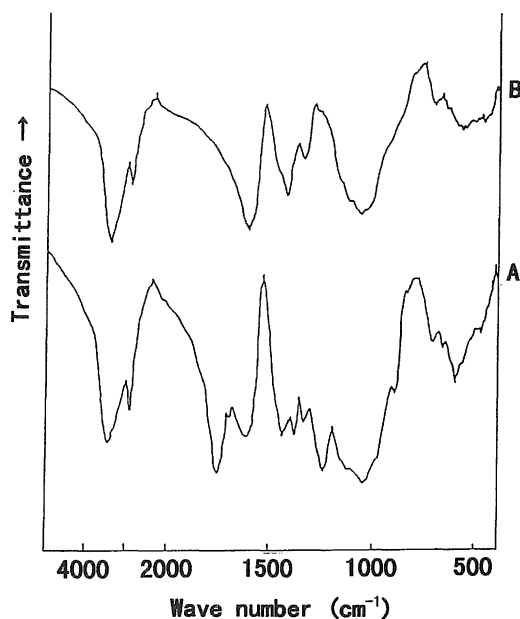


Fig. 8 IR spectra of acetylated carboxymethylcellulose and acetylated dialcohol carboxymethylcellulose.

A: acetylated CMC B: acetylated dialcohol CMC

在している。この水溶性高分子を架橋反応させると吸水性ゲルとなる。特に、カルボキシル基量が多いと吸水力が増加するとされている¹¹⁾。本実験では、セルロース関係で一般的なホルマール化を選択した。架橋したジアルコール CMC の収率は87%、吸水量（保持力）は33.5 g/g、および平衡膨潤率は42.9%であった。この反応によりジアルコール CMC は水不溶となった。赤外吸収スペクトルを検討すると、1200 cm⁻¹ 付近の環状エーテルおよび700 cm⁻¹ 付近のアルデヒド吸収帯が認められた。

一般に、高吸水性高分子の吸水力は、セルロース系で100 g/g 以上、合成高分子系で1000 g/g 程度とされている¹¹⁾。今回合成したホルマール化ジアルコール CMC の吸水力は約30 g/g であった。吸水力は、架橋よりもグラフト重合により合成した方が高いとされている¹¹⁾。

4. 結 論

ジアルコール CMC は、CMC の C2-C3 間を単に切断したのみであり、他は類似の構造である。しかし、ピラノース環が開裂することにより、その物性は大きく異なった。すなわち、ピラノース環の C1-O-C5-C4 が主鎖となり、各軸毎に回転が可能となったため、溶液中での分子のコンホメーションが異なるためであることが明らかとなった。そのため、ジアルコール CMC は一般の合成高分子とよく似た挙動を示すようになった。

セルロース系材料は生体適合性を有しているが、このジアルコール CMC でもその特徴を保持しているかが今後の課題となろう。

引 用 文 献

- 1) E. Maekawa and T. Koshijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2289-2297 (1984).
- 2) 佐野 豊, “組織学研究法—理論と術式—”, 南山堂, 1976, p. 454.
- 3) T. Morooka, M. Norimoto and T. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 849-858 (1989).
- 4) C. Y. Liang and R. H. Marchessault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 269 (1990).
- 5) 万木 正, “木材化学 上”, 右田伸彦; 米沢保正; 近藤民雄編, 共立出版, 1987, p. 98.
- 6) 師岡敏朗, “平成3年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書, 京都, 1992, p. 13.
- 7) B. Casu, A. Naggi, G. Torri, S. V. Meille, A. Cosani and M. Terbojevich, *Macromolecules*, **18**, 2763 (1985).
- 8) S. Gautier and J. Lecourtier, *Polymer Bulletin*, **26**, 461 (1991).
- 9) 宮田 徹, “木材化学 上”, 右田伸彦; 米沢保正; 近藤民雄編, 共立出版, 1987, p. 220.
- 10) Robert T. O'Connor, “Cellulose and Cellulose Derivatives Part IV”, Norbert M. Bikales and Leon Segal Eds., Wiley-Interscience, 1971, p. 53-59.
- 11) 増田房義, “高吸水性ポリマー”, 高分子学会編, 共立出版, 1990, p. 22.