

木から繊維を作る—天然高分子繊維 —坂本研究室～有機材料工学科—



坂本 宗仙 教授

有機とはもともと生命力のある、生物だけが作るという意味を持っていた。ところが石油が発見され、石油化学によって様々な新しい種類の有機材料が安価に製造できるので、天然有機材料の重要性は過去の事となりつつあった。しかし、石油化学工業分野の急速な発展とともに石油資源の有限性や環境汚染やゴミ処分法などが問われるようになり、天然有機材料、特にセルロースが見直されつつある。セルロースは、光合成によりクリーンに大量に作られ、使い捨ててもいつか土に戻るのだ。今回は天然有機材料を化学の立場で研究されている坂本研究室を訪ねてみた。



モノを溶かすとはどういう事か

木や草の繊維の主成分のセルロースと蟹の甲羅や海老の殻の主成分のキチンは極端に水に溶けにくい高分子であり、よく似た構造をしている多糖類である。基盤になっている炭素原子と酸素原子からなる六員環の構造が同じなのだ。水酸基の数がセルロースでは3つ、キチンではそのひとつがアセトアミド($\text{CH}_3\text{CONH}-$)基に置き換わって水酸基の数は2つである。どちらも繊維になりうる物質であるが、簡単には繊維にすることができない。なぜだろうか。

水素原子と酸素原子では、結合にあずかる電子を引きつける力に大きな差があり水酸基には電気的な偏りができる。水酸基どうし、あるいは水酸基と環の酸素原子の間に、このために水素結合と呼ばれる比較的強い結合ができる。また、アセトアミド基も同じように水素結合を作る。

この水素結合は、これらの多糖類を溶媒に溶けにくくする原因になっている。水素結合のため、セルロースは融点が高い。実は融点に達する前に熱分解をしてしまう。そうすると、セルロースを繊維化する方法は溶液にして、細い穴から熱い空気

の中に押し出して、溶媒を蒸発させる(乾式紡糸)か、あるいは凝固液の中へ押し出して固化させる(湿式紡糸)しかない。

現在工業的に行われているセルロースを溶解させて繊維化する方法は、ビスコースレーヨン法と呼ばれている。セルロースを二硫化炭素と反応させることによりアルカリ水溶液に溶ける誘導体に変え、酸の中に押し出して紡糸する方法である。凝固液の中でセルロースに戻り、凝固して繊維となる。この場合、水素結合の生成は完全でなく、得られる繊維は水に濡らすと強度がかなり低下する。また二硫化炭素は有毒であるし工場排水にも問題がある。

最近になって、いろいろ新しいセルロース溶剤の発見が続いている。昨年、テンセルという新しい繊維でできた商品が日本市場に出現して人気を集めた。ビスコースレーヨンの工業化から約百年後、イギリスの会社がアメリカの工場に紡糸したものが、日本で紡績されて糸となり、最終製品に加工されたものである。紡糸法は乾湿紡糸法といい、凝固液に導く前に空気中を通す方法である。

ここでセルロースの分子は、流れの方向に配向する。水素結合の発達した繊維が得られ、天然の綿より強く、水中でも強度低下の少ない繊維となるのだ。なお乾湿紡糸法というのは、高強度、高弾性率の繊維として有名なスーパー繊維ケブラーの工業化の鍵となった新しい紡糸法である。

セルロースの新しい溶剤をキチンに試すことも行われている。罐詰工場で多量に廃棄されるキチンの有効利用を目指して、多くの研究が行われている。

セルロースのような難溶性の物質の反応は、これまでほとんど、不均一系で行われてきた。この場合は固体表面の分子と、内部の分子では反応性が変わってしまう。極端な場合は、試薬は固体の内部に到達する事ができず、内部の分子はまったく反応できない。得られた誘導体は不均一な分布を持ったものとなる。

溶液の状態で反応させる(均一系反応)と、どの分子も同じ状態なので、反応の進み方は分子の官能基(水酸基のような反応する原子団)の性質だけに依存する。どの分子も反応しやすい官能基から反応していくので、試料のほぼ全ての分子のある特定の官能基だけを反応させることができるだろ

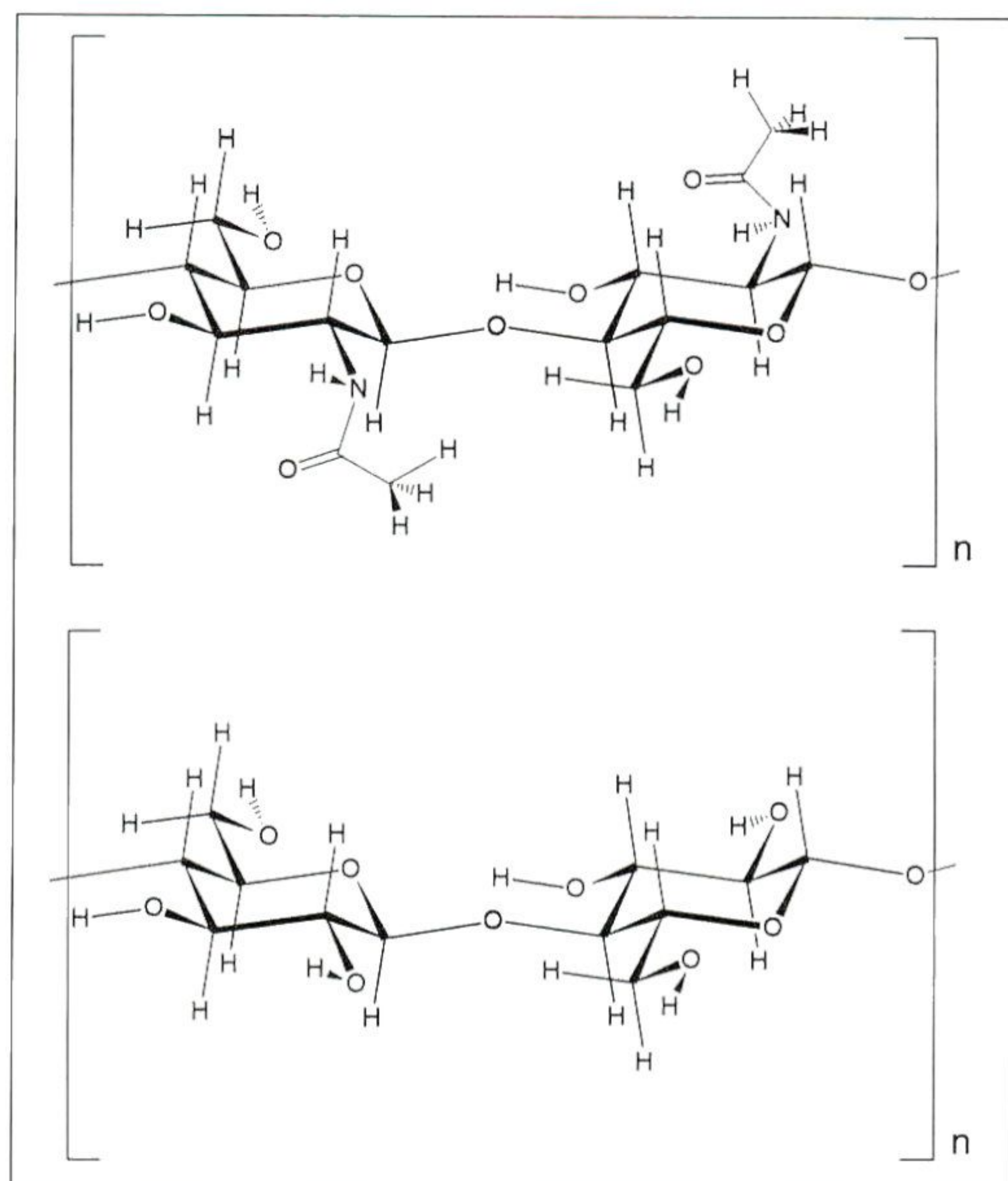


図1 キチン(上)とセルロース(下)の構造式

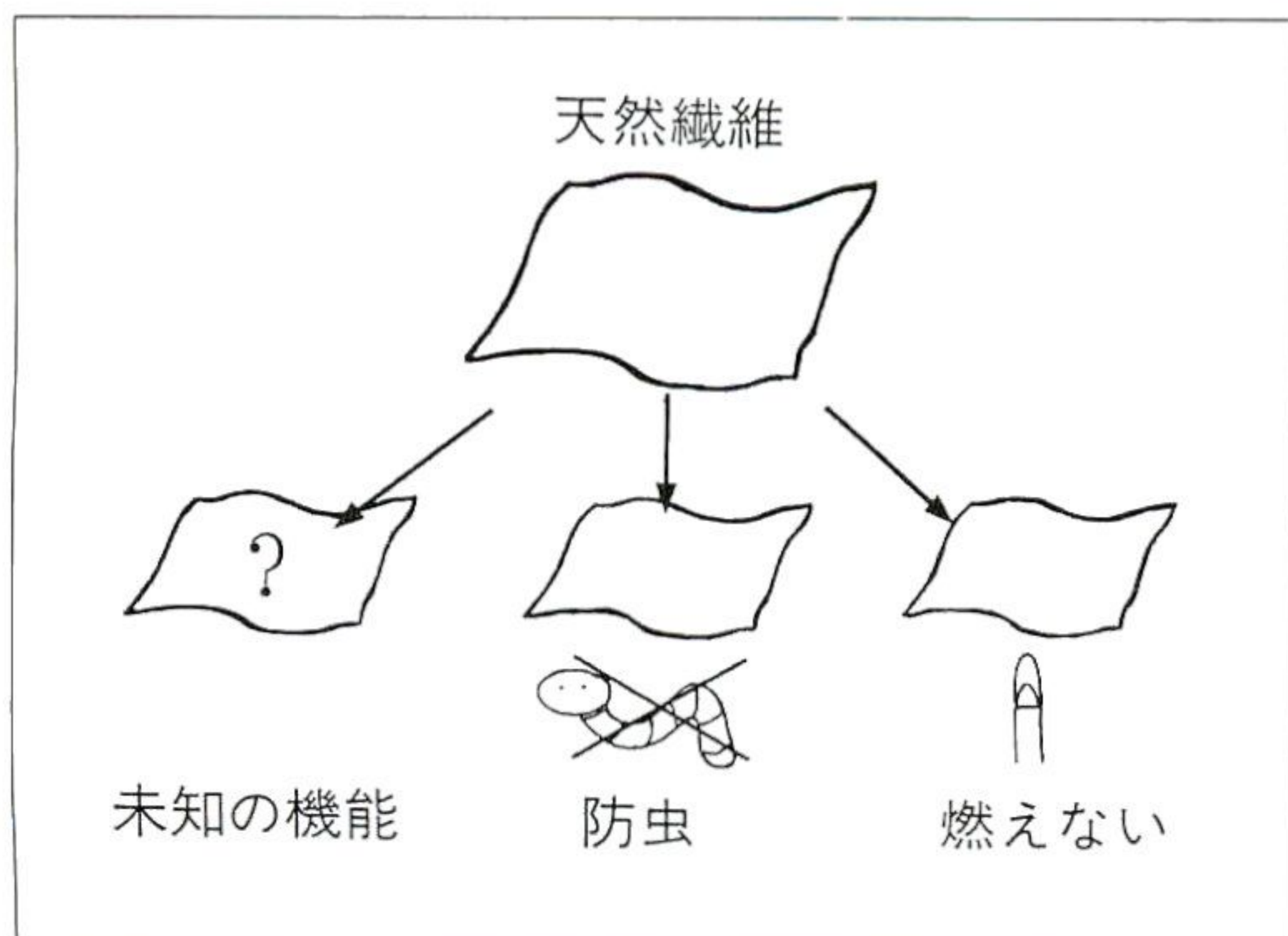
う。これによって新しい性質を持った材料ができる可能性がある。現在、坂本研究室で重点的に行なわれている研究のひとつが、セルロースやキチンの均一系反応であり、具体的には水酸基を塩素や臭素で置換する反応である。



ハロゲン置換の効用と開発

第一に燃えにくくなる。物が燃えるということは熱で分解して生成した低分子の可燃物が、連鎖的に酸素と反応して熱と光を放出し、この熱で新たな熱分解が起こるといふ連鎖反応が続くということだ。ハロゲンは炎の中で活性種を捕らえて活性を取り除くことによって燃焼を押さえる。

第二に分解されにくくなる。ハロゲン置換により酵素や酸による加水分解を受けにくくなり、腐



敗しにくい材料となるのである。

第三に水酸基からのエステルやエーテル型誘導体とは違うタイプの新しい誘導体の出発原料となる。これにより新しい有用な性質を持った材料が生まれる可能性がある。

セルロースの臭素化に成功した話を伺った。セルロースのいろいろな誘導体をつくるためには、塩素化セルロースよりも臭素化セルロースの方が反応性の高い出発材料であることは予想されるがこれまでだれもその合成に成功していなかった。セルロースの新しい溶媒に、LiCl/ジメチルアセトアミドがある。この中で塩素化試薬を使って塩素化の実験をするとうまくいったが、臭素化を試みると、得られたものは塩素置換体だけであった。溶媒中の多量の塩素イオンが塩素化の試薬として働くのだ。それで、溶媒としてLiClの代わりにLiBrを使ってみようとした。

ところが、セルロースはLiBr/ジメチルアセト

アミドには溶けないのだ。文献にも溶けないと書かれていた。あきらめずに実験を続けた結果LiCl系の場合と同じ重量濃度ではなくて、同じモル濃度のLiBr溶液を使うと溶けたのだった。臭素は塩素よりかなり重い元素なので、重量濃度にするとかかなり濃い溶液になる。この溶液の中で、予想通

りに臭素置換が起こった。しかも、3つの水酸基の中で、特定の水酸基だけを選択的にほとんど完全に臭素に置換できたのだった。

その後キチンのハロゲン化にも成功している。キチンの均一系の反応はまだほとんど成功例がないという。



ガスクロマトグラフィー = 質量分析

新しく作られた物質の構造を調べるのも大切な研究の一環である。反応生成物の解析に坂本研でもっとも多用されているのが質量分析である。だが、質量分析するためには、まず各成分に分離しなければならない。ここで登場するのがガスクロマトグラフィーであり、分離と分析の2つの動作を一連で行うのがガスクロマトグラフィー=質量分析である。

まず、試料を加水分解して低分子化する。それだけでは揮発性が不足するので、さらに揮発性の誘導体に変える。装置にこのいろいろな成分を含む試料を打ち込むと気化してキャリアガス（ヘリウム）に運ばれて分離カラムに導かれる。

カラムは細長いガラス管で、中に粉末状の充填材が詰まっている。粉の一粒一粒の表面は揮発性の少ない液体でコーティングされている。この液相と気相の間に試料は分配される。通過していく試料分子の性質によって液相への溶解性に違いがある。キャリアガスが常に流れているので、試料分子は液相に溶解し、気相に戻り、また溶解するということを繰り返しながら、カラムを通り抜ける。カラムを出るまでの時間は、試料分子の溶解性の違いにより、溶けにくいものは速くなる。これがガスクロマトグラフィーによる分離の原理である。

次に試料分子はイオン化室に導かれる。試料分子をイオン化するために、電子を照射し、短時間に

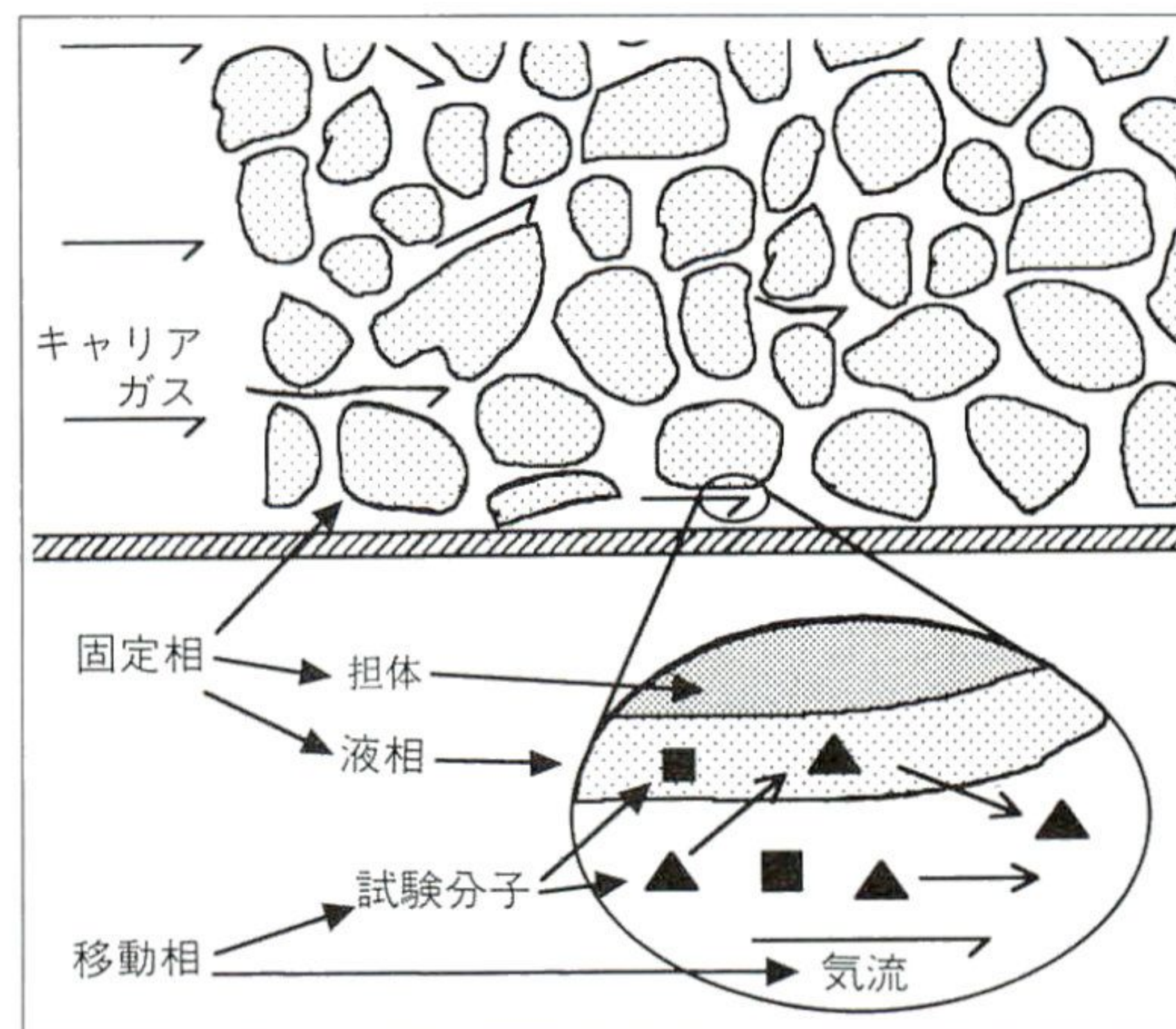


図3 カラム

同じ分子から様々な質量数の違うイオンが生成する。これを加速して磁場をかけた領域に通す。ここでイオンにローレンツ力が働く。この力は電荷量と質量のみに依存する。イオン化室で出来るイオンはほとんど1価の陽イオンである。したがって、重いイオンは曲がりにくく、軽いイオンは曲がり易い。

実際には、短い時間で磁場の強さを連続的に変えてやる。すると、検出器に到達できるイオンの質量が磁場の変化に応じ、時々刻々と変化する。これを記録したものが質量スペクトルと呼ばれるグラフであり、試料分子の分子量がわかるほか、構造についての情報がいろいろ得られる。



その他の研究と研究に対する信念

その他、現在紙おむつ等に使われている高吸水性樹脂(水をたくさん、かつ速く吸収する樹脂)の研究、絹や羊毛の改質の研究など、他の大学の先生との共同研究を含め、様々な研究が行なわれている。その中で、同じ学科の井上隆先生との共同

研究であるポリマーコンプレックス(違う種類のポリマー同士が結合したもの)のスピノーダル分解による構造発生の研究について紹介しよう。

スピノーダル分解の解説をしておこう。今、均一な高分子溶液を、冷却するとか、溶媒を蒸発させて

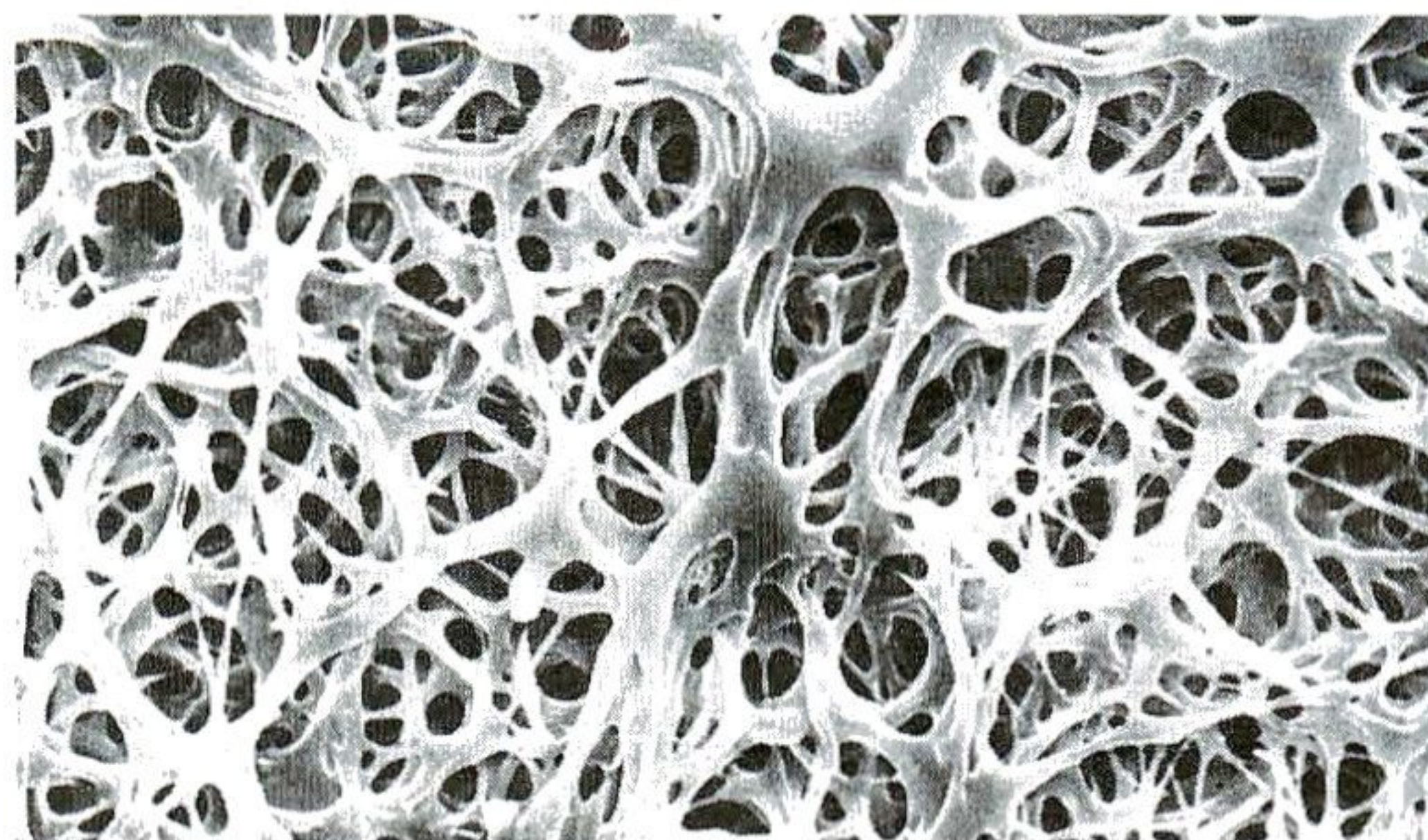
濃縮するとかで飽和状態にすると、こまかな相分離(ミクロ相分離)が起こる。この時、あるきっかけを待ちながら気まぐれに相分離する場合と、相分離をせわしく一気にする場合がある。後者の場合をスピノーダル分解という。スピノーダル分解が起こるための条件の一つは、急速な状態変化である。例えば、急冷すればスピノーダル分解する場合でも、ゆっくりと冷却した場合はスピノーダル分解を起こさない。

坂本研究室ではカルボキシル基を持つポリカルボン酸といろいろな高分子との水素結合型のポリマーコンプレックスについて、スピノーダル分解という新しい視点を導入した。

ポリカルボン酸は弱酸なので、あまり水に溶けない。ポリエチレンオキシドのように水素結合を作りあえる相手と結合してポリマーコンプレックスを作ると溶解度はさらに低くなる。ナトリウム塩にすると水に良く溶けるし、コンプレックスもつくらない。この溶液に塩酸を加えてみる。速い反応でポリカルボン酸に変わり、水素結合の相手を加えておけば、ポリマーコンプレックスができてミクロな相分離がスピノーダル分解機構で起こる。モザイク状の規則構造を作り上げながら、ゼリー状に固まってしまう。

昨年、この研究の結果をセルロースの国際会議で講演された。反響が大きかったそうである。スピノーダル分解という相分離機構の考え方はまだまだ広くは普及はしていないようである。

先生の研究に共通して言えることは実験中心であるという事である。「あまり、文献にとらわれてはいけない。不勉強を奨励するわけではないがね」と言われる。「実験を失敗したり計画通りの結果が



スピノーダル分解

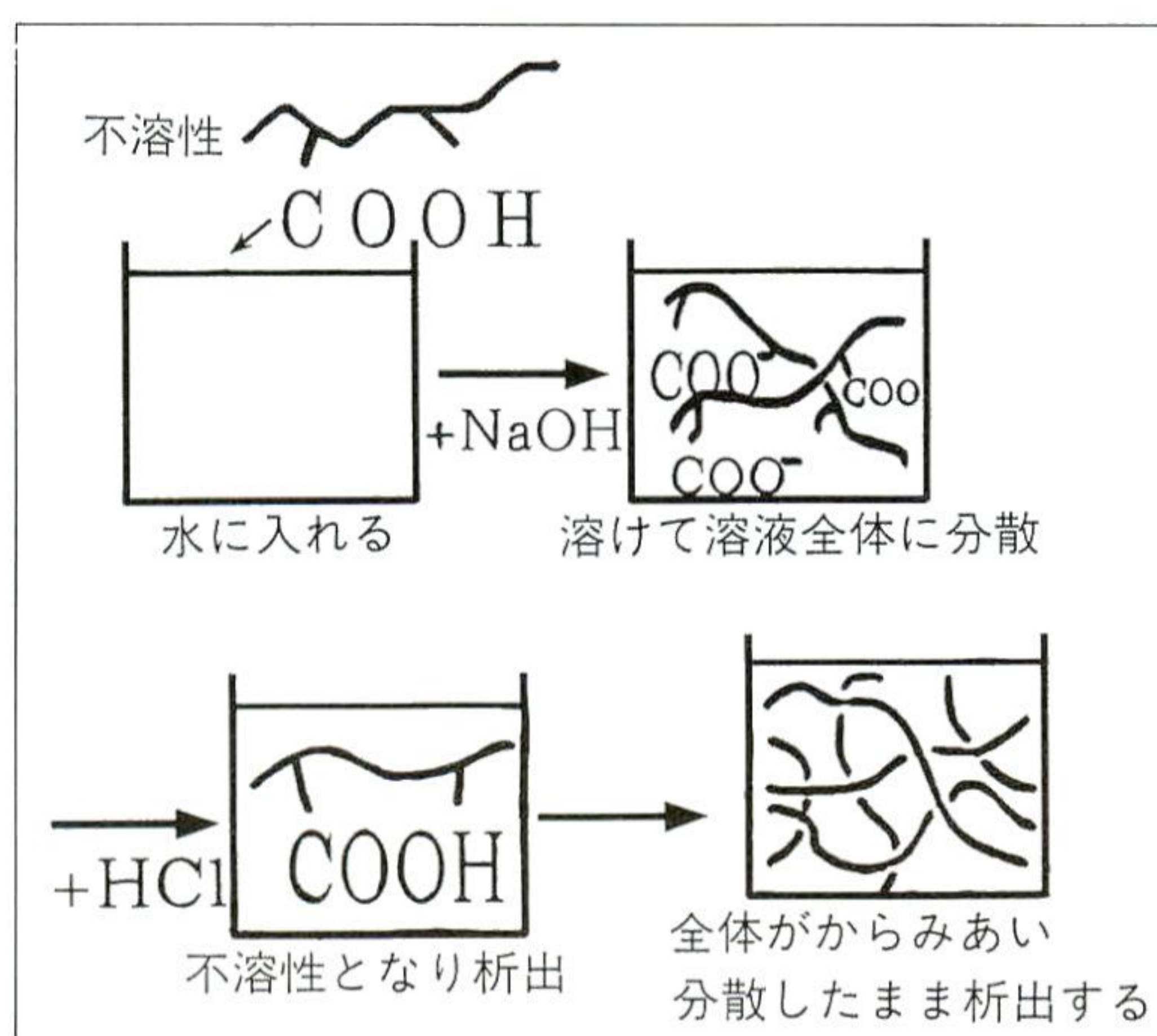


図4 スピノーダル分解の概要

得られなかった時こそ、新発見の糸口になるかもしれないのだ」とも言われる。先生は学部と大学院の9年間を化学科で過ごされた。有機化学教室の創立者である星野敏雄先生に、事あるごとに言い聞かされたことだと言う。

最後に先生は、「実験は安全第一で行なうことが大切だ。実験をするときは精神的にも肉体的にも健康でなければならない」と言われた。

今回この研究室を訪れた理由は、ここが意味で最も「有機」らしい所に思えたからである。それは坂本研究室が、まさに、有機材料そのものを扱っているからである。御多忙中にもかかわらず、快く取材に応じて下さり、相談にのって下さった坂本先生に深く感謝いたします。

(伊藤 賢伸)

