Review

セルロース化学および技術の最近の動向

松崎 啓^{*1}・宇田 和夫^{*2}

1. はじめに

セルロースが高分子化学の誕生および発展期における主要な研究対象であり、また、セルロース化学工業が、人類技術史上、初めての人造繊維-レーヨン-と、プラスチック-セルロイド-を生み出したことは良く知られている。しかし、その後、合成高分子化学および工業の発展に押されて、研究面でも、工業においても、セルロース離れが起ったが、最近、石油価格の高騰、また将来、化石資源が枯渇することから、再生可能な資源としてセルロースが再び注目を浴びている。

現在、セルロースを化学および技術的観点から興味ある対象として取り上げているテーマには、次のようなものがある。

1. セルロースおよびセルロース誘導体の結晶構造と、折りたたみ構造生成の可能性の検討
2. セルロースの新しい溶媒とその応用
3. セルロースおよびセルロース誘導体の液晶
4. セルロースの新しい誘導体
5. グラフト重合
6. セルロースの酸または酵素分解によるグルコース、さらにエタノールの製造

これらの問題については、既にレビューを行っているが^{1,2)}、ここでは紙面が限られていることもあって、上記テーマの中の、2, 3, 4につぎ、主として述べる。

2. セルロースの新しい溶媒とその応用

セルロースの溶媒としては、1857年 Schweizer³⁾の発見した銅アンモニア溶液、1911年 Traube⁴⁾により発

された銅エチレンジアミン溶液、そのほか、リン酸、第四級アンモニウム塩基などがかなり以前から知られており、銅アンモニア法レーヨンの製造やセルロースの粘度測定に用いられてきた。1950年代に、ドイツの Jayme は、銅エチレンジアミン溶液の銅の代りに、Zn, Ni, Cd, Coを用いるジンコキセン⁵⁾、ニオキセン⁶⁾、カドキセン⁷⁾、コオキセン⁸⁾などを発見し、さらに酒石酸鉄ナトリウム⁹⁾を見つけたが、これらの溶媒の中、酒石酸鉄ナトリウムがセルロースの粘度測定に用いられているにすぎない。

一方、石油価格および石油から誘導される合成高分子の価格の上昇、合成繊維の持つ疎水性などの欠点の検討から、ほとんど唯一の親水性繊維で、再生可能資源である繊維植物および木材、あるいは農産廃棄物(わら類、バガスなど)から製造できるレーヨンの再検討が行われたが¹⁰⁾、現在、レーヨン製造の大部分を占めるビスコース法が、その製造設備、特に公害防止設備にコストがかかることから、レーヨン製造のための、セルロースの新しい溶媒の研究が、アメリカを中心に活発に行われている¹¹⁾。

最近のセルロースの溶媒は、有機溶媒を主としており、1947年、Fowler, Kenyonら¹²⁾の、 N_2O_4 を種々の有機溶媒に溶解したものが始めである。その後、 N_2O_4 (または $NOC1$) + ジメチルスルホキシド(DMSO)、 N_2O_4 + ジメチルホルムアミド(DMF)または + ジメチルアセトアミド(DMAc)などが提案された^{13,14)}。1966年、泰ら¹⁵⁾は第二級または第三級アミンを加えた液体亜硫酸を提案した。さらに1976年、Johnsonら¹⁶⁾はパラホルムアルデヒド + DMSOを発表し、また Litt ら¹⁷⁾はヒドラジンをセルロースの単一溶媒として提案した。この頃から、レオニア社および American Enka 社の研究者たちは、上記の種々の溶媒および N-オキシド化合物をセルロースの溶媒として用い、その溶液からレーヨンを紡糸して性能試験を行った¹¹⁾。

上述の、セルロースの種々の溶媒について、Rayonier 社の Turback ら¹⁸⁾は系統的分類を試み、さらに最近、North Carolina State Univ. の Hudson ら¹⁹⁾も詳細な総

Recent Developments in Cellulose Chemistry and Technology.

KEI MATSUZAKI^{*1}・KAZUO UDA^{*2}

^{*1} Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

^{*2} Technical Department, Daicel Chemical Industries, Ltd., Teppocho, Sakai, Japan

^{*1} 東京大学工学部 教授(工博)

^{*2} ダイセル化学工業株式会社 生産技術部(工博)

説を発表している。ここでは、Turback らの分類に従い、セルロースの溶媒とその応用につき述べる。

1) セルロースが塩基として働く場合

セルロースを塩基と考える場合、次のようなプロトン酸による溶解が考えられる。 $78\% \text{H}_3\text{PO}_4$, $68\% \text{HNO}_3$, $\text{ROH} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{ROH}_2^+$
 $42\% \text{HCl}$, $70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ などによるセルロースの溶解機構がこれであるが、多く激しい加水分解を伴うため、レーヨン製造用の溶媒には不適當である。Turback らは、比較的加水分解の遅いリン酸を用いて、水酢酸中に紡糸を試みたが、再生速度が遅く、失敗している。

また、Lewis acid として、MacDonald はチオンアン酸のカルシウム塩やストロンチウム塩にセルロースを溶解し、水中への紡糸を試みたが、強度の低い糸しか得られていない²⁰⁾。N-エチルピリジニウム塩もセルロースを溶解することが知られているが^{21, 22)}、Turback らの試みたところでは、セルロースの崩壊が著しかったという。

2) セルロースが酸として働く場合

塩基性化合物がセルロースを溶解する可能性はあるが、それらのうち、かせいソーダや水酸化カリウムは、膨潤剤ではあるが、セルロースを溶解しない(付加化合物を形成する)。

ヒドラジン($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$)は、既に Hess ら²³⁾がセルロースの膨潤剤として用いたが、Litt は高重合度セルロースをヒドラジンと $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力 $2 \sim 3.5 \text{ kg/cm}^2$ で溶解し、製膜あるいは紡糸によりセルロース II の構造を持つフィルムや繊維を得た¹⁷⁾。しかし、ヒドラジンは爆発の危険性が指摘されており、実際、事故も起っているので、注意を要する。

第四アンモニウム塩基は、かなり古くからセルロースの溶媒として知られ、このセルロース溶液のメチル化^{24, 26)}あるいはザントゲン化²⁶⁾が行われて、均一に反応が進むことが認められている。良く用いられたのは、benzyl trimethyl ammonium hydroxide (Triton B) であるが、これらの溶液の紡糸は行われていないようである。

最近、レーヨン製造の工業化を目標として検討が進められているのは、アミノオキシドである。既に古く 1939 年、Graenacher, Sallman²⁷⁾はトリメチル・アミノ

キシド(I), トリエチル・アミノオキシド(II), ジメチ

ル・シクロヘキシル・アミノオキシド(III)などをセルロースの溶媒として提案し、Kodak 社の Johnson²⁸⁾は、さらに N-メチルモルホリンオキシド(IV)や N-メチルピペリジノキシド(V)を発見した。

American Enka の研究者らは、種々のアミノオキシドのセルロース溶解能につき検討し、2, 3 の例外はあるが、セルロースを溶解するアミノオキシドは、1) 第三級アミノオキシドで、2) 環状構造(直径 $5.15 \text{ \AA}$ 以下)を持ち、3) 溶解に当り、一定量の水を必要とすることを明らかにした^{29, 30)}。さらに、図 1 に示すようなエクストルーダーを用いてセルロースを溶解し、紡糸を行っている^{29, 31)}。セルロース、アミノオキシド、水を適当量、エクストルーダーに供給し、 $90 \sim 140^\circ\text{C}$ に加温する。過剰

図 1 アミノオキシド/水にセルロースを溶解するためのエクストルーダー

図 2 セルロースのアミノオキシド溶液の紡糸

表1 種々のレーヨンの性能の比較

	普通ビスコース レーヨン	HWMレーヨン	アミノキシド からのレーヨン	木 綿
強度(g/d)				
乾	15~28	3.0~8.0	1.4~4.7	1.8~3.2
湿	1.0~1.8	2.0~6.0	0.5~3.7	1.6~3.2
伸度(%)				
乾	14~25	6~14	7~14	7~9
湿	18~35	9~18	7~16	8~10
5%伸張時 湿潤弾性率(g/d)	0.2~0.3	0.7~3.0	0.4~1.4	0.5~1.0
6.5% NaOH 可溶分(%)	20~35	5~10	—	—

の水はventを通して排出し、セルロース濃度を15~25%とし、紡糸機に送る。紡糸機は、Kevlarなどに用いられる、dry-jet-wet systemで、その一例を図2に示す。得られた糸の性質を、他のセルロース繊維と比較して表1に示す。目標はタイヤコードやhigh wet modulus (HWM)レーヨンに似ているようであるが、それに近い性能の繊維が得られている。本法の利点としては、単純な系で、溶媒の回収が比較的容易なこと、紡糸速度を500m/分まであげられることがあげられる。欠点としては、溶媒のアミノキシドが高価で、150℃以上で爆発する危険があることである。

1981年になって、Rayonier社はセルロースの溶媒として、芳香族ナイロンの溶媒であるジメチルアセトアミド/塩化リチウム(88~97/12~3)を発表した³²⁾。この溶液よりdry-jet-wet spinningにより、乾強度3.7g/d、湿強度2.6g/d、乾伸度6.2%、湿伸度8.2%のHWMレーヨンを得ている。

3) セルロースがコンプレックスをつくり溶解する場合

前記の銅アンモニア溶液、銅エチレンジアミン溶液、カドキセン、ニオキセン、コオキセン、ジンコオキセンなどがこれに当る。また、鉄酒石酸ナトリウムもセルロースとコンプレックスをつくる。

その他の例として、16.5% $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{DMSO}$ ³³⁾およびビス(β , γ -ジヒドロキシプロピル)-ジスルフィド³⁴⁾があげられている。後者は、チオグリセリンを酸化して

製造するが、DP 300~600のセロハンフィルムは溶解するが、木材パルプなどは溶解しない。

4) セルロースの不安定誘導体を経る溶解

不安定誘導体の典型的なものが、セルロース・ザントゲン酸ナトリウム(ビスコース)で、強酸により容易にセルロースを再生する。

泰ら¹⁶⁾の発見した SO_2 -アミンも、次のようなセルロースの亜硫酸エステルが生成して、そのアミンとの塩として溶解しているとされている。

また、Fowlerら¹²⁾が初めて発見した N_2O_4 を含む種類の有機溶媒は、次に示すようなセルロースの亜硝酸エ

ステルを生成して溶解していることが明らかにされた³⁵⁾。レオニア社の研究者は、セルロース/ N_2O_4 /DMF(8/15/77)の溶液を、前加水分解クラフトパルプ(DP 450)から20℃以下で調製し、水、メタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール中に紡糸した³⁶⁾。特に、オクタノールに紡糸したものは中空繊維となり、また、ピリジンやナトリウム・アルコキシドを添加すると、延伸が良くなり、繊維の性質が向上した。繊維の性質を表2に示す。条件により、ハイ・ウェット・モジュラス(HWM)レーヨンが得られている。これらの系については、さらに N_2O_4 およびDMFの回収システムも検討している³⁷⁾。

表2 セルロース/ N_2O_4 /DMF溶液を紡糸したレーヨンの性質

紡 糸 浴	デニール	強度(g/d)		伸度(%)		湿潤弾性率 (g/d)
		乾	湿	乾	湿	
イソプロパノール	0.80	3.58	2.26	6.7	12.9	0.84
メタノール	0.81	3.55	1.46	6.7	13.5	0.73
水	3.5	2.44	1.30	11.7	15.5	0.51
オクタノール	1.6	2.29	1.23	13.2	19.9	0.37
メタノール/15%アルコキシド	1.25	2.48	1.51	9.4	18.9	0.49
イソプロパノール/15%アルコキシド	0.87	3.47	2.13	6.3	11.9	0.98
メタノール/10%アルコキシド	1.8	3.29	1.90	8.4	13.0	1.19

1976年、紙化学研究所のJohnson¹⁶⁾により発見されたパラホルムアルデヒド-DMSOも、主としてセルロースの6位の第一級水酸基のメチロール化によりセル

ロースを溶解させるものである。DMSOの代りにDMF, DMAc, N-メチルピロリドンでも良いが、溶解に高温を要する³⁸⁾。レオニア社のHammerらは、セルロース/パラホルムアルデヒド/DMSO (6/6/88)の紡糸液を、DP 450のパルプから、120℃で1~2時間の反応で調製した。これをアンモニア水溶液、種々のアンモニウム塩、メチルアミンなどのアミン、亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの硫黄化合物水溶液中に紡糸して、レーヨンを製造した。その性質を表3に示す。6.5%かせいソーダ溶液に対する抵抗性(S_{46} %であらわす)の高い、HWMレーヨンに匹敵する繊維も得られたとしている。しかし、ホルムアルデヒドが繊維中に残存しやすく(結合状態またはパラホルムアルデヒドの結晶として)、パラホルムアルデヒドが再使用できない、などの欠点がある。Hammerら³⁹⁾は、また、水やメタノール中への紡糸も試みており、Guthrieら⁴⁰⁾はフィルムを得ている。

5) 新しいセルロース溶媒の応用

セルロースの新しい溶媒の応用としては、

- i) レーヨンの新しい製造法
- ii) 新しい溶媒に溶解したセルロースに対する均一反応
- iii) セルロースおよびセルロース誘導体と、合成ポリマーからのブレンドポリマーの製造(フィルム、繊維など)^{36, 41)}
- iv) セルロースおよびセルロース誘導体へのグラフトポリマーからの、フィルムあるいは繊維の製造⁴¹⁾

などがあげられる。これらの中で、レーヨンの新しい製造法については、既に述べた。これらの中で、現在、最も有望なのはアミン

オキシドを溶媒とする方法で、工業化される可能性もある。

溶解したセルロースに対する均一反応も多く試みられている。例えば、アセチル化^{42~46)}、酪酸エステル化⁴⁶⁾、トリメチルシリル化⁴⁷⁾、メチルエーテル化⁴⁸⁾、カルボキシメチル化^{16, 48)}、ヒドロキシエチル化⁴⁹⁾、塩素化⁵⁰⁾、硫酸化^{14, 50)}などである。

アセチル化は、現在行われている普通酢酸セルロース(置換度約2.4)の製法(三酢酸セルロースの均一相ケン化による二段法)を単純化して、一段で行うことができれば、工業的意義は大きい。パラホルムアルデヒド-DMSOに溶解したセルロースを、ピリジンと無水酢酸で酢化した結果は^{44, 45)}、酢化度が理論量の3まで上らず、メチロール基の脱離が不充分で、またセルロースがDMSOで酸化されてオキシセルロースとなることが認められている。 N_2O_4 -DMFに溶解したセルロースを酢化する試みは失敗した。したがって、三酸化硫黄を加えて硫酸エステルとした後、通常の酢化法で酢化することが試みられている⁴²⁾。

均一反応の中で、最も成功しているのは、塩素化と硫酸化である。石津ら⁵⁰⁾は、クロラル-DMSOに溶解したセルロースにメタンスルホン酸クロリドを反応させ、 C_6 位の水酸基をClで置換した6-クロルセルロースを得た。さらに塩素化すると、3位にも塩素が導入されるが、立体反転が起るため、正確にはアロサン(アロースのポリマー)の誘導体となる。Schweiger³⁵⁾は、 N_2O_4 -DMFに溶解したセルロースに、 $\text{DMF}-\text{SO}_3$ 錯化合物を加え、セルロース・モノサルフェートを得た。

3. セルロースおよびセルロース誘導体の液晶

最近、ポリペプチド p 配向芳香族ポリアミドおよび芳香族ポリエステル、核酸などの生体関連物質、などの高分子液晶の研究が盛んである^{51~56)}。特に、Du Pontが高弾性・高強力糸Kevlarを開発して以来、高分子液晶紡糸は工業的にも大きな関心を集めるようになった。

表3 セルロース/パラホルムアルデヒド/DMSO溶液を紡糸したレーヨンの性質

紡糸浴	デニール	強度(g/d)		伸度(%)		湿潤弾性率(g/d)	S_{46} (%)
		乾	湿	乾	湿		
2.9% NH_4OH	4.1	2.2	0.69	6.1	10.3	0.30	11
15% 炭酸アンモニウム	0.86	2.7	1.21	4.1	10.4	0.50	—
4% Na_2S	0.60	2.58	1.32	5.0	7.4	0.85	9.0
20% $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{OH}$	2.79	2.05	0.82	17	18	0.20	—
10% Na_2SO_3	1.94	2.46	0.86	6.8	8.0	0.47	—
10% CH_3NH_2	4.2	1.64	0.71	4.4	12.5	0.25	—
10% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	1.7	1.44	0.77	6.1	9.9	0.34	14.1
10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.82	2.43	1.18	5.5	7.1	0.65	6.2
12.5% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	4.8	1.01	0.67	13.2	18.1	0.17	—

図3 ヒドロキシプロピルセルロース-水系の状態図
置換モル数=4, $M_w=100,000$

既に1956年, Flory⁶⁶⁾は格子理論に基づいて, 剛直性高分子が溶液中でメゾフェースを形成することを予見したが, 剛直なセルロース誘導体の液晶溶液から, 高強力系の製造の可能性は, Popkov⁶⁷⁾により初めて指摘された。しかし, 実際にセルロース誘導体が液晶を形成することが見出されたのは1976年になってである。Werbosky⁶⁸⁾は, ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の水溶液から水を蒸発させると, 濃度変化に従って美しい虹彩色の輝きを呈することを認め, この溶液に, ポリペプチドのコレステリック液晶と同じ構造が存在することを, 偏光顕微鏡などで確認した(図3)。以後, HPCは, セルロース系高分子液晶の代表例として, 水溶液は勿論, 有機溶剤系についても, 偏光, X線(広角および小角), 小角光散乱, NMRなどの手法で, そのコレステリック液晶の形成, 構造, コレステリックピッチや流動性, その他の物性が広く検討されている^{69~62)}。

HPC以外のセルロース誘導体の液晶については, Panar⁶⁹⁾のDu Pont社の特許に広汎に記載されており, また, それら異方性液晶ドープを, 高強力系製造に用いることが述べられている。また, 1980年3月のアメリカ化学会では, セルロース誘導体液晶シンポジウムが開かれた。セルロース自体の液晶についても, 先に述べたN-メチルモルホリンオキシドを溶媒とするセルロースの液晶形成⁶⁴⁾, およびその液晶溶液の紡糸や成膜の研究も行われ, セルロース系高分子液晶の研究は世界的関心を集めている。

(1) セルロース系高分子液晶の性質

合成高分子の液晶と同様に, セルロースおよびその誘導体は分解を伴わずには溶融できないので, セルロ

ース系高分子液晶は, すべて溶液として, リオトロピック液晶として出現する。

一般に高分子溶液が液晶を形成するための必要条件は, まず高分子が剛直棒状であることの他に, 高分子溶液濃度がある臨界値(重量濃度 C_A または容積分率 ϕ_A)以上で初めて液晶が出現し, さらに全体が完全な液晶の均一相になるためには, 一定の最低濃度(C_B または ϕ_B)が存在することが知られている⁶⁶⁾。前記のFloryの理論によれば, C_A または ϕ_A は主として分子量に依存し, 溶媒にはほとんど依存せず, また C_B または ϕ_B は配向因子の函数とされている。そして C_A (ϕ_A)が溶媒に依存しないことは, 芳香族ポリアミドや合成ポリペプチドについて実験的に確かめられている。

各種セルロース誘導体のリオトロピック液晶溶液の C_A , C_B 値は, Du Pont社の特許⁶⁹⁾に詳細に記載されており, また, 表4のWhite⁶⁹⁾の結果からも明らかなように, セルロース誘導体の C_A 値は, 芳香族ポリアミドやポリ(γ -ベンジルグルタマート)(PBLG)などにくらべかなり大きいこと, また, この C_A 値は溶剤に大きく左右され, 良溶剤ほど小さいことが判る。最近, Aharoni⁶⁷⁾は, 種々の有機酸を含む30種以上の溶剤に対する, 酢酸セルロースの C_A 値が, 強酸ではpK値に直線的に比例して, pKの小さいものほど C_A 値が低く, 中性溶媒, 有機塩基および弱酸では溶剤のモル容積に逆比例することを報告している。これらの結果は, 溶剤によりセルロース誘導体分子の屈曲性が変化するためと思われるが, なお詳細な検討が必要である。

筒井⁶²⁾は, HPCの, ピリジンやエタノールなど各種有機溶媒中の C_A 値の温度依存性を検討し, 温度の高いほど C_A 値も大きいことを認めている。

セルロース自体の液晶形成については, 従来濃厚溶液を与える適当な溶媒が見つからなかったため研究されていなかったが, Chanzy⁶⁴⁾はN-メチルモルホリンオキシド(MMNO)中のセルロースの液晶の生成および,

表4 セルロース誘導体の液晶形成濃度

ポリマー	溶媒	C_A	C_B	$[\eta]$ (25°C)
ヒドロキシプロピルセルロース	ジクロロ酢酸	0.21	0.25	1.83
	酢酸	0.30	0.40	1.70
	ジメチルアセトアミド	0.38	0.50	1.40
	水	0.42	0.54	1.23
	エタノール	0.43	0.54	1.25
酢酸酪酸セルロース	ジメチルアセトアミド	0.38		2.12
	酢酸	0.46		2.01
	メチルエチルケトン	0.50		1.74
エチルセルロース	ジクロロ酢酸	0.30	0.40	3.05
	酢酸	0.40	0.475	2.24
三酢酸セルロース	ジクロロ酢酸	0.38		3.57

その液晶溶液からのフィルムや紡糸につき検討した。その結果、この溶液における複屈折の発生は、温度、濃度のほか、溶媒中の水分モル比や重合度に依存し、また相転移温度は重合度および濃度に比例し、水分モル比に逆比例することを示した。

セルロース誘導体液晶溶液の C_A 値の重合度依存性については、Werbowski ら⁶⁰⁾は、HPC 水溶液について重合度が高いほど C_A 値がやや小さくなる傾向を認めている。上記、Chanzy ら⁶⁴⁾の各種重合度のセルロースの MMNO 溶液の結果も、表 5 に示すように、同様である。

表 5 セルロース液晶形成に対する重合度の影響

セルロース原料	液晶形成濃度
木綿リントー (DP, 600)	20~35
溶解パルプ (DP, 600)	20~30
アビセル PH 101 (DP, 130)	25~35
レーヨンからのマイクロクリスタリンセルロース (DP, 35)	45~55

溶媒: N-メチルモルホリンオキシド: 水の比を 1 以上、最も適当な時は 2.5 とした。

温度: 90℃以下

濃度の最大値は、溶解の極限を示す。

高分子液晶の粘度や流動配向性などのレオロジー的性質も、液晶紡糸に関連して重要である。セルロース誘導体液晶溶液の粘度に関する報告は少ないが、Auerbach ら⁶⁸⁾は、コーンプレート型粘度計を用い、低せん断下での粘度-濃度曲線 (図 4) やヒステリシスループ面積-

図 4 酢酸酪酸セルロース溶液の濃度と粘度の関係

図 5 酢酸酪酸セルロース溶液の濃度とループ面積の関係

濃度の関係曲線 (図 5) を、種々の温度で測定した。図 4 より分かるように、他の高分子液晶と同様に、粘度は濃度と共に上昇するが、 C_A 点近傍 (40%) で極大値をとって急激に低下し、極小点を経て再び上昇する。極小粘度値は温度の低いほど低いこと、また、図 5 のヒステリシスループ面積も C_A 濃度付近で急激に低下し、ループ面積は温度の低いほど小さいことを報告した。高せん断下の粘度の濃度依存性については、まだ充分には検討されていない。

また、HPC 水溶液のせん断変形下の流動配向性や構造変化などについては、浅田⁶⁹⁾、小野木ら⁷⁰⁾の研究がある。

(2) セルロース系高分子液晶の紡糸

セルロース系高分子液晶の紡糸については、Du Pont 社の特許⁶³⁾に記載されているが、まだ、実験段階と思われる。特許によると、トリフロロ酢酸-水または塩化メチレンを溶剤として、普通酢酸セルロースから強力レーヨンに匹敵する、トリアセートからフォルチザンに匹敵する繊維を得ている。さらに、ケン化により強力ポリエステルをのび、高強力・高弾性糸を得ている。

前に述べたように、American Enka 社は、セルロースの N-メチルモルホリンオキシド溶液の紡糸により、HWM レーヨンに匹敵する繊維を得た。

また、最近、黒川ら⁷¹⁾は HPC 濃厚水溶液からの jet-wet 方式による繊維形成機構について発表し、ノズル内での高配向を、吐出後、伸張により維持したまま凝固させる必要があると述べている。

4. 新しいセルロース誘導体

最近の、新しいセルロース誘導体については、砺波、手代木⁷³⁾の総説に詳しく述べられている。ここでは、トピック的に、2, 3のテーマにつき述べる。

(1) ビーズ状セルロース

セルロース誘導体ではないが、セルロースをビーズ状にして種々の用途に供しようという試みがある。すなわち、セルロースおよびセルロース誘導体は、クロマトグラフィーやイオン交換、あるいは高分子担体として広く使われているが⁷³⁾、いずれも繊維状、粉状あるいは微結晶として用いられるため、カラム充填が困難であるとか、あるいは流動抵抗が大きいなどの欠点があった。1951年、O'Neill⁷⁴⁾が初めてセルロース球状体の製造法を提案し、1970年代にハンガリーのRenal社、スウェーデンのPharmacia社が、球状セルロース誘導体を市販した。また、チェコスロバキヤ科学アカデミー高分子研究所も、ビーズ状セルロースの製法を確立し、市場開発を開始している^{75,76)}。

特許、文献に見られるビーズ状セルロースの製造法は、i)セルロース溶液(銅アンモニア溶液やビスコース)を口金から、凝固・再生浴に滴状に滴下し、再生セルロースビーズを得る方法^{74,77)}、ii)セルロース誘導体(おもに酢酸セルロース)の有機溶媒溶液を、水系沈でん剤中に滴下してビーズを生成させ、溶媒除去後、ケン化などにより再生セルロースビーズを得る方法^{78,79)}、iii)ビスコースを有機溶媒中でかきまぜ、得られたサスペンションを熱処理する方法^{76,78)}、などがある。いずれの方法でも、20~2000 μ m程度の大きさの球状体が得られるが、使用目的に最も適した粒度およびその分布、空隙のサイズおよび率、強度などを得ることが必要である。チェコスロバキヤの製品は、ビスコースの熱処理再生により作られ、粒子の直径0.02~1.00mm、7.5~9.0ml/gの比容積を占め、空隙率は水中で約90%、有機溶媒中で80~90%である。Pěška⁸⁰⁾によると、ビーズの空隙率

は再生後の水の除去法(乾燥または有機溶媒置換)により大きく変わるので(表6)、種々の空隙率のものが製造できる。

用途としては、次のようなものが考えられている。

- 1) 分析研究用クロマトグラフのカラム充填剤
- 2) 工業用プラントのカラムやフィルター材料
- 3) 研究および工業用生物学的活性物質固定化担体(固定化酵素用など)
- 4) セルロース・イオン交換体の製造用

(2) 2, 3の新しいセルロース誘導体

Horton⁸¹⁾は、次のような経路で、6-アジド-6-デオキシセルロース、6-アルデヒドセルロースおよびポリグルキュロン酸を合成した。

手代木らは、次のようにして、6-アミノ-6-デオキシセルロース⁸²⁾および2-アミノ-2-デオキシセルロース⁸³⁾を合成した。後者は、キチンを脱アセチル化すると得られるキトサンである。これらのアミノデオキシセルロースをジメチルホルムアミド-SO₃により硫酸化し⁸⁴⁾、抗凝血性の大きい多糖を得ている。

表6 ビーズ状セルロースの置換溶媒による空隙率(%)の変化

H ₂ O	Solvent exchange				Dry	Swollen in water	Last solvent before drying
	DMSO	MeOH	acetone	ether			
89	91			79	71	77	ether
89		89	89	86	64	71	ether
89			88	84	61	74	ether
89		89	89		28	65	acetone
89	91		88		18	58	acetone
89			88		13	60	acetone
89		89			19	57	methanol
89	91	89			10	51	methanol
82					0	56	water

セルロースあるいはセルロース誘導体を、固定化酵素の担体として用いる研究は多いが⁸⁵⁻⁸⁷⁾、実用化されているものは少ないようである。イタリーの Snam-Progetti 社は、三酢酸セルロースの CH_2Cl_2 溶液に酵素を加えて得たエマルジョンを湿式紡糸し、トリアセテート繊維中に酵素を包蔵させる方法を開発した⁸⁸⁾。本法により、日本でも、乳糖を分解する酵素により、低乳糖牛乳が生産されている。

セルロースのグラフト重合体では、一般にグラフト鎖の数は極めて少なく、幹 1 分子当たり 1 以下が普通である。われわれは、芳香族ニトロ化合物に対する、ポリマージカル連鎖移動反応を応用して、例えば、重合度 970 のポリ(ビニル *p*-ニトロベンゾエート)に 43 本のポリスチレン分枝を付けることに成功した⁸⁹⁾。この方法を、セルロースのアセテート・*p*-ニトロベンゾエート混合エ

ステルに適用し、重合度 147 の幹ポリマー 1 分子に対し、平均 3.2 のポリスチレンの分枝を導入した⁹⁰⁾。

セルロース誘導体の一つとして興味あるのは、セルロースの単糖あるいは多糖分枝ポリマーである。

Husemann らは、アセチル化グルコース、あるいはアセチル化マルトースオリゴマー (DP 6~7) のグリコシルプロミドを、2,3-ジ-*o*-フェニルカルバモイル-6-*o*-トリチルセルロースに、縮合剤として過塩素酸銀、あるいはシアン化水銀とシウ化水銀の混合物を用いて反応させ、グルコースあるいはマルトースオリゴマーの分枝を持つセルロース誘導体を合成した^{91,92)}。グルコースを分枝とする場合は、主鎖セルロース中の 5~8 グルコース単位毎に 1 ケの枝、マルトースオリゴマーの場合はグルコース単位 25~58 ケ当り 1 ケの枝が導入された。

その後、パーアセチル化グルコースあるいはパーアセ

チル化マルトースオリゴマーの1,2-オルトエステルを、2,3-ジ-*o*-フェニルカルバモイルセルロースに反応させ、グルコースの場合、セルロース中の2~3グルコース単位毎に1個、マルトースオリゴマーの場合、10~17グルコース単位毎に1個の分枝の導入に成功した^{93,94)}。マルトースオリゴマーを導入しようとする場合、同一条件下では、オリゴマーの分子量が増大するに従い、分枝数は低下する。

その他、セルロースにキレート樹脂機能を持たせ、ウランなどの吸着を行わせる試みや⁹⁶⁾、セルロースおよびその誘導体に H_2O_2 を反応させ、セルロースのパラオキシドを合成する試みがある⁹⁶⁾。

文 献

- 1) 松崎 啓, 化纖月報, 1977年1月号, p. 62
- 2) 松崎 啓, 石津 敦, 中野準三, 紙パ技協誌, **31**, 545 (1977)
- 3) E. Schweizer, *J. Prak. Chem.*, **72**, 109, 344 (1857)
- 4) W. Traube, *Ber.*, **44**, 3319 (1911)
- 5) G. Jayme, K. Neushäffer, *Naturwiss.*, **42**, 536 (1955); *Papier*, **11**, 47 (1957)
- 6) G. Jayme, K. Neushäffer, *Papier*, **9**, 563 (1955)
- 7) G. Jayme, K. Neushäffer, *Naturwiss.*, **44**, 62 (1957); *Makromol. Chem.*, **23**, 71 (1957)
- 8) G. Jayme, *Papier*, **5**, 244 (1951)
- 9) G. Jayme, W. Verberg, *Reyon, Zellw., Chemiefasern*, **32**, 193, 275 (1954)
- 10) H. L. Hergert, National Symposium on Polymers (1980)
- 11) "Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fiber and Derivatives" ACS Symposium Series, No. 58 (1977)
- 12) W. F. Fowler, Jr., C. C. Unruh, P. A. Mc Gee, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1636 (1947)
- 13) H. D. Williams, U.S.P. 3,236,669 (1966)
- 14) R. G. Schweiger, *Chem. Ind. (London)*, **10**, 296 (1969); *Carbohydr. Res.*, **21**, 219 (1972)
- 15) 泰 邦男, 横田金吾, 織学誌, **22**, 96 (1966) **24**, 415, 420 (1968)
- 16) D. C. Johnson, M. D. Nicholson, F. C. Haigh, *Applied Polymer Symposia*, **28**, 931 (1976)
- 17) M. H. Litt, N. G. Kumar, T. M. Shimko, D. Hughes, Am. Chem. Soc. Meeting, Cellulose Paper and Textile Div., Abstracts No. 44 (April, 1976, New York)
- 18) M. H. Litt, N. G. Kumar, U.S.P. 4,028,132 (1977)
- 19) A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, H. L. Hergert, *Chemtech.*, **1980**, Jan., 51.
- 20) S. M. Hudson, J. A. Cuculo, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C18** (1) 1 (1980)
- 21) D. M. MacDonald, "The Spinning of Unconventional Cellulose Solutions" Chapter 3 in 11)
- 22) E. Husemann, E. Siefert, *Makromol. Chem.*, **128**, 288 (1969)
- 23) J. Pohjola, R. Rialla, V. Tammela, *Paperi ja Puu*, **58**, 198, 331 (1976)
- 24) K. Hess, C. Trogus, *Z. phys. Chem.*, **B14**, 387 (1931)
- 25) L. H. Bock, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 985 (1937)
- 26) G. G. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1043 (1941)
- 27) T. Lieser, E. Leckzyck, *Ann.*, **522**, 56 (1936)
- 28) C. Graenacher, R. Sallmann, U.S.P. 2,179,181 (1939)
- 29) D. L. Johnson, U.S.P. 3,508,941 (1970)
- 30) B.P. 1,144,048 (1969)
- 31) R. N. Armstrong, J. K. Varga, C. C. McCorsley, III, 5th International Dissolving Pulps Conferences (Oct., 1980, Vienna)
- 32) Akzona Incorp. 特開昭 55-41692, 41693
- 33) Akzona Incorp. 特公昭 55-118928
- 34) Rayonier Inc., 特開昭 56-32501
- 35) A. Koura, H. Schleicher, B. Phillip, *Faserforsch. Textiltech.*, **23**, 128 (1972)
- 36) V. G. Petrov, *Chem. Abst.*, **63**, 10161g (1965)
- 37) R. G. Schweiger, *Tappi*, **57**, 86 (1974)
- 38) R. B. Hammer, A. F. Turbak, "Production of Rayon from Solution of Cellulose in N_2O_4 -DMF" Chapter 4 in 11)
- 39) N. A. Portnoy, D. P. Anderson, "Chemistry of the Cellulose- N_2O_4 -DMF Solution: Recovery and Recycle of Raw Materials" Chapter 5 in 11)
- 40) R. B. Hammer, A. F. Turbak, R. E. Davies, N. A. Portnoy, "Production of Rayon Fibers from Solutions of Cellulose in $(CH_2O)_x$ -DMSO" Chapter 6 in 11)
- 41) R. B. Hammer, M. E. O'Shaughnessy, E. R. Strauch, A. F. Turbak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 485 (1979)
- 42) J. T. Guthrie, S. V. Hardcastle, *Polymer*, **18**, 203 (1977)
- 43) 中尾統一, 繊維と工業, **4**, 128 (1971)
- 44) 山崎茂幸, 中尾統一, 織学誌, **30**, T-234 (1974)
- 45) W. B. Russo, G. A. Serad, "Acetylation of Homogeneously Sulfated Cellulose" Chapter 9 in 11)
- 46) N. Shiraishi, T. Katayama, T. Yokota, *Cellulose Chem. Technol.*, **12**, 429 (1978)
- 47) R. B. Seymour, E. L. Johnson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1 (1978)
- 48) 荒井健一郎, 荻原允隆, 豆生田映司, 織学誌, **34**, T-557 (1978)
- 49) 荒井健一郎, 荻原允隆, 織学誌, **36**, T-82 (1980)

- 47) N. Shiraishi, Y. Miyagi, S. Yamashita, T. Yokota, 繊維学誌, **35**, T-466 (1979)
- 48) M. D. Nicholson, D. C. Johnson, *Cellulose Chem. Technol.*, **11**, 349 (1977)
- 49) M. D. Nicholson (U.C.C.), U.S.P. 4,024,355 (May 17, 1977)
- 50) T. Ishii, A. Ishizu, J. Nakano, *Carbohydr. Res.*, **59**, 155 (1977)
- 51) J. L. White, J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **33**, 137 (1978)
- 52) 植松市太郎, 植松淑子, 高分子, **25**, [3] 175 (1976), 表面, **18**, [12] 705 (1980)
- 53) 仲矢忠雄, 化学, **35**, [12] 945 (1980)
- 54) 小野木禎彦, 生物物理, **20**, [4] 33 (1980)
- 55) "Liquid Crystalline Order in Polymers" A. Blumstein Ed., Academic Press, New York (1978)
- 56) P. J. Flory, *Proc. Royal Soc., A* **234**, 73 (1956)
- 57) S. Popkov, *Khim. Volokna*, **15**, [1] 3 (1973)
- 58) R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **34**, 97 (1976)
- 59) Y. Onogi, J. L. White, J. F. Fellers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 663 (1980)
- 60) R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Macromolecules*, **13**, 69 (1980)
- 61) E. D. T. Atkins et al., 5th International Dissolving Pulps Conferences (Oct. 1980, Vienna)
- 62) T. Tsutsui, R. Tanaka, *Polymer J.*, **12**, 473 (1980)
- 63) M. Panar, O. P. Wilcox (Du Pont), 特開昭 52-96230, German P. 2,705,382 (1977)
- 64) H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, P. Monzie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1137 (1980)
- 65) C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 571 (1956)
- 66) J. Behda, J. F. Fellers, J. L. White, Soc. Plast. Eng. Ann. Tech. Conf., 38th, 321 (1980)
- 67) S. M. Aharoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 2371 (1980)
- 68) A. B. Auerbach, et al., Contribution No. 197 from the Lab. of the ITT Raynier, Inc., 1980.
- 69) 浅田忠裕, 村松引望, 小野木重治, レオロジー学会誌, **6**, 130 (1978), 浅田忠裕, 林田 茂, 小野木重治, 第5回液晶討論会要旨集, p. 108 (1979), 浅田忠裕, 戸田敬二, 小野木重治, 第28回レオロジー討論会要旨集, p. 84 (1980年10月, 仙台)
- 70) Y. Onogi, J. F. Fellers, J. L. White, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* submitted
- 71) 高橋重三, 柴田健一, 黒川正隆, 繊維学会, 昭和55年秋期研究発表会要旨集, 1A06 (1980)
- 72) 砺波宏明, 手代木琢磨, 繊維学誌, **36**, P-81 (1980)
- 73) E. A. Peterson, H. A. Sober, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 751 (1956)
E. A. Peterson "Cellulosic Ion Exchangers" North-Holland Pub. Co. (1970)
- 74) J. J. O'Neill, E. P. Reichardt, U.S.P. 2,543,928 (1951), 2,593,786 (1952)
- 75) J. Pěska, J. Stamberg, Z. Bláče, Czech. P. 172,640 (1976), 特開昭 51-5361
- 76) J. Pěska, J. Stamberg, J. Hradil, *Angew. Makromol. Chem.*, **53**, 73 (1976)
- 77) 安井ら(旭化成), 特開昭 48-60753, 60754
- 78) 大里義明(熊本大学), 日経, 昭 51.10.8
- 79) L. F. Chen, G. T. Tsao, *Biotechnol. Bioeng.*, **18**, 1507 (1976)
- 80) J. Pěska, J. Stamberg, J. Hradil, *Cell. Chem. Technol.*, **21**, 419 (1978)
- 81) D. Horton, A. E. Luetzow, O. Theander, *Carbohydr. Res.*, **26**, 1 (1973)
- 82) T. Teshirogi, H. Yamamoto, M. Sakamoto, H. Tonami, 繊維学誌, **35**, T-525 (1979)
- 83) T. Teshirogi, H. Yamamoto, M. Sakamoto, H. Tonami, 繊維学誌, **36**, T-501 (1980)
- 84) T. Teshirogi, H. Yamamoto, M. Sakamoto, H. Tonami, 繊維学誌, **36**, T-560 (1980)
- 85) J. F. Kennedy, A. Zamir, *Carbohydr. Res.*, **41**, 227 (1975)
- 86) L. D'Angiuro, P. Gremonesi, G. Mazzola, B. Focher, R. Cantafi, *Cellulose Chem. Technol.*, **12**, 685 (1978)
- 87) Cr. Simionescu, S. Dumitriu, V. Bulacovshi, V. I. Popa, *Cellulose Chem. Technol.*, **12**, 253 (1978)
- 88) Snam-Progetti, 特開昭 47-9722
- 89) S. Nakamura, H. Sato, K. Matsuzaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1501 (1976)
- 90) S. Nakamura, E. Yoshikawa, K. Matsuzaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1833 (1980)
- 91) B. Pfannemüller, G. C. Richter, E. Husemann, *Carbohydr. Res.*, **43**, 151 (1975)
- 92) B. Pfannemüller, G. C. Richter, E. Husemann, *Carbohydr. Res.*, **47**, 63 (1976)
- 93) B. Pfannemüller, G. C. Richter, E. Husemann, *Carbohydr. Res.*, **56**, 139 (1977)
- 94) B. Pfannemüller, G. C. Richter, E. Husemann, *Carbohydr. Res.*, **56**, 147 (1977)
- 95) P. Burba, K. H. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, **50**, 151 (1976); **64**, 197 (1977); **66**, 131 (1978)
- 96) H. Kubota, Y. Ogiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3363 (1978); **23**, 241 (1979)

(昭和56年8月6日受理)