有機材料としてのセルロース

ダイセル化学工業㈱ 石 井 邦 男*

Cellulose as Organic Material

Kunio Ishii

Daicel Chemical Industries Ltd.

Cellulose and cellulose derivatives as organic materials are developing a variety of their application fields as inconspicuous but indispensable substances in the region of speciality polymers which requires high and particular functions.

Several items selected and reviewed in this paper are as follows; that is, as items already commercialized, CMC for drilling mud additive, NC for magnetic tape binder and acryl monomer grafted CAB for mending paints of motorcars, and as items which are still in the step of research and development, microfibrillated cellulose prepared by a high pressure homogenizer and microcrystalline cellulose triacetate which has the ability that completely resolves racemates, were discussed.

Furthermore, as items under progressing in molecular characterizations which are closely related to functions, some of the recent studies were introduced in connection with the elucidation of activation point in graftpolymerizations, and the determinations of DS, MS and DS distribution by NMR measurement in cellulose derivatives.

Keywords : Cellulose • CM • Drilling mud • NC • Magnetic tape, MFC •
Triacetate • Racemate. resolution • Activation point •
Graftpolymerization • DS • MS • Distribution • NMR

1. はじめに

1973年のオイルショック以来循環資源としてのセルロースの重要性が見直され、再び注目を浴びようになって来た。しかし、綿及び綿繊維を除くセルロース及びセルロース誘導体工業の国内規模は1979年65万t/年で、このうち繊維、たばこフィルター用トウ及びセロファンが90%を占め、その他はプラスチック、粉末セルロースを含め6.6万t/年にすぎず、しかもその半量はCMCなどを中心とする水溶性セルロースとなっている。

このCMCにしても商品的には数十に及ぶ品種に別れるため、多品種少量生産的要素を含み、ファインポリマー的様相を呈しており、前述の6.6万t/年に対応する市場も、エネルギー関連、エレクトロニクス、自

動車、製紙及び繊維工業、医療、医薬品、食品、化粧品、建材、土木から分析用カラム充填剤などに至るまでほとんどすべての工業分野にわたっているが、比較的それとわからぬところで、なくてはならない重要な機能を果している例が多い。

さて、いわゆる材料の概念を広義にとり、セルロースの有機材料としての応用をセルロース側から分類すれば、表1のように要約されよう。ここでは到底その全貌をつくすことは至難ゆえ、これ等の分野の中で多彩な展開が進展しつつあるファインポリマーの領域について、用途を機能との関連においてとらえ、断片的ではあるが若干の例を紹介することにしたい。

なお、昨今のセルロース化学及び技術の動向、特に非水系溶剤、液晶及び化学反応については、最近の総説^{1),2)}によくまとめられているので参照頂きたい。

* 研究開発企画部

表 1 セルロースの有機材料としての応用

1. 繊維としての形状の応用	紙, 天然繊維, 不織布, 粉末セルロースなど
2. 再生セルロースとしての応用	再生繊維, 再生フィルム, ゲルビーズなど
3. セルロース誘導体として繊維, 成型材などへの応用	半合成繊維, プラスチック, フィルム, 膜, カラム充填剤など
4. セルロース誘導体のポリマー溶液としての応用	各種の水溶性または有機溶剤溶解性ポリマー (NC, CMC, HEC, MC, HPMC など)
5. 木材成分としての応用	WPC など

2. セルロース誘導体の置換度と溶液特性

各種セルロース誘導体の様々な機能は基本的に導入した官能基の種類と置換度 (DS) に左右される。現在商業化されている各種セルロース誘導体の DS の範囲をみると, エステルは 2~3 のものが多い, エーテルは 0.5~2.0 のものが多い (表 2)。また, エステルは有機溶剤可溶性であるが, エーテルは水溶性のものが多く, DS の増加につれアルカリ可溶性から水溶性へと変化し, DS 1 前後で水溶性を示すものが多い (表

3)³⁾。酢酸セルロースも DS 0.4~0.9 のものは水溶性である。これはバルキーな官能基の導入による, セルロースにおける水素結合の切断によるところが大きい。セルロース誘導体の DS の変化と NaOH, 水に対

表 2 セルロース誘導体の置換度

	DS (MS)	%
CA	1.7, 3.0	AcOH 43~62.5
CAP	0.2, 0.6, 1.7, 2.7	C ₂ H ₅ CO 40~46
CAB	0.2, 1.0, 2.1	CH ₃ CO 2.5
NC	0.5, 1.5, 2.7	C ₃ H ₇ CO 14~37~53
CMC	0.4, 1.5, 2.1	CH ₃ CO 29.5~13~2
ECMC	0.4, 1.2, 1.9	N 10.7~13.4
MC	1.2, 1.9	
HPMC	1.2, 1.9	
HP	0.1, 0.3, 2.0, 4.5	
HPC	0.6, 0.8, 1.5, 3.5	
HEC	0.6, 0.8, 1.1	
HEEC	0.1, 0.4, 1.2, 1.6	
MHEC	0.3, 0.9, 2.0	
CMHEC	0.7, 2.1, 2.6	
EC		C ₂ H ₅ 43~50

DS : グルコース単位当り OH 基の置換数

MS : グルコース単位当り反応試剤の付加モル数

CAB の点線は例えばブチル基(B)の DS 0.6 のもののアセチル基(A)は DS 2.1 であることを示す。

表 3 セルロースエーテル溶解性の置換基, 置換度依存性

セルロースエーテル	略 号	溶 解 DS			
		冷 4~8% NaOH	4~8% NaOH	冷 水	有 機 溶 媒 (極性・非極性混合) 物アルコール
Methylcellulose	MC	0.1~0.4	0.4~0.6 (0.1)*	1.3~2.6 (0.9~1.1)*	2.5~3
Äthylcellulose	EC		0.5~0.7	0.8~1.3 (0.5~0.6)*	2.3~2.6
Hydroxyäthylcellulose	HEC	0.1~0.4	0.5	0.5~1.0 (MS1.3~2.5)**)	
Äthyl-methyl-cellulose	EMC			1.0~1.3	
Hydroxyäthyl-methyl-cellulose	HEMC			1.5~2.0	
Hydroxyäthyl-äthyl-cellulose	HEEC			1.4~1.6	2.8
Hydroxypropyl-methyl-cellulose	HPMC			1.5~2.0	
Na-Carboxymethylcellulose	CMC	0.1~0.4	0.5	0.5~1.2	
Hydroxyäthyl-carboxymethyl-cell.	HECMC			0.7~1.0	
Celluloseäthansulfonsäure (Na-Salz)				0.4~1.0	
Cyanoäthylcellulose					2.0
Benzylcellulose					1.8~2.0

* 銅アルカリセルロースまたは第 4 級アンモニウム塩基プラスカセイソーダによるアルカリセルロースのエーテル化の場合, 溶解に必要な DS

** 当該 DS に対応するモル置換度 MS

する溶解性の間には、同じ系列において一定のルールの成立することが確かめられており、例えば図1に示したメチルセルロース(MC)，エチルセルロース(EC)の溶解挙動から⁴⁾，プロピルセルロースが水溶性となるDSは0.5と予測されるが，Calkins はイソプロピルセルロースでこれを実証している⁵⁾。

MCの水溶液などにみられるゲル形成性——50～60℃でゲル化——はセルロース誘導体の興味ある性質の一つであるが，これはトリメチルグルコースシーケンスの結晶化，架橋構造の生成によることが高橋ら⁶⁾により初めて明らかにされた。他方ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の45℃以上での粘度の急減は，ヒドロキシプロピル基が親水性を失って相分離を起し，

図1 各種セルロース誘導体の溶解特性

分子鎖が凝集するためと考えられており，ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)は両者の中間の性質をもつ(図2)⁷⁾。ゲル形成と相分離の問題は，生

図2 加熱速度1.0℃/分におけるセルロースエーテルの温度-粘度関係
A：メチルセルロース。SM-4000，DS 1.84
B：ヒドロキシプロピルセルロース，HPC-H，MS 3.0
C：ヒドロキシプロピルメチルセルロース，HPMC，65 SH-4000，メトキシ基 DS 1.81，ヒドロキシプロピル基 MS 0.16

表4 水溶性セルロース誘導体の性状比較

性 状	ポリマー	CMC		MC	HEC	
		DS=0.5~0.7	DS=0.9~1.5		MS<2.0	MS=2.5~3.0
平衡水分 (65%RH, 25℃) %		15~17	18~22	7~8	10	
pH 安定性	酸性	pH 4 以下で沈澱	同左	○	○	○
	アルカリ性	pH 12 以上で粘度低下	同左	同左	同左	同左
加熱ゲル化性		ナシ	ナシ	50~65℃でゲル化	ナシ	ナシ
水溶液の経日粘度変化		△	○	◎	○	◎
表面張力 dyne/cm		73	73	50~56	66~68	
耐金属塩性		× (2価以上) の金属塩	× (2価以上) の金属塩	○	◎	◎
造膜性		×	△	◎	○	◎
帯電防止		◎	◎	△	○	○
有機溶媒可溶性		×	×	メチクロ，ピリジン，DMF，AcOH	水-アルコール，水-DMSO，DMF	同左
水溶液の起泡性 (粘度一定)		×	×	◎	△	△
抜糊性 (50℃以下)		○	○	○	○	○
水溶液の流動性		非ニュートン性大	非ニュートン性小	略々ニュートン性	非ニュートン性	同左
チクソトロピー性		◎	△	△	○	△
保護コロイド性 (酢ビ)		△	△	△	◎	◎

表 5 水溶性セルロース誘導体の用途分野

用 途	ポリマー	CMC		MC	HEC	
		DS=0.5~0.7	DS=0.9~2.5		MS<2.0	MS=2.5~3.0
織 維	{ 捺染糊 経糸糊	◎	◎	×	△~○	△~○
		◎	○	—	△~○	△~◎
塗 料 工 業		△	△	○	◎	◎
酢 ビ		×~△	×~△	×	◎	◎
化粧品・歯磨		○	◎	○	○	○
セメント・モルタル		×	×	◎	○	◎
織 維 壁		◎	○	△	○	○
陶 土		○	○	○	○	○
印刷インキ		×	×	△~○	△~○	△~○
洗 剤		◎	◎	—	—	—
接 着 剤		△	△	◎	○	○
食 品		○	◎	○	×	×
紙 加 工		○	○	○	○	○

体高分子膜などとも関連して今後が注目される。

代表的な水溶性セルロースの性状と用途の比較を表 4、表 5 に示した。

3. セルロースファインポリマーの展開

3.1 掘削泥水用ポリマー

土木工事あるいは油井のドリリングの際、掘削泥の排出にベントナイトなどを主体とする泥水を送り込み、掘りくずを地上に搬出しているが、これにカルボキシメチルセルロース (CMC) が添加使用されている。泥水使用の目的は、①掘り屑の運搬と沈降防止、②地層圧力に対する静水圧のバランス、③薄くて弾性があり強靱な泥壁の形成、④ビットの冷却、⑤掘削壁からの逸水による掘削孔の崩壊防止などにある。その目的達成のために泥水に要求される特性を表 6 に示す。

ベントナイトの主成分はモンモリロナイトで濃度 2~8% で使用される。雲母型の層状構造物でその表面はプラス、端はマイナスに荷電している。濃度 2% 以上では小片が集合して 3 種の形態をとる (図 3)⁹⁾。a は低粘で b, c に比し脱水量が小さく、b, c は高い

図 3 水中での粘度粒子の集合形態

a : 面対面, b : 端対端, c : 面対端

ゲルストレングス (GS) とイールドバリュウ (YV) をもち、低シェア下で高粘度で、濃度に応じて組み合わせが異なる。

ベントナイトの欠点は食塩水下での脱水性がよくないことで、イオンの存在によりベントナイトの膨潤が妨げられ、且つ凝集が起るためである。CMC は粘土の分散性、脱水性を改善し、掘削に好適な粘度、GS、YV を保つべく添加されるもので、1944 年 Phillips Petroleum Co. により初めて用いられた。

真水泥では多少の DS をもつ CMC が存在すると、粘土に吸着された CMC 中の Na⁺ は Donnan の膜理論が示すように、膜面から拡散の傾向をもち、囲む膜

表 6 泥水に要求される性能

1. 脱水量 (逸水量) (WL…cc) 小	掘削孔の崩壊防止
2. 低 粘 度 (cP)	ポンプ作業の円滑化、動力低減
3. 限度以下の Gel Strength (GS : lb/100 ft ²)	泥水が静水状態から流動を始めるに要する力、 ゼロでは掘りくずの沈降防止能がない
4. 限度以下の Yield Value (YV : lb/100 ft ²)	泥水が流動状態にある時流動継続に必要な力、 ゼロでは掘りくずの沈降防止能がない

と媒体間にポテンシャル差が存在すること、及びポリマー鎖の内部反発による膨張と有効荷電半径の増大により、粒子は凝集せず脱水量も低い。しかし、NaClのような塩が存在すると対イオンの拡散がへり、ポテンシャル差が低下し、容積は減少し、粒子は凝集し、脱水量は増大する。このことは CMC を含む泥水の塩濃度に対する感度は DS の函数であることを示唆しており、DS が高いほど泥水は塩効果に対し鈍感である。これは DS 0.7 と 1.2 の CMC を用いた場合の比較により明らかに示される (図 4)⁹⁾。

第 2 に、泥水に対し CMC を添加した場合、一部の

図 4 高 NaCl 含量の掘削泥に対する CMC 添加濃度と API 脱水量の関係

図 5 CMC の粘度と脱水量の関係

CMC は泥に吸着され、残りの CMC の大部分は汚過時のケーキに捕集される。前者は粒子間の反発力の増大により粒子間の相互作用を減少し、汚過に際しパッキング特性を改善し、汚過性を減少する。後者はケーキのキャピラリーや裂け目にデポジットし、流れに対する抵抗を高め、脱水を減少させる。このためには CMC は限度以上の分子量をもつことが望ましい (図 5)⁹⁾

第 3 に、泥水の流動性を示す Shear rate と Shear stress の関係は Power law model または Modified power law model に従い、次式で表わされる。

Power law model

$$T = KD^n$$

$$\log T = \log K$$

$$+ n \log D \quad (1)$$

Modified power law model $T = G_o + KD^n$

$$\log (T - G_o)$$

$$= \log K + n \log D \quad (2)$$

T : Shear stress, D : Shear rate,

n : Flow behavior index

K : Flow consistency factor,

G_o : Yield stress (FAN VG METER の 3 rpm の時のダイヤルの読み)

n 値は泥水の非ニュートニアン度を示し、 $G_o = 0$, $n = 1$ であればニュートン流体、 K 値は Plastic viscosity (PV) に類似したパラメータで、これ等は T と D を両対数でプロットして求められ、掘進率、掘りくずの運搬能力、アニュラス部圧力損失などに大きな影響を与える。 n 値とアニュラス部の泥水の流れの状態の関係は図 6¹⁰⁾ の通りで n が小さいほど Plug flow となる。 $n = 1$ では中央の掘りくずは流速の小さい孔壁やパイプ側へ押しつけられ掘りくずの上昇が悪く、 n が

図 6 n 値と velocity profile との関係
($12\frac{1}{4}$ in $\times$ $4\frac{1}{2}$ in DP の場合)

図 7 n 値と YV/PV との関係

図 8 剪断速度と粘度の関係

小さくなるにつれ均一に上昇する。また、 K 値の増大は泥水中のソリッド分の増加、細分化と関連があり、所要動力を増大せしめる。

さて、低 Shear rate のアニュラス部では高粘の方が掘りくずはよく運搬され、高 Shear rate 下のビット部では低粘ほど望ましく掘削速度が大となる。 n 値と YV/PV の間には図 7 の関係があり¹⁰⁾、且つ Shear rate と粘度の間には、 YV/PV をパラメータとして図 8 の関係がある¹¹⁾。従って、 YV/PV が大きいほど掘削には理想的である。

泥水用ポリマーとしては DS 及び分子量が高く、 n 、 K の小さいものが望ましいが、適度の YV 、 GS をもつことも必要で、実際はトータル的な効率を勘案して選定使用されている。表 7 に CMC に関し沖野のまとめた結果の一部を示した¹²⁾。海水ベントナイトにおいて脱水量 WL は CMC の添加により激減するが、 n 値は増加の傾向があり、その対策が進められている。近年増加しつつある海洋掘削では海水中的多価イオンによる CMC の架橋の問題もあり、ノニオン性セルローズ誘導体の使用も提案されている¹³⁾。また深部掘削では耐熱性も要求される。これらのニーズに応えることが今後の課題であらう。

表 7 海水ベントナイト懸濁液に対する CMC の添加効果

添加量 (%)	A V (cP)	P V (cP)	Y V (lb/100 ft ²)	G S (lb/100 ft ²)	W L (cc)	n	K
Telcellose (HP)							
0	3	2	2	0/1	93.4	0.58	0.104
0.1	3.5	3	1	1/1	27.8	0.81	0.026
0.2	4.5	4	1	1/1	12.6	0.85	0.025
0.3	7	6	2	1/1	9.0	0.81	0.052
0.4	10	9	2	1/2	7.4	0.86	0.051

(注) 海水 + Tel-Gel 8% : n , K は power law model 600, 300 rpm における計算値 : K (lb. secⁿ/100 ft²)

Telcellose (HP) : pure grade high viscosity CMC DS 0.8~0.9

表 8 磁性コートポリマーの角型比に対する影響

配 向	角 型 比	
	有	無
ポリマー		
Nitrocellulose RS 1/2	0.82	0.73
Polyurethane	0.66	0.64
Polyurethane : NC 7 : 3	0.75	0.70
Polyvinyl butyral	0.76	0.73
Vinyl chlorid-vinylacetate alcohol copolymer	0.78	0.67

ペイント組成 Co- γ -Fe₂O₃ : ポリマー : 溶媒 = 16 : 4 : 35
磁場配向 1800 G 粉砕時間 8 時間

3.2 磁気テープバインダー

磁気テープにおける高密度化、高性能化の傾向は著しく、磁性粉については従来の γ -Fe₂O₃ から Co 含有酸化鉄、更には Co-Fe、Co-Ni などの金属粉へと進展してきた。これらの磁性粉を基材にコートするバインダーは磁気テープの製造において重要な役割を果たしているが、この分野で硝酸セルローズは素材の一つとして注目されている。

磁性バインダーは単に磁性粉を基材によく接着させるだけでなく、磁性粉の分散、充填、配向性、平滑性、耐摩耗性、非カール性など多数の機能が要求される。なかでも分散性は特性を向上させる重要な基本の一つで主にバインダーの種類により左右される。その評価法はまだ確立されていないが、塗膜としての磁気ヒステリシス曲線の最大磁束密度 M_s と残留磁束密度 M_r 、

の比 M_r/M_s (角型比) は最も重要視されるものの一つで、その他、塗料段階での粒子の回転能、希薄ポリマー溶液中の粒子沈降体積、磁性粉ドープの汙過性など多数試みられており、松本らが¹⁴⁾ 詳細な検討を行っている。各種バインダー及び市販磁気テープなどの角型比及び低磁場印加による初期磁化の例を表 8、図 9、図 10¹⁴⁾ に示した。

磁性粉の電磁変換特性は高配向ほどすぐれている。最近の磁気テープの磁性粉は以前と異なり、X 線的に繊維図形の認められるまでに配向性が向上していることが明らかにされたが、その程度は 60% といわれ¹⁵⁾ 検討の余地を残している。なお、配向磁場強度を高めるだけでは角型比に限界のあることがすでに指摘されている¹⁶⁾。

また、充填性については、その指標となる空隙率が 2~3% に低下しており、他の添加剤の体積含有率の低減が必要とされている¹⁴⁾。

こうした分散、配向、充填性の基礎となるのは、磁性粉の表面へのポリマーの吸着に関する界面現象の問題が大きく、これについても松本らが系統的な研究を行っている。その結果によれば¹⁶⁾、優れたバインダーは吸着量が多いだけでなく、バインダー分子の疎水基と親水基が適度にバランスし、疎水基を溶剤相に、親水基を磁性粉表面に向けた train-loop 型の配向吸着が望ましいとしている(図 11)¹⁴⁾。

メッキあるいは蒸着法指向の中でバインダー法の前途は厳しいが、溶液中のポリマーの吸着、粒子の分散に関するこうした研究は、ポリマーの分子設計と機能の解明に大きな指針を与えるもので今後各種の応用展開が期待される。

なお、硝酸セルロースのバインダー能に関しては、その他、透明導電性形成用ペーストに遊離酸処理を施した硝酸セルロースを用い、ペースト粘度安定性を改善する方法¹⁷⁾、あらかじめ N_xO_y で一部酸化したオキシセルロースを硝酸化してアルミフォイルなどへの接着性を向上する方法¹⁸⁾ などの例もみられ、硝酸セルロース側からの高機能化の試みとして注目される。

3.3 グラフト重合の応用

セルロース (及びその誘導体) へのグラフトは、(1) Ce 塩などに代表される化学的開始剤、または γ 線、紫外線照射などの物理的方法によるラジカル重合、(2)

図 9 市販 VTR 磁気テープの角型比

図 10 50 Oe の磁場を印加したときの磁性塗料の 1 分後の磁化の強さ
塗料組成 (重量比)
Co- γ Fe₂O₃ : ポリマー : メチルエチルケトン = 8 : 2 : 15

イオン重合、(3)縮重合、(4)無触媒重合など、その主鎖に直接重合する方法と、(5)主鎖にあらかじめ活性基を導入し、これを介して行う方法があり、これまでに多くの研究がなされてきた。しかし、工業化を試みた若干の例はあるものの、ソ連の Mtilon A (アクリル酸グラフトアセテート)、Mtilon B (アクリルニトリルグラフトビスコース) の例を除き商業的成功例に乏しい¹⁹⁾。その理由は機能的にもコスト的にも合成高分子に抗し難かったためであろう。ここでは実用化の可

能性に富み市場的にも大きい自動車補修用塗料における CAB の Modification の例を紹介する。

自動車補修用塗料市場は 400 億円/年、上塗りがその 70 % を占め、主流は硝酸セルロース系から CAB 系に移行し、最近はポリウレタン系も台頭している。CAB は耐候性、塗膜硬度、耐ガソリン性、速乾性などに優れ、光沢、付着性、耐湿性に特徴をもつアクリルを配合したストレートアクリルラッカーは今後も主流の一つをなすとみられている(表 9)。

図 11 バインダーのモデル分子と磁性粉表面への吸着形態

しかし、セルロース誘導体とアクリルは一般に相溶性が悪く、屋外曝露でわれやすく、使用するアクリルが限定される。CAB にアクリルをグラフトすると相溶性が向上し、塗膜のひびわれが減り塗膜性能が向上するので、各種の方法が開発されている。表 10 の A)²⁰⁾、B)²¹⁾ は溶剤型、C)²²⁾ は無溶媒型の例で、後者には高分子間のグラフト反応が用いられ、且つソープフリー型となっている。B) の場合の塗膜の性能について特許実施例より要約して表 11 に示した。

さてセルロースへのグラフト反応において従来論議的となって来た大きな問題の一つは、重合開始点と真のグラフト率及び枝の数である。すなわちグラフト化しやすく重合開始点となるのはセルロースの分子末端のヘミアセタールで、次いで C₁-C₂ グリコールであること²³⁾、あるいはカルボニル基であること²⁴⁾、UV 照射時は 1,4-βグルコシド結合の開裂であること²⁵⁾ などが指摘されてきたが、副生ホモポリマー及び未反応セルロースの完全除去が難しく、且つ適確なキャラクタリゼーションの方法に乏しく、その実態が明らかでなかった。

最近多賀らは、Ce 塩を用いてスチレン及び MMA のセルロースへのグラフト重合を行い、生成物を酸加

表 9 自動車補修用塗料の現状と将来

品 種	組 成	特 徴		数量(現状)		現 状 及 び 将 来
		長 所	欠 点	t/年	%	
硝化綿ラッカー	NC/アルキッド	速乾作業性	耐候性 その他	14,000	25 ↓	・トラック、商用車に限られ漸減の方向。
変性アクリルラッカー	NC/アクリル/ アルキッド	平均的な品質		19,600	35 →	・特徴もないが欠点もなく、現在広く使われている。 ・性能的にはストレートアクリルに劣る。
ストレートアクリルラッカー	CAB/アクリル	透明性 (メタリック) に好適 耐候性	熱軟化	5,600	10 ↑	・塗膜性能面で優れており、適用広い。 ・ハイソリッド化、ノンポリッシュ化等の機能向上の検討も行なわれている。
ポリウレタン系	アクリルポリオール ポリイソシアネート (無黄変)	膜性能全般	毒 性 塗装作業 二 液 性	16,800	30 ↑	・塗膜性能は抜群 ・作業性に制約あり ・当面の伸びは大きい
非イソシアネート 低温焼付型	アミノアクリル、 エポキシ含有ポリ マー(オリゴマー)	塗膜性能 非イソシア ネート		—	—	・ポリウレタン系の欠点(毒性)を解消すべく開発に注力中 ・ポリウレタンに代る次世代の補修塗料
水分散型	—	無 溶 剤 不 燃 性		—		・ストレートアクリル (CAB/アクリル) の特徴を生かして無溶剤化
合 計				56,800		

表 10 CAB グラフト反応例

- A) CAB+アクリル酸または水素放出性二塩基酸 → エステルモノマーまたは
 CAB+ジイソシアネート+OH 含有アクリル → ウレタン含有アクリルモノマー } 共重合
 アクリル系, スチレン系 or NCO 含有モノマー
- B) CAB
 $\text{OH, COOH, } \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{ 基含有ビニルモノマー } \left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} \text{混合モノマー} \left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} \text{共重合}$
 他のビニルモノマー (Ex. ST, AN, MMA)
- C) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array}, -\text{COOH}, -\text{COCl}, \begin{array}{c} -\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} \text{含有ビニル重合体} \left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} \text{高分子間グラフト反応} \left. \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\} \text{水溶性共重合}$
 $-\text{NCO}, -\text{NHCH}_2\text{OH etc.}$
 ラジカル重合性不飽和モノマー (Ex. MMA, BMA)

表 11 アクリルグラフト CAB 塗膜例

種 類	アクリルポリマー	CAB	アクリルポリマー ブレンド CAB	アクリルモノマー グラフト CAB
モノマー組成	HEMA %	14	—	8.0
	AA %	—	—	0.7
	ST %	—	—	13.3
	MMA %	38	—	13.3
	EMA %	—	—	31.3
	BA %	48	—	—
CAB	% 注1	—	100	33.3
金属配位化合物	% 注2	20	20	20
指触乾燥時間(分)	6	3	6	5
鉛 筆 硬 度	B	3 H	H	2 H
光 沢	91	43	66	92
塗 り 肌	良好	著しく肌あれ	かなり肌あれ	良好
耐ガソリン性	異常なし	異常なし	光沢低下, 軟化	異常なし
耐トルオール耐	光沢低下, 軟化	"	"	"
耐アルカリ性	フクレ発生	"	フクレ発生	"
耐 酸 性	"	"	"	"
耐 水 性	"	"	"	"
付 着 性	異常なし	全面剥離	異常なし	"
促進耐候性	光沢低下	光沢低下	光沢低下	"
耐ワレ性	一部にワレ発生	著しくワレ発生	全面にワレ発生	"

溶剤組成省略

特開昭 56-163159

注 1 イーストマンコダック社 EAB 551-0.2

注 2 対ポリマー%

水分分解後, 薄層クロマト法を適用し, 40°C 以下の低温ではセルロース分子の末端 C₁-C₂ グルコースの開裂によるラジカル発生が優先し, 次いで C₂-C₃ グルコースに及ぶこと, 特にスチレンの場合, 開始点は主として C₁ フリーラジカルであることを初めて明らかにし

た。これはセルロースを用いて A-B 型ブロック共重合体の得られることを示唆する点で重要であるが, 従来主鎖のセルロース 1 分子当りグラフトする枝の数は一般に 1 以下とされて来た知見²⁷⁾²⁸⁾との関連を考えても意義深い。

その他、三酢酸セルロース、あるいはトリメチルセルロースなどのオリゴマーを用いてブロック共重合体を得る試みもあるが、松崎らの総説²⁹⁾にすでに紹介されているので省略する。

これ等の知見を踏まえ、セルロース分子の親水性、剛直性、生分解性などの特徴を生かし、新たな分子設計による新材料創出への展開を期待したい。

3.4 マイクロフィブリル化セルロース (MFC)

セルロースファイバーを酸加水分解、機械粉碎、またはそれらの複合により微粉未化したセルロースは、マイクロクリスタリンセルロース (MCC)、あるいは各種のブロックとして、医薬の乾式打錠、ノンカーボン紙カプセルクッション、高分子フィラー、汙過助剤などの分野に利用されている。

最近この分野で ITT Rayonier 社は、精製パルプファイバーの希薄スラリーを高圧ホモジナイザーにかけ (図12)、8,000 psi の高圧力差、高剪断力、高衝撃力のもとにフィブリル化した MFC を発表³⁰⁾³¹⁾した。電顕観察によれば、 $L 2.5 \text{ mm} \times \phi 23 \mu\text{m}$ のパルプを用い $\phi 25 \sim \phi 100 \text{ nm}$ のマイクロフィブリルを得ている (写真 1, 2)。

図 12 高圧ホモジナイザー

写真 1 未処理パルプの電顕図 (1 万倍) 25~100 nm 径のマイクロフィブリルの縄状の束で構成されたフィブリル

MFC の 2% 懸濁液は静止時安定なゲル状を示し、沈降凝集現象がみられない点でこれまでの MCC 及び各種ブロックとは性状を異にしている。その粘度挙動は擬塑性を示し、粘度~剪断速度の関係は CMC に類似するが (図 13)、温度依存性が小さいほか、高重力での保水性はパルプの数倍以上に達する (図 14) など、

写真 2 MFC の電顕図 (1 万倍)

マイクロフィブリル化された 25~100 nm 径のマイクロフィブリル

図 13 粘度に対する剪断速度の影響 (20℃)

図 14 MFC の保水性

勝れた物理的特性をもっている。

他方化学的には MFC はその高度のフィブリル化にもかかわらず重合度の低下は 25 % 程度であるが、0.125 N-Cuene 溶液による可溶性セルロースの 29 % から 94 % への著増、トリチル化反応速度、過沃素酸酸化速度、セルラーゼ (*T. viride*) による酵素加水分解速度、酢化速度の増大などは、いずれも表面積の増大による accessibility の向上を意味している。

これらのことから MFC は懸濁状またはゲル状食品の賦型、粘度調節、エマルジョンあるいはスラリーの流動性の調節、ベトつきの化粧化粧品基材、各種保水剤などへの応用のほか、このマイクロフィブリル化法そのものが、セルロース糖化を含む各種のセルロース反応の前処理法としても利用の可能性があることを示しており、広い分野にわたる今後の展開が注目される。

3.5 ラセミ体分割能

光学活性を示す医薬、農薬、アミノ酸など、生理活性物質の光学分割は、実験室的にも工業的にもますます重要なものとなってきている。光学分割法には種々の方法があり、優先晶出法（接種法）、及び酵素による動力学的分割法が、アミノ酸において工業的に重要な分割法となっていることは周知の通りである。

クロマトグラフィーによる直接分割は、数年前までは完全分割が困難で余り注目されなかったが、最近ではすぐれたキラルな固定相が開発され応用価値を高めつつある。結城³²⁾、岡本³³⁾らはキラルなアニオン開始剤を用いたトリチルメタアクリレートポリマーが勝れた光学分割能を有することを見出し、液体クロマト用カラム充填剤への応用を検討している。

マイクロクリスタリンセルローストリアセテート (MCC-CTA) が完全な光学分割能をもつことは、1973 年 Hesse と Hagel による Tröger 塩 (図 15 a) の完全分割により初めて見出された³³⁾。以後 2-フェニルシクロヘキサノン、2-フェニルシクロヘプタノン、2-(1-フェニルエチル)-アニソール (図 15 b, c) などを含め多数の例が報じられている³⁴⁾。

このような分割能は、例えば MCC をベンゼン中で、HClO₄ を触媒として結晶性を保つよう低温、長時間不均一酢化した CTA で得られ、これを溶解再生したものは分割能が略々完全に失なわれる。また DS=2.5 の酢酸セルロースでは不十分な分割能しか得られていない³⁶⁾。

こうした分割のメカニズムとして Hesse らは³⁷⁾、

図 15 MCC-CTA により完全分割されるラセミ体

図 16 マイクロクリスタリン域で極限伸長した酢酸セルロースにベンゼン環が包接されている状態

図 17 DS 0.8 の CMC の ¹H-NMR スペクトル (90 MHz)

S : 置換, U : 未置換

少数の置換基をもつフェニル基がセルロースのピラン環のギャップに適合し、Anchoring groupとして働くため (図 16), 吸着のための 特別な官能基を必要とすることなく分割が可能とし、これを Inclusion chromatography とよんだ。

しかし、その後芳香環をもつことが必須の条件とは考え難くなっている。それは芳香環をもつていても必ずしも分割能が充分でないケースや、芳香環がなくても完全に分割されることが判明してきたため、医薬である N-メチルパルピツール類についての近年の分割例はこれを示している (表 12)³⁸⁾。

CTA には I 型と II 型の結晶形があるが、CTA の光学分割能はその結晶構造と関連し、エナンチオマーの空間構造との関係で決まると思われるが、まだ解明はなされていない。セルロース誘導体の新たな光学分

図 18 MS 2.5 の HEC の ^{13}C -NMR スペクトル表 12 三酢酸セルロースカラムによるキラルなバルビツールの分割結果
(カラム : 85×2.5 cm, 溶媒 : 95% エタノール)

ラ セ ミ 体		光 学 収 率	分 離 係 数 (a)	分 離 能 (b)
R ¹	R ²			
Phenyl	CH ₃	100		
Phenyl	C ₂ H ₅	100	2.3	2.3
Phenyl	C ₃ H ₇	48		
1-Cyclohexenyl	CH ₃	100	1.7	1.5
1-Cyclohexenyl	C ₂ H ₅	100	2.0	1.7
Cyclohexyl	CH ₃	100	1.9	1.5
Cyclohexyl	C ₂ H ₅	100	2.4	1.7
1-Cyclopentenyl	C ₂ H ₅	68		
n-Propyl	C ₂ H ₅	0		
Vinyl (c)	CH(CH ₃) C ₃ H ₇	0		

(a) $\alpha = \frac{\text{非易動性成分の保持容量} - \text{全デッド容量}}{\text{易動性成分の保持容量} - \text{全デッド容量}}$

(b) $R_s = \frac{2 \times (\text{非易動性成分の保持容量} - \text{易動性成分の保持容量})}{(\text{2 個のピークのバンド幅の合計})}$

(c) NCH₃ の代りに NH

割合の探索と共に今後に期待したい。

3.6 DS, MS 及び DS 分布

セルロース誘導体において最も基本となるキャラクターゼーションの一つは置換度 (DS) 及び置換基分布の問題である。置換基分布については、グルコース環内、セルロース分子内、セルロース分子間の 3 種があることは周知の通りであるが、ここではグルコース環内の分布を中心に NMR による最近の成果に触れてみたい。

最近 Hercules の Ho ら³⁹⁾は $D_2O + D_2SO_4$ (50 : 50 v/v) 中で加水分解した CMC について、90 MHz の 1H -NMR により DS 並びに DS の分布を求め (図 17)、本法の DS は滴定法に対し、DS=0.8 以下では若干高い値を示すが全般的にはよく一致しており、CMC での OH 基の反応性は $C_2 : C_3 : C_6 = 2 : 1 : 1.5$ であることを示した。この反応性の順序は 1950 年代、Timell⁴⁰⁾あるいは Croon⁴¹⁾らが C_6 を最大とした結果とは異なっているが、近年 Buytenbuys ら⁴²⁾が加水分解物の完全クロマトグラフィーから、また Parfondy ら⁴³⁾が ^{13}C -NMR から得た結論と一致している。

酢酸セルロースについて上出ら⁴⁴⁾は 100 MHz の 1H -MMR 及び ^{13}C -NMR を用い、後者による DS 及び DS 分布の測定が可能であり、HCl を用いる時の O-アセチル基の加水分解性が $C_2 > C_6 > C_3$ の順であるこ

とを示している。

HEC には HPC などと同じく MS と DS があり、商業的取引は MS 表示で行われている。MS は化学的分析法で比較的容易に求められるが、DS の決定は、化学法は精度に乏しく⁴⁵⁾、クロマトグラフィー法は長時間を要し困難であった。これに対し DeMember らは⁴⁶⁾Varian CFT-20 の ^{13}C -NMR を用い、図 18 に示した付加 EO の C_7 , C_9 のピーク面積比 $p = [C_7]/$

図 19 硝化法 NC と脱硝法 NC の DS と d 110 面間隔との関係、部分 DS パターンは ^{13}C -NMR により決定

- A DS 1.9 Nitrated sequence 2.6-2.3.6-3.6-6-unsub-2.6-2.3.6-2.3.6
 B DS 2.0 Denitrated sequence 2.6-2.3.6-3.6-6-6-mono-2.6-2.3.6-2.6
 C DS 2.62 Nitrated sequence 2.6-2.3.6-2.3.6-2.3.6-3.6-2.6-2.3.6-2.3.6
 D DS 2.74 Denitrated sequence 2.6-2.3.6-2.3.6-3.6-2.6-2.3.6-2.3.6-2.3.6

図 20 統計的に算出された硝化法 NC 及び脱硝法 NC の主鎖シーケンスモデル

[C₆] より, MS 2.7~2.8 の HEC の DS を次式の関係により求め約 1.4 を得た。

$$DS = MS / \{(p/2) + 1\}$$

この値は Stratta が統計的に求めた MS~DS 換算理論値⁴⁷⁾, 及び Wirick の求めた値⁴⁸⁾と略々一致している。しかし DS の分布を明確にするに至らず, C₆ 位の反応性が低いなど, 従来反応性を加水分解物のガスクロマトグラフィーから求めて C₂<C₆とした Samuelson ら⁴⁹⁾ その他多くの知見と異なっており, 検討の余地を残している。

また, NC について Wu は⁵⁰⁾ 25.2 MHz の ¹³C-NMR による C₁ アノマーカーボン及び C₆ メチレンカーボンの解析より, 全 DS 及び C₂, C₃, C₆ の部分 DS を求め, それ等の平衡恒数は C₃<C₂<C₆ の順となることを示した。更に Clark らは⁵¹⁾⁵²⁾ 75.5 MHz の ¹³C-NMR を用い C₂~C₆ のカーボンも含めて検討し, 従来指摘されてきた硝化または脱硝により調製された同一 DS の NC の鎖間間隔 d (110) の相違は, グルコース環内及び主鎖シーケンスの置換パターンの相違に基づくこと, 硝化法で得た硝酸セルロースは DS 2.5 でも 5% の未置換基を含むが, DS 2.8 の硝酸セルロースを DS 2.15 まで脱硝したものは未置換基を含まないこと (図 19) を明らかにし, グルコース残基の反応はランダムではなく隣接環の置換パターンの影響をうけ, 完全置換残基の短いブロックが低 DS 残基の短いブロックを伴っていること, 硝化速度は ${}^6k_m > {}^2k_m$, 3k_m で置換の進行と共に増大し ${}^6k_m < {}^2, {}^6k_d$, ${}^3, {}^6k_d < {}^{2,3,6}k_{t(2)}$, ${}^{2,3,6}k_{t(3)}$ となること, 脱硝速度は ${}^6k_m \ll {}^2k_m$, 3k_m で且つ ${}^6k_m < {}^2, {}^6k_d$, ${}^3, {}^6k_d < {}^{2,3,6}k_{t(2)}$, ${}^{2,3,6}k_{t(3)}$ (m, d, t はそれぞれモノ, ジ, トリ) であることなどより, 主鎖シーケンスモデルとして 図 20 を提案している。非加水分解主鎖の NMR 解析により主鎖シーケンスの問題まで論じられるようになってきたことは, 著しい進歩といえよう。

その他, HPC は ¹H-NMR による MS と DS の決定から⁵³⁾ ¹³C-NMR による DS 分布の問題まで⁵⁴⁾ 取り上げられていることを指摘しておく。

ここではグルコース環内の置換基の問題を中心に, 一部は主鎖シーケンスまで解析が及びつつある最近の状況を取りあげたが, これなどが実用機能と関連する点は極めて大きく, 各種 NMR 関連機器の進歩と共に今後急速な進展が期待される。

4. おわりに

有機材料としての機能を用途との関連で基礎的に解明することは, 新たな機能設計の夢を育み, 次のシー

ズ産生の飛躍へと導く。セルロース高機能化の今後の研究成果に期待したい。

最後に本稿執筆に際し, 種々助言を頂いた弊社宇田博士, 資料作成に協力頂いた社内各位並びに発表を許可された経営層に謝意を表したい。

文 献

- 1) 松崎 啓, 宇田和夫: 織学誌, **38**, No 3, p-156 (1982)
- 2) 砺波宏明, 手代木琢磨: 織学誌, **36**, No 3, p-81 (1980)
- 3) Ullmann, : 4 Auf., B 9, 184 (1975)
- 4) C.D. Callihan: Cellulose Technology Research, ACS Sym. Ser. No 10, 27 (1975)
- 5) J. B. Calkins: J. Phys. Chem., **40**, 27 (1936)
- 6) T. kato, M. Yokoyama and A. Takahashi: Colloid & Polymer Sci., **256**, 15 (1978)
- 7) 名倉茂広, 中村紳一郎, 恩田吉朗: 高分子論文集 **38**, No 3, 133 (1981)
- 8) B. Schriewer und W. Mross: Angew. Makromol. Chem., **98**, 279 (1981)
- 9) L. F. McBurney: The Polyelectrolytic Behavior of Sodium CMC in Drilling Fluids(Hercules)
- 10) 沖野文吉: ボーリング用泥水, p 42 (1981), 技報堂
- 11) W. E. Holman: Kelzan®XC, A Drilling Fluid System with Rheology Control (Kelco Div. of Merck & Co. Inc.)
- 12) 沖野文吉: 前掲書, P 143
- 13) 特開昭 53-145312
- 14) 角谷賢二, 端山文忠, 松本恒隆: 日本接着協会誌 **17**, No 4, 155 (1981)
- 15) 角谷賢二, 中前勝彦, 渡谷誠治, 端山文忠, 松本恒隆: 高分子論文集, **37**, 49 (1980)
- 16) 角谷賢二, 泰井俊明, 中前勝彦, 松本恒隆: 高分子論文集, **38**, 139 (1981)
- 17) 特開昭57-27504, 特開昭57-27505
- 18) 特開昭55-110101
- 19) A. Hebeish et al: The Chemistry & Technology of Cellulosic Compound, p 326, Springer-Verlag (1981)
- 20) 特開昭50-48032
- 21) 特開昭56-163159
- 22) 特開昭57-117516
- 23) Y. Iwakura, T. Kurosaki and Y. Imai, : J. Polym. Sci., Part A, **3**, 1185 (1965)

- 24) Y. Ogiwara, Y. Ogiwara and H. Kubota : J. Polym. Sci, Part A-1, **5**, 2791 (1967)
- 25) i) H. Kubota and Y. Ogiwara : J. Polym. Sci., Polym. Ed., **12**, 2809 (1974)
ii) H. Kubota and Y. Ogiwara : J. of Applied Polym. Sci., **19**, 1291 (1975)
- 26) i) 多賀 透, 稲垣 博 : 織学誌, **35**, No 12, T-512 (1979)
ii) 多賀 透, 大原 昇, 稲垣 博 : 織学誌, **35**, No 12, T-520 (1979)
iii) 多賀 透, 稲垣 博 : 織学誌, **37**, No 12, T-516 (1981)
- 27) V. Stannett, J. D. Wellons, and H. Yasuda : J. Polym. Sci., Part C No. 4, 551 (1964)
- 28) Y. Ikada, Y. Nishizawa, and I. Sakurada : Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **50**, No 1, 20 (1972)
- 29) 松崎 啓, 宇田和夫 : 高分子, **31**, No 11, 1014 (1982)
- 30) 特開昭 56-100801, 特開昭 57-105148, 特開昭 57-107234
- 31) F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton, and K. R. Sandberg : Micr fibrillated Cellulose, Morphology and Accessibility, Contribution No. 222 (ITT Rayonier)
- 32) 結城平明 : 第 29 回高分子夏季大学テキスト 1981 年 7 月 p 164
- 33) G. Hesse, and R. Hagel : Chromatographia **6**, No 6, 277 (1973)
- 34) G. Hesse, and R. Hagel : Liebigs Ann. Chem.: 996 (1976)
- 35) 岡本佳男 : 有機合成化学協会関西支部セミナーテキスト, 1982 年 4 月, p 12
- 36) A. L. Lüttringhaus, U. Hess und H. J. Rosenbaum, Z. Naturforschung : Teil B, **22**, (12), 1296 (1967)
- 37) G. Hesse und R. Hagel : Chromatographia, **9**, No 2, 62 (1976)
- 38) G. Blaschke : Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **19**, 13 (1980)
- 39) F. F. L. Ho and D. W. Klosiewicz : Anal. Chem., **52**, 913 (1980)
- 40) T. E. Timell : Svensk Papperstidn., **56**, 483 (1953)
- 41) I. Croon and C. B. Purves : Svensk Papperstidn., **62**, 876 (1959)
- 42) F. A. Buytenbuys and R. Bonn : Papier (Darmstadt) **31**, 525 (1977)
- 43) A. Parfondy and A. S. Perlin : Carbohydr. Res., **51**, 39 (1977)
- 44) K. Kamide and K. Okajima : Polym. J., **13**, No 2, 122 (1981)
- 45) E. D. Klug, D. P. Winqvist and C. A. Lewis : Polym. Sci, Technol., **2**, 401 (1973)
- 46) J. R. DeMember, L. D. Taylor, S. Trummer, L. E. Rubin and C. K. Chiklis, J. Applied Polym. Sci., **21**, 621 (1977)
- 47) J. J. Sratta : Tappi, **46**, No 12, 717 (1963)
- 48) M. G. Wirick : J. of Polym. Sci., Part A-1, **6**, 1705 (1968)
- 49) O. Ramnäs and O. Samuelson : Svensk Papperstidn., **71**, 829 (1968)
- 50) T. K. Wu : Macromolecules, **13**, 74 (1980)
- 51) D. T. Clark, P. J. Stephenson and F. Heatley, Polymer, **22**, Aug., 1112 (1981)
- 52) D. T. Clark and P. J. Stephenson : Polymer, **23**, Aug. 1295 (1982)
- 53) F. F. L. Ho, R. R. Kohler and G. A. Ward : Anal. Chem., **44**, No 1, 178 (1972)
- 54) D. S. Lee and A. S. Perlin : Carbohydr Res., **108**, 1 (1982)