

Title	<総説>新しいセルロースプラスチック : そのレオロジー
Author(s)	師岡, 淳郎
Citation	木材研究・資料 (1990), 26: 61-77
Issue Date	1990-11-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/51467
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

新しいセルロースプラスチック*

—そのレオロジー—

師 岡 淳 郎**

Some Physical Properties of Newly Developed Cellulose Derivatives

Toshiro MOROOKA

(平成2年8月1日受理)

1. はじめに

セルロースは高分子科学の誕生期に深いかかわりをもち、また、セルロース系プラスチックであるセルロイドは世にあまたあるプラスチック材料の元祖でもある。その栄光の歴史とはうらはらに、現在セルロースプラスチックとして世に知られているものは数種を数えるのみである。この分野の精力の大半が、研究面でも工業面でも、格段に扱い易い合成高分子に注がれたためであろう。しかし、合成高分子の研究が一段落した昨今、再びセルロースに注意が向いてきている。たとえば、近年、セルロースに関する各種の溶剤が相次いで発表され、それらを用いて均一系でセルロースの様々な反応が可能となり、新しい誘導体が現れつつある。このような状況を反映して、セルロースに関する物性面での研究も活発になってきている。以下では、パラフォルムアルデヒド (PF)/DMSO 溶剤系を用いて得たセルロースプラスチックである新しいアシレート系列、すなわちセルロースオリゴキシメチレンエーテルアシレート (COA)、新しいシアノエチルセルロース、セルロース骨格をもたない新しいセルロース系材料等について主にそのレオロジー的性質を紹介する。

2. 新しいアシレート (COA) 系列

溶液中での反応 (均一反応) によりセルロースに置換基を導入する場合、従来の逐次反応による場合と大きくちがう点は、置換基がどのセルロース分子鎖にも、また、分子鎖に沿ってどの位置にも導入され得る点である。このため、われわれが持つこの系のイメージは”1本の分子鎖とそのまわり”というはなはだ単純なもので済むことになる。たとえば、COA アセテートについてアセチル基の導入量 (置換度) による熱変形曲線の変化を追跡すると、置換度1.35のものについてセルロースには見られない軟化が160°C付近で生じ、その領域は置換度の増加に伴って順次低温側に移動し、置換度3で80°C付近まで降りてくる。この領域はアセテートのガラス転移域 (点) であり、均一系での生成物のガラス転移点は、置換度に敏感であることがわ

* 第45回木研公開講演会 (平成2年5月18日, 大阪) において講演

** 木材物理部門 (Research Section of Wood Physics)

Key words: Cellulose plastics, Rheology, Periodate oxidation, Acylates, Cyanoethyl cellulose

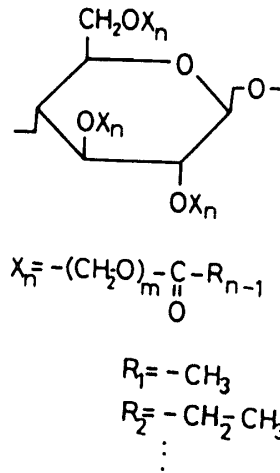


図1 PF/DMSO セルロース溶剤系を用いて調製した新しいアシレート
(R₁: アセテート, R₂: プロピオネート, …)

かる。1本の分子鎖とそれをめぐる状況が置換度によって相当に異なるからである。

ここで扱うアセテートおよびその関連ポリマー、すなわちアシレート (COA) 系列の化学構造を図1に示す。グルコピラノース環とアシル基との間に1~数個のオキシメチレン基を介する点で従来のアシレートと異なることがわかる。COAは、いずれも、ほぼ非晶性であって無色・透明なフィルムとなし得る。以下でこの系列の特徴を紹介するが、その過程でセルロース系であるがゆえの特異性も見えてくる。

ここで問題を単純化するため置換度を3に固定する。すると構造的に可変部分はアシル基部分およびオキシメチレン基部分となる。そこでまずオキシメチレン基部分の鎖長を一定に保ち、アシル基部分をアセチル基から順次、直鎖状に変化させ、それらの粘弾性を検討する¹⁾。

2.1 機械的性質

図2にアセテートからバレレートまでの4種のCOAについて、熱変形-温度曲線を示す。どの曲線についても2種の転移域が認められ、高温側のそれは試料の流動を示している。低温側のそれは主鎖のミクロブラウン運動に基づき、ガラス-ゴム転移に対応している。低温側の領域で曲線の傾斜が最大となる温度は、ガラス転移点 T_g の大まかな近似を与えるが、それらは側鎖アシル炭素数 n の増加とともに減少し、n=2, 3, 4, 5 についてそれぞれ 83, 69, 65, 49°C であった。T_g の低温移動は、アシル基中の無極性なメチレン基の増加に伴う鎖間凝集力の低下によって引き起こされたものであり、アシル基は可塑剤として作用することがわかる (内部可塑化)。図3にこれらの試料に関して 20°C, 65% の雰囲気を得た応力-伸度図を示す。図でいずれの曲線についても降伏現象が観察され、曲線の形は n によって大きく変化し、アセテートのそれは強靱なポリマーの、またバレレートについてはエラストマー材料に典型的なものとなる。一般に、降伏値は T_g 付近で得た応力-伸度図で現れることが知られているが²⁾、上で見たように、ここで用いた試料の T_g はいずれも試験温度 (20°C) よりもかなり高い。さらに、いずれもガラス状態試料であることに注意すると、n による曲線のパターン (引張性能) のこの差異は異常に大きいことに気付く。これらの異常性の原因は以下で述べる動的粘弾性測定の結果に基づいて明らかとなる。

2.2 動的粘弾性

2.2.1 α および δ 過程

図4にアセテートについての動的弾性率 E', 損失弾性率 E'' および tan δ の温度変化を示す。E'' あるいは tan δ 曲線をみると、3種類の緩和過程が認められ、それらを高温側から順に α, β, γ と名付けた。最

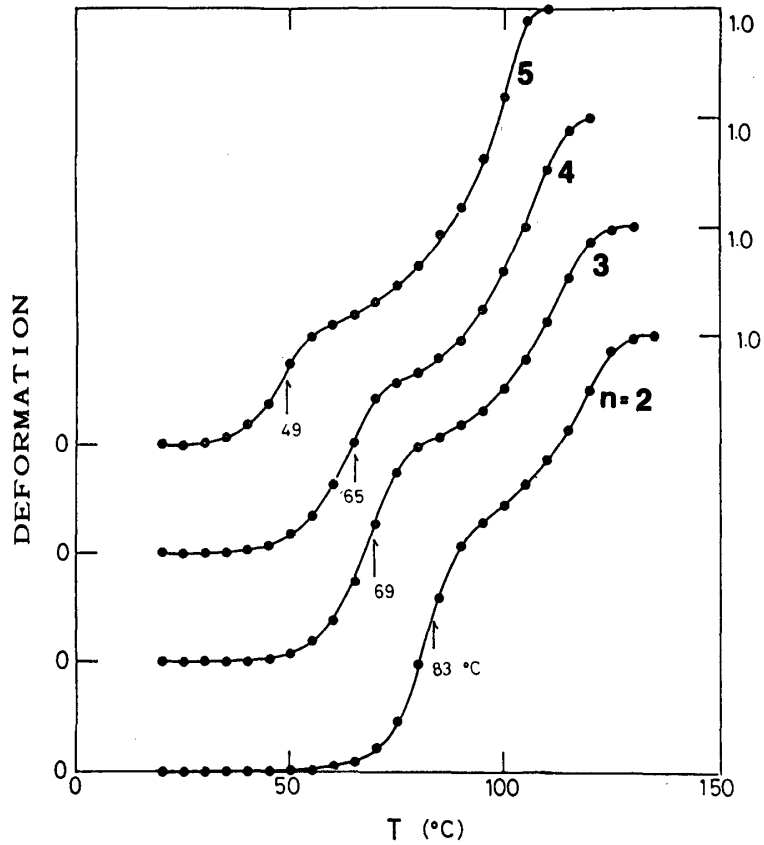


図2 アセテート (n=2)～バレレート (n=5) の熱変形—温度曲線

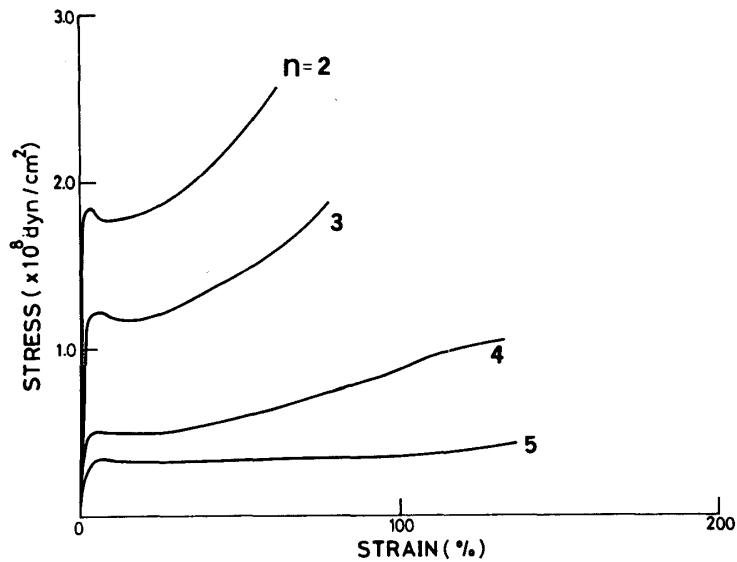


図3 アセテート (n=2)～バレレート (n=5) の
応力—伸度曲線 (20°C, 65% RH)

高温側に位置する α 領域で E' 値は 10^{10} から 10^7 dyn/cm² あるいはそれ以下に低下し、 $\tan \delta$ 値は1を越えた。また、この過程について、最大 $\tan \delta$ 値を与える温度の、周波数による変化から算出した見かけの活性

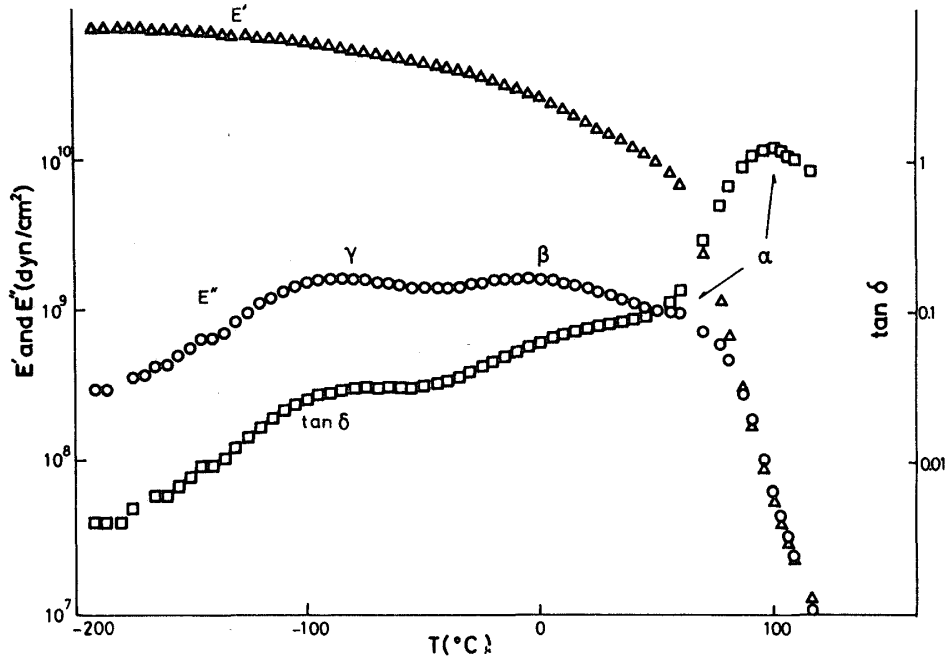


図4 アセテート (n=2) の動的弾性率 E' , 損失弾性率 E'' , および $\tan \delta$ —温度曲線 (35Hz)

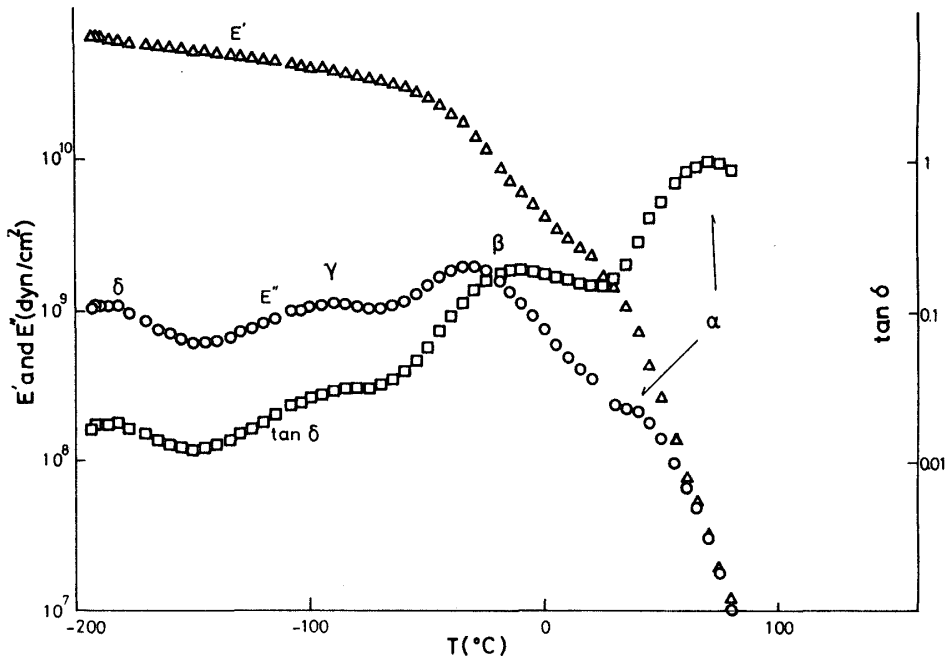


図5 バレレート (n=5) の動的弾性率 E' , 損失弾性率 E'' , および $\tan \delta$ —温度曲線 (35Hz)

化エネルギー ΔE は 57 kcal/mol であった。これらのことから、 α 過程は主鎖のミクロブラウン運動に基づくものであり、 E' の急激な低下はガラス転移に対応することがわかる。プロピオネート以上の COA についてもアセテートと同様に 3 種の過程が認められ、 α 過程は上と同様にして主鎖のミクロブラウン運動によ

ることが確かめられた。図5にバレレートについての動的弾性率 E' 、損失弾性率 E'' および $\tan \delta$ の温度変化を示す。図で、 γ 過程よりもさらに低温側に、もう一つの過程が観察され、これを δ 過程と名付けた。この過程はアセテートやプロピオネートでは検出されず、ブチレートとバレレートで現れた点が興味深い。一般に、ポリエチレン、ナイロン³⁾、ポリアルキルアクリレート⁴⁾等のように、主鎖あるいは側鎖にメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) を直鎖状に少なくとも3個含む合成高分子について、周波数 10 Hz のオーダー、温度 $-200 \sim -100^\circ\text{C}$ の範囲に緩和過程が現れることが知られていて、それは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の運動を含む過程と考えられている。従って、我々の場合も、ブチレート以上で観察された δ 過程は、側鎖アシル基中の $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の運動を含む過程であると考えられる。

2.2.2 β および γ 過程

図6に COA 系列について、温度範囲 $-150 \sim 120^\circ\text{C}$ での E'' の変化を示してある。最高温側の α ピークは、 n の増加とともに高さを減じ、バレレートでは β ピークの高温テールに埋まった。一方、 β ピークは α ピークに比べて相当に大きく、 n の増加とともに低温側に移動し、高さを増し、形状はシャープになった。これらの一連の変化は、COA 側鎖中のアシル基部分の鎖長の変化に応じて生じたものであり、 β 過程が、アシル基部分の運動を含むことを示している。一方、 β 過程と同じ温度・周波数領域に誘電緩和過程が観察され、その領域での複素弾性率-温度曲線と複素誘電率-温度曲線との対応から、両者は同じ機構に基づく緩和過程であることがわかっている⁵⁾。そこで、誘電緩和実験を用いて、広い周波数範囲にわたって β 過程を観測し、この過程についての ΔE 、活性化エントロピー ΔS 、活性化自由エネルギー ΔF を求めた。表1に各種 COA および他の高分子の β 過程 (副分散)⁶⁾ についての、これら諸量を示す。多くの高分子において、 β 過程は、主鎖のローカルモードや側鎖の束縛回転に基づくものであり、 ΔE は $10 \sim 20 \text{ Kcal/mol}$ 程度、 ΔS は 30 eu 以下のものが多い。しかし、ポリオキシメチレン (POM) に関して、 ΔE および ΔS は、共に他の場合と比べて極めて大きく、それぞれ 50 kcal/mol , 104 eu であった。POM の β 過程が、主鎖のマイクロブラウン運動に基づくためである。一方、COA の β 過程についての ΔE は約 40 kcal/mol , ΔS は 100 eu で

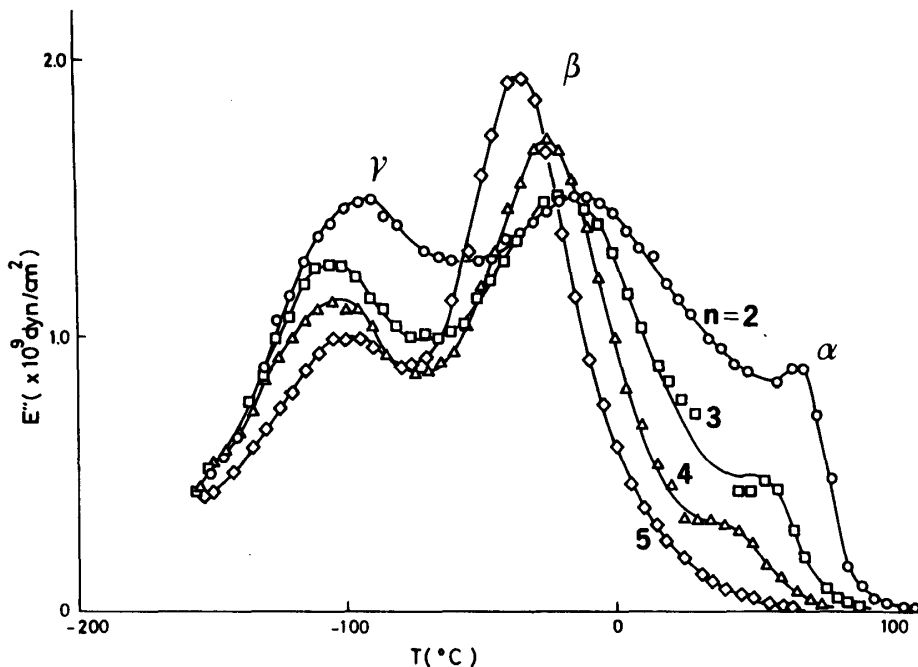


図6 アセテート ($n=2$) ~ バレレート ($n=5$) の損失弾性率 E'' -温度曲線 (11Hz)

表1 COA および合成高分子の β 過程に関する活性化諸量

COA β 過程					
	T^{-1} (K^{-1})	ΔS (eu)	ΔF (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	
プロピオネート	.004	97.3	14.8	39.6	
ブチレート	.004	102.8	13.0	39.2	
バレレート	.004	101.5	11.2	37.0	
デカノエート	.004	103.9	8.0	34.5	
	.004	94.7	7.9	32.0	周波数分散から
他の高分子の β 過程					
CTA	.004	0.65	10.6	11.3	側鎖 C=O 基
PVAc	.004	4.03	8.51	10.0	側鎖
PMMA	.003	29.5	13.7	24.2	"
MCIA	.003	13.2	17.1	22.2	"
PMA	.004	5.5	6.6	8.5	"
POM	.003	103.6	14.8	50.0	主過程
PET	.004	12.2	10.3	13.9	COO 基
PVC	.004	11.0	12.5	15.7	ローカルモード
PTFH	.004	41.9	6.7	17.6	"

ΔS : 活性化エントロピー, ΔF : 活性化自由エネルギー, ΔE : 活性化エネルギー, CTA: cellulose triacetate, PVAc: polyvinyl acetate, PMMA: polymethyl methacrylate, MCIA: methyl- α -chloroacrylate, PMA: polymethyl acrylate, POM: polyoxymethylene, PET: polyethylene terephthalate, PVC: polyvinyl chloride, PTFH: polytetrafluoroethylene.

あり, POM についてと同程度の大きい値をもつことは興味深い。さらに, E' -温度曲線 (図7) を見ると, ガラス転移域のすぐ下に位置する β 領域で, E' 値のきわめて大きい低下が観察される。これらのことから, β 過程は, 側鎖アシル基部分の運動を含み, その運動はミクロブラウン運動であると推定できる。ちなみに, 図7で矢印は, 上で得た応力-伸度図の測定温度を示している。その温度は, アセテートについて β 域の中間部, バレレートについて, 終端部に当たり, このことがガラス状態であるにもかかわらず $n=2\sim 4$ で極端に異なる応力-伸度図を示す原因となっている。

図6で γ 過程は, 異なる n について, 形状や温度位置が同様である。これは, $\tan \delta$ -温度曲線について見るとさらに明瞭になり, アシル基の種類がちがいは, この過程になんら本質的な影響を及ぼさないことがわかる。このことから, γ 過程は COA 系列に共通に存在する分子の運動に基づくと考えられ, それは, 側鎖オキシメチレン基部分であると判断された。

2.3 緩和過程に及ぼすオキシメチレン鎖長の影響

上で, β 過程は側鎖アシル基部分に関係したミクロブラウン運動によると述べたが, アセテートやプロピ

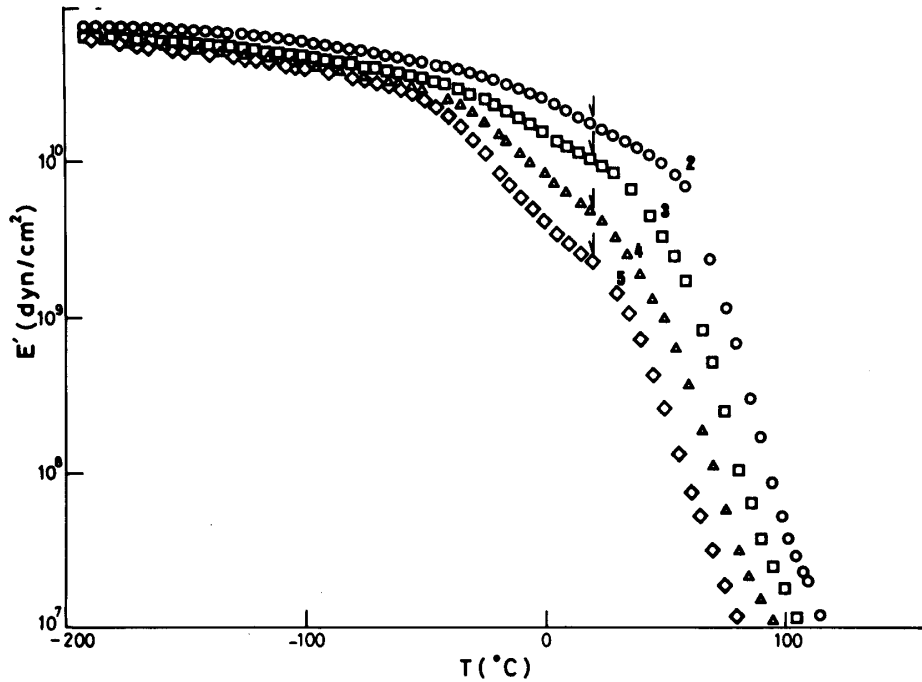


図7 アセテート (n=2)～パレレート (n=5) の動的弾性率 E'—温度曲線 (35Hz)

オネートのようにアシル炭素数 n が 1 や 2 程度で、アシル基部分の運動がマイクロブラウン運動タイプのものとはなりえない。たとえば、従来のセルロースアシレートについてみると、側鎖長の違いによって側鎖の運動のタイプは異なり、アセテートやプロピオネートのように短い側鎖を持つ場合には、その運動は振れあるいは束縛回転、デカノエートのように長い場合には、マイクロブラウン運動となることが推定されている⁷⁾。しかし、COA 系列の場合、側鎖はアシル基とオキシメチレン基の 2 部分から構成されている。このため、アセテートやプロピオネートのようにアシル基部分が短くても、側鎖全体では相当に長くなり、側鎖でのマイクロブラウン運動が生じ得る。したがって、COA の β 過程が側鎖でのマイクロブラウン運動によるものであるならば、それにはオキシメチレン基の運動も含まれているはずである。以下でアシル基部分をアセチル基に固定した状態での、オキシメチレン鎖長による各緩和過程の変化を調べることにする⁸⁾。

図 8-a にオキシメチレン鎖長の異なるアセテートについての E''-温度曲線、図 8-b に E'-温度曲線を示す。同じ図に、従来のアセテートについての結果も示してある。

2.3.1 α 過程

上で述べたように、 α 過程は主鎖のマイクロブラウン運動に関係している。図から、従来のアセテートで 200°C 付近に認められる α ピークは、COA アセテートの場合、100°C あるいはそれ以下の温度で観測され、さらに、オキシメチレン鎖長の増加とともにピーク温度は低温側に移動することがわかる。このことから、オキシメチレン基は、アシル基中のアルキル炭素鎖と同様に内部可塑剤として働くことがわかる。

2.3.2 β 過程

図 8 で、オキシメチレン鎖長の増加とともに、 β 領域での最大 E'' 値、および緩和強度は、著しく増加し、この部分の鎖長の増加が β 過程に及ぼす効果は、アシル基鎖長の増加が及ぼす効果と同様であることがわかる。したがって、 β 過程には、側鎖中のアシル基の運動のみならず、オキシメチレン基の運動も含まれると考えられる。このことから、 β 過程は、上で予想したように、側鎖全体にわたってのマイクロブラウン運動によると判断できる。このように、 α および β 過程に与える効果についてオキシメチレン基は、アシル基

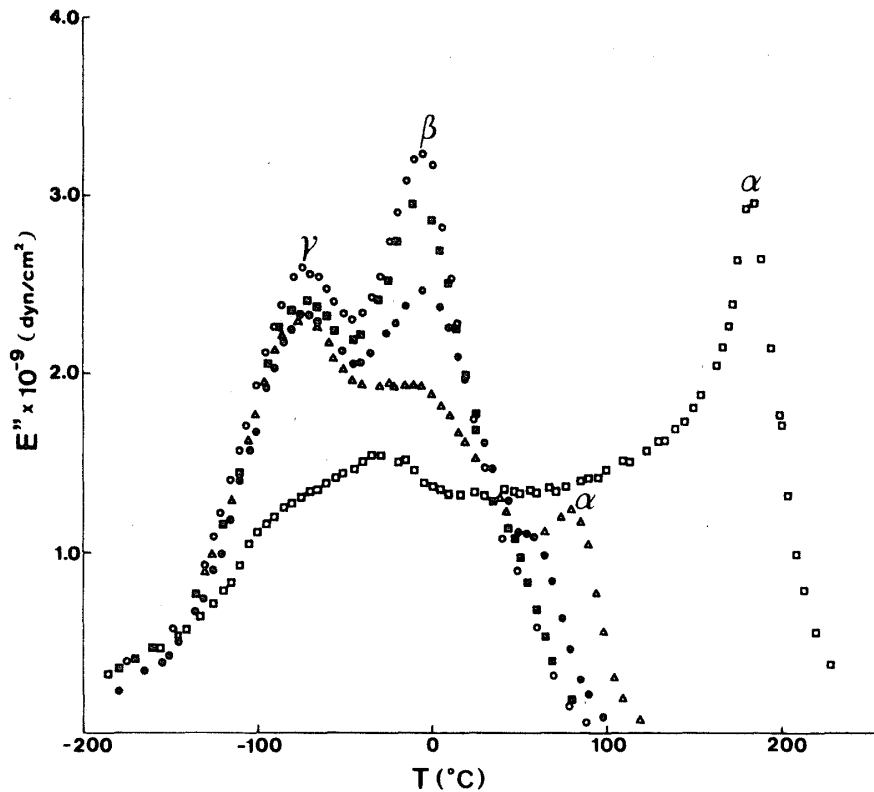


図8-a セルロースアセテートおよび m の異なる COA 系アセテートの損失弾性率 E'' —温度曲線 (110Hz)
 □: セルロースアセテート, △: COA アセテート $m=1,2$
 ●: COA アセテート $m=1,8$, ■: COA アセテート $m=2,0$
 ○: COA アセテート $m=2,2$, (m は図1に同じ)

と類似の役割を果しているが、 E' 値に及ぼす効果は両者で幾分異なっている。すなわち、オキシメチレン鎖長を固定して、アシル基炭素数を増加させた場合 (図7)、測定した温度範囲で、同じ温度で比べると、 E' 値は炭素数の増加につれて低下するのに対して、アシル基を固定してオキシメチレン鎖長を変化させた場合 (図8-b)、 β 領域より低温側では、オキシメチレン鎖長の増加とともに E' 値は増加している。これは、前者の場合、無極性のメチレン基が増加するだけであるのに対して、後者においては、極性基が増加することになり、鎖間の凝集力を高めたためであろう。しかし、オキシメチレン基が鎖間凝集力に寄与するのは、その運動が凍結されている場合においてである。側鎖全体に渡ってのミクロブラウン運動が生じている状態 (β 域より高温側) では、可とう性に富むオキシメチレン鎖は、上で述べたように可塑剤として作用し、アルキル炭素鎖と同じ効果を示す。この結果、オキシメチレン鎖長の変化によって生じる応力—伸度曲線 (図9) の変化はアシル基鎖長を変えた場合 (図3) とほぼ同様となる。

2.4 かさ高い側基を持つ COA

以上、述べてきたように、主鎖のミクロブラウン運動とは分離して側鎖でのミクロブラウン運動が観察されることはセルロース系高分子の大きな特徴となっている。一方、ポリアルキルメタクリレート等の合成高分子で、COA と類似の長い側鎖を持つものについて、側鎖でのミクロブラウン運動の存在が示唆されている⁹⁾。しかし、その場合、主鎖のミクロブラウン運動に基づく過程と、側鎖での運動による過程の発現温度位置は、側鎖を長くするにしたがって接近し、側鎖でのミクロブラウン運動が生じ得る程度に長い側鎖を持

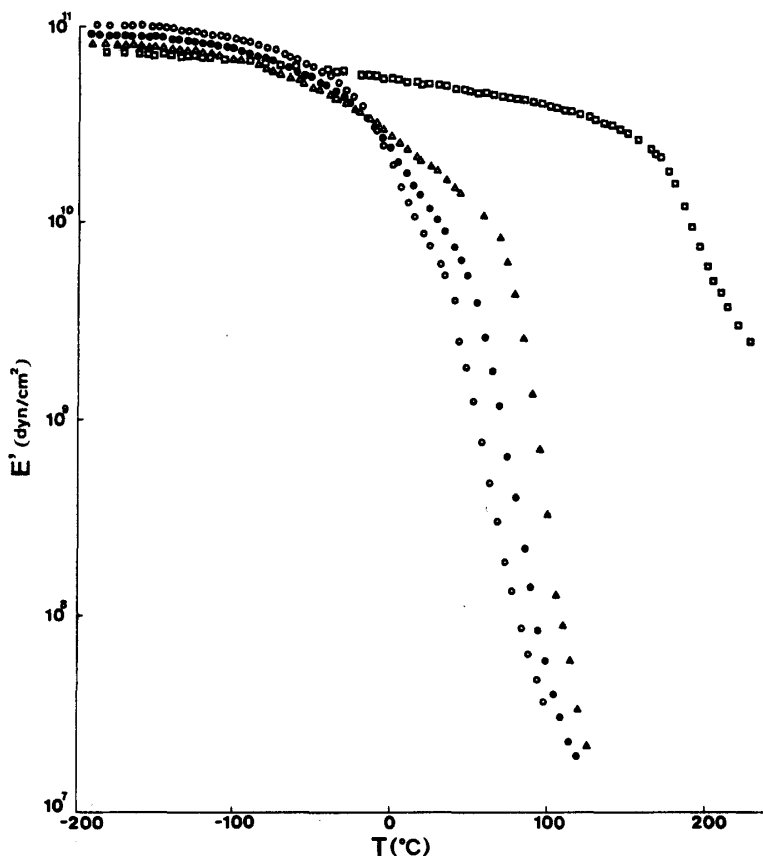


図 8-b セルロースアセテートおよび m の異なる COA 系アセテートの動的弾性率 E' -温度曲線 (110Hz)

□: セルロースアセテート, △: COA アセテート $m=1.2$
 ●: COA アセテート $m=1.8$, ■: COA アセテート $m=2.0$
 ○: COA アセテート $m=2.2$, (m は図 1 に同じ)

つものについては、2つの過程は重なり、それらを区別することは出来なくなる。

COA 系列とポリアルキルメタクリレート系列との、この差異は以下のように考えることができる。すなわち、ポリアルキルメタクリレート系列では、側鎖のマイクロブラウン運動が生じるとき、同じような分子寸法の運動単位からなる主鎖のマイクロブラウン運動も同時に生じる。これに対して、COA 系列では、側鎖のマイクロブラウン運動が生じて、その運動単位よりも相当に大きいグルコピラノース環を単位とする主鎖のマイクロブラウン運動は、凍結したままの状態にあることが可能となり、2種のマイクロブラウン運動が分離して観測されることになる。このことが正しければ、COA 系列において、グルコピラノース環に匹敵するようなかさ高い基を側鎖に導入した場合、2つに分離したマイクロブラウン運動はもはや観測されないであろう¹⁰⁾。図10に n -ブチレートおよびそれと分子量が同じでかさ高い側基を持つイソブチレートについて E' , E'' -温度曲線を示す。図で、オキシメチレン基の局所的な運動に基づく γ ピークは、両者で同じ位置に現れている。一方、イソブチレートの α および β ピークは、 n -ブチレートのそれらと比べて高温側に移動する。さらに、 β ピークの移動量の方が α ピークのそれよりも大きいため、2つのピーク位置は接近してくる。この傾向は、よりかさ高い基を導入した場合に顕著になる。図11にバレレートおよびそれと同じ側鎖分子量をもつピバレートについての E' , E'' -温度曲線を示す。ピバレートの α および β ピークは、バレレートのそれらと比べて、高温側に移動し、 β ピークの移動量の方が α のそれよりもはるかに大きいため、2つは重なりあ

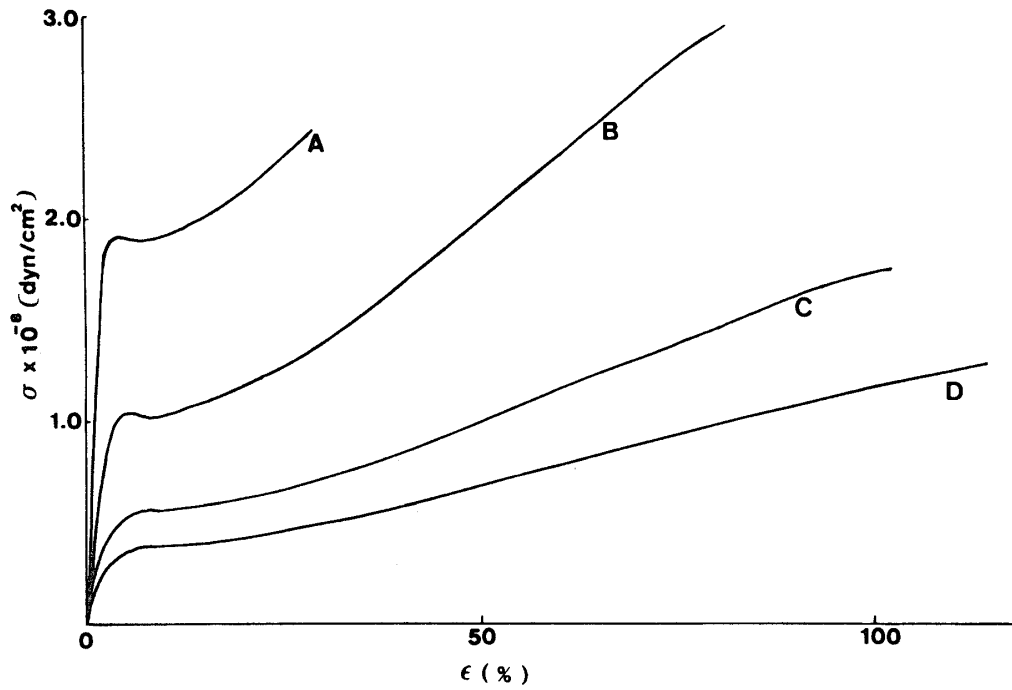


図9 オキシメチレン鎖長の異なるアセテートの応力—伸度曲線 (20°C, 65% RH)
 A: m=1.2, B: m=1.8, C: m=2.0, D: m=2.2

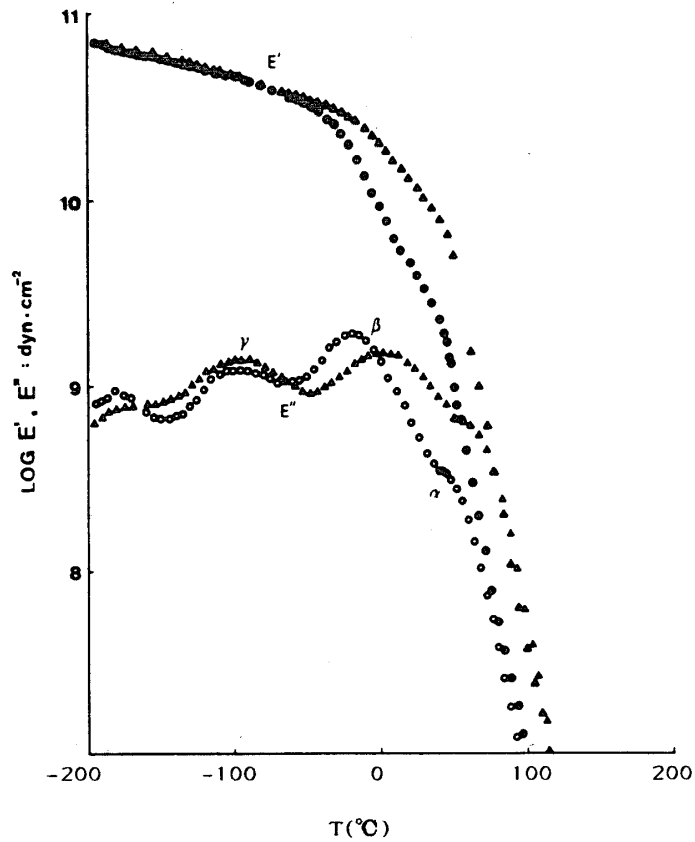


図10 ブチレート (○, ●), イソブチレート (△, ▲) の動的弾性率 E', 損失弾性率 E''—温度曲線 (110Hz)

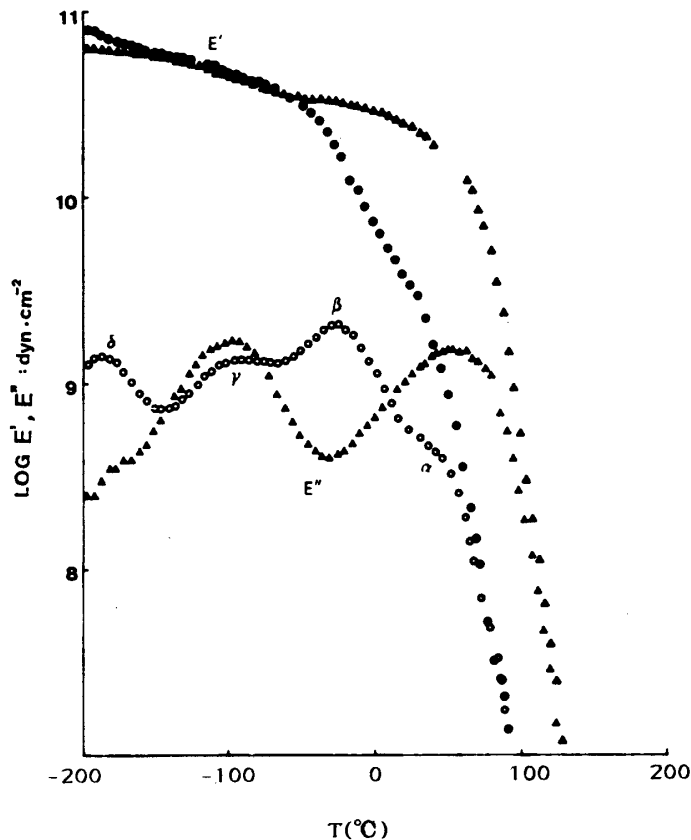


図11 バレレート (○, ●), ビバレート (△, ▲) の動的弾性率 E' , 損失率 E'' —温度曲線 (110Hz)

い、80°C付近にブロードなピークとして観測される。図12にさらにかさ高い側基をもつベンジエートについての E' , E'' -温度曲線を示す。この場合、側鎖に導入したベンゾイル基は、グルコピラノース環とほぼ同様の分子寸法をもつ。図から、他の COA で観測されていた β 過程は消滅し、70°C付近にピークをもつ α 過程のみが観測されることがわかる。以上のことから、側鎖の運動単位の分子寸法を主鎖のそれに近付けるに従って、両者の易動度は類似したものとなり、ついには側鎖単独のマイクロブラウン運動は観測されなくなることがわかる。

3. 新しいシアノエチルセルロース

これまでの議論で、可とう性に富むオキシメチレン基を介して、直鎖アシル基が導入された場合、アセテート程度に鎖長の短いアシル基をもつものでも、側鎖のマイクロブラウン運動を生じ、それに基づく緩和過程は主鎖のマイクロブラウン運動によるものと分離して観測されることが分かった。PF/DMSO 溶剤を用いて調製したシアノエチルセルロースは、COA と同様に、側鎖シアノエチル基とグルコピラノース環との間にオキシメチレン基を有したものとなる¹⁴⁾。このため、新しいシアノエチルセルロースについて、線状アシル基をもつ COA で見られたと同様の緩和過程が期待される。図13に従来の方法により調製されたシアノエチルセルロースおよび新しいタイプのシアノエチルセルロースについて、 E' , E'' -温度曲線を示す。従来について3種の過程が観測され、高温側から、それぞれ、主鎖のマイクロブラウン運動、高分子に水が関与した運動、およびシアノエチル基の運動によると考えられている。一方、新しいシアノエチルセルロースについても測定した温度・周波数範囲で3種の緩和過程が認められ、高温側から、それぞれ、 α , β および γ 過程と名

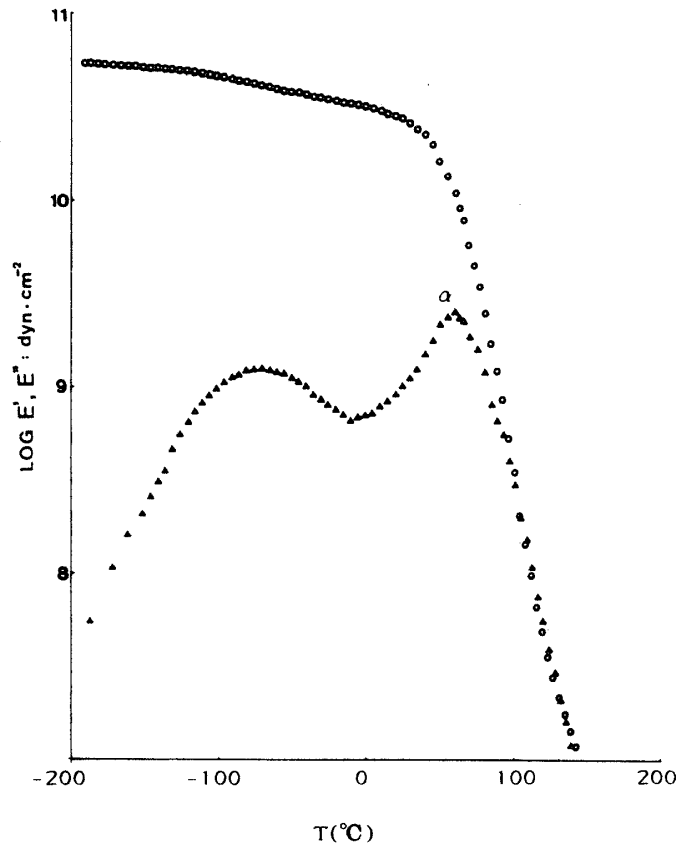


図12 ベンゼートの動的弾性率 E' , 損失弾性率 E'' —温度曲線 (110Hz)

付けた。このうち、 α 過程は主鎖のマイクロブラウン運動、 γ 過程はオキシメチレン基とメチロール基の運動を含む過程と考えられた。図中の括弧内に、それぞれの ΔE 値を示してある。 β 過程について見ると、 E'' 曲線は際立ったピークを示し、その領域での E' の低下は1桁以上にわたる。さらに、 ΔE 値は 35.8 kcal/mol であり、主過程のそれに匹敵する。これらのことから、 β 過程は COA の場合と同様に、側鎖全体にわたるマイクロブラウン運動によると考えられる。この結果、室温 (β 域の中間) で得た応力—伸度図 (図14) は、ブリットルな従来物と著しく異なり、強靱な材料の特徴を示した。

4. セルロース骨格をもたないセルロースプラスチック

ところで、上に述べてきた誘導体は、いずれもセルロースの OH 基部分に置換基を導入することによって鎖間凝集力を低下させ、プラスチック性を付与したものであった。セルロースをプラスチック材料に変換する今一つの行き方は、骨格をなすかさ高く剛直なグルコピラノース環を開環することにより、骨格自体を合成高分子によく似た線状鎖に変換し、可とう性を付与することである。この目的に、グルコピラノース環の2,3位炭素間を選択的に開裂する過ヨウ素酸酸化法が考えられる。しかし、従来の逐次反応により高い開裂率のものを得るには長時間の反応を必要とし、また、その間の副反応で著しい重合度低下を生じ、プラスチックとしては、使いものにならなくなる。これらの問題点は均一系過ヨウ素酸酸化法の開発により解決する¹²⁾。

4.1 従来法による場合

始めに、従来法によって得た高开裂率 (約80%) のジアルデヒドセルロース、それを還元して得たジアル

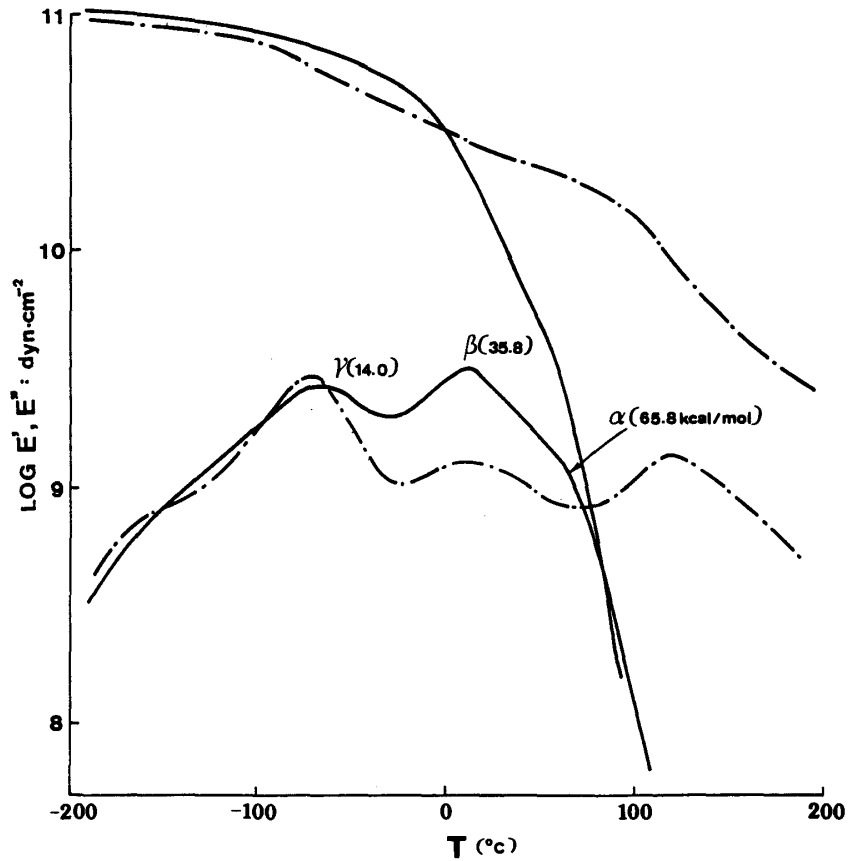


図13 シアノエチルセルロースの E' , E'' —温度曲線 (110Hz)
 (—) 新しいタイプ (—・—) 従来物

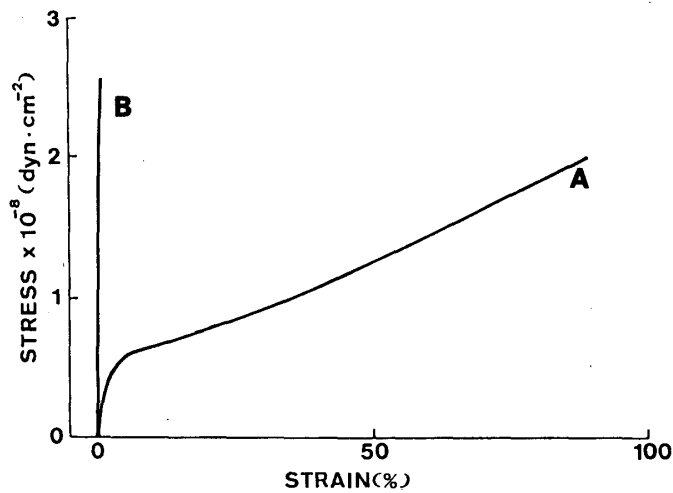


図14 シアノエチルセルロースの応力—伸度曲線
 A：新しいタイプ B：従来物

コールセルロース、およびセルロースについて熱変形曲線を示す(図15)。セルロースについては、300°C 付近で生じる鎖の熱分解を除くと、なんら転移が観測されないが、ジアルデヒドセルロースでは、210°C 付近

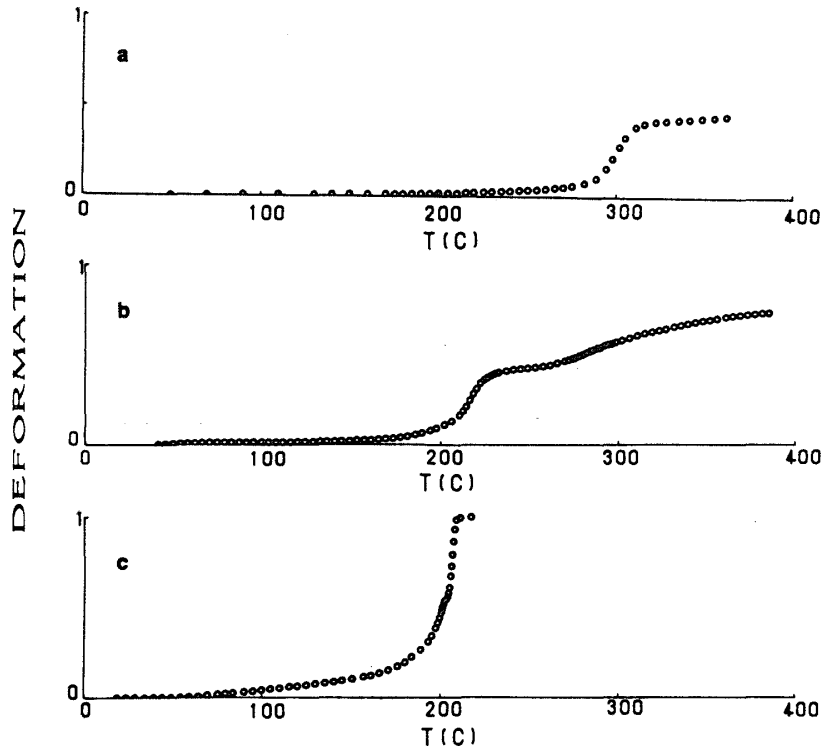


図15 セルロース (a), ジアルデヒドセルロース (b) およびアルコールセルロース (c) についての熱変形—温度曲線

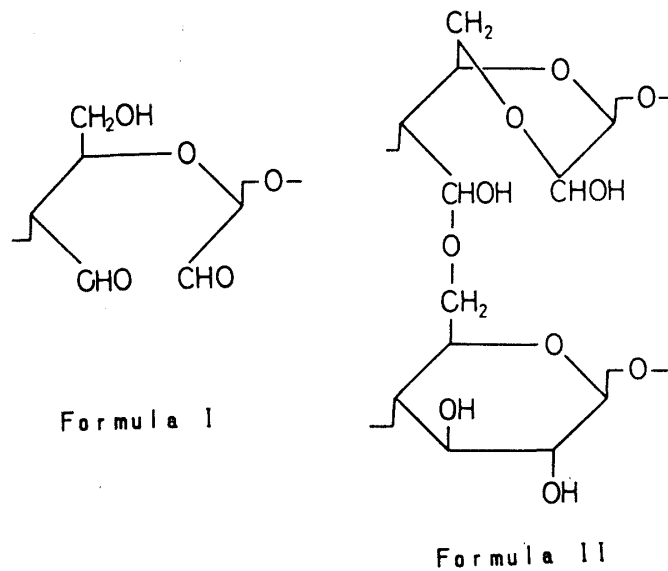


図16 ジアルデヒドセルロースの化学構造

で明瞭な転移が認められる。C₂-C₃間の酸化開裂にともない、鎖の易動度が増すことから、この転移はジアルデヒドセルロースのガラス転移と考えられる。しかし、一般に C₂位、C₃位のアルデヒド基部分は分子内、分子間で、ある程度架橋する(図16参照)。このため、ガラス転移を越えても、試料は流動することなく、セルロースと同様に、300°C付近で熱分解を示すだけである。一方、ジアルデヒドセルロース中に存在

するすべてのアルデヒド基を第一級アルコール性水酸基に還元すると、このような架橋は消滅し、生成したジアルコールセルロースは 200℃ 付近で流動する。このすぐ下の温度域で他の転移が観測され、これはジアルコールセルロースのガラス転移と考えられる。ガラス転移域と流動域とが極端に接近していることは、長時間の反応過程でセルロース鎖の重合度が著しく低下したことに対応し、それがためにこのものはプラスチック材料として不適当となっている。

4.2 均一過ヨウ素酸化法

セルロースの過ヨウ素酸化を水溶液中で行うことができれば、それは均一かつ迅速に進行し、長時間反応の場合に顕著であった副反応による重合度低下を、相当に抑制し得るであろう。しかし、セルロースは水不溶である。そこで、この反応を実現するためにセルロースの代わりにメチロールセルロースに着目する。メチロールセルロースは不安定なヘミアセタール構造をもつために、水の存在下で容易に分解し、再生セルロースとなる。実際、メチロールセルロースを水中に投入すると、一旦溶解後、メチロール基が分解して再生セルロースが沈澱する。しかし、溶解後、ただちに沈澱が生じるわけではなく、そこにある時間遅れ Δt が存在する。この Δt に着目すると、投入直後に分解するメチロール基数は 0、 Δt 時間後のそれは 7 割あるいはそれ以上であろう。また、 Δt 内の任意の時間で分解はセルロース分子鎖のランダムな位置で生じると考えて良い。したがって、グルコピラノース環の 2,3 位、グリコール型水酸基もランダムな位置で回復し、順次増加することになる。このとき、過ヨウ素酸が存在すると、この部分は順次開裂し、ジアルデヒドとなり、水溶性を保つ。この反応経過を模式的に図17に示す。この結果、 Δt が極端に小さくない限り、水溶液状態を保ちつつ過ヨウ素酸化が進行することとなり、水系均一反応が実現する。図18にメチロールセルロース、およびセルロースを出発物質とした場合の酸化速度のちがいを示す。メチロールセルロースを用いると、従来法に比べて酸化速度が格段に増加することがわかる。

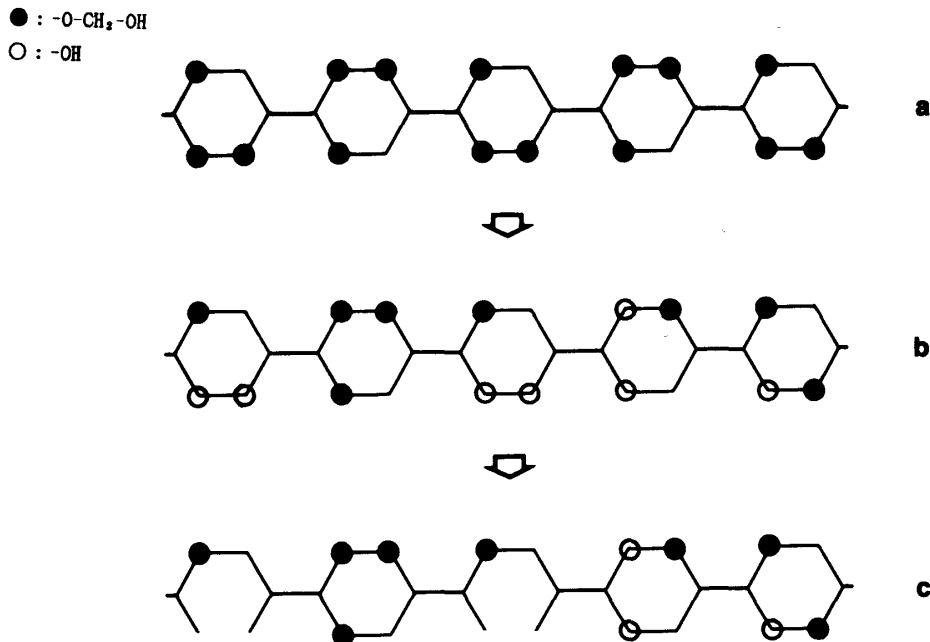


図17 メチロールセルロースの分解過程と過ヨウ素酸化
 (a) : メチロールセルロース (DS=3.0)
 (b) : メチロールセルロース (DS=1.6)
 (c) : ジアルデヒドセルロースの生成

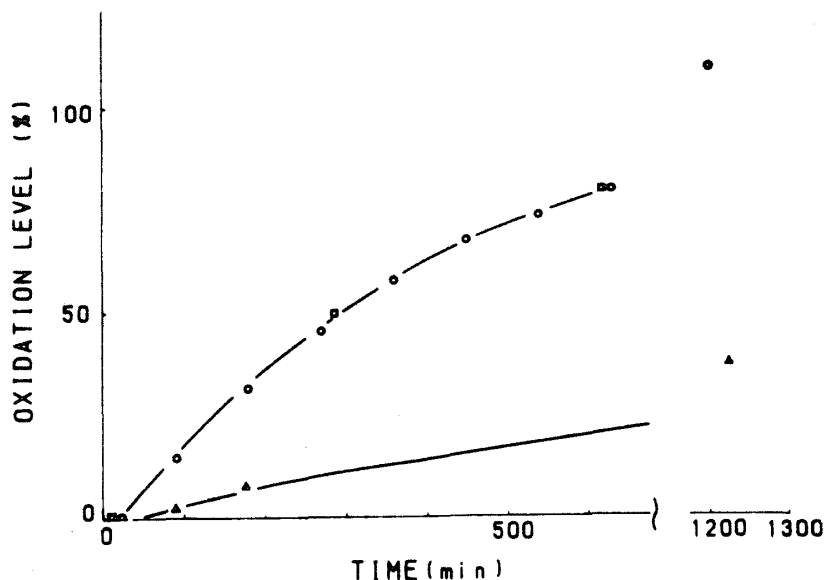


図18 セルロース (△) およびメチロールセルロース (○, □) の酸化速度

4.3 生成物の性質

図19に、これによって生成した酸化率（開裂率）約80%のジアルデヒドセルロースおよびそれを還元して得たジアルコールセルロースについての熱変形曲線を示す。ジアルデヒドセルロースについてみると、変形は従来法による場合（図15 b）と同様である。これは、架橋により、従来物のばあいとよく似た網目構造をつくるためであろう。一方、ジアルコールセルロースでは、このような架橋は存在せず、重合度の影響があらわになるため、変形曲線は、従来法によるもの（図15 b）と相当に異なる。流動域とガラス転移域は離れた位置に現れ、重合度低下が抑制されたことがわかる。このことは、それぞれのジアルコールセルロースについての応力—伸度図（図20）をみるとより明らかとなる。従来物がブリトルであるに対して、新しいそ

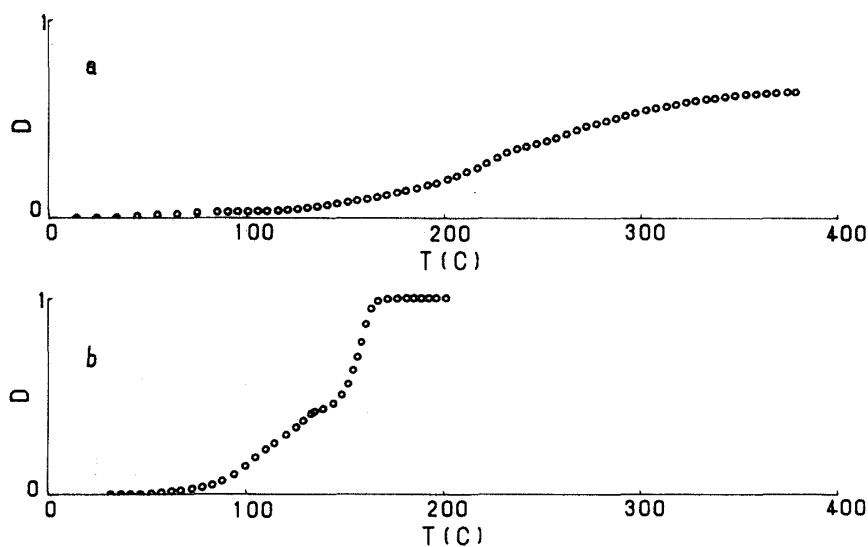


図19 メチロールセルロースを用いて得たジアルデヒドセルロース (a) およびジアルコールセルロース (b) の熱変形—温度曲線

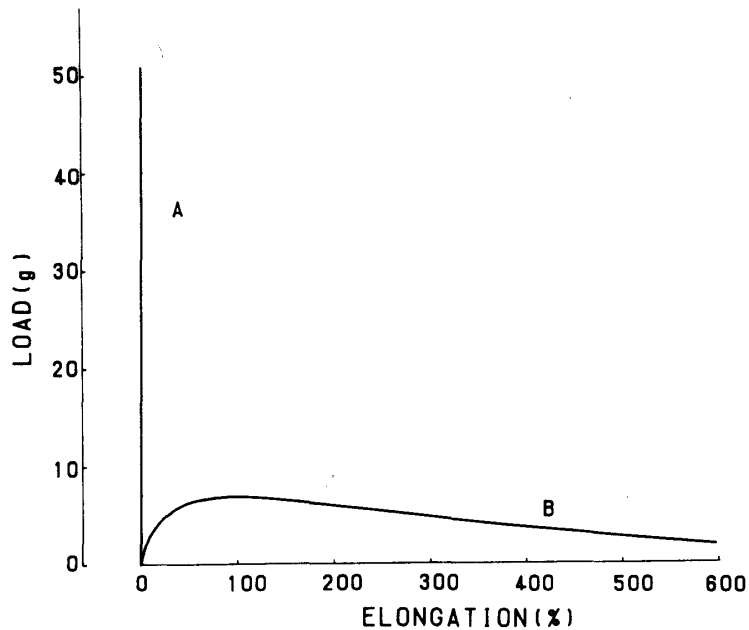


図20 ジアルコールセルロースの荷重—伸度曲線 (20°C, 65% RH)
A : セルロースから B : メチロールセルロースから

れは、20°C、65%でほぼ流動域にあり、伸度は600%に達した。このジアルコールセルロースを出発物質とすれば、従来と著しく異なる特性のセルロースプラスチックの1群が生まれることになる。

文 献

- 1) T. MOROOKA, M. NORIMOTO, T. YAMADA and N. SHIRAISHI: J. Applied Polymer Sci., **27**, 4409 (1982)
- 2) L.E. NIELSEN: Mechanical properties of polymers and composites, Merce! Dekker, New York, 1974
- 3) A.H. WILLBOURN: Trans. Faraday Soc., **54**, 717 (1958)
- 4) E.A.W. HOFF, D.W. ROBINSON and A.H. WILLBOURN: J. Polym. Sci., **18**, 161 (1955)
- 5) T. MOROOKA, M. NORIMOTO and T. YAMADA: Wood Research, No.73, 22 (1988)
- 6) N.G. McCRUM, B.E. READ and G. WILLIAMS: Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, John Wiley & Son's, London, 1967
- 7) T. MOROOKA, M. NORIMOTO, T. YAMADA and N. SHIRAISHI: Wood Research, No. 69, 61 (1983)
- 8) T. MOROOKA, M. NORIMOTO, T. YAMADA and N. SHIRAISHI: Wood Research, No.72, 12 (1986)
- 9) G.P. MIKHAILOV and T.I. BORISOVA: Sov. Phys. Tech. Phys., **3**, 120 (1958)
- 10) T. MOROOKA, M. NORIMOTO, T. YAMADA, S. TAKUMA and K. OKAMURA: J. Applied Polymer Sci., **35**, 717 (1988)
- 11) T. MOROOKA, M. NORIMOTO and T. YAMADA: J. Applied Polymer Sci., **32**, 3575 (1986)
- 12) T. MOROOKA, N. NORIMOTO and T. YAMADA: J. Applied Polymer Sci., **38**, 849 (1989)