

資料1 新素材：カルボキシセルロース **CaCeTM** (株)ファインクレイ 171212

—水、溶剤に溶けない強靱なセルロースにカルボキシ基を導入、これを酸型にして—

これと重炭酸アンモニウムとの**混和組成物 (CMCA25)**

特願 2016-133999

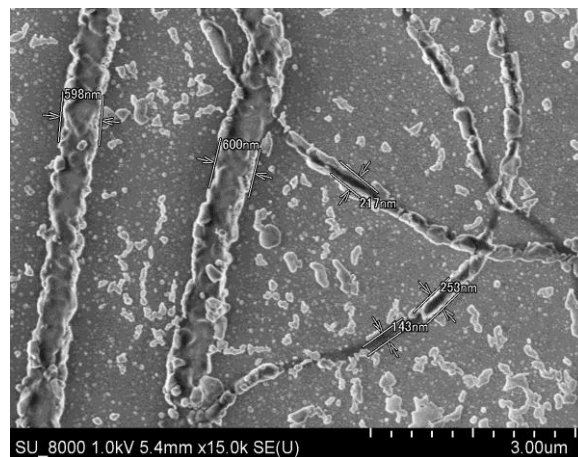
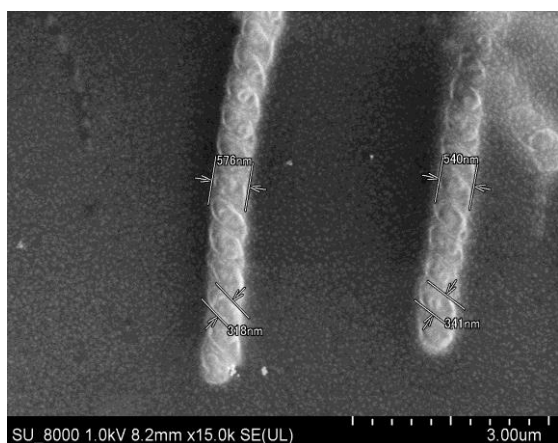
PCT/JP2017/024494

関連合成樹脂として、アルミサッシ電着塗装用アクリル酸樹脂の場合、アクリル酸に由来するカルボキシ基（無いと水に溶けない）が多いほど溶けやすい。アルカリ側では水に分散溶解して、酸処理で不溶化析出する（電気分解で陽極に析出）。析出した酸型のカルボン酸は、低分子ないし高酸価物は析出しないので洗浄廃水に排出されて選別される。取り扱える有用な合成樹脂の酸価は、その分子量に対して適正值※がある。

6員環構造のグルコース基が整然と並んだセルロース系では、超巨大分子量にもかかわらず、合成糊 CMC カルボキシメチルセルロースとして古くから多分野で大量に普及している。名称から見ると酸型にみえるが、流通しているのはナトリウム塩型 CMC-Na が大勢で、塗料のタレ防止粘度調整剤として不可欠の添加材として使用され、乾燥塗膜の耐水性が損なわれるので、配合に工夫することが当該事業の秘匿技術になっている。

CMC-Na 水溶液を硫酸水で処理すると酸型 CMC-H が棉状で析出し、工夫して分離採取しても貯蔵困難で、化学工業素材としては価値が低い。強固に凝集しており、解きほぐせず電顕観察しても構成状態はわからない。アルカリ水では邂逅して透明水溶液になってしまい、ナノサイズの繊維は観察し難い。硫酸水処理工程途中のどこかでナノサイズのセルロースナノファイバーCeNF の存在が予想されるが、採取例は見当たらない。

ところが、炭酸水素アンモニウムとの混合物では手作業で解きほぐせて左図に示すφ数百 nm サイズの棒状体セルロースナノロッド CeNRTMが観察され、これを水に浸して再度電顕観察すると破裂跡が見られることから中空管セルロースナノチューブ CeNTTMがあって、CeNF で中空管壁を構成し、多量の水を安定に内蔵する構造であることが分かった。これは酸型カルボキシセルロース CaCeTMの析出過程で生じたとみなした。



京都大学ナノハブ施設での SEM 観察写真。右：観察後、水に浸して観察した破裂跡

※ 電着塗装の電気化学的研究 京都大学学位論文 乙 5745 号 第 2 章