

Na-CMC と その 用 途

渡 辺 鋼 市 郎

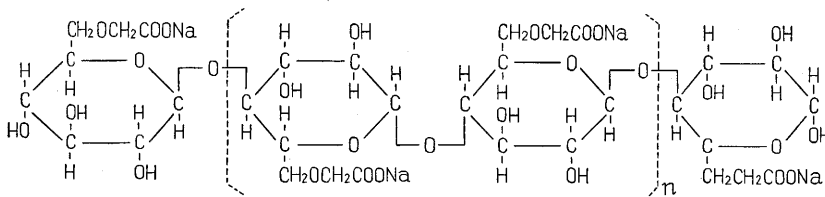
1. ま え が き

Na-CMC は纖維素誘導体の一種で、無味無臭の白色粉末である。水に容易に溶けて透明粘稠なコロイド溶液となり、その溶液が次に示すようないくつかの優れた性質をもっているので、近年各種の工業へ利用されるようになった。

- 天然糊料より化学的に安定で腐敗し難い。
- 常に品質一定で、しかも高純度の製品が得られる。
- 生理的にまったく無害である。
- 懸濁作用、乳化安定作用がある。
- 接着作用がある。
- 滑らかで強韌、かつ透明な皮膜を形成する。
- 油や有機溶剤に侵されない。
- 低濃度で高い粘性のコロイドが得られる。

これら以外の性質以外にも、高分子電解質としての特性など優れた点が多く、洗剤、石油採掘、食品、捺染、洗濯、医薬、化粧品、紙、繊維、陶器、鋳型、塗料、粘着剤など広汎な応用分野をもつようになった^{1), 2)}。

一般にはただ CMC といわれているが、工業生産されているものはいずれもソーダ塩すなわち Na-CMC であり、化学的には Sodium Carboxymethyl Cellulose または Sodium Cellulose Glycolate のことである。Na-CMC の構造を第 1 図に示す。



第 1 図 Na-CMC の構造 (n=25~250, D.S.=1.0)

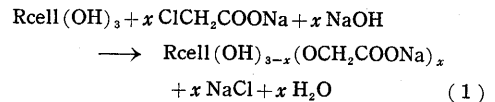
Na-CMC は 1918 年にドイツの Jansen³⁾ が発明し、その後やはりドイツで 1924 年に工業生産されるようになった。しかしそのころは天然糊料の代用品として使用されていたのに過ぎないので、生産量も大したことはなかった。ところが第 2 次大戦の少し前、石鹼や合成洗剤に少量の Na-CMC を添加すると、洗浄能力が著しく改善される性質が認められ、I. G. で大量生産されるようになった⁴⁾。そしてそれが戦後アメリカでも注目され、洗剤用としての需要が急激に増加し、同時に新しい用途

も次々と発見され生産量が飛躍的に増加した。

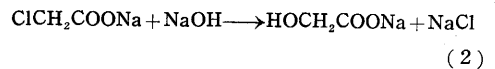
わが国で需要が増大してきたのは最近数年のことであり、特に昨年か今年にかけての生産量増加が目立っている。すなわち昨年末に月産約 200 トンであったものが、各社の増設あるいは新設により、今年末には月産 400 トンを越す見込みである。

2. 製 造 法

工業的には多くの製造法が行なわれているが、大別するとアルセル法、モノクロ法、溶媒法の三つに分けられる。原料はパルプ、モノクロール酢酸ソーダ、苛性ソーダであり、反応方程式はいずれの方法も次のようにまとめて書くことができる。〔次式の Rcell(OH)₃ は纖維素の無水グルコース単位を示すものとする。〕



この主反応と同時に次の副反応が起こり、使用したモノクロール酢酸ソーダの 20~60% が浪費される。



(1) 式における x の値をエーテル化度 (D. S.) というが、これは無水グルコース単位 1 個に対して、何個のカーボキシメチル基がエーテル結合しているかを示す

数である。わが国で市販されている Na-CMC は、特殊製品を除くと $0.6 < \text{D. S.} < 1.0$ である。

第 1 図の Na-CMC は D. S. = 1.0 の場合を模型化したものであるが、実際のエーテル結合は

このように⑥の位置だけでなく、②または③の位置にも存在する。

纖維素の 3 つの OH のうち、⑥の OH が一番反応性に富み、②がそれに次ぎ、③の OH は最も反応性に乏しい。そして分析の結果によると、カーボキシメチル基が⑥に入っているものと、②または③に入っているものとほとんど同じ割合で存在している⁵⁾。

Na-CMC の製造は不均一系反応で行なわれるから、エーテル化を均一に行なうことと、(2) 式の副反応を

極力抑えることが重要である。次に工業的に行なわれている代表的な製造法を説明する。

a. アルセル法⁶⁾

パルプを 18% 苛性ソーダ溶液に浸漬し、1~2 時間経ったら圧搾して過剰の苛性ソーダを除き、パルプ重量に対して 2.5~3.0 倍のアルカリセルローズを得る。これをクラッシャーで粗砕し、ニーダーに入れてさらに破碎攪拌しながら、パルプに対して 1.2~2.0 モルのモノクロール酢酸ソーダを添加する。

薬液を繊維ミセルの中心部まで滲透させるため数時間破碎攪拌を続けるが、ニーダーを冷却しないと早く反応が始まり、未反応の非水溶性部分の多い製品ができる。

薬液が十分滲透したところニーダーから取り出し、破碎物を放置すると、みずからの反応熱で温度が 70~80°C まで上昇し、エーテル化が急速に完了する。

b. モノクロ法⁷⁾

これはわが国で最も一般的に行なわれている方法である。アルセル法とは逆で、モノクロール酢酸ソーダ溶液に浸漬したパルプを、ニーダーで破碎攪拌しながら苛性ソーダを添加する。圧搾機の不要が利点である。

c. 溶媒法^{8)~12)}

a. b. 両法の反応は水を媒体として行なわれるので水媒法というが、過剰の水により (2) 式の副反応が進み、モノクロール酢酸ソーダの有効利用率は僅か 40~50% である。そこで水を極力少なくする目的で、インプロパノール、アセトン、エタノールなどの溶媒を用いる方法が研究され、有効利用率を 80% 程度まで上げることができた。溶媒法は目下わが国で企業化されつつある。

a. b. c. いずれかの方法でエーテル化したものは、不純物として 12~15% の食塩、10~15% のグリコール酸ソーダ、40% 位の水分、少量の炭酸ソーダなどを含むから、精製しなければならない。

精製法には 2 種類あるがその一つは、Na-CMC が稀硫酸で水に不溶性の H-CMC になる性質を利用した硫酸精製法である。すなわち H-CMC を造って水で洗い、不純物を除去したら炭酸ソーダでまた Na-CMC に戻す方法である。

もう一つの方法は、Na-CMC が 65~85% のメタノール溶液に溶けない性質を利用したメタノール精製法である。

精製が終わったら 80°C 以下で乾燥し、粉碎後市販する。Na-CMC にはこうして精製した製品以外に、洗剤用、石油採掘用などのように、未精製のまま乾燥粉碎して用いる場合も多い。

3. 性 質

a. 一般的性質

Na-CMC は原料パルプ、製造方法、精製方法などの

組合せにより、エーテル化の均一度、エーテル化度、重合度などに差異を生じ、外観だけでなく本質的にも性質の異なった製品が得られる。

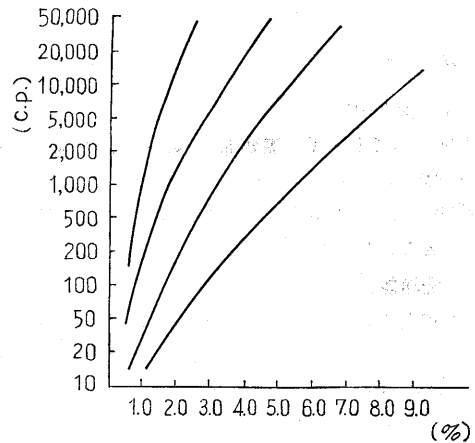
Na-CMC は無味無臭の白色粉末で、見掛比重 0.4~0.9、フィルムの比重 1.6、フィルムの屈折率 1.5、水に溶けて CMC⁻ イオンを生ずる。ただし水溶性を生ずるのは D.S. が 0.4 以上のものであり、完全に透明な溶液をつくるには 0.6 以上の D.S. が必要である。

粉末は非常に吸湿性に富み、D.S.=0.7 のものは 50% 相対湿度中で 18% の水分を、70% 相対湿度中では 32% の水分を吸収する。なお吸湿性は D.S. に比例して大きくなる。

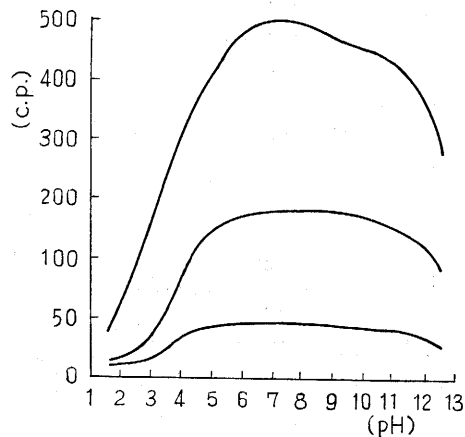
b. 水溶液の粘度

Na-CMC 水溶液はチクソトロピーを示すから、粘度測定には注意を要する。一般には 1% 水溶液をつかって 24 時間放置した後、25°C にして B 型回転粘度計で測定した値を、その Na-CMC の粘度として表示する。

ふつうわが国で市販されているものの粘度は 20~1000 c.p. である。第 2 図に各種粘度の製品が、その濃度を変えることによって、粘度が変化する状態を示した。



第 2 図 Na-CMC の濃度による粘度変化



第 3 図 pH により粘度変化

Na-CMC 水溶液の粘度は温度によって大きな変化を受ける¹³⁾。しかし 50°C 以下の加熱では温度を下げる とまた元の粘度になるが、80°C 以上でしかも長時間加熱すると粘度は下がってしまう。この場合、高粘度のものほど、粘度低下の割合が大きい。たとえば粘度 500 のものを、100°C で1時間加熱すると 200 まで下がってしまう。

また pH による影響も大きく、特に酸によっては H-CMC ($K=3 \times 10^{-5}$) となるので、粘度低下がはなはだしい。しかしアルカリに対しては割合強い。一般に重合度が小さく、D.S. の高いものほど pH の変化に対して抵抗性があり、粘度の変化が少ない。第3図に pH による粘度変化の状態を示す。

c. 金属イオンによる変化¹⁴⁾

Na-CMC の 2% 水溶液に、各種塩類の 10% を含むように添加すると次に示すような沈澱を生ずる。

Al⁺⁺⁺, Ba⁺⁺, Sn⁺⁺; 苛性ソーダに可溶性の沈澱

Cr⁺⁺⁺, Ag⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Pb⁺⁺;

苛性ソーダに不溶性の沈澱

Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Mn⁺⁺; 沈澱は生じないが、溶液粘度はか
なり減少する。

4. 用途

a. 洗剤^{15), 16)}

Na-CMC の最も大きな需要面である。わが国の洗剤には 1~4% 添加されている。

Na-CMC は垢を懸濁させる性質が強だけでなく、一度洗い落された垢が再付着するのを防止する作用があるため、洗浄能力が非常に高められる。

再付着防止の効果は Na-CMC の高分子電解質としての特性による。すなわち垢を取り巻いた CMC が \ominus に帯電し、繊維に吸着された CMC も \ominus に帯電し、お互いに反撥し合うからだという。

b. 石油採掘^{13), 17)}

石油井戸のボーリングをするとき、掘り屑を地上に取り出すために、ドリルパイプを通してベントナイト泥水を循環させている。ところが坑壁は素掘りで地層が露出しているため、泥水中の水分が浸透して地層を膨潤させ、折角掘った坑井が崩壊する原因となる。

この泥水中に Na-CMC を 0.3~0.5% 添加すると、脱水量が無添加の場合に比して 80~90% も減少する。これは Na-CMC とベントナイトの相乗作用により、坑井の内側に薄くて強靱な泥壁が生じ、しかもその質が密なため水分の浸出を防止するのである。

その他、Na-CMC を利用することによる利点が多いので、今日のボーリング用泥水にはほとんど Na-CMC が添加されている。

c. 食品

Na-CMC は国立衛生試験所¹⁸⁾などの試験により生理的にまったく無害なことが確かめられ、食品に対して 2% 以下の添加が許可されている。

Na-CMC は食品の増粘剤（いわゆる糊）とか増量剤として使われるケースが多かったが、最近品質改善剤その他の特性が利用されるようになった。その特殊な例をいくつか示す。

イ. アイスクリーム^{19), 20), 21)}

アイスクリームに 0.1~0.2% 添加すると、氷の結晶が生長するのを妨げ、組織が滑らかになり舌触りの良い製品が得られる。またアイスクリームには微少な気泡を含ませてふくらした感じを出させるのだが、この性能も非常に良くなり、かつ型崩れし難くなるなど利点が多い。

ロ. みかんの缶詰

みかんの缶詰は長く貯蔵すると液汁中に白濁を生ずるが、これはヘスペリジンといって血管に有益なビタミン P 因子の一つである。そんなことが新聞記事になったころは、白濁した缶詰が買い漁られたなどというエピソードもあったが、今日では商品価値の下がる原因となっている。ところが液汁中に Na-CMC を 0.1~0.2% 添加するか、みかん処理の作業中に Na-CMC 溶液で洗うかすると、白濁を全く防止することができる。これは Na-CMC が保護コロイドとして働き、ヘスペリジンの晶出を妨げるからである。

ハ. ビールの泡²²⁾

ビールに 5~200 p. p. m の Na-CMC を添加すると、泡の持続性が長くなり数時間も消えない。そして炭酸ガスが逃げ去るのを防ぎ、かつビールと空気が接触して風味が害なわれないようにするのに役立つ。わが国では使用されていないが、合成ビールへの応用が面白い。

ニ. フルーツ・ミルク、ヨーグルト、マヨネーズ

これらの酸性食品には保護コロイドとして使用されている。たとえばフルーツ・ミルクの pH は 3 以下であるが、ミルク・カゼインは凝固しない。それはミルクに Na-CMC を溶解させ、pH を急激に降下させ等電点を短時間に通過すると、Na-CMC が保護コロイドの働きをして凝固する暇がないからである。

ホ. その他

かまぼこ、ソーセージ、ソース、トマトケチャップ、パンクリーム、あん、ジャム、マーマレード、うどん、そば、佃煮のタレ、カステラ、パンなど多くの食品に利用されている。

d. 捺染

人絹、アセテートその他の布に模様を捺染するときの糊として使用する。従来の澱粉系の糊に比較すると次のような特徴がある。

イ. 使用した染料の 90% 以上が繊維の方に移行して

染着する。従来の糊では 50% 以下だったから、染料の節約になるわけである。

ロ。鮮明な色調が得られる。同じ染料を使っても Na-CMC の方が鮮明なのは、糊の差によるクロマトグラフの効果と考えられる。

ハ。水に溶かしただけで糊になり、しかも腐り難い。
ニ。染色後の糊落ちが良く、かつ乾燥後の触感が良い。

e. 洗 濯

近時、洗濯の仕上げ糊としてポリエチレンの袋に入れて市販されているのは、Na-CMC 水溶液に蛍光染料を配合したものである。従来の澱粉系の糊に比較すると次のような特徴がある。

イ。澱粉のように腐らないから、臭いを発生することもなく、また洗濯後長く置いた場合にカビの生える心配もない。

ロ。ゴワゴワしないから、肌触りの良い仕上がりが得られる。

ハ。汚れて洗濯をするとき、垢落ちが非常に良い。
ニ。蛍光染料の働きを顕著に増大させるので、仕上がりが非常に白く見える。

5. あとがき

用途が余りにも多岐にわたり、紙数の関係上割愛したものが多いは残念である。題目だけ列記すると、緩下剤、カプセル、歯磨、軟膏、ローション、ゼリー、クリーム、製紙、製糸、塗料、陶器、鋳型、殺虫剤、皮革、電線、電池、接着剤^{(1), (2), (13)} などほとんど無数にあるといっても過言ではない。

Na-CMC の定性および定量⁽²⁴⁾ について述べられなかったから、文献だけを掲げておく。

Na-CMC 以外にも、イオン交換体^{(25), (26), (27), (18)} または皮膜形成体⁽¹³⁾ としての CMC 酸とか、Na を含まないで Na-CMC に性質のよく似た、CMC のアンモニウム塩またはエタノールアミン塩などは興味深い。

また Na-CMC は酸、塩などに対して抵抗性が弱い、それを強めるのに Na-CMC そのものの改良に頼ろうとすると限度が知られている。そこで今後は混合エーテル^{(28), (29), (30)}、すなわちカーボキシメチル基とヒドロキシエチル基との混合エーテル CMHEC などの開発が望ましい。
(1960. 4. 1)

文 献

- 1) Hollabaugh, C. B., Burt, L. H. and Walsh; Ind. Eng. Chem. 37, 943~947 (1945)
- 2) G. V. Karabinof and M. Hindert; Advances in Carbohydrate Chemistry. 9, 285~302 (1954)
- 3) E. Jansen; German Pat. 332, 203 (1918)

- 4) P. B. Rept.; 3865 (1945)
- 5) T. E. Timell; Svensk Papperstidning. 56, 483~490 (1953)
- 6) W. F. Waldeck and F. W. Smith; Ind. Eng. Chem. 44, 2803~2812 (1952)
- 7) 早川栄治, 小川哲男, 森田弥左衛門; 東京工業試験所報告. 49, 331~406 (1952)
- 8) 早川栄治; 化学工業試料. 25, 179~189 (1957)
- 9) " ; " 27, 12~24 (1959)
- 10) " ; " 27, 152~162 (1959)
- 11) Charles H. Rigby; U. S. Pat. 2, 607, 772 (1952)
- 12) Eugene D. Kluy and John S. Tinsley; U. S. Pat. 2, 517, 577 (1946)
- 13) Hercules CMC Cellulose Gum, Hercules Powder Co. (1949 and 1951)
- 14) Emil Ott and Harold M. Spurlin; Cellulose and Cellulose Derivatives. II, 944 (1954)
- 15) H. Stiipel; Melliand Textilber. 36, 355 (1955)
- 16) J. C. Harris; Text. Research. J. 29, 99 (1959)
- 17) American Petroleum Institute; API Rept. 29, 11-1~11-5 (1957)
- 18) 厚生省食品衛生課; 食品衛生研究. 2, 32~36 (1952)
- 19) A. Pompa; Food. 14, 231 (1945)
- 20) M. Landers; U. S. Pat. 2, 423, 600 (1947)
- 21) A. A. Gould; Ice Cream Review (1949)
- 22) James S. wallerstein, Arthur L. Lchade and Hilton B. Levy; U. S. Pat. 2, 547, 988
- 23) 尾崎正夫他; 日本特許 34~8227
- 24) R. W. Eyler, E. D. Klug and Floyd Diphnis; Analytical Chemistry. 19, 24~27 (1947)
- 25) 祖父江寛, 田畑米穂; 工業化学雑誌. 58, 21~23 (1955)
- 26) Wm. Konigsberg; J. A. C. S. 81, 3452~3458 (1959)
- 27) L. D. Metcalfe; Any. Chem. 32, 70~72 (1960)
- 28) Erickson D. R.; USP 2, 469, 764 (1949)
- 29) Klug E. D.; USP 2, 572, 039 (1951)
- 30) Klug E. D.; USP 2, 618, 632 (1952)

表 紙 説 明

超音波音源付近に生じたキャピテーションの高速度撮影

音源は 28Kc フェライト振動子 (幅40mm), 出力 60W, 水温 13°C, 非脱気水. 撮影速度 4000~4500 f/sec, 撮影時刻は左上がスイッチイン後 1.0 m sec, 左下 4 m sec, 右上 26 m sec, 右下 200 m sec. +印は撮影時刻を示すためのストロボフラッシュ像 (本文18ページ参照).

(補 遺)

4 月 号 表 紙 説 明

活字母形に孔符号をさん孔し、それをホトダイオードで検出して、組版を本格的に自動化したモノタイプの写真。