(昭和43年9月11日受理)

セルロースⅡ結晶の(101)面の面配向機構について*

福井大学工学部 高 橋 利 禎

STUDIES ON THE ORIENTATION MECHANISM OF PREFERENTIAL
UNIPLANAR ORIENTATION OF (101) PLANES OF CELLULOSE II
CRYSTALS

By Toshisada Takahashi

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui, Japan)

Previous work in this series has shown that preferential orientation of (101) planes of cellulose crystals parallel to a film surface was produced by strong dehydration during coagulation and regeneration process. The object of this paper is to describe the mechanism of such orientation of (101) planes in more detail.

Although the preferential uniplanar orientation of specific crystallographic planes of polyvinylalcohol, cellulose, polyethyleneterephthalate and the like are familiar, but little attention has been paid to the mechanism of the orientation process. Some explanations have been given to each case in different terms; the conformational structure of molecular chains for polyvinylalcohol, the shape of crystallites for cellulose, and slipping and twinning in crystals for polyethylene respectively.

In the case of cellulose it is difficult to interpret on the basis of the molecular conformation in crystals, where the larger planes of anhydrous glucose units orient themselves almost perpendicular to a film surface, in contrast to the case of polyvinylalcohol, where the planes of planar zigzag molecular chains orient themselves parallel to a film surface. Alternatively, slipping and twinning mechanism in cellulose crystals is not likely a possible one, because of the extremely strong intermolecular forces compared with polyethylene. Finally, the shape of crystallites can not also be a reasonable factor to cause the orientation, since it is observed here by x-ray analysis that cellulose crystallite is a rod with a cross-sectional dimension of about 50 by 50 Å, instead of a lamella or ribbon-like.

Then the orientation of (101) planes must be interpreted on the basis of some other different mechanism than those mentioned above. It seems reasonable to assume that absorbed water may plasticize cellulose crystallites and make them glide to each other on their (101) surfaces, considering the fact that most of the hydroxyl groups of cellulose molecules locate on these surfaces. These assumptions may be supported by the following observation; the orientation of (101) planes take place only when swollen cellulose is compressed. If cellulose crystals deform through gliding on (101) surfaces, they undergo a rotation which brings these planes more nearly parallel to a film surface.

It would be difficult to interpret the preferential orientation of (101) planes in terms of the fringed micelle model, where crystallites behave possibly as cross-links embedded in an amorphous matrix. Deformation of cellulose xanthate gel would be interpreted in the same way: the intermolecular forces are weakened by xanthation of hydroxyl groups, and gliding or slipping in crystals would be able to take place.

(Received September 11, 1968)

* この報文を「再生セルロースに関する研究」の第3報
Studies on Regenerated Cellulose part 3 とする。

1. 緒 言

いままでの報告でのべたような (101) 面の膜面に平行な配向が、どのような機構によっておこっているのか知ることは興味深い。面配向した状態では、グルコース残基の六員環は膜面にはほぼ垂直に配位するので、分子鎖の形態的要因に基づいて説明することはできない。一般には P. H. Hermans^{1), 2)} らの提出したラメラ状のセルロース結晶が、機械的圧縮によりその広い面すなわち (101) 面がフィルム面に平行に配向するとの説明がなされている³⁾。

ところで実際にセルロースの GM 計数管を用いてえた X 線回折強度曲線から、(101) 面の回折と (10 $\bar{1}$ +002) 面の強度比をみても、また半価幅から結晶の大きさを測定してみても、少なくとも再結晶をじゅうぶん進めたセルロースについては、結晶の分子鎖軸に直角な 2 方向での大きさはそれほど差がない。本報告では、微結晶の形態的な要因のみに、強い (101) 面の面配向の原因を帰するのは適当でないと考え、(101) 面に局在する水酸基の親水性と関連させてその機構の説明を試みた。

2. 実験方法

2-1 (101) 面と (10 $\bar{1}$ +002) 面の回折強度比の測定

繊維結晶はこまかく裁断してガラス枠につめこみ、無配向フィルムはそのまま試料枠にとりつけて、反射法により GM 計数管を用いて X 線回折強度曲線をえた。(101) 面と (10 $\bar{1}$ +002) 面の回折ピークの谷を通る曲線を描き、これをバックグラウンドとして差し引き、各々の回折ピークの面積を求め積分強度としその比を求めた。

$$I_{(10\bar{1}+002)}/I_{(101)}$$

2-2 半価幅の測定

(101) 面および (10 $\bar{1}$ +002) 面の回折強度の半価幅を求めた。装置による回折幅の増大の影響を差引くため、じゅうぶんな大きさに生長している水砂糖の裂開面について、測定試料と同一条件で X 線回折強度曲線をえた。2 θ =5~30° の間の主な 5 個の回折の半価幅の値を平均してえた 0.23° を、試料の半価幅から差引いた。

第 1 図のように半価幅 B を求めた⁴⁾。

$$B(101) = \frac{S_1}{h_1}$$

$$B(10\bar{1})(002) = \frac{S_2}{h_2+h_3}$$

(10 $\bar{1}$) と (002) はほとんど同じ回折角をもつが、(021) 回折は弱いので無視した。この近似によってえた値は、(10 $\bar{1}$) と (002) 面の回折強度曲線が同じ積分半価幅をもち、強度は Gaussian 分布するとして、真の回折角と半

Fig. 1. Measurement of cellulose II crystallite dimensions in the directions perpendicular to (101) and [(101), (002)] planes from X-ray diffraction pattern⁴⁾.

価幅を計算して求めた値と根本的に違わないと報告されている⁴⁾。これによってえた B から 0.23° を差し引き、次式から結晶の大きさを求めた。 $K=1$, $\lambda=1.542$ とした。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

3. 実験結果と考察

特定の結晶面が、フィルム面に平行に配向する原因として、①分子鎖の形態に左右され、分子の平たい面たとえばジグザグ面を含む平面が圧縮によって倒れ、結局圧縮方向に垂直に分子平面が配向するという機構⁵⁾、②結晶の形態に左右され、微結晶の広い面が圧縮方向に垂直に配向するという機構⁶⁾、③ポリエチレンなどについて説明されている、結晶内での結晶学的にある定まったすべり面とすべり方向が面配向する面を規定するという機構⁶⁾がまず考えられる。

上の三つの機構のうち、どの高分子についてもあてはまる機構というのは考えにくい。たとえば①のみで説明するとしても、ポリビニルアルコールやポリエチレンテレフタレートで成立しても、セルロースの場合グルコース残基の六員環が膜面にはほぼ垂直になるわけであり説明できない。またポリエチレンの (100) 面の面配向、ギ酸溶液からうる γ 型 6-Nylon における面配向の場合⁷⁾も、分子平面が膜面にはほぼ垂直であり、やはり説明できない。③はセルロースの場合、分子間の水素結合が強く、分子間のすべりは結晶内で簡単にはおこりそうにないので、この機構もセルロースの場合には、適用できない。P. H. Hermans らは、(101) 面が (10 $\bar{1}$) や (002) 面よりも非常に乱れていると考え、扁平なりボン状の形態のセルロース微結晶を想定し、②の機構で機械的に (101) 面がフィルム面に平行に配向すると考えたが、これは現在一般に受け入れられているようである。彼らは、黒化度

の Photometer による強度測定を行なったが、これを GM 計数管で回折強度を測定し、微結晶の形態を再検討した結果を以下にのべる。

無配向試料の回折強度は、主として正規の面間隔の維持される割合による。各種セルロースⅡのX線回折強度曲線より、2個の主ピーク、すなわち $2\theta=12^\circ$ 付近の (101) 面と $2\theta=20\sim 22^\circ$ の $(10\bar{1}+002)$ 面による回折強度比を求めた。

古典的な Address のモデルによる理論的強度比は、セルロースⅡに対し $I_{(10\bar{1}+002)}/I_{(101)}=7.35$ となる。測定値はビスコースからの再生セルロースで 5.3~5.5、マーセル化パルプでは 4.4~4.8 の値となり、P. H. Hermans¹⁾ らのえた 12~15.5 というような大きい値とはならなかった。(101) 面は水酸基が密集しており、ミセル内反応のおこる場合は最初にみだれてくる面である

が、結晶生長がじゅうぶん進行してからは、微結晶が (101) 面に垂直な方向において、他の方向におけるよりもみだれているということはいえない。後の報告でくわしくのべるように、セルロースザンテートからセルロースⅡへの結晶生長を段階的に検討してみると、結晶生長が進行するにつれて、全回折強度の増大とともに、上記の比は生長初期の 45 くらいから、5~8 くらいまでさがり、(101) 面に垂直な方向での生長が急速に追いついてくることが推定される。

この結果をさらに確かめるため行なったのが、(101) および $(10\bar{1}+002)$ 回折の半価幅の測定による、同面と垂角方向での微結晶の大きさの測定である。結果を第 1 表に示す。積分強度比による結果と一致して、両方向での微結晶の大きさの差は少なく、せいぜい 4~10 Å である。これはセルロース分子鎖が一層ないし二層という程度

に相当する。加水分解などによる再結晶化により、(101) 面の結晶生長が進行して、上記の大きさの差は少なくなる。

以上の結果から、P. H. Hermans らの考えた扁平なリボン状の結晶モデルは、生長初期の結晶モデルに対してはあてはまるが、じゅうぶん生長したセルロースⅡの微結晶のモデルとしては適当でない。しかし面配向はこのようにじゅうぶん生長した試料についても顕著におこる。したがって、微結晶の形態にもとづく面配向機構の説明は適当でないものとする。結晶性ピークが微弱で結晶領域の生成がまだ認められない多価金属塩凝固ザンテートゲルを圧縮し、その後酸分解してみるとやはり面配向を生じている(後報)。これはザンテートゲル状態での分子鎖の選択的方向における配向の存在を示しており、これも微結晶の形態による面配向機構の適当でないことの他の証拠である。以下に示すように、水の介在を考慮した実験を行ない、面配向機構の説明を試みた。

セルロースの結晶の外力に応じての配向や、結晶形の転移、結晶の生長に際しては、水の共在することが必要であることはよく知られている。面配向もやはり膨潤状態で圧縮することによっておこる。しかし水の共在の効果は単なる可塑剤の効果として考えられ、微結晶表面の (101) 面の水酸基との強い相互作用につ

Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns of crystallite mat prepared by evaporation of water. Crystallites suspended in water aggregate to form a mat by evaporation of water (b) X-ray diffraction patterns of crystallite mat prepared by rolling the crystallite aggregate produced by evaporation of methanol. (//) Reflection method. (⊥) Transmission method.

いてはほとんどのべられていない。単に可塑剤効果のみならば、(101)面が選択的に面配向しなければならない理由は何もない。前報で膨潤と収縮の異方性が、微結晶表面の水酸基の分布の異方性によって説明されることを示したが、面配向の機構もその要因より説明されるべきと考える。

再生セルロースを飽和まで加水分解後、アルカリ処理して低重合度フラクションを除き、水洗後超音波で水中に分散し、枠をつけたスライドガラス上で静かに水を乾燥してえたクリスタリット集合体をX線回折に供した。試料平面をX線に平行に調整してから、試料面の θ の回転につき、計数管を 2θ 回転させて回折強度を計数する反射法と、試料面をX線に垂直に調整してから同じようにして計数する透過法による測定結果を第2図(a)に示す。反射法では試料面に平行に配向している結晶面からの回折強度は計数されるが、試料面に垂直に配向した結晶面からの回折強度は計数されない。透過法ではその逆である。(101)面と(10 $\bar{1}$)面および(002)面の回折強度を比較すると、反射法では(101)面の回折強度が強く、(10 $\bar{1}$)面と(002)面の回折強度は相対的に弱い。透過法ではその逆である。これは(101)面が試料面に平行に配向する傾向のあることを示す。水をアルコールで置換し、乾燥した微結晶をローラの間で強く圧延した試料の測定結果は第2図(b)に示した。この場合、(101)面の面配向性はみとめられない。これより(101)面の面配向がおこるためには、水の介入することの必要なことがわかる。水の存在の効果は以下のようなものであると考える。

再膨潤の際に水は第1報の第6図のように、もっぱら裂開された微結晶の(101)面間に浸入してくることは実験事実から確かである。この結果一種のすべり面が構成され、外力をかけた場合に微結晶の(101)面での相互の位置の移動がおこりやすくなっている。セルロース微結晶は、圧延によるshear stressに対応し(101)表面においてすべり、その結果微結晶はすべり面内ですべり方向に垂直な軸のまわりに回転し(101)面の面配向がおこる。微結晶単位のすべりを考えているので、すべり方向はポリエチレンなどの場合のように、必ずしも結晶学的に定まった方向をとる必要はない。このすべりは、微結晶の(101)面が圧延方向に垂直になったとき終了する。この過程をモデル的に示すと第3図のようになる。乾燥微結晶を強圧延しても面配向はおこらない。膨潤セルロースを延伸する場合、(101)面の回折強度が他の(10 $\bar{1}$)、(002)面よりも赤道上で早く強くなることが知られているが、これも微結晶が(101)表面ですべりやすく、外力に応じ繊維軸に平行に配向しやすいとして説明されるべ

Fig. 3. Schematic representation of orientation process for (101) planes of cellulose II crystallites being parallel to a film surface during compression.

きものである。

水はセルロース微結晶を動きやすくする可塑化効果をもつが、それはもっぱら微結晶を(101)表面においてすべりやすくしているものと考えられる。

セルロースザンテートにおける面配向は次のような過程を経るものとする。脱水凝固の進行とともに、分子鎖を含むリボンは、水酸基やザンゲン基を含まない広い面をside by sideに配列し始める。結局(10 $\bar{1}$)、(002)面に垂直な方向での生長速度が早く、第4図のように分子鎖を含むリボン平面が平面をそろえて横方向に整列し、上下の面に水酸基やザンゲン基をもつ(したがって水が結合している)シートが形成されてくる。このシートは後報のザンテートゲルの構造のところでふれるように、(101)面の反射もX線図で明らかに認められるので、単一分子層ではない。このシートは、上にのべた結晶単位のすべりの場合よりすべりやすいことは当然考えられ、機械的力のみならずコロイド化学的力に対応してもすべ

Fig. 4. Schematic representation of orientation process for (101) planes of cellulose xanthate crystallites. In this case glide or slip in crystal also probably takes place in addition to the glide between the crystallites.

りうるものとする。この状態で H^+ により分解されセルロースが再生されると同時に、シート間の水は追い出され安定な構造が完成される。脱水力の弱い場合は、シート間のすべりによる面配向過程がないので面配向はおこらない。

以上のように、セルロース結晶表面の (101) 面におけるすべりによって面配向の機構の説明を試みた。ふさ状ミセル説により、セルロース結晶を非晶性物質の海の中に埋めこまれた結び目として考えたのでは、面配向の機構は説明し難いようである。ふさ状ミセル構造の最も典型的な例として考えられていたポリビニルアルコールにおいても単結晶や球晶構造が確認されている^{8,9)}、セルロース¹⁰⁾またはセルローストリアセテートの単結晶に関する報告も、最近あいついで発表されている。普通の条件で紡糸または成膜した場合には、典型的なラメラ構造は見られないにしても、いわゆる「非結晶領域」がどのような状態にあるかということは再考を要する点である。

4. 結 論

セルロースを圧縮変形した時の面配向の機構について考察した。セルロース分子鎖の平たいリボン面は、圧縮面に垂直に配向するのでこの機構は適用できない。セルロースの場合、分子間力が強いので、結晶内のすべりや双晶化による機構も考えにくい。そこでセルロース結晶の形が問題になるが、(101) 面と $(10\bar{1})$ 、(002) 面の回折強度比と半面幅を測定し、セルロース結晶が圧延により機械的に面配向しなければならないほどすいラメラ状でないことを確かめた。(101) 面の面配向は水の存在する状態においてのみおこる。セルロース結晶の (101) 表面には水酸基が局在しているので、再膨潤の際には水が結晶の (101) 面間にしん入してくる。その可塑性効果により、shear stress に対応して微結晶が (101) 表面においてすべりやすくなり、その結果面配向を生ずるものと考えられる。

付記 この研究は、オーミケンシ株式会社の派遣研究生として、京都大学工学部高分子化学教室、堀尾研究室において行なったもので、終始ご指導ご鞭撻をいただいた堀尾正雄教授、小林恵之助教授ならびにオーミケンシ株式会社の方々へ深く感謝いたします。この研究の一部は 1966 年国際高分子学会（京都）で発表した。

文 献

- 1) P. H. Hermans; *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers* p. 316 (1949)
- 2) D. Kratky; *Z. Physik. Chem.*, B 50, 255 (1941)
- 3) J. Honeyman; *Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch* p. 144 (1959)
- 4) A. Weidinger et al; *Text. Res. J.*, 31, 558 (1961)
- 5) 田所宏行; 高分子の物性 (化学同人) p. 13 (1962)
- 6) F. C. Frank, A. Keller, A. O'Connor; *Phil. Mag.*, 3, 64 (1958)
- 7) 大田利彦, 吉崎 修, 長井栄一; 高化, 20, 225 (1963)
- 8) 平井西夫, 物延一男; 高分子討論会講演集, p. 549 (1964)
- 9) 坪井 清, 望月隆仁; 高分子討論会講演集, p. 555 (1964)
- 10) S. Munekata, H. Sobue; *Polymer Letters*, 5, 1043 (1967)