セルロースの水素結合のアクセシビリティ

Bengt G. Rånby*

角 祐 一 郎訳**

要 旨

セルロースの性質は、大部分が水酸基の作用によるものである。すなわち、セルロースの誘導体は、水酸基との反応で生成し、セルロースの溶解も、通常水酸基にイオンあるいは極性基が作用した結果生ずる。また固体状態のセルロースの物理的性質も、大部分が水酸基の作用によるものである。

赤外線吸収スペクトルから得た知見によると、固状（乾燥）の天然および再生セルロースの水酸基は、ほとんどすべてが遊離の状態ではなく、ある種の水素結合を形成している。この場合、プロトン供与体は常に水酸基であり、受容体は他の水酸基または酸素である。水素結合を形成している水酸基のアクセシビリティは、重水中で重水素交換 ($\text{OH} \rightarrow \text{OD}$) をした後、赤外吸収で解析して測定されている。アクセシブルな OH 基は、大部分が無定形領域、すなわちセルロース分子が全く無秩序に配列した部分に存在している。他方、結晶領域中にある OH 基も、苛性ソーダ溶液のなかでは、膨潤の作用によって、徐々にアクセシブルとなるが、その変化は苛性ソーダの濃度が高いほど著しい。

再生セルロースの場合は、大部分（通常約 80 %）の水酸基が重水による重水素交換に対しアクセシブルである。そして 12~16% の苛性ソーダ溶液に浸漬すると、アクセシビリティは 100 % となる。同一分子鎖内に形成する分子内水素結合は、隣接の分子鎖間に形成する分子間水素結合より抵抗性である。処理方法によっては、再生セルロースの結晶化度をかなり上昇させることができるが、このような処理を行なうと、無定形領域におけるセルロース分子の充填密度も増大する。なお、稀薄溶液から特殊な方法でセルロースを結晶化させると、配列度が高く、アクセシビリティが低いセルロースの単結晶が生成する。

天然セルロースのマイクロフィブリルは、やや明確な形態をしており、セルロース分子鎖は、そのなかに平行に並び、かつ部分的に結晶化している。天然セルロースの場合のアクセシビリティは、通常、再生セル

ロースの場合よりはるかに低く（30~50%）、また水素結合の様式も異なっている。水素結合のアクセシビリティは、結合様式によって異なり、天然セルロースの場合も、分子内水素結合の方が分子間水素結合より抵抗性である。そしてこの傾向は、苛性ソーダ溶液に浸漬したときにも、かなり高い苛性ソーダ濃度範囲まで同じように認められる。バクテリア・セルロース膜で行なった研究によると、セルロースのマイクロフィブリルは、恐らく生成のときに、直接に結晶性高分子として合成され、そのアクセシビリティは、精製および乾燥の過程で減少する（生成時約 45%、精製後 40%、乾燥後 31%）。

木材および木材セルロースのアクセシビリティの測定に、赤外線吸収スペクトルを利用することは、試料表面における散乱が大きいために、なかなか困難である。そこで、トリチウム交換を行なった後、試料の放射性を測定してアクセシビリティを計算し、木材、木材ホロセルロースおよび精製パルプについて、50~60% という値を得た。（要旨終）

セルロースの天然高分子としての性質は、大部分がその水酸基の作用によるものである。すなわち、普通のセルロース誘導体は、いずれも水酸基の反応によって生成し、固体状態のセルロースの物理的性質も、ほとんど水酸基の作用によるもので、紙の繊維間結合についても同じことがいえる。また、セルロースの溶解も、セルロースの水酸基にイオンまたは極性基が作用した結果起るのが普通である。

約 15 年前に、赤外線吸収スペクトルから得られた知見によると、乾燥状態にある種々のセルロースの水酸基は、ほとんどすべてが遊離の状態ではなく、ある種の水素結合を形成している。この場合、プロトン供与体は常に水酸基であり、受容体は他の水酸基または酸素である(1)。

セルロースと水あるいは水溶液との反応から、これらの水素結合のうちのあるものは、水によって切れ、水酸基または酸素と水分子との間に新しく水素結合が

* Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

** 国策パルプ工業KK・中央研究所

生成すると推定された。このような考えは、その後重水素交換法によって実証され、確立された。すなわち重水との交換反応で、セルロースの水酸基のある量は、OH 基から OD 基へ転移することが明らかにされた⁽¹⁾が、この交換反応は、水素結合の切断なくしては起り得ないと考えられるわけである。

この講義に引用した研究は、大部分が最近 4 年間に Prof. Prins, Dr. Sumi, Mr. Hale との共同研究として行なわれたものである。研究の進行順序にしたがって、再生および天然セルロースの順に、われわれの知見を説明することにする。そして最後に、木材および木材ホロセルロース、更にはセルロース単結晶に関する最近の研究についても言及するが、これらの研究は、現在進行中のもので、未完成のものである。

1. ビスコースから再生したセルロースのアクセシビリティ⁽²⁾

再生セルロースに関する研究では、試料はガラス上で薄膜に、または厚いセルロースゲルに調製したが、これらは、通常の工業用ビスコースから、硫酸アンモンでゆっくりと凝固させた後、希酸で再生させた。薄膜(厚さ 4~10 μ)は、そのまま測定に供したが、ゲ

第1図 天然セルロース(N)および再生あるいはマーセル化セルロースの単位胞の、分子鎖に対し垂直な断面の模型図

ル場合は、所定の処理が終わってから、マイクロームで薄い切片とした。このような形状の再生セルロースについて、重水中で重水素交換をした後、赤外吸収で解析して、いろいろと検討を行なった⁽²⁾。

第1図は、天然セルロース(セルロース I)およびマーセル化または再生セルロース(セルロース II)の結晶格子構造を示す。二つの単位胞の横断面図には、101, 101 $\bar{1}$ および 002 という主要格子面が示されているが、後述の水素結合の考察で、これらの面について言及することになる。

再生セルロースの乾燥薄膜の赤外線吸収スペクトルとして、第2図に、約 3600 cm^{-1} から約 2700 cm^{-1} の範

第2図 再生セルロースの重水蒸気による重水素化の前(I)後(II)の赤外線吸収スペクトル図⁽²⁾

囲にあらわれる OH および CH の伸縮振動による吸収を示した。遊離状態、すなわち水素結合を形成していない水酸基の場合、赤外吸収は 3640 cm^{-1} にあらわれるはずであるが、第2図で明らかなように、この吸収帯には極めて僅かな吸収があるだけである。すなわち遊離状態の水酸基は極めて微量(恐らく 1%)しか存在しないといえる。なお CH 伸縮振動の吸収は 2900 cm^{-1} にある。

重水蒸気による重水素交換で、赤外吸収は長波長側へ移動する。アクセシブルな OH 基は OD 基に転移し、2500 cm^{-1} に OD の伸縮振動の吸収があらわれる。そのときの OH 伸縮振動吸収帯の残りは、結晶構造のなかで水素結合を形成している非アクセシブルな OH 基を表わすピークと解釈できる。現在の解釈⁽³⁾によると、第2図の最初の二つの吸収ピーク(No. 1 および No. 2)は、グルコース基の OH₍₃₎ と隣接グルコース基の環酸素(O'₍₅₎)との間に形成されている分子内水素結合によるといえる(II)。

他の二つの吸収帯(No. 3 および No. 4)は、恐らく分子間水素結合によるものである。これらの測定結果から、再生セルロース中の OH 基は、大部分(約 80%)がアクセシブルな水素結合を形成しており、こ

の結合は重水中で容易に切れて、OD 基に交換されることが明らかとなった。なお CH 基は重水中で交換

第3図 アクセシビリティを異にする再生セル
ローズの OH(伸縮振動)吸収帯の強度比
 $h/h_0^{(2)}$

第4図 再生セルロースの末処理試料Aおよび20% NaOD 溶液による繰返し処理試料DのX線干渉強度分布曲線

しない。

苛性ソーダ溶液で処理すると、アルカリセルロースが生成するために、セルロースの結晶格子が拡大して、苛性ソーダ濃度の上昇にしたがって、全水酸基が重水交換に対し徐々にアクセシブルとなる。第3図に、No. 1~4のそれぞれの吸収ピークの吸光度 ($h_1 \sim h_4$) と第2図で0とマークした位置での吸光度 (h_0) との比 (h/h_0) を、アクセシブルでない OH 基の残量に対しプロットしたが、この図からわかるように、分子内水素結合 (No. 1 および 2) は、分子間水素結合 (No. 3 および 4) より、重水交換に対し抵抗性である。なお、苛性ソーダ溶液処理は、4~16%濃度の苛性ソーダの重水溶液で実施した。

再生セルロースを苛性ソーダ溶液で繰返し処理すると、**第4図**に示したように結晶化度が增大することが知られている。反復処理により、X線で測定した結晶化度は35%から47%に増加し、重水に対するアクセシビリティは81%から69%に減少したが、これらの結果は**第1表**に総括した。第1表のなかで、上から3行目の数値が他と関連ないように見えるが、

第1表 再生セルロースの結晶化度，アクセシビリティー，比重の苛性ソーダ溶液反復処理による変化

	処 理 前		処 理 後
試 料 形 態	Bulk	Film	Bulk
X線結晶化度 (乾燥時), %	35		47
比 重 (乾燥時), g/ml.	1.517		1.557
比重から求めた結晶化度 (乾燥時), %	(35) ^b		74
赤外吸収から求めたアクセシビリティ (湿潤時), %	81.5	87	69
〃 結晶化度 (湿潤時), % ^a	27.5	19	40

a. 湿潤試料の重水素交換に対するアクセシビリティ、ただし、赤外吸収は乾燥後の試料について測定した。
b. X線データから推算。

これは興味あることを示している。

もし比重として、結晶ならびに無定形セルロースに対して容認されている数値、すなわち 1.59g/ml および 1.49g/ml を用いて、結晶化度を計算すると、反復処理によって結晶化度は第1表に示したように35%から74%に増加することになる。X線ならびに赤外吸収の結果と比べて、この数値は非常識な結果である。そこでわれわれは、反復処理によって無定形領域の比重も増加すると解釈した⁽²⁾が、この考えは赤外吸収の結果によって実証された。すなわち、重水素交換後の試料の赤外線吸収スペクトル(第5図)を見ると、苛性ソーダ溶液による反復処理の結果、OD 吸収帯が長波長側へ移動し、水素結合の距離が短かくなっていることが認められる。

第5図 再生セルロースの末処理試料AおよびNaOH 溶液繰返し処理試料Dの O-D…O 吸収⁽²⁾

以上の結果は、無定形領域でのセルロース分子の充填が密になったことを意味する。赤外線吸収スペクトルにおける波数から、水素結合($\text{—O—H}\cdots\text{O—}$)の距離を計算すると、OD 吸収帯の移動は、無定形領域の比重が約2%増加したことを意味する。そしてこの数値で補正すると、比重から求めた結晶化度も、他の方法から求めた結果とよく一致する。

無定形領域におけるセルロース分子の充填密度が上記のように変化することは、例えばレーヨン繊維の性質などにとって、X線結晶化度より更に重要のように思われる。

赤外吸収にあらわれる吸収帯が、それぞれセルロー

第6図 セルロースⅡの101面の分子内および分子間水素結合に対する考え⁽³⁾⁽⁴⁾
A: 101面—Liang and Marchessault
B: 101面—Mann and Marrinan

スⅡの結晶構造中のどのような水素結合に帰属するかについては、未だに仮説の域を出ない。しかし、セルロースⅡの場合に、101面が最も強く水素結合を形成した面であることは確かなようである。この面の水素結合について、第6図に示したように、二通りの提案があるが、両者の主な相違点は、Mann および Marrinan が、 $\text{OH}_{(6)}$ と $\text{OH}_{(3)}$ との間にも分子内水素結合を考えたことである。二つの考え方のいずれが正しいとしても、No. 1 および 2 の赤外吸収ピークは、分子内水素結合をあらわすと思われる。これらの結合は、赤外吸収から考えると、他の結合よりも弱いように見えるが、重水素交換に対する抵抗性は大きい。この理由には、①分子内水素結合のために、分子鎖が剛直である、②分子内水素結合そのものはやや弱くても、OD 基に交換させるために OH 基をアクセシブルにするには、数個の結合が切断して、分子鎖の配列が乱れなければならない、ことなどが総合的に影響していると思われる。

2. 天然セルロースのマイクロフィブリルのアクセシビリティ⁽⁶⁾

天然セルロースの性質は、前記の再生セルロースの性質とは非常に相違している⁽¹⁾。第一に、天然セルロースの繊維構造は、やや明確なマイクロフィブリルの形態を含んでいる。このマイクロフィブリルは幅約 100Å で、そのなかにセルロース分子が平行にならび、部分的に結晶化している。植物細胞膜中では、マイクロフィ

第7図 二次膜のセルロース・フィブリル束の断面模型図⁽¹⁾

ブリルは束のような形をしているが、その配列状態を示すものとして、第7図のような断面模型図が考えられている。なおマイクロフィブリルは、細胞膜の面にはほとんど平行な101面で扁平である。

セルロースのマイクロフィブリルは、生物体内で生成するもので、セルロース分子が二次的に凝集して生ずるものではないとされている⁽⁶⁾。しかし、マイクロフィブリルは生成当時どの程度結晶化しているか、単離あるいは精製の過程で、それがどのように変化するか、という重要な疑問点は未解決に残されていた。

われわれは、*Acetobacter* を培養して得た新鮮なセルロース膜に対して、前記の重水素交換後赤外吸収により解析する方法を適用して、いろいろと研究した⁽⁶⁾。バクテリア・セルロース膜は、25°C の1%苛性ソーダ溶液中で反復して精製（1日ずつ7日間連続）し、洗液が中性となるまで洗滌した後、蒸留水中に貯え、冷所に保管した。精製膜は未乾燥の状態で、あるいは室温で乾燥した後、重水素交換処理に付した。

再生セルロースによる研究で、ゲル状セルロースを苛性ソーダ溶液中で処理すると、アクセシビリティが不可逆的に減少することを認めているので、培養基に生成した粗バクテリア・セルロースを重水中で精製し

第8図 バクテリア・セルロース膜の重水素化後（実線）および再水素化（後点線）の赤外線吸収スペクトル図⁽⁶⁾

て見た。すなわち、培養基に生成したゲル状のセルロース膜を、直ちに重水中に移して洗滌した後、1%苛性ソーダの重水溶液で精製したが、全処理過程を通じて、OD基がOH基に再交換するのを防ぐため、水または水蒸気との接触を完全に遮断した。この操作で、生成時の状態をそのまま保持したゲル状天然セルロースのアクセシビリティが求まると思われる。

バクテリア・セルロース膜のOH、CHおよびOD伸縮振動領域を第8図に示す。赤外吸収の測定は、まず未乾燥または乾燥膜を重水中で処理した後、窒素気流中で乾燥した試料について行なった。次に同一試料を蒸留水で処理して、アクセシブルなOD基をOH基に再交換し、乾燥後赤外吸収を測定した。この図から、初めての乾燥でアクセシビリティが低下すると、重水素交換後に水素再交換を行なっても、いくらかのOD基はそのままの形で残ることなどを認めることができる。

第9図 バクテリア・セルロース膜のOH伸縮振動吸収率⁽⁶⁾

赤外線吸収スペクトルのうちで、最も興味あるのはOH伸縮振動吸収帯である（第9図）。3640cm⁻¹に吸収が認められないので、遊離状態の水酸基は存在しないといえる。OH伸縮振動領域には4個のピークがある。すなわち、3350cm⁻¹に最も強いピークがあり、その両側に対称的に二つの弱いピークが、3405cm⁻¹と3305cm⁻¹の位置にあり、3245cm⁻¹に第4番目のピークがある。

重水素交換は、これらの4個の吸収帯に、それぞれ違った影響を与える。いまそれぞれの吸収帯ごとに、重水素交換前後の分子吸光係数の比率を求めると、吸収帯ごとに異なったアクセシビリティが得られる。4吸収帯がそれぞれどのような水素結合に帰属するかについては、Tsuboi⁽⁷⁾の説明があるが、これも完全というわけではない。現在、3350cm⁻¹の最も強い吸収は、002面の分子内水素結合（OH₍₃₎⋯O'₍₅₎）によ

第2表 重水に対するバクテリア・セルロース膜の全アクセシビリティ (赤外吸収を用いた測定)

	A 全アクセシビリティ %	B 抵抗性 OD 基全量 %	A-B ^a %
重水中で精製した膜	44.7	12.2	32.5
未乾燥膜	39.9	6.9	33.0
乾燥膜	31.4	4.4	27.0
乾燥膜 (15hr. 重水素化)	32.2	...	...

a. (A-B) は再交換可能な OD 基量に相当する。

るとされ、3405 および 3305 cm^{-1} の他の二つの弱い吸収帯は、それぞれ 10 $\bar{1}$ および 101 面にある分子間水素結合によるとされている。3245 cm^{-1} にある第4の吸収帯は、恐らく分子間水素結合と思われるが、確実ではない。

重水素交換に対する全アクセシビリティは、まず重水素交換の前後で、それぞれ、OH 伸縮振動の全吸収領域における分子吸光係数の積分値を求め、その比率から計算した。第2表の結果は、セルロース膜の全アクセシビリティが、測定前の処理によって変化し、次の順序で減少することを示している。未処理膜 (44.7%)、未乾燥の精製膜 (39.9%)、乾燥精製膜 (31.4%)。抵抗性 OD 基の量も同じ順序で減少する：他方、再交換可能な OD 基の量は、精製によっては変化しないが、乾燥過程で急激に減少する。重水処理の時間を、25 分 (5 分ずつ 5 回) から 15 時間 (8 回交換) に延長しても、その影響は少なく、アクセシビリティは 31.4% から 32.2% に増加するにすぎない。

以上の結果から、バクテリア・セルロースのフィブリルは、恐らく直接に、部分的に結晶化した状態で合成されると結論できる。また精製および乾燥によって

第10図 バクテリア・セルロース膜の乾燥試料 (点線) および 15 時間重水素化試料 (実線) の赤外線吸収スペクトル 図⁽⁶⁾

第11図 NaOD 重水溶液に対する OH 基の全アクセシビリティ (実線) および再水素化可能 OD 基量 (点線)⁽⁶⁾

A: 全アクセシビリティ (1 時間浸漬)
B: 再水素化可能 OD 基量 (1 時間浸漬)
C: 全アクセシビリティ (15 時間浸漬)
D: 再水素化可能 OD 基量 (15 時間浸漬)

結晶化度は増加し、再生セルロースの場合の結果と原則的に一致した。

苛性ソーダ溶液で膨潤させると、アクセシビリティは徐々に増加する。バクテリア・セルロース膜を、NaOD の重水溶液に浸漬して 27°C で処理し、重水で洗滌後、窒素気流中で乾燥して、赤外線吸収スペクトルを測定した⁽⁶⁾が、それはアクセシビリティが徐々に高くなることを明確に示した (第10図)。この場合も CH 基に交換は起らない。NaOD 溶液によるセルロースの膨潤は緩慢な反応で、この傾向は特に NaOD 濃度が高いときに著しい (第11図)。OH 基の全アクセシビリティとして求めると、15 時間処理しても、

第12図 重水およびNaOD重水溶液に対するOH基の、赤外吸収ピーク毎に計算したアクセシビリティ⁽⁶⁾
A: 15 値時間重水素化
B: 1 時間重水素化

第13図 バクテリア・セルロースのOH基の全アクセシビリティ (抵抗性 OD 基量と再水素化可能 OD 基量の和として図示)⁽⁶⁾

反応は平衡に達していない。なお16% NaOD 溶液に浸漬した場合、セルロース膜は約1時間後から破れ始めた。

再び吸収帯ごとに、重水素交換に対するアクセシビリティを考えることにするが、NaOD 溶液による実験で更に別の知見が得られた(第12図)。それぞれの吸収帯ごとにアクセシビリティを測定すると、分子内水素結合に帰属される 3350cm^{-1} の吸収で最低値が得られ、 $10\text{\AA}$ 面の水素結合に帰属される 3405cm^{-1} の吸収で最高値が得られ、その差は約2倍となった。

アクセシビリティをプロットした図から、セルロ

ースの結晶格子は約8%のNaOD濃度から膨潤し始め、OH基の約50%が、規則正しく分子が配列した、非アクセシブルな結晶領域のなかに存在することがわかる。NaODの濃度が増加すると、アクセシビリティも徐々に増大するという事実は、結晶領域から無定形領域に至るまで、セルロース分子の配列度は徐々に変化しているという考え方を実証するものである。このようなことは、第13図に更によく示されている。この図には、全アクセシビリティ、抵抗性および再交換可能なOD基量が、ブロックであらわされている。

以上の研究結果をもとに、われわれは、天然および再生セルロースのいずれの場合でも、分子内水素結合を形成しているOH基は、他のOH基よりも抵抗性が強く、アクセシビリティが低いと結論した。個々のOH基のアクセシビリティは、それが形成している水素結合のタイプによって全く異なっている。したがって、セルロース試料のアクセシビリティは、積分値(すなわち平均値)である全アクセシビリティとして表わすか、赤外線吸収スペクトルで、OH伸縮振動の特定の吸収帯ごとに求めるべきである。

3. 木材セルロースのアクセシビリティ

木材あるいはパルプ繊維の場合には、試料表面での散乱が大きいので、アクセシビリティの測定に、重水素交換後赤外吸収で解析する方法をそのまま適用することはできない。そこでこのような試料に対しては、トリチウム交換法が採用されている⁽⁸⁾。この方法では、試料をHTO(トリチウムを含んだ水)液またはHTO蒸気と接触させて、OH基の一部をOT基に交換する。セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを含んだ試料の全OH基量は、化学構造に関する最新の知見をもとにして計算し、この量とOT基量の比から水酸基の全アクセシビリティ(OA)を計算するが、このOAの値は、唐檜材の場合61%、樺材の場合53%である⁽⁹⁾。なおこれらの値には、それぞれ1、2%の抵抗性OT基が含まれている。

木材中のリグニンのアクセシビリティがわからないので、上記の実験結果からセルロースおよびヘミセルロースのアクセシビリティを求めることは、なかなかむずかしい。リグニンが完全にアクセシブルだと仮定して、上記の数値から唐檜材のホロセルロースのアクセシビリティを計算すると、約57%となる。なお針葉樹の精製パルプのトリチウム交換に対するアクセシビリティは、約58%と報告されている⁽⁸⁾。もしわれわれの測定結果が正しいとすると、木材中のヘミセルロースは、天然の状態で、X線的には無定形であ

っても、HTO 中におけるトリチウム交換に対しては、部分的にアクセシブルであるに過ぎないことになる。しかし、上記の説明にはいくらか飛躍的なところがあり、実験事実は更に考察を加えて別の機会に発表する予定である。

4. セルロース単結晶のアクセシビリティ

最近、再生セルロースの緻密な結晶が得られるようになったが⁽¹⁰⁾。すなわち水溶性の酢酸セルロースを、希薄水溶液の中でゆっくりと鹼化すると生成する。結晶化したセルロースは重合度約 50 で、アセチル基はほとんど含んでいない。この結晶は、いくらか不規則であるけれども、おおむね菱形で扁平で、線状ポリエチレンから調製した単結晶に類似している。

30~90°C の温度範囲で調製すると、セルロースⅡの結晶となるが、結晶化処理を 120°C および 150°C で加圧下に行なうと、セルロースⅣ(高温セルロース)の結晶が生成する⁽¹¹⁾。X線廻折から求めた結晶化度は、120°C および 150°C で調製したセルロース単結晶の場合、70~80%⁽¹¹⁾で、この値は、結晶化度が高い天然セルロースの場合に比敵する。しかし、これらの単結晶の重水素交換に対するアクセシビリティは 50~60%程度である⁽¹¹⁾。このような事実から、X線廻折で測定できる結晶部分が、かなり(数値として約 40%)アクセシブルだということで、論議が生じることであろう。

セルロースの結晶に関する研究は、現在進行の途中であるが、これまでの結果から、セルロースは単結晶に結晶化させることができ、ポリエチレンおよびポリアミドのような線状合成高分子と同じように、セルロースの場合も分子鎖が折畳み構造を形成すると解釈できる。この結論は、繊維形成のメカニズムと関連して重要である。

普通の再生方法で調製したレーヨン繊維は、セルロース分子鎖の折畳み構造を含んでいるように思われる。再生後は、分子鎖間に存在する沢山の水素結合が、相互に協力し合うように働くので、一旦生成した折畳み構造を解くことは極めて困難であろう。最近発達した高強力で収縮の少ないレーヨン繊維(例えばポリノジック繊維)の場合は、再生を遅らせて、ゲル状態で繊維を強く緊張している。このようにして調製した繊維

は、高度の配向を示すが、通常のレーヨン繊維より結晶化度が低いのが普通である。以上に述べた調製方法ならびに繊維の性質から考えて、新しい繊維の場合は、普通のレーヨン繊維に比べて、セルロース分子鎖の折畳み構造が起る可能性が少いように見える。

謝 辞

この講演のために私をお招きいただき、かつ日本訪問中大変御親切におもてなしいただいた紙パルプ技術協会ならびに繊維学会に対し、心から謝意を表します。

文 献

- 1) B. G. Rånby and S. A. Rydholm, "Cellulose and Cellulose Derivatives", Chapt. IV in "Polymer Processes," High Polymers, Vol. 10, Interscience, New York, 1956. 参照
- 2) A. J. Pennings, W. Prins, R. D. Hale and B. G. Rånby, J. Appl. Polymer Sci. 5, 676 (1961).
- 3) C. Y. Liang and R. H. Marchessault, J. Polymer Sci. 37, 385 (1959).
- 4) J. Mann and H. J. Marrinan, Trans. Faraday Soc. 52, 492 (1956).
- 5) J. R. Colvin, "A Review of Cellulose Fibrogenesis," presented at the American Chemical Society, Sept. 4, 1961, in Chicago, Ill., U.S.A.
- 6) Y. Sumi, R. D. Hale and B. G. Rånby, Tappi 46, No. 2, 126 (1963)
- 7) M. Tsuboi, J. Polymer Sci. 25, 159 (1957)
- 8) A. R. G. Lang and S. G. Mason, Can. J. Chem. 38, 373 (1960) および O. Sepall and S. G. Mason, Can. J. Chem. 39, 1934 (1961) 参照
- 9) Y. Sumi, R. D. Hale, J. A. Meyer, B. Leopold and B. G. Rånby, 未発表 (Tappi に投稿の予定)
- 10) B. G. Rånby and R. W. Noe, J. Polymer Sci. 51, 337 (1961)
- 11) Y. Sumi and B. G. Rånby, 未発表

図の訂正 第1図の右端 101 を 10 $\bar{1}$ に

御訂正下さい。

(本内容は昭和 38 年 5 月 29 日紙パルプ会館で講演しました)