処理し、ガスクロマトグラフィーによってペンチルアルコールの定量を行なった。なおペンタンジオールの生成は認められなかった。ガスクロマトグラフィーの条件は、ペンチルアルコールについては、内部標準物質としてアニソールを用い、PEG 20 M (15%) -ダイヤソリッド M, 120°C, ペンタンジオールの検索には FFAP (15%) -ダイヤソリッド M, 220°C である。

3・4 ジシamil-1-ペンチルボランの合成と反応

まず 0°C に保ったボランのテトラヒドロフラン溶液 2 ml (4×10^{-3} mol) に 0.84 ml (8×10^{-3} mol) の 2-メチル-2-ブテンを静かに加え、4 時間かくはんした後、1-ペンテン 0.42 ml (4×10^{-3} mol) を加え 20°C で 2 時間反応させた。反応中に遊離する低沸点生成物およびアルコール体の分析は 3・3 と同様に行なった。この場合生成するオレフィン は 2-メチル-2-ブテンのみであった。

3・5 ジシamilボランおよびトリシamilボランの反応

ジシamilボランは 3・4 の方法と同様にして合成し、DMSO と

反応させた。反応溶液の NMR スペクトル (CCl_4 中) には δ

0.72~1.05 (*m*, $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{B} \angle$), 2.04 (*s*, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$), 2.50

(*s*, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{S}}}-\text{CH}_3$) の吸収があり、これらの面積と内部標準物質として加えたベンゼンの吸収の面積と比較することにより、ジメチルスルフィド、ジメチルスルホキシドおよびシamil基を定量した。IR スペクトルには 1265 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} に吸収がある。

トリシamilボランは 3・3 の方法と同様にして 24 時間、20°C に保って合成し、DMSO と反応させた。ジメチルスルホキシドおよびシamil基の定量はジシamilボランの場合と同様に行なった。

(昭和 45 年 8 月 29 日日本化学会および化学関係学会連合秋季大会で一部講演発表)

三硝酸セルロース (II) の存在について^{*1,*2}

(昭和 44 年 9 月 16 日受理)

渡辺 貞良・今井 清・林 治助^{*3}

結晶化度および微結晶の配向度の異なる各種セルロース繊維を酢酸-硝酸および硫酸-硝酸混酸で硝化した。これら硝化物を過熱水で処理することにより従来のものより鮮明な X 線図を得た。

原料繊維の種類にかかわらず硝化前の結晶構造がセルロース I か II によってその硝化物の X 線図は異なり、それぞれ三硝酸セルロース I および II と区別されることがわかった。従来三硝酸セルロースに与えられていた単位胞は三硝酸セルロース I のものであり、三硝酸セルロース II については本研究により、 $a=12.30 \text{ \AA}$, $b=25.40 \text{ \AA}$, $c=8.55 \text{ \AA}$, $\beta=91^\circ$ と与えられた。

再結晶化前の三硝酸セルロース I' および II' をけん化するとそれぞれセルロース I および II を与える。すなわち硝化、けん化反応を通じてセルロース I 系と II 系の一貫した構造履歴現象がみられる。この原因はセルロース I 系と II 系とで分子鎖形態が相違しているためと考えられ、三硝酸セルロース I および II はそれぞれ “bent” 型および “bent-twisted” 型の分子鎖と考えられる。

再結晶化後の三硝酸セルロース I, II は共にけん化によりセルロース II となる。これは三硝酸セルロース I が結晶化により、“bent” 型分子鎖からやや “twist” した型に変化するためと考えられる。

1 緒言

Hess ら¹および友成²)はラミーおよびマーセル化ラミーを硝化して得られる三硝酸セルロースの X 線図に多少差のあることを認め、それぞれ三硝酸セルロース I および II の名称を与え区別した。しかし両者の X 線図の差は、赤道線干渉の面間隔のわずかの差や、層線干渉の分離状態および出現する干渉数の差といったもので異なった結晶構造とするには実験的根拠に乏しい。このような差は原料セルロースの結晶化度や、微結晶の配向度の相違によ

り起こり得ることである。特に従来の硝化物の再結晶化処理は不十分で、その X 線写真真は不鮮明であり干渉の詳細な検討は困難であった。そのうえ硝酸セルロースにおいては硝化度の変化により干渉の面間隔が変化したり、再結晶化処理によりある干渉点が消滅したりする事実が報告されている。

このためセルロース化学はもちろん硝酸セルロースに関する専門書においてもほとんどが三硝酸セルロース I, II の変態について述べておらず³⁾、またまれに記述した本においてもその存在を疑問視している⁴⁾。そこで本研究では結晶変態を明らかにするために次の諸点に着目して研究を行なった。すなわち、①有効な再結晶化法の検討、② X 線回折計による干渉強度の測定、③結晶化度、微結晶配向度等の異なる各種セルロース繊維原料の使用であ

*1 この報文を「硝酸セルロースの結晶構造に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報, S. Watanabe, J. Hayashi, K. Imai, *J. Poly. Sci.*, C 23, 809 (1968)。

*3 Sadayoshi WATANABE, Kiyoshi IMAI, Jisuke HAYASHI 北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北 13 条西 8 丁目。

1) C. Trogus u. K. Hess, *Z. Physik. Chem.*, (B), 15, 210 (1931)。

2) 友成九十九, 工化, 38, 150 (1934)。

3) E. Otto, “Cellulose and Cellulosederivatives” (1954); E. Treiber, “Die Chemie der Pflanzenzellwand”, Springer-Verlage (1957); 厚木勝基, “纖維素化学及び工業”, 丸善 (1956); F. D. Milers, “Cellulose Nitrate”, Oliver & Boyd (1955), p. 120 等。

4) 荒木綱男, “纖維素化学”, 産業図書 (1952) p. 296。

る。

また三硝酸セルロースの結晶構造と原料セルロースの結晶構造との関係、さらに硝化物をけん化したとき得られるセルロースの結晶構造の関係から、構造履歴現象を明らかにせんとするものである。

2 実 験

2.1 セルロースの硝化およびけん化

セルロース原料：精製ラミー、亜麻、もめん、パルプ、マーセル化ラミー、ホルチザン、強力レーヨンおよび普通レーヨン

硝化混酸：①硫酸：硝酸 3：1（重量比）～不均一反応系混酸。

②酢酸：硝酸 3：1（重量比）～均一反応系混酸

反応温度：0°C，反応時間：8～24 時間，混酸浴比：100 倍，硝化物のけん化は水硫化アンモニアにより 0°C，24 時間おこなった⁵⁾。

2.2 硝化物の再結晶化処理

セルロース硝化後の三硝酸セルロースは結晶性が悪いので、これを各種の熱媒体と処理条件で再結晶化させた。熱媒体として空気、窒素、水、メタノール、エタノール、グリセリン、シリコンオイル、50% 酢酸、氷酢酸を用い、処理温度 100～190°C，処理時間 5 秒～3 時間の各種条件で再結晶化をおこなった。このうち次の方法が最も良い結果を与えた。本報告に記載した再結晶化後の実験結果は特に断わったもの以外すべて次の条件によるものである。すなわち硝化物を長さ 2 cm のガラス棒に巻いて固定し、これを水を入れた小型のオートクレーブ中に入れ、150°C で処理した。加熱に用いた油浴の昇温速度は 2°C/min として、所定温度に達してからさらに 1 時間その温度を保持した。しかる後に放冷し、試料を取り出し風乾した。

2.3 硝化物の紡糸

三硝酸セルロース 20 g をアセトン 100 ml に溶解し、0.08 mmφ 26 孔の口金より 20°C の水中に紡糸した。捲取速度、毎分 90 m，紡出速度に対する捲取速度比 1～2.3。

2.4 X線回折法

繊維をできるだけ平行に並べ、アラビアゴム糊で固めた試料に対し、繊維軸に垂直にX線を照射して平板写真を得た。パルプ硝化物については、できるだけ繊維軸が紙面に平行になるよう薄く抄紙し、これを抄紙方向をそろえてはあわせX線を紙面および抄紙方向に平行に照射してX線写真を得た。本実験の場合干渉の面間隔を特に正確に測定するため、各X線試料の表裏に銅粉を付着せしめ、表および裏の銅粉による銅主干渉のデバイ環半径の平均から試料フィルム間距離を個々に算出した。X線源は $\text{CuK}\alpha$ 線 (Ni フィルター使用) 35 kV 50 mA で 1 mmφ のピンホールを用いた。

強度測定のためには、繊維を繊維軸の方向に並べ、ブロックに成型し繊維状X線回折試料とした。赤道線干渉強度の測定は、試料の繊維軸を試料板の表面に平行におき、繊維軸がX線と計数管を含む面に垂直になる様に、また子午線干渉強度の測定は試料の繊維を試料板の表面に垂直になる様におき、いずれも反射法で自記記録法によりおこなった。なおX線は、 $\text{CuK}\alpha$ (30 kV-20 mA, Ni フィルター) 線を用いた。

3 結果と考察

3.1 硝化物のX線写真

図 1 (a) にラミー繊維を硫酸-硝酸混酸で硝化して得られた硝化物 (素重量 N=13.4%) のX線写真を示した。再結晶化処理前の硝化物のX線図は不鮮明である。図 1 (b), (c) および (d) におおのラミー、木綿およびパルプの硝化物を 150°C で 1 時間過熱水処理した試料のX線写真を示した。Hess らは三硝酸セルロースの安定化処理において附随的に再結晶効果を見出したのであるが、再結晶化効果は十分とはいえない。各種の熱媒体による再結晶化法を検討した結果、過熱水処理が最も良い結果を与えた。

これは従来のメタノール処理、50% 酢酸煮沸処理^{6,7)} よりかな

図 1 三硝酸セルロース I の X 線図 (硫酸-硝酸混酸による硝化物)

(a) ラミー硝化物 (N%=13.4%) 再結晶化前、(b), (c) および (d) はそれぞれラミー、もめん (N%=13.6%) およびパルプ (N%=13.6%) 硝化物の 150°C 過熱水処理試料

表 1 三硝酸セルロース I と II の干渉点

a. 結晶性三硝酸セルロース I				b. 結晶性三硝酸セルロース II			
干渉点	強度	面間隔 (Å)	ミラー指数	干渉点	強度	面間隔 (Å)	ミラー指数
A ₁	最強	7.27	(101)	A ₁	強	7.07	(101)
A ₂	強	3.67	(202)	A ₂	中強	4.03	(201)
I ₁	強	4.48	(012)	A ₃	弱	3.54	(202)
II ₁	弱	7.37	(021)	I ₁	中強	4.75	(112)
III ₀	弱	8.57	(030)	V	弱	4.90	(050) +(150)
III ₁	微	5.57	(131)	VI	強	3.43	(170)
IV ₀	微	6.42	(040)	X ₀	弱	2.54	(0100)
IV ₁	弱	4.94	(140)				
V ₀	弱	5.13	(050)				
V ₁	弱	4.79	(150)				
VI ₀	極微	4.22	(060)				
VI ₁	強	3.73	(161)				
VII ₀	強	3.67	(070)				
VII ₁	強	3.53	(170)				
VIII ₁	中強	3.11	(180)				
IX ₁	弱	2.71	(091)				
X ₀	強	2.57	(0100)				
XI ₁	弱	2.30	(1110)				

干渉強度はX線写真とX線回折計から求めたものである。

5) B. Rassow u. E. Dörr, *Z. prakt. Chem.*, 108, 169 (1924).

り再結晶化効果が大きく、 N_0 , III_1 , V_1 等従来報告されていない干渉点が見られる。反応が比較的均一に進む酢酸-硝酸混酸による硝化物の場合も、窒素量 13.0% 以上のものではほぼ同一の結果で再結晶化効果における反応の均一性の影響はみられなかった。

表 1 (a) にこの X 線写真で観察される干渉点の強度と面間隔を示した。ラミーを硝化して得られる三硝酸セルロースの X 線図ならびに安定再結晶化処理による X 線図の変化については Hess, Trogus⁶⁾, 友成等⁷⁾の報告があるのでここでは詳しくふれない。

図 2 (a) にマーセル化ラミーを硫酸-硝酸混酸で硝化して得た硝化物 (窒素量 $N=13.6\%$) の X 線写真を示した。マーセル化ラミー硝化物の場合もラミー硝化物の場合と同様、過熱水処理していないものの X 線図は不鮮明であり、両者の間に有意差を見出すことは困難である。図 2 (b), (c) および (d) はそれぞれマーセル化ラミー、ホルチザンおよび普通レーヨンの硝化物を 150°C で過熱水処理したものの X 線写真である。表 1 (b) にこの X 線写真で観察される干渉点の強度と面間隔を示した。過熱水処理によって X 線図は、やや鮮明化しているのが認められる。しかしセルロース II を原料とするものは、いずれもセルロース I の硝化物の場合に比べると鮮明化は劣る。またセルロース I の硝化物はいずれも 6 次の強い層線干渉を示すのに、セルロース II の硝化物はいずれもこれが存在しない点ではっきり異なっている。酢酸-硝酸混酸による硝化物の場合も同様である。

ホルチザンは非常に結晶性もよく微結晶の配向も良い再生セルロースで、その酢化物の X 線図はラミー酢化物のそれよりもむしろ鮮明であるが、硝化の場合は図 2 (c) に見られるように、マーセル化ラミーや普通レーヨンの場合と同じ位に不鮮明であり、かつ 6 次の層線が存在しない。一方、天然セルロースを原料とす

るものは、もめんの場合はもちろんパルプのように結晶性の低いものでも過熱水処理により、非常に良く A_3 と I_1 が分離しており、6 次層線の存在も明瞭である (図 1 (d))。したがって再結晶化効果や 6 次層線の出現はセルロース原料の結晶化度や微結晶の配向度等、微細構造の影響よりも原料の結晶構造に依存しているものと考えられる。

3.2 硝化物の赤道線干渉および子午線干渉強度曲線

図 3 (a), (b) および (c) はそれぞれラミー、木綿およびパルプの硝化物の赤道線干渉強度曲線である。実線は、過熱水処理したものの赤道線干渉図である。また破線は過熱水処理していない硝化物の赤道線干渉図である。過熱水処理によって再結晶化効果が顕著に認められる。ただし、パルプの場合は繊維面配向をしたシート面を X 線反射面として X 線回折を行なったものである。

図 4 (a), (b) および (c) はそれぞれマーセル化ラミー、ホルチザンおよび強力レーヨンの硝化物の赤道線干渉強度曲線である。破線は再結晶化前、一点鎖線は 50% 酢酸煮沸処理 4 時間、実線は 150°C で 1 時間過熱水処理したものである。再結晶化前および 50% 酢酸煮沸処理試料では A_1 干渉以外はっきりしていない。

従来の再結晶化法はもちろん、過熱水処理においても 130°C 以下の処理では図 4 (a) における 50% 酢酸処理と同程度の再結晶化しかしない。このような干渉曲線では図 3 に示した再結晶化前のセルロース I の硝化物の干渉曲線との間に有意差を認めることができず、異なった結晶変態と結論することはできない。しかし 150°C で過熱水処理したものはいずれも A_2 , A_3 および I_1 干渉がはっきりピークとして認められるようになり、セルロース I の硝化物と明確に異なっていることを示す (図 4 実線)。

Hess¹⁾ および友成²⁾ はラミー硝化物の A_1 干渉の 2θ が $11^\circ 40' \sim 12^\circ 0'$ であるのに対し、マーセル化ラミー硝化物のそれが $12^\circ 12' \sim 12^\circ 25'$ であることを、両者が異なる結晶であるとする最大の根

図 2 三硝酸セルロース II の X 線図 (硫酸-硝酸混酸による硝化物)

(a) マーセル化ラミー硝化物 ($N\%=13.6\%$) 再結晶化前, (b), (c) および (d) はそれぞれマーセル化ラミー, ホルチザン ($N\%=13.6\%$) および普通レーヨン ($N\%=13.5\%$) 硝化物の 150°C 過熱水処理試料

6) C. Trogus u. K. Hess., *Z. Physik. Chem.*, (B) 12, 268 (1931).

7) 友成九十九, 工化, 37, 1084 (1934).

図 3 三硝酸セルロース I の赤道線干渉 (硫酸-硝酸混酸硝化物)

セルロース原料 (a): ラミー, (b): もめん, (c): パルプ

図 4 三硝酸セルロース II の赤道線干渉 (硫酸-硝酸混酸硝化物)

セルロース原料 (a)：マーセル化ラミー，(b)：ホルチザン
(c)：強力レーヨン

拠としている。しかし図 3, 4 の (a) の点線に見られるように再結晶化していないラミーおよびマーセル化ラミー硝化物の A_1 はともに $2\theta\ 12^\circ20'$ であり両者に差はない。Hess および友成はメタノール煮沸による安定化 (再結晶化) により混在する二硝酸セルロースが溶解し、その干渉が消失したため、これら干渉の影響を受けていた三硝酸セルロースの A_1 が低角側へ移動したと解釈している。

しかし本実験において空気その他、処理中に溶解のおそれのない各種熱媒体による再結晶化の場合も、セルロース I からの硝化物では常に A_1 干渉の低角側への移動が起こっており、この移動は結晶化そのものに関係している。

しかしセルロース II からの硝化物を 150°C 過熱水処理すると、 A_1 干渉に関する限りラミー硝化物と同程度に鮮鋭化され、しかもこの場合は A_1 干渉の移動がないことがわかった。したがって、両者の A_1 の 2θ の相違は有意義であり、ここではじめて Hess らの主張が意味をもつことになる。

硝化物の窒素量が低いとセルロース I および II のいずれから誘導した硝化物も A_1 干渉は低角側にずれている。しかし窒素量が 13% 以上の試料ではいずれも各自の一定の 2θ に落ち着くことがわかった。

図 5 (a), (b), (c) および (d) はそれぞれ、ラミー、もめん、マーセル化ラミーおよびホルチザンの硝化物の子午線干渉強度曲線である。

これら X 線回折計による結果と X 線写真の結果を検討すると、セルロース原料の種類によらず原料がセルロース I か II かによってその硝化物の干渉に次のような差が認められる。

(1) 赤道線干渉： 150°C 過熱水処理したセルロース I の硝化物では A_1 および A_3 がそれぞれ $2\theta=12^\circ5'\pm10'$ および $2\theta=24^\circ15'\pm10'$ に観察される。これに対して、セルロース II の硝化物では A_1 および A_3 はそれぞれ $2\theta=12^\circ30'\pm10'$ および $2\theta=25^\circ10'\pm10'$ であって、セルロース I の硝化物にくらべ、 A_1 の

図 5 三硝酸セルロース I および II の子午線干渉

セルロース原料 (a)：ラミー，(b)：もめん，(c)：マーセル化ラミー
(d)：ホルチザン

2θ においても実験誤差をこえる相違があるが、特に A_3 では 2θ で 1° とかなり大きな相違がみられる。さらにセルロース II からの硝化物ではいずれの場合もセルロース I からのそれには存在しない A_2 干渉が $2\theta=22^\circ10'\pm10'$ に出現する。

(2) 子午線および層線干渉：セルロース I の硝化物では、いずれも V_0 , VII_0 , X_0 の子午線干渉が見られ、亜麻、ラミーの場合はさらに III_0 , XV_0 , XX_0 が出現する。セルロース II の硝化物では配向の良い試料でも独立して出現するのは X_0 のみでありその強度も弱い。

また (0100) 干渉の 2θ はセルロース I からのものが $34^\circ50'\pm10'$ であるのに対し、II からのものは $35^\circ27'\pm10'$ と約 $30'$ の相違がある。この相違は原料の種類および測定試料を変えてくり返し、多数の測定をおこなった結果十分有意な差であることを確認した。

ラミー、亜麻、もめんの硝化物は VI_1 の強い層線干渉が存在するが、セルロース II の硝化物はいかなる原料からのものもこの干渉が存在しない。Hess らはマーセル化ラミーの硝化物において微弱ながら VI_1 が存在するとしているが、 150°C で過熱水処理で再結晶化した試料について詳細に検討した結果、これは層線上に拡散した 7 次層線干渉であって VI_1 でないことを確かめた。セルロース II からの硝化物は結晶性があまり良くなく、層線干渉も少ないが I_1 の他に 5 次、7 次、8 次の層線干渉が層線上に拡散しながらもかなり強く観察される。したがって VI_1 が出現しない理由をその結晶性の悪さに帰することはできず、セルロース II からの硝化物における本質的特徴であって赤道線干渉とともに、これら硝化物構造判定の重要な目安となる。

以上の事実からセルロース I から誘導される三硝酸セルロースと II から誘導されるそれとは異なった結晶構造をもつものであり、前者を三硝酸セルロース I、後者を三硝酸セルロース II と名

付けた Hess らの主張がはじめて実験的に確証された。ここで硝化物の呼称はそのX線図形によることとし、セルロース I および II の硝化物の再結晶時におけるX線図形を与えるような構造をそれぞれ三硝酸セルロース I および II とし、結晶化前の構造をそれぞれ I' および II' として区別することにする。

3.3 三硝酸セルロース I, II の単位胞

三硝酸セルロースの単位胞は、Mathieu⁸⁾と石原⁹⁾によって与えられている。これはいずれも三硝酸セルロース I のそれに相当するものであるが、そのパラメーターは両者の単位胞のとり方の相違を考慮してもなお相違がある。これを再検討した結果 $a=12.25 \text{ \AA}$, $b=25.75 \text{ \AA}$, $c=9.00 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ$ が得られた。繊維周期が $25.4 \text{ \AA}$ から $25.75 \text{ \AA}$ とやや長くなった以外は、Mathieu のものに一致した。各干渉点の指数は表 1 に示した。

三硝酸セルロース II の単位胞に関しては、従来何も報告されていない。干渉点は少なく、精密なパラメーターを求めることはできないが一応その決定を試みた。

まず b (=繊維周期) の値はすべての試料について $25.40 \pm 0.1 \text{ \AA}$ が得られる。この値は三硝酸セルロース I の繊維周期 ($25.75 \pm 0.1 \text{ \AA}$) よりわずかに小さい。この差は、(0100) の 2θ で $30'$ ($\text{CuK}\alpha$ 線) の相違に相当している。三硝酸セルロース II では分子鎖のねじれがそれだけ大きいことが分かる。

次に a , c , β の値を三つの赤道線干渉と層線干渉から Sauter の方法で求め三硝酸セルロース II の単位胞として $a=12.30 \text{ \AA}$, $b=25.40 \text{ \AA}$, $c=8.55 \text{ \AA}$, $\beta=91^\circ$ が得られた。このときの各干渉点の指数を表 1 に示した。

得られたパラメーターは三硝酸セルロース I のそれと非常に近似しているが、この単位胞によれば $\text{CuK}\alpha$ 線による (202) 干渉の 2θ は 12.4° となり、三硝酸セルロース I の場合より約 1° 高角側にずれ、実験事実と合致させ得る。

3.4 三硝酸セルロース I と II の間における転移

著者らは三酢酸セルロース I を過熱水蒸気で処理すると三酢酸セルロース II に転移することを報告した¹⁰⁾。しかし三硝酸セルロースの場合は過熱水または過熱水蒸気で処理しても単に結晶化が起こるのみで結晶変態間の転移は起こらない。

しかし三硝酸セルロース I および II をいったんアセトンに溶解し、溶液から再生すると、そのX線図はいずれの場合も三硝酸セルロース II になっていることがわかった。したがって三硝酸セルロース I から II への転移は三酢酸セルロースの場合ほど容易ではないが、溶解によって起こるといえる。セルロースおよびその誘導体において溶解再生時に得られる結晶構造が最も安定な型のようであり、適当な結晶化条件を与えるならばかなり結晶性の良いものが得られる。ラミーを硝化して得られた三硝酸セルロースをそのアセトン溶液から水中に湿式紡糸し 2 倍に延伸後過熱水処理した試料のX線写真を図 6 (a) に示した。X線写真は試料が三硝酸セルロース II であることを示している。やはり再結晶化によってあまり鮮明化しないが従来のものの中では最も鮮明で、特に三硝酸セルロース II の特徴的 A_2 干渉がはっきりしている。この試料のX線回折計による赤道線干渉図を図 6 (b) に示した。

図 6 アセトン溶液から紡糸した三硝酸セルロース繊維のX線図 (ラミーの硫酸-硝酸混酸硝化物)

(a): X線写真, (b): X線回折計による赤道線干渉曲線

三硝酸セルロースのアセトンおよび樟腦の付加化合物の生成およびその脱離再生、延伸、圧延等の物理的処理、膨潤剤下での熱延伸等の処理を行なった。しかしいずれの方法によっても三硝酸セルロース II から三硝酸セルロース I へは転移しなかった。両者の転移の不可逆性は、あたかもセルロース I と II の転移の不可逆性に対応するものと考えられる。

3.5 三硝酸セルロースのけん化

ラミー、木綿、マーセル化ラミーおよびホルチザンを酢酸-硝酸混酸で硝化後再結晶化処理を行なうことなく、けん化再生して得られたセルロースの赤道線干渉をそれぞれ図 7 (a), (b), (c) および (d) に示した。ラミー、木綿などセルロース I を原料としたもののけん化物はセルロース I の、またマーセル化ラミー、ホルチザン等セルロース II を原料としたものはセルロース II の結晶構造を与えそれぞれ出発原料の結晶構造に戻ることを示している。この現象は実験に用いた他のすべてのセルロース原料についてもいえる。また硫酸-硝酸混酸による硝化物についてもまったく同様である。

各種天然セルロースから得られる三硝酸セルロース I を 150°C 過熱水処理で再結晶化した後けん化した場合は、けん化物はいずれもセルロース II のX線図を与える。この代表例として図 7 (e) にラミーから酢酸-硝酸混酸を用いて得られた三硝酸セルロース I のけん化物の赤道線干渉図を示した。

セルロース II から得られる三硝酸セルロース II の場合は過熱水処理をした後にけん化したものも過熱水処理をしないでけん化したものと同じくセルロース II になる。その代表例として図 7 (f) にマーセル化ラミーを原料とする場合のけん化物の赤道線干渉図を示した。

ラミーから誘導した三硝酸セルロース I を再結晶化せずにけん化したもの A (セルロース I) および過熱水処理による再結晶化を行なった後けん化したもの B (セルロース II) を再硝化した。A および B の再硝化物を過熱水処理した後の赤道線干渉図を、それぞれ図 8 (a) および (b) に示した。(a) は三硝酸セルロース I の、(b) は II の構造を示している。さらに図 8 (c) および

8) M. M. Mathieu, *Compt. rend.*, 200, 143 (1935).

9) 石原昌訓, *工化*, 59, 119 (1936).

10) S. Watanabe, M. Takai, J. Hayashi, *J. Poly. Sci., C*, 23, 825 (1968).

図 7 三硝酸セルロースのけん化反応によって再生するセルロースの赤道線干涉

再結晶化処理前にけん化した場合 原料セルロースがそれぞれ、(a): ラミー (b): もめん、(c): マーセル化ラミー、(d): ホルチザン
150°C 過熱水処理後にけん化した場合 原料セルロースが、(e): ラミー、(f): マーセル化ラミー

図 8 硝化ラミーけん化物の再硝化試料ならびにその再けん化試料の赤道線干涉

(a): 再結晶化前にけん化した試料の再硝化物、(b): 150°C 過熱水処理後けん化した試料の再硝化物、(c): (a) を再結晶化せずに再けん化したもの、(d): (a) を過熱水処理後再けん化したもの

(d) に A の再硝化物 (三硝酸セルロース I) を再結晶化せずに再びけん化したものと過熱水処理後けん化したものとの赤道線干涉図をそれぞれ示した。前者はセルロース I (少量 II が混在する) であり後者は II である。B の再硝化物 (三硝酸セルロース II) の場合は再結晶化前後のいずれのけん化物もセルロース II であった。またラミー硝化物を溶解紡糸して得られる三硝酸セルロース

図 9 セルロースと三硝酸セルロースの結晶構造の関係

II の場合もけん化物は常にセルロース II であった。

図 9 は以上の結果を要約したものである。このセルロースと三硝酸セルロースの間の結晶構造の関係をみると、過熱水処理により再結晶した三硝酸セルロース I がセルロース II にけん化されるという例外を除けば、セルロース I と三硝酸セルロース I、セルロース II と三硝酸セルロース II がそれぞれ深い関係にあることがわかる。このように硝化、けん化反応の間も元の構造が記憶されている原因は何であろうか。

セルロース I と II で単位胞中の分子鎖のパッキング状態が異なりその分子間水素結合状態が異なることはよく知られているが、両者の繊維周期は同じであり、分子鎖形態の上で本質的相違があるとは従来考えられていない。

しかし構造記憶現象の原因を分子鎖パッキング状態の相違に求めると次報¹¹⁾に述べるように明らかにパッキング状態の異なるセルロース結晶変態から同一の三硝酸セルロース I (または II) が与えられることが説明できない。著者らはセルロース II の結晶構造解析を行ない、その分子鎖形態が I のそれと明確に異なることを報告した^{12,13)}。したがって記憶現象の原因は分子鎖形態の相違に帰すべきである。そうすれば、硝化反応あるいはけん化反応によって分子鎖間の相互距離や配置が原料のそれとまったく異なった状態に変化させられたにもかかわらず、一貫して元の構造を記憶していることをよく説明できる。すなわち三硝酸セルロース I の分子鎖骨格形態は、セルロース I の分子鎖形態とまた、三硝酸セルロース II の分子鎖骨格形態はセルロース II の分子鎖形態と近似しているものと考えられる。

ここで高温で再結晶化後の三硝酸セルロース I がけん化によって、セルロース II に再生されるのは再結晶化中に分子鎖形態が変化したためと考えられるが、これについては後に討議する。

3-6 三硝酸セルロース I と II の分子鎖骨格

三硝酸セルロース分子鎖骨格形態はグルコース環形とグルコース環をつないでいる酸素橋酸素のまわりの回転の状態が決まる。著者らは三硝酸セルロース I の分子鎖は繊維周期内に 5 個のグルコース環を含み、環形は半舟型をとっていることを前報で報告した¹⁴⁾。

11) 渡辺, 林, 工化, 74, 1427 (1971).

12) 渡辺, 林, 工化, 73, 1890 (1970).

13) 渡辺, 林, 升田, 増田, 工化, 73, 2058 (1970).

14) S. Watanabe, J. Hayashi, K. Imai, J. Polym. Sci., C, 23, 809 (1968).

三硝酸セルロース II の場合も繊維周期は I とほぼ同じであり、また比重より考え繊維周期内にやはり 5 個のグルコースユニットを含むこと、硝酸基導入によるイス型への転換の必然性はセルロース II の場合も同様と考えられることなどから、三硝酸セルロース II のグルコース環も半舟型に変化していると考えるのが自然であろう。

このように考えると、三硝酸セルロース I と II の間の分子鎖形態の相違は、グルコース環を結合している酸素橋酸素のまわりの回転状態にあると考えねばならない。

著者らはセルロース II の結晶構造解析においてその分子鎖形態はセルロース I の “bent” 型と異なっており、酸素橋酸素の廻りで回転している “bent-twisted” 型であることを報告している¹²⁾。そこで一つの試みとしてセルロース I と II のグルコシッド結合状態をそのままに維持してグルコース環をイス型から半舟型へ転換させたときの分子鎖骨格はどのように変わるかを幾何学的計算によって求めてみた。

この計算の基準として、セルロース I に関しては Jones¹⁵⁾ の構造を、セルロース II として、著者らの構造モデル¹²⁾を用いた。

図 10 (a) および (b) はそれぞれセルロース I およびセルロース II のグルコシッド結合の状態を変えないで半舟型グルコース環を連結した分子鎖モデルにおける各原子の繊維軸方向からの投影図である。二つの分子鎖モデルとも大略 5 回らせん構造となりグルコース環は 6 番目でおおよそ最初の位置にもどる。1 番目と 6 番目のグルコース環の対応する原子の繊維軸方向平均距離は近似的に繊維周期に相当する。セルロース I からのものは 25.4 Å であり、II からのものは 25.2 Å で、後者の方がやや短くなる。これは三硝酸セルロース I および II の繊維周期がそれぞれ 25.75 Å および 25.4 Å で、三硝酸セルロース II の方が短いことと傾向が一致している。

図 10 (a) と (b) を比較してわかるように、セルロース II の分子鎖から誘導した分子鎖モデルの方が 5 回らせん構造からのずれが大きい。これはセルロース II のグルコシッド結合状態が “twist” していたために起こったことである。これは三硝酸セルロース II が I に比べ結晶性の悪いことと関係している可能性がある。

以上のことからセルロース I と三硝酸セルロース I の間の分子鎖形態の類似はグルコシッド結合状態がほとんど twist していないことに、セルロース II と三硝酸セルロース II の間ではそれが、twist していることにありとえられる。すなわち硝化、脱硝反応においてグルコシッド結合状態の大きな変化が起らないことにより、分子形態が維持されたままセルロース I → 三硝酸セルロース I、セルロース II → 三硝酸セルロース II の相互転移が起こるのであろう。“bent” 型分子鎖では H₁-H₄' の水素間距離が 1.9 Å 前後と接近しすぎているが twist によって長くなることから “bent-twisted” 型の分子鎖の方が安定であり、これがセルロース II → I また三硝酸セルロース II → I への転移を困難にしていると説明できる。“bent” 型分子鎖は溶解や高膨潤、膨潤剤下での高温処理等により安定な “bent-twisted” 型へ転換するのである

15) D. W. Jones, *J. Polym. Sci.*, 32, 371 (1958).

図 10 セルロース I および II のグルコシッド結合の状態を変えないで半舟型グルコース環を連結した分子鎖モデルにおける各原子の繊維軸方向からの投影図

図中の数字はその原子が属するグルコース環の番号
(a): セルロース I, (b): セルロース II

う。三硝酸セルロース I が過熱水処理後、けん化するとセルロース II を再生するのはこのためと思われる。

著者らは前報¹⁴⁾で三硝酸セルロース I が再結晶化によって 5n 次の子午線干渉の他に (070) が強く出現し、5 回らせん構造からはずれてくることを見出し、グルコース環をグルコシッド結合のまわりに “twist” させることにより説明できることを報告した。硝酸基が再結晶化処理により安定な配置に落着こうとし、その結果として分子鎖に “twist” が起こると考えられる。A₁ 干渉の低角側への移動はこのことと関係している可能性がある。

ここで問題になるのは、三硝酸セルロース I が過熱水処理により分子鎖を twist させるならば、なぜその時三硝酸セルロース II へ転移しないのかということである。これは三硝酸セルロースとして最も安定な結晶構造は分子鎖がセルロース II 程 twist しない状態であり、この状態で twist が停止したと考えることにより説明できる。この中程度に twist した分子鎖骨格をもつ三硝酸セルロース I がけん化されると、熱力学的に不安定側にあるセルロース I の “bent” 型分子鎖へもどることはできず、さらに twist してセルロース II となるであろう。

逆にセルロース II から誘導される三硝酸セルロース II は、安定な三硝酸セルロースの結晶を作るには、分子鎖が “twist” しすぎておりまた再結晶化処理によっても “twist” の程度を減ずる方へ転移することが困難なため、十分な結晶化が起らないのであろう。したがって三硝酸セルロース II は真に安定な結晶変態ではなく三硝酸セルロース I の不安定型と見なすこともできる。三硝酸セルロース II は I とことなり、再結晶化において A₁ 干渉の移動がないが、このことは再結晶化における分子鎖形態の変化が起らないことによく対応するようである。