



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セルロースのミセル構造に関する研究（第1報）：均一硝化反応による天然セルロース繊維のミセル構造に関するX線的研究
Author(s)	渡辺, 貞良; Watanabe, Sadayoshi; 赤堀, 忠義 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 43, 95-110
Issue Date	1967-05-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40827
Type	departmental bulletin paper
File Information	43_95-110.pdf



セルロースのミセル構造に関する研究 (第1報)

— 均一硝化反応による天然セルロース繊維の
ミセル構造に関する X 線的研究 —

渡 辺 貞 良*

赤 堀 忠 義*

(昭和41年11月29日受理)

A Study on the Micellar Structure in Cellulose (I)

— An X-ray Study on the micellar Structure in Native Cellulose
Fiber Using a Homogeneous Reaction of Nitration —

Sadayoshi WATANABE

Tadayoshi AKAHORI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, N. 12, W. 8, Sapporo, Japan.

Abstract

To date it has been generally accepted that the nitration reaction in cellulose in a sulfuric-nitric acid-water system with a large proportion of sulfuric acid and a small proportion of water gives a micellar-heterogeneous reaction, and that the nitration of a sulfuric-nitric acid-water system with a large proportion of water or the nitration reaction of an acetic-nitric acid system gives a micellar-homogeneous reaction (permutoid reaction).

But it was previously reported by Watanabe et. al. the former gives a fibrillar-heterogeneous reaction and the latter gives a micellar-heterogeneous type of reaction.

This present work was undertaken to study the micellar structure of native cellulose. The decrease of the micellar dimension and the decrease of crystallinity of cellulose I of mildly nitrated ramie prepared in an acetic-nitric acid system were measured by an X-ray diffraction method.

In the early stage of nitration the micellar dimension of cellulose was observed to show a great decrease relative to the decrease in the crystallinity thereof. With the progress of nitration the decrease in crystallinity of cellulose becomes predominant over the decrease in the micellar dimension thereof.

From this result the possibility that there are portions of different crystallinity within a micell of native cellulose and that the inner part has a high crystallinity and outer part has a relatively low crystallinity was suggested.

* 応用化学第四講座

1. 緒 論

天然に得られるセルロースと試薬との反応は複雑な繊維構造の固相間に試薬が浸透しながら起る。

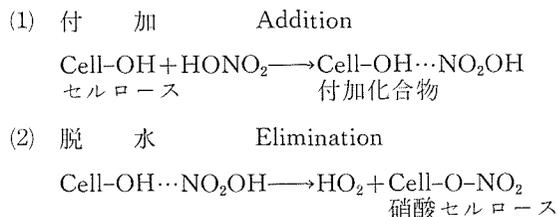
セルロースの硝化反応は従来、硫酸分が大で水分の少ない硫酸—硝酸—水系混酸による場合はミセル不均一反応であり、含水量の多い硫酸—硝酸—水系混酸あるいは酢酸—硝酸系非水混酸による硝化反応はミセル均一反応（ペルムトイド反応）であると考えられてきた¹⁻⁹⁾。しかしながら、渡辺ら^{10,11)}は従来ミセル不均一反応と考えられている反応が硝化の進行に伴いセルロースのミセルディメンジョンの変化なしに結晶量のみが減少することなどを明らかにして、この反応はよりマクロな単位のフィブリル不均一反応であることを主張した。さらにミセル不均一反応といわれている反応では、硝化によりセルロースの結晶量はミセルディメンジョンの減少を伴いながら減少していくが、相当反応が進行してもなおセルロースの干渉が認められることをX線的に確かめ、これらの反応はミセル不均一に進行することを明らかにした。

そこで、本研究では硝酸分の少ない酢酸—硝酸系非水混酸を用いて、穏和なミセル不均一反応によるラミーの硝化を行ない、そのミセルディメンジョンおよび結晶量の減少量を追求して、それらの結果から天然セルロースのミセル構造を考察した。

2. 実 験

2-1 硝化反応機構

セルロースの硝化反応は次のように進行する¹²⁾。



まず(1)の付加反応が起り、セルロースの硝酸付加化合物 (*Knecht* 化合物) が生成する。次いでこれは脱水反応によって硝酸セルロースが生成する。この場合(1)の付加反応が迅速に進行し、(2)の脱水反応が律速段階になるときはミセル不均一反応（ペルムトイド反応）となる。(この逆の場合はフィブリル不均一反応となる。)本実験では、このミセル不均一反応の条件として次のような混酸を調製した。

2-2 硝化反応試薬およびセルロース試料の調製

2-2-1 試薬の調製

(1) 硝酸は市販の発煙硝酸（比重 1.52, 98~99%）に 5:1（硝酸:硫酸）の割合で硫酸を加え、その混合酸を 30~40°C にて減圧蒸留し、100%硝酸とした。

(2) 酢酸は市販の99%以上氷酢酸をまず酸アルカル滴定にて酸量を定量し、その残分を水分として、その水分が酢酸に変化しえる計算量の無水酢酸を加え、これを常圧蒸留して100%酢酸を得た。

2-2-2 硝化混酸の調製

上記の硝酸および酢酸をあらかじめそれぞれ適当量褐色瓶に秤取して冷却した。次いで酢酸中に硝酸を徐々に注入し、攪拌しながら10°C以下において酢酸-硝酸系硝化用混酸を調製した。混酸組成は次の二種とした。

(a) $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH} = 45/55$ (wt.)

(b) $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH} = 50/50$ (wt.)

2-2-3 セルロース試料の調製

セルロース試料としては、代表的な天然セルロースでまた実験的にも取り扱いの便利なラミーを用いた。ラミーは粗ラミーを下記の方法で精製した精製ラミー繊維を用いた。まず、粗ラミーを100倍量の1%-カセイソーダ水溶液中で煮沸(98°C)した。この操作は浸漬液が着色しなくなるまでくりかえした。水洗後、1%-酢酸水溶液にて中和後水洗し、さらに0.1%-砒酸水溶液で漂白し、再び1%-カセイソーダ水溶液に浸漬した後水洗し、1%-酢酸水溶液で中和、水洗、風乾した。このようにして精製したラミー繊維は α -セルロース99.2%のセルロース試料であった。

2-3 セルロース試料の硝化

前項のように調製した二種の組成の酢酸-硝酸系混酸をセルロース試料の50倍量とり、0°Cにおいて各時間硝化した。

硝化時間は0, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 8, 24時間の10点とした。反応時間終了後試料を混酸中より取り出し、直ちに多量の蒸留水中に投入して、メチルオレンジ指示薬が変色しなくなるまで水洗した。その後12時間蒸留水中に浸漬して完全に脱酸後、風乾した。

2-4 硝化試料の硝化度測定

硝化度の測定はルンゲ法によって行なった¹³⁾。すなわち、 P_2O_5 入減圧デシケーターで十分乾燥した硝化セルロース試料の0.3~0.5gを精秤し、これをルンゲ式窒素計のカップに入れ、約5ccの濃硫酸を加えて溶解した。完全に溶解後窒素計内に注入し、約10ccの濃硫酸で窒素計のカップを洗い、この洗液も先の溶解液に加えた。次に3分間窒素計を振盪して水銀と反応させ、発生した NO_2 ガスを測定して、次式を用いて $N\%$ を算出した。

$$N\% = \frac{(b-f) \times V \times 273}{760 \times (273+t) \times W} \times 0.06257$$

ただし、 b = 測定時の気圧 (mmHg)

f = $t^\circ\text{C}$ の水の蒸気圧 (mmHg)

t = 測定時の温度 ($^\circ\text{C}$)

V = 窒素計内に発生したガス量 (cc)

W = 採取試料の重量 (g)

2-5 X線法によるセルロースのミセルディメンジョンおよび結晶量の測定

2-5-1 ミセルディメンジョンの測定

調製した硝化セルロース試料において、硝化度の増加に伴うセルロースミセルのディメンジョンの減少を追跡するため、セルロースの赤道干渉からミセル幅を、また子午線干渉からミセル長を測定した。その測定には渡辺ら¹⁴⁾の方法に準じた。まず硝化試料繊維を可及的平行に並べ、アラビヤゴム糊で固めて赤道線トレース用の試料を成型した(図1-a)。次いでガイガー自記式X線装置にて、反射法によりこの試料の赤道線干渉図を得た。次に赤道線干渉トレースに用いた試料を繊維軸に垂直な方向に約1.5 mmの長さに切りそろえ、繊維横断面がX線照射面になるように試料ホルダーに充填した(図1-b)。このように成型した試料によって赤道線干渉トレースと同様に子午線干渉図を得た。これらの干渉図から、Scherrerの式を用いて赤道線干渉の(002)干渉の半価幅からミセル幅を、子午線干渉の(040)干渉の半価幅からミセル長を求めた。

$$\text{Scherrerの式} \quad \beta = K\lambda/D \cos \theta$$

ただし、 β = 干渉の補正半価幅 ($\beta = \sqrt{B_2 - b_2}$)

$$K = 0.9$$

θ = 干渉のブラッグ角 (°)

D = ミセルディメンジョン

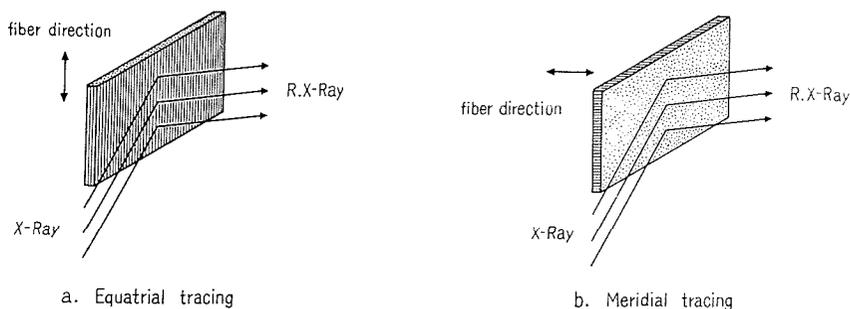


Fig. 1. Schematic diagram of specimen for X-ray tracing.

2-5-2 結晶量の測定

硝化の進行に伴うセルロース結晶量の減少を追跡した。それらのセルロースの結晶量測定には、先に筆者らが報告した測定法¹⁵⁾を用いた。すなわち、200 mesh フルイ下の粉末状繊維試料に標準物質として同粒度の銅粉末を一定量均一に混入し、試料ホルダーにつめた。そして試料ホルダー面に垂直な方向から均一に圧縮し、種々の密度すなわち面配向の程度を変えた試料を調製して一連の干渉強度を求め、天然セルロース(セルロースI)の(002)干渉強度と銅の

干渉強度とをそれぞれ比較した強度比を密度に対してプロットした。また一方、試料ホルダーに平行な方向から圧縮した試料について同様な操作をし、両者の一連のプロットを結ぶ二直線の交点をその試料の干渉強度としてとった。そして未処理ラミーの干渉強度を1.00とし、硝化試料の干渉強度の相対値を算出して結晶量の変化を表わした。

使用したX線装置は、理学電機KK製ガイガーフレックスで、X線は30 kV, 20 mAにてCuK α 線(Ni-filter)を用いた。反射法ゴニオメーターを使用し、Scale factor 16~8, time constant 2, Scanning および Divergence Slit はそれぞれ1°, Receiving slit は0.2 mm, Scanning speed は1/2°/min, Chart speed 600 mm/h で自記記録した。なおミセルディンジョン測定にも同様のX線条件とした。

3. 実験結果および考察

45%, 50%の硝酸を含む酢一硝系混酸によるラミーの硝化反応速度をFig. 2に示す。またTable 1, 2の第2欄に硝化時間に対する硝化ラミーの硝化度を掲げた。HNO₃/CH₃COOH=45/55の混酸による硝化は非常に緩慢に進行し、8時間硝化したラミーの硝化度がわずかにN=1.13%, 24時間硝化してもN=4.58%にすぎない。一方、HNO₃/CH₃COOH=50/50の混酸による硝化では、1.5時間でN=1.45%, 24時間でN=9.12%に達した。硝酸セルロースはモノエステルがN=6.79%, ジエステルがN=11.11%, トリエステルがN=14.14%であるから、本実験で調製した硝酸セルロースは、ほとんどモノエステルにも達しない低硝化度のものである。これらのX線図をFig. 3に示した。

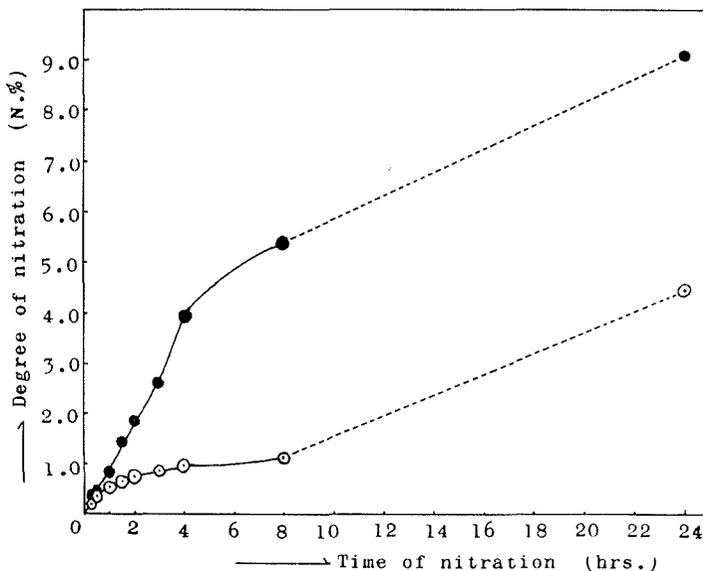


Fig. 2. Reaction rate of nitration of ramie (0°C).
 —○—: in HNO₃/CH₃COOH = 45/55 mixed acid.
 —●—: in HNO₃/CH₃COOH = 50/50 mixed acid.

Table 1. Degree of nitration, Crystallinity and micell dimension in nitrated ramie by $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ mixed acid.

Time of nitration (hrs.)	Degree of nitration (N.%)	Crystallinity		micell width to plane (002)		micell length to plane (040)		Area of micell cross section		micell volume	
		obs. value cell I (002) Cu (111)	relative value	obs. value (Å) r	relative value r/r_0^*	obs. value (Å) l	relative value l/l_0^*	obs. value r^2 (Å $\times 10^2$)	relative value r^2/r_0^{2*}	obs. value $a^2\ell$ (Å $\times 10^5$)	relative value $r^2/l/r_0^2\ell_0$
Raw ramie	0.00	1.10	1.00	56.5	1.00	214	1.00	31.9	1.00	68.3	1.00
0.25	0.22	1.03	0.94	54.9	0.97	313	0.996	30.1	0.94	64.1	0.94
0.5	0.35	1.00	0.91	53.7	0.95	212	0.986	28.8	0.91	61.1	0.90
1.0	0.53	0.96	0.87	52.0	0.92	208	0.972	27.0	0.85	56.1	0.82
1.5	0.66	0.95	0.86	50.1	0.89	206	0.962	25.1	0.79	51.7	0.76
2.0	0.75	0.93	0.85	47.8	0.85	205	0.957	22.8	0.72	46.7	0.69
3.0	0.84	0.90	0.82	45.0	0.80	204	0.954	20.2	0.63	41.2	0.60
4.0	0.95	0.89	0.81	43.7	0.77	203	0.950	19.1	0.60	38.8	0.57
8.0	1.13	0.79	0.72	43.0	0.76	202	0.944	18.5	0.58	37.4	0.55
24.0	4.45	0.57	0.51	36.6	0.70	196	0.916	15.7	0.49	30.8	0.45

* r_0, ℓ_0 are value in raw ramie (same Table 2).**Table 2.** Degree of nitration, Crystallinity and micell dimension in nitrated ramie by $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ mixed acid.

Time of nitration (hrs.)	Degree of nitration (N.%)	Crystallinity		micell width to plane (002)		micell length to plane (040)		micell Area of cross section		micell volume	
		obs. value cell I (002) Cu (111)	relative value	obs. value r (Å)	relative value r/r_0	obs. value (Å) l	relative value l/l_0	obs. value r^2 (Å $\times 10^2$)	relative value r^2/r_0^2	obs. value (Å $\times 10^5$)	relative value $r^2/l/r_0^2\ell_0$
Raw ramie	0	1.10	1.00	56.5	1.00	214	1.00	31.9	1.00	68.3	1.00
0.25	0.34	0.94	0.84	54.2	0.96	211	0.986	29.4	0.92	62.0	0.91
0.5	0.45	0.81	0.74	44.6	0.80	204	0.953	19.9	0.62	40.6	0.59
1.0	0.81	0.68	0.62	39.4	0.70	200	0.935	15.5	0.49	31.0	0.45
1.5	1.45	0.58	0.53	36.9	0.65	192	0.897	13.6	0.43	26.1	0.38
2.0	1.85	0.54	0.49	36.5	0.64	188	0.879	13.3	0.42	25.0	0.37
3.0	2.60	0.52	0.47	34.1	0.60	185	0.864	11.6	0.37	21.5	0.32
4.0	3.95	0.46	0.42	31.9	0.57	178	0.832	10.2	0.32	18.2	0.27
8.0	5.38	0.24	0.22	28.3	0.50	166	0.776	8.0	0.25	13.3	0.20
24.0	9.12	0.20	0.18	26.9	0.48	136	0.636	7.2	0.23	9.8	0.14

硝化初期の低硝化試料ではほとんどセルロースのみの X 線図を示し、 $N=1\%$ 以上になるとわずかに硝酸セルロースの干渉が混入してくるのがみられる。 $N=5\%$ 以上になると、セルロース I の干渉は非常に弱くなり、 $N=9.12\%$ の試料ではセルロースと硝酸セルロースの干渉が混合して干渉の判別が困難になる。しかしこれらほとんどの X 線図はセルロース I の干渉が明瞭であり、本研究の目的に有効な試料が得られたことになる。

これらの硝化試料におけるセルロース I のミセル幅とミセル長の値を Table 1, 2 の第 5, 7

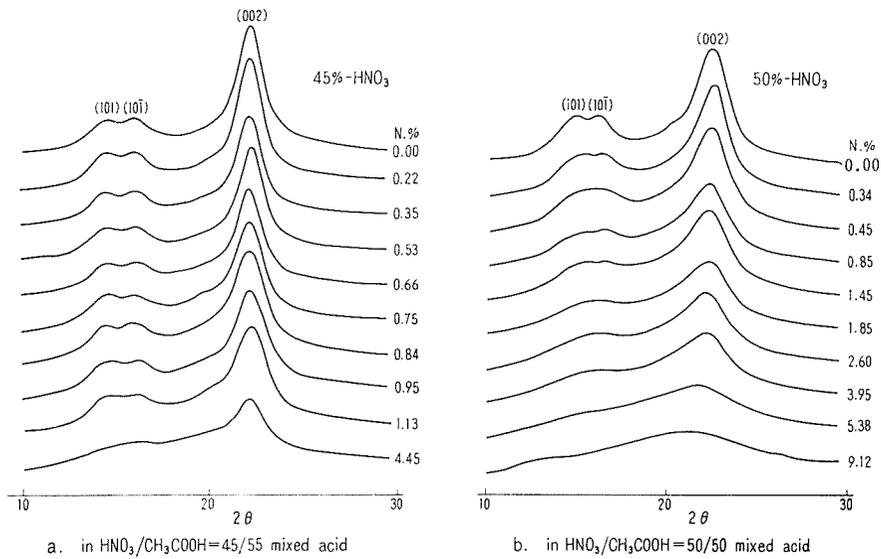


Fig. 3. X-ray diffractogram of Ramie and nitrated ramies.

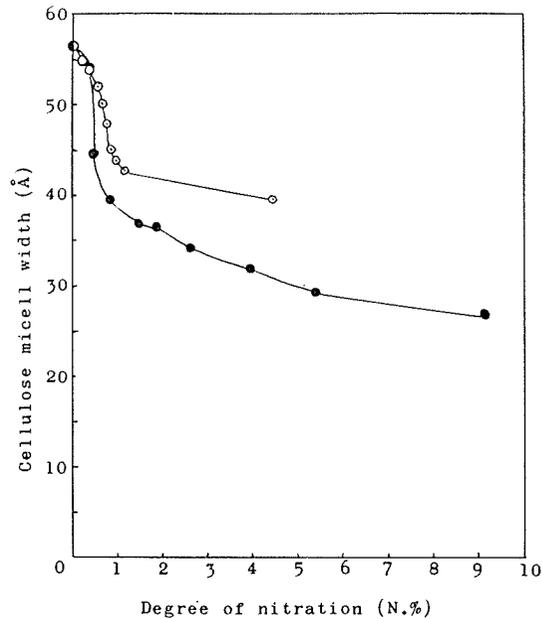


Fig. 4. The change of cellulose micell width during nitration.

—○—: in $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3=45/55$
 —●—: in $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3=50/50$

欄に掲げた。また硝化度に対するミセル幅の変化を Fig. 4 に、ミセル長の変化を Fig. 5 に示した。二系列の混酸による硝化試料では、ミセル長はいずれも硝化度によってあまり変化しないが、ミセル幅は両系列とも硝化度 1% 位までの間に著しく減少し、その後は硝化度の増加とと

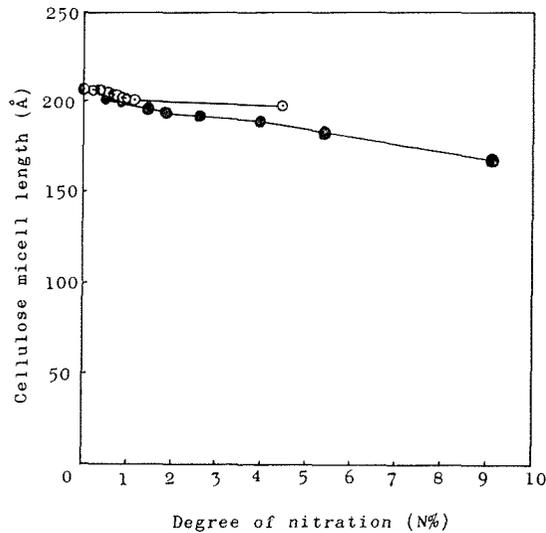


Fig. 5. The change of cellulose micell length during nitration.
 —○—: in $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ mixed acid.
 —●—: in $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ mixed acid.

もに漸減する。しかし同程度の硝化度におけるミセルディメンジョンの値は混酸組成によっていくらか異なっており、硝酸分の多い混酸による硝化の方がミセルディメンジョンの減少はやや大きい。これらの減少程度を明確に知るために未処理ラミー試料のミセルディメンジョン (r_0, l_0) を 1.00 としたときの硝化物中のセルロースミセルディメンジョン (r, l) の相対値を算出した。それらの値を Table 1, 2 の第 6, 8 欄に掲げた。またそれぞれの硝化度におけるセルロースミセル幅およびミセル長の出発試料に対する相対値を Fig. 6, 7 にプロットした。 $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ 混酸による硝化試料のセルロースミセル幅の減少は $N=1\%$ 付近までは極めて急激で、出発試料のミセル幅に比べて約 25% 減少している。ミセル長はこの付近でわずか 5% 減少するにすぎないが、ミセル幅はミセル長の減少に比べて約 5 倍の減少率である。また $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ の混酸による硝化ラミーのセルロースミセル幅の減少は、 $N=1\%$ 付近で 30% となり、前者よりいく分大きく減少しているが、ミセル長に対するミセル幅の減少割合は前者と同じく 5 倍程度である。このようにいずれもミセル長に対してミセル幅の著しい減少を示すことは、セルロースの硝化反応において混酸の侵入が主にミセルの横方向からミセル軸中心へ向って起ることを示すものと考えられる。

次にそれぞれの硝化試料におけるセルロース I の (002) 干渉から求めたミセル幅 (r) を 2 乗してミセル横断面積 (r^2) とし、さらにミセル長 (l) を乗じてミセル体積 (r^2l) を求めた。セルロースミセル断面積および体積を Table 1, 2 の第 9, 11 欄に、また未処理ラミーに対する相対値 ($r^2/r_0^2, r^2l/r_0^2l_0$) を Table 1, 2 の第 10, 12 欄に掲げた。

一方、それぞれの硝化試料におけるセルロースの結晶量を測定したが、これらの値を

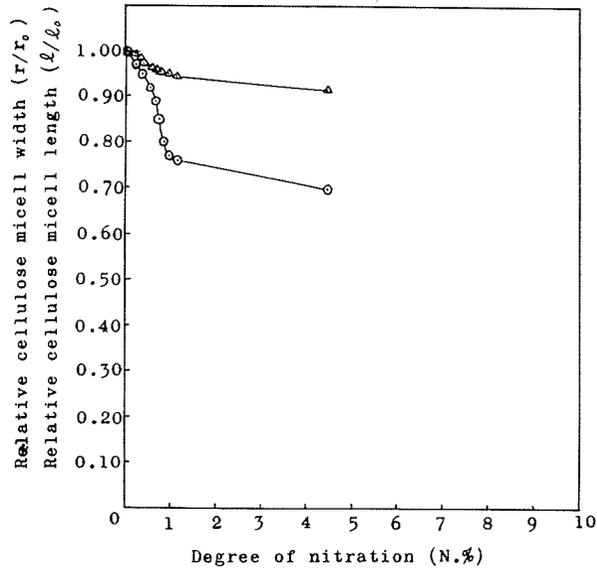


Fig. 6. The change of relative cellulose micell dimension during nitration by $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ mixed acid.

—○—: Relative cellulose micell width (r/r_0).
 —△—: Relative cellulose micell length (l/l_0).

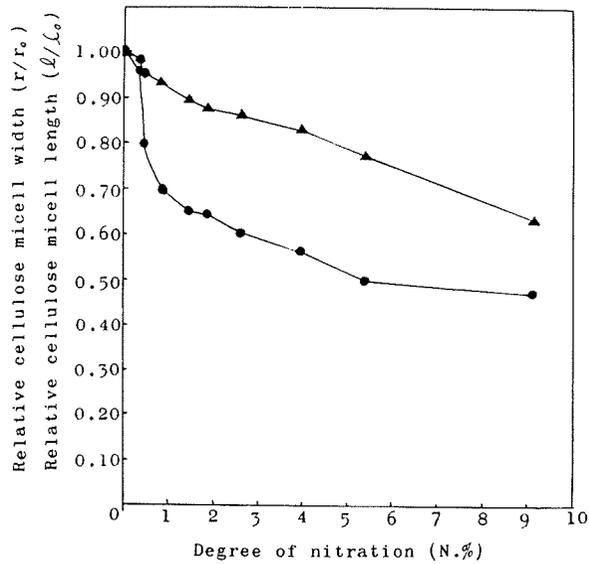


Fig. 7. The change of relative cellulose micell dimension during nitration by $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ mixed acid.

—●—: Relative cellulose micell width (r/r_0).
 —▲—: Relative cellulose micell length (l/l_0).

再生したセルロースはセルロース I の結晶格子を形成しないで非晶性セルロースまたはセルロース II の結晶格子を形成すると考えられる。しかしここでは、先に示した X 線図 (Fig. 3) のようにセルロース II が生成したことの確認はできなかった。ただ $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ 混酸による硝化ラミーの X 線図では、セルロース I の (002) ピークの 2θ 位置が小角度側にわずかに移動したのを認めたので、セルロース I の (002) 干渉の他にセルロース II あるいはそれに類似した干渉が混入しているとも考えられる。この点については今後の検討を必要とする。

Fig. 8 の硝化度とセルロース結晶量との関係は 45% 硝酸含有混酸による硝化試料では $N=1\%$ 付近で屈曲点をもつ。50% 硝酸含有混酸による試料はそれより大きな硝化度においてこの傾向が現われている。これはセルロースミセル内での混酸の作用が、混酸組成とセルロースミセルとの相互関係によって影響されることを暗示している。

Fig. 9, 10 に硝化度の増加に伴うセルロースミセルの体積および結晶量の減少を示した。これらはいずれもミセル体積の減少と結晶量の減少状態とが大略的に近似しており、これらの反応はミセル不均一反応であることを示すが、正確には両者の減少割合は少くも一致していない。Fig. 9 に示した $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ 混酸による硝化試料では、硝化初期の $N=1\%$ 付近まではセルロースミセル体積の減少が結晶量の減少に比べて著しく、 $N=1.13\%$ では出発試料に対し、ミセル体積は 50% に低下する。また Fig. 10 に示した $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ 混酸による硝化試料でもこの傾向がみられる。Fig. 11 に結晶量を横軸に、ミセル体積を縦軸

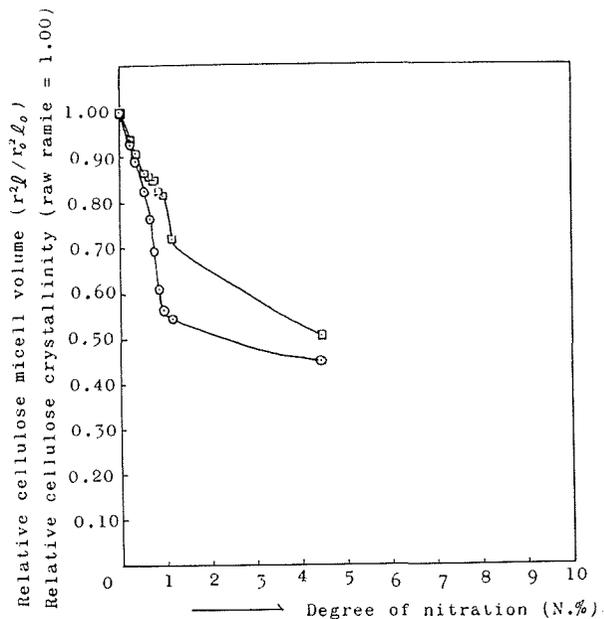


Fig. 9. The change of cellulose micell volume and crystallinity during nitration by $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ mixed acid.

—○—: Relative cellulose micell volume (r^2l/r^2l_0).

—□—: Relative cellulose crystallinity (raw ramie = 1.00).

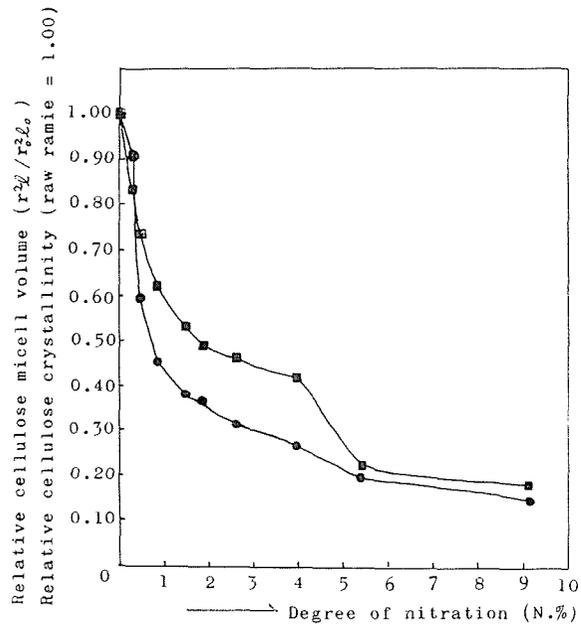


Fig. 10. The change of cellulose micell volume and crystallinity during nitration by $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ mixed acid.
 —●—: Relative cellulose micell volume ($r^2_2/r^2_{2_0}$).
 —■—: Relative cellulose crystallinity (raw ramie = 1.00).

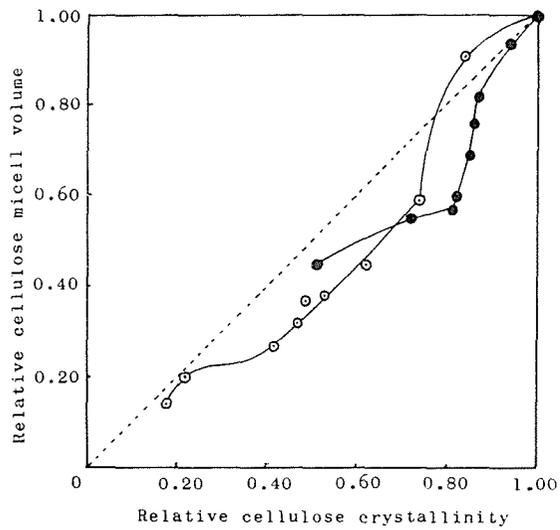


Fig. 11. The relation between micell volume and crystallinity of cellulose in nitrated ramies.
 —●—: in $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ mixed acid.
 —○—: in $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ mixed acid.

にとって、それぞれの値をプロットした。この図の点線で示した直線は結晶量とミセル体積が一次関係で減少する場合であるが、セルロースミセルが均一な構造であるならば、実測値はこの直線に添うはずである。しかしながら、得られた結果は Fig. 11 に示すように、 $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=45/55$ 混酸による硝化では、硝化のごく初期の段階ではセルロースのミセル体積と結晶量の減少割合が一致するものの、その後結晶量の減少割合に比べてミセル体積の減少割合は著しくなる。 $N=0.95\%$ 以上の硝化度を示す試料では逆にミセル体積の減少より結晶量の減少が著しくなっている。すなわち、この曲線は屈曲点をもつ。また硝化初期から屈曲点までの結晶量とミセル体積の減少割合も一定傾向を示さないが、これはセルロース繊維試料中のミセルの大きさに大小があり、試料中の全体のミセルが均一に同程度の硝化を受けないで、より小さなミセルは内部まで試薬の浸透を許し、そのためにこれらのミセルは消失して、試料中のセルロースミセル数が減少するためと考えられる。

$\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}=50/50$ 混酸による硝化では、前者より試料におけるミセル内への試薬の浸透性がよいと考えられるので、エステル化および硝酸付合物の脱酸によるセルロースの非晶化が顕著になると考えられる。

いずれにしろ、このように極めて硝化度の低い硝酸セルロースでもセルロースミセル体積およびその結晶量の減少が著しいのは、本実験で用いた混酸による均一硝化反応がエステル化に先立ち、非晶化が起ると考えてよいであろう。それ故、セルロースミセル内での硝化反応は次のように進行すると考えられる。今 Fig. 12 を用いて説明すれば、まず A 部分に試薬が浸透してこの部分は膨潤して付加化合物を生じ、セルロースの水素結合が切断する。この A 部分は試薬の浸透速度が大であり、そのうちの一部はエステル化するが、他の大部分は付加化合物から硝酸セルロースに転換する前に水洗によりセルロースにもどる。しかしもとの水素結合状態を再現しないので X 線的に測定するセルロースミセルのディメンジョンは大きく減少する。それにもかかわらず、ミセルディメンジョンの減少割合に対して結晶量の減少が小さいのは、結晶性 X 線反射強度が主としてミセル中心部 (C) の反射能に依存するためと考えられる。

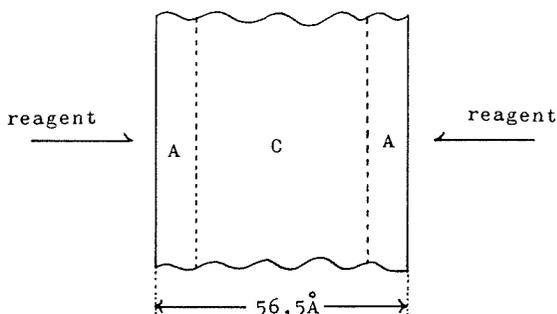


Fig. 12. The schematic diagram of a portion of longitudinal section of a micell in native cellulose fiber.

A: accessible portion; C: non-accessible portion.

この段階からさらに反応が進めば、A部分が完全にエステル化し、次いで反射能の大きいミセル中心部(C)が攻撃される。この部分では試薬の浸透速度が小さく、膨潤する部分はミセル外側から層状に起り、膨潤部分は付加化合物からエステル化物へ進みまた一方水洗によって非晶性セルロースも生じる。その結果、ミセルディメンジョンの減少より結晶量の減少が顕著になると考えられる。このようなミセル内での硝化反応過程は、硝酸分の多い酢酸一硝酸系混酸ほど膨潤能が大きいのでセルロースの水素結合の切断度合が大きくなり、X線の結晶性反射強度は弱くなる。

以上の結果より、天然セルロース(ラミー)のミセルは従来考えられてきたような繊維軸方向へ非晶部分と連続するフリンジミセル状構造^{16~23)}ではなく、Fig. 13に示すような、主に横方向に結晶状態の異なった部分から形成されている構造であると考えられる。すなわち、天然セルロースミセルは中心部がより *Non-Accessible* なX線反射能の大きい結晶部分であり、その外側の部分はいく分結晶性の低い部分のため中心より *Accessible* であり、X線反射能の小さい部分であると結論づけられる。

著者らはここで天然セルロースミセル(セルロースI)の構造について上述のような構造の可能性を提示した。さらに再生セルロース(セルロースII)のミセル構造についても検討中である。また赤外線吸収スペクトルによって得られた知見も報告する予定である。

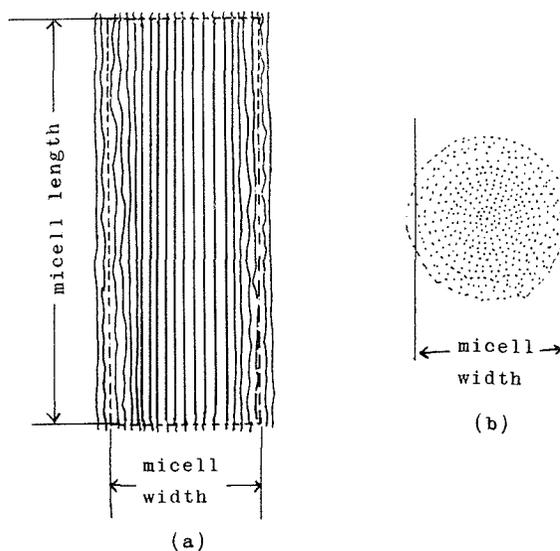


Fig. 13. The schematic diagram of micell structure in native cellulose fiber.

(a) Longitudinal section.

(b) Cross section.

4. 総 括

1) 酢酸—硝酸系混酸を用いてセルロースのミセル不均一反応による硝化を行ない、天然セルロース繊維のミセル構造を検討した。

2) 均一硝化すなわちミセル不均一反応では反応初期に急激なセルロースミセルディメンジョンと結晶量の減少が起る。これは生成した硝酸付加化合物 (*Knecht* 化合物) が水洗によって脱酸されセルロースにもどるが、その際に非晶性セルロースを生じると考えられる。

3) この反応によるセルロースのミセルディメンジョンの減少は主にミセル長軸に直角な方向 (横方向) から試薬が浸透することを示している。

4) 硝化度の増大に伴うセルロースのミセルディメンジョンと結晶量との減少割合は一定ではない。硝化反応初期では結晶量の減少に対してミセルディメンジョンの減少が著しいが、次いでミセルディメンジョンの減少より結晶量の減少が顕著になる。

5) 以上の結果より、天然セルロース繊維のミセル内には結晶性の異なった部分があり、その中心部はより *Non-accessible* な X 線反射能の大きい結晶性部分であり、その外側は中心部より *Accessible* な X 線反射能のより小さい、結晶性のやや劣る部分であると結論した。

文 献

- 1) Mark, H.: Physik und Chemie des Cellulose, S 183 (1932).
- 2) Meyer, K. H.: Die Hochpolymeren Verbindungen II, S 258 (1940).
- 3) Meyer, K. H. u. Mark, H.: Ber., **61**, 593 (1928). Meyer, K. H. u. Mark, H.: "Der Aufbau der Hochpymeken Org. Naturstoffe," S 122 (1930).
- 4) Herzog u. Nórway-Sjabó: Z. Physik. Chem., **130**, 616 (1927).
- 5) Trillant: Trans Faraday Soc., **29**, 85 (1933).
- 6) Hess, K.: Z. Elektrochemie, **40**, 193 (1934).
- 7) 友成九十九: 工化, **57**, 1078, 1084, 1091, 1447 (昭9).
- 8) 金丸競: Helv. Chem. Acta, **17**, 1429 (1934).
- 9) 石原昌訓: 織工, **9**, 171 (昭8).
- 10) 渡辺貞良: 工化, **47**, 561, 723 (昭19) など. 硝化綿工業, 113 (1953), 硝化綿協会.
- 11) 渡辺貞良, 遠藤武男: 日化会第15年会講演要旨集, 260 (1962): ibid. 16年会, 472 (1963).
- 12) 渡辺貞良: セルロースハンドブック, 286, (1958), 朝倉書店.
- 13) 渡辺貞良: 高分子実験学講座 (12), 150 (1960) 共立出版.
- 14) 渡辺貞良, 井上貞行: 工化誌, **64**, 45 (1961).
- 15) 渡辺貞良, 赤堀忠義: 北大工学部研究報告, 第35号, 259 (1964).
- 16) Meyer, K. H.: Kolloid-Z., **53**, 8 (1930). Serfriz, W.: Amer. Nat., **63**, 410 (1929).
- 17) Stuart, H. A. (Editor): "Die Physik der Hoehpdymereen Vol. 3, (1956) Springer-Verlag, Berlin.
- 18) Mark, H.: J. Phys. Chem., **44**, 764 (1940).
- 19) Hess, K., Mahl, H. and Gütter, E.: Kolloid-Z, **155**, 1 (1957).
- 20) Mauersberger, H. R. (Editor): "Mathews' Textile Fibers", 6th edition (1954), John Wiley and Sons, New York.
- 21) Ott, E., Spurlin, H. M. und Grattlin M. W., (Editors): "Cellulose and Cellulose Derivatives" Part 1, 2nd. edition (1954), Interscience Publishers, New York.

- 22) Battista, O. A.: "Fundamental of High Polymers", (1958), Reinhold Publishing Co., New York.
- 23) Cumberbirch, R. J. E. and Harland, W.G.: J. Text. Inst., **50**, T 311 (1959) など.
- 24) 渡辺貞良, 井上貞行: 日化会第 14 年会講演要旨集, (1961).