



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	セルローストリアセテートIIの結晶構造
Author(s)	高井, 光男; Takai, Mitsuo; 渡辺, 秀明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 82, 109-118
Issue Date	1976-12-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41382
Type	departmental bulletin paper
File Information	82_109-118.pdf



セルローストリアセテートIIの結晶構造

高井光男* 渡辺秀明**
林 治助* 渡辺貞良***
(昭和51年6月30日受理)

A Study of Crystal Structure of Cellulose Triacetate II

Mitsuo TAKAI Hideaki WATANABE Jisuke HAYASHI
and Sadayoshi WATANABE
(Received June 30, 1976)

Abstract

The crystal structure of cellulose triacetate (TAC) II was studied by x-ray analysis with a chain conformation of "Bent and Twisted" type.

A super lattice having dimensions of $a=21.76 \text{ \AA}$, $b=10.45 \text{ \AA}$ (fiber axis), $c=21.58 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=76.55^\circ$ and a sub-cell having dimensions of $a=10.88 \text{ \AA}$, $b=10.45 \text{ \AA}$, $c=10.79 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=76.55^\circ$ were employed to harmonize a plane lattice structure and experimental data of TAC II. All equatorial diffractions of TAC II were explained by the sub-cell.

In the obtained structures, methyl groups came in contact with the adjacent carbonyl groups on neighbouring chain at van der Waals radii in the sheet structure, while the contacts in TAC I were on the surface of the sheet structure.

Molecular chains of TAC II protruded from the surface of the sheet structure, and were in gear with them in the next sheets. This structure appears to explain that the recrystallization of TAC II was difficult and after the recrystallization the decrystallization there of was also difficult.

1. 緒 論

TAC I および II の結晶構造に関する従来の研究状況は前報に述べたとおりであって、その詳細はわかっていない。本報は前報の TAC I の結晶構造研究に引続き TAC II の結晶構造を明らかにせんとするものである。

TAC II は I と同様、単位胞中に多くの軽原子を含むが重原子を含まず、対称性も特別良くはないので、その X 線データのみでは構造解析が困難である。そこで、付加的情報として偏光赤外などの結果を取り入れると共に、セルロースおよび TAC I の結晶構造との関係を考慮することにより解析を行なった。セルロース I から容易に TAC I が得られるが、TAC II は得にくい。一方、セルロース II からは TAC II ののみが得られ、TAC I は生成しない事実がある。これは TAC

* 応用化学科第四講座

** 帝人(株)

*** 北大名誉教授

の分子鎖骨格形態がセルロース II 型、すなわちベント・ツイスト型であるためと考えられるので¹⁾この形態に基づいて解析を行なった。また、セルロースから TAC I さらに TAC II と繊維状のまま結晶形が容易に変化して行くことから、結晶構造上、互いの変換が無理なく説明のつくものの方が可能性が高いと考えて、解析を進めた。

2. 実験方法

2.1 TAC II 試料の調製

TAC II 試料としては商業用 TAC 繊維、アーネル (C 社製, DS=2.84) を用いた。アーネルを 230°C, 133% 熱延伸処理で結晶化後、さらにガラス枠に巻きつけ、170°C, 2 時間オートクレーブ中で過熱水蒸気処理を行ない、高度に結晶化させてこれを結晶性 TAC II 試料とした。この他、TAC II キャスティングフィルム (F 社製, DS=2.87) を 190°C で熱ロールをかけながら 120% 延伸した試料も用いた。

2.2 X 線回折法

前報^{*)}と同じ方法で行なった。

3. 結果および考察

3.1 平板カメラおよびワイゼンベルグカメラによる結果

Fig. 1 は TAC II の平板カメラ (垂直法) による X 線回折写真である。各干渉点の分離が非常に良く、鮮明な繊維図形を与えている。TAC I にくらべ干渉点の数は 2 倍以上も多く、赤道線で 9 個、1 次層線 9 個、2 次 8 個、3 次 6 個、4 次 1 個の合計 33 個を確認した。赤道線、1 次 2 次層線については Sprague らの報告とほぼ同じであるが、3 次層線には彼等の報告にはない 3.05, 2.78 および 2.55 Å の三つの干渉点を観測した。一方、子午線干渉は 2 次と 4 次他に、3 次の近くに強い干渉 2 個が観測され、その内 1 個はこの写真で子午線干渉と区別がつかない。Sprague らは TAC I と同様に、これを子午線干渉としている。しかし、傾斜法平板写真および赤道ワイゼンベルグ写真から子午線干渉でないことが明確となった。Fig. 2 A および B は傾斜法による TAC II の平板写真およびその模写図、また、Fig. 3 は赤道ワイゼンベルグ写真で両者とも子午線軸を境として明確に分離している (Fig. 2・B ↑ 印, Fig. 3)。この他、ディフラクトメーター透過法による傾斜法子午線ラジアルトレースからも、この 3 次の強い干渉が子午線干渉でな

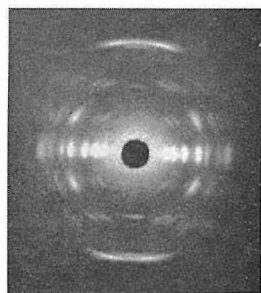


Fig. 1. X-ray photograph of TAC II by perpendicular method with Laue camera.

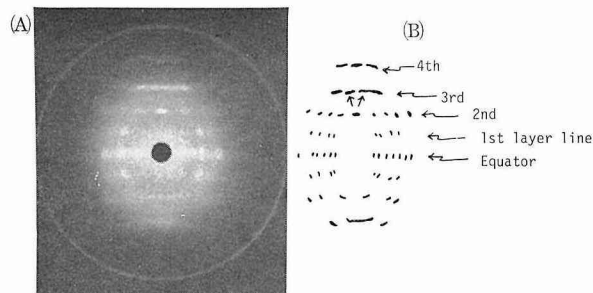


Fig. 2. X-ray photograph and its schematic diagram of TAC II by inclination method with Laue camera. The photograph was taken in order to confirm that there was the third meridional reflection or not.

* 高井光男・渡辺秀明・林 治助・渡辺貞良. 北大工学部研究報告. 82 号, セルローストリアセテート I の結晶構造

いことを確認した。

3.2 ピストルカメラによる TAC II の 面間隔測定

平板カメラにくらべ、当研究室で試作したこのピストルカメラの特徴は次の2点である。

(1) 同一面間隔をもつ干渉がフィルム上で入射 X 線に垂直な方向の直線上に現われる。したがって、各干渉の解析が容易であり、また、高配向の測定に適している。さらに Polanyi 層線が楕円に似た曲線上にあらわれる。

(2) 平板カメラでは、通常、繊維軸に垂直または垂直に近い結晶面は捕えにくく、しかも回折 X 線の長さが高角度干渉ほど長くなり強度的に不利となる。これに対し、このピストルカメラでは高角度干渉ほど回折 X 線の長さが短くなり強度的に有利となる。しかし、配向性の良好な試料でないが高角度側干渉点の分離が特に悪くなる。

Fig. 4・A および B は TAC II のピストルカメラ写真とその模写図である。Fig. 4・B の破線 (---) より左側の干渉群は従来法では観測されていなかったもので、1 次層線 5 個、2 次 6 個、3 次 3 個、4 次 6 個、5 次 2 個の合計 22 個が新しい確認された。これらは結晶構造解析を精密化する上で貴重な知見を与えてくれるものと思われる。

Table 1 は平板カメラ、ワイゼンベルグカメラ (赤道写真)、ピストルカメラの各写真から実測した TAC II の各干渉面間隔を従来の文献値と比較して示した (* 印は従来の文献に報告されていない干渉を示す)。

2.3 ディフラクトメーター反射法による TAC II の赤道線および子午線干渉 の解析

Fig. 5 はディフラクトメーター反射法による TAC II の赤道線ならびに子午線干渉の回折図である。Table 2 にこれら回折図から実測した各干渉の面間隔を従来の文献値と共に示した。

赤道線干渉に関する限り Dulmage の結果とよく一致し、Sprague らの結果に不備な点が多い。しかし、写真法で得られた層線干渉の結果は逆に Dulmage の結果より Sprague の結果と比較的良く一致している。

子午線干渉の回折図で一見 (030) のように見える 3 次子午線干渉付近の強い干渉は、傾斜法

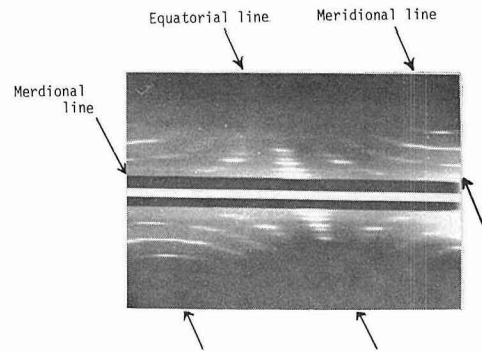
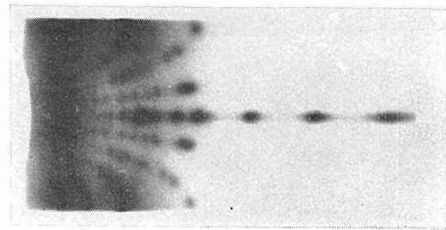


Fig. 3. 0-th Weissenberg photograph of fibrous TAC II. It was taken while the fiber was rotated on the axis been perpendicular to the fiber axis.

(A)



(B)

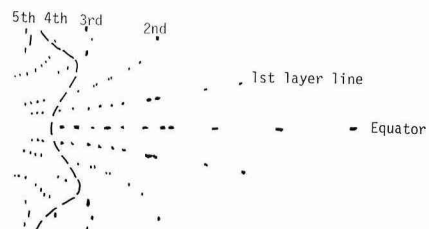


Fig. 4. X-ray photograph and its schematic diagram of fibrous TAC II with cylindrical camera. The TAC II was Arnel (DS=2.84) stretched to 133% in long at 230°C and treated with superheated water under fixed length for 2 hr at 170°C diffractions of higher order in left side from a dotted line in the figure were not found until this paper.

Table 1. Interplaner spacing values and relative intensity of X-ray diffractions for TAC II by the photographic method

The observed data were compared with the data in literatures

Equator

This paper			Dulmage			Sprague		
d (Å)			Miller Indexes	d (Å)		No.	d (Å)	Intensity
C. C.	W. C.	L. C.		calculated	observed			
			(100)	24.5				
			(200)	12.25	12.3			
10.58	10.79	10.53	(110)	10.46	10.5	E ₁	10.55	v. s.
8.35	8.46	8.47	(210)	8.41	8.5	E ₂	8.46	v. s.
6.60	6.69	6.60	(310)	6.67	6.7	E ₃	6.82	v. s.
			(400)	6.12	6.1			
5.75			(020)	5.78	5.76			
5.54	5.34	5.41	(410)	5.41	5.34	E ₄	5.31	v. s.
5.28			(220)	5.23				
4.70	4.72	4.75	(320)	4.72	4.77	E ₅	4.80	m. s.
4.32*								
4.11	4.13	4.19	(600)	4.08	4.08	E ₆	4.16	m. s.
3.97						E ₇	3.87	s.
3.80	3.77	3.74	(130)	3.81	3.78	E ₈	3.79	s.
3.70			(520)	3.74				
3.50						E ₉	3.52	v. w.
3.34	3.37	3.36				E ₁₀	3.39	w.
	3.03	3.05				E ₁₁	2.69	v. w.
2.72						E ₁₂	2.27	v. w.

v. s.=very strong m. s.=moderately strong s.=strong w.=weak

v. w.=very weak

L.C.=Laue Camera W.C.=Weissenberg Camera

C.C.=Cylindrical Camera (fiber axis of sample ⊥ axis of cylindrical film)

* new diffractions fined by this paper

1st layer line

This paper			Dulmage			Sprague		
d (Å)			Miller Indexes	d (Å)		No.	d (Å)	Intensity
C. C.	W. C.	L. C.		calculated	observed			
		9.61	(101)	9.65	9.61	I ₁	9.46	w.
7.45	7.52	7.50	(111)	7.38	7.37	I ₂	7.35	m.
6.45	6.52	6.58	(211)	6.55	6.56	I ₃	6.54	m.
5.15			(311)	5.52	5.58	I ₄	5.11	s.
4.95	4.98	4.97				I ₅	4.85	s.
4.25	4.36	4.24				I ₆	4.18	m.
4.02	3.94	3.91	(421)	3.90	3.90	I ₇	3.95	w.
3.67	3.63	3.60	(031)	3.61	3.61	I ₈	3.66	m.
			(131)	3.58				

This paper			Dulmage			Sprague		
d (Å)			Miller Indexes	d (Å)		No.	d (Å)	Intensity
C. C.	W. C.	L. C.		calculated	observed			
3.36	3.32	3.28	(331)	3.31	3.32	I ₉	3.32	m.
3.00*	2.90*	2.91*						
2.70*								
2.23*								
2.11*								
2.01*								

v.s.=very strong m.s.=moderately strong s.=strong w.=weak
v.w.=very weak

L.C.=Laue Camera W.C.=Weissenberg Camera

C.C.=Cylindrical Camera (fiber axis of sample \perp axis of cylindrical film)

* new diffractions fined by this paper

2nd layer line

This paper			Dulmage			Sprague		
d (Å)			Miller Indexes	d (Å)		No.	d (Å)	Intensity
C. C.	W. C.	L. C.		calculated	observed			
5.19	5.22	5.23				II ₀	5.24	m.
4.75	4.72	4.76	(012)	4.75	4.73	II ₁	4.75	s.
			(112)	4.66				
4.42	4.44	4.44	(212)	4.42	4.44	II ₂	4.43	s.
3.98*								
3.88	3.88	3.84	(022)	3.87	3.86	II ₃	3.90	m.
3.56	3.69		(222)	3.69	3.71	II ₄	3.75	m.
3.45	3.44	3.48	(322)	3.50	3.48	II ₅	3.45	m.
	3.31	3.29	(032)	3.30	3.27	II ₆	3.29	m.
3.15			(422)	3.27				
	3.06	3.07	(522)	3.04	3.04			
			(232)	3.01				
2.71*								
2.26*								
2.14*								
2.02*								
1.87*								

v.s.=very strong m.s.=moderately strong s.=strong w.=weak
v.w.=very weak

L.C.=Laue Camera W.C.=Weissenberg Camera

C.C.=Cylindrical Camera (fiber axis of sample \perp axis of cylindrical film)

* new diffractions fined by this paper

3rd layer line

This paper			Dulmage			Sprague		
d (Å)			Miller Indexes	d (Å)		No.	d (Å)	Intensity
C. C.	W. C.	L. C.		calculated	observed			
3.49	3.45	3.45	(013) (113) (213)	3.33	3.31	III ₀ III ₁	3.52	m.
3.32	3.32	3.31		3.31			3.32	s.
		3.23		3.21			3.21	
3.08*	3.08*	3.08*						
2.85*		2.94*						
2.65*		2.77*						

4th layer line

	2.61	2.62				IV ₀	2.66	w.
2.55	2.54							
2.41*								
2.26*	2.34*							
2.11*	2.14*							
1.99*								
1.77*								
1.69*								

5th layer line

1.98*								
1.90*								

6th layer line

	1.74*	1.75*						
--	-------	-------	--	--	--	--	--	--

8th layer line

	1.30*	1.29*						
--	-------	-------	--	--	--	--	--	--

v.s.=very strong m.s.=moderately strong s.=strong w.=weak v.w.=very weak
 L.C.=Laue Camera W.C.=Weissenberg Camera C.C.=Cylindrical Camera
 C.C.=Cylindrical Camera (fiber axis of sample \perp axis of cylindrical film)
 * new diffractions fined by this paper

平板カメラ写真およびワイゼンベルグ写真で確認されたように、(130) と (031) の重複干渉である。従って、子午線干渉として観測される TAC I の場合と同様偶数次のものだけである。

従って、TAC II はセルロースや TAC I 同様、少なくとも近似的に 2 回ら旋軸を持っていることが明らかである。TAC II の繊維周期は 10.45 Å と実測された。これはセルロース I および II における繊維周期 10.3 Å, また、TAC I の繊維周期 10.5 Å と極めて近似し、TAC になっても骨格形態はセルロースとあまり変わっていないといえる。

Table 3 は実測された TAC II の各干渉点から逆格子法により決定した TAC II の格子定数

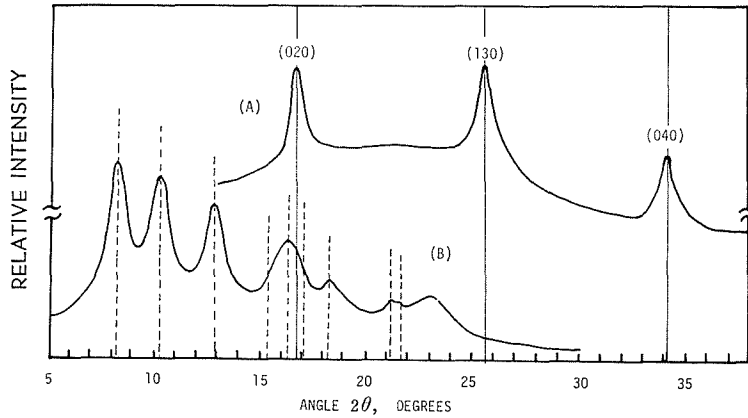


Fig. 5. X-ray diffractograms of TAC II by the reflection method.
 (A): Meridional diffractograms
 (B): Equatorial diffractograms

Table 2. Interplaner spacing values and relative intensity of equatorial diffractions for TAC II by the reflection method with a diffractometer

This paper		Dulmage			Sprague		
d (Å)	Intensity**	Miller Indexes	d (Å)		No.	d (Å)	Intensity
			calculated	observed			
		(100)	24.5				
		(200)	12.25	12.3			
10.48	100	(110)	10.46	10.5	E ₁	10.55	v. s.
8.48	102	(210)	8.41	8.5	E ₂	8.46	v. s.
6.73	118	(310)	6.67	6.7	E ₃	6.82	v. s.
		(400)	6.12	6.1			
		(020)	5.78	5.76			
5.44	70	(410)	5.41	5.34	E ₄	5.31	v. s.
5.29		(220)	5.23				
4.77	56	(320)	4.72	4.77	E ₅	4.80	m. s.
4.15	36	(600)	4.08	4.08	E ₆	4.16	m. s.
					E ₇	3.87	s.
3.80	70	(130)	3.81	3.78	E ₈	3.79	s.
		(520)	3.74				
					E ₉	3.52	v. w.
3.36	20				E ₁₀	3.39	w.
					E ₁₁	2.69	v. w.
					E ₁₂	2.27	v. w.

v.s.=very strong m.s.=moderately strong s.=strong w=weak

v.w.=very weak

** corrected intensity

Table 3. Cell constants of cellulose TAC II

	Sprague	Dulmage	This Studay*
	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
a (Å)	25.8	24.5	10.88
b (fiber axis)	10.5	10.43	10.45
c	11.45	11.56	10.79
β	66.4°	—	76.55°
No. of CB Unit	4	4	2
d_c (g/cc)	1.348	1.295	1.566
d_0 (g/cc)	1.315	1.29	1.28~1.29
Space group	—	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁

* This cell is a "sub-cell".

Super lattice parameters are following

$$a = 21.76 \text{ \AA}$$

$$b = 10.45 \text{ \AA}$$

$$c = 21.58 \text{ \AA}$$

$$\beta = 76.55^\circ$$

Number of cellobiose-unit: 8

Space group: P2₁ (fiber axis: b)

Table 4. A conformation of a molecular chain of TAC II.

$$\epsilon = 21^\circ 55', \phi = 30^\circ$$

Atom	x	y	z	x'	y'	z'
O1	1.0512	0.0	0.0	1.0512	0.0	5.2250
C1	0.3647	0.3186	1.2819	-0.3647	-0.3186	6.5069
C2	-0.6385	-0.7991	1.9220	0.6385	0.7991	7.1470
O2	-1.5920	-0.9321	1.3421	1.5920	0.9321	6.5671
C21	-1.6223	-2.1808	0.8279	1.6223	2.1808	6.0529
C22	-2.6836	-2.1963	0.2351	2.6836	2.1963	5.4601
O22	-0.9003	-3.0268	0.8902	0.9003	3.0258	6.1152
C3	-1.3779	-0.4559	3.3025	1.3779	0.4559	8.5275
O3	-2.3095	-1.4938	3.8971	2.3095	1.4938	9.1221
C31	-3.6371	-1.0886	4.4217	3.6371	1.0886	9.6467
C32	-4.5358	-2.2904	5.0296	4.5358	2.2904	10.2546
O31	-3.9185	0.0311	4.3560	3.9185	-0.0311	9.5810
C4	-0.3647	-0.3186	3.9429	0.3647	0.3186	9.1679
O4	-1.0512	0.0	5.2250	1.0512	0.0	10.4500
C5	0.6405	0.8028	3.3182	-0.6405	-0.8028	8.5432
C6	1.6539	0.9401	3.9583	-1.6539	-0.9401	9.1833
O6	2.5874	1.9814	3.3534	-2.5874	-1.9814	8.5784
C61	3.5559	2.1985	3.8804	-3.5559	-2.1985	9.1054
C62	4.4952	3.3380	3.1792	-4.4952	-3.3380	8.4042
O61	3.5628	1.5497	4.7159	-3.5628	-1.5497	9.9409
O5	1.3141	0.4293	2.0277	-1.3141	-0.4293	7.2528

を従来の文献と比較して示したものである。

3.4 TAC II の分子ならびに結晶構造

TAC II の分子鎖形態の推定は TAC I の場合と全く同様に行ない、繊維周期 10.45 \AA を満足するベント角は $21^\circ 55'$ 、内部回転角は 30° で、分子鎖内に 2 回ら回転を持った分子鎖形態を考えた。そのセロピオース残基単位の座標値を Table 4 に示した。

このようにして推定した分子鎖形態を用いて、モデル的に TAC II の結晶構造を検討した。面配向セロファン酢化物や TAC II 配向フィルム of X 線回折結果によると、TAC II の結晶構造は TAC I と同様にセルロースに類似したシート状パッキング構造を基本とすることが予想される。そこで、各赤道干渉の指数付けを可能な限り試みたが、実測密度、 1.29 g/cc を満足する単位格子でセルロースに近似させたパッキング構造は極めて困難であることがわかった。従って、セルロースとは少し異なったパッキング構造を考えなければならない。しかしながら、面配向セロファン酢化物等の X 線の解釈から考えて、少なくとも、シート状の構造をある程度説明し得るものでなければならない。最初に第一近似として TAC II の赤道主干渉のみについて指数付けを試み、可能性の高い単位格子とパッキングの概略を Fig. 6 に示した。この格子は副格子と超格子から成立っており、赤道干渉に関する限り副格子だけで十分説明可能である。一般に、超格子から成立している構造は、副格子による干渉と超格子による干渉が分離されなければ正確な構造は得られない。今のところ、この区別が完全でなく、Table 3 に示した単位格子も赤道干渉を全て副格子によるものとして得られた値である。もしも、これらの中で超格子による干渉が一つでも含まれているならば、この副格子の修正が必要となる。しかし、赤道主干渉はその強度がいずれも強く超格子による干渉とは考えられない。従って、Fig. 6 で与えられた結晶構造が、现阶段で面間隔実測値や実測強度を最も良く説明し得る一番可能性の高い構造の一つである。

この構造の特徴は、TAC I に比較して、TAC II 分子鎖が単位格子中に非常に密にパッキングしていることである。TAC I において、シート表面に存在していたメチル基とカルボニル

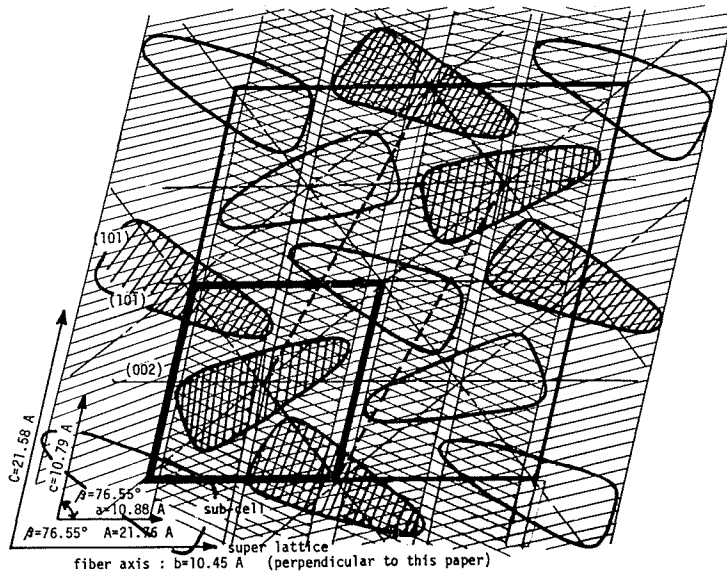


Fig. 6. Schematic drawings of the crystal structure of cellulose TAC II viewed along the b axis.

基のファンデルワールス結合部分が、TAC II ではシート内部にある。そして、シート間で、TAC II 分子鎖がちょうどチャック状にかみ合っており、シート内およびシート間で分子鎖が移動しにくい状態にある。この事は、TAC I と II における、いくつかの物性的相違を合理的に説明できる。すなわち、TAC II が I に比べ結晶化しにくく、かつまた、一旦結晶化すると非晶化しにくいことは、両者におけるシート内、シート間の分子鎖易効度の相違として説明される。さらに、TAC I と II の転移に関する実験事実、すなわち、TAC I から II への転移は容易であるが、逆転移は決して起こらないことを考え併せても、この構造には妥当性がある。

参 考 文 献

- 1) 林 治助, 末岡明伯, 渡辺貞良: 日本化学会誌 (1973), 1, p. 160.