

D 77 セルロース I 型と II 型間の転移の不可逆性 (II)

日本女大家政 ○高橋雅江 大久保昌子
四篠曜学園 竹中はる子

(目的) 天然セルロースは I 型の、再生セルロースは II 型の結晶型を持っている。II 型は一般に I 型を NaOH の濃厚液でアルカリ処理し、その後水洗処理をすることにより得られるが、II 型を I 型に戻すことはできず、I 型と II 型間の転移は不可逆であるとされている。その原因については、未だに明らかにされていない。この不可逆性の原因を明らかにできれば、機能性素材としてのセルロースの活用がより一層拡大されると考え、今回は固相でアルカリ処理された試料の CP/MAS ^{13}C -NMR スペクトルの比較検討を試みたので報告する。

(方法) I 型の試料としては主にラミー糸を用いた。Na-Cell は I 型試料を自由収縮下で 10~45wt % の NaOH 水溶液に一時間浸漬し、その後一昼夜風乾して作製した。CP/MAS ^{13}C -NMR 測定は JEOL JNM-GX270 分光計により室温で行った。

(結果) 各濃度の NaOH 液で処理したラミーの NMR スペクトルの各炭素の化学シフトを比較してみると 12.5% 以下、15%~25%、25% 以上の Na-Cell の 3 つのパターンに分類できる。これらの X 線パターンも同様に 3 つに分類でき、各々異なる Na-Cell が生成されていると考えられる。又、各炭素の化学シフトが I 型と同じであった 12.5% 以下の Na-Cell を 0℃ の水で水洗再生処理をして得たセルロースは、ほぼ I 型の結晶型を示すのに対し、15% 以上の場合は逆にほとんど II 型に転移している。そこで各 Na-Cell の分子運動状態を調べるため ^{13}C の縦緩和時間 (T_1) を測定した。12.5% 以下で得た Na-Cell の各炭素の T_1 は I 型のそれより長く、15% 以上の場合は短くなり、運動性が高くなる傾向が認められた。 T_1 の長短が主に II 型への転移率の高低につながると考え、更に検討を行っている。