

目的 セルロースの反応に関しては, その研究の歴史が古いだけに, 数多くの研究が報告されているが, 化学反応性やセルロースの構造と物性との関係などが今でも不明のまま残されている。我々はシルケット加工等に多く用いられているアルカリ処理に注目した。特に最も基礎的な NaOH 水溶液を用いたマーセル化操作によって行われるセルロース I から II への転移の機構が不明なことから, この機構の解明を試みている。

方法 Cell I 型の原料セルロースにはラミーを用いた。緊張下または自由収縮下で所定の濃度, 液温 20℃ の NaOH 水溶液に所定の時間試料を浸漬し, 水洗後それぞれ緊張下または自由収縮下で乾燥させ, マーセル化を行った。その間の各過程におけるミクロ及びマクロ構造の変化を X 線広角及び小角散乱パターンを経時変化から調べた。又, 分子鎖形態の変化は  $^{13}\text{C}$ NMR スペクトルを交差分極マジック角回転法 (CP/MAS 法) により調べた。

結果 NaOH の濃度 15%, 浸漬時間を 24 時間と一定にして, 全マーセル化過程を ① 自由収縮下と ② 緊張下で行い比較した。NaOH に浸漬後一昼夜風乾して得た Na-Cell III は両者とも類似の広角散乱パターンを示すにもかかわらず, ① の場合は再生時の水温に依存せず Cell II に転移するのに対し, ② は再生時の水温が低いほど Cell II への転移率が高くなることが認められた。そこで, 結晶構造は同型であっても, それを構成している分子鎖形態に差があるのでと考之, 各々の NMR スペクトルを調べた。その結果, ① の Na-Cell III は Cell II と ② の Na-Cell III は Cell I と同型の NMR スペクトルを示し, Cell I 系列, Cell II 系列が各々固有の分子鎖形態を持っていることが予想された。