— 講 義、資 料 —

1933~1934年に於ける纖維素化學の進歩

D. Krüger

(Zellstoff und Papier, 1935, 15, 49, 89)

岡 島 三 郎 譯

纖維素の構造 纖維素分子がグルコースの主價結合による長い鎖から成ることは確かと考へられる。此の鎖状分子の植物體内に於ける合成に對する假説としては、Hibbert のエチレンオキシド縮合説がある。

X線 研究の結果は再び色々の植物より採つた纖維素は何れも互に等しいことになつた。即ちSanders 及 Cameron の研究した綿の莖の纖維素、Oguri (小栗) のした竹の幹、葉及籜の纖維素、並に Barsha 及 Hibbert が Acetobacter Xylinus で合成したものは何れも綿リンターのとX線的に同じである。纖維素のエステル化に關して Mathien によれば置換基はグルコース環の面に存在するが、アルカリ纖維素の場合には一部グルコース面の間に存する。Trillatは置換導入された脂肪酸基は纖維軸及ピラン核の面に垂直に結合し、その酸基が長くなる程主原子價鎖の副價的結合力は弱まると云つてゐる。

硝酸及醋酸纖維素の電子線放射による 研究の結果はX線によるものと合はない、其については今日未だ不明である。

Schmidt によれば天然纖維素は 0.28%のCOOH 基を有する。此の酸基は電導滴定により又無灰試料を 1/44 n NaOH 溶液でチモルフタレンを指示薬として容量的に定量し得る。が Lütke はこの酸の原因を纖維中の皮膜系によると考へてゐる。酸量所謂酸價は同氏によると纖維を KJ-KJO₃ 溶液で處理して遊離する 沃度、若くは Ca(CH₃COO)₂ の水又はアルコール溶液で處理する時遊離する CH₃COOH量で定量し得る。化學置換の出来る H 分子を有する COOH 基の存在は纖維素による電解質吸

着には考慮すべきで、Kanamaru (金丸) は稀 HCl 若くは H₂SO₄ より H⁺ を吸着することを主張して居るが、Lütke は強い鑛酸の一部が鹽として存在する非常に弱い Fasersäure により中和されるのであると稱してゐる。

木材のα纖維素中にメチル化に抵抗性を持つ部分が存在し木材纖維素と綿のものと等しいと云ふことに矛盾すると Bell は記してゐるが、Barsha 及 Hibbertの檜、山毛櫸及楓の研究では斯る事實は認められなかつた。

纖維素の分子量 多くの研究者により粘度的に、滲透壓的に、又超遠心分離器により色々の試料に就て測定された。

粘度的方法は Staudinger 則に基くもので Staudinger も纖維素の分子量を色々と發表してゐるが、或範圍内の合成重合物に對して成立つこの粘度式がその儘纖維素又は誘導體にあてはめ得ると云ふ證明は氏自身も未だなし得てゐない。粘度的並に滲透壓的に求めた同粘度式の K_m が一致することは、後者による分子量の不正確なことを考へれば上述の證明とは認められない。多數の研究者の結果は粘度は分子が長くなると分子の長さに比例する以上に急激に上昇し、又分子を剛體とする氏の考方は理論的に成立たない。猶液の構造粘度よりみて、軽度の崩壊を來した試料では精確に粘度を測り得る範圍では如何に稀薄溶液にしても同法則の根底をなす状態即ち分子間に相互作用のない様な状態には達し得ない。銅アムモニア溶液に就いて同法により Kraemer 及 Lausung の求めた分子量は超遠心分離器による値の1/2~1/3であつた。

滲透壓による從來の値も亦信用出来ない。此の法方は

Vant Hoff の法則を根據とするのであるが、纖維素溶液では如何に稀釋しても此の法則の成立つ様な状態に達し得ない。それは餘り稀めると滲透壓を精密に測定出来なくなるからである。それで或人は分子量—濃度曲線を濃度零に補外することを研究した。併し分別した醋酸纖維素に就て Herz が示した如く是も亦許容出来ないのである。Ulmann は全く別種の方法により醋酸纖維素の0.01%迄の水醋酸溶液の滲透壓を測定し得たが、それによると分子量は主價結合鎖説と矛盾を示した。

Kraemer 及 Lansing は超遠心分離器を用ひ銅アムモニア溶液中の分子量を測定し 60,000~300,000 といふ値を得た。

是等の方法で得られた分子量は何れも精確ではないが、疑もなく天然纖維素並に實用價值あるその誘導體は大分子量を有することが判る。纖維素溶液の粘度その他的高級分子量を示す性質は實は分子量に關係あるものでなく、纖維中に存在する異物系によるのであると云ふ Hess の考は鎖狀構造の多數の證明に對してのみならず、天然物(蛋白、カウチューク等)或は皮膜系とか纖維構造とかの問題とならず然かも高級分子量を有することに就ては何人も疑はない合成化合物の粘度、滲透壓その他のコロイドの性質並に中間分解物の有在と矛盾する。Sakurada (櫻田) は合成並に天然高級分子量化合物の粘度的性質の差異を明かにせんとしたが、それ等の實驗を見ると色々の試料から作った、又N含有量の違ふ硝酸纖維素の粘度は單に分子の平均の長さにのみ關係してゐないことが判る。併し是は主價結合鎖の意味から云ふ大分子以外の可能性を證明したものではない。

纖維素の反應機構 纖維素の反應の仕方より考へて次の三の場合が可能である。即ち纖維の外層が完全に反應し了ると次の内層に反應が進む makroheterogen 型、各ミセルが單位になり、ミセル表面より内部へ反應が進行する mikroheterogen 型、及個々の主原子價鎖が全體にわたり一様に反應する permutoid 型の3である。mikroheterogen 型は最初に Hess 及協同研究者が非溶劑の存在の下にエステル化を行つた時のX線的研究より考へ

たもので、その後硝化、脱硝も同様に考へ、纖維素の代表的の反應型式と看做した。Krüger, Lüdtke, Oberlies によれば普通の硝酸纖維素や無水醋酸—氷醋酸—硫酸で製造される醋酸纖維素はこの型ではなく全主原子價鎖が同程度にエステル化されて行く。纖維構造とグルコースのOH基の反應性の差異より考へて、一般にはミセル全體が一様に反應するものではなく、一ケのミセル中に完全に反應した原子平面と全く反應せぬものとの間に明瞭に界があるらしい。Sakurada により導かれた反應速度式は多くの場合實驗結果とよく一致するが、合はない場合もあり、合ふ場合でも mikroheterogen 型の理論的證明とはならない。makroheterogen 型は例へば Elöd 等の研究によれば十分に膨潤してない纖維を非溶劑の存在の下に硝化する時に現はれる。

膨潤纖維素の反應速度は大きい。Kanamaru はラミーの含水量と複屈折との關係より纖維素分子のOH基による副價を水分子で一部飽和した時にその纖維のミセル配列は最も無秩序になると結論した。

植物體の纖維素定量 Normann 及 Jenkins は木材、藁中の纖維素を定量する新鹽素法を記してゐる。其によるとベンゾール・アルコールで抽出して先づ煮沸亞硫酸鹽溶液で處理し、次に中性次亞鹽素酸鹽溶液で二回、酸性亞硫酸溶液で三回交互にリグニンの無くなる迄處理する。此方法は Cross 及 Bevan のと同じ結果を與へるが、藁の場合には迅速で大量の纖維素をつくるのに適する。Paloheimo 及 Valavara は纖維素含有量を光學的に、即ちセルローズ・デキストリン溶液に沃度を加へたものの吸光係數より見出した、セルローズ・デキストリン溶液は一定條件でアルカリ處理した試料を 72% H_2SO_4 で加水分解して作る。

化學變化 (1) 酸化及水化纖維素 Thomas は酸化纖維素の判別にその金屬に對する著しい親和力を利用した、即ち $FeSO_4$ 若くは $FeCl_3$ の水溶液に浸し、洗ひ、フェロ又はフェリシヤン化カリ溶液で處理すると酸化纖維素は濃紺に染まるが、不變化又は水化纖維素は極く淡く染まるだけである。今一は $Pb(CH_3COO)_2$ 溶液に浸した後

Na_2CrO_4 溶液で處理して PbCrO_4 をつくらせる方法である。同氏は水化纖維素では鎖の長さが短くなるのみならず鎖端のグルコース基の 6 の位置が開き、アルデヒド型になるが、酸化纖維素では尙アルデヒド基がカルボキシルに酸化される、且 6 の位置の CH_2OH 基もアルデヒドに酸化されるだらうと考へてゐる。Haller 及 Lorentz は酸化纖維素を 1% の $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液に浸した後水で洗ひ温コチニール・サスペンションで染色して検出した。斯くの如く Pb 又は Sn に對し親和力の著大なものを是等の人々は酸化纖維素中に含まれてゐる崩壊物の COOH 基と金屬が鹽を造る爲としてゐる。Pb, Sn の結合量は互に、又電導滴定で求められる同纖維素中の酸量と等しい。

Kanamaru は酸化及水化纖維素の屈折率には著しい差がないことを示した。是等の纖維素では還元力の増加と共に先づ n_D が、次に稍おくれで n_a が増大する、 n_D は纖維素ミセルの値 n_{Dc} に達するが n_a は n_{ac} と一致しない。同氏によれば n_a は主として纖維素分子中の側鎖の配置により、 n_D は鎖状構造にのみより定まり、鎖長はあまり重大ではないらしい。

粗原料綿を稀 HNO_3 (3.3%) で 60~80°C で處理すると α 纖維素含量の高い且高粘度の精製纖維素が得られるが、90~100°C では時間を短縮しても甚だしく分解する。綿纖維の鹽類溶液による損傷は液の pH に關係がある。 SO_2 水溶液で纖維を處理する時は Moore 及 Hibbert に依れば α 纖維素含量及銅價の變化は粘度と反對になる。30°C では SO_2 濃度の増加と共に粘度は著しく降るが α 纖維素含量及銅價は餘り變らない。100°C では反對になる。是は SO_2 溶液の H 活量が温度上昇により著しく減少することに關係があると思はれる。綿纖維素を常温で KMnO_4 液で酸化する時は Dorée 及 Healey は二種類の酸化纖維素が得られると云つてゐる。pH < 9 では比較的銅價の高い、メチレンブルー吸収、流動度及アルカリ溶解度の高くないものが、pH > 9 ではメチレンブルー吸収の大きく且銅價の僅かに大きいものが得られる。綿をアルカリ性 H_2O_2 で酸化すると粘度は非常に低くなるが、Krüger 及 Grunsky によると擴散に於ては是に相應する現象が

ない。K. H. Bergmann は色々の酸化纖維素を冷い稀アルカリで抽出してポリグルクロン酸を分離することが出来た。Haller 及 Lorentz は次亜鹽素酸でつくつた酸化纖維素を水で抽出したものから Pb 鹽として少量の糖酸、グルコースの異量體及その一部酸化されたものを分離したがグルクロン酸は得られなかつた。Davidson によれば酸化及水化纖維の低温に於ける各種濃度のアルカリに對する溶解度は未變化纖維素の同條件下に於ける膨潤の關係と似てゐる。この事を同氏は纖維素は非常な弱酸として NaOH と鹽を造る、而して溶解するには膨潤力が鎖状分子相互の結合力に打勝たなければならず、かゝる場合には化學變化を受けた短い分子は變化のない長いものに比し離れ易い爲であると説明してゐる。

(2) 纖維素とアルカリ Neale によれば NaOH 溶液中でセロファンが膨潤する時吸収するアルカリ及水の全量は次の事實を示してゐる。1、纖維素は弱一鹽基性酸としてアルカリ濃度の増加と共に Na 鹽に變はる。

2、此の鹽は解離した形で存在し permittoid 型で H^+ と Na^+ との交換をなす。3、結合 Na の他に纖維素中には多量のアルカリ及水が存在する、その OH^- 量はドンナン隔膜平衡により外液中よりは少い。Hess, Trogus 及 Schwarzkopf は Neale の説に反對し、多くの分析的並に X 線的研究を以て各濃度のアルカリと纖維素との間の反應を相律的に扱つた。併し Schramek はアルカリと纖維素の間の反應、成生物の形、組成について確證がないので、實驗事實は色々に説明出来るから、Hess 等の結果を尙多くの點に於て完全なものにする要があると云つてゐる。

纖維素とアルカリとの反應熱に就ては Okamura (岡村)、Tschilikin を参照せよ。Neale 及 Stringfellow によるとセロファンは $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液よりは同濃度の NaOH に比し多量の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と少量の水とを吸収する、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度の増加と共に水の吸収を減じ遂に $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中では水中よりも膨潤が少くなる。

(3) ヴィスコースの生成 マーセリゼーション及アルカリ纖維素の熟成に關して Krüger 及 Grunsky は色々の條件でアルカリ溶液による纖維素試料の變化を研究

した。Shinoda(篠田)によれば18%アルカリでマーセライズすると綿リンターの銅アムモニア液に對する溶解度が減少する、是は直接溶易い β , γ 纖維素の除去と、夫に伴ひ α 纖維素自身が分散し難くなる爲である。更にマーセリゼーションが長びくとデポリメリゼーションの爲に再び溶解分が増す。Rogovin 及 Schlachower によれば熟成せぬアルカリ纖維素よりつくつたヴィスコスは6~8日迄粘度が低下して行く。

Tocco 及 Cerbaro は醋酸殊に蟻酸纖維素の濃鹽類溶液に溶かしたものはヴィスコスの様な粘度變化及熟成現象を示すと云つてゐる。Atsuki(厚木)及 Sobue(祖父江)はヴィスコス化反應を分光學的に研究した。熟成度測定に就ては Kawata(河田)、D'Ans, Ziegler 及 Schäfer, Fink, Stahn 及 Matthes を参照すべし。

(4) 纖維素と銅アルカリ液、纖維素—水酸化銅—アルカリ系に於ては Takamatsu(高松)によれば纖維素の使用量により次の2種の化合物が出来る、即ち C_6 : 溶液中の銅量 = 1 : >2 か 1 : 1.2~0.07 かにより化合物では $C_6 : C_u = 1 : 0.65$ 及 1 : 0.50 となる。結合銅の少い I 化合物を更に銅アルカリ液で處理すると結合銅の多い II に變はる。II の X 線圖は明かに原纖維のものと異なり、多くの點に於て Hess の得た II 化合物に類似してゐる。アムモニアの存在は $C_6 : C_u$ の比に變化を來さず、單に反應を促進するのみである。工業的纖維素原料の銅アムモニア溶液の粘度に就ては Thompson を、水酸化銅—エチレンジアミン溶液に就ては Hoffmann 及 Bruch 並に Takamatsu 及 Horie を参照すべし。

南洋材ラワンで人絹パルプ製造

南洋材には年輪がなく概して材質が堅いところからこれをパルプ及び製紙の原料とすることは從來全く不可能視されてゐた、然るに近年北洋材の供給不足懸念から當業者間に於て南洋材を原料とするパルプ製造技術の研究が進められてゐたところ、最近に至つて元王子製紙に働いてゐた桑畑齊二氏が南洋材を原料として人絹パルプを製造する方法に成功した。同氏は既にそのパルプを用ひて長野縣上田高等蠶絲學校で人絹絲を製出する試験にも成功したので、更に工業化試験を行ふ爲め目下市内西集鴨に小規模な試作工場を建設中である。桑畑氏のパルプ製造方法は南洋材たる白ラワン及び赤ラワンを削つてチップの形としこれを壓搾ローラーにかけてチップに龜裂を生ぜしめ然る後マグネシヤ法で處理するのであるがこのチップに龜裂を生ぜしめて苛性曹達の浸透を容易ならしめたところが技術の特長となつてゐる。而してこの方法に依るときは17石の原木から人絹パルプ1噸を得るわけでそのパルプ1封度當りの原價は約8錢の計算となる。

右技術の定成に協力した二宮純一氏はこの技術を根柢として目下資本金650萬圓、年産3萬噸の人絹パルプを製造する新會社を設立すべく準備を進めてゐるが、この新會社は東拓系の南洋林業を子會社とする關係に立ち、南洋林業が現に蘭領ボルネオに於て伐採權を有する面積11萬町歩の天然密林(材積2億石)から原木の供給を受けて人絹パルプの製造を開始せんとするものである、近年わが人絹界が巨額のパルプを輸入してゐる實狀に於てこの計畫の出現は大いに有望視される。