—資料、講義—

纖維素構造に就て¹⁾

(H. Standinger, *Papier Fabrikant.*, 1937, Heft 27, 233)

渡邊貞良 譯

緒 言

纖維素、澱粉及グリコーゲンに葡萄糖より構成せられ、而もこの重糖類 1g に付き約 4.10^{21} 個の葡萄糖基を含んで居る。之等の重糖類は何故異なる物理的性質を示すのか、又如何にして纖維素は澱粉やグリコーゲンに無い特別な抗張力を示すのであらうか、更に進んで種々なる纖維素属間の差異を如何に説明すべきかと云ふ問題がそこで起つて来る。最近の研究に依れば之等化合物はマクロ分子より成り、其の大きさ、構造及形の差異が物質の物理性を支配することが明と成つた。かくてこの方面に低級分子化合物²⁾の研究の場合と同様な方法が行はれ、又分子の大きさ及構造の決定に依つて物理性と構造との關係が明瞭と成つた。

高分子物質の知見に對して根本的に重大なことは重合同族列としての行動である³⁾。かゝる同族列は初め多數の合成高分子化合物の際現はれ研究せられ⁴⁾、其等の結果が纖維素其他の天然高分子物質に應用されたのである。今日纖維素の重合同族列に於て最少連鎖のセルビオースから、約 2,000 の葡萄糖基が絲狀のマクロ分子を形成して居る最大分子量の天然木綿纖維素に至る迄全部の同族體が知られて居る。かゝる重合同族列は又纖維素エステルの場合にも知られ、例へば醋酸纖維素及硝酸纖維素の際へミ、メソ、オイコロイド物質、從つて異なる重合度の生成物が認められたのである⁵⁾。

之等の基礎から、各々の生成物はその強力、膨潤力、及びその溶液の膠質的性質の物理性に於ける著しい多様性

を現し、纖維素のマクロ分子構造を知り得る之等の差異は今日重合度の異同に歸せられて居る⁶⁾。

さて澱粉⁷⁾及グリコーゲン⁸⁾に關して、Howorth は之等重糖類の異なる物理性を其自身比較的短鎖であることに歸し、この事は3-メチル化澱粉及3-メチル化グリコーゲンの崩壊に關する化學實驗をも明に一致して居る⁹⁾。實際にしかし之等の重糖數は纖維素と略等しい重合度を有し、其れ故に其等の異なる性質は其れ自身異なる形の分子を示すことゝ關係して居り、實驗の結果も高分子物質の物理的性質は單にマクロ分子の大きさのみならず形に依つて支配されることが示された¹⁰⁾。

纖維等の化學式は次の研究に依り與へられた。既に以前 Tollens, E. Fischer 等の如き諸研究者に依つて重糖類中に於て葡萄糖基はグルコサイド型で長い鎖狀に結合されて居ることが考へられ居たが葡萄糖のピラン型の呈出とセルビオース¹¹⁾の構造宣明とに依る W. N. Howorth の研究に依り葡萄糖基の結合様式に更に一進展がもたらされた。

1926年に至りて Sponsler 及 Dore¹²⁾ はピラノイド型葡萄糖基が1,4の位置で夫々グルコサイド結合をする纖維素の主鎖結合式を呈出し、その式に依つてX線研究の結果がよく説明出来ることが判つた。この研究は結局纖維素を次の式に歸して居る¹³⁾。

更に纖維素研究の重大なる問題が存在する、即ち纖維素内で結合して居る葡萄糖基の數、從つて異なる纖維素類のマクロ分子の大きさを決定し、更にそれに依つて彼等の性質の差異を説明せんとすることである。

纖維素のマクロ分子構造

纖維素及其誘導體は膠質溶液を作る。之等のマクロ分子は膠質のデメンジョンを有し、從つてかゝる物質は膠質以外の状態では溶解しない。纖維素及其誘導體は其故に分子膠質に屬する¹⁴⁾。

最高分子量の纖維素及其誘導體のこのマクロ分子構造は古典的有機化學の方法に依つて、しかも重合同族列の各々を重合同種生成物に、即ち原料と同じ重合度を示す誘導體に變ずることに依つて確認せられる¹⁵⁾。纖維素の重合同族列の各を其の重合度を變化せしむる事なしに重合同種三醋酸纖維素に變化せしめ、三醋酸化物から更に鹼化に依つて原料と同じ重合度の纖維素が再び得られる¹⁶⁾。

同様に、何等崩壊が起らない條件の下に硝化するならば、纖維素を重合同種硝酸纖維素に變化せしむる事が出来る。其際天然纖維素は多くの場合異つて行爲するので變質した纖維素を用ひねばならぬ¹⁷⁾。

重合同生成物へのこの變化から吾々は又最高分子に纖維のマクロ分子に就て、其等の重合度が變化する事なしに、其等の反應基のみで置換が起ると考へられる。同様

第 1 表

纖維素重合同族列の類似重合度生成物への變化
重 合 度

原 織 維 素	料 素	醋 酸 纖 維 素	鹼化により三醋酸 纖維素より得たる 纖維素
190		170	180
250		250	—
500		500	490
770		790	780
990		970	955
1210		1180	1175
1600		1650	1650

第 2 表

纖維素重合同族列の類似重合度硝化物への變化

纖 維 素 の 重 合 度	硝 酸 纖 維 素 の 重 合 度
76	77
186	170
254	220
450	440
716	670
1540	1360
2000	1820

な事は重合同族列の他のものに就ても適合する。かゝる置換が起る微小粒子は、かゝる反應の際、其の大きさの變化する様な弛んだミセルや他の何れかの組織ではあり得ない。微小粒子がかく安定であると云ふことは又纖維素分子の最高分子骨格に於て葡萄糖基は主原子價に依つて結合し、マクロ分子を形成する一つの證明である。

纖維素及其誘導體の分子量の決定

溶液中の物質の微粒子量は物理的方法に依つて求められるが、微粒子の構造に關してはかゝる微粒子量決定法は一般に何等の結論をも與へる事が出来ない¹⁸⁾。しかし纖維素の溶液中の膠質粒子がマクロ分子其自身である事が明にされて居るので、物理的方法で得たる微粒子量が即ちその化合物の分子量を表はす譯である¹⁹⁾。

分子量測定は等極溶剤に纖維素の等極誘導體の溶液、從つて纖維素エステル及エーテルの如き溶液に就て行はれる。低級分子化合物の分子量の決定によく用ひる氷點法も沸點法も無論高分子化合物の場合は、其の効果があまり小さいので用ひることが出来ない²⁰⁾。之に反しSwedberg 式の超遠心分離器を用ひて、かゝる生成物の分子量を求めることは可能で、この實驗は A. J. Stamm²¹⁾に依り、更に E. O. Kraemer 及 W. D. Lansing²²⁾に依つて纖維素及纖維素エステルの分子量測定に用ひられた。しかし Freiburg 研究所(著者の研究室)に於ける研究にはこの裝置は用ひなかつた。

分子量の測定にはかつて滲透壓法が用ひられた。勿論

この場合には高分子物質の溶液は Van't Hoff の法則に従はずして溶液の濃度が高い時には 滲透壓は比例的でなく著しく増大して、其の爲め高濃度溶液で観測せられたる滲透壓より得たるものは、稀薄溶液で決定せられたるものより小なる分子量を與へる。重合同屬列の研究の際、この不規則性と分子量との間に極めて簡単な 關係が見出された。それは G. V. Schulz²³⁾に依つて Van-der-Waals 式を變形して 高分子物質の分子量を計算すべき次式が設けられたのである。

$$P = \frac{RTc}{M(1-CS)} ; \quad S = \sqrt{\frac{K}{P}}$$

こゝで先づオイ・コロイド生成物の分子量の 計算に必要な s -價は 重合同屬列のメソ・コロイド物質の滲透壓研究に依つて求められる。

絲狀分子を有する高分子物質の分子量を 決定する爲め實際上最も重要な方法は粘度的方法であり、之は低粘度ゾル溶液の範圍に於ては比粘度と分子量間には 次の様な簡単な關係が存在すると云ふ事實に基いて居る²⁴⁾。

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = K_m \cdot M$$

此處で $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ は用いた分子溶液の粘度、 K_m は重合同屬列の各に付き $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ 値を滲透壓法で求めた分子量の兩者から實驗的に求めた恒数である。

硝酸纖維素²⁵⁾及醋酸纖維素²⁶⁾の K_m -恒数の決定は次の表から明である。

第 3 表
硝酸纖維素のアセトン溶液の K_m -恒数値

硝 酸 纖 維 素 (次の原料から 造られたる)	分子量 (滲透 壓法)	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$K_m \cdot 10^4$	重合度
僅かに漂白したリントー	443000	450	10.25	1610
やゝ強く漂白したリントー	178000	210	11.8	650
強く漂白したリントー	82000	82	10.0	300
ヴィスコース人絹	51000	59	11.6	185

第 4 表

m -クレゾール中の醋酸纖維素の K_m -恒数値

無水醋酸と次の接 觸剤を用ひて製造 した醋酸纖維素	分子量 (滲透 壓法)	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$K_m \cdot 10^4$	重合度
H ₂ SO ₄	36000	24.0	6.7	125
ピ リ デ ン	41700	24.9	6.0	145
"	49000	28.4	5.8	170
"	50000	28.4	5.7	175
H ₂ SO ₄	81000	52.0	6.4	280
ZnCl ₂	106000	70.6	6.65	370
ピ リ デ ン	225000	15.0	6.65	780

纖維素のシュワイツェル溶液の粘度測定から纖維素の分子量を決定せんが爲めには矢張り K_m -恒数値が判らねばならない。しかし之は纖維素エステルの有機溶剤への溶液の場合の様に直接求める事は出来ない。之れはシュワイツェル試薬中の纖維素の分子量は 滲透壓法で簡単に決定出来ないからである²⁷⁾。シュワイツェル試薬中の纖維素の K_m -恒数は其故に重合同種生成物の同じ濃度溶液の比粘度を比較する事に依つて間接的に求められる。もしもシュワイツェル試薬中の纖維素と、有機溶剤中の重合同種纖維素エステルのマクロ分子の 溶媒和が精密に同じであるならば、かゝる重合同種生成物、從つて同じ鎖長を有する生成物の同濃度溶液は等しい 粘度を示さねばならない。更に又纖維素と其の誘導體の K_m -價は同じ大きさとなる²⁸⁾。しかし異なる重合同屬列の生成物は分子の著

第 5 表

纖維素の三醋酸纖維素に對する η_{sp} -價
の此より纖維素の K_m -恒数の決定

I 原料纖維素		II Iより製したる 三醋酸纖維素		III IIから鹼化し て得たる纖維素		η_{sp} 1%-價の比	
η_{sp} 1%	重合度	η_{sp} 1%	重合度	η_{sp} 1%	重合度	$\frac{\eta_{sp} I}{\eta_{sp} II}$	$\frac{\eta_{sp} III}{\eta_{sp} II}$
1.28	260	1.55	250	—	—	0.83	—
—	—	1.80	285	1.53	305	—	0.85
2.20	440	2.90	460	—	—	0.76	—
2.50	500	3.18	500	2.40	485	0.79	0.75
4.93	990	6.10	960	4.83	965	0.81	0.79
6.07	1215	7.50	1190	5.87	1170	0.81	0.78

しい構造の差異に従つて溶剤に依り色々異つて溶媒和される。之に依つて個々の重合同族列の K_m -價の大きさに差異が起るのである。硝酸纖維素は極めて容易に溶解し従つて強く溶媒和して居るので高粘度溶液を與へる²⁹⁾。

その K_m -恒数は其故に大であつて約 $11 \cdot 10^{-4}$ に達する。より少なる溶媒和と溶解性を示す三醋酸纖維素の K_m -恒数値はクレゾールで僅に $6.4 \cdot 10^{-4}$ に達するのみである。重合同種硝酸纖維素の同濃度溶液に對する醋酸纖維素の比粘度は K_m -恒数の比、即ち 6.3:11 の比に在る。

シュワイツェル試薬中の纖維素の K_m -恒数値は重合同種醋酸纖維素の同濃度溶液の粘度を纖維素のそれと比較する事に依つて求めることが出来る。第5表に依れば m -クレゾール中の醋酸纖維素の粘度は纖維素のシュワイツェル溶液の同濃度の値に對し 0.8 の比にあることが判る。かくて m -クレゾール中の醋酸纖維素もシュワイツェル溶液の纖維素の K_m -恒数値も同じ關係にある譯であり、前者は $6.3 \cdot 10^{-4}$ であるから、纖維素は K_m -恒数値として $5.0 \cdot 10^{-4}$ が算出出来る³⁰⁾。

吾々は又シュワイツェル試薬中の纖維素と其から製した重合同種硝酸纖維素の同濃度溶液の比粘度を比較することに依つて同じ結果に到達した³¹⁾。シュワイツェル試薬中の纖維素の比粘度はアセトン中の重合同種硝酸纖維素の丁度半分の大きさである故に、前者の K_m -價も又硝酸纖維素の半分である。後者は $11 \cdot 10^{-4}$ であるから、この場合又纖維素の K_m -價として $5.5 \cdot 10^{-4}$ と云ふ價が得られる³²⁾。

第 6 表

纖維素の硝酸纖維素に對する η_{sp} -價
の比から纖維素の K_m -恒数の決定

纖維素 $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$		硝酸纖維素 $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$		η_{sp} 1%- 價の比
η_{sp} 1%	重合度	η_{sp} 1%	重合度	
0.38	76	0.85	77	2.2
0.93	186	1.86	169	2.0
1.78	356	3.60	327	2.0
3.58	716	7.40	675	2.1
7.5	1540	15.0	1360	1.9
10.0	2000	20.0	1820	2.0

纖維素及其誘導體の是迄決定された K_m -恒数を集録すれば次表の如し。

第 7 表
纖維素及纖維素誘導體の K_m -恒数

生成物	溶 劑	$K_m \times 10^4$
三醋酸纖維素	メタ・クレゾール	6.3
"	クロロフォルム	5.3
セリット	メタ・クレゾール	8~9
"	アセトン	9~10
硝酸纖維素 (12.0~12.4% N)	"	11
メチル纖維素	水	10~12
纖維素(間接法)		
醋酸纖維素→纖維素	シュワイツェル試薬	5.0
纖維素→三醋酸纖維素	"	5.0
纖維素→硝酸纖維素	"	5.0~5.5
纖維素→磷酸に溶解	磷酸	12.4
比較:		
澱粉	フォルムアミド	0.63
三醋酸澱粉	メタ・クレゾール	0.93

表3~6から重合同族列のメソ及オイコロイド物質の K_m -恒数は等しいことが判つた。又之と同時に廣い範圍に粘度則が適用出来ることが證明された。

この結果から如何なる重合同族列の高低分子を問はず其の溶液中のマクロ分子の形は同一であることが結論される。然らざれば分子量即ち鎖長と溶液の比粘度との簡単な關係が説明出来ないからである。

二、三の天然及人造纖維素の 重合度に就て

粘度に依つてシュワイツェル試薬中の纖維素の分子量即ち重合度を得る爲めの K_m -恒数が知られたので、多數の天然及人工纖維素の重合度が粘度測定に依つて求められる。次の第 8 表に依れば纖維植物の纖維素は非常に高い重合度を有し、最底 2000 を示し、シュワイツェルへの溶解處理に依つて殆んど重合度は變化しない。こゝに注目すべき事は合成 B-纖維素^{33a)}が纖維植物の纖維素と殆んど同一程度の重合度を有する事である。

第 8 表
纖維植物の纖維素と合成 B-纖維素の平均重合度

	原料纖維	1 回處理 後 測定	2 回處理 後 測定
Rohbaumwolle	2020	1890	1760
Baumwoll-Linters...	1440	1410	1340
Ramie	2660	1840	1760
Badischer Flachs...	2420	2180	1820
Soraner Oellein.....	1840	1770	1730
Dentscher Hanf ...	2200	1980	1890
Badischer Hanf ...	2200	1860	1720
Manila.....	1990	1780	1650
Hessel	2280	1900	1750
Weide(gereinigt)...	1710	1690	1610
Papyrus	2000	1910	1800
Synth. B-Cellulose..	1890	1760	1650

若い纖維植物に於ける纖維素の重合度は成熟したもの程に大ではなく約 1000 位である。この結果は又生長しつつある綿毛に關する X 線研究の際にも示される³⁴⁾。即ちある一定の成長時間期に至つて初めて纖維素に特有な X 線干涉圖が現はれる。

粘度測定の結果、成熟した裸麥莖は裸麥の新しい葉や莖より高い重合度を示す³⁴⁾

第 9 表
シュワイツェル試薬に溶解後の若い植物より由來した纖維素重合度

	第 1 圖 處 理 後	第 2 圖 處 理 後
樺 の 葉	1000	840
ブ ナ の 葉	1190	1140
樺 の 葉	1350	1170
ア ス バ ラ ガ ス	900	700
裸 麥 の 葉	1000	970
裸 麥 の 莖	1160	1060
裸 麥 莖(成熟したるもの)	1610	1540
若い裸 麥 (朽ちたもの)	490	—
飼葉前の乾草莖 (切 莖)	1390	—
馬の消化器を通過した乾草莖	670	—

更に異なる木材中の纖維素の重合度を知る事は極めて

興味あることである。既に知られる如く木材纖維素はシュワイツェル試薬では非常に不完全に溶解する³⁶⁾。多くの研究者の見解に従へば、之は纖維素分子が他の木材部分例へばリグニンと結合して居る爲めである。従つて 3 次的不溶解マクロ分子が存在する譯である。纖維素分子のかゝる結合は木材を酸性亜硫酸カルシウム、亜硫酸曹達で處理するか 酸を作用せしむる際に破壊される。リグニンを溶解し去つた木材の纖維素は纖維植物の纖維素と同様に容易にシュワイツェル試薬に溶解するが、崩壊を受けて居り、パルプの纖維素は擴解度及漂白度に應じて 500 から 1000 の重合度を有す。たゞ 2 つの日本産パルプの重合度は幾分大である³⁶⁾。

第 10 表
パルプの平均重合度

亞硫酸法・唐檜パルプ(Kehl).....	1000~500
” (Waldhof)	(漂白度に依つて變動す)
92.5% α-纖維素	650
亞硫酸法パルプ(Wuppermann)	620
” (Neustadt)	460
松材 “Stora” より製した曹達パルプ ...	660
亞硫酸法ブナパルプ.....	900
酸化法ブナパルプ(Wolfen)	860
日本産パルプ 楮.....	1260
” 三桠.....	1270

E. Schmidt³⁷⁾ の提議に従つて木材を ClO_2 で極めて注意深く處理して纖維素とリグニン間結合を破壊すると、非常に崩壊度の小さい纖維素が得られ、最近の研究で判る様に、この方法で異なる樹種から重合度 1200~1400 の纖維素を得ることが出来る³⁸⁾。従つて又木材の纖維素は纖維植物の場合と等しいか或は種似の重合を有すると考へられる。

従つてリンター或はパルプを人絹、即ちヴィスコースか銅絲に變へる際、必然的に崩壊が伴ふ。人造纖維は 300~500 の重合度しか持たないのである。同じ重合度をヴィスコース法に依るセロファンが示す。

第 11 表
種々なる人絹と其の原料の平均重合度³⁹⁾

	銅 安 法	ヴィ ス コ ー ス 法	醋 酸 法
原 料	粗 リ ン タ ー 1400	唐 檜 バ ル プ	粗 リ ン タ ー 1400
	漂 白 リ ン タ ー 700	700~900	漂 白 リ ン タ ー 700
人 絹	400~550	300~400	200~350

天然及人造纖維の重合度のこの大きな差に依つて後者は天然生成物と最早同性質にあり得ないことが了解出来る。(未完)