酸化銅アンモニア溶液に分散せる繊維素の光學的性質⁽¹⁾

(Jack Compton J. Amer. Chem. Soc, 1938. 60 1807)

高 木 敏 雄 譯

酸化銅アンモニア溶液即ちシユパイツェル 試薬に分散せる繊維素膠質液の性質の一般概念は 繊維素繊維の構造理論換言すれば連續的、マクロ 分子理論と非連續的ミセル理論に依存するのである。

粘度測定に基礎をおく Standinger により發展せしめられた連續的、マクロ分子の理論は次の如き論述により纏められる「繊維素及び其誘導體は分子膠質であり、其溶液の膠質的舉動は其マクロ分子の長さ と 形状に依るのである」。繊維素繊維に於けるマクロ分子は副原子價により繊維軸に平行に配列すると考へられる。

Mägeli⁽³⁾ により假定せられ更に 1921 年 Karrer⁽⁴⁾ によつて進められた非連續的、ミセル理論は繊維素ミセルが基本物質の多くの分子の結合によつて 形成せられてゐる事を假定してゐる。Hess⁽⁵⁾ 及び其共同研究者は銅アンモニア溶液に分散せる繊維素の光學的舉動に 質量作用の法則を適用し、其結果繊維素分子が $C_6H_{10}O_5$ なりと假定する時最もよく説明をなした。

更に Hess は銅アンモニア溶液に於ける繊維素の高粘度を説明するのに小單位を基礎にして $C_6H_{10}O_5$ group が大なる分子聚合に會合する事を假定した。其の後 Hess⁽⁶⁾ は繊維素繊維は小單位の物理的聚合と見做し Meyer 及 Mark⁽⁷⁾ は繊維素ミセルはミセル力によつて結合してゐる第一次原子價連鎖から形成してゐると云ふ假説を立てた。

最近に到り Lieser⁽⁸⁾ は彼の實驗結果を綜括してヴィスコース及酸化銅アンモニア溶液中の繊維素は ミセル溶液をなしてゐるが有機鹽基或は無機酸に於ては 繊維素は尙明かにされない性質のある事は重要な事であると述べてゐる。更に又溶液より再生された繊維素はすべてミセル構造をもつ事が示された。繊維素繊維に於けるミセルのディメンションは近似的に直徑 $50 \text{ \AA}$ 、長さ $500 \text{ \AA}$ 以上

と見做されてゐる。

木綿繊維は顯微鏡的 エリブソイド型の一様な大いさ ($1.1 \times 1.5 \mu$) の繊維素粒子から構成され、それが長軸の方向を繊維軸に平行にして 配列しそれが結晶體相互間の結合劑により結合されて居ると云ふ、Farr 及 Eckerson⁽¹⁰⁾ の觀察は根本的に重要なものと考へられる。木綿繊維よりえた繊維素粒子は銅アンモニア 溶液に於ける高粘度以外にも天然繊維素の特性として認められる凡ての性質を有してゐる。分離せる粒子が低粘度を示すのは粘度を高からしめた結合物質の除去或は 崩壊の爲であると Farr はのべてゐる。スリット限外顯微鏡或は Stago⁽¹¹⁾ 顯微鏡によつて木綿繊維の銅アンモニア 分散液を量的に試験した結果明かに 變化せざる 繊維素粒子の存在を認め得た。再生によつてこれらの分散相は尙初め聚合と相似の自由分布せる粒子を含む物を得た。繊維素粒子の X 線廻折模様の研究から Sisson⁽¹²⁾ は顯微鏡的單位 ($1.1 \times 1.5 \mu$) の繊維素粒子は、大いさに多少の疑問はあるがミセルの根本的要求を充分満足せしめると結論してゐる。

ミセルが繊維素のマクロ分子から 構成されてゐると云ふ説が一般に承認された故繊維素繊維の 構造理論については論争はないが併し乍ら銅アンモニア 溶液の如き試薬に於ける繊維素の分散状態の性質に 關しては別の觀 望が在る。

現在の研究の目的としては、

第一に銅アンモニア分散相の 粘度と旋光の關係の存否に就き 木綿繊維の銅アンモニア溶液の凡ゆる粘度の範圍に於いて研究する事。

第二に天然木綿繊維即ち結晶繊維素粒子と、結晶體相互間の相の凡ての成分が銅アンモニア溶液の粘度と、光學活性の現象に如何なる關係があるかを研究する事。

第三に種々處理方法を變へた繊維素を 銅アンモニア溶

液に分散せしめてその濃度の變化が顯微鏡的粒子の數に如何なる影響があるかをスリット限外顯微鏡によつて研究する事。

第四、銅アンモニア溶液によつて結晶纖維素粒子の分散現象の機構を検討する事。

實 驗

○裝置 粒子の數を數へるには、適當の大いさの Leitz の slit 限外顯微鏡を用ふる。又旋光度測定には Schmidt and Haensch の偏光器 (85 watt の毛管水銀弧燈を光源とする) を用ひ、粘度計は Clibbens and Geake 式⁽¹³⁾を多少改良したものである。

○銅アンモニア溶液の調製 銅 15 g アンモニア 240 g⁽¹³⁾ 蔗糖 1 g を 1 l 中に含む Clibbens and Geake による銅アンモニア溶液を用ふれば種々の纖維素分散に於ける粘度、光學活性、及び粒子數の測定には充分である。

○銅アンモニア溶液に分散せる纖維素の粘度 光學活性、粒子數の處理による影響の研究用の纖維素試料の調製

粗製木綿 (Gossypium hirsutum L) を 24 時間ソックスレーにてアルコールベンゼン (1:1) により抽出し完全水洗し、空氣乾燥せしめたものを試料として用ふ。

(1) 0.01 N HCl にて 75°C にて處理せる木綿纖維素⁽¹⁴⁾
10 g の木綿纖維素を 75°C の 0.01 N HCl 1 l に浸漬し攪拌振盪の後第 1 表にある時間を置いて試料をとり出した。試料は直に冷 NaHCO₃ 溶液に投入し中性にし、10 分間攪拌の後蒸留水で完全水洗し室温にて空氣乾燥せしめた。

(2) 濃 HCl (d. 1.18) にて 25° にて處理せる木綿纖維素⁽¹⁰⁾

10 g の木綿纖維素を 25°C の濃 HCl 250 cc に浸漬し試料の處置は (1) と同様である。22 時間後、顯微鏡の檢鏡板の coverglass 上にて軽く壓力を加へると、試料は纖維形狀を完全に破壊される。かくして多數の纖維素粒子を纖維小片から分離し得る。

(3) pH 9 の 0.04 N NaOCl 溶液にて 25° に於て處理せる木綿纖維素

10 g の木綿纖維素を 1 l 中に有效鹽素 1.42 g を含有する 0.04 N NaOCl 溶液 (pH 9) 2 l にて處理する。試

料は一定時間の後 (表 I の示す如く)、とり出し水洗及酸洗ひし、再び完全水洗し、室温空氣乾燥す。

(4) 4% NaOH の存在にて過剰の H₂O₂ にて處理せる木綿纖維素⁽¹⁴⁾

5 g の木綿纖維素を 200 cc の 4% NaOH 溶液に入れ煮沸し乍ら、3% H₂O₂ を 10 時間にて少量宛注加する。纖維構造はこの期間の終りには壓力により完全に分裂し顯微鏡的纖維素粒子を生成する。この微細白粉を水、稀薄醋酸にて洗ひ、更に中性になる迄水洗する、最後にアルコール、エーテルにて洗ひ、室温にて空氣乾燥せしめ、更に軽く粉碎をなす。

(5) セロデキストリン (Biosan) の調製⁽¹⁶⁾

セロデキストリンは Hess 及び Friese の方法により調製せられる。これは分析の結果 8~12 個のグルコース無水物の連鎖である事が確認されてゐる。⁽¹⁷⁾

○銅アンモニア溶液に纖維素を分散せしめる方法 表 I.⁽¹³⁾
II に述べる纖維素試料は Clibbens and Geake の方法によるものである。

濃度の旋光度に及ぼす影響

- セロデキストリン
- 實驗 (2)、(4) による纖維素粒子
- 銅アンモニア溶液に分散せる漂白木綿

纖維素試料は粘度計の容量と同量に溶解した時指定の纖維素濃度となる様にとる。試料は細分し、木綿纖維の場合には長さ $\frac{1}{16}$ 吋 (1.6 mm) にする。その試料は時計

皿に移し粘度計に移す。水分含量を4%として計算する。

表 I. 種々なる試薬にて後処理せる木綿繊維素の銅

アンモニア溶液の粘度と旋光度

處理時間 (分)	(1) 0.01 N HCl 75°C 處理		(2) 濃 HCl (d.1.18) 25°C 處理		(3) 0.04 N NaOCl pH. 9.25°C 處理	
	η_{sp}	α	η_{sp}	α	η_{sp}	α
0	46.0	-3.00°	46.0	-3.00°	46.0	-3.00°
5	—	—	3.4	3.12	—	—
10	35.3	3.01	2.7	3.09	—	—
15	—	—	—	—	22.5	3.06
30	28.6	3.06	2.2	3.06	18.4	—
60	25.3	3.01	2.0	3.02	16.3	3.02

180	17.1	3.02	1.9	3.04	12.1	3.03
240	14.4	3.01	—	—	—	—
270	—	—	—	—	10.4	3.03
480	10.3	3.01	—	—	—	—
510	—	—	—	—	7.9	3.06
22	—	—	1.9	3.02	5.0	3.01
32	4.5	3.04	—	—	—	—

4% NaOH の存在にて
過剰の H_2O_2 100°C にて處理

1.9 3.01

以上の粘度、旋光度は繊維素濃度 0.5% (乾燥試料 0.5g
を 100 cc 中に含む) にて測定せるもの、粘度は 25°C 旋
光度は水銀燈 (435.8) にて 32°C にて測定せるものなり。

表 II. 銅アンモニア溶液に分散せる種々なる繊維素の濃度による繊維素粒子数の變化。

濃度 %	2.02×1.09 cc 中の觀測粒子數					
	2.02×10 ⁻³ cc 中の* 理論的粒子數	セロデキストリン (5)	木綿繊維素 濃 HCl 處理 (2)	4% NaOH の存在 にて H_2O_2 にて處理	木材パルプ (Kipawa)	漂白木綿
0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
.25	3.5	.0	2.8	2.8	3.6	3.4
.50	7.0	1.8	6.3	5.5	5.7	7.5
1.00	14.0	3.2	13.8	9.4	8.8	13.2
2.00	28.0	3.7	—	—	—	22.2

* 繊維素粒子が均一に $1.1 \times 1.5 \mu$ 比重 1.5 なりとして計算

次に粘度旋光度の測定方法が詳しく述べられて居るが省略す。

銅アンモニア溶液中の繊維素濃度の Tyndall 現象に及ぼす影響は實驗 (2) による繊維素を濃度 0.0, 0.5, 1.0, 2.0% の四種につき寫眞にて示してゐる。更に銅アンモニア溶液に分散せる繊維素粒子の觀測及計算方法をのべてゐるが之も略す。

銅アンモニア溶液中の繊維素の濃度が旋光度に及ぼす影響については圖 1 により示してある通りにて 3 種類の繊維素粒子につき濃度と旋光度 (α) の關係を表はしてゐる。

銅アンモニア溶液中の繊維素粒子の飽和點の決定 銅アンモニア溶液中の繊維素—銅錯化合物と繊維素との質録作用平衡の存在するか否かについて以前 (5.18) に考慮されてゐる。實驗 (2), (4) はよる繊維素粒子につき永久分散をしてゐる最終の點を決定する事が試みられた。濃度が 4.5% を超す時は分散しない繊維素が分離せられる。

この飽和點が銅アンモニア溶液中の銅含有量には關係ない事は A. C. S 銅アンモニア溶液 (11 中に 30 g の銅、165 g のアンモニア 10 g の蔗糖を含む) に於ても同じく 4.5% の飽和點を示した事により證明せられる。

實驗結果の考察

繊維素繊維を除々に崩壊せしめるのに二つの一般的方法が存在する。一つは稀薄なる酸類を用ふる方法他の一つは緩慢なる酸化剤によるものである。銅アンモニア溶液の粘度の低下 (表 I) に依つて表はれて来る。此等の試薬の崩壊作用は繊維素分子連鎖の長さの減少を指示するものであると云ふ解釋が以前よりされて來た。併し乍ら繊維素繊維の二重構造に基礎を置いて新しい解釋がされて居る。即ち結晶相或は、繊維素粒子はこれらの處理により何等損傷される所はないが結晶體間の膠着物質が容易に變化或は破壊される相である事である。天然繊維素のこの不安定な相が銅アンモニア溶液に於ける高粘度を左右するものである事が結論される。この解釋は天然

纖維素に於て高粘度の纖維素Aと低粘度の纖維素Bの存在を假定した Joyner の説に相似してゐる。

銅アンモニア溶液に膠狀分散せる纖維素の高度の光學活性は、不齊纖維素—銅錯化合物 $[(C_6H_{10}O_5)_2Cu][Cu(NH_3)_4]$ の一様なる生成によるものであるとした Hess により考へられたものである。更に光學活性と銅アンモニア粘度の變化との間には何等關係なき事を低粘度の纖維素に於て示されたが現在では木綿纖維素に於ては表 I の示す如く粘度の凡ゆる範圍に迄擴張出来る。

斯くして銅アンモニア分散液の粘度は結晶體間の膠着物質の除去を示して低下するが旋光度は常に一定である故高度の光學活性を起すものは纖維素粒子或は結晶體であらうと思はれる。高粘度の纖維素が高度の光學活性をもつ事は結晶聚合體—銅錯化合物の旋光度が纖維素粒子—銅錯化合物のそれに類似し且結晶聚合體がその量非常に少くして現はれて來ない事を意味してゐる。

銅アンモニア溶液は纖維素に對する正しい溶媒ではな⁽¹⁹⁾いがこの事は從來多くの研究に於ては見逃されて來た。膠狀分散液の Tyndall 現象の特性は銅アンモニア溶液に分散せる纖維素によつて明瞭に寫眞によつて示されてゐる。Slit 限界顯微鏡は光度と擴大度を大にする事によつて斯る分散液の状態を試験する事が可能である。粘度が表 I に示す如く一定の低粘度に達した所の崩壊綿纖維の銅アンモニア溶液を此の方法で試験した所纖維素粒子の數は表 II に示す如く理論的數値に近い値を示してゐる。濃度の増加に伴つて粒子數の觀測値と理論値が種々なる偏差を示すのは部分的觀測を全體に數衍する事が困難な爲と考へられる。試料の數が増加するとその平均値が次第に理論値に近接する。併し乍ら纖維素濃度の増加に伴ふ粒子數の増加の傾向は注目すべき事である。粒子のブラウン運動と光線による小室内の對流によつし低粘度の纖維素の場合には 1% 以上の濃度になると正確なる數値を得る事は困難になる。併し漂白綿纖維の如き高粘度の纖維素に於ては分散液のかゝる運動は著しく減少する。銅アンモニア溶液に分散せる木材パルプは綿纖維と同じ粒子數を示す傾向ありこれによつて兩者は同じ要素單位

により生成してゐる事が判る。

纖維素の銅アンモニア分散液が顯微鏡的に視うる粒子を含み、且高度光學活性をもつが故にその構成單位が光の傳導、反射性をもつものであると云ひ得る。高度に擴大をせぬ通常光線によればこれらの分散液は透明な纖維素粒子—銅錯化合物を亂反射光線に見て眞正溶液であるかの如く思はれる。Biosan の如きセロデキストリンの銅アンモニア分散液は圖 I に示す如く纖維素より光學活性が少ない。又 Slit 限界顯微鏡にて試験せる結果稀薄溶液は光學的に何も見えぬが濃度の増加と共に小數の纖維素粒子が表はれて來る(表 II)。斯くして此纖維素類似物質は顯微鏡可視以下に迄分散してゐる事が判る。纖維素—銅錯化合物の聚合狀態の如何を問はず旋光度が同一程度である事が結論される。

纖維素濃度が 4.5% を超へた場合には過剰の纖維素が分散しないで残るが、この相と永久分散の纖維素粒子—銅錯化合物の相との間に明瞭なる平衡の存在する事は 4.5% が飽和點である事によつて明かに示される。この飽和點は銅の濃度には無關係である。この飽和點は天然纖維素の粘度が非常に高いので、これに依つては飽和點を明瞭に知らないで纖維素粒子を以て觀測された。過剰の非分散纖維素の相は、4.5% 以上の纖維素粒子を含有する銅アンモニア分散液を遠心機に掛けて未變化の儘殆んど完全に分離された。X線廻折分析⁽²⁰⁾は上記の如く分離された過剰の非分散相が天然纖維素色の儘である事を示し、一方永久分散相は再生の結果、同じくX線分析によりマーセル化或は水和纖維素の圖形を與へる。以上の事より非分散纖維素相は、銅アンモニアの孰れとも化合してゐない故に天然纖維素のマーセル化形態に轉位するには纖維素銅錯化合物の中間形成が必要であるか或は纖維素の銅錯化合物の形成とその分散とが同時に越ると云ふ事が結論される。

總 括

1). 稀薄酸或は緩和なる酸化劑に依る天然木綿纖維の銅アンモニア粘度の漸次的低下は光學活性的の變化とは相伴はないで低粘度の纖維素の Hess の研究と一致する

結論に達する。

2). 1) より銅アンモニア溶液の分散せる纖維素の光學活性は纖維素—銅錯化合物の生成に基くものである事が透導される。

3). 銅アンモニア溶液に分散せる種々の纖維素を Slit 限外顕微鏡により録的試験を爲せる結果纖維素粒子の大小は近似的に $1.1 \times 1.5 \mu$ となつてゐる。

4). 纖維素—銅錯化合物の生成が纖維素の銅アンモニア溶液への分散を進行せしめるのであると云ふ證據が與へられた。

5). 細胞原形質、纖維素纖維及び銅アンモニア纖維素溶液に於て可視的纖維素粒子 ($1.1 \times 1.5 \mu$) の存在する事は大小及び形狀點を除いて假説的ミセルの存在を裏書きするものである。

文 献

- 1). American Chemical Society, Rochester, N.Y. Sept 9, 1937 の第 94 回總會の纖維素化學部にて發表されたもの。
- 2). H. Staudinger, *Ber*, 70, 2514 (1937).
- 3). Cvon Nägeli, "Did Stärkekörner" Friedrich Schulthess Zurich 1857.
- 4). P. Karrer and F. Widmer, *Helv. chem. Acta* 4, 174 (1921).
- 5). (a). K. Hess and E. Messmer, *Ann* 435, 7 (1923); *Kolloid Z.* 36, 260 (1925).
(b). K. Hess, E. Messmer and N. Ljubitsch, *Ann*, 444, 315 (1925).
- 6). K. Hess. "Die Chemie der Cellulose", Leipzig, 1928 P. 301.
- 7). K. H Meyer and H. Mark, *Ber*, 61, 607 (1928).
- 8). T. Lieser *Ann*, 528, 291 (1937).
- 9). J. Hengstenberg and H. Mark. *Z. Krist*, 69, 271 (1928).
- 10). W. K. Farr and. S.H. Eckerson. *Comtab. Boyce Thimpson Inst.* 6, 309 (1934).
- 11). W. K. Farr, American chemical Society, Pittsburgh, Penn. Sept 7, 1936 の纖維素化學部門に發表の „Disintegration of Cellulose membrane”
- 12). W. A. Sisson, *Textile Research*, 5 (3). 119 (1935).
- 13). D. A. Clibbens und A. Geake, *J. Textile Inst.*, 19, 797 (1928).
- 14). R. A. Joyner, *J. Chem Soc*, 121, 2395 (1922).
- 15). D. A. Clibbens and B. P. Ridge, *J. Textile Inst.*, 18, 135 T (1927).
- 16). K. Hess and H. Friesse, *Ann.* 450, 40 (1926).
- 17). K. Frendenberg, *Ber*, 62, 383 (1929).
- 18). D. Mac Gillavry. *Rec. trav. chin* 48, 18 (1929).
E. Valko *Kolloid Z.* 51, 130 (1930).
- 19). E. Heuser, "Textbook of Cellulose chemistry" 2d. ed. German translation by C. J. West and G. Esselen, Jr. Mc Graw. Hill Book. Co, Inc. New York, N. Y. 1924, P. 138.
- 20). 著者の觀察に先立つて W. A. Sisson は纖維素粒子の銅アンモニア分散液の數量的試験からこの明かな平衡に注目した。