—資 料—

硝酸纖維素の空間格子の變化に就ての研究

Jean-Jacques Trillat

(Trans. of the Faraday Society, 1933, 140, 85—89)

石 原 昌 訓 譯

硝酸纖維素は、主としてX線圖に基きての極く最近の研究の對照となつて居る。最近の Trogus, Hess 及び Katz の非常に興味ある報告 (*Z. physik. Chem.* 7 B. H. 1, 1930)に依れば、有機液體の混合物 (例へばメタノールとサイクロヘキサノン) 中に於て、硝化麻が最も膨潤せる時、結晶干涉圖の干涉點の位置に重大なる變化が表はれ其の膨潤纖維素より混合液體の蒸發に従ひ、次第に原纖維の變化せぬ干涉圖が表はれる。従而此の現象は可逆的である。氏等は或種膨潤剤に於ては纖維素と試薬との間に結合 (疑ひもなく之は解離し得る水和物に類似の結合) が行はると云ひ得ると結論した。之は實際硝酸纖維素と樟腦の場合に起る事と同一の事實であり、そして多分多くの可塑剤と或は溶剤との間に行はれるであらう。吾々の本報告の意志は、迅速に巴里に於る Kodak-Pathe の實驗室に於て行はれたる研究を報ずるのにある。

硝化纖維素纖維の皮膜狀への變移 單なる膨潤に止めずして完全なる分散の階程に迄進める時如何なる現象が起るかを溶剤の蒸發に依り皮膜を作り觀察するのは興味ある事である。著者は室素量12.95%なる硝化綿を用ひ、純アセトンに溶剤とし、皮膜に蒸發して實驗した。吾々は非常に細い直径0.3mmなるコロメーターを用ひ異れる干涉輪の良好なる分離を行つた。纖維或は皮膜は厚さ0.3mmとし銅のK α 線を用ひ試験した。

吾々は硝化綿及び其より作れる皮膜の干涉圖が異なる事確かめた。其の差は全く長い面距離に相當する新しいデバイシェラー輪の出現である。此の現象は皮膜の乾燥の程度と同様に用ひた溶剤に基く。吾々は次の章に於て詳細に検討しようと思ふ。吾々は簡単に室素量12.95%な

る硝酸纖維素のアセトン溶液の蒸發に依り得た皮膜は結晶性であると云ふ事が出来る。此の事はセロハン皮膜が結晶性に表はれ、初天然纖維と違つて (纖維素の代りに水和纖維素) 居ると云ふ事柄に一致する。分散に依り纖維素が新しき空間格子に變化する事柄は、硝酸纖維素の場合に硝化の最高の區域の物に於て又生ずる。之れは皮膜狀をなす纖維素誘導體に於ても空間格子の斯る變移の一般性の存在を示すものである。今同一の實驗をより硝化度の低き硝化綿 (室素量12—10%) につき行ふならば纖維は結晶性 (硝化度が減ずる程少い) を保持するにもかかはらず相當する皮膜は無定形である。少くとも其のX線圖は無定形構造を示す。此の見地に基く差異は室素量12.95%と12%なる物の間に於て著しく明瞭である。従而硝酸纖維素の空間格子の變化を明瞭に觀取する爲にはなるべく高硝化度の硝化物に近い室素量なる硝化物が必要である。之は唯3硝酸纖維素が良く一定した化合物であり、それは吾々が分散相より經過せしむるにつれ數種の型を溶剤に従て有するが、然し2硝酸纖維素の如き不充分に一定した化合物に於ては無定形構造を有する皮膜となる。此の現象はかくして Hess, Katz, 及び Trogus 氏等に依り溶液より沈澱せられたる (皮膜狀に乾燥したものではない) 醋酸纖維素についての類似の結果より又我々の3硝酸纖維素の皮膜について得た結果より置換程度が最高である纖維素化合物は天然纖維と同様に、膨潤より分散に移る階程に於て違つた結晶形を示す事を知る。之は疑ひなく此等複雑な物質の構造を明瞭にするのに助となり、特に纖維素鎖を結ぶ力の性質に對し又膨潤と分散に於て起る行程に對して光を投ずるべく吾々を許容する

ものである。

乾燥の行程に於る硝酸纖維素皮膜の構造變化

吾々は迅速に硝酸纖維素皮膜の乾燥の間に起る現象に就て昨年中に行つた實驗を觀察する。吾々は硝化綿(C.P. I. 含窒素量 12.95%) をアセトン、醋酸エチール、醋酸アミール、醋酸ブチール等の異つた溶劑を以て永く振盪する事に依りコロジオンを作つた。皮膜を濕氣より保護しつつ 70°C にて數時間乾燥し40分より100時間に至る乾燥の異つた時期に於てX線圖を得た。アセトン、コロジオンより作つた皮膜の場合には乾燥の時間に従つて重大なる差違を示す。其の圖は乾燥の期間が約40時間を超へざる皮膜に於ては或る程度に於て非常に明瞭な結晶構造を示すデバイシェラー輪の系より成立つて居る。此等輪(其れは短距離に相等する)の一組は乾燥の途中に於て目立つ程變らない。他の輪(長距離に相當する)は之に反し乾燥の初めには明瞭で次々と消失する。X線圖は此等の變りを追ふ事を可能とする。第1表は得られた結果を總括して居る。

第 1 表

乾燥時間	内部にある輪			外部にある輪		
	A	B	C	D	E	F
15分	15.1Å	9.7Å	7.3Å	4.3Å	3.9Å	3.5Å
45 "	15.1	9.5	7.3	4.4	3.9	3.5
1.4時	14.7	9.4	7.2	4.5	3.9	7.5
2 "	14.4?	9.3	7.1	4.6	3.9	3.5
4 "	非常に弱い	9.3	7.1	4.6	3.9	3.5
20 "	消る	9.3	7.0	4.6	3.9	3.5
40 "	—	9.3	7.2	4.6	3.9	3.5
72 "	—	消る	7.2	(?)	(?)	(?)
100 "	—	—	7.2	(?)	(?)	(?)
硝化纖維 C.P.I 12.95%N	—	—	7.0	4.7	4.0	3.4

表の?は充分なる測定をなすに弱すぎるか或は分散せる事を示す。詳細な究明に入らずに我々は唯此等に概要を與へる。干涉圖の究明よりアセトンに溶解した窒素量 12.9% の硝酸纖維素より得た皮膜は結晶構造を示し、其の構造は乾燥の過程に於て變り最後に出發點である硝化綿のそれに同一である構造に終る。此の變化は本質的に

彼等の長距離面に於てのみ皮膜間に於て差違があり他の面距離は實際上一定である所の干涉輪の容貌に一致し其の變化が完結すれば、即皮膜が完全に乾燥せらるれば吾々は再び硝化綿のそれに非常に類似な圖を見出し得る空間格子の此の不連續的の變化が明瞭なるは皮膜が尙溶液を含有する期間である。

類似の結果が醋酸エチールを溶劑として用ひたる時得られるが然し其の現象は比較的のものではあるが面距離の絶對値は等しくはなく又乾燥の初期に起る。此等に於ても亦硝酸纖維素の空間格子の變化は主として唯長距離面に於て起る。醋酸ブチール或はアミールを用ふる時は此れに反し、之の現象は前の時より不明瞭で殆んど全く消失し直に變移して硝酸纖維素の通常の空間格子に相當する干涉圖となる。此等の溶劑は弱い溶劑であると云はれねばならぬ。之は醋酸ブチール或はアミールとアセトンとの50%混合液に於ても亦同様である。

此等の結果は窒素量 13.8%なる硝酸纖維素に於ても、異なる濃度の溶液に於ても同様に證明し得る。之れに反し窒素量 12%なる硝酸纖維素より造つた皮膜に於ては、得られた干涉圖は最早や結晶輪ではなく無定形な暈輪であることは興味あることである。されども此の場合我々は同様乾燥の過程に於て干涉圖の變化を認め得る。然し此の際のデバイシェラー輪の變化は窒素量 12%なる硝酸纖維素の皮膜の乾燥中に於ける其の變化より不明瞭である。最後に我々は常溫(18°C)に於て皮膜を乾燥する時でも、乾燥空氣中にて乾燥を行ふ場合には同様な現象を得ることが出来る。此の場合には其の變化と空間格子の變化は 70°Cに於るよりも遂に徐々に行はれる。

結果の解説 この實驗の結果はセルロイドに就て行つた處の實驗の結果と同様にして 3 硝酸纖維素の空間格子の之等の變化は溶劑の存在に基づく變化にして添加化合物に基くと信じせしめる。固溶體の假説は否定せられるようである。この機構は溶劑に依つて通常膨張する方向に添ひて逐次的に縮少する事に歸せられる。之等の縮少に際しては溶劑の分離を伴つて結晶型の夫々は次々に消失して行く、3硝酸纖維素の空間格子に於ける之等の變化

を今後検討する爲に乾燥の途中各階程に於て皮膜を伸張し其の干涉圖の一組を得た。斯く伸張して得た皮膜の干涉圖は排置現象の存在を示す。特に吾々は干涉圖の内部に存する輪の一群が干涉圖中に於て大體伸張の方向に併列する。同一の事實がD輪に於ても示される。之に反し内部にある輪EとFに於ては干涉圖の縦軸に於て強くなり伸張の方向に直角の方向に存する。A及びB輪の發現に依て示される所の空間格子に於ける變移は繊維の軸に大體平行である而間隔の増加に歸因する。

故に若し吾々が此の軸が主要な主價結合の方向に一致すると爲せば硝酸纖維素の空間格子の關聯は葡萄糖鎖の方向に垂直に眼み或は潰崩すると結論し得る。Meyer及びMarkの理論に従へば吾々が結合力が最も弱いと認むるは正しく葡萄糖鎖が互に唯第二次價によつてのみ保持せられて居る方向である。従て溶剤の作用は鎖の破壊よりも鎖の分離に依て生起し、又空間格子の變化はエネルギーの少い存在に相當するが故に此の方向に於ては他の方向よりも遙に容易である事を理解し得る。之の結果は溶剤のミセル内部に對する作用に基く空間格子の増大をともなふ繊維の膨潤に一致するものであり、吾々の實驗に於ては此の現象につき反對の方より取扱つたものである。

總括して云へば、吾々の結果は硝化度の最高なる附近の硝酸纖維素は或種膨潤剤と結合して異つた結晶形を爲

す。X線スペクトル圖は之等の變化を觀察し得せしめ、そして乾燥、老成に基く現象を又或種のものは硝酸纖維素に對し特殊の作用を有する所の種々の溶剤の影響を逐追し得しむる。硝化度が12.35%である硝酸纖維素の皮膜と10%室素量或は12%室素量の硝化物よりの皮膜の間に於ける機械的性質の差違は、多くの測定の結果、前者の場合には強められた結晶構造を有するも後者の場合には皮膜は無定形である事に基くと爲すは妥當である。他の極く最近の電子廻折に基く實驗(Kirchner, Taylor Jones, Dauviller)に依れば同様に純粹の硝酸纖維素は或時は單一結晶に基く美麗な干涉影響を與へる。之等の圖に對する完全な究明は尙不能であるが、基本的事實に於ては結晶の存在を表明して居る。此の見地よりして電子廻折は非常に興味ある方法である。吾々は精密に觀察する目的を以て之等の干涉が表れる様にM. de Broglieの實驗室に組立てた装置(J. J. Trillat and Th., V. Hirsch, *Z. Physik.* 75B. H. 11, 1932; 及び *J. Physique*, May, 1932)を利用する事を提示する。

此の短文の目的である研究は尙巴里に在るSociété Kodak Pathéの實驗室に於て續行せられて居る。同實驗室に對し吾々に親切に提供して下さつた援助に對して感謝を表示する。

譯者付記、尙報文中には第1表に掲げたものの6葉のX線圖と、12%室素量の硝化物よりの皮膜の2葉のX線圖及び前者の伸張皮膜のX線圖が掲載せられて居る。

昭和7年度に於る纖維素工業に関する特許實用新案の趨勢

特 許 局 手 塚 節 次

本邦纖維素工業界の著しき躍進は實際驚くべきものがある。例へば人造絹絲工業に就いて之を見るも既設會社の擴張の著しき進捗と新らたなる工場の建設は其生産高に於て既に世界第2位に其座を進め得た。恐らくは明年中に米國を凌駕して世界第一の王座を占むるであらう。其他繭より再生絹絲の研究、再生纖維素皮膜セロファン製造の工業化、活動寫眞フィルム生地の國産化、人絹用バ

ルプの製造、或は新規なる建築用纖維素板の製造等其發展の有様は非常時を反映して注目すべきものである。纖維素化學の勝岡が世界に響き渡つて居り本邦工業界に纖維素工業は燦然たる地位を占めて居る。

採發明界より見たる昨年度の本邦纖維素工業界は如何なる趨勢なりしか、最近特許局より發表された昭和7年度に於ける其等の趨勢を抄記して見やう。