(昭和 36 年 5 月 26 日, 11 月 18 日受理)

再生セルロースフィルムの分光化学的研究

第 1 報 市販再生セルロースフィルムの紫外線吸収 スペクトルについて

第 2 報 紫外線吸収成分の確認

大日本セルロイド株式会社 北村竜太郎・市川正義
田中美照

SPECTROCHEMICAL STUDIES ON REGENERATED CELLULOSE FILMS.

(PART 1) (PART 2)

By Ryutarō Kitamura, Masayoshi Ichikawa and Miteru Tanaka

(Dainippon Celluloid Co. Ltd., Ōimura, Iruma-gun, Saitama Prefecture, Japan)

PART 1 CONCERNING ULTRA-VIOLET ABSORPTION SPECTRA OF VARIOUS REGENERATED CELLULOSE FILMS

Measurements of ultra-violet absorption spectra were made concerning various regenerated cellulose films such as ordinary cellophanes (six kinds) and moisture-proof cellophanes (four kinds). As a result of our test, it was found that the four kinds of ordinary cellophane and the one kind of moisture-proof cellophane had a remarkable absorption band at 303-305 $m\mu$.

Since these absorption are not characteristic of the regenerated cellulose film observed from the present studies, the ultra-violet absorption spectra were measured concerning the raw materials of the regenerated cellulose film in order to study these ingredient of ultra-violet absorption.

It was assumed that these absorptions are due to the existence of undecomposed cellulose xanthate, since the position of the first absorption to be recognized in viscose coincides with that of various cellophanes mentioned above. It is also considered that the results derived from the experiments on the regenerated cellulose films produced in laboratory will support this conjecture. (Received May 26, 1961)

PART 2 CONFIRMATION OF INGREDIENTS OF ULTRA-VIOLET ABSORPTION

For the purpose of confirming the ingredients of ultra-violet absorption (near at 303 $m\mu$) which were recognized in the various regenerated cellulose films, the ultra-violet absorption spectra were measured concerning viscose, sodium cellulose xanthogenate, alkyl xanthogenates, alkyl xanthic acid and thiocarbonate.

As the result of our test, it was found that both cellulose and alkyl xanthogenates, show the same absorption spectra as that of the viscose. The sort of alkyl groups and monovalent metals in the xanthate radical have no effects on the absorption spectra, but the second absorption band decreases in its intensity when xanthogenates are hydrolyzed, and in the case of alkyl xanthic acid, this band is scarcely recognized.

Thiocarbonates have two absorption bands in the near ultra-violet region as well as xanthogenates, but both of them shift bathochromically. There is a distance of 15-20 $m\mu$ between the positions of the first absorption band of xanthogenates (nine kinds) and of thiocarbonates (three kinds).

It is confirmed from these facts that the problem of ultra-violet absorption lies in the existence of undecomposed cellulose xanthogenate remained in regenerated cellulose films. Thiocarbonates have the

third absorption band near $500\text{m}\mu$, on the contrary, xanthogenates do not show the corresponding absorption. Therefore it is possible to discriminate the former from the latter by this discrepancy.

(Received November 18, 1961)

1. 緒 言

再生セルロースフィルム (以下セロハンと略称する) は、他の繊維素誘導体、たとえば硝酸繊維素、酢酸繊維素が、それぞれ $280\text{m}\mu$ および $235\text{m}\mu$ 以下の紫外線を吸収するのに反し、 $200\sim 400\text{m}\mu$ の紫外線に対しては、きわめて透明であり、かつ、比較的安定であることが知られている^{1)~3)}。Launer および Wilson⁴⁾、Egerton⁵⁾によつて報告されている $2537\text{\AA}$ の紫外線による繊維素の光崩壊反応は、その後の研究により、実際は照射光源中に存在している第2次共鳴線である $1850\text{\AA}$ の紫外線的作用であることが明かにされた。事実、 $2537\text{\AA}$ 照射の場合は、繊維素がこの光を全く吸収しないために、窒素気流中においた場合には、光化学反応は起こらない。酸素中に試料をおいた場合に光化学反応の起こるのは、 $2537\text{\AA}$ の光が、酸素の Herzberg 吸収帯⁶⁾によつて吸収された結果生成する励起酸素分子によるためであつて、繊維素が、 $200\text{m}\mu$ から可視部までの波長領域において全く吸収を示さないことは、多くの報告からも明かにされている。

しかるに、現在市販されている各種のセロハンに $220\sim 400\text{m}\mu$ の紫外線を照射すると、 $305\text{m}\mu$ 付近に顕著な選択吸収を示す製品のあることを認めたので、その結果について報告する。

2. 試 料

現在、各セロハンメーカーから市販されているセロハンは、普通セロハンと防湿セロハンに大別されるが、それらの中から入手することのできた普通セロハン6種、防湿セロハン4種、計10種類の300番手セロハンを試料として使用した。

3. 測定方法

装置としては日立製 EPU-2 型分光光電光度計を用い、 $220\sim 320\text{m}\mu$ の波長域においては水素放電管を、また $320\sim 400\text{m}\mu$ の波長域においては、 $10\text{V}\sim 40\text{W}$ のタングステン白熱電球を使用した。また、測定は所定の枠に張りつけた1枚の試料について行ない、測定波長に対する紫外線透過率 $T(\%)$ でもつて表わした。

4. 実験結果

4.1 市販セロハンの吸収スペクトル

前記各試料セロハンの $220\sim 400\text{m}\mu$ 波長域における紫外線吸収スペクトルを測定し、次の結果を得た。

(a) 普通セロハン

1. 全波長域にわたつて、ほとんど吸収の認められないもの………国産 A, C 社
2. 波長 $303\sim 305\text{m}\mu$ に微弱な吸収を有するもの………国産 B 社
3. 波長 $303\sim 305\text{m}\mu$ にやや強い吸収を有するもの………国産 D, E 社
4. 波長 $303\sim 305\text{m}\mu$ に強い吸収を有するもの………国産 F 社

(b) 防湿セロハン

1. 全波長域にわたつて、ほとんど吸収の認められないもの………国産 A, F 社, 外国 G 社
2. 波長 $303\sim 305\text{m}\mu$ に強い吸収を有するもの………国産 F 社

以上の試料の中、代表的な例として国産 A, B, F 社の吸収スペクトルを示すと、第1図～第3図のようになるが、この結果からも明かなように、測定に供した普通セロハン6種中4種、防湿セロハン4種中1種、合計10

Fig. 1. Ultra-violet absorption spectra of plain cellophanes (Maker A).

Fig. 2. Ultra-violet absorption spectra of plain cellophanes (Maker B).

Fig. 3. Ultra-violet absorption spectra of plain cellophanes (Maker F).

種類中5種類の試料について、303~305mμに選択吸収の存在することを認めた。

セロハンはもちろん再生セルロースフィルムであるの

で、脂肪族多価アルコールに属し、したがってその吸収スペクトルも、繊維素特有のスペクトルを示す。充分に精製された繊維素にあつては、可視部より200mμまでの波長域には全く顕著な吸収は認められず、これ以下の波長においてC-O-CまたはC-O-Hに基づく強い吸収が存在するために、波長の減少と共に紫外線の吸収が増加し、いわゆるend absorptionを示すようになる⁷⁻⁹⁾。繊維素と同様多価アルコールに属するポリビニルアルコールの精製物についても、同様の結果が得られている¹⁰⁾。また、セロハンの物理的性質を改良するために、通常柔軟剤としてグリセリン、エチレングリコールのような多価アルコールが使用されているが、このものの紫外線吸収スペクトルも繊維素あるいはポリビニルアルコールの場合と同様であつて、200~400mμの波長域においては吸収は認められない。したがって前記各セロハン試料について認められた303~305mμの選択吸収は、従来の研究結果から推定してセロハン固有のものではなく、セロハン中に存在している第3成分(繊維素、柔軟剤以外の成分)に基づくものと考えられるので、つぎにこの紫外線吸収成分の検討を行なうために、セロハン製造用原材料および副生物について紫外線吸収スペクトルの測定を行なつた。

4.2 セロハン製造時の原材料および副生物の紫外線吸収スペクトル

ビスコース製造時の硫化および熟成両行程を考慮した場合の混在副生物としては、キサントゲン二硫化物、二硫化炭素、チオ炭酸塩、硫化物、多硫化物、炭酸塩などが考えられる。この中、多硫化物は、きわめて少量であるので無視することができるし、また、キサトゲン二硫化物は、非常に熟成の進んだビスコースにおいても、それによると思われる吸収は現われず、正確な吸収曲線を直接実験的に求めることも困難であるので¹¹⁾これも測定の対象から除外し、二硫化炭素、チオ炭酸ソーダ、硫化ソーダ、炭酸ソーダをとり上げた。また、その他、ビスコース、実験室調製再生セルロースフィルムについても測定を行なつた。測定方法はセロハンの場合と同様であるが、実験室調製再生セルロースフィルム以外は、石英製セル(光路長10mm)を使用した。得られた結果を示すと、次のようである。(二硫化炭素、炭酸ソーダについては省略する)

(a) チオ炭酸ソーダ

2gのナトリウムを還流冷却器をつけたフラスコ中で60ccの無水エタノールに溶解し、乾燥した窒素ガスを送って空気をおい出した後、これに乾燥した硫化水素を吹込んで飽和させる。かくして得られた水硫化ナトリウムのアルコール溶液に、少過剰の新らしく蒸留した二硫

化炭素を加え、60°Cに加温しつつこれに乾燥エーテルを微滴の生じるまで加え、フラスコ中に窒素ガスを通じながら徐々に冷却する。析出した結晶を精製後、1.75%カ性ソーダ水溶液に溶解して測定試料とした。しかして種々濃度を変えた試料について測定を行なった結果、チオ炭酸ソーダには 220~400m μ の波長域において

第1吸収 320m μ

第2吸収 385m μ

の2個の吸収が存在することを認めた。このチオ炭酸ソーダの第2吸収については不明としている報告もあるが^{12,13)}われわれの測定においては、両吸収を明かに認めることができた。また、チオ炭酸塩は、可視部 500m μ 付近にもさらに弱い第3吸収を有しているが¹⁾、いずれにしても 303~305m μ には吸収を示さない。

(d) 硫化ソーダ

市販の1級試薬および工業用硫化ソーダを pH 13 のカ性ソーダ溶液に溶解したものを試料として測定した場合、230m μ 以下に end absorption が存在するだけで、それ以外には全く吸収は認められなかつたが、工場製膜機の脱硫浴希釈液の場合には第4図に見られるように、230m μ 以下の end absorption 以外に 303m μ 、320m μ 、380~385m μ にも吸収は存在する。これらの吸収は end absorption と異なり不安定であつて、脱硫浴希釈液を室温で 24 時間放置するか、あるいは pH を 7 以下にすると吸収は次第に消失する。このことは、脱

Fig. 4. Ultra-violet absorption spectra of Na_2S .

硫浴中に硫化ソーダ以外にチオ炭酸ソーダ、およびビスコース（次項参照）が混在していることを示している。

(c) ビスコース

風乾した人絹用パルプ 10g に 18% カ性ソーダ 50g を加え、20°Cにて2時間浸せきした後 30g にしぼり、これをはぐして 25 時間老成した後、二硫化炭素 4g を加え 30°C にて5時間硫化し、過剰の二硫化炭素を除去した後、4% カ性ソーダ溶液に溶解して調製したビスコース（繊維素濃度 6.2%）をさらに pH 8.0 のカ性ソーダ水溶液で種々の濃度に希釈したものを試料とした。吸収スペクトルの測定結果を第5図に示すが、これによるとビスコース希釈液の場合には明かに市販再生セルロースフィルムに認められた吸収と同様の選択吸収が 303~305m μ に存在している。しかもこの場合、吸収は希釈倍率の低下とともにその強度を増し、希釈倍率が 1000 倍程度になると 303~305m μ の第1吸収とは別に、380m μ 付近にそれよりも弱い第2吸収が現われてくる。Rassow¹⁴⁾は、精製ビスコースの紫外線吸収スペクトルを測定し、303m μ 付近に第1吸収を認めているが、第2吸収は全然認めていない。しかし、Rassow の実験における繊維素キサンテン酸ソーダの希釈濃度は 0.005 g/50cc、4% NaOH soln であつて、この濃度においては繊維素キサンテン酸ソーダの第2吸収の分子吸光係数値より計算すると、弱いながらも当然吸収は認められるはずであるので、これは厚木らも指摘するように、繊維

Fig. 5. Ultra-violet absorption spectra of viscose.

素キサントゲン酸ソーダ精製時に酢酸々性法を使用するために、繊維素キサントゲン酸ソーダが加水分解を起こし、繊維素キサントゲン酸になるためと考える。(キサントゲン酸塩の加水分解による第2吸収の消失については第2報で報告する)

ビスコースにおいて認められる 303~305m μ の顕著な吸収は、主成分である繊維素キサントゲン酸ソーダの強力な発色団 $>C=S$ によるものと考えれば、市販セロハンに認められた前記吸収は、セロハン中に残存している未分解ザンテート(ビスコース)に基づくものと推察される。

(d) 実験室調製セロハン

市販セロハンに認められる紫外線吸収が未分解ザンテートによるものであるとすれば、実験室的に調製したセロハンにおいても、その結果を再現できるはずである。この点を確認するために、(c)項にて調製したビスコースを実験室的に凝固、再生して得たセロハンについて紫外線吸収スペクトルを測定し、第6図の結果を得た。なお分解条件の影響を見るために、分解に際しては、

A : 10% H_2SO_4 —15% Na_2SO_4 —3 分—40°C

B : 2% H_2SO_4 —15% Na_2SO_4 —3 分—40°C

の2条件を用いて比較を行なった。

第6図の結果によると、この場合にも明かに 303~305m μ に顕著な吸収を認めることができる。しかもそ

Fig. 6. Ultra-violet absorption spectra of coagulated viscose film.

の吸収の強弱は、セロハンの分解程度の強弱と相関しており、この結果は市販セロハンに認められた紫外線吸収に関する前記推察を支持するものと考える。

5. 総 括

(1) 現在市販されているセロハンの紫外線吸収スペクトルを測定し、普通セロハン6種中4種、防湿セロハン4種中1種、計10種中5種類のセロハンについて、303~305m μ に顕著な選択吸収の存在することを認めた。

(2) これらの紫外線吸収成分をさらに明かにするため、セロハンの製造に使用される原材料および副生物について紫外線吸収スペクトルを測定し、第1表の結果を得た。

第 1 表

	紫外部 (220~400m μ) における吸収	
	第1吸収	第2吸収
アルカリ浸せき液	<220m μ	—
硫化水素	<260m μ	—
二硫化炭素	318m μ	—
チオ炭酸ソーダ	320m μ	385m μ
炭酸ソーダ	<240m μ	—
硫化ソーダ	<240m μ	—
ビスコース	303m μ	377m μ
実験室凝固再生セルロースフィルム	305m μ	378m μ

(3) 試薬および工業用いずれの硫化ソーダも 220~400m μ の波長域には吸収は存在せず end absorption を示すのみであるので、これらが混在しても分光化学的には全然影響を受けないが、工場脱硫浴希釈液には 230m μ 以下の end absorption 以外に 303m μ , 320m μ , 380~385m μ に吸収が存在し、このことから脱硫浴中には硫化ソーダ以外にチオ炭酸ソーダおよびビスコースが存在していることがわかる。

(4) 最も重要な副生物と思われるチオ炭酸ソーダは、220~400m μ の波長域に2個の吸収を有しているが、その第1吸収の極大波長は 320m μ であつて、前記市販セロハンの選択吸収より約 15~20m μ 長波長側にずれているので、紫外線吸収成分であるとは考えられない。

(5) ビスコースはチオ炭酸ソーダと同様 220~400m μ に2個の吸収を有しているが、その第1吸収の極大波長は 303m μ であつて、市販セロハンに認められた吸収ときわめて良好な一致を示しており、このことから市販セロハンに認められた吸収は、フィルム中に残存している未分解ザンテートによるものであることを推定し

た。実験室調製セロハンにおける測定結果も、この推定を支持するものと考ええる。

付記 本報告の発表を許可された専務取締役伊藤並四郎氏、常務取締役和田野基氏に深く感謝の意を表する。また、種々ご指導を賜わった松田前研究所長、加藤所長、中原前次長、斎藤次長にも深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) J. Espinass; *Peinture, Pigments, Vernis*, 19, 34, (1934)
- 2) M de Buccar; *Papeterie*, 13, 49, (1951)
- 3) 鯨井忠五; 化研報告 (京大), 23, 35, (1950)

- 4) H. F. Launer, W. K. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 958 (1949)
- 5) G. S. Egerton; *J. Text. Inst.*, 39, T293(1948), *ibid.*, 39, T305 (1948)
- 6) G. Herzberg, G. Scheibe; *Z. Physik. Chem.*, B7, 390 (1930)
- 7) 中島正, 根岸道治; 工化, 39, 192 (1936)
- 8) C. D. Hodgman; *Phys. Rev.*, 31, 1114 (1928)
- 9) 小栗捨蔵; 工化, 39, 613 (1936)
- 10) 高山剛三; 工化, 59, 1433 (1956)
- 11) L. Lieser; *Ann*, 646, 43 (1928)
- 12) 長 野; 織工業, 5, 545 (昭 14)
- 13) E. Treiber; *Holzforschung.*, 8, 97 (1954)
- 14) B. Rassow; *Cellulose Chemie*, 11, 169 (1929)

第 2 報 紫 外 線 吸 収 成 分 の 確 認

1. 緒 言

前報¹⁾において、市販再生セルロースフィルムに認められた 303~305m μ の選択吸収が、ビスコースの第1吸収と一致することにより、上記吸収がフィルム中に残存している未分解繊維素キシラントゲン酸ソーダによるものと推定を行なつた。実験室凝固再生セルロースフィルムにおいて認められた実験結果もこの推定を支持しているが、ビスコースそのものは非常に複雑な物質であり、しかも最も重要な副生物であるチオ炭酸ソーダが、やはりこの近辺に顕著な選択吸収を示すことを認めたので、さらに本報告においてこの紫外線吸収成分を確認し、あわせてアルキルキシラントゲン酸塩、チオ炭酸塩、およびアルキルキシラントゲン酸の構造の差異と吸収スペクトルとの関係を明かにしようとした。

2. 試料の調製法

2.1 チオ炭酸ソーダ

2g のナトリウムを逆流コンデンサをつけたフラスコ中で 60cc の無水アルコールに溶かし、乾燥した窒素を送って空気を追出した後、溶液を乾燥した硫化水素で飽和する。かくして得られた水硫化ナトリウムのアルコール溶液に、少過剰の新らしく蒸留した二硫化炭素を加える。溶液を 60°C に加熱し、逆流冷却器をつけて乾燥したエーテルを微濁の生じるまで加え、フラスコ中に窒素を流しながら徐々に冷却する。沈殿してきた結晶を窒素気流中で濾過し、乾燥エーテルで洗浄する。この結晶をさらにエタノールに溶解し、エーテルで再結晶する。

2.2 チオ炭酸カリウム

カ性カリ 25g を 100ml の蒸留水に溶解し、これを同容の 2 つの部分に分け、その一方に硫化水素を飽和させ、これに他の半分を混ぜて全体を 150ml とし、15g の二

硫化炭素を加え、時々振とうしながら 24 時間放置した後還流冷却器をつけ、約 1 時間湯せん上で加熱する。冷却するとチオ炭酸カリウムの結晶が得られるので、チオ炭酸ソーダの場合と同様な処理を行なう。

2.3 チオ炭酸バリウム

50°C で水酸化バリウムの飽和溶液と二硫化炭素とを湯せん上で二硫化炭素の沸点よりいくらか下の温度に保つと黄色から暗橙色に着色した溶液となり、これにエタノールを加えると、チオ炭酸バリウムが析出するので濾別後エーテルで洗浄する。

2.4 ビスコース

風乾した人絹用バルブ 20g に 18% カ性ソーダ 100g を加え、20°C で 2 時間浸せきした後 60g にしぼり、これをほぐして 25 時間老成した後、二硫化炭素 8g を加え、30°C で 5 時間硫化し、過剰の二硫化炭素を除去した後、4% カ性ソーダ溶液に溶解した。

2.5 繊維素キシラントゲン酸ソーダ

前項で調製したビスコース 5g をとり、フェノールフタレンを指示薬とする酢酸中性酒精併用法²⁾で精製した。得られた繊維素キシラントゲン酸ソーダはエーテル中に 1 時間浸せき後、真空乾燥を行なつた。

2.6 アルキルキシラントゲン酸塩

市販の純アルコールにカ性ソーダを飽和させ、二硫化炭素を冷却しながら徐々に加える。これに乾燥エーテルを加えると美麗な針状または板状の結晶が得られるので³⁾これを各相当する少量のアルコールに溶解し、エーテルで再結晶した。なお、これらのアルキルキシラントゲン酸塩の調製にあたっては、繊維素の結合 OH 基の位置を考慮して、アルコールとして第 1 級および第 2 級アルコールを使用した。また、キシラントゲン酸塩の 1 価金属の影響をみるためにカ性カリを用いて、同様の方法でメチルキシラントゲン酸カリを調製した。

2.7 エチルキシタントゲン酸

キシタントゲン酸そのものは、空気中およびアルコール中では不安定であつて、空気中での秤量是不可能であるので、測定に際しては次の便法を用いた。すなわち、エチルキシタントゲン酸ソーダの 0.01 mol/10ml の蒸留水溶液を分液漏斗に入れ、これにエーテル 10ml を添加し、希塩酸を滴下して振とうし、生成したエチルキシタントゲン酸をエーテル層にとり、これを適宜エーテルで希釈して測定に供した。なお念のために下層の蒸留水の紫外線吸収スペクトルを測定し、エチルキシタントゲン酸ソーダの残存していないことを確めた。

得られたアルキルキシタントゲン酸塩およびチオ炭酸塩の元素分析値を第1表に示す。

第1表 アルキルキシタントゲン酸塩およびチオ炭酸塩の元素分析値

	C		H		S	
	理論値	分析値	理論値	分析値	理論値	分析値
$\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{K}$	16.42	16.25	2.06	2.16	43.84	42.99
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{Na}$	24.99	24.30	3.49	3.31	44.47	44.13
$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OCS}_2\text{Na}$	30.36	31.05	4.46	4.20	40.53	40.51
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCS}_2\text{Na}$	38.69	39.42	5.95	6.06	34.43	34.14
K_2CS_3	6.44	6.20	—	—	51.61	50.68
BaCS_3	4.89	4.38	—	—	39.17	38.31

3. 測定方法および測定条件

従来と同様日立分光光度計 EPU-2 型で石英製セルを用いて測定を行なつた。光路長は 10 mm である。各試料測定時の溶媒および濃度を示すと、次のようである。

3.1 ビスコース

ビスコース 1g を 1.75% 酸性ソーダ水溶液 10000ml, 1500ml, 250ml に溶解して測定に供した。

3.2 繊維素キシタントゲン酸ソーダ

0.8444g の乾燥繊維素キシタントゲン酸ソーダを 1.75% 酸性ソーダ水溶液 25000ml, 1000ml, 500ml に溶解した。

3.3 アルキルキシタントゲン酸ソーダ

0.002 モル相当量を脱水エタノール 25000ml, 1000ml, 100ml に溶解させた。さらに 500m μ 付近の吸収の有無を確認するために、エチルキシタントゲン酸ソーダの 0.002 モルを 50ml, 10ml, 1ml に溶解した濃厚溶液についても測定を行なつた。また、加水分解の影響を見るために、エチルおよびアミルキシタントゲン酸ソーダについて、1.75% 酸性ソーダ水溶液および蒸留水を溶媒として測定を行なつた。

3.4 チオ炭酸塩

0.002 モルを 1.75% 酸性ソーダ水溶液 10000ml, 50ml に溶解し測定試料とした。

4. 測定結果

このようにして得られた測定結果についてのべると、次の通りである。

(1) ビスコースについて得られた紫外線吸収スペクトルは前報と同様であつて、303m μ 付近に強い第1吸収が、また、380m μ 付近に、それよりも弱い第2吸収が存在している。そのビスコースから酢酸中性酒精併用法で得られた繊維素キシタントゲン酸ソーダにおいても全く同様のスペクトルが得られており、ビスコースの示す顕著な吸収が、繊維素キシタントゲン酸ソーダによるものであることは明らかである。

(2) 繊維素キシタントゲン酸ソーダには、 >C=S 基が存在している。 >C=S 基の発色性は、チオ尿素およびその誘導体において認められるようにきわめて強力であつて⁴⁾、繊維素キシタントゲン酸ソーダの吸収も、この >C=S 基にもとづくものと考えられるが、チオ炭酸塩との相違を明らかにするために、繊維素キシタントゲン酸ソーダの繊維素残基を種々 (メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-アミル) のアルキル基で置換したアルキルキシタントゲン酸ソーダについて吸収スペクトルを測定し、いずれの場合

Fig. 1. Ultra-violet absorption spectra of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{Na}$ (solvent $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

合にも、第1吸収および第2吸収の存在することを認めた。吸収スペクトルの測定結果の一例を第1図に示す。

このアルキルキサントゲン酸塩の吸収を、ビスコースおよび繊維素キサントゲン酸ソーダの場合と比較してみると第2表のようであつて、この結果からも明らかなように、アルキルキサントゲン酸ソーダは、前2者の場合と全く同様の位置に第1および第2吸収を有しており、 $\text{C}=\text{S}$ 基に対するグルーブ置換の影響は認められなかつた。

第2表 ビスコース、繊維素キサントゲン酸ソーダ、アルキルキサントゲン酸塩の吸収極大波長の比較

	第1吸収 ($\text{m}\mu$)	第2吸収 ($\text{m}\mu$)
ビスコース	303	380
繊維素キサントゲン酸ソーダ	303	380
アルキルキサントゲン酸塩	304~305	385~386

また、繊維素における結合 OH 基の位置を考慮して、アルキルキサントゲン酸塩調製時に、iso-プロピル、および sec-ブチルアルコールを使用した、第1級アルコール使用のアルキルキサントゲン酸塩との吸収スペクトルの差異は認められなかつた。なお、メチルキサントゲン酸カリについても同様の結果が得られており、これよりキサントゲン酸塩基中の一価金属の相違は、吸収曲線に大きい影響を与えないことがわかる。これらの結果を第3表に示す。

第3表 各種アルキルキサントゲン酸塩の第1吸収および第2吸収について

アルキルキサントゲン酸塩	第1吸収		第2吸収	
	λ_{max} ($\text{m}\mu$)	ϵ	λ_{max} ($\text{m}\mu$)	ϵ
メチルキサントゲン酸ソーダ	304	14130	385	62
エチル "	304	14500	385	57
プロピル "	304	14940	383	62
ブチル "	305	14940	383	58
アミル "	305	14130	384	55
iso-プロピル "	305	14500	385	57
sec-ブチル "	305	13750	385	62
メチルキサントゲン酸カリ	305	15810	385	54

(3) つぎに、アルキルキサントゲン酸ソーダ測定時の溶媒の影響をみるために、エタノールのかわりに、1.75%カ性ソーダ水溶液および蒸留水を使用した場合の結果を示すと、第4表および第2図に示す通りであつて、この結果によると、溶媒としてエタノール、1.75%カ性ソーダ水溶液、蒸留水のいずれを使用しても、第1吸収

Fig. 2. Ultra-violet absorption spectra of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{Na}$ (solvent NaOH soln.).

第4表 溶媒の種類による第1吸収の分子吸光係数の比較

	溶 媒	$\lambda(\text{m}\mu)$	E	ϵ	$\log \epsilon$
エチルキサントゲン酸ソーダ	エタノール	304	1.160	14500	4.163
	1.75%NaOH水溶液	301	1.160	14500	4.163
	蒸 留 水	302	1.100	13760	4.138
アミルキサントゲン酸ソーダ	エタノール	305	1.195	14940	4.175
	1.75%NaOH水溶液	300	1.195	14940	4.175
	蒸 留 水	302	1.160	14500	4.163

の極大波長および分子吸光係数は全然変化しない。しかるに、第2図にみられるように、エタノールの場合に $384\text{m}\mu$ 付近に現われていた第2吸収が、1.75%カ性ソーダ水溶液および蒸留水の場合には非常にフラットになつてきて、顕著な吸収を示さなくなる。

エチルキサントゲン酸の場合の吸収スペクトルは、第3図において明らかなように、第2吸収が全く認められないので、この第2吸収の消失は、アルキルキサントゲン酸塩の加水分解の結果と考えられる。

(4) チオ炭酸塩の場合は第4図に示すように、紫外部にやはり2個の吸収を有しているが、その吸収極大波長は、それぞれ、 $317\sim 320\text{m}\mu$ および $390\sim 398\text{m}\mu$ に存在し、アルキルキサントゲン酸塩の場合よりもさらに深色的に移動している。

このように、キサントゲン酸塩基におけるエーテル結合がチオエーテル結合になることによつて、その吸収が深色的に移動することは、キサントゲン酸塩→チオキサ

ントゲン酸塩の場合に認められていると同様の現象である。

以上の実験における結果をまとめると第5表の通りであつて、9種類のキサントゲン酸塩と3種類のチオ炭酸塩の第1吸収が15~20m μ ずれていることから両者の相違は明らかであつて、前記市販再生セルロースフィルムにおいて認められた選択吸収が、チオ炭酸ソーダによるものでなく、繊維素キサントゲン酸ソーダによるものであることが明らかになった。

第5表 キサントゲン酸塩、チオ炭酸塩およびキサントゲン酸の各吸収の比較

	構 造 式	第1吸収 (m μ)	第2吸収 (m μ)	第3吸収 (m μ)
キサン トゲ ン 酸 塩	Cell-O } M-S } C=S	303	380	な し
	R-O } M-S } C=S	304~305	384~385	な し
チオ炭 酸 塩	M-S } M-S } C=S	317~320	386~398	500~504
	R-O } H-S } C=S	315~318	な し	—

Fig. 3. Ultra-violet absorption spectra of $C_2H_5OCS_2H$ (solvent $C_2H_5OC_2H_5$).

Fig. 4. Ultra-violet absorption spectra of $BaCS_3$ (solvent $NaOH$).

Fig. 5. Ultra-violet absorption spectra of conc. $C_2H_5OCS_2Na$ solutions. (solvent C_2H_5OH).

また、チオ炭酸塩は、第4図にもみられるように、可視部 500m μ 付近に第3吸収を有している。この第3吸収は第1吸収および第2吸収に比してきわめて弱いものであるが、アルキルキサントゲン酸塩の場合は、第5図に示すように、濃厚な溶液の場合でも第3吸収は認められないので、これによつても両者の区別は可能となる。

以上、各種キサントゲン酸塩およびチオ炭酸塩の吸収スペクトルについて種々の検討を行ない、市販再生セルロースフィルムにおいて認められた 303~305m μ の紫外線吸収成分を明らかにした。なお、市販再生セルロースフィルムの場合に第1吸収のみで第2吸収は認められなかったが、これはフィルム中の繊維素キサントゲン酸ソーダ残存量が少い上に各種キサントゲン酸塩における測定結果よりも明らかなように、キサントゲン酸塩の第2吸収そのものの ϵ 値が、第1吸収のそれに比して著しく小さいためであると考ええる。

5. 総 括

市販再生セルロースフィルムに認められた 303~305m μ の紫外線吸収成分の確認を行なうために、種々のキサントゲン酸塩およびチオ炭酸塩について紫外線吸収スペクトルの測定を行ない

1. ビスコース、繊維素キサントゲン酸ソーダ、アルキルキサントゲン酸塩は、いずれも 303~305m μ の第1吸収と 380m μ 付近の第2吸収の2つの吸収を有している。

2. アルキルキサントゲン酸塩調製時に、繊維素の結合 OH 基を考慮して第1級および第2級アルコールを使用したか、両者の差異は認められなかった。また、キサントゲン酸塩基中の一価金属の相違は、吸収曲線に大

きい影響を与えない。

3. アルキルキサントゲン酸塩が加水分解をうけると第2吸収が非常にフラットになつてきて、エチルキサントゲン酸においては、第2吸収は消失する。

4. チオ炭酸塩は、紫外部にやはり第1および第2吸収を有するが、キサントゲン酸塩の場合に比していずれも深色的に移動しており、第1吸収では両者の差が 15~20m μ になるので、市販再生セルロースフィルムに認められた 303~305m μ の吸収は、チオ炭酸塩によるものではなく、繊維素キサントゲン酸ソーダによるものであることが明らかになった。

5. チオ炭酸塩は、さらに 500m μ 付近に微弱な第3吸収を有しているが、キサントゲン酸塩にはこのような第3吸収は存在しないので、これによつても両者の区別は可能となる。

6. 市販再生セルロースフィルムに第2吸収が認められないのは、残存繊維素キサントゲン酸ソーダ量が少い上に、第2吸収の ϵ 値が第1吸収のそれに比して著しく小さいためであると考ええる。

付記 本報告の発表を許可された専務取締役伊藤並四郎氏、常務取締役和田野基氏に深く感謝の意を表する。また、種々ご指導を賜つた松田前研究所長、加藤所長、中原前次長、斎藤次長に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 北村竜太郎、市川正義、田中美照；本誌投稿中
- 2) 厚木勝基、藤井光雄；織工誌，9，26 (1933)
- 3) 厚木勝基、高田富男；織素工，15，321 (1940)
- 4) C. Hemlich，； *Trans. Faraday Soc.*， 36， 685 (1940)