

羊毛微胞 (Micelle) の構造

堀 場 信 吉

醫師が患者の病氣を診察するに内科的と外科的とがある。内科では外部より診聴診で病氣を診察する。外科は切り開いて病根の場所を見て処理を行ふ。化学者が分子、原子又はやゝそれ等より大なる微胞等のマイクロソモスを研究するにも同様の二つの方法があると思ふ。外科に相當するは近來盛んに應用せられてゐるX線による分子構造の研究である。マイクロソモスの事は眼には見へない。そこで波長の極めて短いX線を用ゐて見える様にして研究するのである。内科即ち指先の感じで診察するに相當する研究は Langmuir や Adam の行つた水¹⁾の表面に作つた膜の表面張力から分子の大きさや形の研究の如きである。在來の有機化学的の分子構造の研究法は此の中間のものと云つてよいかも知れない。偕て今内科的診察に當るといつた後者の方法は一見極めて粗雑である如き實驗法で「感じ」で以つてマイクロソモスの事を窺ふことの出来るのは實に面白いことである。Langmuir や Adam の研究は周知の事であるがこゝに Leed 大學の Speakman²⁾が羊毛の微胞の構造研究に用ひた方法も内科的マイクロソモスの診断の一例と考へらるる點で興味をひいたからこゝに極めて大要を紹介する。

羊毛の微胞を研究するに Speakman の行つた實驗方法は英國産の Cotswold wool の纖維の一本を採つてその延びを測定しだに過ぎない。而して得た結果は次の様である。その纖維は扁平なる形をした微胞から成り立つてゐてその微胞の厚さは大凡 200 Å 長さは厚さの大略十倍であつてその長軸が纖維の長さに平行して集つてゐる。又其の微胞間の空隙は纖維の乾燥してゐる時は 6 Å の程度で水によつて脹れた時は 41 Å になる。纖維の内部の大きさは $1 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{gm.}$ の程度で

(144)

(堀場信吉) 羊毛微胞 (Micelle) の構造

ある。かくの如く分子の程度よりは大きい限外顕微鏡で見へないもので然かも限外顕微鏡の極限以下の大きさの程度のマイクロソモスを單なる纖維の延びの関係から推測し得たと云ふのは極めて面白い事であると思ふ

其處で上述の様の推論をした理由を順次に説明し様と思ふ。

羊毛の一つの纖維長さ 5 cm を採り一定温度一定の温度の許で引き張り 30% 延びを與へるエネルギーを測る。此に要するエネルギーは乾燥纖維では最大で水中では最少であつた。メチル=、エチル=アルコールの中では水と同様の程度であり、ブチル=、アミル=アルコールの中では乾燥纖維と同様である。プロピルアルコールでは其の中間である事を認めた。この事は水やメチルアルコール又はエチルアルコールは纖維の微胞の空隙の中に入り込み纖維を膨脹させる爲めである。ブチルアルコールの如きは分子の大きさが大でその空隙の中に入り込み得ないので其延び乾燥状態のものと變らないのである。

伸長に要するエネルギー (gm.cm.per cc.)

水	1.43×10^5
メチルアルコール	1.72 "
エチルアルコール	2.44 "
nプロピルアルコール	4.43 "
nブチルアルコール	5.01 "
nアミルアルコール	5.02 "

ここに問題は纖維が水にて膨脹する時果して纖維の微胞間の空隙にのみ入り込んで微胞自體の内には入らないかどうかと云ふ事である。纖維を水に浸す時其の長さの延びは僅かであるのに切斷面の増大は約 38% である。此の事は確かに纖維の微胞の中に水が入り込む事殆んどなく單に空隙の毛管に入り込む事を證してゐる。

又一つの纖維を切る力は乾燥の場合 $22.1 \times 10^3 \text{ g/cm}^2$ 水で膨脹した場合 $14.9 \times$

10^3g/cm^2 でその變化は 1.48:1 であつて極めて小である。然るに其の屈性の變化は 14.7:1 であつてこれ等の事も微胞には水が入り込まず且つ微胞は細長く纖維の長さにそひて排列されてゐる事を示してゐる。この事は纖維の X線による研究結果とも一致してゐる。併せて水とかアルコールにてその空隙の毛細管を大にせられた纖維に就ては乾燥してゐる場合に微胞の空隙に入り込み得なかつた大い分子も入り込み得る様になる。例へばオクチルアルコールの如きが入り込む様になる。其の證明は次の様である。エシレングリコールが水と同様乾燥纖維の中に入り込む事が解つてゐる。そこでエシレングリコールの中にオクチルアルコールを溶かしたものの、中で纖維の伸長を測定した。

Octyl alcohol—Ethylene glycol 混合物

42.5% の Ethylene glycol (重量にて)

媒 間	30% 纖維を伸ばすポ テンシャルエネルギー gm. cm. per cc
Ethylene glycol	1.63×10^5
Octyl alcohol	5.17 "
Ethylene glycol—Octyl alcohol 混合物	1.72 "

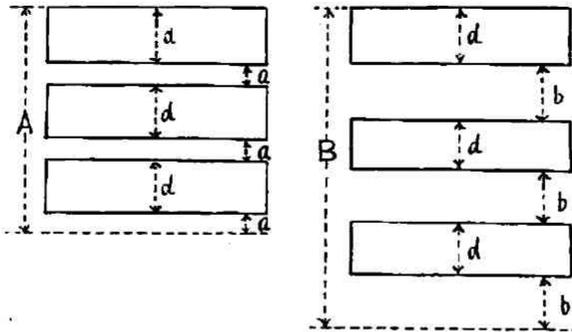
この實驗で解る如く純オクチルアルコールの中では伸長に要するエネルギーが大で乾燥纖維と變らない。即ちオクチルアルコールの分子が微胞の空隙には入り込まない事が明かである。エシレングリコールの中ではエネルギーが小で水の場合と同様に分子が空隙の中に入り込む。然るにオクチルアルコールの非常に多いエチレングリコールの混合物の中では水やエチレングリコールの場合と大差の無い事は空隙がエチレングリコールの浸潤で大きくなつた時にはオクチルアルコールの分子が入り込み得る事を示してゐる。ノニル酸の如きも同様に入り込む事が解る。其れでこの様の實驗を段々と高級分子に就て行つて何の様の程度の大さの分子までが入り込むかを見れば浸潤にて大になつた空隙の大さの想像が出来る理由

(146)

(堀場信吉) 羊毛微胞 (Micelle) の構造

であるが、この実験を行ふに適當した溶媒を見出し得ない。其處で Speakman は問題を次の如く扱つた。

第一圖



今 d を微胞の厚とし a を空隙の毛管の直径とする、浸潤によつて空隙が b になつたとする。而して繊維の太さ A が B に増大したとする時

$$S = \frac{B-A}{A} = \frac{b-a}{d+a} \cdot \frac{x^*}{d}$$

なる関係がある事明かである。繊維の膨脹の割合 S は顕微鏡で測る事が出来る。今空隙の増大 x を知れば微胞の厚さ d を求める事が出来る。

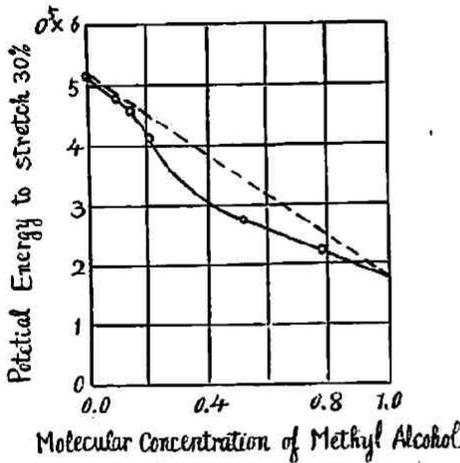
この x を求める爲めに次の実験を行ふ。即ちメチルアルコールとオクチルアルコールの各種の比の混合物の中で伸長のエネルギーを測定する。

混合物の methy'alcohol の分子濃度	30% 伸長に要する ポテンシャルエネル ギー gm cm per cc
0.000 (純 Octyl alcohol)	5.17×10^5
0.100	4.76 "
0.148	4.58 "
0.203	4.07 "

脚註 * a は d に対して無視し得る大きさである。

0.365	3.19 "
0.526	2.73 "
0.777	2.21 "
1.000 (純 methyl alcohol)	1.71 "

第 二 圖



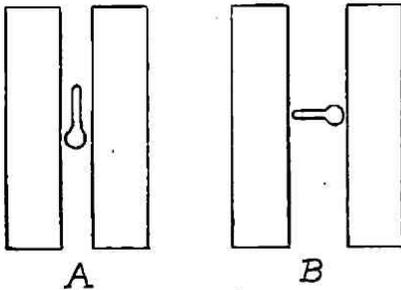
この測定結果を圖示せば第二圖の如くなる。即ち伸長に要するエネルギーが直線関係から偏異する點はメチルアルコール 15% の處であつて此の點でオクチアルコールが纖維の微胞の中に浸潤して行く事を明かに示してゐる。

共處で乾燥纖維をメチルアルコール 15% を含むオクチアルコールの中に浸し膨脹せしめその膨脹率を纖維を投射して擴大して正

密に測定した處 $S=2.31\%$ の値を得た。此の際の α 即ち微胞の空際が増加が解れば微胞の厚さ d が計算できる。

α に就ては次の様に考へる。乾燥した纖維の微胞の空際は前に述べた如く n-propyl alcohol の分子の程度であつて今 15% の methyl alcohol でその空際が脹れたものには n-octyl alcohol の分子が入り込むとするとその空際を増大は n-propyl alcohol と n-octyl alcohol との分子の長さの差に等しいだろふ。即ち五個の炭素の連鎖に相當するので $5 \times 1.26 \text{ \AA} = 6.30 \text{ \AA}$ とする。此處に一つの疑問が出来る。即ち微胞空際に入り込むアルコール分子は微胞の長さの方向に直角に入り込むとすれば (第三圖B) 今與へた α の計算で宜しいが長さの方向に平行して浸潤する (第三圖A) ことは無いか。然るときは上述の α の計算は不合理であ

第三圖



る。然しながら微胞の空隙は極めて小さいからアルコールの有極性の厚子層は直ちに微胞の表面に粘着して第三圖 B に示した形を取る時でなければ空隙内部には入り込み得ないと考へられる。勿論アルコール分子が如何様の角度で粘着するかは別の問題として大體この様の形を取るとすれば

$$d(\text{微胞の厚さ}) = \frac{x(\text{空隙の増大})}{S(\text{繊維の直径の増加率})} = \frac{6.30 \text{ \AA}}{0.023} = 274 \text{ \AA}$$

次にアルコール分子の微胞表面に粘着した時の傾斜角に就て考へる。Rideal はアルコールが氷の上に膜を作る時その表面垂直線となす傾斜角は 31° だと云ひ Marwick は砂糖アルコール (Dercosanol) に就て $33^\circ 17'$ だと X線の研究から述べてゐる。今この傾斜角の補正を x に就て與へると

$$d = 274 \text{ \AA} \times \cos 33^\circ 17' = 229 \text{ \AA}$$

空隙内のアルコール分子の傾斜角は尚ほ大であり得べく又上述のメチルアルコール 15% と云ふのは漸くオクチルアルコールが入り込む點で微胞の空隙は必しも均一でないから上述の値は最大値と見て誤りはない。従つて大凡 200 \AA が微胞の厚さと考へ見れば眞實に近いので無いかと思はれる。

かくの如くにして一度微胞の厚さ d が決定された時には繊維が水で浸潤された時の空隙の大きさも計算が出来る。繊維を水に浸した時の直径の増加は 17.5% である。依つて

$$x(\text{空隙の増大}) = 200 \text{ \AA} (d) \times 0.175 (S) = 35 \text{ \AA}$$

これは乾燥せる場合から水による浸潤の場合の空隙の増加である。乾燥せる微胞

の空隙は n-propyl alcohol の分子の大きさの程度であると前に述べたが此のアルコールの分子の長さは解らない。プロピオン酸と大差なしとして 6.75 \AA とする。然る時明かに浸潤せる空隙の大きさは $35 + 6.75 = 41.75 \text{ \AA}$ の程度である。

上述の説明で微胞の厚さ空隙の大きさ等が解つたが未だ微胞の形が解らない。今迄はたゞ細長い事だけは解つてゐる。硫化曹達は羊毛に對して特種の破壊作用がある。この試薬で羊毛を破壊して後再び乾燥したものに就て水の吸着を測定して見るに一定重量に對して水の吸着の變化が無い。この事は硫化曹達の爲めに羊毛が侵されても 表面/重量 の比が變化が無いといふことである。かくの如き粒子の形は扁平體であつて試薬の作用はその扁平體の邊から作用して行くと考えねばならない。羊毛繊維の微胞が扁平體でありその厚さが 200 \AA ならば羊毛 1 cm^3 の内部表面積は $2/(200 \times 10^{-8})^2 = 0.77 \times 10^6 \text{ cm}^2$ 羊毛の比重が 1.30 であるから 1 gr の内部表面積は $1 \times 10^6 \text{ cm}^2$ であるべきである。

文 献

- 1) 石井 本誌 2 紹介 277 (1923) 参照
- 2) Speakmann Journ. Text. Inst., 18, 431 (1927); Proc. Roy. Soc., B, 103 (1928); Trans. Faraday Soc., 25, 92, 169 (1929), 26, 61 (1930); Proc. Roy. Soc., A, 132, 167 (1931)