

纖維素キサントゲン酸ソーダの擴散

小 林 恵 之 助
稻 垣 博

ヴァイスコーズ人造纖維工業において、纖維素キサントゲン酸ソーダの分散溶解の状態は纖維素が再生され糸になるまでの各工程に大きな影響を與へ、従つてザンテートの分散溶解状態の研究は工業的に極めて重要であるばかりか、同時に學術的にも非常に興味深い課題である。而るに、これまでの研究が何ら決定的な性格を持ち得なかつた理由は、この物質が其の化學組成に於て不確實であり、常に副反應生成物を挾雜物として含有し、且つ化學的に不安定で刻々變化の過程中に在るが故である。

吾々はこの研究に於て溶解状態を直接に論議出来る溶液の擴散を取上げ、この困難な問題の解明に寄與せんと企てた。而して、今日までに得られた結果は未だ充分ではないが從來未知であつたこの物質の擴散恒数の概略値を與へることが出来た様に思ふ。この方法のみにては溶解状態を議論することは早急であるが、判定の重要な鍵を與へるものと信ずる。

§ 1. 實驗方法及び理論

測定装置は Tisselius u. Gross⁽¹⁾ が蛋白分子の恒数を測定するのに採用したものと同様な構造である。サンテートは紫外部に吸収を有する。それ故この吸収の最高値に近い波長 3130 Å の單色光を得て、これを擴散しつゝある液層を通過せしめ後、適當なるレンズ系によりこれを擴大撮影すれば、その乾板の黒度より逆に液層中の濃度勾配を測定しうる。一方それに使用した溶液の一部から種々の稀釋度（例へば 0, 1/4, 2/4, 3/4, 4/4）の標準溶液において光線の吸収度を測定しておけば、次式により擴散恒数 D を決定しうる。即ち擴散の微分方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

を適當なる境界條件、初期條件のもとにとけば

$$C = \frac{c_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \right) \dots\dots\dots (2)$$

をうる。これより任意の稀釋度 $\frac{c_0}{n}$ (=c) にあたる點の原點よりの距離 x 時間 t を知れば D が決定出来る。

§ 2. 試 料 の 調 製

本報告に於ては、出来る限り一定の條件のもとに調製した試料により初濃度の變化による恒

數の變化を知らうとした。條件下の如し。

纖維原料は木材パルプ（秋田）

浸積アルカリ液濃度 NaOH 18%

浸 積 時 間 3 時間（於 20°C）

壓 搾 倍 率 2.7 倍（對風乾パルプ）

粉 粹 ベルナー・プライダーで 1 時間

老 成 40~45.5 時間（於 25°~24°C）

硫 化 時 間 3 時間（於 24°C）

CS₂ 添 加 量 35%（對風乾パルプ）

ヴァイスコーズ組成 Cell. 8% : Alkali 6%

硫化後ただちに 3%アルカリ液に溶解ヴァイスコーズとし溶解後13~15時間にて岩崎・杉野兩氏の方法で精製ゼンテートを得。乾燥後 3%アルカリ溶解試料とした。

§ 3. 實 驗 結 果

乾板の黒度曲線は第 1 圖の如き理想的な積分曲線をもたず、第 2 圖の如く途中の彎曲點を持ち更に時間と共に曲線高部の低下をみとめた。今の (1) 式を微分すれば

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \dots\dots\dots (3)$$

となり、これは Gauss の誤差曲線をしめす筈である。

然るにこの黒度曲線を圖上微分することに依り得たる曲線は第 3 圖の如く Gauss の誤差曲線と異なる形を有することを知つた。それ故、吾々はこれを Gauss 曲線の 2 ケの合成、即ち擴散速度の異なる二成分の重複と考へ確率紙を用ひて主曲線（圖中左方の曲線）の標準偏差 σ を決定し⁽²⁾、恒數を算出する新方法を導入した。

σ を使用すれば (1) 及び (3) 式より

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} \cdot \frac{1}{k} \dots\dots\dots (8)$$

（こゝに k はカメラの擴大率の自乗値）

となり、理論の項で述べた如き各標準稀釋度の吸収を豫め測定しておく必要がなくなる。次に結果を表示する。

實度驗番	號 初 濃	測 定 時 間 (sec)	擴 散 恒 數 D (cm ² /sec)	粒 子 半 徑 A ⁰ (穗狀粒子と假定)
No. 2	6.5%	12750	1.90×10^{-7}	110 Å
No. 3	4.0%	16200	2.71×10^{-7}	80 Å
No. 1	2.0%	11400	2.80×10^{-7}	77 Å

§ 4. 考 察

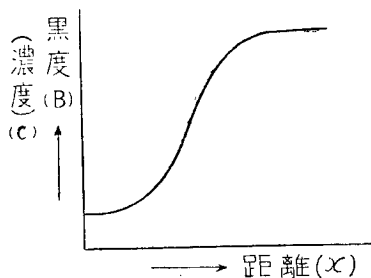
結果にのべた如く $\frac{dB}{dx} \longleftrightarrow x$ 曲線に 2 ケのピークを生じた原因は、光線吸収の法則より

の考察から、二種の物質——各々の擴散速度が非常に異なる物質——の同時擴散に歸することが適切である。然るに纖維素キサントゲン酸ソーダより非常に早い擴散速度をもち、而も同じ吸收帶をもつ物質としては、その副生成物たる Na_2CS_3 なりと斷定して大過なからう。しかもかかる考察によつて積分曲線（黒度曲線）第二圖の時間と共に低下することも説明可能となるのである。又初濃度の變化による擴散恒數の變化は粒子の大きさが變化すると考へることは無理であるから、これは溶液のコロイド的構造に起因し、その溶液の構造化を示すものと見做すのが妥當であらう。

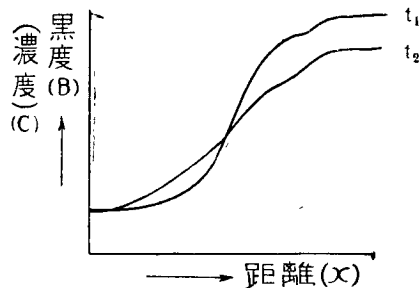
引 用 文 献

- (1) Tisselius u. Gross; kolloid-Z. 66 (1934) 11
- (2) 堀尾, 近土, 白幡; 工化 (昭19), 47, 941

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

