

纖維素誘導體溶液の透電的研究

(第二報)

醋酸纖維素のクロ、フォルム

溶液中に於ける溶媒和

工 學 士 李 升 基

纖維素誘導體のゾルの通性として、醋酸纖維素はクロ、フォルム溶液に於て高い粘度を示す。其原因は醋酸纖維素がクロ、フォルム中に於て、溶劑を固定して非常に大きい容積を占める爲であると考えられて居る。櫻田氏はさきにかゝる溶液の粘度の價から定量的にコロイド粒子の比容積即ち乾燥物質 1 g が溶液中で占めて居る容積 cc を計算する方法について報告した (Koll. Ztschr., 1933, 64, 195; 工化誌, 昭和 8, 36, 1487)。此方法を谷口氏が種々の醋酸纖維素のクロ、フォルム溶液に實驗適用した結果に依れば (工化誌, 昭和 9, 37, 1107), 醋酸纖維素の種類に依ても異なるが粘度の高い試料の一例に就て云へば, 1 g の乾燥物質は溶液中で所謂溶媒和に依り時に 50 cc 近くの容積を占めて居るのである。

1 g の乾燥物質が如何なる力に依てかくも多量の液を固定して溶液中で 50 cc にも達する容積を占めて居るかと云ふ事は興味深い問題である。Wo. Ostwald, H. Mark, 其他多數の研究者に依れば此液を固定する力に物理化學的の力と純機械的の力と二様あるのである。我々の考へに依れば, 此物理化學的の力の一番重要なものは双極子に基く靜電的引力であり, 實際に醋酸纖維素の場合には此双極子に基く溶媒和は僅であり, 大部分は液の純機械的の固定に依るのである (谷口, 櫻田, 工化誌, 昭和 8, 36, 1208; 李, 櫻田, 工化誌, 昭和 8, 36, 329; 櫻田, 工化誌, 昭和 7, 35, 1110 其他)。

醋酸纖維素のクロ、フォルム溶液を靜電場に置く時, 全く遊離にあるクロ、フォルム分子及び純機械的に固定されて居るクロ、フォルム分子は, 其永久双極子に基き電場の方向に配列する。これ即ち分子極性の P なる部分 即ち Orientierungspolarisation

の現はれである(第一報参照)。然るに双極子に依り醋酸纖維素に結合して居るクロ、フォルム分子は其双極子能率或は Orientierungspolarisation を全く失つて居るか、或は其値に大なる變化がある筈である。かゝる變化は當然溶液の透電恒數或は其極性の變化となつて認められなければならない。其故に著者は本研究に於て醋酸纖維素のクロ、フォルム溶液に就て其透電的研究を行ひ、所謂溶媒和に於て双極子に依る溶劑の結合が如何なる程度にまで役割を演じて居るかを吟味しようとするのである。

これとほぼ同様の研究の發表されたものに Wo. Ostwald の研究室で行はれた W. Haller 及 H. Orloff の報告が有る (Koll-Ztschr., 1932, 59, 137)。是等の研究者はアセトン可溶性の醋酸纖維素を用ひ、其種々の溶劑中に於ける状態の透電的研究を行ひ、弱溶劑中に於て醋酸纖維素は全く双極子に基く溶媒和は起さないものと假定して計算し、強溶劑中に於て 1g の醋酸纖維素は高々 0.4388 g の溶劑しか結合しないとの結論に達したのである。此數値はほぼ我々が他の方面から推定するところと一致するのであるが、弱溶劑中で全く溶媒和せずとの假定にかなりの無理が有るやうに思はれる。

本報告の透電的研究に於ては、かゝる假定に依らず、次の理論の部に於て述べる如く、第一報に於て明にしたグルコース・ペンタアセテート及セロビオース・オクタアセテートのクロ、フォルム溶液の透電的研究を出發點としたのである。

I. 理論の部

本報告に於ては主としていまだ分子量の不明な醋酸纖維素を取扱ふ、故に一個の分子を標準とした分子極性の價は用ひられないから 1g の物質を標準とした比極性 P を採用した。比極性とは實驗的には次式に依り求め得らるべき價である。

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + d} \cdot \frac{1}{d} \quad (1)$$

今 P を溶液の比極性、 P_L を溶劑の比極性、 C_L を其濃度重量%、 P_{Az} を溶質(グルコース・ペンタアセテート或は醋酸纖維素等)の比極性、 C_{Az} を其濃度重量%、 d を溶劑と溶質の相互作用に依る極性損失とすれば、第一報の分子極性の場合に述べたと同様に次の關係が成立する筈である。

$$100 \cdot P = P_L \cdot C_L + P_{Az} \cdot C_{Az} - d \quad (2)$$

此(2)式に於て P は溶液の透電恒數 ϵ 及比重 d より(1)式により實驗的に求め得

られる數値であり、 C_L 及 C_{Az} は實驗上既知の價である。 P_L は物質を溶解した時に溶劑分子の會合度に變化ないと考へれば純液體に於て知られて居る數値であり、會合度に幾分變化有りとするもクロ、フォルムは、元來會合性が弱いから實驗の部に於て述べる如き、濃度の範圍内では純液體の 0.3760 が溶質が 15 vol %ある時 0.3843 に變する程度である。いづれにしても既知の數値である。一般に P_{Az} 及 d が問題になる數値である。物質が非極性の溶劑、例へばベンゾールに溶解する時には溶劑と溶質は作用しないと考へられるから $d=0$ である。此時には P_{Az} は實驗的に見出される。グルコース・ペンタアセテートをベンゾールに溶解した時は此例である。かくして P_{Az} が定まれば、次には同物質のクロ、フォルム溶液に就て逆に d が知り得るのである。

セロビオース・オクタアセテート或は種々の醋酸纖維素は、ベンゾール等の非極性液體に溶解しないから、 P_{Az} 及 d の個々の價は知り得ないが $P_{Az} \cdot C_{Az} - d$ なる價は實驗的に見出し得る。グルコース・ペンタアセテートとセロビオース・オクタアセテート或は種々の粘度の醋酸纖維素は分子量に差こそあれ、化學的組成は類似して居るから是等の名について $P_{Az} \cdot C_{Az} - d$ なる價を比較すれば d 自身に大差ありや否やがわかるわけであり、したがつて d の變化の原因たる双極子に基く溶媒和に如何なる相違があるかを吟味出来るわけである。實例は實驗結果の考察の部に述べる。

II. 實驗の部

透電恒數、屈折率、比重の測定法、クロ、フォルムの精製法等第一報と全く同様である。醋酸纖維素は二種類用ひた。即ち醋酸纖維素 1 は常法により硫酸を接觸劑として製つたもの、醋酸纖維素 2 は Hess 及 Fries (Ann, 1926, 450, 40) の所謂 Biosanacetat に相當する物質で、現在は所謂高度に崩壊を受けた醋酸纖維素であると考へられて居る。此試料からは特に溶解しやすい部分及溶解しにくい部分を除去し充分精製した。醋酸含有率は下の如くである。

醋酸纖維素 1.	61.2 %	醋酸纖維素 2.	62.8 %
----------	--------	----------	--------

即ち兩者とも醋酸含有率はほぼ同一で三醋酸纖維素(62.5 %醋酸)に相發する。兩醋酸纖維素を種々の濃度にクロ、フォルムに溶解し、粘度を測定した結果は第一表の如くである。

第一表 醋酸纖維素のクロ、フォルム溶液の粘度(20°C)

醋酸纖維素 1	濃度 C (g/100 cc)	0.533	1.96	2.70	3.92
	粘度 η_c/η_0	1.191	1.810	2.336	3.285
醋酸纖維素 2	濃度 C (g/100 cc)	0.300	0.83	1.14	
	粘度 η_c/η_0	1.023	1.091	1.156	

第一表の粘度の数値より櫻田氏の方法に依り(文獻前出)コロイド粒子の比容積及粒子の形状電荷係数 a を計算した。其價は下の如くである。

	a	ϕ	醋酸纖維素 1g の固定したクロ、フォルム
醋酸纖維素 1	3.12	14.3	19.8 g
醋酸纖維素 2	1.54	4.4	5.5

ϕ は醋酸纖維素 1g が溶液中で占有して居る容積 cc であるが其數値から醋酸纖維素 1g が固定したクロ、フォルムの g 數, 所謂溶媒和をも計算して上表に示した。實驗の便宜上わざとあまりに高粘度の醋酸纖維素は用ひなかつたが, それでも醋酸纖維素 1 の 1g は溶液中で溶劑を 20 g 近くも固定し, 其溶媒和度は醋酸纖維素 2 の約 4 倍に達する。

醋酸纖維素に関する實驗結果を掲げるに前實驗の比較考察の必要上第一報にすでに報告した, グルコース・ペンタアセテート及セロビオース・オクタアセテートに関する數値もまとめかへて示す(第二, 三, 四表参照)。

第二表 グルコース・ペンタアセテートベンゾール系の比極性

グルコース・ペンタアセテートの濃度, 重量%	C_{Az}	0	1.7557	2.9484	5.7574	11.870
溶液の比極性	P	0.34116	0.34506	0.34753	0.35359	0.36619
グルコース・ペンタアセテートの比極性	P_{Az}	(0.5681)	0.5679	0.5585	0.5577	0.5520

第三表 グルコース・ペンタアセテート—クロ、フォルム系の比極性

グルコース・ペンタアセテートの濃度, 重量%	C_{Az}	0	2.611	3.247	6.285	9.146	12.339	14.361
溶液の比極性	P	0.37475	0.37840	0.37916	0.38320	0.38717	0.39115	0.39411
グルコース・ペンタアセテートの比極性と極性損失の差	$P_{Az} - \Delta/C_{Az}$	(0.454)	0.454	0.450	0.454	0.457	0.456	0.459

第四表 セロビオース・オクタセテート・クロ、フォルム系の比極性

セロビオース・オクタセテートの濃度, 重量%	C_{Az}	0	3.037	7.903	9.166	10.168	11.906	12.163
溶液の比極性	P	0.37475	0.3772	0.3810	0.3820	0.3828	0.3814	0.3846
セロビオース・オクタセテートの比極性と極性損失の差	$P_{Az} - \Delta/C_{Az}$	(0.402)	0.395	0.404	0.401	0.401	0.405	0.405

上の諸表に於て $P_{Az} - \Delta/C_{Az}$ の値はすべてクロ、フォルムの會合を考慮に入れて、即ち P_L が濃度に依り多少變化する爲の補正を加へて計算した。次に醋酸纖維素クロフォルム系の透電恒數, 比重, 比極性の實驗數値を示す。此場合にも $P_{Az} - \Delta/C_{Az}$ の計算にはクロ、フォルムの會合を考慮に入れた(第五表及第六表参照)。

第五表 醋酸纖維素 2-クロ、フォルム系の透電恒數, 比重並に比極性

醋酸纖維素の濃度, 重量%	C_{Az}	0	0.899	1.703	2.901	4.078	6.746
溶液の透電恒數	ϵ	4.780	4.788	4.795	4.804	4.817	4.840
溶液の比重	d	1.4868	1.4856	1.4845	1.4825	1.4807	1.4767
溶液の比極性	P	0.37475	0.37564	0.37623	0.37712	0.37814	0.38016
醋酸纖維素の比極性と極性損失の差	$P_{Az} - \Delta/C_{Az}$	0.399	0.404	0.398	0.398	0.399	0.398

第六表 醋酸纖維素 1-クロ、フォルム系の透電恒數, 比重並に比極性

醋酸纖維素の濃度, 重量%	C_{Az}	0	0.8469	1.792	2.966	4.233
溶液の透電恒數	ϵ	4.780	4.788	4.793	4.800	4.804
溶液の比重	d	1.4868	1.4857	1.4845	1.4829	1.4813
溶液の比極性	P	0.37475	0.37560	0.37614	0.37683	0.37744
醋酸纖維素の比極性と極性損失の差	$P_{Az} - \Delta/C_{Az}$	(0.390)	0.405	0.388	0.385	0.380

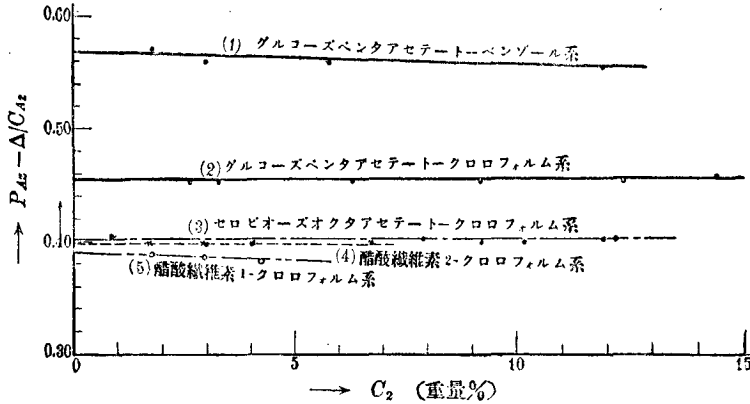
III. 實驗結果の考察

a. 溶媒和に就て

第二, 三, 四, 五及六表に掲げた, 各系の透電的性質を溶質の濃度 C_{Az} を横軸にとり, 溶質の比極性と極性損失の差 $P_{Az} - \Delta/C_{Az}$ を縦軸にとり圖示すると, 第一圖の如くなる。各番號の曲線は次の如き系を示して居る。曲線 1. グルコース・ペンタアセテート・ベンゼール, 曲線 2. グルコース・ペンタアセテート・クロ、フォルム, 曲線 3. セロビオース・オクタセテート・クロ、フォルム, 曲線 4. 醋酸纖維素 2-クロ、フォルム, 曲線 5. 醋酸纖維素 1-クロ、フォルム。

先づ目につく事はいづれの曲線もほぼ横軸に平行な直線をなす事である。此處に實

第 1 圖



驗したやうな濃度の範圍内では、溶質は著るしくは會合を起さないから P_{Az} はほぼ一定とみなす事が出来る。従て $P_{Az} - \Delta/C_{Az}$ が濃度に拘はらず一定である事は Δ が濃度に比例する事を示して居ると考へられる。即ち實驗範圍内では極性損失は溶質の濃度に大體比例する。即ち双極子に基く溶媒和度は濃度にかゝらずほぼ一定である。

曲線 1 と 2 の差が、グルコース・ペンタアセートをクロ、ホルムに溶解した時の極性損失 Δ/C_{Az} である。其價は 0.114 である。即ちクロ、ホルムに依る溶媒和に依り 0.114 の極性損失が起つたのである。グルコース・ペンタアセートの $P_{Az} - \Delta/C_{Az}$ の價(曲線 4)とセロビオース・オクタアセートのそれ(曲線 3)の差は僅で 0.052 である。これは兩物質の比極性 P_{Az} の相違に原因するのか、或は兩者の場合の極性損失 Δ/C_{Az} の相違に依るものか明ではないが、とも角も兩物質の透電的性質に大差のないのは事實である。

これにも増して興味有るのは曲線 3, 4, 5 の比較である。是等 3 本の直線は殆どほぼ一致して重り合つて居る。これはセロビオース・オクタアセート及醋酸纖維素 2 及 1 が殆ど同一の透電的性質を有して居る事を雄辯に物語つて居る。曲線 1 及 2 及び第一報から判るやうに溶質 1g が 0.2g 前後のクロ、ホルムを結合しても 0.114 と云ふ極性損失が起るのである。其故に 1g の醋酸纖維素が粘度から得られた 5g 或は 20g と云ふ多量のクロ、ホルムを双極子により結合したとするならば、其爲に結合クロ

クロ、フォルムの極性が僅か $1/10$ 或は $1/100$ 變化したとしても二種醋酸纖維素の d/C_{Az} 或は $P_{Az}-d/C_{Az}$ は可なり著しく相違してもよい筈である。然るに實際は其價は殆ど一致して居る。これは粘度に現はれてくるやうな大きい溶媒和の大部分は双極子に基くものではない事を明瞭に示して居るのである。即ち溶液の粘度如何に拘はらず、クロ、フォルム中に於ける醋酸纖維素の双極子に基く溶媒和は、セロビオース・オクタアセテートのそれとほぼ同一程度であると云ふ事になる。これは谷口、櫻田兩氏が以前に述べた見解(文獻前出)と一致する。

尙粘度的研究に依れば 1cc のセロビオース・オクタアセテートは 0.26cc のクロ、フォルムを結合する。これは 1g に對し 0.28g に當る。醋酸纖維素 1g も此程度の溶劑を双極子に依り結合して居るものであらう。此結論は Haller 及 Orloff (文獻前出) がアセトン可溶性の醋酸纖維素に關し透電的に研究し、他の見地から推論して得た結果の 1g の醋酸纖維素が $0\sim 0.4388\text{g}$ の溶媒を靜電的に結合すると云ふ事とよく一致する。

b. 双極子能率に就て

前項に於て、醋酸纖維素の靜電的の溶媒和は粘度の如何にかゝはらずほぼ同一であり、併も其程度はセロビオース・オクタアセテート、したがつてまたグルコース・ペンタアセテートのそれと同一程度である事を述べた。其故に今醋酸纖維素の透電損失もグルコース・ペンタアセテートの時と同一であると考へれば醋酸纖維素の比極性 P_{Az} が求め得られる。醋酸纖維素の分子量は不明であるが $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 基本分子に關する分子極性は P_{Az} に其分子量 288 を乗じて求め得られる。尙同様の意味の分子屈折 P_E はクロ、フォルム溶液の屈折率から計算出来るから、結局第一報の(6)式から醋酸纖維素

第七表 グルコース・ペンタアセテート、セロビオース・オクタアセテート
及二種の醋酸纖維素の極性に關係ある數値

物 質	比極性 P_{Az}	分子極性 $P_{2\infty}$	分子屈折 P_E	双極子能率 $\mu \cdot 10^{18}$
グルコース・ペンタアセテート	0.5681	221.8	93.2	2.43
セロビオース・オクタアセテート	0.516	175.0	74.0	2.19
醋酸纖維素 2	0.513	147.7	65.5	1.98
醋酸纖維素 1	0.504	145.1	64.8	1.95

の $C_6H_{10}O_5$ 基本分子に關する双極子能率が求められるわけである。第七表には是等極性に關係のある數値をグルコース・ペンタアセテート、セロビオーズ・オクタアセテート (C_6 單位即ち半分の分子量として計算す)等のそれと比較して示した。

斯くして求められた C_6 單位分子に換言された双極子能率は相互に著しい差異なく 2 附近であり普通の簡単なアルコールのエステルと同一程度である。

最後に注目すべき事は纖維素に關する高級分子論者が非常に大きい、分子量を有する化合物だと考へて居る醋酸纖維素がクロ、フォルム溶液として 靜電場に置かれた場合に其透電的性質が低級分子量化合物たるセロビオーズ・オクタアセテートのそれと殆ど全く相違のない事である。これは纖維素の低級分子説に一見有利であるかの如くであるが、本實驗は單一の波長の場合に行はれたに過ぎないから立入つた論議は不可能である。振動數を適宜に變更し、特により短波の領域に於て詳細な吟味を行はんものと目下準備中である。

IV. 結 論

二種の粘度の異なる醋酸纖維素のクロ、フォルム溶液の透電的研究を行ひ、其結果をセロビオーズ・オクタアセテート及グルコース・ペンタアセテートのクロ、フォルム中に於ける透電的性質と比較した。クロ、フォルム溶液を靜電場に置く場合には醋酸纖維素は其粘度に無關係に、セロビオーズ・オクタアセテートと定量的に殆ど全く同様に舉動する。それ故に靜電氣的な力に依る、溶媒和は醋酸纖維素に於てもセロビオーズ・オクタアセテートに於ても同一程度であると考へられる。即ち是等の物質 1g は高々 0.3g 程度のクロ、フォルムを靜電氣的に結合するだけである。醋酸纖維素が溶液中で非常に大きい容積を占めて居るのは液が機械的に或は幾何學的に固定されて居るにすぎない。かゝる液體分子は靜電場内で全く遊離の液體分子と同様に舉動する。

クロ、フォルムにグルコース・ペンタアセテートを溶解しても、セロビオーズ・オクタアセテートを溶解しても或は三醋酸纖維素を溶解しても同一濃度の時は溶媒和に依る極性損失は同一であると假定し、是等の物質の纖維素 $C_6H_{10}O_5$ 基本分子に對する双極子能率を計算し大體いづれに對しても 2×10^{-18} e. s. u. 附近の價を得た。

(第五回京都講演會に於て發表)