CELLULOSE INDUSTRY

THE JOURNAL OF THE CELLULOSE INSTITUTE, TOKYO, JAPAN

VOL. 10 August, 1934, No. 8

ABSTRACTS FROM THE TRANSACTIONS

VISCOSITÄTSMESSUNG FÜR DIE CHARAKTERISIERUNG VON CELLULOSEPRÄPARATEN.

(Eingegangen am 28. Juni 1934.)

Von Ichiro SAKURADA

1. Wie wohl bekannt ist, ist die Viskosität der Cellusolösung das empfindlichste Kennzeichen, um die physikochemischen Eigenschaften verschiedener Cellulosepräparaten zu vergleichen. Man sagt gewöhnlich, dass ein Cellulosepräparat abgebaut ist, wenn seine Lösung niedrigere Viskosität aufweist. Was man aber unter „Abbau der Cellulose“ versteht, ist recht verschieden. Der Abbau der Cellulose bedeutet nach der micellar Theorie die Micellverkleinerung, nach H. Staudinger die Krackung der Fadenmoleküle und nach K. Hess und Mitarbeitern die Desorganisierung. Abgesehen davon, wie man den Abbau der Cellulose auffasst, ist es wahr dass, wenn man statistisch betrachtet abnehmende Viskosität der Abnahme der Festigkeit oder anderen mechanischen Eigenschaften parallel geht. Hier liegt der Grund, dass Viskositätsmessung immer für die Charakterisierung der Cellulosepräparaten herangezogen wird.

Bei der Charakterisierung der Cellulosepräparaten misst man die Viskosität bei ziemlich hoher Konzentration z.B. 0.5, 1 oder 2%. Weil die Viskosität von der Konzentration abhängig ist, muss man immer die Konzentration der Lösung bei der Viskositätsmessung angeben, um durch Viskosität ein Cellulosepräparat zu charakterisieren. Es ist nicht ohne weiteres möglich physikochemische Eigenschaften der zwei verschiedenen Cellulosepräparaten durch Daten der Viskosimetrie zu vergleichen, die bei voneinander abweichender Konzentration durchgeführt worden ist. Ein andere Wert, der nicht wie der rohe Wert der Viskosität eine Eigenschaft der Lösung ist, sondern eine der gelöste Substanz d.h. des Cellulosepräparates darstellt, ist sehr erforderlich. Solch einen von der Konzentration unabhängigen Wert findet man in dem „spezifischen Volumen des Kolloidteilchens“. Es wurde früher von mir ausführlich gezeigt (I. Sakurada, *Koll.-Ztschr.*, **63**, 311, 1933), dass in den allen Viskositätsformeln, die Konzentrationsabhängigkeit der Cellusolösung darstellen, eine Konstante f , die als das spezifische Volumen des Kolloidteilchens bezeichnet werden soll, als die einzige Konstante enthalten ist. Die folgende Tabelle zeigt die verschiedene Viskositätsformeln und die Beziehung zwischen den Konstanten und f -Wert.

Einstein	$\eta = 1 + 2.5 \frac{f \cdot c}{100}$	f ist in der Formel enthalten.
Fikentscher u. Mark	$\eta = 1 + 2.5 \frac{f \cdot c}{100}$	„
Arrhenius-Duclaux	$\log \eta = K_c \cdot C$	$f = 92.1$
Fikentscher	$\log \eta = \left(\frac{aK}{1+bkc} + K \right) c$	$K = 0.0012 \sqrt{f}$
Baker	$\eta = (1+ac)^k$	$f = 40 \cdot k \cdot a$

In den obigen Formeln ist η die relative Viskosität der Lösung in Bezug auf das Lösungsmittel, C die Konzentration in g/100 ccm Lösung. Alle andere Buchstaben bedeuten die von der Konzentration unabhängigen Konstanten. Mit Hilfe der einen von den obigen Gleichungen kann man aus der Viskositätsmessung bei einer Konzentration den von der Konzentration unabhängigen Wert f ausrechnen und miteinander vergleichen. Der f -Wert einer Substanz in einer Lösung bedeutet physikochemisch ein Volumen, das ein Gramm starre kugelförmige Kolloidteilchen besitzen muss, um die gleiche Viskosität bei der gleichen Konzentration zu zeigen.

2. Obwohl man den f -Wert aus einer relativen Viskosität bei irgendeiner Konzentration ermitteln kann, ist es hauptsächlich aus folgenden zwei Gründen vorzuziehen, dass man die Messung bei ziemlich kleiner Konzentration durchführt, wo die relative Viskosität nicht erheblich grösser als 3 ist. Der erste Grund liegt darin, dass wenn man die Messung bei grösserer Konzentration durchführt kommt manchmal vor, dass ein Präparat 10- oder sogar 100-mal so hohe Viskosität besitzt als der anderen. In solchen Fällen ist es schwer mit einem Apparat (z. B. Ostwald-Viskosimeter) die relative Viskosität genau zu wissen und zu vergleichen. Es ist sehr unangenehm, dass man mit mehreren Viskosimetern arbeiten und lästige Umrechnung durchführen muss. Wenn man bei kleinerer Konzentration arbeitet, so genügt ein einziges Viskosimeter für alle Cellulosepräparaten. Der zweite Grund liegt darin, dass der Lösungszustand bei

Fig. 1.

Fig. 2.

kleinerer Konzentration viel einfacher ist als der andere und die Schubspannungsabhängigkeit der Viskosität nicht sehr gross ist. Nicht nur die Viskosität sondern auch die Schubspannungsabhängigkeit der Viskosität nimmt stetig mit der abnehmende Konzentration ab, so dass man bei kleinerer Konzentration einwandfreieren Viskositätswert erhält (vgl. dazu K. Hess, I. Sakurada, *Ber.* **64**, 1183, 1931).

3. Wie die mathematische Ableitung des f -Wertes zeigt, ist f ein Wert, der die Eigenschaft der Substanz in unendlichen Verdünnung ausdrückt und von dem sekundären Einfluss weitgehend frei ist, so findet man ziemlich einfache statistische Beziehung zwischen mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Cellulosepräparates und f .

Festigkeit der Cellulosepräparaten und f . Aus den umfangreichen experimentellen Daten von H. Okada (*Cellulose Industry*, Japan, **3**, 290, 1927) zwischen Viskosität (bei 0.5% gemessen) der Nitrocelluloselösung in Aceton und Filmfestigkeit S wurde f -Wert ausgerechnet und $S-1/f$ -Funktion graphisch dargestellt. Aus Fig. 1 geht hervor, dass diese Funktion statistisch linear ist, so dass man die Beziehung zwischen Festigkeit und f folgenderweise darstellen kann.

$$S = A - B/f$$

Hier bedeutet A die Festigkeit, wenn f unendlich gross ist und B eine Konstante. Der Wert A lässt sich sehr leicht durch kleine Extrapolation ausfinden. Solche einfache Beziehung ist natürlich bei einer Reihe von Präparaten noch deutlicher. Fig. 2 zeigt die gleiche Funktion der Festigkeit von chemisch beanspruchter Baumwolle und f . Die Daten wurden aus den Untersuchung von D. A. Clibbens und D. P. Ridge. (*J. Tex. Inst.*, **19**, 1389, 1928) entnommen und umgerechnet.

Kupferzahl der Cellulosepräparaten und f . Fig. 3 zeigt graphisch die Beziehung zwischen der Kupferzahl (CuZ) und $1/f$. Die Kurve stellt eine Gerade dar, die durch den Nullpunkt durchgeht. Die Zahlen stammen aus einem von G. Kita, K. Azami, J. Kato und R. Tomihisa beigebrachte umfangreichen Versuchsmaterial an Acetylcellulosen (*Ztschr. angew. Chem.*, **37**, 414, 1924). Zwischen Kupferzahl und f -Wert liegt die folgende Beziehung vor, wo C eine konstante bedeutet:

$$CuZ = C/f.$$

f ist ferner ein Wert, der proportional dem Molekulargewicht im Sinne von Staudinger ist.

Zusammenfassung.

Für die Charakterisierung der Cellulosepräparaten durch Viskosimetrie ist es am zweckmässigste, dass man nicht den rohen Wert d.h. die relative Viskosität bei irgend einer beliebig ausgewählte Konzentration benutzt, sondern eine von der Konzentration unabhängige Konstante f , d.h. das spezifische Volumen des Kolloidteilchens ausrechnet und damit die physikochemische Eigenschaften verschiedener Cellulosepräparaten vergleicht. Um aus der Viskositätsmessung f zu finden ist es am besten, dass man

Fig. 3.

bei ziemlich kleiner Konzentration arbeitet, wo die relative Viskosität nicht erhebeich grösser als 3 ist, weil hier nur ein Viskosimeter ausreicht und der erzielte Wert nicht sehr stark Schubspannungsabhängig ist.

Statistisch betrachtet liegen zwischen Festigkeit S bzw. Kupferzahl CuZ von Cellulosepräparaten und f ziemlich einfache Beziehungen vor.

$$S = A - C/f.$$

$$CuZ = C/f.$$

Hier bedeuten A , B und C Konstanten.

[Aus dem "Institute of Physical and Chemical Research," Abt. G. Kita, Kioto.]

AUFLÖSUNG DER CELLULOSEDERIVATEN IN ORGANISCHEN FLÜSSIGKEITEN UND POLARE EIGENSCHAFTEN DER SUBSTANZEN.

Von Ichiro SAKURADA und Masakatsu TANIGUCHI

(Eingegangen am 28. Juni 1934.)

Unter den folgenden zwei Annahmen wird die Auflösung von Celluloseestern und -äthern behandelt.

1. Bei der Auflösung von Cellulosederivaten ist Verbindungsbildung zwischen Cellulosederivaten und Flüssigkeitsmolekülen notwendig. Es braucht aber nicht, dass die Verbindung immer eine stochiometrische ist.

2. Als zwischenmolekulare Kräfte sind Anziehung von starren Dipolen und Induktionseffekt polarisierbarer Moleküle am wichtigsten.

Obwohl über die dynamischen Ursachen für die Auflösung von homöopolaren Verbindungen bisher noch wenig bekannt ist, wurde es vielfach Verbindungsbildung zwischen Lösungsmittel und gelösten Körper als Vorstufe der Auflösung angenommen, ohne dass man bis vor kurzem dies experimentell zweifelsfrei begründen konnte. Es wurde neulich von K. Hess, T. Tomonari und C. Trogus (*Z. physik. Chem. B.*, 1932, **16**, 351) röntgenographisch und chemischanalytisch gezeigt, dass bei der Auflösung von Nitrocellulosen tatsächlich als Vorstufe der Auflösung Verbindungsbildung zwischen Nitrocellulose und Flüssigkeit z. B. Aceton, Cyclohexanon, Campher u.s.w. zuerkennen ist. Solche Verbindungen liefern eigene punktreiche Röntgendiagramme, die eine einwandfreie Bestätigung dafür ist, dass hier wirklich stochiometrische Verbindungen vorliegen. Obwohl man nicht ohne weiteres folgern kann, dass immer eine stochiometrische Verbindung als Vorstufe der Auflösung von Cellulosederivaten entsteht, ist es doch sehr plausibel anzunehmen, dass hier irgendeine Verbindung zwischen Cellulosederivaten und Flüssigkeitsmolekülen d.h. Solvation stattfindet. Was die Natur der sogenannten Nebenvalenzkräfte anbetrifft, ist die Anziehung von Dipolen oder im allgemeinen Multipolen (nach Keesom) und Induktionseffekt polarisierbarer Moleküle (nach Debye) am wichtigste (es soll vorläufig wellenmechanische Störung zweiter Ordnung nach London nicht berücksichtigt). Wie einer von uns (I. S.) in den früheren Mitteilungen gezeigt habe, spielt das Dipolmoment, die Molekularassoziation und das Molekularvolumen sehr wichtige Rolle bei der Auflösung von Acetyl-, Nitro- und Benzylcellulosen (I. Sakurada, *Koll.-Zt.*, 1929, **48**, 277, 353; 1929, **49**, 52, 178; I. Sakurada, u. S. Suzuki, *J. Soc. chem. Ind. Japan*,