蟻酸セルローズに関する研究 (第6報)

時間と温度とが蟻酸セルローズ生成に及ぼす影響に就て

上田嘉助・中村 覺

(昭和十二年七月七日受理)

吾人は前報に於てセルローズ原料としてはヒドロセルローズ (Girards氏) 又は再生セルローズ等を使用して実験を行ひ其の結果を報告したるが本実験にては薄葉紙 (大日本セルロイド社製) を以て従來行ひし方法に則りて時間と温度とが蟻酸セルローズ生成に及ぼす影響即ち製品の性状に關し知見し且つ検討せり。

実験の部

原料 薄葉紙…………… 4g
 蟻酸(カールバウム社製100%) 40g
 硫酸(比重 1.84)…………… 3g

生成品は細流として攪拌せる水中に注入し、後水洗し、アルコール及びエーテル洗滌後に減壓乾燥に附せり。

温度と時間は 25°C にて18~32時及び 30°C にて10~24時を試み、品質に關して比粘度、フィルム of 抗張力及び伸度等を見たる結果は第1表及び第2表の如し。

第1表 (反應温度 25°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	比粘度	抗張力(kg/mm ²)	伸度(%)
18	43.24	3.37	4.83	12.5
20	44.80	3.23	4.66	13.5
22	43.61	2.87	4.75	11.5
24	42.23	2.78	4.90	9.0
26	41.31	2.69	4.90	6.0
28	39.74	2.66	4.97	5.0
32	36.52	2.53	5.13	3.0

此れをカーブに示せば第1圖の如し。

第1圖

第2表 (反應温度 30°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	比粘度	抗張力(kg/mm ²)	伸度(%)
10	36.52	3.00	4.88	5.0
12	38.09	2.35	4.60	4.0
14	41.49	2.19	4.28	3.5
16	43.98	2.01	4.08	3.0
18	44.34	1.92	—	—
22	44.62	1.76	—	—
24	44.99	1.66	—	—

備考 比粘度は 25°C に於て測定せり。

此れをカーブに示せば第2圖の如し。

第2圖

比粘度の測定は試料 0.2g をとりてピリジン (カールバウム社製最純) 10c.c. に溶解し遠心器

にかけ清澄液をとりオストワルド氏粘度計にて測定せり。

H.COOH含有率に就ては前報にて比較研究を公表 (本誌昭和11年 219) せしが操作簡便にて且つ比較的正確なと思惟するアルカリ鹼化法を採用せり。即ち減壓下に乾燥せる試料0.5gをとり75%アルコール10ccと1N NaOH 10ccとを加へて25°Cの恒温槽中に2時間放置し後滴定に附せり。

抗張力と伸度とは下記の方法にて製せるフィルムをショツパー式試験機にて数枚を切りて平均数を求めたり。

試料 1gをピリジン10ccに溶解し遠心分離器にて不溶解物を分離し寫真用バツトに水銀を入れ乾板上に流しデシケーター内にて放置せり。

實驗結果に就て考察するに25°Cにては26時間にてダイフオーメート (H.COOH=4.22%) に近似せるものを得べく從來の文獻と一致するが如し。

30°Cにては温度の影響を受けて反應が加速し10時間にては稍々蟻酸化が行はれ14時間にてダイフオーメートを生ずるが如し。

溶媒に就て見るに揮發性溶媒としては種々試みたるもピリジンが唯一のものゝ如く此は有毒と同時に不快なる臭あるも凝固作用を呈せざる物質例へばベンゼン等にて稀釋する時はある程度まで緩和し得べく此に關してはデンミング氏 (J. Am. Chem. Soc. 1911, 33, 1515) 及びウォルデン氏 (J. Soc. Chem. Ind. 1912, 31, 1064) の報告あり

蟻酸含有量と溶解度との關係を見るに25°Cの時は蟻酸含有量が39%以上となるときは良結果となるも以下の時は低下し30°Cの時は25°Cの時と異なりて39~40%以下にては溶解度よく此は崩壊が進みしものならんか。

次に蟻酸含有量と抗張力との關係を見れば第3圖の如し。

但し25°Cにて蟻酸化を行ひし製品に就ての結果なり。

第 3 圖

一般に溶解度の増加即ち分散度の上昇と共に強度は反對に低下し伸度は増大すると考へらる (櫻田渡邊兩氏、工、化、39 (1936) 昭和11年、92)。

安定度、此は蟻酸セルローズの工業價值を判斷する上に重要な因子たるが從來の文獻に見るも一般に不安定なりとせられ従つて工業的價值が疑問視せられ此は最も吾人の關心の存する處なり。

各種製品に就て (a)熱試験、(b)膨潤度、(c)耐久性、等を試験せる結果は次の如し。

(a) 熱試験

5/8" 試験管に粉狀の試料を入れ硫酸浴中にて徐々に温度を上昇せしむる時は黒變して融解す (製品中に硫酸が残存する時、分解は促進せらる) 其の結果は第3表の如し。

第3表 (蟻酸化温度 25°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	熔 融 點
16	39.74	145° C
18	36.34	153° C
20	35.14	157° C
26	41.31	200° C
28	39.74	192° C
30	44.17	200° C

25°Cの時26時間附近のダイフオーメートは200°Cにて融解し、30°Cの時は182~196°Cを示す。

(蟻酸化温度 30°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	熔 融 點
10	36.52	190° C
12	38.09	182° C
14	41.49	198° C
16	43.98	193° C
18	44.34	195° C
22	44.62	192° C
24	44.99	193° C

(p) 膨潤度

フィルム(幅1cm, 長7cm)を蒸留水中に入れて室温(20°C)にて1, 5, 24時間放置し濾紙にて附着水を除き吸着水分を測定せり。其の結果は次の第4表及び第5表の如し。

第4表

(蟻酸化温度 30°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	膨潤度(試料に対する吸着水分%)		
		1時間後	5時間後	24時間後
20	43.52	25.28	26.37	22.25
20	44.80	24.88	24.88	21.89
30	43.42	22.44	22.44	20.66
30	41.31	25.63	25.63	22.34
30	44.25	23.9	24.20	21.02
32	44.25	25.30	25.85	21.79

(蟻酸化温度 30°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	膨潤度(試料に対する吸着水分%)	
		5時間後	24時間後
10	36.52	14.11	12.63
12	38.09	16.83	16.20
14	41.49	12.44	11.46

第5表

(蟻酸化温度 30°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	浸漬前のフィルム強度	24時間浸漬後乾燥したフィルム強度
20	43.52	抗張力(kg/mm ²)	4.61
		伸 度 (%)	5.0
20	44.80	抗張力(kg/mm ²)	4.66
		伸 度 (%)	13.5

30	41.31	抗張力(kg/mm ²)	4.83	3.42
		伸 度 (%)	6.0	5.0
30	44.25	抗張力(kg/mm ²)	4.84	3.13
		伸 度 (%)	4.0	3.0

(蟻酸化温度 30°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	浸漬前のフィルム強度	24時間浸漬後乾燥したフィルム強度
10	36.52	抗張力(kg/mm ²)	4.88
		伸 度 (%)	5.0
12	38.09	抗張力(kg/mm ²)	4.60
		伸 度 (%)	4.0
14	41.49	抗張力(kg/mm ²)	4.28
		伸 度 (%)	3.5

25°Cのもので24時間放置したものは其の蒸溜水はメチルオレンジにて酸性を表はし明らかに分解を示す。フィルムは透明度が悪くなり白色を帯び此れが強伸度を見るに伸度には著しき變化なきも抗張力は相當低下するを見たり。

30°Cのもので25°Cに比して膨潤度小にて24時間後に同様に酸性を呈するに至る。又膨潤後のフィルムは透明度は悪くならず5°Cの如く白色を帯びず、又強度も大なる低下を見ず外觀も變化せず、30°Cの時は水に對しより安定なるを認めたり。

(C) 耐久性

試料瓶に入れたるものを時の経過につれて取り出し蟻酸含有量の變化を見るに次の結果を得たり。

(蟻酸化温度 25°C)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	1ヶ月後(%)	3ヶ月後(%)	半ヶ年後
16	39.74	39.38	—	37.72
18	36.34	35.97	—	34.22
16	43.88	42.69	41.58	40.02

18	42.04	41.49	40.66	39.84
24	37.44	36.25	35.42	—
26	40.20	39.93	39.10	36.98
26	43.52	—	42.69	41.40
26	42.60	—	41.86	40.57

(蟻酸化温度 30°)

蟻酸化時間	蟻酸含有量(%)	3ヶ月後
12	38.09	37.63
14	41.49	41.49
22	44.62	44.62
24	44.99	44.71

分解も 25°C の場合よりも小なるが如し

總括

セルローズ原料として薄葉紙を使用し蟻酸化を 25°C 及び 30°C にて行ひ時間の影響が製品の品質に及ぼす関係を知見せり。

附記 本研究は日本學術振興會の補助に依りて行ひたり附記して謝意を表す。

RESEARCHES ON FOFMYL CELLULOSE VI

ON THE EFFECTS OF THE TEMPERATURE AND THE DURATION OF THE FORMYLATION UPON THE QUALITIES OF THE FORMYL CELLULOSE PRODUCED.

by Y. Uyeda and S. Nakamura

(Received 19 July, 1937)

In this paper, we try to use the tissue paper as cellulose material, and the formylation is carried out by the following data ;—

Tissue paper	4.0 g
H.COOH (100 %)	40.0 g
H ₂ SO ₄ (sp. gr. 1.84)	3.0 g

The results of the experiments are tabled as follows :—

Table 1 (Reaction temp. 25°C)

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
18	43.24	3.37	4.83	12.5
20	44.80	3.23	4.66	13.5
22	43.61	2.87	4.75	11.5
24	42.23	2.78	4.90	9.0
26	41.31	2.69	4.90	6.0
28	39.74	2.66	4.97	5.0
32	36.52	2.53	5.13	3.0

Table 2 (Reaction temp. 30°C)

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
10	36.52	3.00	4.88	5.0
12	38.09	2.35	4.60	4.0
14	41.49	2.19	4.28	3.5
16	43.98	2.01	4.08	3.0
18	44.34	1.92	—	—
22	44.62	1.76	—	—
24	44.99	1.66	—	—

Note : The content of H.COOH in the ester is estimated by using the alkaline saponification method (Compare Journal 1936 12, 219).

Next, the stability of the ester is discussed by the measurements of the following factors.

(a) Thermal tests :

The sample is put into the test tube and the whole is heated in the sulphuric acid bath. As the temperature rises, the sample becomes blacken and finally melts in.

Table 3

Formylation temp. 25°C			Formylation temp. 30°C		
Duration (hrs.)	H.CO ₂ H (%)	m.p.	Duration (hrs.)	H. COOH (%)	m. p.
16	39.74	145°C	10	36.52	190°C
18	36.34	153	12	38.09	182
20	35.14	157	14	41.49	198
26	41.31	200	16	43.98	193
28	39.74	192	18	44.34	195
30	44.17	200	22	44.62	192
			24	44.99	193

(b) Swelling degree :

A piece of the film is moistened with the distilled water at room temperature, and stand for 1.5 and 24 hours.

After the adhered water being cleaned, the absorbed water is weighted.

Table 4 Formylation temp. 25°C

Duration (hrs.)	H. COOH (%)	Swelling degree (abosorbed water %)		
		1 hr.	5 hr.	24 hr.
20	43.52	25.28	26.37	22.25
20	44.80	24.88	24.88	21.89
30	43.42	22.44	22.44	20.66
30	41.31	25.63	25.63	22.34
30	44.25	23.69	24.20	21.02
32	44.25	25.30	25.85	21.79

Formylation temp. 30°C

Duration (hrs.)	H.CO ₂ H	Swelling degree (absorbed water %)	
		5 hr.	24 hr.
10	36.52	14.11	12.63
12	38.09	16.83	16.20
14	41.49	12.44	11.46

(c) Durability :

The sample is placed in the bottle and the decrease of H.CO₂H in the sample is measured.

Table 5 Reaction temp. 25°C

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	After stading (H.COOH %)		
		1 month	3 month	Half a year
16	39.74	39.38	—	37.72
18	36.34	35.97	—	34.22
16	43.88	42.69	41.58	40.02
18	42.04	41.49	40.66	39.84
24	37.44	36.25	35.42	—
26	40.20	39.93	39.10	36.98
26	43.52	—	42.69	41.40
26	42.60	—	41.86	40.57

Reaction temp. 30°C

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	After standing (H COOH %)
		3 month
12	38.09	37.63
14	41.49	41.49
22	44.62	44.62
24	44.99	44.71

Summary

Tissue paper is used as the cellulose material, formylation being carried out at 25° and 30°, and the effects of the duration on the qualities of the products are studied and discussed.

(Kanazawa Higher Technical School)

STUDIES ON UTILIZATION OF BAGASSE.

XII. ON DRAFT FOR BAGASSE BOILERS.

by H. KATO.

(Received 3 July, 1937)

The quantity of gas generated in bagasse furnace, the exaucting velocity and the condition of its chimney are theoretically disscussed.