蟻酸セルローズに関する研究 (第7報)

蟻酸セルローズの溶解度に就ての知見

(金澤高等工業學校)

上田 嘉 助・中 村 覺

昭和12年7月19日受理

櫻田氏はセルローズ・エステル精製の一方法として従来行はれし分別沈澱法の缺點を補はんが爲めに、一新提案として分別溶解法を試み醋酸セルローズ、硝酸セルローズ等に就て實驗結果を公表せり(櫻田谷口兩氏、工化、昭和7、35.687)。

吾人は此れに暗示を得蟻酸セルローズに就ても唯一の揮發性溶剤たるピリヂンに非溶剤たるベンゼン(非極性)を混和し溶解力の異なる2成分系を調製し、各混合液に一定量の試料を一定時間よく攪拌して溶解度を測定し以て蟻酸セルローズ本性検討に資せんとす。

實 験 之 部

溶解度の時間的變化及び試料と混合溶剤との割合が溶解度に及ぼす關係を實驗せり。而して此の際混合溶剤は混合に依る容積變化は度外視して100ccとして容量パーセントとせり。

(イ) 蟻酸セルローズの溶解度の時間的變化

試料A(25°Cにて20時間蟻酸化を行ひたるもの、H・COOH含有量43.79%、比粘度3.09)の0.3gをピリヂン70%、ベンゼン30%の混合溶剤15ccを加へて攪拌し後不溶解部分を除きし清澄液10ccをとりて蒸溜乾涸して後溶解物を秤量し溶解度を算出せり。

其の結果は第1表及び第1圖の如し。

第 1 表

溶解時間(時)	3	7	14	20	27
溶解度(%)	16.65	18.96	19.20	21.65	20.90

第 1 圖

該結果より20時間が最大の溶解量を示すに依り20時間振盪溶解を行ひつゝ實驗せり、但し温度は室温を以てせり。

(ロ) 試料と混合溶剤との割合が溶解度に及ぼす關係

試料A(前出)をとり前同様(ピリヂン70%、ベンゼン30%)の混合溶剤にて100ccに對し0.5~3.0gの試料にて20時間(前實驗結果より)攪拌して溶解度を測定せり、其結果は第2表及第2圖の如し。

溶剤 100cc に對して用ひた試料 g 數	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
100cc に 溶 解 し た 試 料 g 數	0.145	0.252	0.350	0.433	0.509	0.583
溶 解 度 (%)	29.0	25.2	23.3	21.7	20.4	19.4

第 2 圖

即ち實驗結果より見るに 1.5~2.5g の範圍は近似的溶解度を示すに依りて中間を以て適當なりと認め、溶剤 100cc にて試料 2g の割合を以てせり (即ち實驗にては 0.3g をとり 15cc を以てせり)。

(ハ) 溶解度曲線

ピリジンとベンゼンの混合剤に蟻酸セルローズ

(試料 A, B, C) を前の條件のもとにピリジンとベンゼンとの割合を變化して溶解度を測定して溶解度曲線を得たり。

試 料	蟻 酸 化 度 溫 度	蟻 酸 化 間 時 間	蟻 酸 含 有 量 (%)	比 粘 度
A	25°C	20時	43.79	3.09
B	"	30	43.98	2.28
C	"	40	41.68	2.24

備考 比粘度(水に對して)は 2% にて 25°C にて測定せり。

試料 0.3g に混合溶剤 15cc (2g:100cc) をとり 20 時間攪拌し(室溫にて)不溶解物を除き、10cc をビベットにてとり蒸發乾涸して残渣を秤量し 100cc に對する溶解度を見たる結果は第 3 表及び第 3 圖、第 4 圖の如し。

第 3 表

(試 料 A)

ピリジン {	容 量 %	30	40	50	60	70	80	85	90
	1 l 中のモル數	3.73	4.97	6.21	7.45	8.69	9.93	10.56	11.18
	溶 解 度 %	0.45	1.05	2.8	8.05	21.65	72.3	99.7	100

(試 料 B)

ピリジン {	容 量 %	0	20	30	40	50	60	70	80	85
	1 l 中のモル數	0	2.48	3.73	4.97	6.21	7.45	8.69	9.93	10.56
	溶 解 度 %	0.2	0.5	0.75	1.15	4.5	14.8	37.5	98.15	100

(試 料 C)

ピリジン {	容 量 %	0	30	40	50	60	70	75	80
	1 l 中のモル數	0	3.73	4.97	6.21	7.45	8.69	9.31	9.93
	溶 解 度 %	0.30	0.85	1.30	5.15	17.90	45.90	77.50	100.00

第 3 圖

第 4 圖

溶剤に就ては 1 l 中のモル数 (ピリジン) と容量パーセントとを以てせり。

實驗結果の考察

溶解度曲線が滑かなる曲線を書く程試料は不均

一にて、或る濃度より急激に上昇する時は其の試料の均一性を示す。而して此の上昇部の溶剤の濃度が高い丈、溶解度悪しく、従つて該試料は崩壊を受けざる高級試料なり。

(1) 試料 C は比粘度小にて最も溶解し易く、B, A の順次にあり、尙ほ試料 50% 並びに易溶難溶 10% づゝを除きたる範圍の容量パーセント及びモル数は第 4 表の如し。

第 4 表

試料	試料 50% を溶解せしめる時の溶剤濃度		易溶及難溶 10% づゝを除き 80% を溶解せしめる濃度範圍	
	容量 %	1 l 中のモル数	容量 %	1 l 中のモル数
A	77.5	9.6	19.0	2.4
B	72.5	9.0	21.0	2.6
C	71.0	8.8	21.5	2.7

(2) ベンゼンも少量ながら蟻酸セルローズを溶解し完全なる非溶剤ならず。

結 論

蟻酸セルローズに就てピリジン及びベンゼン混合溶剤に依る櫻田氏の提案せる分別溶解法を實驗して蟻酸セルローズの本性を検討せり。

附記 本研究は日本學術振興會の補助に依りて行ひしものにて特に記して謝意を表す。

RESEARCHES ON FORMYL CELLULOSE VII

ON THE FRACTIONAL SOLUTION OF FORMYL CELLULOSE

by Y. UEDA and S. NAKAMURA

(Received July 19, 1937)

Sakurada and Taniguchi (J. Soc. Chem. Ind. of Japan, 35, 637, 1932) have proposed a new method for the purification of the acetone soluble cellulose acetate, that is, they tried the fractional solution for the purification.

We have tried to apply this method for the formyl cellulose by using the only volatile solvent pyridine mixed with the none solvent benzene.

Two trials are experienced (a) time function for the solubility of formyl cellulose (b) influence of the sample taken to the mixed solvent, on the solubility.

The three samples A, B, C, are taken, and solubility curves are drawn by the determination of the each solubility.

Now, the solubility is determined by the following method.

0.3 g of the each sample is dissolved in 15 cc of the mixed solvent for 20 hrs. by shaking at room temperature and 10 cc of the clear liquid is evaporated up to dryness and the residue is weighed out.

The results are shown in the following figures:—

Fig. 1

Fig. 2

We now see that sample C is most easily soluble and sample B and A follows.

Summary.

The fractional solution of the formyl cellulose in the mixed solvent of pyridine and benzene is experienced according to the method proposed by Sakurada and his associates.

(Kanazawa Higher Technical School).