—原 報—

硝酸纖維素の粘度の研究 (第3報)

硝酸纖維素の混合溶剤に於ける溶液の粘度に就て

厚 木 勝 基
石 原 昌 訓

緒 言

混合溶剤に纖維素エステルを溶解して作れる溶液の粘度は、溶剤組成の異なるに從て異なり、溶剤組成と粘度との關係は種々なる形態の曲線にて示される。本報告に於ては溶質の濃度と混合溶剤の組成と濃度との間に如何なる關係あるかを考究したのである。

理 論

第1報に於て纖維素エステルの溶液の溶質の濃度 C と溶液の粘度 η_s との間には Baker 氏の提出せる關係式

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = (1 + aC)^K$$

が成立する事を證した。但し式中 η_0 は溶剤の粘度、 a 及び K は 恒數で、 K は 6—9 殊に 7 となし得る。

今溶剤 A 及び B より成る混合溶媒に於ける B 成分の濃度を $C\omega$ にて表はす時は混合溶媒の組成と之れに纖維素エステルを溶解して作れる溶液の粘度との關係曲線に於て、最低粘度を示す點に於ては

$$\frac{d\eta_s}{dC\omega} = 0$$

即ち

$$\frac{d\eta_0(1+aC)^K}{dC\omega} = 0 \dots\dots\dots (1)$$

である。但し此所に $\eta_0 = f(C\omega)$, $a = g(C\omega)$, $C = \text{恒數である。故に}$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_0(1+aC)^K}{dC\omega} &= (1+aC)^K \cdot \frac{d\eta_0}{dC\omega} \\ &+ \eta_0 \cdot \frac{d(1+aC)^K}{dC\omega} = 0 \dots\dots (2) \end{aligned}$$

又

$$\begin{aligned} \eta_0 \frac{d(1+aC)^K}{dC\omega} &= \eta_0 \frac{d(1+aC)^K}{d(1+aC)} \cdot \frac{d(1+aC)}{dC\omega} \\ &= \eta_0 K (1+aC)^{K-1} \cdot \frac{da}{dC\omega} \end{aligned}$$

故に

$$(1+aC)^K \cdot \frac{d\eta_0}{dC\omega} + \eta_0 K (1+aC)^{K-1} \cdot C \cdot \frac{da}{dC\omega} = 0$$

各邊を $(1+aC)^{K-1}$ にて除し

$$(1+aC) \frac{d\eta_0}{dC\omega} + \eta_0 K \cdot C \cdot \frac{da}{dC\omega} = 0 \dots\dots (3)$$

式 (3) より C を出せば

$$C = \frac{-\frac{d\eta_0}{dC\omega}}{\frac{a}{dC\omega} + \eta_0 \cdot K \cdot \frac{da}{dC\omega}} \dots\dots\dots (4)$$

C が無限大なる時の $C\omega$ は溶質の濃度に關係な

く最低粘度を與ふる溶媒の組成である。即ち此の場合に

$$a \cdot \frac{d\eta_0}{dC\omega} = \eta_0 \cdot K \cdot \frac{da}{\eta C\omega} \dots\dots\dots (5)$$

である。但し a, η_0, K は Baker 式 $\eta_s = \eta_0(1 + aC)^K$ に於けると同一の意味を有し $C\omega$ は溶媒の組成を示す。

次に溶質の濃度が混合溶剤の組成と溶液の粘度との關係曲線の形態に及ぼす影響を考へる。溶剤組成 $C\omega$ 及び $C\omega_1$ の溶液の粘度を夫々 η_s 及び η_{s1} とすれば

$$\eta_s = \eta_0(1 + a_0C)^K$$

$$\eta_{s1} = \eta_{01}(1 + a_1C)^K$$

となす事を得べく、両者が相等しき時には次の關係を得らる。

$$\eta_0(1 + a_0C)^K = \eta_{01}(1 + a_1C)^K$$

$$\sqrt[K]{\frac{\eta_{01}}{\eta_0}} = \frac{1 + a_0C}{1 + a_1C} \dots\dots\dots (6)$$

アセトン及び水の混合溶媒の場合を考ふるに $\sqrt[K]{\frac{\eta_{01}}{\eta_0}} > 1$ なりとすれば、 $a_0 > a_1$ なる時、 C が増加すれば η_{01} は必然的に増加する。又 (4) 式より濃度が 0 なる時溶液の粘度が最低なる條件は $\frac{d\eta_0}{dC\omega} = 0$ なるか、或は $\frac{da}{dC\omega} = \infty$ なる場合である。併しアセトン及び水の系に於ては明らかに斯る條件を有しない。従て溶質の濃度を $C_1 > C > 0$ なりとすれば、溶媒組成と溶液粘度との關係曲線に對する濃度の影響は第 1 圖に示す如くである。

更に式 4, 5, 6 に於て高粘度性エステルと成るに連れて溶質の濃度 C を増加せると同一の結果となるが故に、高低兩粘度の物の比較に於ても濃

度の高低の場合と同様な曲線形態を取る。約言すれば a と C の積の値によりて決定せられる。

第 一 圖

實 験

綿纖維素薄葉紙 (大日本セルロイド株式會社製品) を細片とし、その 70g を 97°—100°C にて 8 時間乾燥し、硫酸放冷器中にて冷却し室温となし H_2SO_4 58.5%, HNO_3 22.7%, H_2O 18.8% より成る混酸 5 kg に浸漬し、30°C にて 2 時間硝化し、硝酸纖維素は之れを流水中に投じて洗滌し、次で 8 時間水にて煮沸し、換水し、再び 8 時間水にて煮沸し、換水し、更に 4 時間煮沸し、一夜間流水にて洗滌し、充分に精製を行つた。次で風乾し、約 12g を取りてアセトン 240 cc. に溶解し、次で溶液を水に投じ硝酸纖維素を凝固せしめ凝固物は之れを充分に水洗しアセトンを除き 70—73°C にて乾燥し、硫酸放冷器中にて冷却し室温となした。硝酸纖維素の窒素量は 12.18% である。

硝酸纖維素 0.4000 g を内容 50 cc のエレンマイア・フラスコに秤量し、其の多數を用意し、各

々に混合比を異にせるアセトン水溶剤 20 cc. を加へ、濃度 2 g/1000 cc. の溶液を作り充分に振盪せる後 3 日間放置し完全に溶解せしめたる後其の粘度を測定した。粘度の測定はオストワルド粘度計を用ひ、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ にて行ひ、約 2 cc. の溶液の流下秒数を測定しその値を同一條件の下で測定せる水の流下秒数にて除し、水に對する比粘度にて表はした。粘度計としては直径の異なる毛細管を有するもの數種を用ひ、各々の測定結果は豫めボーマ 30 度のグリセリンを用ひて測定せる結果により換算した。

第 1 表

2 g/100 cc. 硝酸纖維素溶液粘度

アセトン 100 cc. に 加へたる水の量 cc.	比粘度 (水=1)
0	39.2
2	33.7
4	32.4
6	34.9
8	35.5
10	37.8
12	40.1
15	45.3

次に上記の硝酸纖維素を用ひ、溶劑の組成即ちアセトン水との量比と溶質の濃度とを共に變じ 28°C にて粘度を測定した。

第 2 表

硝酸纖維素溶液比粘度 (水=1)

溶劑 100 cc. に加へたる アセトン 100 cc. に加へたる水量 cc.	硝酸纖維素 g 數	0	0.05	0.5	1.0	2.0
0		0.508	0.68	2.04	6.83	43.1
2		0.538	0.73	2.13	6.45	37.1
6		0.600	0.78	2.29	7.16	39.0
15		0.760	0.97	2.86	8.69	49.7

第2表の結果より數式 (4)(5) 及び (6) の適否を考察してみる。各種のアセトン水混合溶液を

溶媒とせる場合に於ける $\eta_s = \eta_0(1 + aC)^K$ の恆數を定め計算値と實驗値とを比較してみる。

第 3 表

比 粘 度 (水=1)

硝酸纖維素溶液濃度 g/100 cc.	アセトン 100+水 0 $\eta_s = \eta_0(1 + 0.445C)^7$		アセトン 100+水 2 $\eta_s = \eta_0(1 + 0.424C)^7$		アセトン 100+水 6 $\eta_s = \eta_0(1 + 0.419C)^7$		アセトン 100+水 15 $\eta_s = \eta_0(1 + 0.414C)^7$	
	實驗値	計算値	實驗値	計算値	實驗値	計算値	實驗値	計算値
0	0.508	0.508	0.530	0.530	0.600	0.600	0.760	0.760
0.05	0.68	0.59	0.73	0.61	0.78	0.685	0.97	0.87
0.1	—	0.69	—	0.71	—	0.80	—	1.02
0.5	2.04	2.04	2.13	2.03	2.29	2.28	2.86	2.85
1.0	6.83	6.70	6.45	6.40	7.16	7.18	8.69	8.56
2.0	43.1	43.5	37.1	38.8	39.0	39.2	49.7	52.0

以上の實驗諸算を基礎として次の事項を導き出す事が出来る。

1. 纖維素エステル溶液に於て溶液の粘度が最低なる場合に於ける溶質の濃度と溶媒組成との關係。

前掲の式(4)即ち

$$C = \frac{-d\eta_0}{dC\omega} \bigg/ a \frac{d\eta_0}{dC\omega} + \eta_0 K \cdot \frac{da}{dC\omega}$$

に於て、本實驗に必要な範囲にありては

$$\frac{d\eta_0}{dC\omega} = K = 0.01643 \text{ である。種々の量の水を}$$

含有するアセトンに硝酸纖維素を溶解せる

$$\text{溶液の } \frac{da}{dC\omega} \text{ を曲線上より求め、更に含水量}$$

量 $C\omega = 1$ 及び 4 の時の a 及び η_0 を曲線

上より求め、 a , η_0 及び C の値を計算すると

第4表の如くである

第 4 表					
$C\omega$	0	1	2	4	6
$\frac{da}{dC\omega}$	0.035	0.009	0.0043	0.0012	0.00032
a	0.445	0.430	0.424	0.420	0.419
η_0	0.508	0.520	0.538	0.560	0.600
C	0.140	0.163	1.83	-7.8	-3.3

第4表の結果より溶液が最低粘度を與ふる溶媒の含水量 $C\omega$ は溶質の濃度 C によりて移動するを知る。

2. 溶質の濃度無限大なる場合に於ける溶液の粘度の最低なる溶媒組成。

前掲の(5)式即ち

$$a \cdot \frac{d\eta_0}{dC\omega} = \eta_0 K \cdot \frac{da}{dC\omega}$$

なる条件を満足せしむる點は本實驗に於ては

溶媒の組成がアセトン 100 + 水 3.6 附近の場

合である。此の結果より溶質の濃度を増加すれば最低粘度を與ふる溶媒組成は絶えず移動し或極限に近付くのである。斯かる極限は本例に於てはアセトンの含水量がアセトン 10 cc. に對し水 3.6 (計算値) 又は 3.5~4 (實驗値)にある。

3. 溶質の濃度が溶液の粘度と溶媒組成との關係曲線の形態に及ぼす影響。

純アセトンを溶媒とせる溶液の粘度と、同一

溶質濃度に於て同一粘度を與ふる溶液の溶媒

なるアセトンの含水量と溶質濃度との關係を

$$\sqrt[7]{\frac{\eta_{01}}{\eta_0}} = \frac{1 + a_0 C}{1 + a_1 C}$$

より算出する時は

第 5 表

溶質の濃度 g/100 cc.	0.14	0.26	0.32	1.50
溶媒が純アセトンなる溶液と同一なる粘度を與ふる溶液の溶媒の含水量	0	1	2	6

以上 1, 2 及 3 の結果を第 3 表及第 1 圖に對照するによく一致せるを見る。

結 論

1. 混合溶媒に硝酸纖維素を溶解して作れる溶液が最小粘度を與ふる溶媒の組成は溶質の濃度の函數である。溶液の粘度が最小粘度を與ふる場合に於て、溶質の濃度 C 溶媒が 2 成分より成る時の一方の組成分 $C\omega$, 粘度 η_0 の間には次の關係がある。但し a 及 K は恆數。

$$C = \frac{-d\eta_0}{dC\omega} \bigg/ a \cdot \frac{a\eta_0}{dC\omega} + \eta_0 K \cdot \frac{da}{dC\omega}$$

2. 溶質の濃度を増加すれば、溶液が最小粘度

を示す溶媒の組成は絶えず移動し、或極限の組成に近付く、此の極限に於て次の関係がある。

$$a \frac{d\eta_0}{dC\omega} = \eta_0 K \frac{da}{dC\omega}$$

3. 溶液の粘度と溶媒組成との関係曲線は溶質濃度の變化に從て次の關係式の如く變化する。

$$\sqrt[7]{\frac{\eta_{01}}{\eta_0}} = \frac{1+a_0C}{1+a_1C}$$

4. 溶質が高粘度の物となる事と、溶質の濃度を増加せしむる事とは、溶媒組成と溶液粘度との曲線の形態に同一の影響を及す。

本研究は海軍火藥廠研究部の研究として行つたもので、岸本廠長竝に山家研究部長の援助に對し感謝する。(東京帝國大學工學部應用化學科纖維研究室、昭和5年4月)

硝酸纖維素の格子轉移の現象、纖維素化合物の一般性 Tragns, Hess Katz 氏は極度に硝化された麻纖維の X線干渉圖は纖維が或液で膨化された時には變化する事を示した。此變化した干渉圖は纖維から液が蒸發されれば元の纖維の圖に可逆的にもどる。12.95% N (即ち約 3 硝酸纖維素)迄硝化された綿は 3 硝酸纖維素に相當する結晶圖を與へる。此の硝化綿の或物は單に膨化するのみならず完全に分散されアセトンの蒸發によつてフィルムになる。此のフィルムは 9.31 A. U の新格子スペースの結晶構造を示し分散しない綿のとは少し異なる。此の格子構造の變化は 3 硝酸纖維素の新結晶形に相當するのか又は 3 硝酸纖維素と溶剤との結合によつて起るのかは不明である。約 1% のアセトンを含むフィルムは非常に柔軟である。新圖は元の 3 硝酸纖維素のと新生成物のとの混合したものであるらしい。綿の硝化度(10—12%)低ければ低い程弱くはあるが纖維は結晶構造を示す。而し相當するフィルムにたい無定形構造に相當する暈輪を示すのみである。12.95% と 12% とに硝化された綿とフィルムの間の此の差異は殊に明らかである。3 硝酸纖維素のみが分散相を通じて第二の形に結晶する事の出来る一定の化合物であるらしい。2 硝酸纖維素の如き不定の化合物であるものは此の過程を妨げ無定形を生ずる。同様に cellophane は結晶し原綿のとは異つた構造を有する。一般に纖維素と天然纖維素の兩者の化合物は分散の伴ふ膨化を通じて居るから異つた結晶形と考へられる。(J. J. Trillat Compt. rend. 1931, 191, 1441) (祖父江)

CELLULOSE INDUSTRY
THE JOURNAL OF THE CELLULOSE INSTITUTE, TOKYO, JAPAN
VOL. 7 August, 1931, No. 8

ABSTRACTS FROM THE TRANSACTIONS

**VISCOSITY OF CELLULOSE ESTERS. REPORT 3, VISCOSITY OF THE
 SOLUTION OF CELLULOSE NITRATE IN A MIXED SOLVENT.**

By **Katsumoto ATSUKI** and **Masanori ISHIWARA.**

(Received June, 24, 1931)

At the minimum point of the viscosity of cellulose nitrate solution in a mixed solvent, the rate of change of the viscosity of the solution $d\eta_s$ to the change of the composition of the mixed solvent dc_w is zero, thus

$$d\eta_s/dc_w = 0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

In the previous paper (J. Soc. Chem. Ind. Japan, Vol. 33, 12, 1930) the authors reported that the relation between viscosity of the solution of cellulose nitrate and the concentration is well expressed by the equation,

$$\eta_s/\eta_0 = (1+ac)^k \quad \dots\dots\dots(2)$$

which was proposed by Baker (J. Chem. Soc. 108, 1653 1903).

From (1) and (2) the following expressions are obtained.

$$d\eta_0(1+ac)^k/dc_w = (1+ac)d\eta_0/dc_w + \eta_0 k \cdot c \cdot da/dc_w = 0 \quad \dots\dots\dots(3)$$

then

$$C = \frac{-d\eta_0}{dc_w} \bigg/ a \frac{d\eta_0}{dc_w} + \eta_0 \cdot k \cdot \frac{da}{dc_w} \quad \dots\dots\dots(4)$$

The composition of the mixed solvent, which gives the minimum viscosity of the solution is practically independent of the concentration of the solute, when the following relation is hold.

$$a \cdot d\eta_0/dc_w = \eta_0 \cdot k \cdot da/dc_w \quad \dots\dots\dots(5)$$

The two kinds of composition of the mixed solvent, in which the viscosities of the two solutions of the same concentration are equal, are expressed by the following equation.

$$\sqrt[k]{\frac{\eta_{01}}{\eta_0}} = 1 + a_0c/1 + a_1c \quad \dots\dots\dots(6)$$

From (4), (5) and (6) the effect of the concentration of the solute on the shape of the curve between viscosity and the composition of the mixed solvent are expressed with Fig. 1, where C is concentration of solute and $C_1 > C > 0$.

Now 70 g of a tissue paper were nitrated with 5 kg of a mixed acid of the composition of H_2SO_4 58.5%, HNO_3 22.7%, H_2O 18.8%, at 30°C . 0.4 g of the purified nitro cellulose, N-content of which is 12.18%, were dissolved in the mixed solvents of various compositions of acetone and water, and the solutions of the concentration of 2 g of the cellulose nitrate in 100 cc of the mixed solvents were prepared. Viscosity of the solutions were determined at 30°C . The results are shown in Table 1.

Fig. 1.

Table 1.
Viscosity of solution of cellulose nitrate (2 g/100 cc)

cc of water for 100 cc of acetone	0	2	4	6	8	10	12	15
Relative viscosity (water=1)	39.2	33.7	32.4	34.9	35.5	37.8	40.1	45.3

In Table 2, the viscosity of the solutions of various concentrations of the cellulose nitrate in various compositions of acetone and water at 28°C , are compared with the viscosity calculated by the equation (2).

Table 2.
Relative viscosity (water=1)

Concentration of cellulose nitrate (g/100 cc.)	Acetone 100, water 0 cc $\eta_s = \eta_0(1 + 0.445 C)^7$		Acetone 100, water 2 cc $\eta_s = \eta_0(1 + 0.424 C)^7$	
	Experimental	Calculation	Experimental	Calculation
0	0.503	0.508	0.530	0.530
0.05	0.68	0.59	0.73	0.61
0.10	—	0.69	—	0.71
0.50	2.04	2.04	2.13	2.03
1.00	6.83	6.70	6.45	6.40
2.00	43.1	43.5	37.10	38.8

	Acetone 100, water 6 cc $\eta_s = \eta_0(1 + 0.419 C)^7$		Acetone 100, water 15 cc $\eta_s = \eta_0(1 + 0.414 C)^7$	
	Experimental	Calculation	Experimental	Calculation
0.	0.600	0.600	0.760	0.760
0.05	0.780	0.685	0.97	0.87
0.10	—	0.80	—	1.02
0.50	2.29	2.28	2.86	2.85
1.00	7.16	7.18	8.69	8.56
2.00	39.0	39.2	49.7	52.0

From the equations and Table 2, the following expressions are deduced.

1) Relations between concentration of the solution and the composition of the mixed solvent, at the point of minimum viscosity of the solution are deduced from equation (4), and are expressed as in Table 3.

Table 3.

Cw	0	1	2	4	6
da/dc_w	0.035	0.009	0.0043	0.0012	0.00032
a	0.445	0.430	0.424	0.420	0.419
η	0.508	0.520	0.538	0.550	0.600
C	0.140	0.163	0.83	-7.8	-3.30

Where the value of $d\eta_0/dc_w$ within the necessary range for the calculation is 0.01643 and da/dc_w is obtained from the curve between a and Cw . From Table 3 we know that water content of the solvent, in which viscosity of the cellulose nitrate will be minimum, depends upon the concentration of the cellulose nitrate.

2) The composition of a mixed solvent of the solution of cellulose nitrate where the concentration of which will be infinite. When viscosity of the solution is kept at minimum and the concentration of the solute is increased infinitely, water content of the mixed solvent, acetone-water system, increases and approaches to a definite value, which are 3.6 cc and 3.5-4.0 cc of water for 100 cc of acetone by calculation and experiment respectively.

3) Effect of the concentration of the solute on the shape of curve between viscosity of the solution and the composition of the solvent.

The relations between the composition of the mixed solvent and concentration of the solute, where viscosity of the solute in the mixed solvent will be the same to the viscosity of the solute in the pure acetone at the same concentration, are calculated by equation (6) and are expressed in Table 4.

Table 4.

Concentration of solute (g/100 cc)	0.14	0.26	0.32	1.50
water content	0	1	2	6

When the results 1, 2 and 3 are compared with the curves which are shown in Fig. 1, it is observed that the considerations are well agreed with the experiments.

Acetone esters of higher viscosity give the same effects on the shape of curve between viscosity of the solution and the composition of the mixed solvent, by increasing of the concentration of the solute.

(DEPARTMENT OF APPLIED CHEMISTRY, FACULTY OF ENGINEERING,
TOKYO IMPERIAL UNIVERSITY, TOKYO)