蟻酸セルロースに関する研究（第3報）

蟻酸セルロースの生成条件に就て

（此の報文の要旨は昭和7年4月工業化学會第35年會にて公表）

上 田 嘉 助

前2報（纖維素工業4,3及び同誌4,203）にてセルロースの蟻酸化に関する定性的の實驗結果を報告せり。本研究は更に生成条件即ち主として溫度、反應時間等が生成せる蟻酸セルロースに及ぼす影響に就て實驗し、三知見するを得しに依り其の概要を茲に報告し更に研究を續行せんとす。

實 驗 の 部

原料、蟻酸量及び硫酸の使用量は既實驗結果を参照し他の條件に就て實驗研究を行へり。

原料、ウスバ紙（大日本セルロイド會社製、水分、1.64）を苛性曹達處理にてアルカリセルロースとなし、此を分解して得たる再生セルロースを使用せり。

H_2SO_4 —（sp. gr. = 1.84）

H.COOH —（カールバム社製 100%）

量關係

再生セルロース 2g

H.COOH （100%） 20g

H_2SO_4 （sp. gr. = 1.84） 1.5g

溫度：15°, 20°及び°Cを選びサーモスタット中に行ひたるも25°Cの結果は發表を後日に待たんとす。20°Cに就て主として行ひ15°Cに就ては一部分行ひし結果を示さん。以上の材料を有栓フラスコ中に入れサーモスタット中にて一定時間の後ち

取り出し水中に投入し充分水洗す（水洗不充分な時は特にビリヂンの溶解度に大なる關係あり）最後にアルコール・エーテルにて洗滌し減壓乾燥に附せり、此の結果は次の如し。

製品の性質に就ては次の四事項に就てデータを取り生成品の品質を判定せり。

第 1 表

實驗(1) 20°C（恒温）

時間	H.COOH %	溶解度 %	比粘度	フィルム強度 (抗張力) kg/mm ²
45	21.52	100	2.3	3.1
48	18.19	"	—	2.4
49	22.07	"	2.1	2.3
50	22.13	"	2.0	2.8
51	20.58	"	2.3	2.6
66	22.22	"	1.2	2.5
70	24.84	"	1.9	3.3

備考 再生セルロースはウスバ紙を17%苛性曹達にて5日間室温（23~25°C）にて浸漬し後ち水洗して得たるものなり。

第 2 表

實驗(2) 20°C

時間	H.COOH %	溶解度 %	比粘度	フィルム強度 (抗張力) kg/mm ²
43	19.75	100	2.7	3.1
45	19.62	"	2.4	3.4
48	21.75	"	2.1	3.2
49	20.47	"	2.0	2.3

50 18.08 " 1.1 3.4
備考 ウスバ紙を20%苛性曹達にて15°C内外の室温にて4日間に渡りて處理せり。

第 3 表

時間	H.CO ₂ H %	溶解度 %	比粘度	フィルム強度 (抗張力) kg/mm ²
46	15.05	100	—	3.1
50	20.86	"	1.9	3.0
66	22.70	"	1.2	2.3
70	25.07	"	2.0	2.7
120	24.20	"	2.1	2.5

備考 再生セルロースは實驗(1)と同一なり。

備考

- (1) H.CO₂H 含有率は アルコールと硫酸とを使用するアセチル基測定に於けるパーキン氏法の主旨に則れり。
- (2) 溶解度はピリヂンを溶媒とし、
- (3) 比粘度はピリヂン溶液 (20°C 又は 15°C) をオストワルド氏粘度計に依る純水との比較なり。

(4) フィルムは水銀のバットにて調製しショツパー氏試験機にて切斷したる數回の平均なり。(岡田元氏、本誌1927, 3, 288参照)。

以上の實驗結果に對する考察に就ては更に實驗を重ねて次報に待たんとす。

總 括

- (1) アルカリセルロースより得たる再生セルロースを原料とし H.CO₂H 及び H₂SO₄ 使用量は同一條件のもとに温度 15°C 及び 20°C の一定温度に於ける時間の影響のもとに生成せる蟻酸セルロースの性狀に及ぼす結果に就て知見せり。
- (2) 本實驗に通見すれば生成せる蟻酸セルロースはモノフオメート(理論數 H.CO₂H=24.21%) に近似せるが如し。

(昭和7年7月 金澤高等工業學校應用化學教室)

Table II

Table III

Table 4.
Toxicity of alcohol-benzene extracts.

Species \ Concentration	0.5%	1%	2%
Hiba	±	—	—
Kuri		++	++
Momi		++	++
Buna		++	++
Control..... ++			

Summary

1) Durability of "Hiba" wood is considered to be due to its alcohol-benzene soluble constituents, which is probably ethereal oil.

2) Durability of "Kuri" wood is considered to be attributed to its hotwater soluble constituents.

3) "Momi" wood and "Buna" wood have no toxic matter either in their hotwater soluble or in their alcohol-benzene soluble constituents.

The author expresses his hearty thanks to Prof. Miura for his kind guidance.

RESEARCHES ON FORMYL CELLULOSE. III. ON THE CONDITION OF THE FORMATION OF THE FORMYL CELLULOSE.

By Yoshisuke UYEDA

The author has continued the research work to obtain the good formyl cellulose by the formylation of the cellulose.

Raw material (Regenerated cellulose obtained from alkalicellulose), H.COOH (100%), and H_2SO_4 (sp. gr. 1.84) are poured into the stopped flask by the following proportions:—

Regenerated cellulose	2.0 g
H.COOH (100%)	20.0 g
H_2SO_4 (sp. gr. 1.84)	1.5 g

Then the flask is kept in the thermostat at 15° and 20° for a definite time; and the product obtained is examined by the determination of the four data, i.e., the content of H.COOH , solubility, specific viscosity, and film strength.

Table I. 20°C (constant).

Duration hrs.	H.COOH %	Solubility (pyridine) %	Sp. viscosity	Film strength kg/mm^2
45	21.52	100	2.3	3.1
48	18.19	"	—	2.4
49	22.07	"	2.1	2.3
50	22.13	"	2.0	2.8
51	20.58	"	2.3	2.6
66	22.22	"	1.2	2.5
70	24.84	"	1.9	3.3

Table II. 15°C (constant).

Duration hrs.	H.COOH %	Solubility (pyridine) %	Sp. viscosity	Film strength kg/mm ²
46	15.05	100	—	3.1
50	20.86	"	1.9	3.0
66	22.70	"	1.2	2.3
70	25.07	"	2.0	2.7
120	24.50	"	2.1	2.5

Summary

(1) The effects of time at constant temperature on the qualities of the formyl cellulose, obtained by the formylation of regenerated cellulose with formic and sulphuric acid, are studied.

(2) The formyl cellulose obtained by the present experiments is seemed to be mono-formate (Theory requires H.COOH = 24.21%).

(Department of Applied Chemistry, Kanazawa Higher Technical School).