(昭和 36 年 4 月 4 日受理)

酢酸セルロース溶液の粘度的研究

第4報 三酢酸セルロース濃厚溶液の粘度

大日本セルロイド株式会社 宇田和夫
中央研究所

第5報 酢酸セルロース濃厚溶液の粘度におよぼす溶剤酢化度の影響

大日本セルロイド株式会社 斎藤秀雄・宇田和夫・安部 浩
中央研究所

VISCOSITY STUDIES OF CELLULOSE ACETATE SOLUTIONS (IV) (V)

(IV) VISCOSITIES OF CELLULOSE TRIACETATE CONCENTRATED SOLUTIONS

By Kazuo Uda

(Central Research Laboratory, Dainippon Celluloid Co. Ltd., Ōimura, Iruma-gun, Saitama Prefecture, Japan)

Viscosities of cellulose triacetate solutions were determined and the relations between viscosity, concentration and d.p. were tested.

The samples were from purified cotton linters and wood pulps and their acetyl contents and d.p. were 60.0~60.8% and ca. 200~390, respectively.

The solvents used were the mixture of methylene chloride-methanol, 9:1 by weight and the concentration ranges were 13~18%.

In the ranges of concentration and d.p. tested the relations between viscosity (η), concentration (C) and d.p. (P) were as follows:

$$\log \eta = KC + A$$

$$\text{and } \log \eta = kP + a$$

where K , k and A , a are constants.

It was also found that the viscosities of cellulose triacetate from purified wood pulps are higher than those of purified cotton linters.

(V) EFFECTS OF THE SOLVENTS AND THE DEGREE OF ACETYLATION ON THE VISCOSITIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF CELLULOSE ACETATE

By Hideo Saito, Kazuo Uda and Hiroshi Abe

(Central Research Laboratory, Dainippon Celluloid Co. Ltd., Ōimura, Iruma-gun, Saitama Prefecture, Japan)

Viscosities of three cellulose acetate flakes (acetyl contents, 60.6, 57.3 and 51.1%) in the mixed solvents of methylene chloride-methanol at 18% concentration at 25°C were measured by falling ball method, and the effects of the methanol contents (1~50%) in the mixed solvents upon the viscosities of these concentrated solutions of cellulose acetate differing in the acetyl contents were investigated.

It was found that the methanol contents have the marked influences on the solution viscosities and there are the definite methanol contents for each sample that give the minimum viscosities values.

The higher the acetyl contents of cellulose acetate, the smaller the amounts of methanol corres-

ponding to the minimum viscosities and also the less markedly the changes of viscosities near the minimum values.

These phenomena are briefly discussed with reference to the behavior of the intrinsic viscosities of various kinds of cellulose acetate in these mixed solvents systems previously reported by one of the authors¹⁾.

(Received April 4, 1961)

第4報 三酢酸セルロース濃厚溶液の粘度

1. 緒 言

アセトン可溶性の第二次酢酸セルロース(酢化度 54.0~56.0%)については、そのアセテート繊維としての古い歴史から希薄および濃厚アセトン溶液について多くの知見がえられているが、近年トリアセテート繊維として、また不燃性フィルムベースとして、工業的に市販されるようになった三酢酸セルロース(以下 TAC と略記、酢化度 60.0~62.5%)の溶液物性については、希薄溶液についても、またことに濃厚溶液についてもあまり報告されていない。著者らは前報¹⁾において、主としてメチレンクロライド-アルコール系混合溶剤による希薄溶液の粘度について報告したが、本報では工業的に紡糸あるいは成膜時に実用されるような濃厚溶液について、まず落球法による静的粘度を測定し、TAC の重合度、濃度と粘度との関係をしらべた。

また第二次アセテート(SAC)のアセトン溶液では、一般にパルプベースの方がリントーベースの SAC より高い粘度を与えることが示されているので、TAC のメチレンクロライド系混合溶剤溶液についても、そのような差違がみとめられるかどうかについても、一部検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

精製リントーあるいは精製木材パルプを原料として、無水酢酸-酢酸-硫酸系混酸により常法に従い、酢化、熟

成、安定化精製したものである。その分析性状を一括して表 1 にしめたが、酢化度は 60.0~60.7%, 重合度は 200~390 程度の TAC である。

2.2 溶 剤

メチレンクロライド-メタノールの 9:1 (重量比) 混合溶剤を専ら使用した。メチレンクロライドは 15°C の比重 1.320~1.340, またメタノールは 15°C の比重 0.798 以下のものを使用し、いずれも使用直前に常法により精製した。

2.3 溶液の調製

試料はあらかじめ使用前に 100~105°C で 3 hr 乾燥して絶乾としたものを精秤して粘度測定管(後述)にとり、溶解を均一、迅速ならしめるためにまずメタノールで浸潤せしめたのち、メチレンクロライドを加えて密栓して約 30 分間放置したのち、回転溶解機(5~50 rpm)で 24~48 hr 充分にかきまぜて完全に溶解せしめた。加える各溶剤の量は、メチレンクロライドとメタノールの比が 9:1 であり、かつ種々の TAC 濃度(13~18%)になるよう予め計算して定めておく。

2.4 粘度の測定

大綱は ASTM-D871-54T によるが、若干の修正を行なった方法を採用した。要点のみ記載する。

粘度測定管は内径 50.8 ± 1.5 mm, 高さ 200 mm のガラス管で、底よりそれぞれ 25 および、さらにそれより 63.5 ± 0.5 mm の高さの所に刻線を付す。落球秒数測定用鋼球は市販品より、外径 $3.615 \sim 3.185$ mm, 重量 $0.1290 \sim 0.1320$ g の規格に合格するものをえらんで使用した。

本報では粘度測定温度は $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 一定とし、粘度管の中心部に落下せしめた鋼球が刻印間(63.5 mm)を落下するに必要な秒数をよみとり、同一溶液について 4~5 回これをくりかえしてその平均値をもつて落下秒数とした。

落下秒数から絶対粘度への換算は Faxen の式²⁾により行なう。すなわち

$$\eta_{\text{ポイズ}} = \frac{2r^2g}{9L} \left[1 - 2.104 \left(\frac{d}{D} \right) + 2.09 \left(\frac{d}{D} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{d}{D} \right)^3 (b - \rho) t \right]$$

第1表 三酢酸セルロース試料の性状

試料 No.	酢化度(%)	重合度	試料 No.	酢化度(%)	重合度
L-1	60.3	389	L-8	60.3	303
L-2	60.5	381	L-9	60.5	291
L-3	60.4	373	L-10	60.4	268
L-4	60.4	354	P-1	60.4	304
L-5	60.2	339	P-2	60.7	299
L-6	60.0	337	P-3	60.6	284
L-7	60.3	314	P-4	60.3	247

(註) L, P はそれぞれリントーおよびパルプベースをあらわす。

第2表 三酢酸セルロースの粘度測定結果

試料番号	重合度	試料溶液の濃度 (C %) および 粘度 η ポイズ							
L-1	389	C %	12.95	14.01	14.92	15.11	16.05	17.02	17.94
		η ポイズ	277	481	701	719	1048	1523	2076
L-2	381	C %	12.89	13.92	14.81	15.13	15.96	17.10	17.92
		η ポイズ	293	460	655	685	968	1404	1957
L-3	373	C %	12.88	13.81	14.90	15.16	15.85	16.88	17.93
		η ポイズ	266	371	580	579	798	1159	1641
L-4	354	C %	12.85	13.94	14.91	15.12	15.96	17.03	17.92
		η ポイズ	173	281	412	416	593	905	1147
L-5	339	C %	12.94	13.97	—	15.16	16.10	16.89	17.97
		η ポイズ	139	209	—	297	440	619	883
L-6	337	C %	12.90	13.92	14.99	15.08	16.01	17.33	17.86
		η ポイズ	125	200	298	295	424	680	833
L-7	314	C %	12.82	13.92	14.93	15.08	15.96	16.95	18.04
		η ポイズ	91	140	197	198	278	402	557
L-8	303	C %	12.86	14.02	14.89	15.00	15.91	16.84	17.88
		η ポイズ	76	116	163	165	231	329	437
L-9	291	C %	13.17	14.05	15.04	15.24	16.12	17.11	18.26
		η ポイズ	76	116	162	166	231	327	438
L-10	268	C %	—	13.92	14.93	14.98	—	17.02	17.97
		η ポイズ	—	65	89	92	—	184	258
P-1	304	C %	—	—	15.8	—	18.0	—	19.9
		η ポイズ	—	—	310	—	830	—	1705
P-2	299	C %	—	—	16.0	—	18.0	—	19.8
		η ポイズ	—	—	305	—	680	—	1310
P-3	284	C %	—	—	15.2	—	17.9	—	20.0
		η ポイズ	—	—	203	—	435	—	1015
P-4	247	C %	—	—	15.9	—	18.4	—	20.0
		η ポイズ	—	—	86	—	182	—	340

ただし, g は重力の加速度, cm/sec^2 , r, d, D はそれぞれ球の半径および球, 粘度管の直径 (cm), L は落下距離 (6.35cm), b および ρ はそれぞれ球および溶液の密度 (g/cm^3), これらの装置常数値および溶液の密度 $\rho = 1.24$ (TAC の比重を平均 1.30 として) の値を入れると,

$$\eta = 0.7510 \times (7.76 - 1.24)t = 4.896t$$

(ただし t は測定した落下秒数) として求めることができる。

2.5 濃度の測定

粘度測定を終った溶液の一部を注射筒で, すばやく重量既知の秤量びんに採取し, これを乾燥して絶乾量を求め濃度 (重量濃度) を算出する。乾燥にあたって, あらかじめ溶液に非溶剤 (いまの場合メタノール) を適量加えて半ば沈殿を形成せしめたのち, 徐々に乾燥せしめると, 溶剤を残留せしめず, 絶乾量を出すのに有効である。

2.6 酢化度, 重合度の測定

酢化度は A. S. T. M. D871-46 T により求めた。また重合度は前報¹⁾により, 試料のメレンクロライド, メタノール (9:1, 重量比) 溶液における極限粘度を求め, $K_m = 5.4 \times 10^{-4}$ として Staudinger の粘度式により算定した暫定的な値である。なおこの K_m 値はセルロース銅安

液の K_m 値を 5.0×10^{-4} として定めたこともすでに述べた。

3. 実験結果と考察

粘度の測定結果をまとめて表2に示した。このうちリンターベースの TAC (L 試料) について, $\log \eta \sim c$ のプロットをとつてみると図1のようにそれぞれの重合

Fig1. Viscosity-concentration-DP relations.

第 3 表
リントーベース三酢酸セルロース粘度の濃度勾配値 K

重合度	268	291	303	337 339	354	373	381
K	0.148	0.150	0.152	0.157	0.162	0.165	0.164

度について、ほぼ直線関係がみとめられ、粘度濃度の関係式は次式でしめされる。

$$\log \eta = KC + A \quad (1)$$

ただし K , A はそれぞれ恒数とする。

粘度と濃度との関係式については多くの実験式が提案されているが、いずれも濃度の指数関数として表わされる。Arrhenius³⁾により提案され、Berl⁴⁾, Duclaux および Wollmann⁵⁾によつて継承された有名な式として次式がある。

$$\eta = \eta_0 e^{KC} \quad (2)$$

$$\text{または} \quad \log \eta = K'C + \log \eta_0 \quad (2')$$

η , η_0 はそれぞれ溶液、溶剤の粘度とする。

Papkov⁶⁾はさらにこの式を一般化して次式を提案した。

$$\log \eta = KC^\alpha \quad (3)$$

近年 Flory⁷⁾によりポリエステル-ジエチルサクシネート系で立証された次式も (3) に近い。

すなわち

$$\log \eta = KW_2^{1/2} + \text{const.} \quad (4)$$

ただし W_2 は溶質の重量分率で ($0.2 < W_2 < 1.0$) のとき (4) が成立する。しかしこの (4) は一般には成立する例はすくないとされている。

本実験の結果では、TAC のメチレンクロライド-メタノールによる濃厚溶液では、測定した濃度、重合度の範囲において、 $\log \eta \sim c$ がいずれも直線関係にあり、また $\log \log \eta \sim \log c$ のプロットをとつて得られた直線 (図省略) の傾斜から式 (3) により求めた α の値も 0.94~1.02 の間にあつて、ほぼ 1 にひとしく、一般的にいつて (1) の式で粘度-濃度の関係式が与えられることをしめしている。

図 1 から各重合度毎に直線の傾斜を求め算出した K 値を表 3 にしめたが、粘度の濃度勾配係数は、重合度がひくいほど小さい値をとるが、その差は小さく、0.14~0.16 の間の値をしめしている。

パルプベースの場合は測定濃度の数がすくないがやはり同様に $\log \eta \sim c$ は直線にのり、 K 値がやや高いようである (図省略)。

また図 1 の直線を利用して、各重合度について、各濃度における粘度をグラフ上で求めてみると表 4 のようになる。このようにして求めた粘度と重合度 (P とする) との関係種々の濃度についてプロットすると図 2 のよ

第 4 表 三酢酸セルロースの各濃度における
粘度と重合度との関係 (単位: ポイズ)

試料 番号	濃度 (%)	13	14	15	16	17	18
	重合度						
L-1	389	330	485	700	1020	1500	2220
L-2	381	315	460	660	940	1340	1950
L-3	373	275	400	580	830	1200	1720
L-4	354	195	282	410	590	840	1240
L-5	339	144	205	295	425	620	890
L-6	337						
L-7	314	98	140	198	280	400	560
L-8	303	79	115	165	240	340	460
L-9	291	70	100	146	210	300	410
L-10	268	46	65	91	128	183	260
P-1	304	98	146	220	340	520	790
P-2	299	88	135	200	295	450	680
P-3	284	72	103	150	220	320	470
P-4	247	31	44	62	87	120	170

うに $\log \eta \sim P$ の間にほぼ直線関係が成立するようであり、この関係式を次式で表わす。

$$\log \eta = kP + a \quad (5)$$

ただし、 k , a は恒数とする。

一定濃度における η と P の関係については、一般に $\eta \propto P^\beta$ の関係が提案され、Beuche⁸⁾によれば $\beta = 3.4$ が高分子領域で、また低分子量のものに対しては β は ~1.5 とされている。したがつて $\log \eta \sim \log z$ のプロットはある分子量域で屈曲した直線になるわけであるが、いまの実験では分子量の範囲がせまいのでこのような傾向は明瞭ではなかつた。

図 2 から各濃度における粘度の重合度勾配値 k を求めると表 5 のようになり、この場合も濃度の低いほどやや低い値を与えるようであるが、測定した範囲内では濃度による差の小さいことを示している。

つぎに上と同じような方法でパルプベースの TAC については実測した粘度-濃度の関係から各濃度における粘度-重合度の関係を図上で求めた結果を比較のため表 4 および図 2 にあわせ示めたが、これらの結果から同一重合度、同一濃度における粘度値は一般にリントーベースのものよりパルプベースのものが高いことが明らかであり、またその勾配値も大きいようである。アセトン可溶性の SAC でも一般にパルプベースの方が粘度が高

第 5 表
リントーベース・三酢酸セルロース粘度の重合度勾配値

濃度	13	14	15	16	17	18
$k \times 10^3$	7.40	7.32	7.60	7.70	7.80	7.90

い⁹⁾がその原因としては、パルプ中のカルボキシル基などの変質基による塩類効果¹⁰⁾の外に、ヘミセルロースなどの随伴不純物質の多いこと、あるいは重合度分布の不均一性などがあげられているが、いまだこれらの点は確実でなく、TACの場合にもこれらと同じような原因によるものであろうが、SACの場合をふくめて今後さらに検討を要する問題である。

4. ま と め

酢化度60.0~60.7%, 重合度 200~390 程度の三酢酸セルロースのメチレンクロライド, メタノール(9:1, 重量比)混合溶剤による13~18% 濃度の濃厚溶液粘度を落球法により測定し, 濃度重合度と粘度との間の関係をしらべたが, これら測定した範囲内では, ほぼ次のような比較的簡単な式で表現できることをみとめた。

$$\log \eta = KC + A$$

$$\text{および} \quad \log \eta = kP + a$$

η, C, P はそれぞれ粘度, 濃度および重合度, K, k, A, a は恒数とする。

つぎにパルプベースおよびリントーベースの三酢酸セルロースの粘度を比較したが, アセトン可溶性第二次アセテート同様, パルプベースの方が粘度がより高いことをみとめた。

(発表を許可された会社当局並に御指導いただいた松田前所長, 加藤所長, 斎藤次長に感謝する。なお実験は吉浦昭治君が行なつたもので, あわせてお礼申のべる次第である)

Fig 2. Viscosity-d. p. -concentration relations.

文 献

- 1) 著者; 酢酸セルロース溶液の粘度的研究, 第2報本誌投稿中
- 2) C. J. Malm, L. B. Genung, G. B. Laharm; *Anal. Chem.*, 22, 656 (1950)
- 3) Arrhenius; *Z. physik*, 1, 285 (1887)
- 4) Berl und Büttler; *Z. Schiess und Sprengstoffwesen*, 5, 82, (1920)
- 5) Duclaux et Wollmann; *Compt. rendu.*, 152, 1580 (1911)
- 6) S. Papkov; *Kunststoffe*, 25, 253 (1935)
- 7) P. J. Flory; *J. Phys. Chem.*, 46, 870 (1942)
- 8) F. Beuche; *J. Chem. Phys.*, 20, 1959 (1952); *ibid.*, 25, 599 (1956)
- 9) C. J. Malm; *Svensk Papperstidn.*, 50, 135 (1947)
- 10) H. Engelmann; *Das Papier*, 5, 149 (1957)

第5報 濃厚溶液粘度と溶剤酢化度との関係

1. 緒 言

酢酸セルロースのメチレンクロライド・メタノール混合溶剤による希薄溶液の粘度に関しては, 著者の一人が前報¹⁾において, メタノール含有量と酢化度とによる極限粘度の変化について検討した結果を報告した。本報においては, 同じように酢化度の異なる酢酸セルロースを用いメチレンクロライド・メタノール系混合溶剤による濃厚溶液において, メタノール含有量がその粘度におよ

ぼす影響について検討したのでその概要を報告する。

2. 実験方法

実験に使用した試料の性状は第1表に記した通りで, 工業的に市販されている三酢酸セルロースおよび第二次酢酸セルロースならびに酢化度がその中間にあるような試料計3種をもちいた。

これらの試料をメチレンクロライド, メタノール系混