

醋酸纖維素皮膜製造及び紡絲試験(第二報) 皮膜製造條件と皮膜の性質との關係

(京都帝國大學化學研究所) (昭和三年三月二三日受理)

工學博士 喜 多 源 逸

工學士 菅 野 源 一 郎

一般にフィルム及び絲の性質は之を作るに用ひられたる物質の本性による外同一の物質を用ふるも之より製造する際に於ける條件により左右せらる可きは明なり余等は已に良好なる醋酸纖維素を作る條件を明にしたるを以て進んでフィルム製造及び紡絲の關係を研めんと欲す此際考慮すべきは(1)溶劑中のエステルの状態(2)溶劑揮發の際に於ける状態なり溶劑中エステルが一樣に分布せず極端の例として一部凝固せるものより作りたるものが一樣なるものより作りたる物に比し劣等なる可きは容易に想像し得らるゝ所なり單一溶劑を用ひたる場合稀釋度は溶劑蒸發の狀況によりフィルムの性質に影響を及ぼすべし單一溶劑を用ひたる同一溶液を用ふるも溶劑蒸發の速度が膠質物の分離の狀況に影響すべきものなれば生成フィルムの性質に關係すべきなり又混合溶劑を用ひたる時は特別なる場合を除き一般には各溶劑の蒸發速度異なるを以て乾燥中單に濃縮以外に溶劑の成分に變化を來すべきを以て溶解の狀態に著しき相違を來し得べきは勿論にしてフィルムの性質に影響を及ぼす可きなり乾燥の狀態は又生成フィルムの緊張度に關係す過剰の緊張はフィルムの生成を害し或は損すべきも適度に緊張を與ふる時は強度を増進する事は已に知られたる所なり尙他に同一エステルを用ふるもフィルムの性質に影響を及ぼす可き因子あり得べし此の如くフィルム生成に多くの因子關係し各因子が狀況により大差を呈す可きを以て試験は複雑となり容易に簡單なる結論を導き得ざる可し従ふて從來此の方面の研究結果として發表せられたるもの極めて少し今此に關係のある業績を摘記す可しパール氏とバーカムショー氏 (Sproxtton, *Cellulose ester Varnish*, 77-79)等は醋酸纖維素のアセトン溶液に種々の稀釋劑を加へたる時その比粘度に就きて次の結果を得たり醋酸纖維素のアセトン溶液に水を加へる時は20%(分子百分率)にて粘度最小となりベンゾールを加へる時は其の濃度に従ひて粘度増加しアルコールを加へる時は6%にて最小となるマードルス氏は以上の現象を次の如く説明せり或溶液に他の溶液を加へる時はコムプレックスフォーメーションを起し同時にモレキュラーヂソシジョンを來す即ち溶解力の増加又粘度の減少は纖維素のモレキュラーヂソシジョンに依りて生ずる單一なる分子の溶解作用に依るものにて上述のコムプレックスの生成は溶解力を減少するものなるも之と同時にヂソシジョン起る時は此後者の現象が前者の現象を打消すものなりと

厚木氏(本誌、1924、27、87)は醋酸纖維素のアセトン溶液にアルコール、ベンゾール及び其の

混合稀釋劑を加へた時其の粘度及び其の溶液より作りたるフィルムに及ぼす影響に就きて次の結果を得たりアルコールを加へる時は 15—20% (容積) にて粘度最小となり溶解力及びフィルム強度は最大となるベンゾールを加へる時は粘度はベンゾールの濃度に従ひて上昇しフィルム強度は 20% にて最大となるアルコールベンゾールの混合稀釋劑を加へる時はアルコール 10% ベンゾール 30% の時粘度最小にてフィルム強度は最大となり更にアルコールを増加しベンゾールを減少するに従ひ粘度は上昇しフィルム強度は減少す以上の實驗結果より次の結論を得たり(1)粘度最小點は溶劑の溶解力最大なる點にして此の如き點の存在は分相たる醋酸纖維素に對するアルコールの膨脹性に歸因する表面張力内部壓力の關係に原因するものならん(2)フィルム強度も粘度極小點に相當する溶液より作れる時最大にて即ち此の點にて醋酸纖維素は化學的障害を受ける事なく最大の分散度を有するものにて粒子の膠質的に最小の大きを示し均一なる爲めならん(3)ベンゾールを加へる時は 20% 前後にてフィルム強度最大となるは粒子及び溶液のフィルム構造に關係す又醋酸纖維素の溶液に種々の重溶劑及び可塑劑を加へて實驗したる結果次の結論を得たり(1)重溶劑の添加量も或適當な點有りて 1—2% 附近最も適當なり即ちフィルム強度も最大にて 1—2% 以上に於てはフィルムの乾燥遅く且柔軟なり(2)比粘度は重溶劑の濃度に従ひて上昇し且重溶劑のみに關係す(3)延伸性は或程度まで重溶劑の殘量に比例し 3—4% にて其の延伸性特に著し

醋酸纖維素のアセトン溶液の濃度と其のフィルム強度との關係に就て實驗せる結果 9% 濃度の時フィルム強度最大となり次の如く結論せり分散相の濃度低き時は各粒子間の引力減少し其の結果としてフィルム強度低下す之に反して過濃なる時は分散相分散媒の轉還を來し爲めに不均一となりてフィルムの粒子の安定度に大いに缺ぐる所有る爲めならんと

ベルム氏とアネゴルド氏(*Kolloid Z.*, 1927, 42, 97)等はコロゲウムの膜を種々の法にて作り其の透水性を研究せる結果次の結論を得たり(1)溶劑の蒸發する速度が其の内部から表面に出る速度より大なる時は溶液層内にて溶劑の濃度に相異を生じ従つて 1 個の膜に就て相異せる透水性を示す如くなる(2)溶劑の蒸發する速度が内部の速度より小なる時は内部の溶劑の濃度も殆ど均一にて従つて膜の透水性も均一となる(3)蒸發速度を大にする時は透水性を増す(4)コロゲウムの膜を乾燥空氣中にて作る時出來た膜の厚さと透水性との積は一定なりブラウン氏とボーギン氏等は(*Ind. and Eng. Chem.*, 1927, 18, 968)硝化纖維素の稀釋劑に就てダイリューションレイシヨウなる言葉を案出せり即ち或纖維素溶液に稀釋劑を加へる時は先づ溶劑が蒸發し爲めに稀釋劑の濃度大となり遂に纖維素を沈澱せしめフィルムを白色脆弱なる物とす且ダイリューションレイシヨウは纖維素の濃度に關係するものにてタビッドソン氏とライド氏等は(同誌)其の關係を明にし纖維素の濃度大なる程ダイリューションレイシヨウ小となる結論を得たり

實驗第一 溶劑蒸發時に於ける壓力の影響

原料 醋酸纖維素及びアセトンは共に市販のものを用ふ

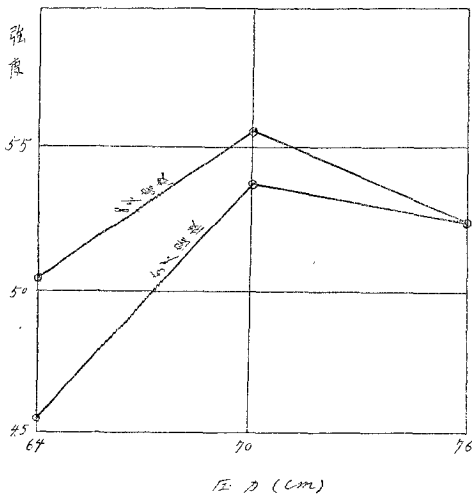
醋酸纖維素フィルム製造法 醋酸纖維素の 5% 及び 8% アセトン 溶液を用ふ製造法は第一報と同じ此の時壓力調節器中より送らるゝ空氣は硫酸中を通して乾燥し且其の少量なる故其によりて起る氣流の影響は殆ど無視され又溫度は同一場所にて行ひたる故殆ど影響は同じものと考へらる

製品試験 第一報と同じ

第一 表

實驗番號	壓力 cm(Hg)	フィルム強度(km)		揮發分(%)	
		5%溶液	8%溶液	5%溶液	8%溶液
1	76±1	5.23	5.23	6.2	5.3
2	70±1	5.32	5.58	5.5	6.1
3	64±1	4.57	5.03	5.5	5.4

第一 圖



70 cm 附近の壓力にてフィルム強度最大となる溶劑蒸發中フィルムは其の内部に容積減少に依り張力を生じ其の張力は減壓なる程即ち溶劑蒸發速度大なる程大にて 70cm 附近の壓力にては其の張力最も適當なる故強度最大となり 64cm 附近の壓力にては其の張力過大なりし爲め強度減少したるものと考へらる

實驗第二 醋酸纖維素溶液濃度の影響

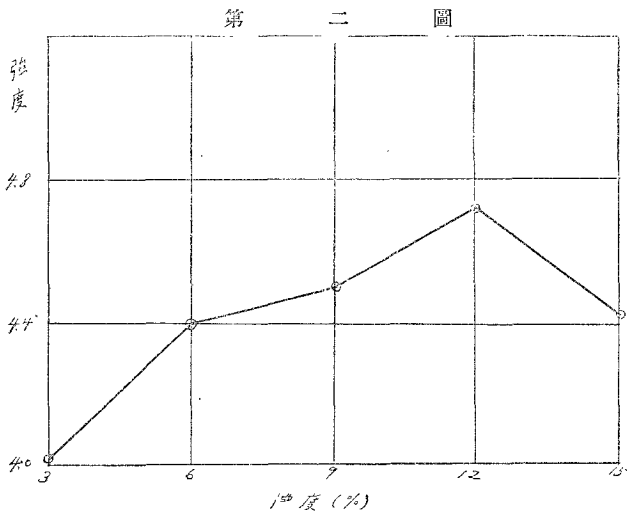
原料は實驗第一と同じ、醋酸纖維素フィルム製造法は醋酸纖維素及びアセトンを各々下記重量百分率の割合に混合して均一なる溶液を作り各々蒸發乾燥後同量の醋酸纖維素を残

す如く乾燥用硝子箱中に直接天秤上に取りてフィルムを作る此の際測定に依る少量のアセトン減少は免れざるも殆ど其の影響は無視さる、製品試験は實驗第一と同じ

第二 表

實驗番號	醋酸纖維素濃度 (%)	フィルムを作るに用ひたる溶液の量 (g)	フィルム強度 (km)	揮發分 (%)
1	3	40	4.01	5.5
2	6	20	4.42	6.4
3	9	13.3	4.54	5.9
4	12	10	4.74	5.6
5	15	8	4.44	6.0

醋酸纖維素のアセトン溶液の濃度を變化する時 12% にてフィルム強度最大となる 15% にては粘度大となり爲めに均一に硝子箱中に流動せず其の結果 15% にてフィルム強度減少するもの



なるか又は次の張力等に原因するものなるか明ならず濃度増すに従つて強度増す原因は或は實驗第一に記せる如く内部張力に原因するものと考へらる其の内部張力は濃度小なるもの程大なる故或張力以上に耐へ得ずして強度小となれるものと考へられ 12% 附近にて最も適當なる張力を生じ爲めに最も強度大となりたるものと考へらる

實驗第三 醋酸纖維素フィルム製造に於ける稀釋劑の影響

原料 醋酸纖維素は市販のもの水は蒸溜水ベンゾールはメルク製純粋ベンゾールを用ふアセトンは市販アセトンに燒成硫酸曹達若干量を加へ蒸溜して用ふ

醋酸纖維素フィルム製造法 溶劑と稀釋劑を各々下記重量百分率の割合に取り其の 100cc に5gの醋酸纖維素を溶解したる溶液を用ひてフィルムを製造す

製品試験 實驗第一と同じ但し比粘度は溶劑及び稀釋劑の落下時間を標準とす

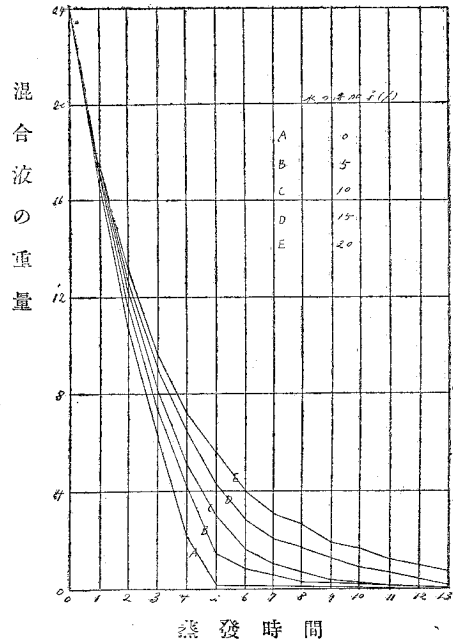
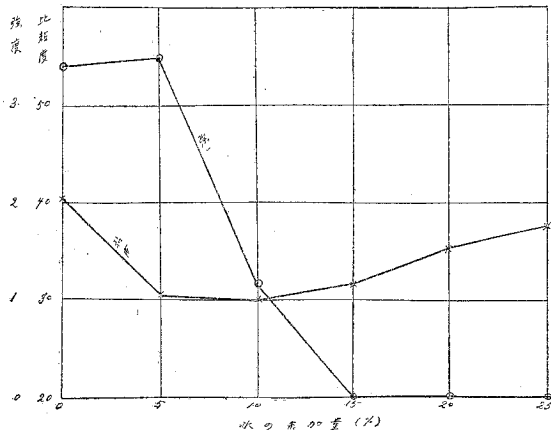
溶劑及び稀釋劑の蒸發程度 醋酸纖維素、溶劑及び稀釋劑をフィルム製造の時と同じ割合に殆んど同じ内徑を有する秤量瓶中に取り之を硫酸乾燥器中に入れて1日毎に其の重量の減少を測定比較す

實驗番號	水添加量 (%)	第 三 表 比粘度	三 表 A フィルム強度 (km)	揮發分 (%)	乾燥狀態
1	0	40.10	3.47	6.4	無色透明
2	5	30.65	3.53	7.6	無色白き斑點生ず
3	10	30.09	1.14	4.7	白色光澤有り
4	15	30.99	0	4.9	白色
5	20	35.71	0	5.2	白色脆弱
6	25	37.13	0	5.4	白色龜裂生ず

アセトン及び水の混合液の蒸發程度

水の添加量 (%)	混合液の重量				
	0	5	10	15	20
蒸發時間(日)					
0	24.0000	24.0000	24.0000	24.0000	24.0000
1	16.4186	16.9370	17.1628	17.4190	17.5728
2	10.8134	11.8208	12.1734	12.7350	13.0032
3	6.3062	7.6832	8.2634	9.1493	9.6354
4	2.4152	4.2378	5.1468	6.4366	7.1816

身 三 圖 A



5	0.1890	1.8510	3.0588	4.1974	5.3202
6	0.1024	0.9856	1.6696	2.8672	4.0552
7	0.0846	0.4304	1.1422	2.3212	3.4464
8	0.0702	0.1964	0.7326	1.9236	2.8162
9	0.0606	0.0796	0.5130	1.6596	2.6154
10	0.0602	0.0368	0.2766	1.2726	2.1778
11	0.0556	0.0146	0.0962	0.9114	1.7674
12	0.0486	0.0128	0.0136	0.5466	1.3212
13	0.0376	0.0064	0.0634	0.1696	0.8038

第 三 表 B

試 番 號	ベンゾール添加量 (%)	比粘度	フィルム強度 (km)	揮発分 (%)	乾燥状態
1	0	40.3	4.33	7.5	無色透明
2	5	41.5	4.48	8.7	同上
3	10	43.1	4.54	9.3	同上
4	15	43.8	4.64	7.7	同上
5	20	50.7	4.48	7.1	白色

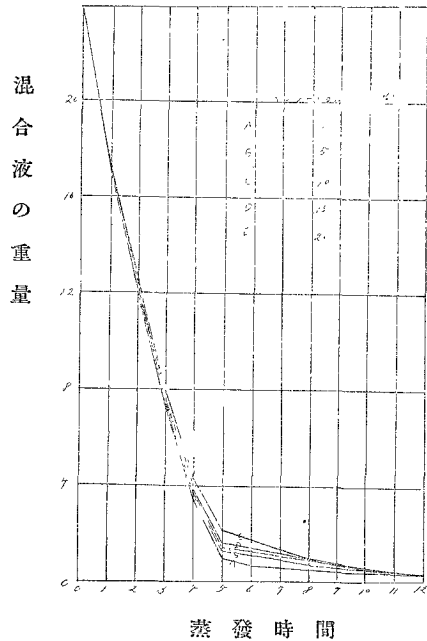
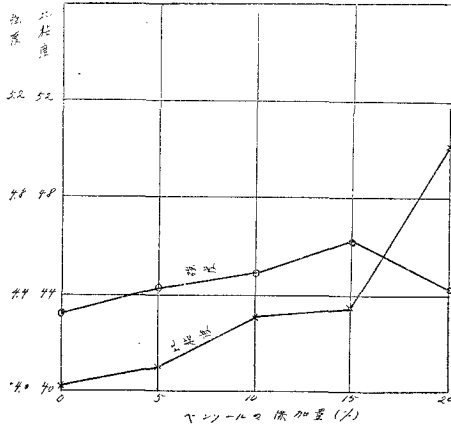
アセトン及びベンゾールの混合液の蒸発程度

混 合 液 の 重 量

蒸 發 時 間(日)	ベンゾールの添加量(%) 0	5	10	15	20
0	24.0000	24.0000	24.0000	24.0000	24.0000
1	17.3518	17.3436	17.1720	17.2358	17.3754
2	12.0838	12.1844	11.9356	11.9636	12.0604
3	7.3852	7.5560	7.3170	7.3556	7.7106
4	3.7222	3.9536	3.8254	3.9036	4.4930
5	1.4314	1.3176	1.3050	1.6368	1.3582

6	0.6904	0.9073	0.9542	1.1235	1.5783
7	0.5882	0.7252	0.7430	0.8266	1.0864
8	0.4782	0.5642	0.5544	0.5828	0.6994
9	0.4071	0.4619	0.4582	0.4349	0.5255
10	0.3646	0.3962	0.3882	0.3572	0.3994
11	0.2906	0.3064	0.2990	0.2964	0.3024
12	0.2110	0.2100	0.2104	0.2102	0.2200

第三圖 B



以上の結果を總括すれば次の如し

(1) 醋酸纖維素のアセトン溶液に水を加へる時は 10% 附近にて比粘度最小となり 5% にて白き斑點生じ 5% 以上にては醋酸纖維素が乾燥中沈澱して白色となる之は圖にて示さる如く乾燥中アセトンが先蒸發し水の濃度が大となるに依る

(2) 5% 附近にて白き斑點生ずれども水を加へざる時に比し餘りフィルム強度に變化なし

(3) 醋酸纖維素のアセトン溶液にベンゾールを加へる時は比粘度は其濃度に従つて増加し 20% 以上にて乾燥中醋酸纖維素沈澱して白色となる之は圖に示さる如くベンゾールを加へたる時はアセトンと共に大部分蒸發して餘り其の蒸發程度の差なきに依る

(4) フィルム強度は 15% 附近にて最大となり 20% 以上にては白色となりて強度減少す之は一部凝固に原因しフィルムの質を損する爲めなるべし

此等の結果より水及びベンゾールを加へたる場合の粘度の變化及び之より製造せるフィルムの性質の大體の關係を窺ふ事を得正確なる數字は醋酸纖維素の本質、溫度等に關係す可く更に研究する所ある可し