

—原 報—

ヴィスコースに関する研究(第22報)

ヴィスコースの比粘度に就て

(I) ヴィスコース熟成中粘度變化の型式

喜 多 源 逸

岩 崎 振 一 郎

増 田 周 三

松 山 紀 陽 作

(京都帝國大學工業化學教室)

ヴィスコース熟成中の粘度變化に就ては已に多く研究されて、一般には Heuser 氏の説の如く、最初數日の間に低下し、一旦極少に達したる後次第に増加し而して凝固前に至りて急に増加するものと考へられて居る。然るに我研究室に於て木綿薄葉紙を原料とせるヴィスコースの研究に於ては熟成中粘度の次第に増加する事を認めずして、唯凝固直前に於て、急に増加することを見た。而して此等の試験では變化の状態を観察し易からしむるために、ヴィスコースは生成及び熟成は可及的低温に於て行ひ、粘度は Ostwald 型粘度計を用ひ、ヴィスコースは測定前水にて稀釋して用ひた。

此結果の差異は一は用ひたる原料の性質にも依るべく、又一は用ひたる粘度測定法(即ち測定前稀釋めたる試料を用ひること)にも依るべしと考へらる(稀釋せざるヴィスコースに就きて落球法を用ひたるものは、略 Heuser 氏の如き結果を示す事は已に報告せり)。此の點を更に明にすべく特に各種の纖維材料を用ひ、リントーミして、大日本セルロイド及び東洋商會寄贈の2種、パルプミしては ML3, Kankas, Borregard, Kyrke Silk, DK S Extra, Kipawa, Corona., α -Fiber Silk Grade の8種を用ひて、ヴィスコース熟成を行ひ、粘度は稀めざるヴィスコースに就きて落球法を用ひ、又従前

(1) Berndthardt, *Kunstseide*, 1925, 7, 167, 193
 Herzog u. Gaebel, *Koll. Zeit.*, 1924, 35, 193-8;
J. S. C. I., 1925, 44, 86
 Heuser u. Schuster, *Cell. Chem.*, 1926, 7, 17-55
 Wollfenstein u. Oeser, *Kunstseide*, 1925, 7, 74
 Berl u. Lange, *Cell. Chem.*, 1926, 8, 145

Waentig, *Koll. Z.*, 1927, 41, 153
 小澤、工化、大正 15, 81
 沼、東工試、22, No. 10
 厚木、岡村、工化、大正14, 842
 向山、*Koll. Zeit.*, 1927, 42, 350
 富久、工化、昭和 3, 866 等

の如く稀釋ヴィスコース、及び最初より 2% 纖維素濃度に造りたる ヴィスコースに就きて Ostwald 型粘度計を用ひ、比粘度の變化を測定せり。尙前者に就き Fadenziehendes Vermögen も測定し尙紡絲試験も行ひ参考したり。

實驗の結果落球法の分は大體類似の型の變化に従ふも、Ostwald 粘度計の分は用ひたるセルローズ原料に依りて、Heuser の結果に類するものも然らざるものあるを見たり。又 Fadenziehendes Vermögen は大體落球法の分と一致するのを知れり。

熟成中粘度低下の原因に就きて、Heuser 氏はセルローズ分子の崩壞の爲でも、又熟成中ディ・チオ・炭酸基の放出に依るセルローズ・ザントゲン酸の分子の分裂の爲でもなく、寧ろ最初の分散度小なるザントゲナートが極めて小粒に迄分散さるゝ結果なりと云ふ。向山氏は粘度極小の現はるゝは熟成中の二つの相反する反應即ち Gelatinierung とそれに伴ふ Desolvation との進む故なりとせ

り。著者等も亦ヴィスコース熟成中の粘度變化は二つの相反する反應即ち分散作用と組織生成作用とが起るものにして、且分散作用は最初數日間に完結するものと結論せんを欲す。此れに依りて稀釋せるヴィスコースとせざるヴィスコースとの粘度變化の差異も易く説明さるゝものなり。但し此際ザントゲナート自身の組成の變化も關係すべきものならざる可からず。

實 験

I 原料の分析

使用せしリンター・パルプに就ては H.Jentgen (*Kunststoffe*, 1911, I, 161) のパルプ試験法に依り分析を行ひたり。但し γ -セルローズの定量には滴定の終の點の明瞭なる爲沃度法を行ひたり(Gunnar Porrvik, *Papier-Fabrikant*, 1928, 26, 120)。銅價及び粘度は、原料及び其等より分離せし α -纖維素の兩者に就き試験せり。粘度は銅アムモニ液を用ひ行ひたり (水に對する比粘度にて示す)。

試料 番號	水分 (%)	灰分 (%)	纖維素(%)			銅 價		粘 度	
			α	β	γ	原料	α	原料	α
I	7.00	0.13	98.53	0.85	0.21	0.30	0.29	6.60	5.35
II	6.69	0.19	95.93	3.18	0.31	0.46	0.39	5.76	5.07
III	8.34	0.44	85.66	6.22	3.95	0.93	0.87	5.79	5.10
IV	7.31	0.20	87.02	5.23	4.02	1.36	0.66	5.76	5.04
V	7.40	1.24	92.23	3.32	0.25	0.64	0.39	4.60	4.22
VI	8.22	0.29	84.08	7.53	3.76	2.20	1.07	5.80	4.55
VII	7.58	0.25	82.27	8.61	4.25	2.18	1.30	5.68	4.47
VIII	8.15	0.26	82.64	8.85	4.35	1.62	1.20	5.10	4.41
IX	7.38	0.37	75.55	17.19	3.10	2.22	0.98	4.59	4.45
X	8.39	0.26	65.18	32.19	2.30	4.07	1.24	2.97	2.51

上表に於て、灰分及び α, β, γ 纖維素の量は、乾燥試料に對す%にて示す (I, V はリンターなり)。

II 粘度及び Fadenziehendes Vermögen

粘度の測定は次の三法による。

(1) ヴィスコース原液の粘度 6%纖維素濃度のヴィスコース原液の粘度は本研究室のヴィスコースの研究第21報(本誌、1928, 4, 333)に記載の如く、 $\frac{1}{8}$ " 直径の鋼鐵球のヴィスコース液 3cmの間を通過する秒数にて測定せり。同時にその Fadenziehendes Vermögen も測定せり。その法は前報の如く直径 5.5 mm の硝子棒を用ひ引き上げる速さは毎秒 6 mm なり。測定時の温度は 30°C なり。

(2) 水にて稀釋せしヴィスコース液の粘度 6%纖維素濃度の原液を 1g 取り 5 cc の水にて稀釋し、Ostwald 粘度計を用ひて、25°C にて測定せり。水に對する比粘度にて示す。

(3) ヴィスコース液(纖維素濃度 2%)の粘度 2%纖維素濃度のヴィスコースを作りて、その 15cc を採りて大なる Ostwald 粘度計を用ひて、25°C にて測定せり。

III ヴィスコース溶液の製法及び紡絲條件

試料番號	I		
	粘 度		Fadenziehendes Vermögen (cm)
熟成 日數	粘度 (秒)	比粘度 (稀釋)	
20 ^{時間}	30.0	35.50	3.0
1 ^H	27 ³ / ₅	31.20	2.9
2	21 ⁴ / ₅	31.45	2.4
3	20 ⁴ / ₅	28.75	2.4
4	18 ¹ / ₅	29.58	2.4
5	18 ³ / ₅	29.87	2.6
6	18 ¹ / ₅	29.58	2.5
7	20 ² / ₅	29.37	2.6
8	22.0	29.00	3.0

20g の纖維原料に 200g の 18% NaOH を加へ、10°C にて 24 時間アルカリ浸漬を行ひ壓搾して 60g となし、zerfasern したる後 13°C にて 24 時間アルカリ纖維素の老成を行ひ、10g の CS₂ を加へし時より 24 時間後に 1 時間水流ポンプにて引きつゝ攪拌脱泡す。ヴィスコースの熟成温度は 13°C にて行ふ。

紡絲試験

凝固浴の組成

濃硫酸(66°Bé)	10.0g
グルコース	7.5
硫酸マグネシウム(結晶)	24.54
硫酸亜鉛(結晶)	5.34
水	52.62

凝固浴の温度 45°C

紡絲壓 大體 2 氣壓を用ひたるも、粘度に應じ 2,3 のものにつきては多少壓力を變更せり。

IV. 實驗結果

A. 粘度及び Fadenziehendes Vermögen

IX		
粘 度		Fadenziehendes Vermögen (cm)
粘度 (秒)	比粘度 (稀釋)	
4.0	11.72	1.0
3 ³ / ₅	9.96	1.0
3 ¹ / ₅	11.08	0.9
2 ⁴ / ₅	10.82	0.8
2 ³ / ₅	9.82	0.8
2 ³ / ₅	10.07	0.8
2 ³ / ₅	9.71	0.8
2 ⁴ / ₅	9.89	0.8
2 ⁴ / ₅	10.07	0.8

10	23.0	28.00	3.0	$3\frac{2}{5}$	10.14	1.0
12	27.0	30.40	3.0	$3\frac{3}{5}$	9.94	1.0
15	$32\frac{3}{5}$	30.00	3.5	$4\frac{1}{5}$	9.97	1.0
17	36.0	28.40	4.0	$4\frac{3}{5}$	9.42	1.1
19	46.0	31.40	4.8	5.0	9.72	1.3
22	$46\frac{1}{5}$	凝固	4.7	$5\frac{2}{5}$	10.45	1.3
26	$50\frac{2}{5}$	—	5.2	$5\frac{2}{5}$	凝固	1.3
29	55.0	—	5.6	$5\frac{2}{5}$	—	1.3
33	$1'6\frac{2}{5}''$	—	6.3	$5\frac{3}{5}$	—	1.3
36	凝固	—	—	6.0	—	1.4
40	—	—	—	$6\frac{1}{5}$	—	1.5
44	—	—	—	$6\frac{1}{5}$	—	1.5
47	—	—	—	$6\frac{1}{5}$	—	1.6
50	—	—	—	$6\frac{2}{5}$	—	1.8
56	—	—	—	凝固	—	—

試料番號

熟成日數

時間

	IV		
	秒		cm
20	$10\frac{1}{5}$	16.36	1.6
1 ^H	$9\frac{1}{5}$	21.25	1.5
2	$8\frac{1}{5}$	16.45	1.4
3	$7\frac{2}{5}$	17.00	1.3
4	7.0	15.78	1.3
5	7.0	16.38	1.3
6	$6\frac{4}{5}$	15.32	1.3
8	8.0	14.20	1.5
9	8.0	14.90	1.6
10	$8\frac{3}{5}$	14.88	1.6
12	$8\frac{3}{5}$	15.22	1.6
14	$10\frac{2}{5}$	14.60	1.8
16	$11\frac{4}{5}$	15.77	1.9
19	$13\frac{2}{5}$	17.00	2.1
21	15.0	18.43	2.2
23	15.0	25.43	2.4
26	15.0	凝固	2.5
29	15.0	—	2.5

V

	V		
	秒		cm
$11\frac{1}{5}$	18.20		1.5
8.0	18.29		1.2
$6\frac{4}{5}$	20.24		1.1
$6\frac{1}{5}$	16.00		1.1
$6\frac{1}{5}$	15.85		1.0
6.0	15.40		1.0
$6\frac{2}{5}$	15.32		1.1
$6\frac{3}{5}$	14.75		1.2
$6\frac{4}{5}$	14.12		1.2
$7\frac{3}{5}$	14.47		1.3
$7\frac{3}{5}$	13.52		1.5
9.0	14.00		1.6
10.0	13.72		1.6
$11\frac{2}{5}$	15.72		1.7
$12\frac{1}{5}$	18.20		2.1
$12\frac{4}{5}$	凝固		2.0
$13\frac{2}{5}$	—		2.1
14.0	—		2.2

33	15 ¹ / ₅	—	2.6
36	15 ³ / ₅	—	2.7
40	15 ⁴ / ₅	—	3.5
43	24.0	—	4.1
47	凝固	—	—
50	—	—	—

14 ⁴ / ₅	—	2.3
14 ⁴ / ₅	—	2.3
14 ⁴ / ₅	—	2.3
14 ⁴ / ₅	—	2.6
14 ⁴ / ₅	—	3.6
凝固	—	—

試料番號 熟成日數 時間	X		
	秒	cm	測定不能
20	測定不能	4.78	測定不能
1		4.78	
2		3.95	
3		4.34	
5		4.11	
6		4.00	
7		3.88	
8		3.47	
9		3.89	
12		4.00	
13		4.00	
15		4.06	
16		4.00	
19		4.00	
21		4.00	
23		4.00	
26		4.22	
28		4.44	
31		凝固	
34		—	
37		—	
40		—	
42		—	
44		—	

秒	II	
	cm	測定不能
18.0	25.08	2.4
17.0	26.05	2.1
12.0	23.75	2.0
11 ³ / ₅	20.37	1.8
11 ¹ / ₅	20.04	1.7
12.0	18.60	2.0
13.0	18.25	2.0
13 ² / ₅	18.80	2.1
15.0	17.10	2.3
15 ¹ / ₅	20.45	2.4
16 ¹ / ₅	20.63	2.6
17 ² / ₅	21.08	2.8
20 ⁴ / ₅	20.86	2.9
24 ¹ / ₅	20.97	3.4
24 ¹ / ₅	22.40	3.4
27 ¹ / ₅	凝固	3.7
27 ² / ₅	—	3.7
27 ³ / ₅	—	3.7
27 ³ / ₅	—	4.0
30 ³ / ₅	—	4.0
30 ³ / ₅	—	4.4
30 ³ / ₅	—	6.7
42.0	—	6.8
凝固	—	—

試料番號 熟成日數 時間	III		
	秒	cm	測定不能
20	14 ² / ₅	19.70	2.2

秒	VIII	
	cm	測定不能
8.0	15.57	1.8

1 ^H	12.0	17.94	2.2	6 ¹ / ₅	14.86	1.5
2	10 ³ / ₅	16.23	2.0	4 ³ / ₅	14.74	1.2
3	10 ² / ₅	15.53	2.0	4 ³ / ₅	11.54	1.2
4	10 ² / ₅	15.64	1.8	4 ¹ / ₅	11.20	1.1
5	10 ¹ / ₅	14.94	1.9	4 ⁴ / ₅	11.86	1.2
6	10 ³ / ₅	15.23	2.0	5.0	12.11	1.2
7	11.0	14.53	2.0	5.0	10.80	1.3
8	11 ² / ₅	14.93	2.0	5 ³ / ₅	12.28	1.3
10	11 ⁴ / ₅	14.70	2.0	5 ⁴ / ₅	11.26	1.4
12	14.0	14.70	2.1	6 ³ / ₅	12.17	1.5
13	14 ³ / ₅	14.30	2.2	7.0	11.54	1.6
15	15 ⁴ / ₅	14.64	2.2	8.0	11.71	1.7
17	16 ² / ₅	14.93	2.3	8 ³ / ₅	11.48	1.8
20	17 ³ / ₅	13.47	2.5	10 ¹ / ₅	12.37	1.9
22	18 ² / ₅	15.29	2.5	10 ¹ / ₅	12.68	1.9
24	18 ² / ₅	凝固	2.5	10 ³ / ₅	15.52	2.0
27	18 ³ / ₅	—	2.5	11 ¹ / ₅	凝固	2.0
31	18 ³ / ₅	—	2.5	11 ¹ / ₅	—	2.0
34	18 ³ / ₅	—	2.5	11 ² / ₅	—	2.2
37	18 ³ / ₅	—	5.0	11 ² / ₅	—	2.2
40	18 ³ / ₅	—	5.0	11 ² / ₅	—	—
43	凝固	—	—	凝固	—	—

試料番號
熟成日數

時間	VI	
	秒	cm
20 ^H	9 ¹ / ₅	14.57
1 ^H	8 ¹ / ₅	16.28
2	6 ³ / ₅	14.45
3	5 ³ / ₅	12.80
4	5 ³ / ₅	11.47
6	5 ³ / ₅	12.87
7	6.0	12.16
8	6 ² / ₅	12.21
10	6 ⁴ / ₅	12.47
13	8 ³ / ₅	12.47
15	9 ² / ₅	12.47

秒	VII	
	cm	
9 ² / ₅	15.48	1.8
7 ¹ / ₅	12.94	1.4
5 ³ / ₅	14.11	1.2
5.0	13.33	1.2
4 ³ / ₅	12.22	1.1
5 ² / ₅	11.73	1.2
5 ⁴ / ₅	11.19	1.3
6 ² / ₅	11.57	1.4
6 ³ / ₅	11.46	1.5
8.0	11.65	1.6
9 ² / ₅	11.73	1.8

17	9 ⁴ / ₅	13.10	2.0	9 ³ / ₅	12.05	1.8
20	11.0	13.16	2.1	10 ³ / ₅	11.86	2.0
22	11 ² / ₅	12.89	2.1	11 ² / ₅	13.08	2.1
25	12.0	凝固	2.2	12 ² / ₅	凝固	2.1
27	11 ³ / ₅	—	2.2	11 ⁴ / ₅	—	2.1
30	12.0	—	2.2	11 ⁴ / ₅	—	2.1
32	12.0	—	2.2	13.0	—	2.1
38	11.0	—	2.2	11 ⁴ / ₅	—	2.1
42	10 ⁴ / ₅	—	2.9	11 ³ / ₅	—	3.2
45	凝固	—	—	凝固	—	—

纖維素濃度 2% のヴィスコース液の粘度は IV, V, IX に就きて試験せり(水に對する比粘度にて示す)。

熟成日數 時間	V	IV	熟成日數 時間	XI
20	97.33	120.76	20	56.58
1 ^H	95.73	119.43	1 ^H	53.00
2	84.13	103.23	3	43.83
3	78.90	93.83	5	42.13
5	73.80	84.66	7	41.16
7	74.11	84.76	9	44.76
9	79.66	88.13	11	44.53
12	81.33	83.76	14	46.83
17	82.56	82.10	16	46.60
20	86.13	82.23	19	48.36
24	77.70	78.93	23	49.26
			26	48.83
			31	48.43

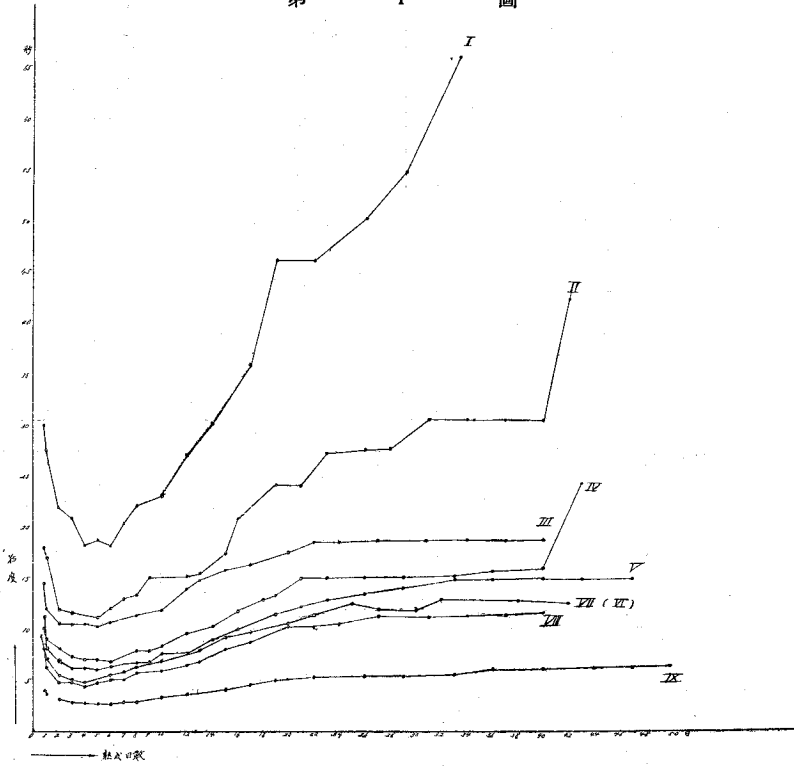
IV, V の兩者は實驗途中にて、ヴィスコース液 2 相に分れたるを以て、幾分後方の方は不完全なるものなり。

鋼球法に依る粘度及び稀釋液の比粘度及び Fadenziehendes Vermögen、2%纖維素濃度の粘度を夫々第 1 圖、第 2 圖、第 3 圖、第 4 圖に示す。變化類似のものに就きては圖簡明の爲之を略し番號のみを記す。

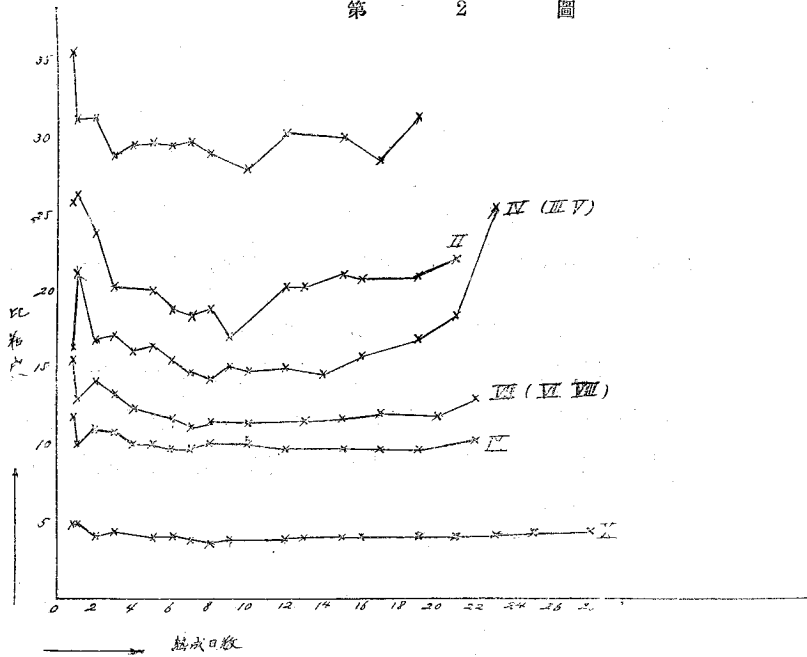
B. 絲の性質

紡絲は速度は A, 34m/min ; B, 21 m/min ; C, 17 m/min の大體 3 種を用ひたるも、次表には便宜上 A 速度にて紡絲したる絲に就き比較せん。

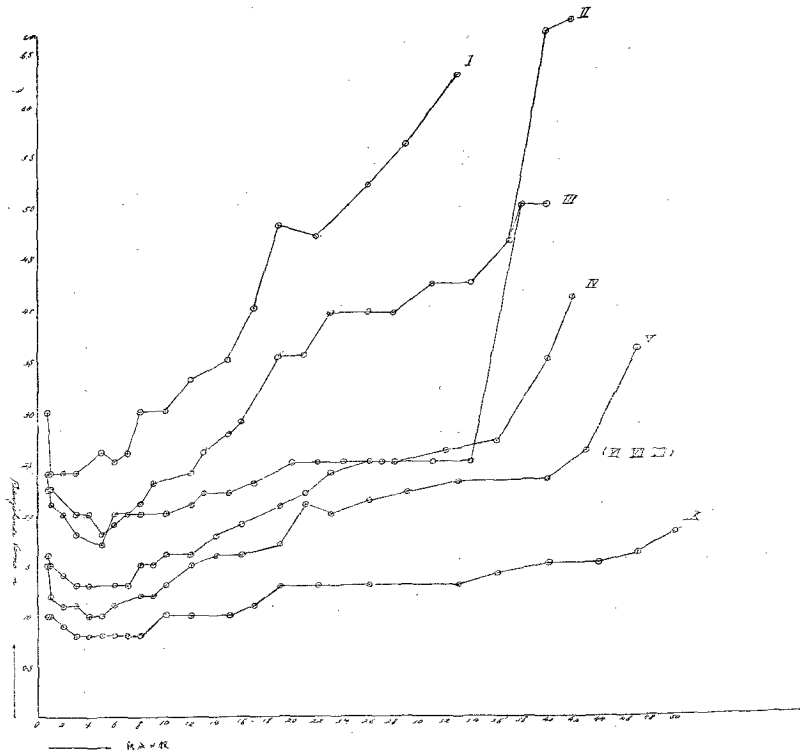
第 1 圖



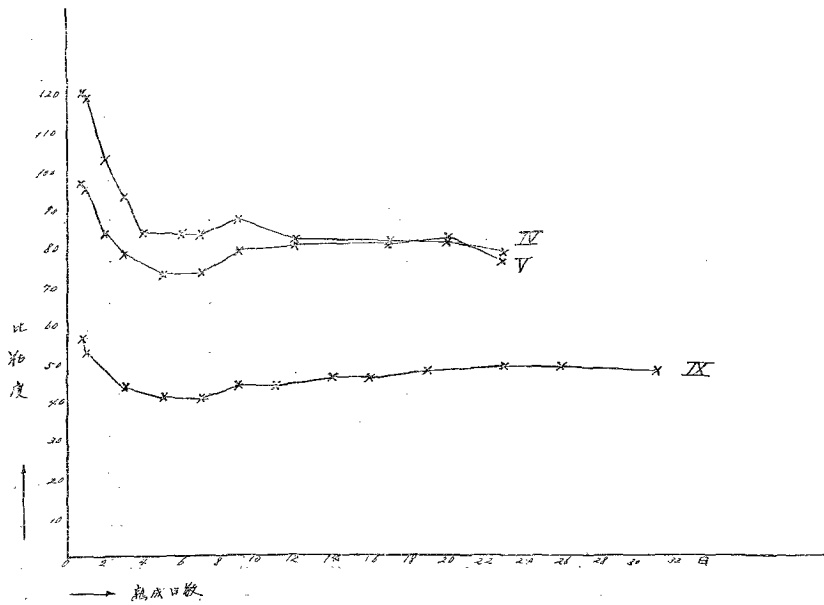
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



熟成日数	5日	7日	9日	12日 (3氣壓)	15日	17日 (3.5氣壓)	19日	22日 (3.5氣壓)		
I	太さ(d)	3.60	2.88	2.16	2.88	—	2.88	—	5.76	
	強さ(g/d)	1.56	1.66	2.06	1.53	—	1.68	—	1.53	
	伸長率(%)	22.40	12.40	9.7	9.0	—	8.0	—	6.8	
IX	太さ(d)	—	—	4.68	5.76	8.23	10.08	10.08	9.0	
	強さ(g/d)	—	—	0.98	1.11	1.45	1.23	1.15	1.15	
	伸長率(%)	—	—	13.80	18.40	7.20	11.6	12.8	7.6	
熟成日数	6日	8日	10日	12日	14日	16日	19日	21日	23日	26日
IV	太さ	—	6.84	4.68	4.32	4.68	5.76	5.40	3.60	3.96
	強さ	—	1.23	1.37	1.25	1.11	1.53	1.83	1.68	1.31
	伸長率	—	22.4	20.6	16.6	14.0	9.6	6.4	4.6	7.2
V	太さ	2.88	3.6	4.32	4.32	6.12	9.72	6.12	2.52	3.60
	強さ	0.83	0.89	1.29	1.06	1.11	1.52	1.90	1.90	1.22
	伸長率	9.0	11.0	16.2	14.6	15.2	12.4	5.6	4.0	5.4
熟成日数	5日	7日	9日	12日	15日	19日	23日	26日	30日	34日
X	太さ	—	—	—	—	16.20	12.24	14.40	3.24	14.40
	強さ	—	—	—	—	0.74	0.95	0.97	0.87	0.77
	伸長率	—	—	—	—	12.2	4.2	5.2	4.8	4.6

X は 1 氣壓 B 速度を用ひたり。30日、34日のは 1.5氣壓、A速度なり。

II	太さ	8.64	3.96	3.96	3.60	(3氣壓B) 7.56	5.40	5.04
	強さ	1.48	1.61	1.62	1.62	1.43	1.26	1.75
	伸長率	23.4	12.8	17.0	17.0	20.6	10.6	3.4

II は良好なる絲を得るも、粘度高き爲紡絲壓高きを要するため困難を生じ紡絲23日にて中止す。

熟成日数	6日	9日	13日	15日	17日	20日	22日	24日	27日
III	太さ	9.36	4.68	5.04	5.04	4.32	5.76	4.32	4.68
	強さ	1.20	1.15	1.59	1.43	1.48	1.60	1.95	1.67
	伸長率	29.0	22.0	11.0	9.8	6.6	8.0	5.0	5.0
VIII	太さ	9.72	7.56	4.68	4.68	5.40	6.48	6.12	5.04
	強さ	1.03	1.16	1.45	1.45	1.38	1.60	1.63	1.51
	伸長率	25.8	20.8	10.6	9.0	7.4	5.8	6.6	5.4
熟成日数	10日	13日	15日	17日	20日	22日	25日	27日	
VI	太さ	12.96	6.12	10.44	9.36	4.68	6.84	6.12	3.96
	強さ	1.23	1.76	1.37	1.37	2.05	1.81	1.44	12.1
	伸長率	23.4	12.0	11.4	8.8	5.4	6.4	7.2	7.4

VII	太さ	13.68	8.64	6.84	6.12	6.12	5.76	5.76	5.40
	強さ	1.49	1.25	1.46	1.50	1.77	1.74	1.25	1.11
	伸長率	26.0	11.0	11.4	12.0	6.6	6.4	6.0	6.4

V 結論

以上の結果より次の事實を知る。

(1) 球落下法に依る粘度の變化は何れの場合に於ても(Xを除く) Heuser の與へたる型式に従ふ。原料纖維素の種類に依り變化に緩急の相違あり、又大體是等の場合變化は緩慢なるも、此は熟成中の温度に依る外、圖の劃度法に依る事勿論なり。

(2) Fadenziehendes Vermögen の變化は前報の如く大體球落下速度に依る粘度變化と類似なり。

(3) 稀釋液に就き Ostwald 粘度計にて測定したる結果は Heuser の示す型を取る場合と、従前當教室にて得たる型を取る場合とあり (II, IV は Heuser の型なり)。

(4) 原料纖維素の纖維素含量、ヴィスコースの粘度、銅價及び最高の絲の強さとその時の Fadenziehendes Vermögen 等間に次の如き關係あるを見る。試料番號はヴィスコース粘度の表の上位にあるものより、順次番號を附したるものなり。以下の諸項が幾分の例外を除きてよくその順位に一致するを見るなり。

試験番號	ヴィスコースの 最小粘度 (秒)	絲の強さ (最高) ($\frac{\text{g}}{\text{d}}$)	日數 (日)	Fadenziehendes Vermögen (cm)	α -纖維素 (%)	銅 價	
						普通試料	α -纖維素
I	18 $\frac{1}{5}$	2.06	9	3.0	98.53	0.30	0.29
II	11 $\frac{1}{5}$	1.62	12	2.4	95.93	0.46	0.39
III	10 $\frac{1}{5}$	1.95	22	2.5	85.66	0.93	0.87
IV	6 $\frac{1}{5}$	1.83	19	2.1	87.02	1.36	0.66
V	6.0	1.90	19	1.7	92.23	0.64	0.39
VI	5 $\frac{3}{5}$	2.05	20	2.1	84.08	2.20	1.07
VII	4 $\frac{3}{5}$	1.77	22	2.0	82.27	2.18	1.30
VIII	4 $\frac{1}{5}$	1.63	20	1.9	82.64	1.62	1.20
IX	2 $\frac{3}{5}$	1.45	15	1.0	75.53	2.22	0.93
X	—	0.97	23	0	65.18	4.07	1.24

(II) ヴィスコースの流出速度

中 島 正

ヴィスコースの Strukturviskosität に関しては既に向山氏に依り研究されたり。然れどもその壓

力は低くしてヴィスコース液柱の高さを利用するに過ぎず。ヴィスコースの紡絲の際に於ける如き