—原 報—

ヴィスコースの研究(第3報)ヴィスコースの可塑性

厚 木 勝 基
高 木 竹 男
太 田 豊 彦

1 緒 言

Poiseuille の法則に依る時は、粘性液體を種々なる壓力の下に於て毛細管を流過せしむる際、

$$V=K \cdot F \cdot r$$

の關係あり。 r は液體內の平行せる二平面間の距離、 F は一方の面を固定し置き、他面に平行の方向に與へられたる Shearing stress、 V は F の力により惹起さるゝ流動の速度とし、 K は流動性(Fluidity)の常數とす。

然るに可塑性物質 (Plastic substance) にありては上式の代りに次式成立す。

$$V=u(F-f)r$$

但し u は流動率 (Mobility) にして、 f は降伏價 (Yield value) なり。即可塑性液體にありては、之れに壓力を加へて流動せしむる際に、壓力の一部はそれに抵抗する可塑性に打ち勝つために消費せらるゝものなり。

以上の關係は Bingham 氏の提出せる所にして種々の場合に適用し證明せられ居れり。C. S. Venable (*J. Physical Chemistry*, 1926, 1241) は纖維素含量7.7%にして、72時間 18°C にて熟成せるヴィスコースを、種々なる壓力の下にて毛細管を流過せ

しめ、壓力に對する流出量を測定し、斯るヴィスコース系内には、極て僅かの可塑性を認め得れども其の行動は眞性液體に殆ど相近しと結論せり。著者等は、豫め Venable 氏の實驗を繰り返せるに、極て僅少なれども降伏價の出現するを認めたり。而も此の降伏價は、ヴィスコースの熟成によりて變化するものゝ如く認めたり。

即ヴィスコースは其の中に有する分散相の状態によりて、降伏價を與ふるものにして、此の事は分散相が、熟成度の如何により、連續性の組織を取るに至る事實より想像し得る所なり。依て著者は種々なる熟成度のヴィスコースに就き、種々なる壓力の下に於ける流出量を測定し、ヴィスコースの可塑性が熟成により如何に變化するかを追究せり。

2 實 驗

毛細管としては變形オストワルド粘度計を利用せり。毛細管は直徑 2.7mm、長さ 110mm にして、上部の球の内容 16cc あり。流出管は内徑 13mm 長さ 250mm にして、下端に於て彎曲管に依り、毛細管の下端と連結し、 $\frac{1}{10}$ cc の度盛を有せり。粘度計の毛細管の頂端には、三路活栓を連絡し、其の一路は、氣壓計を経て水銀柱管に連絡し、水銀柱の

高さにより、所要の壓力を粘度計に供給せり。又三路活栓の他の一口は、粘度計内に液を吸ひ上げるに供す。粘度計は $25^{\circ}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の水恒温槽に浸漬し、測定は同温度にて行ひたり。

最初にグリセリン(プライス社製、sp. gr $S_{20^{\circ}\text{C}}^{20^{\circ}\text{C}} = 1.2602$)を用ひ、其の壓力流出量曲線を求め、裝置の正確度を測定せり。其の結果は第1表及第1圖の如し。

第 1 表

壓力(水銀柱cm)	流出時間(秒)	流出量
初期—終期	液量2cc	cc/sec.
0—0	77	0.026
1.00—1.00	44	0.045
2.25—2.25	$29\frac{1}{2}$	0.068
3.40—3.40	$20\frac{3}{4}$	0.096
4.20—4.20	$18\frac{5}{8}$	0.110
5.30—5.30	15	0.133
6.55—6.50	13	0.154

第 1 圖

グリセリンの粘度は7%ヴィスコースより大なり。其の壓力流出量曲線は直線となりグリセリンは可塑性を有せず、眞性液體なる事明かなり。

次でヴィスコースに就き實驗を行へり。チッシュ紙を使用し、之れを NaOH 16.65%, Na_2CO_3 0.72% のアルカリ液に常溫にて19時間浸漬し、次で壓搾して纖維素の3.5倍量となし、之れに二硫化炭素を加へ、減壓の下にて硫化を行ひ、直に溶解し、纖維素含量7%, 分散媒中の苛性曹達含量7.78% (炭酸曹達0.38%) のヴィスコースとなせり。

此のヴィスコースを 25°C の恒温槽にて熟成し、時々其の一部を採り、實驗に供したり。

第 2 表

	壓力(水銀柱cm)	液出時間(秒)	流出量
	初—終	液容2cc	cc/sec
熟成53時間	5.10—5.10	325	0.0062
	10.00—10.00	160	0.0125
	15.15—15.10	103	0.0194
	20.00—19.85	73	0.0274
	24.90—24.80	$56\frac{1}{2}$	0.0354
熟成76時間	2.50—2.40	621	0.0032
	5.00—5.00	334	0.0060
	10.40—10.20	169	0.0118
	15.25—15.20	108	0.0185
	20.00—19.90	80	0.0250
熟成121時間	24.90—24.80	61	0.0328
	2.80—2.80	579	0.0035
	5.30—5.30	332	0.0060
	10.25—10.15	182	0.0110
	15.00—14.90	121	0.0165
	19.95—19.80	88	0.0227
	25.25—25.05	68	0.0294

熟成146時間	2.65—2.50	691	0.0029
	5.40—5.20	382	0.0052
	10.00—10.00	209	0.0096
	15.30—15.25	135	0.0148
	19.75—19.60	100	0.0200
	24.75—24.60	77	0.0260

熟成169時間	2.60—2.60	758	0.0026
	5.25—5.25	429 $\frac{1}{2}$	0.0047
	9.95—9.90	226	0.0088
	14.65—14.50	153	0.0131
	20.40—20.30	107	0.0187
	25.00—24.80	84	0.0238

熟成194時間	2.55—2.50	862	0.0023
	5.15—5.10	497	0.0040
	10.00—9.80	252	0.0079
	15.60—15.55	159	0.0126
	19.90—19.70	124	0.0161
	25.35—25.25	92	0.0217

熟成216時間	2.75—2.75	887	0.0023
	5.15—5.15	476	0.0042
	10.25—10.20	272	0.0074
	14.80—14.70	192	0.0104
	19.05—18.95	137	0.0146
	25.30—25.05	98	0.0204

熟成240時間	2.50—2.50	1022	0.0020
	5.20—5.20	526	0.0038
	10.15—10.15	271	0.0074
	14.15—14.05	198	0.0101
	20.05—19.95	133	0.0150
	25.00—24.85	102	0.0196

小なる時は、流出量は壓力に正比例せず、壓力大なるに至り初めて、流出量壓力曲線は直線をなす即ヴィスコースは其の組織内に、外部よりの力に抵抗する連續性組織を或程度に有するものにして、可塑性を有するものと認め得べし。

3 考 察

以上實驗の結果に見るに、裝置及び實驗操作に依る誤差ありき雖も、大體に於て、纖維素7%のヴィスコースは、可塑性曲線を示すを知る。即壓力

而して此の可塑性の程度は降伏點により示し得るが、第2圖中に於て、各曲線の上部の直線部分を延長し、壓力軸を切る時は、そこに表はるゝ降伏價 f は、熟成度により異なるを見る。即 f の價は

最初大なれども、熟成の進むと共に減少し、本實驗の場合には、熟成 121 時間にして、最小となり更に熟成の進むに従て、再び増加す、此の現象はヴィスコースの分散相は、最初其の抱水度大なれども、熟成と共に、脱水し、最小に達し、次で凝集し連続性組織を作るを考ふる事により説明し得べし。然れども熟成の初期と終期とにて、其の可塑性を呈する原因の組織に大なる差あるは曲線の位置の相異により推察し得べし。即降伏價には最小價あれども、壓力大なる場合の流出量は、熟成の進むと共に減少し来る。最小可塑性に近づく以前のヴィスコースにありては、分散相は極度に抱水し、従て其の連続的組織は容易に變形し得らる。

然れども、最小可塑性に達して後のヴィスコースにありては、分散相は、其の抱水度少くして、其の連続的組織は相當の剛性を示せり。

4 總 括

纖維素含量 7% のヴィスコースは、極て小なれども、可塑性を有するを認め得らる。而して此の可塑性はヴィスコース熟成と共に變化す。即熟成の進むと共に減少し、最小價に達し、再び増加す。此の最小價に達せる時期は、ヴィスコースの分散相の抱水度最小に達したる時期にして、此の時期を過ぐる時は、分散相粒子の凝集起り、連続性組織となる。(東大工學部應用化學科研究室)

(昭和2年12月25日受理)

1927 年に於ける世界の人造絹絲産額 アメリカの發表によれば 1927 年の人絹世界産額次の如し。

但し括弧内は 1926 年の産額を示す。單位 1,000 封度。

アメリカ合衆國	75,000	(65,000)
獨逸	36,000	(30,000)
英國	33,000	(25,500)
伊太利	32,000	(28,000)
佛蘭西	20,000	(15,000)
和蘭	15,000	(10,000)
白耳義	13,000	(10,000)
日本	10,000	(7,500)
其他	15,000	(10,000)
總計	249,000	(201,000)

(Kunstseide, 1927, 9, 573) (下山)

ABSTRACTS FROM THE TRANSACTIONS

THE CHANGES OF THE PLASTICITY OF VISCOSE WITH RIPENING.

By Katsumoto Atsuki, Takeo Takagi and
Toyohiko Ohta.

(Received Nov. 25, 1927)

C. S. Venable (*J. Physical Chemistry*, 1926, 1244) reported that the viscose, containing 7.7% cellulose, and ripened for 72 hours at 18°C, appears to have only a small degree of plasticity, its behavior being almost that of a true liquid. The present authors, on repeating the same experiment as worked by Venable, came to the conclusion that the viscose has a slight but measurable plasticity. The present authors therefore carried out a further experiment on how the plasticity would change with the degree of ripening.

As the apparatus, a modified Ostwald viscosimeter was used. The capillary tube was 2.7 mm in diameter and 110 mm in length, and the wide tube, having a graduation to 1/10 cc, was connected with a pressure tube worked with mercury. The measurement was carried out at $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ by immersing the viscosimeter into a water thermostat. The viscose used contained 7% of cellulose and 7.78% of NaOH. After the ripening at 25°C for 53, 76, 121, 146, 169, 194, 216 and 240 hours respectively, a portion of the viscose was taken out, and subjected to the test, measuring the rate of flow in cc per second at various pressures such as 3, 5, 10, 15, 20 and 25 cm of mercury column. From the results obtained, the following observations were obtained.

- (1) The viscose has a slight but measurable plasticity, since the flow rate-pressure curve at a lower pressure curved convex to the pressure axis, giving a yield value.
- (2) As the ripening proceeds, the yield value becomes smaller, reaches a minimum value at 121 hours ripening in this case, and then again increases.
- (3) It is supposed that the disperse phase, which constitutes a continuous system at first, becomes less continuous by dehydration with the ripening. But after dehydrated to a maximum degree, when the yield value is minimum, the disperse phase begins to coagulate, forming a firm continuous system, giving a yield value.

(4) The structure of the disperse phase, before and after the viscose shows the least plasticity, is more or less continuous, but their rigidity is different. In the viscose before reaching the least plasticity, the disperse phase is the nature of easily deformable, because of being highly hydrated. In the viscose, after reached the least plasticity, the disperse phase is of a rigid nature, because of the formation of micell of highly dehydrated particles.

(Nov. 25, 1927. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo Imperial University, Tokyo.)

DIE BESTANDTEILE DER JAPANISCHEN HANFPALMEN- UND SCHWAMMKÜRBISFASERN.

Von S. Masuda.

(Eingegangen am 28. November 1927.)

Beide Faserarten sind sehr widerstandsfähig gegen das Verwesen in Wasser. Der Verfasser hat ihre allgemeinen Bestandteile untersucht mit folgendem Resultat. Die Fasern wurden mechanisch gereinigt, kürzer als 1 cm geschnitten und in der Analyse verwandt.

Fasern von Hanfpalmen. (*Trachycarpus excelsus* Wendl)

Wassergehalt auf der getrockneten Substanz	11.34 %
Benzolextrakt „ „ „ „	0.77
Alkoholextrakt „ „ „ „	1.39

Die Cellulose wurde nach Heuser und Haug etwas modifiziert bestimmt. Ihr Gehalt auf der ausgezogenen, getrockneten Substanz betrug 42.62%. Die isolierte Cellulose wurde nach Ost hydrolysiert und der gebildte reduzierbare Zucker nach Bertrand bestimmt. Er betrug 102.55 Proz. als Glukose d.h. 92.3 Proz. der theoretischen Ausbeute.

Der Ligningehalt nach König betrug 37.49 Proz. mit 0.536 Proz. Asche.

Pentosane nach Tollen und Krüger auf der getrockneten Substanz 16.78 %

Galaktan und Mannan wurden nach Schorger bestimmt. Mucinsäure wurde nicht isoliert, während Mannosehydrazon doch nur spurweise nachgewiesen wurde.

Aus dem hydrolysierten Produkt mit 3%iger Schwefelsäure wurde Xylose als Br-Cdsalz der Xylonsäure und als Osazon idenzifiziert.