—原 報—

ヴィスコースの研究第37報
スピノメーター及其應用(第二報)

岩 崎 振 一 郎

藤 田 文 雄

李 升 基

杉 野 榮 二

著者等の一人は第一報(理研、10, 220, 昭 6) に於て濕式人絹紡絲法に於て紡絲液の可紡性の大小を定量的に測定表示することが望ましきこと並びに其目的に造られたる著者の装置「スピノメーター」の構造特長に關して記述した。こゝに著者等は其装置を用ひてヴィスコースに就て行つた二三の研究結果を報告する。

スピノメーターの詳細は第一報を参照せられたいが其大略は第1圖の如き構造である。捲取圓筒Bが自動的に回轉を増して遂に絲の切れる時の圓周速度を V 米/分とし紡原絲液が紡浴中に噴出する初速を v 米/分とすると可紡度 λ は $\frac{V}{v}$ で表はされる、これは紡絲口に於て1cmの長さの coagulum (半凝固體)が圓筒に達するまでに凝固しつゝ λ cm まで引延し得ることを示すもので此 λ の値の大きい程紡ぎ易いものである但絲の切れる瞬間の初速 v_a と重量的に測つた初速 v とが等しくないならば $\lambda = (v_a/v) \cdot (V/v_a)$ で V/v_a がほんとの elongation を示し $\frac{V}{v}$ は coagulum の見掛けの最大

elongation である。 v_a は絲の太さから或方法で出すことが出来る。coagulum を弱い彈性體と考へると v と v_a とは等しい筈であるが然らざる場合もある様である。 $\frac{v_a}{v}$ と $\frac{V}{v_a}$ のいづれが大きくても可紡度大になる、これらの各々については後に報告しこゝには $\frac{V}{v}$ のみを取扱ふ、又或瞬間の捲取圓筒の圓周速度を V' とし $V'/v = \lambda'$ とすれば ($\lambda' = V'/V - \mu$ は coagulum が緊張されてゐる割合を示すものでこれを streck modulus と名ける。又紡浴の作用を受けてゐる長さを L とすれば $\frac{L}{v}$ は coagulum が捲取られるまでに受ける凝固時間と密接な關係ある量である。本報に於ては同じヴィスコースを用ひて紡浴する時に紡浴の組成を變化した時に λ の値が $\frac{L}{v}$ 及熟成日數の變化によつて如何に變化するかを示し併せて μ と絲の性質につき一部報告する。

實驗の方法

1) ヴィスコースの造り方 著者が喜多研究室に於てかねてから用ひてゐる方法に依つた薄葉紙

20g を 18% NaOH 液 200g と 13° で 24 時間密栓浸漬し後 60g に壓搾し解除し 13°C で 24 時間密栓老成し後 10g の CS₂ を加へ 13°C で 5 時間加硫し 8 % の NaOH 液 263g を加へて溶解し 24 時間後 1 時間脱泡攪拌し 13°C に於て熟成を行はしめた。

2) ヴィスコースの性質 一定の日数毎に取出して粘度を測つた。直徑 12mm の一定型の目盛付試験管に盛り 25°C に於て一定の方法で落した $\frac{1}{8}$ 鋼球が液頭 50mm を落下せる後更に 50mm を落下するに要する時間を測つた。又 Hotlenroth 氏の方法により 20g の原液をとつて Hottenroth 價を測定した。又各ヴィスコースにつき 1—2 回比重を測定した。粘度及 Hotlenroth 價曲線第 2 圖の如くである。

3) 紡絲條件 紡浴の温度は恒温槽 45°C とし浴面から捲取圓筒切點までの高さは 300mm とした。捲取圓筒の下には第二紡浴を置いて反應を完結せしめた。又紡絲の際にはガイドヲ用ひずに直接紡絲口から眞直に捲取圓筒に絲を取た。

4) 可紡度の計算 上述の方法に従て熟成中の或日に於て色々の L/v に對する λ の値を得る例へば

ヴィスコース Nr. 16. 熟成 22 日、硫酸紡浴

原液流出量 (mg/分)	130	81	121	79	163	88
v (米/分)	14.3	9.0	13.2	8.69	17.9	9.7
V (米/分)	49.0	40.0	43.0	36.0	52.0	45.0
浴 長 mm	200	120	80	160	120	100
L/v (L =浴 長+300mm)	35	46.6	28.8	53.1	23.5	41.2
λ %	342	444	325	414	290	464

此結果から内挿法に依つて $L/v=40$ 或は 50 等に對する λ の値を求めた。

5) 紡浴の組成(紡浴 1.000g 中)

	ZnSO ₄ x'	MgSO ₄ x'	グ ル コ ー ス	H ₂ SO ₄ ^{66°C Be'}	比 重 (Tw)
甲	53.4g	245.4g	75.0g	100g	54°
乙	53.4	245.4	—	100	45°
丙	53.4	—	—	100	19.5°
丁	—	—	—	100	13.5°

實驗結果

1) 甲浴即 Zn-Mg- グルコース紡浴を用ひた場合

上記の方法に依つて熟成中の或日に於る色々の L/v に對する λ の値から $L/v=40$ 及 $=50$ に對する λ の値を得てこれを熟成日数に従つて Trace した結果は次の如くである。圖 6 参照。

熟 成	8日	12日	14日	16日	18日	21日
$\lambda(L/v=40)$	350%	410	440	460	485	445
$\lambda("=50)$	400	470	490	530	570	550
$\lambda("=60)$	425	550	540	585	640	570

こゝに得た λ - 熟成曲線について注意すべきことは L/v が或値の時に λ の値が熟成の或時期から急速に増加して或極大値に達しそれからしばらくゆるやかな極大曲線を描きつゝ再び減少の傾を示すことであるそして面白いことは此線の極大に達する時期こそは最も紡ぎ易く又在來の經驗によるに最も良き絲を得易き時期である。故に此 λ - 熟成曲線は人絹工業の Controll の方法として大に役立つものであると信じる。在來の粘度に依る方法では粘度最低に達したる後しばらくした時が一番宜しいと云ふ事は大體認められてゐたが最低到達後幾何%増加した時が宜しいと云ふ事は定められなかつたのみならずヴィスコースに依つては粘度變化の極めて少なきものや又粘度變化の型式に差の

あるものがあつて其判定困難である。又 Hottenroth 價によるものも其測定 of 終點が相當不都合な場合が多く又 Hottenroth 曲線には特異點がなく且又 Hottenroth 價幾何が最適一價に定め難いものがある (著者の上の實驗で) 最大になる附近は概ね在來適當と考へられた値の所に在る) 幸に λ -熟成曲線の特異點が紡絲最適時期を示すもので其判定容易である且 λ 自身が紡絲其物と最も密接な關係ある性質である。これ人絹工業に於て control の方法として粘度や Hottenroth 價と相違んで λ の測定を提唱する所以である。

2) 乙浴即ち Zn-Mg- 紡浴を用いた場合。

前と同様にして Zn-Mg- 紡浴を使用した時の λ の變化は次の如くである (第 5 圖参照)。こゝで見

熟 成	5日	7日	8日	9日	10日	11日	13日	14日	16日	19日	20日	21日
$\lambda(L/v=40)$	290%	—	435	—	610	—	—	605	540	465	—	380
$\lambda(L/v=50)$	345	—	465	—	690	—	—	680	620	550	—	450
$\lambda v=11.0m$ * 100mg	255	360	—	485	—	500	500	—	470	—	400	—

* 此分は流出量を正しく 100mg/分とし浴の長さも常に 100mm とせるもの

4) 丁浴即ち硫酸のみの紡浴を用いた場合。

其結果は次の如くである (第 3 圖)

熟 成	5日	8日	10日	12日	15日	19日	22日
$\lambda(L/v=40)$	205%	325	320	360	400	430	420
$\lambda(v=50)$	265	365	420	400	460	485	480
$\lambda(v=80)$	350	—	525	(460)	(510)	570	530

前記の場合に比して λ の値が低く、又 λ - 曲線が平坦である。これによつて見れば紡浴に添加物を加へた時の影響は Zn, Mg の鹽類を加へると λ の値を大にすが λ - 曲線は相當急になる。グルコースを加へると其 λ - 曲線が平坦になり且熟成が

るべきことは λ の變化が Zn-Mg- グルコースの時に比して一層急なことである。又ヴィスコースの個性的差違があるには違ないが紡浴にグルコースを加へることが必しも λ の値を増さない様である (第 4 圖参照)

熟 成	6日	8日	10日	12日	14日	16日	19日	21日
$\lambda(L/v=40)$	250%	440	—	400	570	575	640	520
$\lambda(L/v=50)$	220	420	400	380	590	590	620	550

3) 丙浴即ち Zn- 紡浴を用いた場合。

此浴及次の 10% 硫酸 のみの浴を用いた時はヴィスコースの熟成の若いものは凝固不十分なる爲か絲口を取るのに困難を感じた。 λ の値は相當に高いが其變化が相當に急激である。其結果は次の如くである。(第 4 圖)

進んでも λ の下り方が少くなる勿論之等を加へる意味は其他にもあるがこれも亦其一つである。

μ と絲の性質との關係

以上の實驗によつて得たいくつかの絲に就て第一報所載の方法で其伸度強度を測り前記 μ との間に必しも全部ではないが多數のものに就て略一定の關係あることを見た其代表的のものは第 7 圖の如くである。即ち強度は μ の増加と共に次第に増して $\mu=60-70\%$ 特に 70% 附近で極大に達し其後急に低下する。伸度は μ の少なる間は大きく變化

なきも強度極大に相當する邊から急に低下する。且一般に μ の大なる時の絲は不揃になる傾がある。強度最大の點は次の如くである。

原液	熟成	10日	12日	14日	17日	19日	21日
2	$\mu_{\max}$	68%	67	58	80	91	66
4	熟成	9日	12日	14日	16日		
	$\mu_{\max}$	90	66	60	89		
6	熟成	6日	8日	11日	14日	16日	18日
	$\mu_{\max}$	72	65	70	62	62	90
7	熟成	8日	10日	12日	14日	19日	21日
	$\mu_{\max}$	73	78	69	84	87	69
10	熟成	5日	8日	10日	12日	17日	
	$\mu_{\max}$	65	64	65	65	70	
11	熟成	8日	10日	12日	14日		
	$\mu_{\max}$	68	60	55	62		

第一報に於て紡絲の研究に μ を獨立因子として取るべきことを述べた。絲の性質に及ぼす μ の影響の大なることは上の結果によつて明であるが更に上記の理由によつて μ を 0% から 100% まで試験

しなくても 60% から 70% 附近だけを試験すればよい事が分る。この事はスピノメーター使用に際して一層手数を少くするものでこれによりて在來の方法では困難であつた二つの紡絲條件を比較する(最良の絲同志を比較する)ことも可能になつた譯である。紡絲の際にガイドを用ふればすべての關係が別なものになるであらう共に關しては後に報告する。

總括

1. スピノメーターを用ひてヴィスコースの可紡度を測定した。
2. ヴィスコースの可紡度が原液の熟成度、紡浴の組成、紡浴作用時間によりて如何に變化するかを見た。
3. 紡絲の際の緊張の割合 μ によつて得られた絲の強度伸度が如何に影響されるかを見た。

(昭和6年8月15日受理)

日本の抄紙能力 日本製紙聯合會會員會社の設備抄紙機臺數 (昭和六年五月末現在)

	臺數	網幅
印刷用紙		
筆記畫用紙	53	5,053"
模造紙	13	1,369
アート、艶紙	2	147
新聞紙類	32	3,643
ロール紙	14	1,417
色紙類	4	346
包紙類	11	1,071
和紙	6	526
板紙	7	475
其他	17	11,221
計	159	15,268

(備考) アート紙ハ原紙抄造用

即、1 臺平均 96" で、此平均時以上のものは 82 臺である。而して其累年數を見

明治 20 年末	7 臺
" 30 年末	21
" 40 年末	40
大正 元 年末	56
" 10 年末	93
昭和 元 年末	142
" 5 年末	158

(杉田)

Abb. 1

Abb. 3

Abb. 2

Abb. 4

Abb. 5

Abb. 7

Abb. 6

$\lambda = V/v = \text{Spinnfähigkeit}$,

wo v : Ausflussgeschwindigkeit.

Keit der Viskose (m/min)

V : grösstmögliche Spinn

geschwindigkeit. (")

L : Wirkungslänge des

Fällbades (mm)

UNTERSUCHUNGEN ÜBER VISKOSE. XXXVII.

MITTEILUNG.

VERSUCH MIT DEM SPINOMETER 1.

Von Sin-itrô IWASAKI, Fumio FUJITA, Shôki RI und Eiji SUGINO.

Die Verfasser haben einen neuen Apparat konstruiert, die Spinnfähigkeit einer Spinnlösung bei der Kunstseidenherstellung auf dem nassem Wege schnell und zahlenmässig zu bestimmen.¹⁾ Mit diesem Apparat haben Sie die Beziehung zwischen der Spinnfähigkeit der Viskose, und ihrer Reifezeit, der Wirkungsdauer und der Zusammensetzung des Fällbades untersucht. Die Viskose wurde folgenderweise bereitet: je 20 g reines 'Tissuepaper' wurden in 200 g 18 % iger Natronlauge 24 Stunden lang bei 13°C getaucht, bis auf 60 g gepresst, zerfasert und 24 Stunden lang bei 13°C veraltert. Es wurde dann mit 7.8 cc (10 g) CS₂ während 5 Stunden bei 13°C sulphidiert, in 263 g 8% iger Natronlauge gelöst und bei 13°C gereift. Nach 48 stündiger Reifung wurde die Viskose während 1 Stunde evakuiert.

Beim Spinnen wurde die Düse mit einem einzigen Loch von 0.1 m/m Durchmesser verwendet. Von dieser Düse ging die Viskose durch das Fällbad senkrecht nach oben hinauf und wurde unmittelbar ohn Führer auf die Bobine aufgewickelt. Die Ausflussgeschwindigkeit der Viskose vor der Düse wurde auf 9,9 m–13.2 m/min gehalten. Die Fällbadstrecke wurde zwischen 50–200 mm variiert, während die Höhe der Bobine von der Fällbadoberfläche immer 300 mm betrug. Die Fällbadtemperatur war 45°C. Die Aufwicklungsgeschwindigkeit der Bobine konnte zwischen 6 m–70 m/min variiert werden.

Die Ergebnisse sind unten zusammengefasst angegeben. Beim Fällbad von 10 %iger Schwefelsäure ohne Zusatz stieg die Spinnfähigkeit (λ) mit der Reifezeit anfangs steil an, umallmählich ein flaches Maximum zu erreichen und dann mit der fortschreitenden Reifung wieder abzustiegen (Abb. 3). Durch Zusatz von ZnSO₄ oder ZnSO₄ und MgSO₄ zum Schwefelsäurefällbade wurde die Spinnfähigkeit grösser, und dieser Einfluss war besonders ausgeprägt mit der Reifezeit, so dass die λ -Reifezeitkurve ein scharfes Maximum zeigte (Abb. 4,5). Durch Zusatz von Glukose, MgSO₄ und ZnSO₄ zum Fällbade wurde die Spinnfähigkeit erhöht, und ihre Veränderung mit der Reifezeit war hier klein, so dass die λ -Reifezeitkurve ein hohes, flaches Maximum zeigte (Abb. 6). In allen Fällen war die spinnfähigste Periode nach etwa 16–19 tägiger Reifung erreicht und zwar etwas später nach der Reifung der minimalen Viskosität der Viskose.

Es wurde weiter untersucht, wie die Eigenschaften der Kunstseide von den Streckverhältnissen des Koagulums bei ihrer Entstehung beeinflusst werden. Im allgemeinen war die Festigkeit der Seiden, am grösste wennod as Koagulum bis zu 70% seiner höchstmöglichen Streckbarkeit gestreckt war. Bei viel stärkerem Strecken nahm die Festigkeit sowie die Dehnbarkeit schnell ab, während bei schwächerem Strecken die Festigkeit kleiner war, wenngleich die Dehnbarkeit dadurch nicht besonders beeinflusst wurde. Ein Beispiel davon ist in Abb. 7 angegeben.

1) Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. 10, 220 1931.

Abb. 2.

Abb. 5.

Abb. 3.

Abb. 6.

Abb. 4.

Abb. 7.

$\lambda = V/v$ = Spinnfähigkeit,
 wo v : Ausflussgeschwindigkeit der Viskose (m/min)
 V : Grösstmögliche Spinnungsgeschwindigkeit (m/min)
 L : Wirkunoslänge des Fällbades (mm)