

京都帝國大學

日本化學纖維研究所

講演集

第 1, 2 輯

(昭和 13 年 4 月)

第 1 回 講 演 會

(昭和 11 年 10 月 3 日)

開 會 の 辭

理 事 大日本紡績社長 小 寺 源 吾 1

化學纖維工業の發展と研究問題

理 事 京都帝國大學教授 喜 多 源 逸 5

纖維のミセル及分子構造と化學纖維の將來

理 事 京都帝國大學教授 櫻 田 一 郎 27

化學纖維研究所設立の趣旨

理事長 京都帝國大學總長 松 井 元 興

所 感

理 事 伊藤萬商店 社長 伊 藤 萬 助

化學纖維の將來

理 事 大日本紡常務取締役 今 村 奇 男 51

閉 會 の 辭

理 事 東洋紡常務取締役 種 田 健 藏

第 2 回 講 演 會

(昭和 12 年 10 月 4 日)

開 會 の 辭

理 事 大日本紡常務取締役 今 村 奇 男 57

過去 1 年間の研究概要

理 事 京都帝國大學教授 喜 多 源 逸 59

浸漬液中の硫化ソーダのアルカリ繊維素
老成及ヴィスコース粘度に及ぼす影響

理 化 學 研 究 所 關 厚 二 61

人造羊毛製造に關する研究

化學研究所 講師 隅 田 武 彦 67

パルプ製造に關する研究

化學研究所研究員 木 村 德 治 81

種々のアルカリ繊維素の組成及其
ヴィスコース化學に於ける意義

化學研究所研究員 岡 村 誠 三 87

纖維素誘導體溶液の透電的研究

化學研究所 講師 李 升 基 94

纖維素の纖維狀醋酸化と化學纖維

理 事 京都帝國大學教授 櫻 田 一 郎 105

塚 原 嚴 夫

森 田 武 雄

人造纖維の微細構造に就て

化學研究所研究員 小 林 惠 之 助 125

閉 會 の 辭

理事長 京都帝國大學總長 濱 田 耕 作

附 錄

財團法人日本化學纖維研究所設立趣意書 163

財團法人日本化學纖維研究所寄附行爲 164

第 1 回 講 演 會

昭 和 1 1 年 1 0 月 3 日

會 場 大 阪 綿 業 會 館

第 1 輯

開 會 の 辭

理事 大日本紡績社長 小 寺 源 吾

今回設立せられました財団法人日本化學纖維研究所は伊藤萬助氏の好意により成立を見たのでありまして、伊藤氏は先代より既に大阪に於ける有名なる織物商として又輸出商として知られてゐる家であります。御承知の通り例の對濠問題より通商擁護法の發動、羊毛不買等の問題に及び今日の我國では羊毛代替纖維の研究は急激なる進展を見せたのであります。此際伊藤氏は多額の金額を提供して一切を京都帝國大學總長松井博士に委託し帝大では正規の手續を了せられ、茲に財団法人日本化學纖維研究所が成立を見たのであります。發達途上の現在の光棉はまだ不満足であつて、メリノに代る纖維にまで發展せしめ度いものであります。氏は尙其成績によつて援助を辭せずと言つてゐますが、私も1部を受け持ち犬馬の勞を執つてをります。

私は市場關係から觀た光棉即ち羊毛代用品としての光棉と、人絹、綿糸の狀況を御話しし度いと思ひます。

市場で皆様の意嚮を綜合致しますと、光棉も今2.3年を経過すればものになると思はれてゐますが、一方には國家の政策として後援せられ、畏くも曩には陛下より商工大臣に對し光棉について御下問あり、應答申し上げた事等より合せ考へてますます發展せしむべきであると存じます。然らば光棉の生産はどれ程かと申しますならば、實は聲程になく計畫通り實現してゐないのであつて昨今の調査によりますと、日産單位噸として次の通りであります。これは各會社名を挙げますが御寛し願ひ度い。

鐘	紡	3	東	洋	紡	6	倉	絹	2
明	正	5	日	清	1	錦	華	1	
福	島	2	日	東	16	新	興	10	
東邦人造纖維	5		紡	機	2	日本ヅルツ	1.5		
日本人織	3		富	士	1	帝	人	3	
日本レ	2		庄	内	川	2	東京人絹	1	

旭	7.5	東 洋 レ	4	大 日 本 紡	6.5
日 本 毛 織	3	日 本 人 造 羊 毛	1	計	88.5

次に目下計畫中のものゝ其フル運轉に於ては次の如くであります。

鐘 紡	40	東 洋 紡	30	倉 絹	7.5
明 正	30	日 清	20	錦 華	30
福 島	—	日 東	50	新 興	30
東 邦 人 織	22.5	日本ヱルツ	10	日 本 人 織	—
富 士 織 維	5	帝 人	—	日 本 レ	10
庄 内 川	—	東 京 人 絹	25	旭	15
東 洋 レ	15	大 日 本 紡	—	昭 和	25
太 陽	25	東 洋 絹 織	40	出 雲	5
日 出	10	日 本 毛 織	5	日 本 人 造 羊 毛	—
計	570.0				

今人絹を見ますと人絹には既に操短制限があり、將來伸びる可能性がありますませんが、其設備より見て現在の生産能力の合計は日産594乃至5吨の能力で出来高は操短によつて約3割減であります。人絹は今後増設出来ませんが、來年の設備では日産729吨と押へる事が出来ます。光棉につきましては現在の計畫が完成しますと570吨と押へます。現在の光棉は上記の如く88吨で年末の合計日産131吨見當といはれております。それで人絹、光棉のフル状態での生産能力は合計1299吨の豫想がたてられる譯です。人絹は設備は多いですが休鍾のために今年末462吨の豫定で、本年末の人造纖維生産高は光棉日産131吨と合計しますと593吨となるわけであります。次に綿糸と比較しますと綿糸は400封度入り36萬俵を費やす設備があります。之を換算しますと日産2180吨となります。今年末操短の爲1820吨の出来高となります。來年には光棉570吨、人絹729吨で綿糸は操短のまゝとして2000吨弱となります。次に設備から見て本年末のフルの状態は綿糸は2180吨、人絹は661吨、光棉131吨となり、其處で本年末の綿糸生産設備を100とすれば人絹と光棉の合計は36%の生産設備の比となります。そこで來年の下半期の生産設備は人絹、光棉合せて59%の生産設備となつて期間に於ける生

産率の増加より見るも羊毛代用の立派なる化学繊維として研究の対象となり、綿糸の領域に侵入してゆく事は原料國策の立場より大いに考慮せらるべきであります。

化學纖維工業の發展と研究

理事 京都帝大教授 喜 多 源 逸
工 學 博 士

初めに化學纖維工業の發展に就いて、一言簡単に申したいと思ふのでありますが、皆さんは大抵よく御存じのこととありますから、今更こゝで、さう云ふことを言ふのは非常に恐縮致します。併し順序として簡単に申し上げます。

化學纖維、或は人造纖維、人絹、さう云ふものを製造しようと云ふ考は古くからありましたけれども、實際に之を商品化するやうになつて來たのは、今から約 51 年前 1884 年にシャルドンネ (Chardonnet) が工場を建設したのに初まりますので一般に人絹の源はシャルドンネを以て嚆矢とするやうに考へて居ります。その方法はシャルドンネと一緒に仕事をやつて居りましたレーナーなんかに依つて改良されまして、一時ニトロセルロースを原料とした人絹が行はれましたけれども、今日では是は殆どその跡方が無くなつて參りました。銅絹、詰り酸化銅アンモニア溶液に纖維素を溶かして、それから糸を作る、銅絹の方法がその次に現れて居りますが、是が工場として現れましたのは 1897 年でありまして、それから 1899 年にグランツストフの會社 (Glanzstoff-Fabriken) が出來て居ります。1900 年になりましてベンベルグ (Bemberg) の會社が試験を始めた。銅絹を製造する場合に非常に重要なことになつて居りますチーレ (Thiele) と云ふ人の引伸し紡糸法と云ふのが 1901 年に現れ、1907 年ベンベルグの改良に依つて今日の良い糸が出来るやうになつたのであります。

所が 1914 年になりますとヴィスコースの製造方法が非常に發展して有利のやうに思はれて來たから、グランツストフ (Glanzstoff) の會社では、之を放棄して、ヴィスコース絹の方に轉向しました。ベンベルグ (Bemberg) ではその後も新しく會社を造つて居ります。日本にも旭ベンベルグ會社が、御承知の通りありますが、是はその後の建設によるものであります。

次にヴィスコース絹でありますが、クロス (Cross)、ビヴァン (Bevan) ビードル (Beadle) と云ふ人々が、初めて化學上のヴィスコースを見出したのは1891年或は2年頃であります。それから糸を作り、大規模の工業化を出来るやうにしたのは、よく御存じの通りミューラー (Müller) が凝固浴を發見した爲であります。それは薄い硫酸に芒硝を入れた浴で紡糸する方法でありまして、非常に安く出来且つ其迄經驗して居つた種々な困難が取除かれました。

それは1905年のことであります。1926年になりまして、今から丁度11年前にリリエンフェルド (Lilienfeld) の紡糸法が現はれました。リリエンフェルド法では濃厚な硫酸を使うて、非常に強い人絹を造ることが出来る。今日は實際に工業的に使はれて居りませぬけれども (變形して使はれて居る場合がある)、併し、實際工場に於て天然の物より大變に強い物が出来ると云ふことを大規模に實證したものでありまして、學問上から言ひましても、重要な事柄と思はれます。

最近段々と殖えて來て居ります所の醋酸纖維素を原料とした絹であります。是は御承知の通りに、纖維素を醋酸化しまして得た、3 醋酸纖維素では工業化する事が出来ませぬ。これは溶劑として有害なクロロフォルムを使はねばならぬからであります。アセトンに溶劑に使ふことが出来るやうにしたのがアメリカのマイルス (Miles) の發明によるもので、1906年に發表されて居ます。その翌年になりまして、バイヤー (Bayer) でアセトン可溶性の第二次醋酸纖維素が大規模に製造されるやうになつたのであります。

その頃から醋酸纖維素を使うて人絹を作ると云ふことが試みられ、實際に大規模に製造されるやうになつたのは、1925年乃至26年でありまして、セラニースとして市場に大量に現れるやうになつたのであります。

次に光棉であります。人絹と同じ材料を使つて棉花或は羊毛の代用品を作ると云ふことはドイツで世界大戰當時に行はれたのでありますが、併しそれは今日云ふ光棉と違ひまして、普通の人絹を切つたと云ふだけでありまして、今日の光棉の生れたのは1920年頃であります。初めて生れた會社

が I, G. に買収されまして、ヴィストラとして現れるやうになり、その後
にグランツストッフでもやる様になりました。此等は凡てヴィスコースを
原料としたものでありますが、1930 年になつて銅アンモニアで作つたもの、
又醋酸纖維素で作つたものが出来、ドイツでは國策で奨励された結果
1935 年に於きまして 5 つの會社が出来たと云ふことであります。

それから生産量の點を觀ますと昨年の世界の全生産額は 9 億ポンドにな
がしと云ふのでありまして、之を大正 11 年に比べますと 10 倍以上に増加し
て居ります。殊に日本の生産高が澤山になつて居りまして、アメリカの生
産高が昨年特別に殖えました爲に日本が第 2 位に居りますけれども、若し
アメリカの生産高が昨年此やうに殖えなかつたならば、日本が第 1 位にな
るやうな状態であります。只今も小寺さんから御話がありましたやうに日
本に於きましては人絹もですが、光棉製造の計畫が大變に増進して居りま
すから、それを合せると最早や世界第 1 位の生産國になつて居るのではな
いかと思はれます。

然らば此人絹の中で、どう云ふ種類の物が今日最も多く作られて居るか
と云ふと皆さん御承知の通りにヴィスコースに依る方法が 88% 位、醋酸纖
維素に依る物が 8% 餘り、銅絹は是は少しづゝ殖えて居るのでありますが
全體からすると、他の殖え方が多いものでありますから、その殖方が餘り
なくて 4% 位、ニトロセルローズを原料としたものは——1 工場位残つて
居るか知れませぬが、殆ど跡方なくなつたと云ふやうな状態であります。

さう云ふやうに人造纖維の工業は非常に發達して參りまして、その發達
には技術上、それから經濟上の色々な改良がありまして、品質で言ひまし
ても皆さんの御承知の通りに我が國の例を見ましても大變に進歩して居り
ますけれども、併し天然の纖維と比べると未だ色々な點で劣つて居る所が
ある。でどう云ふ所に原因して居るかと云ふことを考へて見る必要があり
ますが、少しさう云ふことを話してみたいと思ひます。

(以下幻燈に依る説明)

第1圖（膨潤綿纖維の壁層）

普通棉花の纖維は捻れたりボン状の物であります、之を膨らして見る膨らすには色々な方法がありますが、例へば銅絹を作る時に銅アンモニアを働かす時と同じやうに極く弱く働かして見る。或はヴィスコースを作る時と同様にアルカリと硫化炭素を働かして見ますと、纖維が膨れて來まして澤山の層が場合に依つては20も層が見えるのであります。澤山のさう云ふ層から成立つて居ると云ふことが分ります。而して所々に區切れて居る。此の區切れは外に侵され難い皮があつて、その皮が残つて區切りの原因になつて居ると一般に信ぜられて居ります。但し別の考方をする人もあります。

第2圖（膨潤綿纖維フィブリレン螺旋形）

今見ました圖では層になつてゐるのでありますが、その1つの層に就て更によく見ますと、それは細い纖維がいくつも並んで1つの層をなして居ります。此細い纖維の事をフィブリレンと名付けます。此が螺旋形に並んで何重にも絡んで層をして居るのであります。色々の膨らし方に依つて色々の形が現れて來るのは圖にある通りであります。

第3圖（Lütke 氏纖維素纖維構造模型圖）

是は Lütke と云ふ人が竹の纖維を研究して、一般の木材及び纖維素纖維の構造を模型的に考へたものであります。

第4圖（針葉樹假導管壁の構造）

此圖は木材のトラケイド假導管と譯して居ります——此組織から吾々は纖維素パルプを作つて居る——其組織の圖であります。此も矢張り何層にもなつて居る。そして膨ました爲にスパイラルの形に現れて來て居るのであります。

第5圖（蠶 糸）

今迄は纖維素纖維を顯微鏡で細かく見た所の圖であります、次に蠶の糸を見ますと、御承知の通りに蠶の口から出た時には2本の纖維が——口に2つの孔がある爲に——並んで出、其上にセリシン即ち膠が喰付いて居つて1本になつて居ります。之を精練すると初めてかう云ふ具合に2本に

分かれるのであります。是はセリシンの付て居る所を見たので、セリシンは固くカチカチして居りますから、ところどころ剥げたやうな恰好に寫眞に出て居ります。

第6圖（家蠶糸）（柞蠶糸）

所が蠶の糸の纖維を又よく見てみると、普通に培養して居ります所の家蠶では、是は明瞭ではありませぬけれども、野蠶糸の、例へば柞蠶糸では——是は別に膨まさなくても、かう云ふ具合に細い纖維が何本も寄つて、即ちフィブリレンがいくつも寄つて出来て居ると云ふことが分るのであります。それから類推して家蠶糸に於きましても、矢張り細い纖維から成立つて、そして1つの纖維になつて居ると想像することは無理はないと思ひます。

第7圖（柞蠶糸横斷面圖）

今のは柞蠶糸を外から見た所でありましたが、その横斷面を見ますと澤山の點々が出て居るのは、是が細い纖維の切口でありまして、吾々が普通肉眼で見て1本の纖維と思つて居るのが、實際は澤山の纖維から成立つて居るといふ事を知るのであります。

第8圖（柞 蠶 糸）

此圖でも細い纖維フィブリレンに分れて居ると云ふことが明瞭に分ります。

第9圖（繭糸構造）

もう1つ重要なことは——是は名古屋の小原博士の圖であります、色々な部分の説明は略しまして1つ重要な所を言ひたいと思ひます。是は詰り繭の糸を精練しないで、その儘切つて見た所であります。かう云ふ恰好に2本の糸がセリシンに依つて結付けられて1本の様になつて居ますが、之を染色します、或は又他の方法で、例へば薬品を働かす、段々働かして行くと、眞中に溶け難い、質から云ふと密な部分があり、中心に心を作つて居る。是が普通吾々が作つて居りますところの此の人絹と著しく違ふ1つの點であります。

第10圖（羊 毛）

是は御承知の通り横から見た所でありますが、羊毛はかう云ふ具合に鱗が出来て居る。此鱗の爲に縮絨——フェルト——を作る働きをする。羊毛を人造すると云ふ場合に於きましては、羊毛の本質の問題は勿論ありますけれども、本質は度外ししてもかう云ふ構造を持たすことが出来るなれば、大變に織物としてよい性質が現れて来るに違ひありません。

第11圖（羊毛）

羊毛に於きまして——今言つた通り矢張り細い纖維が何本も寄つて出来て居る。普通の人絹でありますと、1本の糸が1本で出来て居るのでありますが、其處に大變な違ひがあります。

第12圖（結締組織）

是は結締組織であります。革を見ましても革の纖維が見えますが、あの1本の纖維が是と同じやうに、細い纖維がいくつも寄つて1つの纖維になつて居る。

第13圖（眞珠貝固着纖維）

是はムツセルザイデと云ふ名前をつけて居る貝から分泌した纖維であります。これは非常に丈夫なものでありまして、色々貴重なものが作られて居るさうであります。アルカリの中へ漬けて見ますと1本の纖維が離れて来て、矢張り無數の細い纖維から成立つて居ると云ふことが見えます。

第14圖（眞珠貝固着纖維）

是は貝の肉から糸が分泌した根の部分を実したもので、矢張り細い纖維から成立つて居ます。

第15圖（ヴィスコース絹糸）

是は小原博士の撮られた寫眞であります。普通のヴィスコース絹の構造で、二重の皮がよく見られます。茲に申し上げたいのは質はどうかと云ふ事で、質の粗密がある染料で染めた時色合から判定出来るのであります。此の中央が黒く出て居るのは質が疎である事を示すもので外部が密になつて居ます。天然絹糸に於きましては、先程言ひましたやうに中に心があつて質が非常に密になつて居る。所が今日作つて居ります人絹では、逆でありまして外が固くて中が柔い。さう云ふことが今日の人絹が皺が寄るとか、

なんとか云ふさう云ふ色々の悪い原因の1つになつて居るのであります。

今迄茲で説明しましたのは、顯微鏡で吾々が直接見ることの出来る纖維の構造であります。此顯微鏡で見られる細い纖維——フィブリレン——その纖維の1つに付て更に又X線の方法などに依つて研究して見ますと、それが巧妙に配列して居るミセルから成立つて居る事が知られるのであります。さう云ふことは此次の櫻田教授の講演で説明されますが、兎も角も天然の、かう云ふ纖維のもつて居るやうな構造の物を作らうと云ふことは、例へば糸の眞中に固い心を造つて外部を柔い組織にすると云ふことだけ考へても大變に——ちよつと考へると簡単に出来るかと思はれるやうなことでも——大變にむづかしいことでありまして、天然の纖維を本當に模擬して造る爲には學問的研究を未だ々々深く重ねて行かなければならぬことであります。そしていつかはさういふことが成功する時代が来るかとも思はれますが、併し假令それが實驗室で極く小規模に製造することが出来ても之を工業化すると云ふことを考へますと、それは又大變面倒なことであらうと思はれます。例へば實驗室に於きましては天然の纖維が成長するやうな條件を選んで、極くゆつくりとやる事が出来ても、工業化にさう云ふ時間を與へることは出来ない。生産量が制限されますから工業的に成立たない。或はかうした装置でやればいゝと云ふことが分つても、其装置を作る事が出来ないといふ様な場合のある事が想像されます。だからして、さう云ふ點から天然の物を、例へば完全に人造することが出来ると云ふ學問上のことが分りまして、それを工業化するのには大變に困難があつて、容易に成功するものではないと思はれます。併し他方から考へますと、天然の通りの物を作らなくても、天然物と同じやうな効果のあるものを造ればいゝと云ふことになります。さう云ふ考方で新しい人造物を造る事を試みるのも必要な事と思ひます。人造した物は何れも天然物に劣るか云ふと、決してさうではありませぬ。只今も話がありましたやうに同じ纖維素を原料にして使ひまして、リリエンフェルドの方法によりますと、天然の木棉纖維より強いものが出来ます。例へば棉花であれば、デニール當り 2~3g であるが、木材纖維素から 7g も強度のある糸が出来る

事が實證されて居ます。決して人造物が常に天然物よりも劣つたものではなく、或點に於きましては却て優れた物が出来る。

又もう1つの例を申し上げますと今日問題になつて居りますゴムの——カウチユークの合成であります。今日造られて居るデュプレンその他の新しいゴムに於きましては、天然の物より用途に依つては、もつと優れた性能を有つて居る。普通のゴムは油に侵され易いが、人造ゴムの方は油によく抵抗する、天然物より善い性質を有つて居る。その爲に——量には制限がありますけれ共、天然物よりも高い値に販賣されて居ると云ふやうなこともありますから、天然物と同じ物を作らなくても、方法に依つては天然物よりも優れた物を造り得ると云ふのがあります。

此研究所に與へられて居る問題としては人造羊毛を造ると云ふことです。天然の羊毛と全く同じ物を作ると云ふことは、色々の點で困難があると思ひますが、之に代用し得る物を作ると云ふことは或る程度迄は、もう少し易くなると思ひます。そしてその製品が、例へば天然物に劣つて居つても、或る一部分に於きまして天然物より優れた點があるならば、羊毛の代用品として使ふことが出来るだけではなく、それは1つの獨立した特殊の纖維として用途があると思はれるのであります。今日の人造絹糸が恰度そのいゝ例であると思ひます。それでは吾々の解決すべき問題としてはどう云ふ所が重要な點であるか、是は色々専門家の意見を聞いて見なければならぬ事であつて、私共丈ではよく分らぬのであります。兎も角も本質は別問題としても糸がよく絡み合ふ物を作る事が必要と思ひます。詰り出来るならば天然の羊毛のやうに鱗の付いた物を作る事、若しさう云ふ物が出来なければ他の方法で、それに代る効果のあるものを作り、織物としましては、或程度弾性を持ち、防水性及保温力も羊毛で作つた羅紗のやうに強い物を作ることが、一番主な問題でないかと思つて居ります。尙ほその他に今日光棉工業に於きまして一般に問題とされて居ります所の細さを一定にするとか、長さを一定するとか、或は強さをもつと強い物にするとか、或はどうして切つたらいいか、或はどうして後處理すると最も簡單で經濟的であるかと云ふことを、勿論研究する必要があると思ふので

あります。で只今吾々の研究の差當りの方針としましては、吾々の實驗室で先年から中空人絹をやつて居りまして、そして近年氣泡がエムルジョンになつてはいつて居る所の糸を作つて居りますから、之を基礎としまして之に色々の物を混ぜるとか、或は其他の工夫をしまして、その性質を改良する。そして出来るだけ——本當の物ではありませぬけれども——天然の羊毛に近い物を早く造るやうに骨を折つて見たいと思つて居ます。又他方にはさう云ふ卑近なこと丈では折角出来た研究所としての使命を果すのに不十分でありますから、多分さう云ふ問題の解決は急速には達しないと思ひますが根本的研究をして見たいと思つて居るのであります。

第17圖（エムルジョン中空人絹横断面）

中空人絹に古くから知られて居ります物がありますが、それは大きな氣泡が中に這入つて居りまして、例へば、竹のやうに氣泡が這入つて居ります。さう云ふ物を造りますと、見た所は矢張り輕くなつて、非常にいいのでありますけれども、強度の十分なのを作ると云ふことが、困難であると云ふことを考へて色々試験した結果、小さな氣泡が本當の内部ではなく、外の方に近く這入つて居る糸を極く安全に、確實に作ることが出来るのであります。さう云ふ方法に依りまして強い——十分強くはないか知れませぬが——普通の人絹と違ひのない強さの糸を作ることが出来るやうになつて居ります。

第18圖（エムルジョン中空人絹）

細長い氣泡がいくつも或程度の長さで、又新しく出来て居ります。かう云ふ氣泡が點々としてある譯であります。

これは切方を變へて薄く切つて見た圖であります、斯う云ふ具合に大體端に寄つて居ります。

私の講演を終ります。御静聽を感謝します。

（完）

参 考 表

化學纖維發達史

硝化綿絹

- 1884 Chardonnet は佛蘭西特許 165349 を取り、人絹工場を創設す。
- 1889 Lehner 脱硝法を改良す。
- 1890 Lehner 引伸法に依り細糸製造法の特許を取る。此法は 11 年後 Thiele の獨逸特許 154507 により銅絹に應用せらる。

銅 絹

- 1890 Despasis 佛蘭西特許 203741 を得。
- 1891 Fremery 及 Urban の改良。
- 1897 Aachen-Oberbruch に試験工場創設せらる。
- 1899 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. 生る。
- 1900 Bemberg A. G. 試験を初む。
- 1901 Thiele の引伸紡糸法獨逸特許 154507 となる。
- 1907 Bemberg 急速流動凝固浴法により (獨逸特許 220051) Thiele 法を改良す。
- 1914 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken 銅絹を放棄し、ヴィスコース式を採用す。(但し Bemberg A. G. にては其後銅絹の擴張に努めたり)

ヴィスコース絹

- 1891 Cross, Bevan 及 Beadle "Viskoid," を發見す。
- 1898 Stearn 初めて ヴィスコース 溶液よりアムモニウム鹽を含む凝固浴にて人絹を作る。
- 1902 凝固浴に弱酸を用ふ。
- 1905 Müller 稀硫酸及鹽、主として芒硝を含む浴を凝固浴として用ふる事を發表す。
- 1918 中空糸 (Celta) 初めて現はる。

1926 Lilienfeld 濃硫酸浴の特許を得。

醋酸絹

1906 Miles の特許出る。

1907 Bayer & Co. にてアセトン可溶性二次醋酸纖維素を大量製造す。

Eichengrün アセトン可溶性醋酸纖維素より醋酸絹を製造す。

1925~26 Celanese 及 Rhodiaceta の大量生産初まる。

光 棉

1920 Köln-Rottweil A. G. 製造を初む。

1926 Köln-Rottweil A. G., I. G. Farbenindustrie のコンツェルンに入りヴィストラを改良す。

1933 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken にて “Flox” を生産す。

1934 銅法に製したる Cuprama 及醋酸纖維素より製したる Aceta-faser 市場に現はる。

1935 獨逸にて 5 社創立さる。

日本並に世界各國人絹原糸生産高（單位 1,000 封度）

	大正 11 年	同15年	昭和 5 年	同 6 年	同 7 年	同 8 年	同 9 年	同10年
世界總産額	80,265	218,580	418,830	475,800	522,683	668,505	797,336	943,000
北米合衆國	23,160	65,000	119,000	144,350	134,800	207,600	210,331	257,000
英 吉 利	15,340	25,500	48,770	53,500	72,510	81,080	93,100	161,000
伊 太 利	6,600	36,700	66,000	76,100	70,556	81,740	106,154	86,000
日 本	527	5,000	36,000	47,000	71,000	98,000	156,000	224,000
獨 逸	11,000	26,000	45,800	55,000	64,680	68,200	91,410	108,000
佛 蘭 西	6,300	17,500	40,000	37,400	47,256	57,200	64,900	52,000
和 蘭	2,200	13,500	18,500	20,000	19,400	23,650	21,010	—
瑞 西	1,900	8,000	10,570	10,260	11,000	10,560	10,450	—
白 耳 義	6,300	13,100	10,450	10,400	9,800	9,600	9,416	—
波 蘭	948	2,640	4,620	5,280	7,260	7,000	9,660	—
加 奈 陀	—	—	5,390	5,560	7,117	7,600	10,104	—
チエツコ スロバキア	630	2,200	5,060	5,500	5,650	5,300	6,380	—

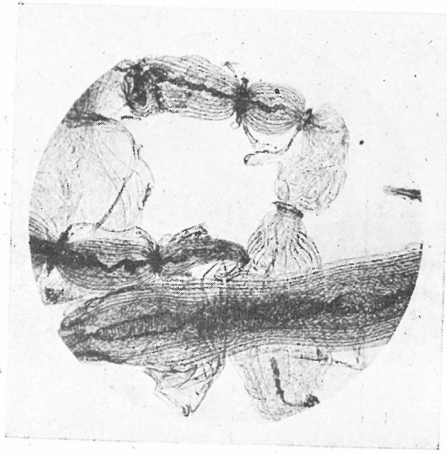
1934年の人絹の世界産額及消費量

年 次	單 位 1,000 噸			%		
	1934	1933	1932	1934	1933	1932
ビスコース糸	306,15	256,15	196,55	88,6	88,4	88,3
醋酸 絹	30,40	22,60	16,70	8,6	7,8	7,5
銅 絹	15,20	9,30	7,75	4,3	3,2	3,5
硝 化 綿 絹	1,75	1,75	1,60	0,5	0,6	0,7
總 計	353,50	289,80	222,60	100,0	100,0	100,0

最近 5 ケ年間光棉生産高 (單位 1,000 封度)

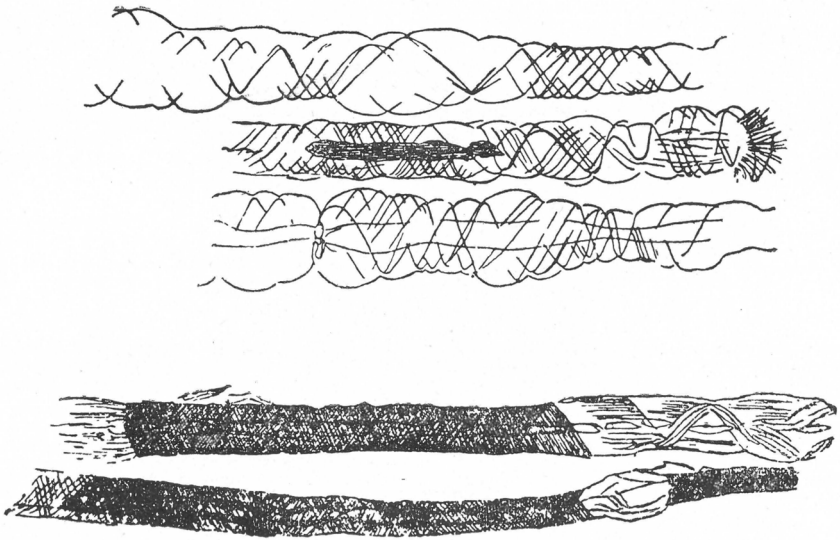
	1931 年	1932 年	1933 年	1934 年	1935 年
佛 蘭 西	—	1,650	2,200	4,400	8,000
獨 逸	5,500	6 600	9,900	16,500	30,000
英 國	1,200	2,200	2,750	3,300	10,000
伊 太 利	1,400	9,400	11,000	22,000	66,000
日 本	—	550	963	4,720	13,624
和 蘭	—	—	—	—	500
波 蘭	—	365	440	665	715
合 衆 國	830	1,100	2,100	2,200	5,000
合 計	8,980	21,685	29,353	53,785	133,839

第 1 圖



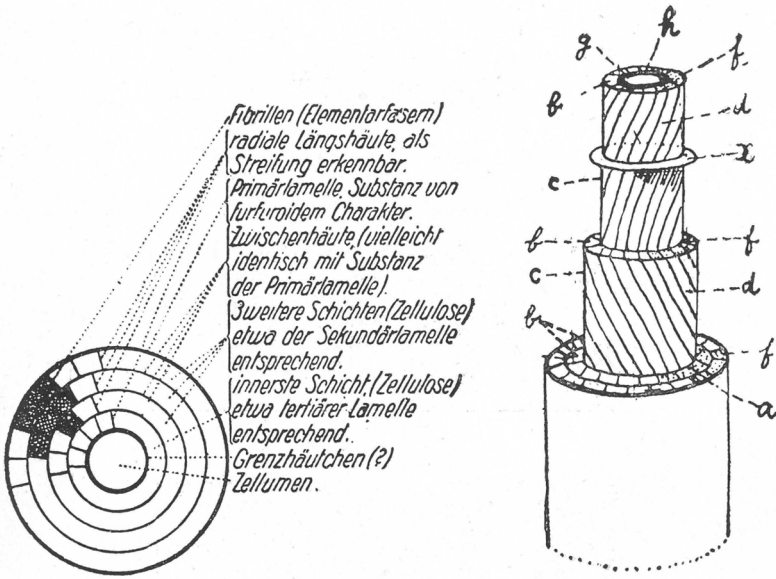
膨潤綿繊維の壁層

第 2 圖



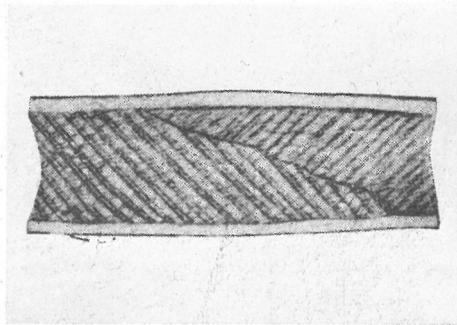
膨潤綿繊維フィブリル螺旋形

第 3 圖



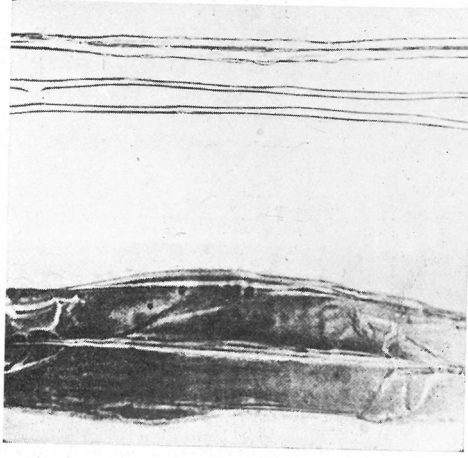
Lüdtke氏纖維素纖維構造模型圖

第 4 圖

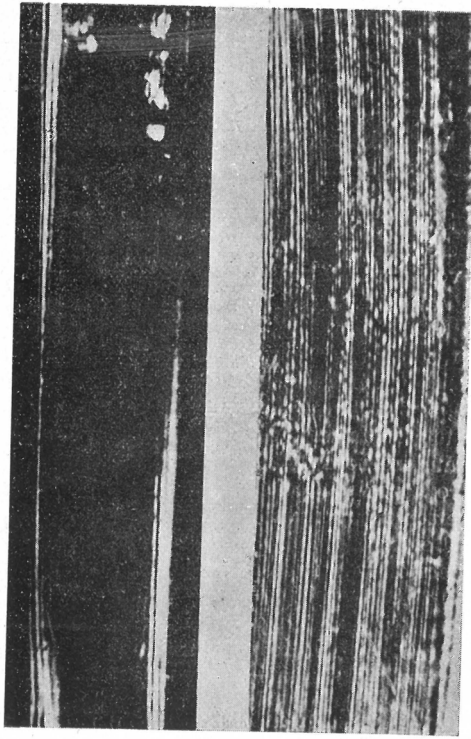


膨潤針葉樹假導管壁の構造

第 5 圖 蠶 糸



第 6 圖



家 蠶 糸

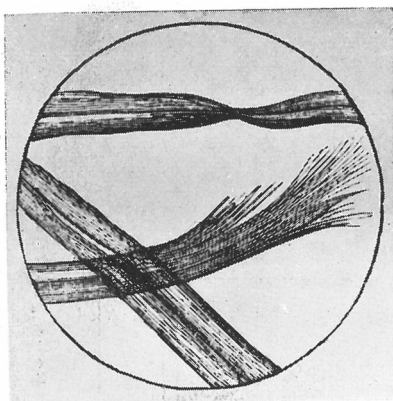
柞 蠶 糸

第 7 圖



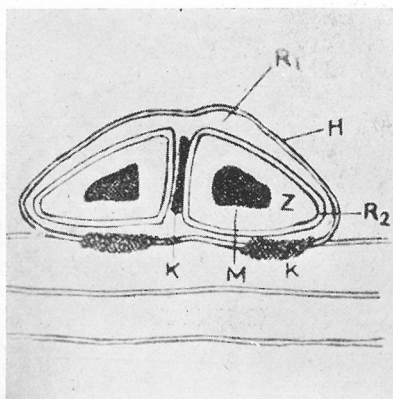
柞蠶糸橫斷面

第 8 圖



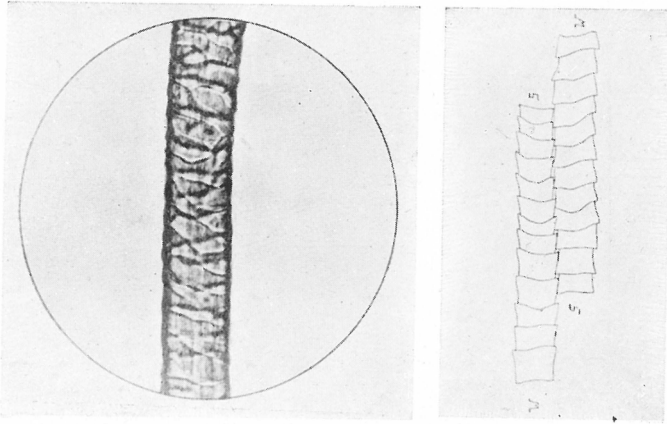
柞蠶糸

第 9 圖



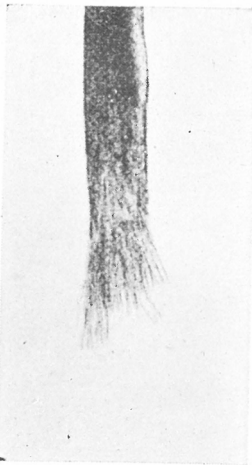
繭糸構造

第 10 圖



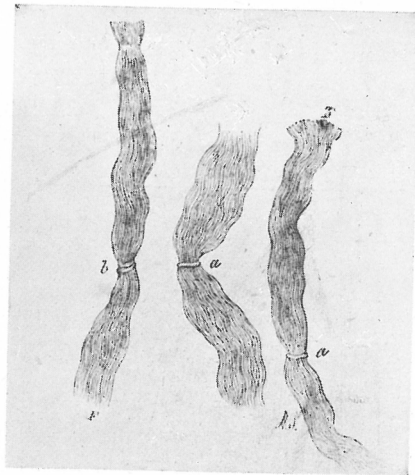
羊 毛

第 11 圖



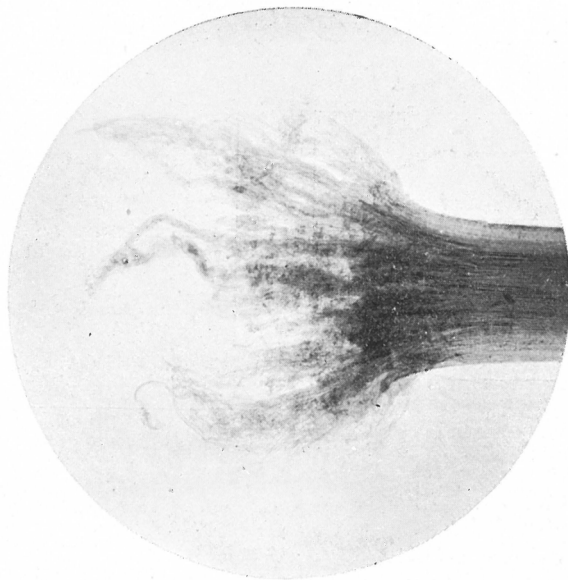
羊 毛

第 12 圖

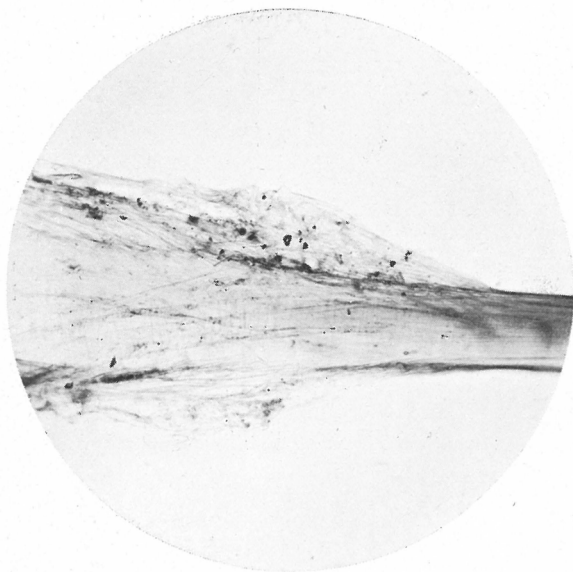


結 締 組 織

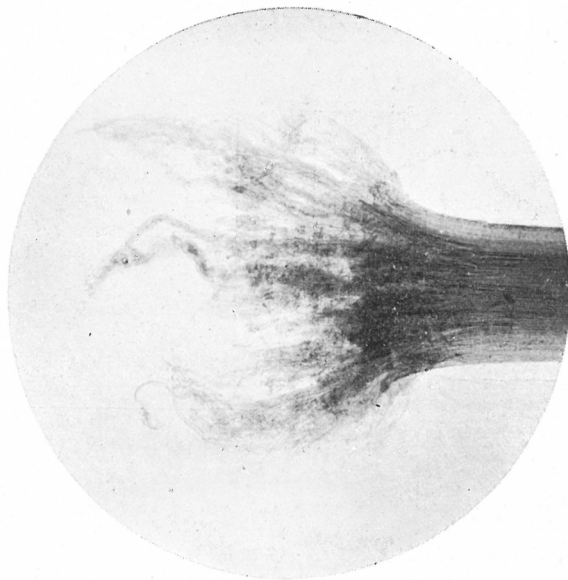
第 13 圖 眞珠貝固着纖維



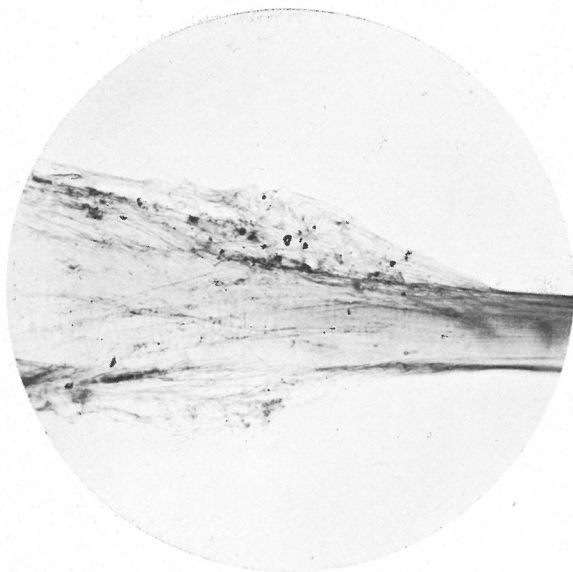
第 14 圖 眞珠貝固着纖維



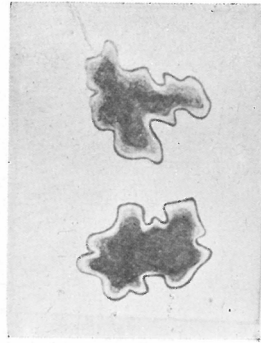
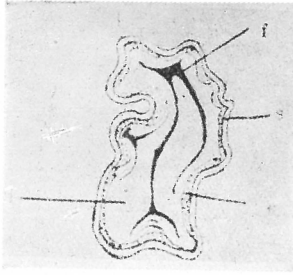
第 13 圖 眞珠貝固着纖維



第 14 圖 眞珠貝固着纖維

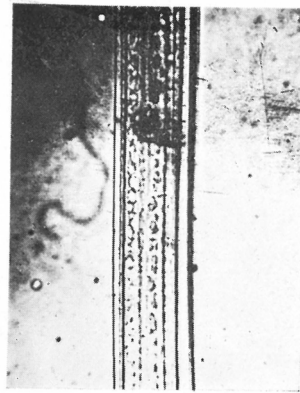
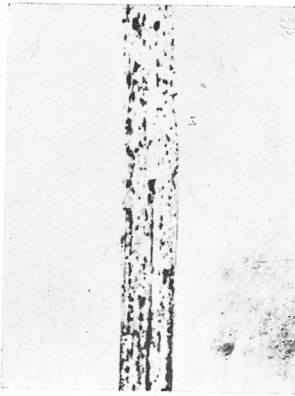


第 15 圖



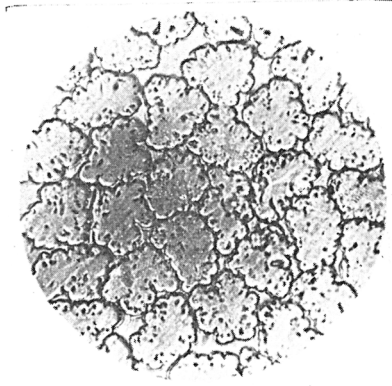
ビスコース絹糸

第 16 圖



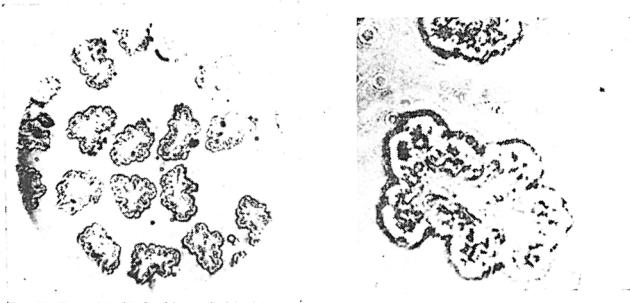
エムルジョン中空人絹

第 17 圖

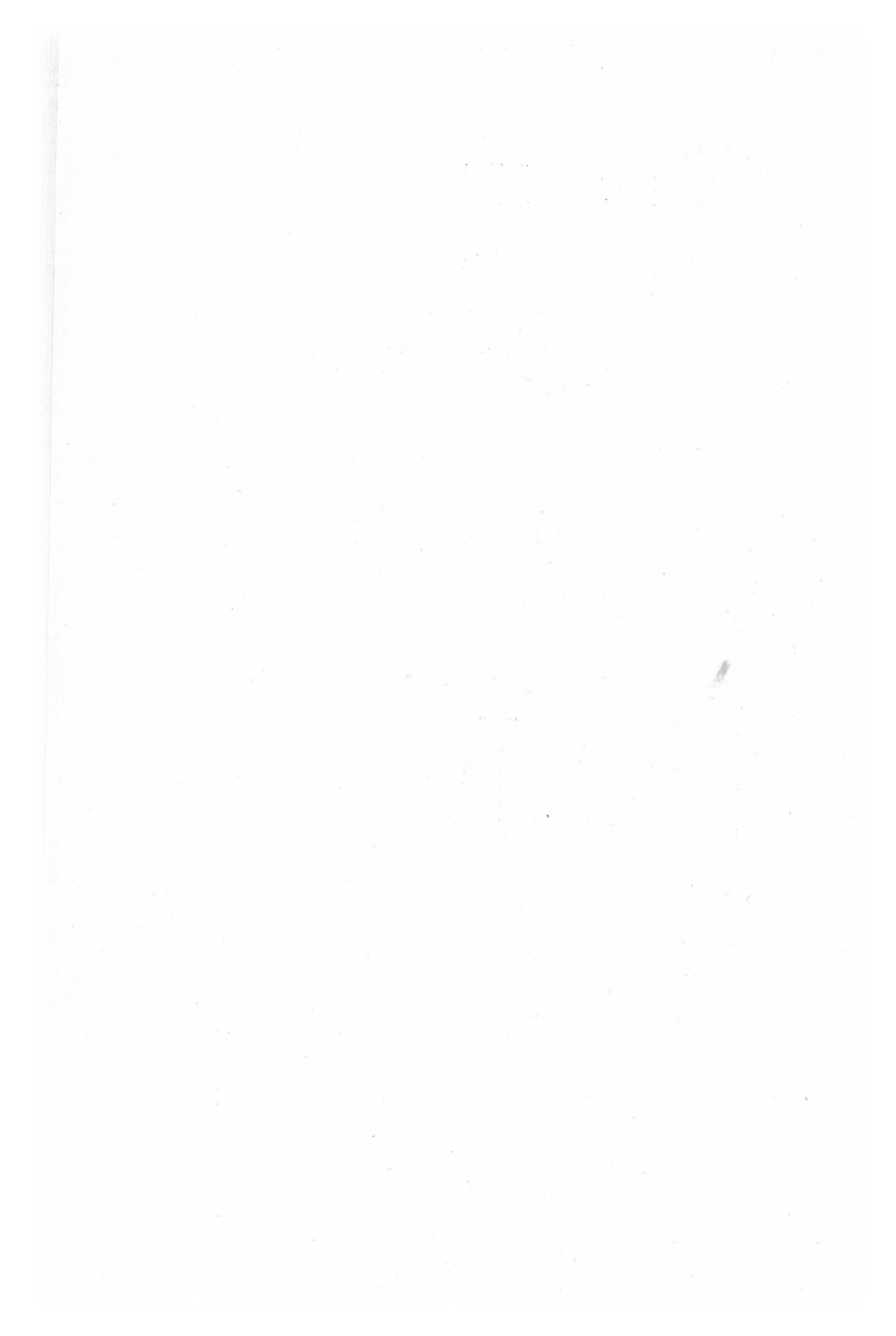


エムルジョン中空人絹横断面

第 18 圖



エムルジョン中空人絹



纖維のミセル並に分子構造と 將來の化學纖維

理 事 京都帝大教授 櫻 田 一 郎
工 學 博 士

私の演題は「纖維のミセル並に分子構造と將來の化學纖維」となつて居ります。茲に申します纖維は勿論紡織纖維の意味であります。

1, 紡織纖維の原料は高分子體たるべき ことに就いて

紡織纖維として必要なのは何ういふ條件であらうかと考へて見ますと、色々澤山ありますが、第一それが固體であるといふ事が必要であることは勿論でありますし、それから溶解或は熔融し難い、化學的に分解し難い、即、變質し難いこと、機械的の彈性或は可塑性が無ければならないとか、また強度が高くなければならないとか、非常に澤山の條件があります。今日は色々さういふ條件を挙げることは止めまして、さういふ主として物理的條件を具へてゐる物質は化學的に見て何ういふ物質であるかと言ふと、分子量の大きい所謂高分子物質であります。

2, 高 分 子 體 の 分 類

高分子物質を分類すると何ういふ風になるかといふ事から簡単に考へて見て、目的の化學纖維の事に及ぼし度いと思ひます。

第 1 表 高 分 子 體 の 分 類

天然高分子體, 合成高分子體 (低分子體の重合或は縮合物)

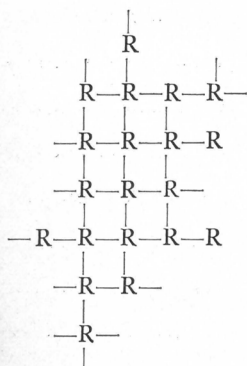
天然高分子體					
無 機 物			有 機 物		
金 屬	珪酸鹽化合物		炭化水素	炭水化物	蛋 白 質
例 鐵	石 綿		ゴ ム	纖 維 素	絹(フィブロイン)
銅	硝 子		グッタメルカ	澱 粉	毛(ケラチン)
				ガラクトン	コラーゲン
				マンナン	カゼイン
					アルブミン

合成有機高分子體

例	合成有機高分子體		用途
	重合或は縮合が 一次的にのみ 起るもの	重合或は縮合が 二次元的或は三次元的に 起るもの	
ポリスチロール	$\begin{array}{c} \\ R \\ \end{array}$	ベークライト	$\begin{array}{c} R \\ \\ -R-R-R-R- \\ \\ -R-R-R-R- \\ \\ -R-R-R-R- \\ \\ -R-R- \\ \\ -R- \end{array}$
ポリアクリル酸	$\begin{array}{c} \\ R \\ \end{array}$	ポリロパス	
ポリエステル	$\begin{array}{c} \\ R \\ \end{array}$		
ポリ酸アミド	$\begin{array}{c} \\ R \\ \end{array}$		
合成繊維	$\begin{array}{c} \\ R \\ \end{array}$	主として	
合成樹脂	$\begin{array}{c} \\ R \\ \end{array}$	合成樹脂	

先づ高分子體は天然の高分子體と合成された高分子體との2種類あります。天然の高分子體に何ういふ物があるかといふと、まづ無機物と有機物と2つあります。無機物としては金屬とも1つは珪酸鹽の化合物であります。金屬として銅や鐵のやうな物は實際或程度紡織纖維として使はれてゐる。卑近な例としては、防弾チョッキなどは紡織纖維として使はれてゐる1つの例でありますが、併しかういふ物より更に多く實用の可能性を有つてゐる物は石綿及び硝子であります。併しそれは學問上もさういふ風に考へて見ることが出来るといふ意味合で、本當の典型的な紡織纖維として考へられないのであります。典型的な紡織纖維としては有機物であります。有機物を分類しますと炭化水素、炭水化物、蛋白質其他であります。炭化水素の中に屬するのはゴムとかグツタペルカ、之等は或る意味で紡織纖維として使はれてをります。其の次の炭水化物は綿とか今の人造絹糸或は光棉等を形成して居る纖維素、それから紡織纖維には使はれてをりませんが、澱粉或は之も現在紡織纖維に使はれてをりませんが、ガラクトンとかマンナンであります。其の次は蛋白質で其典型的なものは絹のフィブロイン、それから毛髪及羊毛等のケラチン或はコラーゲン——かういふやうな物は或る程度紡織纖維に現に使はれてをり、又使ひ得る可能性のある物であります。カゼインは天然には紡織纖維ではないが御承知の通りイタリーあたりで造つてゐる人造纖維は牛乳カゼインよりなるものが有ります。アルブミンなんかも普通知られてゐる蛋白質で、カゼインと同様の意味で學術的には人造纖維の材料になり得ます。また無機物として或る意味で硫黄なん

かも入れて良いと思ひます。今のは天然の高分子體の分類でありますが、次に合成有機高分子體を分類しますと、重合と縮合が1次元的に起る物、即ち重合或は縮合が1方の方向にのみ成長して行く物（ —R—R—R—R—R—R— ）、これの例は御承知のポリスチロール、ポリアクリル酸、ポリエステル、ポリ酸アミド、——かういふのがあります。今日はかういふ事を申すのは目的ではありませんから、只有るといふことだけにして置きますがこのやうな合成された高分子體は何ういふ目的に使はれるかと言ふと、所謂化學纖維材料に使はれるわけであります。それから又合成樹脂の材料、合成ゴムの材料になり得ます。化學的にかういふ風に分子が非常に大きくなつて行く其の起り方が1次元的に1方の方向にのみ起らずに、2次元或は3次元の重合或は縮合が起るとしますと次のやうに反應してゐるであらうと考へられます。



ベークライト、ポロパスといふ物は全體このやうにして合成されてゐると考へられて居るのであります。これらは大部分合成樹脂に使はれるのでありまして、分子が大きくなり、2次元或は3次元になると溶かし難い。溶かし難いから一度溶かして糸にするといふやうな事はむづかしいわけでありまして。それで自然合成樹脂塗料なんかに餘計使はれてをります。人造纖維の材料として

可能性が全然無いわけでなく、或る意味で合成纖維の材料にもなるのであります。現在の處としては合成樹脂の材料であります。

3, ミセル構造

第2表 ミセル構造

a. ミセル模型

Nägeli, Herzog, Meyer, Mark 等の模型

Gerngross 等の總狀ミセル

b. ミセルの形

球狀(例 澱粉), 棒狀(例 纖維素), 平板狀(例 羊毛)

c. ミセルの配列

通常纖維組織(例 麻類), 螺旋狀纖維組織(例 木綿),

環狀纖維組織(例 セロハン),

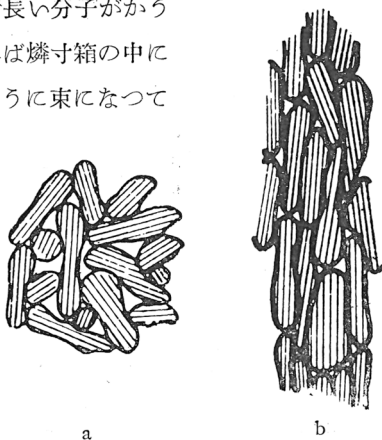
次にミセル構造でありますが、種々の天然高分子體例へば纖維素、澱粉、フィブロイン等は小さい結晶性の粒子、即ミセルから出来てゐると言はれてゐます。ネーグリ(Nägeli)に依り初めて唱へられヘルツォグ(Herzog)マイヤー(Meyer)マーク(Mark)等に依り繼承せられたミセルの模型は大體第1圖の如くであります。圖で1個の石の如く見へるのが1個のミセルであります。それからかういふ風なミセルの模型を多少モディファイしてゲルングロス(Gerngross)等が最初ゼラチンに就て考へたのが第2圖の總狀ミセルであります。纖維素其他に對しても次第に此様な考へ方が一般化して來て居るようであります。圖で紐の如く見へるのが後に述べる1本の主原子價の鎖で、是が規則的に平行に配列した部分がミセルの本體で不規則な部が總(ふさ)であります。ミセルの形は普通の結晶ほど正確な規則的なものではありませんが、大體の形を分類しますと、略々球いもの、棒狀のもの、平い板狀のものとなります。併し球狀と言つても正確な球狀と言ふのでなく、大體の意味であります。多くの研究者によつて澱粉などのミセルは大體球狀をしてをると考へられて居ます。棒狀といふのは普通の纖維素、それから羊毛のミセルは平板狀だらうといふ事になつてをります。

それから纖維の中でミセルが何ういふ風に並んでゐるかと言ふと普通の纖維組織に於てはミセルが——是は小さくて顯微鏡でも見えないのですが——大體1つの方向に平行に並んでゐるのであります。麻類、ラミーなんか皆さうであります。それから棉のミセルなどは長さに平行ではなく是に對し螺旋狀に配列してゐるのであります。それから表にはセロハンと書きましたが尙よい例としてパーチメント・ペーパーなんかは環狀纖維組織であります。即小さい結晶ミセル——が其1軸を z の平面に平行に配列して居ります。さう云ふ事はX線で見ると或程度までよく判るのであります。

〔以下幻燈説明〕

第 1 圖 参 照

之はマイヤーのミセルの模型で長い分子がかういふ風に平行に並んでゐる。例へば燐寸箱の中に澤山のマツチの軸が並んでゐるやうに束になつて並んでゐる。普通の化學纖維もミセルは大體此の様な構造でミセルの配列は a のやうに不規則でなく、b のやうに大體纖維の長さに平行に並んでゐます。



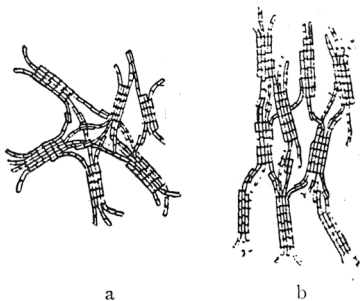
第 1 圖 Meyer のミセル模型

第 2 圖 参 照

之は Gerngross のミセルの模型でありまして、さつきの燐寸箱のやうなミセルでなく、總が澤山絡みあつて、色々なミセルの形になつてをります。

かういふ風にミセルが平行に並んで居りますと通常の纖維組織が出来ま

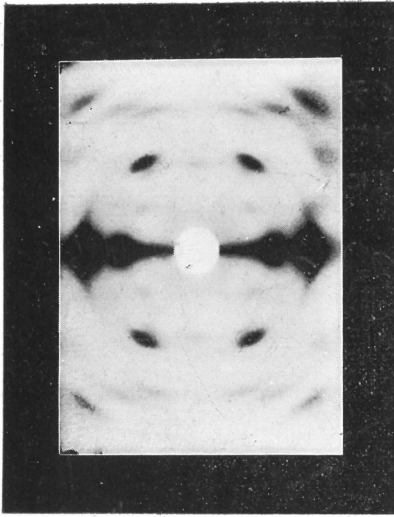
す。蠶の糸、羊毛、ラミー、皆かういふ風に並んでゐる。木棉の場合は前にも述べたやうに或る程度角度を有つて螺旋状になつてゐます。人造纖維も紡絲の際に適當に引つ張つてやると云ふやうな操作をすると大體通常の纖維組織に近くなります。



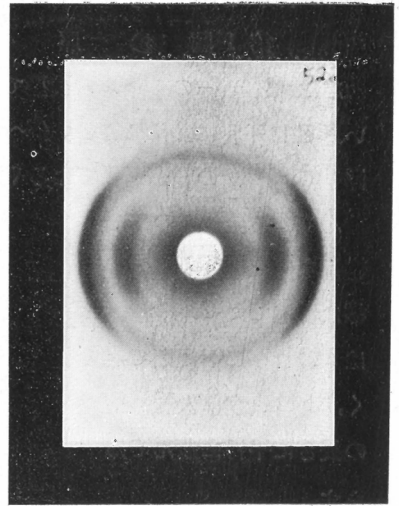
第 2 圖 Gerngross のミセル模型

第 3 圖 参 照

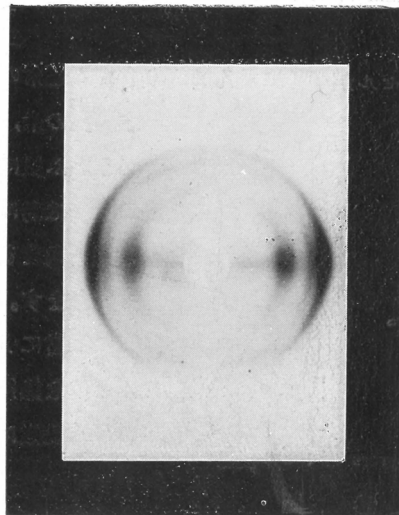
之は天然の纖維素の X 線寫眞を撮つたのでありますが、纖維の方向に長さに平行にミセルが配列してをります。



第3圖 天然ラミー(通常纖維組織)



第4圖 棉毛(螺旋狀纖維組織)



第5圖 天然ラミー(環狀纖維組織)

第 4 圖 参 照

之は棉でありまして、ミセルの配列が段々螺旋形になりまして黒い干涉が前の圖のように點でなく半月形に長さが長くなつて來てをります。

第 5 圖 参 照

之はパーチペント・ペーパーなんかの與へる圖で、環狀纖維組織をなしてゐます(註 圖は90°回轉して横にして見た方がよい)。

4, 分 子 構 造

第 3 表 分 子 構 造

- a. 原子の直線的配列 纖維素(ラミー, 木棉, 人絹, 光棉), 從來の見解に依る絹フィブロイン, 引き伸ばしたゴム及羊毛

原子の屈縮的配列 引き伸ばさない羊毛, 澱粉?

原子の螺旋的配列 引き伸ばさないゴム

上記の種々の配列の組み合わせ 我々の見解に依るフィブロイン

- b. 主 原 子 價 鎖 纖維素, 澱粉

主 原 子 價 網 種々の蛋白質

主 原 子 價 格 子 ヴアルカナイズしたゴム

今のがミセルの構造でありまして、今度は分子は何ういふ風になつてゐるか。燐寸箱には入つてゐる1本の燐寸に相當する分子の構造は何ういふ風に出来てゐるかといふのでありますが、それには原子が直線的に配列してゐるもの、屈縮的に配列してゐるもの、螺旋的に配列してゐるもの、又それ等を組合はせたものが考へられるわけであります。原子が眞直に配列してゐるものはラミー、木棉、或は人造絹糸其他光棉等を造つてゐる纖維素であります。絹のフィブロインも從來の考へに依ると。かういふ配列をしてをり、ゴムを引伸した時も羊毛を引延ばした時も、かういふ配列になります。

引伸ばさない羊毛では或る程度縮んだ配列をしてをります。澱粉も或る程度縮んだ配列であると云はれて居ります。引伸ばさないゴムの分子は原子

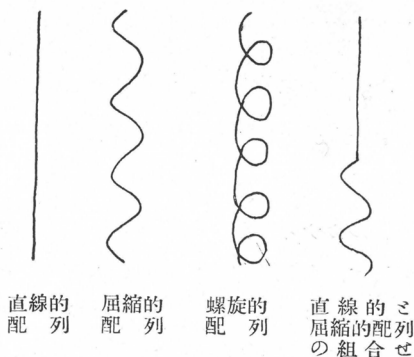
の螺旋的配列で出来てをります。

原子の配列方法に就いてもう少し見方を變へますと、原子が集つて分子を造りますが、1 次元的に 1 本の鎖のやうになつて分子が出来る場合と、網目狀に 2 次元的にして出来るのと、3 次元的に空間格子を造つた分子が出来るのと、3 つに分類出来るわけであります。1 本の原子の鎖から分子が出来てゐると考へられるのが纖維素、網目狀から出来てゐると考へられるのが Astbury 等の研究に依る羊毛ケラチンとか他の複雑な蛋白質、それから他の研究者の研究に依りますと、ヴァルカナイズしたゴムが 3 次元的に構成されてゐると考へられてゐます。

第 6 圖 参 照

はじめは眞直な纖維素等の分子、次は羊毛で普通の羊毛は分子自身がか

第 6 圖 分子内に於ける種々の形式の原子配列

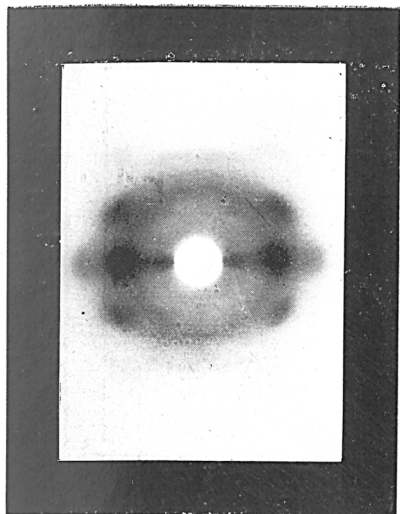


ういふ風に縮れてゐる。それから之がゴムのスパイラル、ゴムの分子自身がかういふ風になつてゐます。前のと(羊毛)之とは正確に區別することはむづかしいですが、こゝう考へた方が美しい。之を伸ばすと眞直になつて来る、即引き伸ばさない

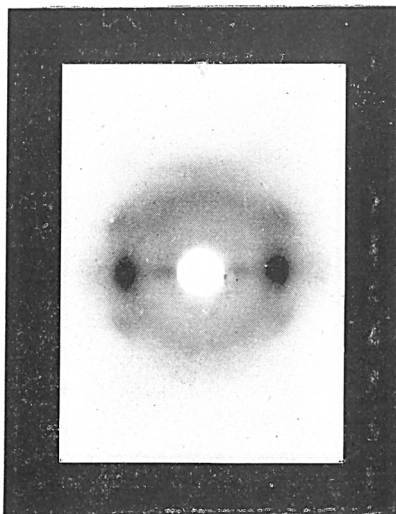
纖維素分子と同様になります。

絹フィブロインなども分子は直線的配列をしてゐると一般に云はれて居りますが、それでは X 線圖の完全な説明がし難い。1 部分は直線的に配列して 1 部分は羊毛と同じやうな屈縮的な配列をしてゐると考へるのが我々の最近の研究に依れば妥當であります。絹フィブロインは羊毛ほど弾性はありませんが、普通の纖維素から成つてゐる纖維よりも非常に弾性が多いといふ事が之によつて何等無理無しに考へられるのであります。

第 7 圖 参 照



第7圖 未精練家蠶糸



第8圖 再生絹糸

之は精練しない蠶の糸の圖でありますが、一寸見難いですが、此處に干涉點があります。セリシンのためだと言ふ人もありますが、完全に精練してもこの干涉は全く無くなつてしまはないのであります。また此圖では殆ど全く判りませんが、此處に從來知られて居ない干涉が有ります。

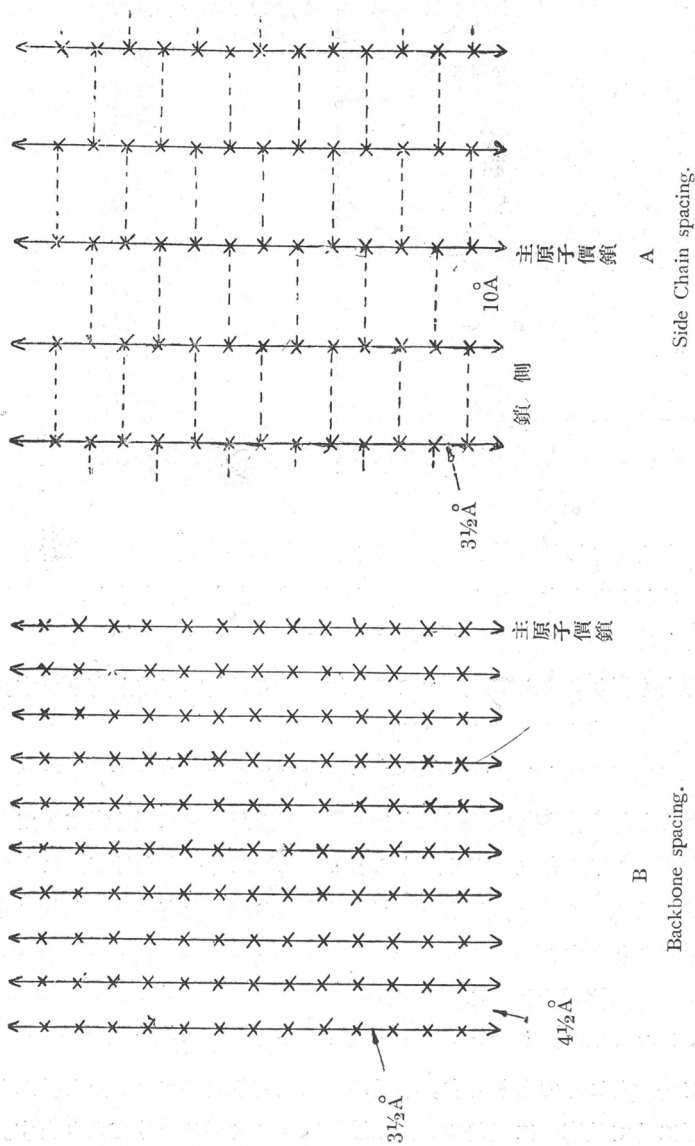
第8圖 參 照

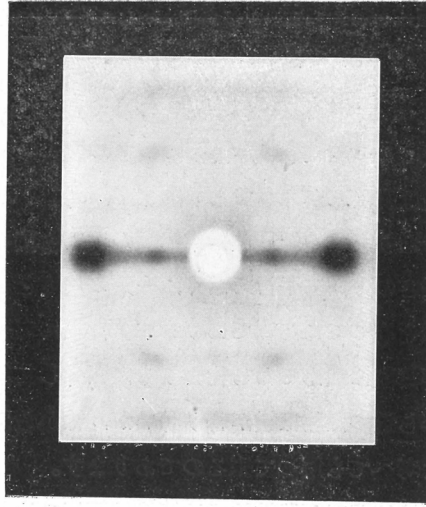
再生絹糸にもかういふ干涉が出来て來るのであります。圖では一寸見えませんが引伸さない羊毛にも是に似た干涉が非常に強く出て來てゐます。さういふ干涉を説明するためにあゝいふ風に考へたわけで、こちらの方の部分は羊毛に近い。かういふ複雑な分子の構造を有つたのが絹フィブロインであります。

第9圖 參 照

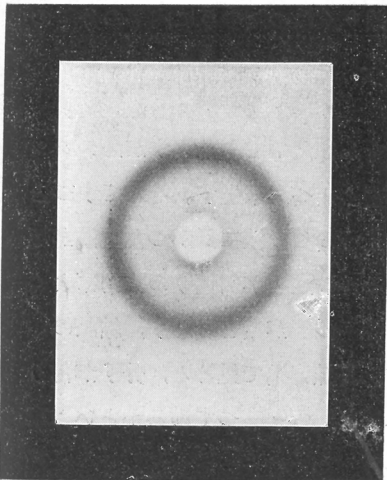
是が一般の蛋白質のモデルであります。BはAを横から即ち90度廻轉して見たところであります。羊毛の時には何うなつてゐるかと言ふと、Aの圖に於て映寫面に直角の方向に波形になつて居るわけであります。即ちBの $4\frac{1}{2}\text{\AA}$ と云ふ規則的な間隔がなくなります。したがつて引伸さない羊毛では其 $4\frac{1}{2}$ の干涉が殆ど出て居らないのであります。

第 9 圖 Astbury に依る蛋白質ミセルの模型

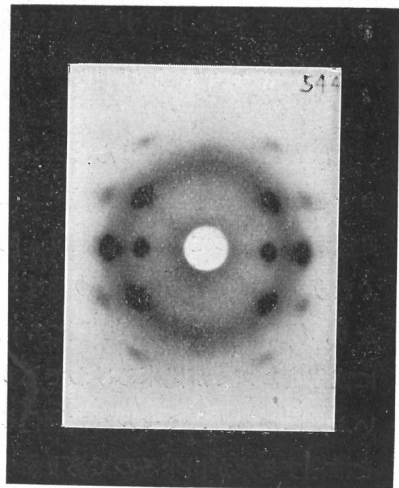




第 10 圖 張力をかけたラミ



第 11 圖 引き伸ばさないムゴ
ラテックス糸



第 12 圖 約 7 倍に引き伸ばし
たゴムラテックス糸

5, 纖維の機械的性質とミセルの配列及 分子構造との關係

A 通常纖維組織と螺旋狀纖維組織の比較

通常の纖維組織はミセル及分子が纖維の長さの方向に大體平行に配列してゐるもので、之は麻などがさうであります、大體ヴィスコースの光棉がさういふものであります。螺旋狀纖維組織の物は前にも述べたように、ミセルの配列が長さの方向に平行でなく、一定の角度を有して居るので、綿もさういふ組織を有つてゐる物であります。簡単に考へても螺旋的に並んでゐる物の方が眞直に並んでゐる物よりも、引伸し其他に對して弾力があるわけで、麻から造つた物は皺が寄り易いが、綿から出來た物は皺がより難いといふ事を考へても解つて來るのであります。

B 原子の直線的配列と屈縮的或は螺旋的配列の比較

天然の纖維素纖維は引張つてもよく伸びないし、人造纖維でヴィスコースの糸などはよく伸びるが、一度伸ばすと元へ戻らない。羊毛は可成引伸ばしても又よく縮んで來る。之は Astbury 等の貴重な研究に依ると、分子自身の性能であります。羊毛は外形が曲りくねつたやうに内部の分子の形も波形になつてゐるからであります。

第10圖 參 照

之は天然のラミーにうんとテンションをかけたのでありますが、テンションをかけると干渉點が非常に横に巾が廣くなつて來ます。それでずつと此處が黒くなつて來ます。其れと同時に先刻のこの縦に長かつた干渉が短くなります。要するに引張りますからミセルの配列が引張りの方向によくなり、縦巾が短くなり、引張つたために分子の形が殆ど變らず、結晶の中に或程度ヒズミが出來るけわであります。X線寫眞で見ると、分子が何ういふ風になる、又ミセルは大體何ういふ風な配列を有つてゐるかといふ事を推察する事が出來るのであります。

兎も角先刻のあゝいふ風な纖維素の場合は幾ら引張つても分子の形は變らないような原子の配列をとつてゐる事は明かであります、新しい事は先に述べたアストブリの研究でスチームの中で羊毛を 100% ほど引伸しま

すと、X線圖は蠶のフィブロインの構造に幾らか似寄つて來る。引伸ばされた羊毛の分子は絹と同じやうな構造になり、放すと又元へ戻る。之が羊毛の有つてゐる弾性の原因であると考へられます。

第11圖及第12圖 參 照

是が引き伸ばさないゴムのラテックスの糸で、其次がラテックスの糸を7倍に引伸したのでありますが、糸を引張つたために螺旋狀の分子自身も引き伸ばされ、それが規則正しく並んで來てゐる。

引伸ばされたゴムの分子はパラフィン分子の形と同じであるといふ事は矢張りマイヤー、マーク等の見解から現在認められてゐる處なのであります。

6、現在の化學纖維

人造羊毛——纖維素光棉の國產品と外國品、蛋白質で造つた光棉——ラニタールなどの比較。

第13圖及第14圖 參 照

之は普通のヴィスコースの人造絹糸、ラミーなどと同じく纖維素であるが圖はぼんやりしてゐる。或程度ミセルが平行に配列してをりますが、其の平行度が悪いから不規則になつて來る。

第15圖 參 照

是は先程喜多先生からも御話の有つたりリエンフェルド法の人造絹糸でミセルの配列は非常によくラミー等と大差なく強度は非常に大であります。

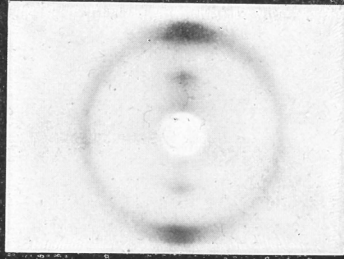
第16圖 參 照

是はベンベルグ法の銅絹でミセルの定方位配列はやはり優れて居ります。他の條件は大體同じとしてミセルの配列が良い程纖維の強度は大で伸度は悪くなると云ふ事實が理論的にも實際的にも一般に認められて居ます。

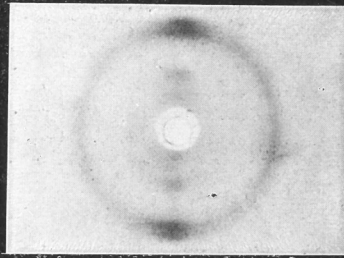
第17圖及第18圖 參 照

之が所謂光棉と名付けられ或はステープル・ファイバーとか人造羊毛、人造棉とか言はれる物の外國品即フィブロ、こちらがヴィストラであります。ミセルの配列はリエンフェルド絹程ではないが相當よい。

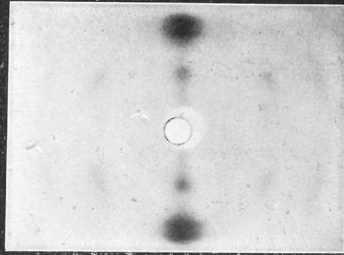
第19圖及第20圖 參 照



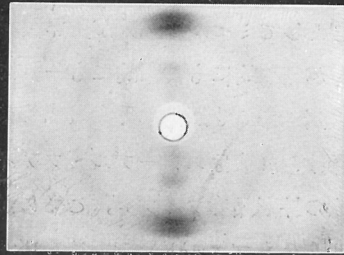
第13圖 國産普通人絹(1)



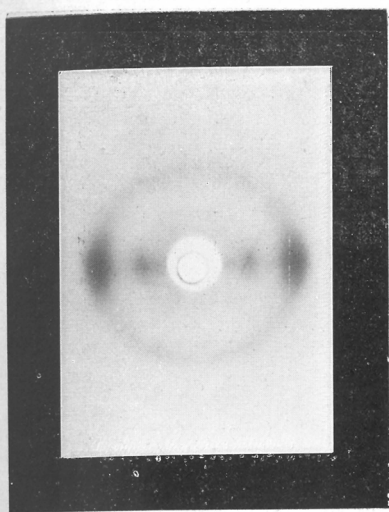
第14圖 國産普通人絹(2)



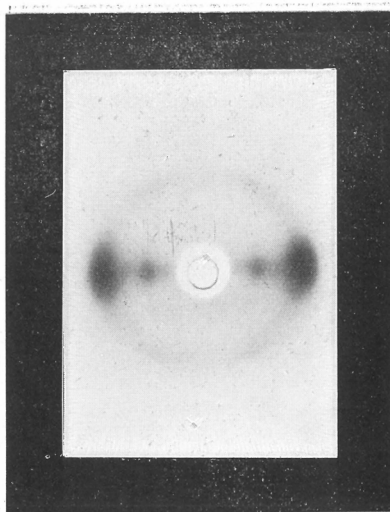
第15圖 リ、エンフエルド絹



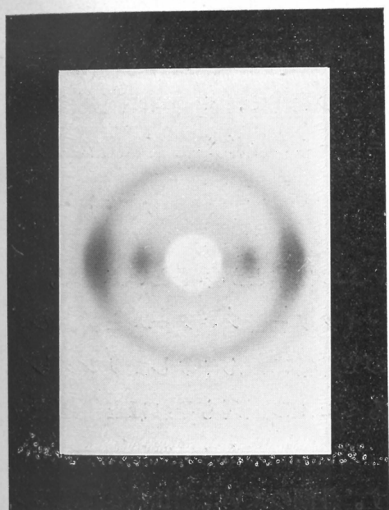
第16圖 旭ペンベルグ銅絹



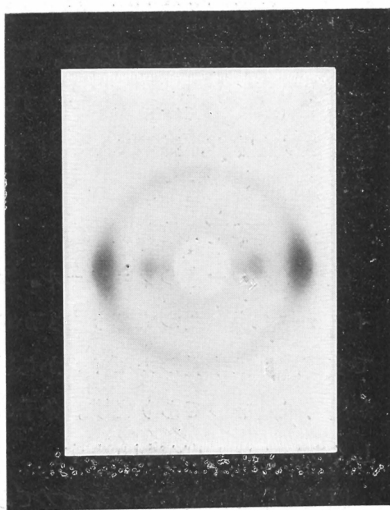
第17圖 フ イ ブ ロ



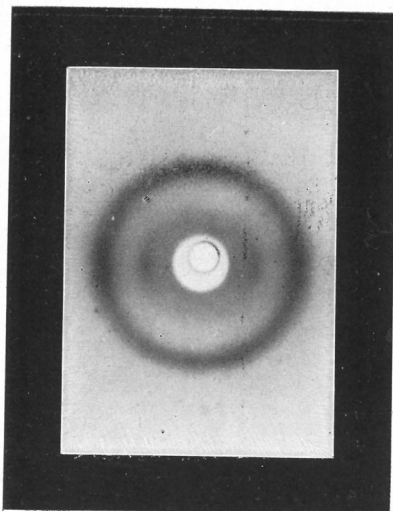
第18圖 ヴ イ ス ト ラ



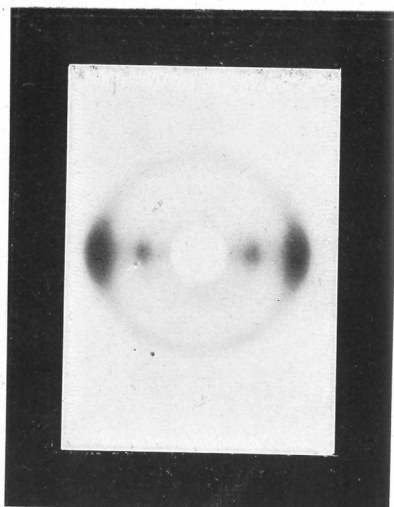
第19圖 國産光棉(1)



第20圖 國産光棉(2)



第 21 圖 國産中空光棉



第 22 圖 國産艶消光棉

是は國産の普通の光棉で、ミセルの配列は普通の人絹程度であまりよくありません。

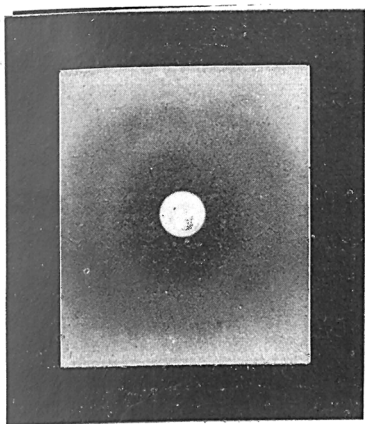
第21圖及第22圖 参 照

之は中空の光棉であります。此中空光棉はミセルの配列が良くなく、干渉は殆どリングになつて居ります。次は艶消の光棉で、ミセルの配列は普通でありますが、艶消に用ひた酸化チタニウムの干渉が明瞭に出て居ります。

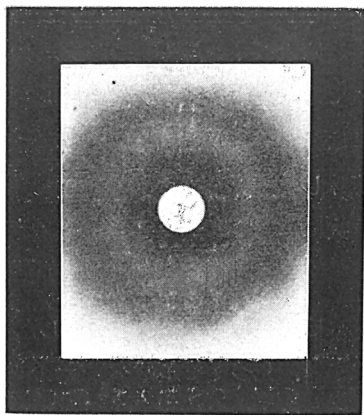
第23圖及第24圖 参 照

之はイタリー産のラニタール。ランといふのは羊とか羊毛といふ語で、イタリーで出来たのでありますからラン・イタリー即ラニタールと言ふのですが、之は牛乳のカゼインから造つたので非常にぼんやりしたリングしか出て来ないのであります。分子の配列もミセルの配列もそれほど規則正しくないといふ事が判ります。

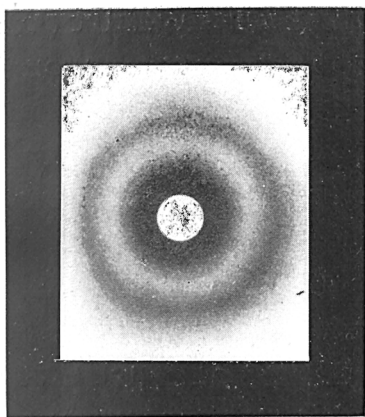
原板の寫眞は幾らかシャープであります。外側の太い干渉は計つて見ると、 4.5 か $4.6\text{\AA}$ に相當します。ラニタールは蛋白質から造つた人造羊毛でありますが、其の分子の構造は羊毛と違つて分子が長く引き伸ばされた蛋白



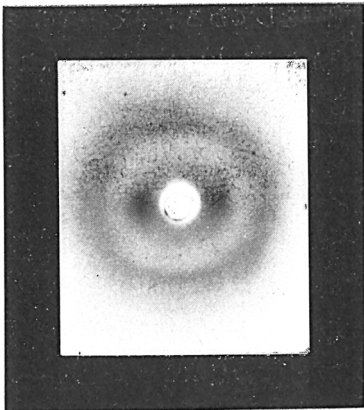
第23圖 ラニタール(其儘)



第24圖 ラニタール(約2倍の長さに引き伸ばしたもの)



第25圖 カゼイン粉末



第26圖 羊 毛

質が主成分であるといふ事がわかります。勿論かういふ干涉輪がぼんやりしてゐるのでありまして、或程度縮れがあつた部分がある——それがX線に現れて来ないといふ事もあります——さういふ蛋白質を原料として造つた人造羊毛、即ちラニタールに天然の羊毛ほどの大きい弾性或は強度を期待出来ないと思はれるわけであります。

第25圖及第26圖 参 照

之はカゼインから造つたラニダールと比較の爲に撮つたカゼインのX線圖であります。圖はラニタールと同様ですが是より遙に鮮鋭であります。是は結晶がより規則正しく出来て居るか、或は結晶粒子のより大きい事を意味します。

次に羊毛のX線圖ですが此事に就ては既に述べましたから省略します。

7, 將來の化學纖維

次は將來の化學纖維を何うしたら良からうといふ問題であります。

a. 先づミセルの螺旋狀配列並びに木棉の化學的加工

現在の人造纖維のミセルが全てと言つても良いほど、大體通常の纖維狀配列をしてゐる。其ミセルに螺旋狀配列をさしたら少くとも或意味で木棉程度の機械的性質を具へしめる事が出来るだらうと考へられるのであります。實際工業的に行ふ事は困難で先づ手近かな處は天然にミセルが螺旋狀配列をしてゐる木棉を使つて、木棉の品質を羊毛に近い物にしてやつたら良からうかといふ事が考へられるのであります。我々が考へ易いのは木棉を醋酸化して醋酸纖維素にする。それを今までは皆1度溶かして糸にするのでありますが、溶かさずにその儘使つてやつたら良いと思ひます。我々の2,3年來の研究に依りますと、割に簡単に木棉を纖維狀のまま醋酸化する事が出来るのであります。御承知の通り醋酸纖維素は普通の纖維素に較べて比重が輕くて丁度羊毛や蠶の糸に匹敵して來ますし、彈性的性質が向上する事もよく解つてゐる事であります。實驗室では相當簡単に出来るやうになつてゐるのでありますから、かういふ物をもつと研究して又醋酸纖維素では色々の物質を適當に混入し、含有せしめたりする事が出来ますからかういふ物の品質をもつと向上さす事が出来たら或程度人造羊毛の代用になりはしないかと、かういふ事も尙研究して見度いと思つてゐます。此他には色々方法がありましようが、螺旋狀の配列を取らすのはむづかしいから既に取つてゐる物を材料にしようといふのであります。またすこし意味合は異ひますが現在の普通の纖維素光棉を纖維狀の儘醋酸化して是を耐水性にし比重を輕くする事が出来ます。

b. 次は羊毛は原子が屈縮的配列をしてゐるから、さういふ物質を見付け出すか或は合成してやつたら良いといふ考へであります。澱粉はさういふ構造を有つてゐると考へられてゐますから、それを先づ醋酸化して溶かして使つたら良からうといふのでありますが、從來溶解性のものが出来てゐないので我々は2年前可溶性の醋酸化澱粉等を造つたのであります。そしてそれから醋酸化澱粉等の皮膜を造りましたが、弾性と云ふ點では今までの處では皆否定的の結果しか得てゐません。しかしまだ此研究を放棄するのは早いと思ひます。

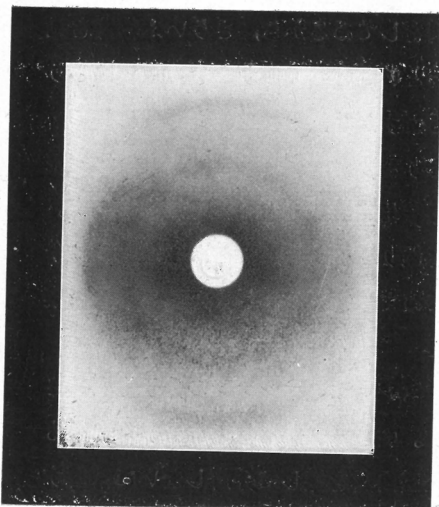
後程 X線寫眞をお目にかけますが、コンニャクマンナンの分子も引伸された恰好でなく縮んだ恰好であります。引伸された恰好を有つた蛋白質も澤山ありますが、縮んだ分子を有つた蛋白質を探して分解しないで溶解する物を發見して人造羊毛を造るとか、混ぜてやるとかしたら良からうと思はれます。其他先刻喜多先生のお話の合成ゴム類似の合成化學纖維材料の合成方法も考へられてしかるべきであります。

c. 原子の直線的配列をした纖維素に原子の屈縮的或は螺旋的配列をした高分子體の結合(例へが醋酸纖維素とポリアクリル酸エステルとの結合)之は合成であります、すぐ後に圖で説明します。

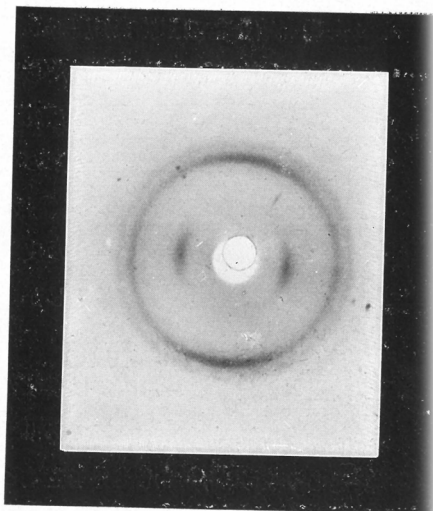
d. 原子の直線的配列をした物質に原子の屈縮的或は螺旋的配列をした物質の混合(纖維素と澱粉或はマンナン、纖維素とラテックス或は蛋白質)之は化學的に結合させるのはむづかしいから、混合しようといふのであります。

e. 纖維素のヴァルカニゼーション、分子或はミセルの相互結合(纖維素の二鹽基酸エステル生成)ヴァルカナイズするとゴムの鎖が3次元的に連がつて機械的性質が良くなつて来る。それで纖維素の場合もさういふやうにしてやつたら良からうといふ事が考へられる。

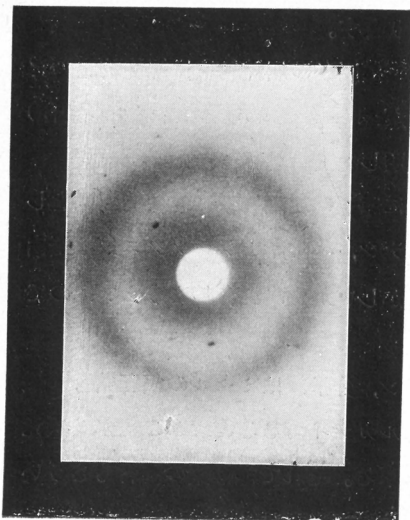
f. 高分子體の重合度を變化せしめずに熔融點の低下(ゴムとグツクベルカ、種々の纖維素誘導體、可塑劑の添加)之も熔融點をもつと低下してやつたら分子の振動や分子の中の原子團の振動が盛になつて良くなりはいないかといふ考へであります。



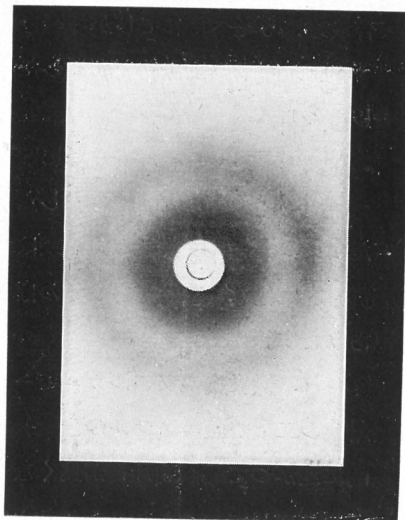
第 27 圖 醋酸化棉毛
(螺旋狀纖維組織)



第 28 圖 弱糖マンナン



第 29 圖 大豆蛋白質



第 30 圖 ガラリット

第 28 圖 参 照

先刻のコンニャクマンナン，かういふ點を測定し計算すると分子が引伸された形ぢやなからうといふ事が判ります。

第27圖 參 照

之は纖維狀のまゝ醋酸化した醋酸化棉であります。螺旋狀纖維組織を有して居る事がわかります。

第29圖 參 照

之は大豆の蛋白質、 $4.5\text{\AA}$ 位の干渉のリングが明瞭に出てゐる。大豆の蛋白質の中にも原子が屈縮的に配列した物が相當あるかもしれないが、大部分は牛乳カゼインと同じく引き伸ばされた分子から成立して居るであらうといふ事が判ります。

第30圖 參 照

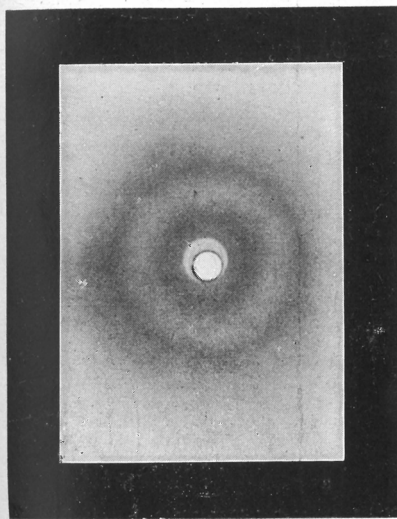
是はカゼインから造つた可塑性物のガラリットであります。X線圖は原料カゼイン或ば大豆蛋白質と殆ど同様であります。

第31圖 參 照

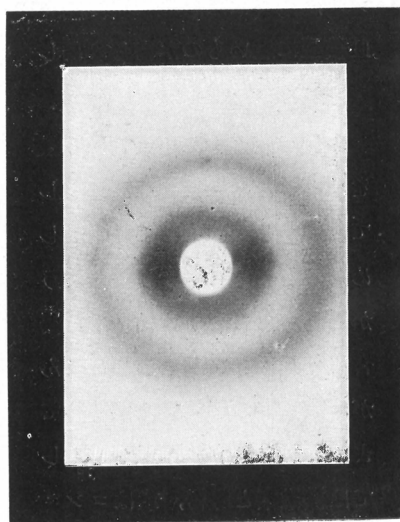
是は乾燥した魚肉の蛋白質であります。肉眼的には纖維狀ですがX線圖的に纖維組織は認められません。例の $4.5\text{\AA}$ 附近の干渉が鮮鋭に出現して居ますから、分子はやはり引き伸ばされた形を有つて居ると思はれます。

第32圖 參 照

次は烏賊の肉質部の蛋白質ですが此X線圖は羊毛に近く分子は屈縮的の



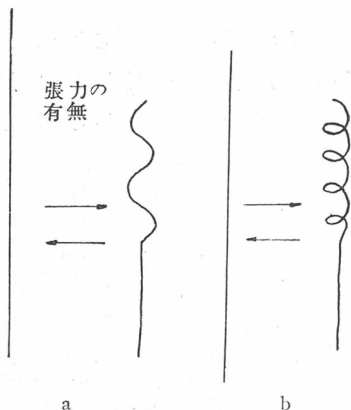
第31圖 魚肉蛋白質



第32圖 烏賊肉質部蛋白質

原子の配列からなつて居ると思はれます。羊毛ケラチンより溶解し易いかどうかと言ふ事はまだ試験して居りません。

第33圖 参 照



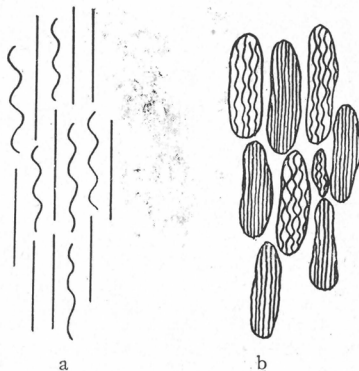
第33圖 原子の直線的配列をした分子に原子の屈縮的或は螺旋的配列をした分子の結合、並に斯くして得られた結合分子の形状の張力に依る變化。

是は先刻述べました原子の直線的配列をした纖維素に原子の屈縮的或は螺旋的配列をした高分子體を化學的に結合せしめた状態を模型的に畫いたものであります。圖に示したように張力の有無により分子自身が伸び縮んで羊毛に近い好彈性を示すと思はれます。ポリアクリル酸の分子は屈縮或は螺旋狀であると考へられて居りますから是の纖維素エス

テル、例へば醋酸纖維素の醋酸の一部をポリアクリル酸で置きかへれば、此模型に近いものが得られはしまいかと思ひます。

第34圖 参 照

今述べたように化學的に分子を結びつける事は實際問題としてむづかしい。そこで結合せしめるのをやめて混合したらどうかと考へられます。結合する場合程效果はないかもしれませんが、或程度の好結果は期待してよいと思ひます。實際問題としては纖維素と澱粉、或はコンニャクマンナンとの混合、纖維素と

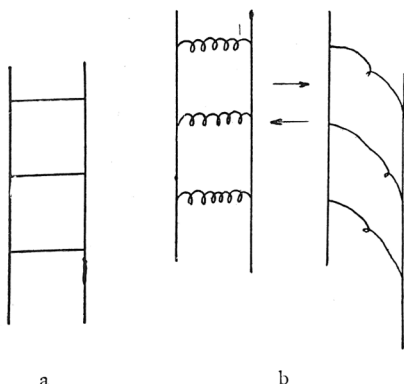


第34圖 原子の直線的配列をした分子に原子の屈縮的配列をした分子の混合

ラテックス或は適當の蛋白質の混合等、今すこしく根本的に考慮されてよい筈であります。纖維素エステルと有機高分子體或は可塑性~~の~~混合等、此意味で重要な研究題目であります。

第35圖及第36圖 參 照

次にヴァルカニゼーションでありますが、圖に模型的に示したように分



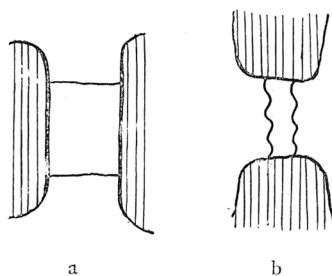
第35圖 纖維素分子のヴァルカニゼーション

子同志を横に結合する特に螺旋狀の分子をもつて結合する等の事を行へば強力、耐水性のみならず弾性も向上せしめ得て立派な化學纖維が出来ると思はれます。實際的手段としては二鹽基酸たる蔞酸の2纖維素エステルの合成等が手近な例として問題になります。

分子相互の結合が困難ならミセル表面反應で、ミセル相互を縦或は横に結びつけば、やはり類似の効果が期待出来ます。

少し早口に言ひ過ぎましたが今お話しました將來の化學纖維を如何にすべきかと云ふ考案は實際やつてゐられる方とは縁遠い事が多く、象牙の塔の夢のや

うに感じられるかも知れませんが、實際科學者の努力によつて所謂象牙の塔の夢のいくつかは實現されてゐるといふ事は忘れる事は出来なからうと思ひます。皆様の御協力御鞭撻を得て是等の夢を實現させるやうに努力し度いと思つてをります。



第36圖 ミセル相互の結合

化 學 纖 維 の 將 來

理事 大日本紡績株式會社 常務取締役 今 村 奇 男

私は實は此化學纖維に就ては何も存じませず、又現在の狀態も存ぜず、その將來を論ずることは非常に烏滸がましい。商賣は違ふので綿糸紡績なら多少私も自信があるのでありますが、併し、現在の光棉に於いて幾分かお話をし、併せて化學纖維に對する希望を述べたいと考へて居ります。

只今喜多さんの印刷物にありますやうに世界の化學纖維産額の中ヴィスコースは八十八%である。そして銅アンモニアとか、或はアセテートが非常に少數である。總て工業品は安價でなければならぬ。假令毛糸同様の物が出來ても、毛より高くては役に立たない。であるから安價で、類似の物を發見して貰ふと云ふことが必要である。イタリーでは牛乳から羊毛によく似た化學纖維が出來て居ります。見本を後で御見せ致しますが、牛乳の三千七百磅、即ち約十石の牛乳から百磅の製品を採ることが出来る。假りに牛乳を二錢としても牛乳代が二百圓、之に工費が二十五圓と云ふから百磅、二百二十五圓かゝる。勿論牛乳の中から副産物、バターとか、チーズであるとか、さういふ物が取れるから結局の工費は何うなるか。一寸其の算盤がわかりませんが、相當高い物につく。さういふ工業であつてはならない。

其の他光棉に就きましては、先刻のお話の通り、歐洲戰爭の時ドイツは各國の經濟封鎖のため止むを得ず考へた。又現在に於ても何ういふ國に非常に増加して行くか。イタリーが本年末で百二十二噸、ドイツが本年末で百四十噸、英國が二十五噸、米國が二十噸、フランスは十噸、日本は百三十か四十噸、昨年度に比して非常に増加してゐる。即ち原料を有つてをらない、棉が無い、毛が無いといふ國に非常に盛に行はれてゐる。

それで今日まですべて纖維の材料の中で最も廉いのは何かと言へば棉花である。今日の棉花の相場は、米棉が六十七圓、印棉が五十三圓、今日聞いて來たのです。(笑聲)それを百磅に勘定すると、米棉が約五十圓、印棉

が約四十圓といふ算盤になるのですが、光棉の方から申しますと落棉が無い。米棉にしても印棉にしても一割五分か二割の落棉が出来る。それでは米棉が五十六七圓、印棉が四十四五圓かゝるといふ事になるが、光棉よりは安い。將來光棉は最も廉い纖維に出来んか、十分出来る資格はあると私は信じてゐるので、光棉を使つて、或は混用して、それを高く賣るといふ氣ならば不可能であるかも知れん。ドイツでは色々試験したが、混入しても強力は減らない。又糸の品質は向上すると云ふてゐる。一九三〇年ドイツは一割六分、十六パーセントを綿糸に混用することを法律で強制した。十六パーセントといふのは綿糸紡績の連條機の六本の中一本といふ事でありまして、一本若くは二本之を使へ。混用しても品質は悪くならないし、段々光棉も安價になる。而も優良であるといふ事になれば、ドイツのやうな方式も一つの方法では無いかと思ふ。若しさういふ方式を採るとすれば昨年度の棉花の輸入は五百磅の米棉が二百萬俵、四百磅の印棉が百五十萬其の他に約二千五百貫は入つて來てゐる。先刻小寺氏の二千百幾らといふのは精製した落棉を取られた製品であるからそれ丈けの差があるわけであり。それで若しドイツと同様に一割六分の光棉を使ふとするならば、日四百噸の光棉が必要である。それは現在の規模では足りない。

棉を米國から買ひ印度から買つて居つて、之は非常に澤山買つてゐるに拘らず、日本品に對しては禁止的の關稅をかけられる。又濠洲その通り。かういふ間違つた貿易を常道に戻す意味に於ても、是非お互ひは犠牲を拂つても——私は光棉を一割二割混ぜても悪くないと考へて居りますが——假に悪いとお考へになつても、國策上是非御使用を願ひ度い。

色々政府は國產品の獎勵、光棉の獎勵をなさつてをりますが、原料に就ては何も考へて居らない。現在三十年とか四十年経なければ役に立たない木材からパルプを製造してヴィスコース式をやつて居る。三十年、四十年といふ事は非常に長い話である。さういふ待遠しい事は出来ない。段々の増加に對してそれは出来ない。現在では北海道と樺太でパルプが約日産七百噸出す事が出来る。滿洲のパルプもありますが、之は悪くて人絹及び光棉には適しない。北海道及び樺太から七百噸と申しますと、數量は非常に

多い。併し四十年に一度しか出来ない物であるからして、植林を毎年行つて居つて現在の四十分一しか使ふ事が出来ない。この勘定で日産七百噸と云ふのであります。現在の四百五十噸位の光棉及び人絹の原料を得る事は出来るが、先刻小寺氏のお話のやうに、非常に數に於て増加して行くと、又日本の現状から言へば増加さなければならぬ。さういふ場合は何うしても一年生の植物を使はなければならぬ。各大學又各會社に於て既に御研究になつてゐる事ではありますが、茲にあります表は大日本紡績で研究したのでありまして、其の時の状態等によつて或は餘所でおやりになつたのと違ふかも知れませんが、詰り之はアルファ纖維素、人絹になり得る物が何パーセントあるかといふ事の調べであります。

各種原料の含むアルファ纖維素

棉	花	91%	高	梁	41%
麻		77	葦		40
ヘ	チ	マ	竹		40
バ	ガ	ス	栗		39
エ	ゾ	松	粳		38
ト	ド	松	黒	松	36
棕	櫚	42	藁		35

大體一年生の物でも相當多い。特に棉花に於ては非常に多い。それで棉花に就て、或は現在の落棉をもつと利用する事は出来ないか。現在朝鮮でも或は滿洲でも又支那でも日本内地でも、私共が紡績に適する棉を得度いと思つてもそれは非常に困難である。併し若しヴィスコースに使ふ棉を得るといふならば日本のどんな土地でも宜しい。滿洲でも朝鮮でも宜しい。何處にでも出来る。どんな短纖維でも良いといふ事になるのでありますから、この91パーセントある棉から原料を得るといふ事は一番必要な事では無からうか。最も必要な材料であるから此の棉に就いてもつと研究して見る。或は粳とか藁とかいふものからは紙を拵へてはどうか。紙をもつと悪い材料に變へて貰ふわけにはいかぬか——私は製紙の事を知りませんから勝手な事を言ふわけですが只ヴィスコースの立場から言ふならば、紙の原料はも

つと悪いものに變へて貰ふ事は出来ないか。かういふ風に考へて行けば、まだまだ人絹の原料に就てもさう心配したものでない。そして原料を廉くた易く得るといふ事が、眞に國産品を使ふといふ事である。現在は羊毛や棉を外國から買ふからして、それを買はぬやうに光棉を造る。處がその材料は外國から來るのであるといふ様な状態では何にも役に立たん。是非とも原料を日本、若くは日本の附屬地で供給するといふ事が刻下の急務ではないか。

現在の光棉は決して完全ではない。まだまだ研究の餘地があるであらう。學者の方に於ても非常に御研究になるであらう。併し光棉に就ては獨り學者の罪でない。私共紡糸する者の罪も半分はあるであらう。例へば綿糸紡績でひく、絹紡でひく、或は毛糸紡績でひく、といふ色々の方法がある。毛糸紡績でひけば毛糸に似る。綿糸紡績でひけば一番廉い。併しながら製品は綿糸に似る。加工も方法によつて非常に毛によく似て來る。さういふ事になれば光棉が悪いといふ事を責めるよりも、私共が紡績する、加工するといふ事に就てもつと考へたら何うか。勿論一面に於ては科學的研究も必要であらうが、それと同時に私共の研究も必要である。

時間がありませんので——尤も話す材料もあまりありませんが、光棉に對してそれを取扱はれる方が、あれは悪い、と言つてしまふのでなく、多少悪い處があつても、悪い處はどうぞ仰つしやつて頂いて、私共それに善處する。そして國家のために其の前途が益々發達する様にお骨折り願ひ度い。一寸私の勝手な事丈けを申し上げました。

第 2 回 講 演 會

(光棉研究會との聯合講演會)

昭 年 1 2 年 1 0 月 4 日

會 場 大 阪 綿 業 會 館

第 2 輯

開 會 の 辭

理事 大日本紡績株式會社 今 村 奇 男
常務取締役

日本化學纖維研究所はかねてから羊毛に關係ある當市の伊藤萬助氏が現在の光棉が未だ羊毛代用に至らぬ事を氣にされ、一昨年之が研究の爲に日本化學纖維研究所を京都帝國大學内に設立せられたのである。

本日はその第2回講演會に當り、それに纖維工業に關係深い紡織雜誌社の光棉研究會が光棉に就き研究されてゐるので、こゝにその合同の講演會を開催する事になりました。光棉は世界各國特に纖維原料の乏しい日本、獨逸、伊太利にて盛んに研究され、我國に於ては昭和9年には470萬封度、昭和10年には1,360萬封度、昭和11年には4,580萬封度、昭和12年には8月末現在の出來高より推定して優に21,000萬封度、即ち昭和9年の約45倍となるのでありまして、此の内其1割3分が光棉其儘輸出せられ、8割7分が現在光棉専門の紡績が約60萬鍾と、其他毛糸絹糸紡績及毛絹の混紡用として消化せられ、光棉糸及その織物として輸出又は内地に消費せられて居るのであります。

日支事變突發以來、爲替及び貿易のバランスを得る爲に此の光棉纖維は重要となりました。即ち棉花は輸入量1,300萬ピクルで、その製品の消費の内譯は輸出は60%内地消費の40%で、此40の内地消費の内から25%130萬ピクル總輸入量の10%を節約しようとするものであつて、此の數字は紡績聯合會が紡績の操短率を常に其の月産30萬捆を標準として決められて居るにもかゝらず、例月の出來高は33萬捆以上である。即ち約10%の増加で、丁度今回原棉10%の節約が紡績聯合會の標準出來高に一致する譯である。聯合會では10月より5分、明年1月より1割の操短増加と決定せるも、猶原料の不足することは明らかである。

羊毛に於ては毎年原毛の15萬乃至25萬俵に相當する製品が輸出せられて居るが、65萬俵の原毛は内地消費であつて、此の4割即ち26萬俵の原毛を節約する事になつて居る。

以上の棉花及羊毛の節約3億封度は之れを光棉を以て役立たせやうとするのであつて獨逸、伊太利等では法律を以て混紡割合を指定されて居る。此れは光棉の先進國たる歐洲にても猶且つ羊毛に近き光棉を得るまでには進歩して居らぬ次第である。

日本に於ても又遠からず法令を以て強制的に光棉を使用させる様であるが、之れは光棉研究者にとつて甚だ遺憾な事であつて、光棉なるものが完全なるものであるならば、法令を待たずとも安くて良い纖維ならば、どしどし使用せられる筈である。之れは未だ人造纖維が生れてから日が淺く、充分なる研究が足りない爲である。

原料パルプは本年度の製産額約人絹3億3千萬封度、光棉2億1千萬封度に對し年30萬噸の輸入で、來年度に對しては人絹に25萬噸、光棉に18萬噸程度に落付くであらうが、前述の次第で光棉は2億1千萬封度の外に來年は羊毛及棉花の節約より生ずる3億封度以上の製造を要するが故に、18萬噸にては不足なりと思考さる。

眞に時局は光棉の時代となりし譯にて大いに研究を要する次第であり、過去一ケ年間に於て光棉の品位は漸次優秀となり、且最近では羊毛類似のものが研究されて居る状態である。

次に其研究の御發表がありますから、諸君の御靜聽を願ひます。

過去 1 年間の研究成績概要

理事 京都帝大教授 工 學 博 士 喜 多 源 逸

伊藤萬助氏の御好意によつて成立しました本研究所に與へられた主要問題は羊毛代用品の製造法を見出す事であります。今日の光棉は目的によつては例へばモスリン織には羊毛代用品として使用して差支ありませぬが、羊毛の最重要な用途である羅紗地等の原料としては不適當であるから、其代用品として使用に耐えるものを製造する事が本所の使命であります。而して時局は昨年本研究所が成立しました時期と較べて研究の重要性が一層増大して來ました。1日も早く之を完成する必要があります。

吾々の研究方針と致しましては昨年の第 1 回講演會にも申上げました通り、2 方面から進む事に致しました。

- 1) はヴィスコース式光棉の質を改良する研究。
- 2) は纖維素の醋酸化を普通の方法と異り、纖維狀の儘之を行ひ、羊毛に近い性質を持つたものを製造しようといふのであります。

第 1 の研究と致しましては吾々は保溫性及耐水性の改良に主眼を置きました。保溫性の改良に就きましては先年來研究して居りましたエムルジョン式中空纖維の製法に就き試験を繰返し、今日に於ては略完成したと考へて居ります。保溫性の改良と同時に自然に光澤も改良されます。耐水性は耐皺性ともある關係があり、普通の人絹に於ても著しい缺點であります。中空人絹に於ては特に著しく其缺點が現はれます。此點を改良する事は今日の狀態に於ては最重要であります。吾々は一方に於ては布を防水性にする方法に就て研究して居りますが、他方に於ては防水性の糸を紡糸する事に努力して居ります。何れもまだ研究の途中で完成して居りませぬ。耐水性の増大と糸の脆弱化が伴ひ易く、此難點を解決しなければなりませぬ、

兎も角本席に於ては耐水性糸の紡糸の試験経過を隅田講師から御報告申し上げます。

第2の纖維素を纖維狀で醋酸化する方法は櫻田教授が御考案の方法で試験を續けられ、今日は實驗室の仕事は略完成に近く、中間試験に着手されんとして居られます。其化學纖維工業に於ける意義竝に工業的に實施し得ると考へられる諸方法に就ては同教授より報告があります。

以上は直接羊毛代用品製造に關する研究でありますが、尙之に關聯した諸問題に就ても研究致して居ります。其内には純理論上の問題もあり、又工業上直接關係ある問題もあります。何れも研究所の使命を大成するに必要であります。今日は其主なるものを御報告申し上げます。各題目に就て々其意義を説明する事は時間の都合で省略致します。

1, 浸漬液中の硫化ソーダのアルカリ纖維素老成及びヴィスコース

粘度に及ぼす影響

理化學研究所 關 厚 二

2, 人造羊毛製造に關する研究

化學研究所 講師 隅 田 武 彦

3, 人造纖維の微細構造に就て

化學研究所研究員 小 林 惠 助 之

4, パルプ製造に關する研究

化學研究所研究員 木 村 德 治

5, 種々のアルカリ纖維素の組成及其ヴィスコース化學に於ける意義

化學研究所研究員 岡 村 誠 三

6, 纖維素誘導體溶液の透電的研究

化學研究所 講師 李 升 基

7, 纖維素の纖維狀醋酸化と化學纖維

京都帝國大學教授 櫻 田 一 郎

塚 原 嚴 夫

森 田 武 雄

浸漬液中に於ける硫化ソーダの アルカリ繊維素老成及びヴィス コース粘度に及ぼす影響

關 厚 二

最近ヴィスコース製造に於て製造時間を短縮する方法が構ぜられて居りますが、我喜多研究室に於ても昨年以來その一方法として硫化ソーダを浸漬液中に適量混入する事により、それより製造されたヴィスコースは著しく粘度の低下する事を認め、それによりアルカリ繊維素老成時間を短縮し或は適當な條件の下では實際工程上殆ど省略する事さへ可能と考へられる様になつたのであります。又かくして製造したヴィスコースの紡絲試験の結果も適當な條件の下に於ては出來た絲の機械的諸性質も從來の方法により製造せるものに比して殆ど遜色のない事も實驗的には知られたのであります。

尙かくの如く硫化ソーダを含む浸漬液から製造したヴィスコースの粘度の著しい低下はその製造工程中の主としてアルカリ繊維素老成の工程中にある事も實驗の結果認められて居るのであります。

本日はかく硫化ソーダを混じた場合に、そのヴィスコースの粘度がアルカリ繊維素老成の時間及び溫度と如何なる關係にあるか、從來の硫化ソーダを添加せぬ場合とは異つてゐるかどうかを見た結果を述べ、又一方ヴィスコースの粘度低下に最も意義深いアルカリ繊維素老成工程中に於ける所謂繊維素崩壞の状態をアルカリ繊維素から再生した繊維素の銅アムモニヤ溶液粘度に就て調べ、又種々の鹽類溶液にて繊維素を前處理する事による粘度の變化を見てこの粘度低下が何によつて起るかを考察する一助としたのであります。

次に簡単に實驗及び實驗の結果を報告します。（小日向、石川兩氏との共同實驗）

ヴィスコースの製造法は從來の方法と同様であつて只浸漬液に硫化ソー

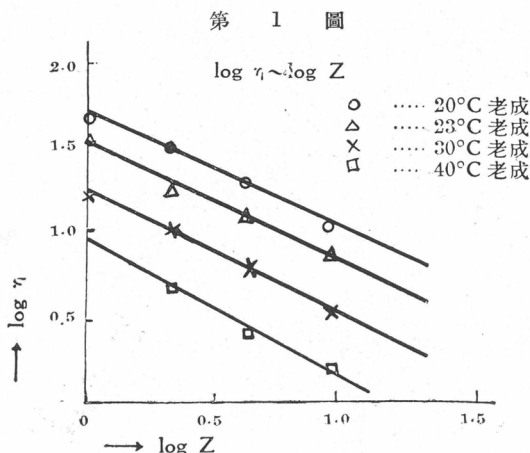
ダを含んで居ると、その爲に老成時間が短いと言ふ所だけ異つて居るわけであります。即ち苛性ソーダ17.1%硫化ソーダ2%の組成の浸漬液 100gr 中にティッシュ紙 10 gr を 20°C に於て 24 時間浸漬後取出して 3 倍量に壓搾解離した後温度及び時間の種々の条件の下に於て老成を行つたアルカリ繊維素に繊維素の 50% 量の二硫化炭素を添加し 23°C で 3 時間硫化した後、計算量のアルカリ及び水を加へてヴィスコースの組成を繊維素 7.5% アルカリ 6.5% として 20°C に於て熟成を行つたのであります。

かくの如くして

老成温度を 20° 23° 30° 40° としヴィスコースを造り

かくの如き温度で老成を 1 時間 2 〃 4 〃 8 〃 行つたもので落球法で粘度を測定しその最低粘度を取つたのであります。

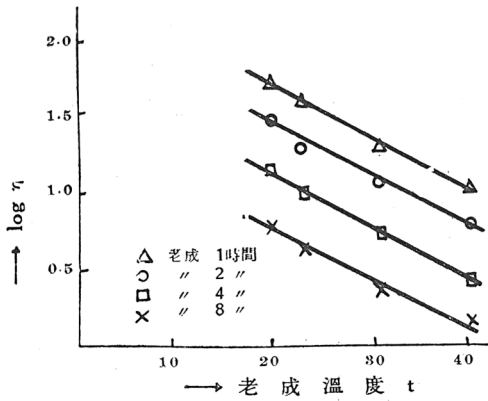
今熟成中のヴィスコースの最低粘度と老成温度或は老成時間との関係を從來の場合と同様な関係にあてはめて見ますと第 1 圖及び第 2 圖の如くなります。



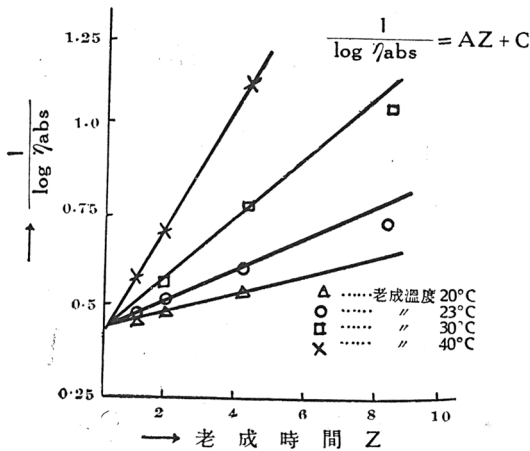
又數年前 Pitter と云ふ人が普通の ヴィスコース製造の際に Stokes の式により算出した絶対粘度の對數の逆數と老成時間との間の関係は圖に示すと一直線になり略一點に集合する事を發表したのでありますが、それをこの場合に當はめて見ますと第 3 圖の様になり同様の結果を示します。

以上かうして見ますと硫化ソーダを添加してヴィスコースを製造する場

第 2 圖



第 3 圖



合も粘度變化の様式は從來の場合と全く同一の形をとり硫化ソーダは從來の硫化ソーダを含まぬ場合に於けると同様の様式に於て唯その粘度低下を促進すると云ふ事以外に變つた所が見出せないのであります。次にしからは如何なる原因によつて硫化ソーダの存在がかくも著しい影響をヴァイスコース粘度に與へるかゞ問題となつて参ります。

今浸漬液に硫化ソーダを加へた場合に老成時間の種々異つたアルカリ纖維素を再生しその銅アムモニア溶液粘度を比較すると同一の老成時間のものに於ては硫化ソーダの存する場合には、はるかに粘度が低い。即ち硫化

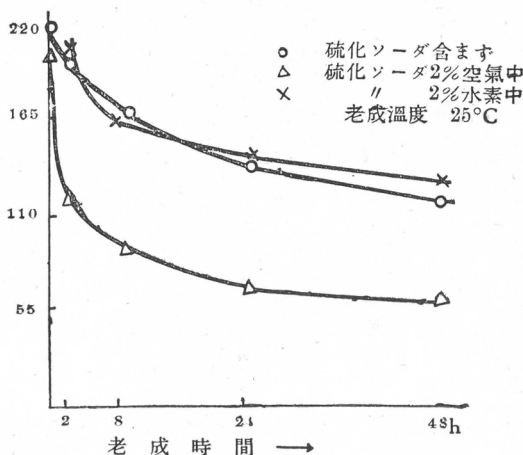
ソーダはこの場合に於ては繊維素の粘度の低下を促進し恰も中間觸媒の如き作用をするのであります。

次に銅價に就て見るとこの場合にも硫化ソーダを含有する時には普通の場合に比し同時間老成のものに於てはるかに銅價が大である事を見たのであります。

硫化ソーダは少々不安定な還元性鹽類で酸化の受けやすい物質であります。故に唯今述べた様に硫化ソーダが存在する時にかく著しい崩壊が起るのは、この硫化ソーダの酸化を受けやすい性質の故ではないかと云ふ考へが起ります。即ち Na_2S が還元性鹽類である爲にこれが繊維素の表面に吸着して酸化される時同時に繊維素が酸化されるか、或は其の間不安定な過酸化物が生じてそれが酸化するか、或は他の何等かの様式で active な發生機の酸素が生じて繊維素を酸化すると云ふ事が考へられます。

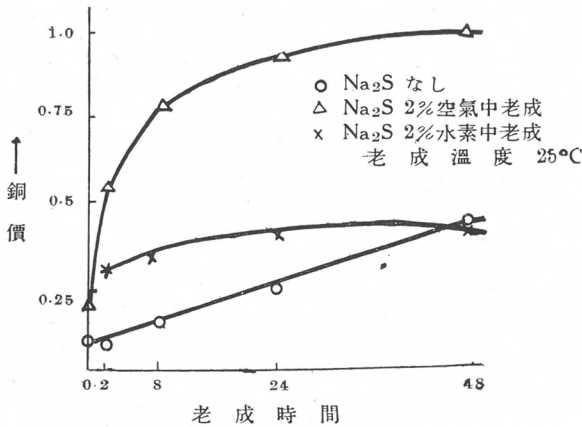
そこで今空氣中の酸素の影響を無くする爲に空氣を水素にて充分よく置換へた容器中で老成を行つて見たのでありますが、この場合には硫化ソーダによる繊維素の崩壊促進は殆ど見られなかつたのであります。(即ち第4圖はこれを示す。fは見かけの比容積)

第 4 圖



これを銅價について見ると第5圖の様になります。

第 5 圖



故に Na_2S の上述の様な著しい影響は空氣中の酸素による酸化作用が主要なる役割を演じて居ると云ふ想像が最も有力になります。

しかし又硫化ソーダは皮革工業に於て脱毛等にも利用せられ、ケラチン等に對してはその側鎖の -S-S- 鎖を切斷すると云ふ様な性質があるとされて居ます。そこで Na_2S は還元性性質の他にその鹽の解膠的性質が纖維素の粘度を低下せしめるのではないかと云ふ事も一應は考へらるべきであります。そこで吾々は他の解膠的性質を有すると考へられる鹽類の溶液によつて前處理した纖維素の粘度の變化を見たのであります。即ち KSCN 、 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 等々の溶液に纖維素試料を浸漬したもの、或は浸漬後、壓搾解離して容器中に放置したものを、洗滌乾燥後その纖維素試料の銅アムモニア溶液粘度を測つたのであります。この場合に粘度の變化は殆ど見られなかつたのであります。

又鹽類還元性性質が粘度の低下を招來すると云ふ考へを更に確かめる爲に Na_2S が水中に於て加水分解すれば生ずると考へられる NaSH 或はこれと類似の KSH 其他 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等の 2.25 Mol と云ふ比較的薄い水溶液にて前と同様の前處理をした纖維素試料について粘度變化を見たのであります。

この場合に浸漬のみでは粘度に殆ど變化なく、浸漬後、壓搾解離した試料

を容器中で放置した場合には $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は変化は見られなかつたのでありますが NaSH , KSH 等は粘度の降下が起つて居りました。

又容器中の空氣を水素で置換した場合には粘度の變化は殆ど見られぬと言ふ結果を得たのであります。

以上の事實から考へまして Na_2S の場合に於てもその酸化を受けやすい性質により纖維素に吸収された Na_2S が酸化される時何等かの様式で同時に纖維素が酸化を受ける事が粘度低下の主なる原因をなして居ると云ふ見方が最も有力に考へられるのであります。

以上老成短縮乃至簡略の一方法としての Na_2S を使用する場合に Na_2S がヴィスコース製造上に如何に影響し、これを混入したアルカリ纖維素老成とヴィスコース粘度との關係を述べ、あはせて Na_2S の作用の研討を行つた所を述べたのであります。(完)

人造羊毛製造に關する研究

隅 田 武 彦

吾々は數年來 ヴイスコース式 人造纖維 を基とし之を改良して羊毛代用品の製造に關する種々なる實驗を行つて來たのでありますが今日は其の大意に就て御話申上げ度いと思ふ。

第一は保温性の改良であります。人造纖維の光澤を緩和し其の保温性及比重を改善する目的を以て人絹に中空室を作らしむるといふ考は遠く世界戦争の末期に起り其の代表的のものとして所謂竹莖の如きセルタ式の中空人絹が商品として現れたのは1918年の事である。然し普通の方法で糸したかゝる空洞式の中空人造纖維に於ては糸條中に適度の大さに中空を形成せしむる事が困難であつて常に中空の部分が龍大になり易く外觀觸感保温等は大變良いが遺憾ながらその強度及伸度が著しく低下して實用價值を大に害する。吾々は此の缺點を改良する爲めセルタ式又はマカロニー式の如き空洞式の中空の代りに微細なる氣泡をエムルジョン式に入れる事を試みた即ヴィスコースの製法、其の熟成度、凝固浴の組成、紡糸速度等を適當に撰ぶならば瓦斯發生劑として有機溶劑を用ひても炭酸曹達を用ひても安全にエムルジョン狀に氣泡を入れ得る事を確め此の方法に依り始めて強力にして伸度の大なる而も保温、比重、外觀等に於て相當改良せられた中空人造纖維製造に成功した次第である。

而して本法に於ては其のエムルジョン式氣泡の大きさ及量を容易に變化せしむる事が出來、自由自在に欲する程度の艶消、保温等の性質を與へる事が出来る。

本報告に於ける實驗には全部遠心紡糸機を使用して紡糸を行ひ羊毛を標準として單糸を3デニール中心とした次第である。

エムルジョン式中空人造纖維に就ての諸試験の結果を申し上げます。
(第1表参照)

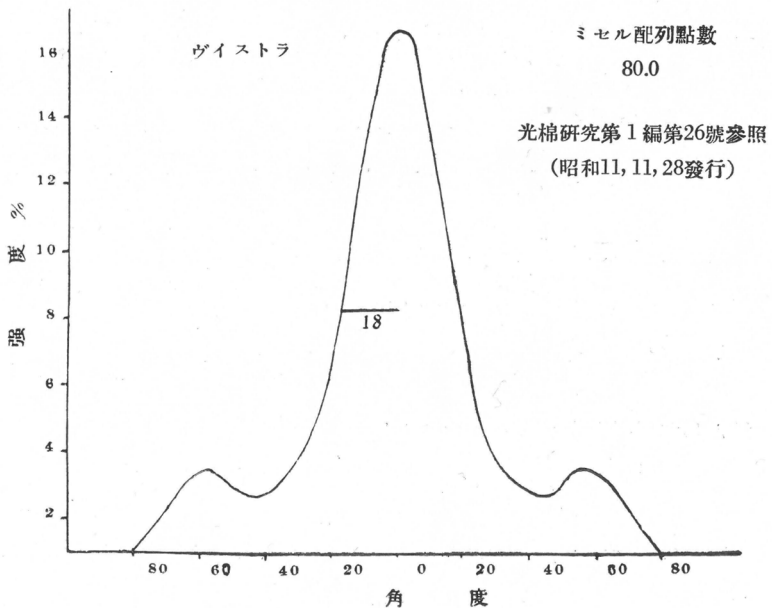
即強伸度に於ては表の如く普通人造絹糸と大差なくセルタ式の中空糸に比較して著しい向上を示してゐる。

第1表 エマルジョン式中空人造繊維の強伸度表

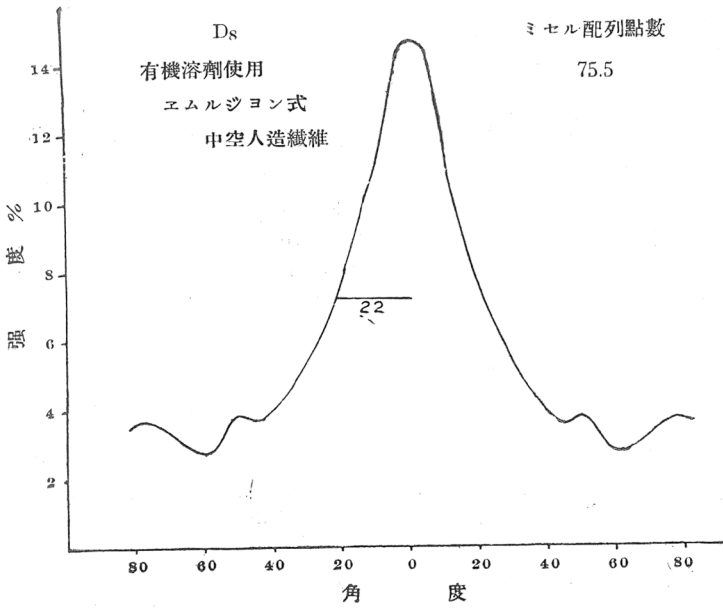
記 番	號 號	摘 要	纖 度 (28本)d.	強 度 g/d	伸 度 %	測 定 時 の	
						濕度%	溫度℃
A		白 試	102	1.94	20.94	58	11.5
B ₈		有機溶劑使用	104	1.53	19.33	67	19.0
G ₈		//	100	1.61	17.77	59	10.0
D ₈		//	101	1.82	22.42	60	11.0
D ₁₄		//	96	1.70	21.62	67	19.0
C ₈		//	101	1.72	19.83	58	12.0
P ₃₈		炭酸曹達使用	103	1.72	20.78	58	20.0
R ₃₉		//	91	1.70	18.25	60	19.5
R ₄₀		//	94	1.53	20.14	60	19.5

X線寫眞を撮り其の干涉強度分布曲線を作つて見るに(第1圖参照)本法に依つたものが其の形がヴィストラ光棉に良く似てゐる、此の曲線から一種の約束に依り纖維素ミセルの配列狀態を點數を以て示す時は第2表の如くヴィストラ、ファイプロ、スニアフィールの如き光棉に比較して遜色なく

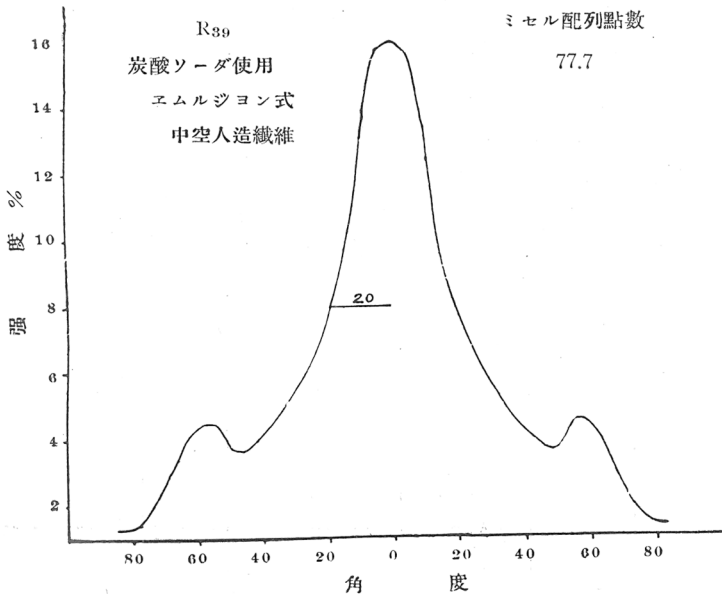
第 一 圖 a



第 1 圖 b



第 1 圖 c



第2表 ミセル配列度の點數（光棉研究第1編第26號参照）

試料名稱	ミセル配列度
エムルジョン式中空 { R ₃₉ (炭酸曹達使用)	77.7
{ D ₈ (有機溶劑使用)	75.4
{ M ₅₀ (炭酸曹達使用)	73.2
{ A ₈ (有機溶劑使用)	64.9
外國產光棉 { ヴァイストラ (獨)	80.0
{ フイブロー (英)	73.3
{ スニアフィール (伊)	70.0
内地產光棉 { M 會社製	81.1
{ K //	72.2
{ N //	65.5
P ₂ 内地某社製中空糸	30.0

内地の多くの光棉に對しても優秀なる成績を示してゐる。一般に中空人絹は其のミセル配列状態が他の普通の糸より著しく悪いのが常であるが本法に依る時は其の憂なく此の事が前掲の強度に於て明瞭に現れてゐる。

エムルジョン式中空人造纖維に關する顯微鏡的試験の結果は後刻幻燈を以て御説明申し上げます。

第二は耐水性の問題である。

以上の如くして中空糸としての長所を發揮し而も強伸度の大きな製品を得る事に成功した譯であるが更にエムルジョン式の中空糸に耐水性を増し濕潤強度を加へ撈合性、縮絨性を與ふべくヴァイスコースに諸種の添加物を加へて實驗を行つた。

(1) 中空人絹となるべきヴァイスコースにゴムラテックスを添加

第3表 ゴムラテックス添加

番 號	乾 燥	濕 潤	濕/乾%	耐 水
白 試 { 強 伸 度	1.75	0.73		
{ 度	22.00	33.56	41.71	沈 ム
77 { 強 伸 度	1.56	0.86		沈 マズ浮
{ 度	22.00	40.87	55.13	ク
104 { 強 伸 度	1.63	0.88		
{ 度	24.28	24.22	54.13	//
108 { 強 伸 度	1.49	0.76		
{ 度	20.86	39.67	50.70	//
133 { 強 伸 度	1.12	0.59		
{ 度	26.47	34.03	52.78	//

表の如くに其の濕潤強度に於て相當向上せられ耐水試験として糸を水上に20分間以上放置しても沈まず其儘浮いてゐる。普通の糸は沈み易い、ラテックスの粒子は割合に大きいから澤山に加へると却つて害になる。極く少量即ヴィスコース中の纖維素に對し1乃至2%迄で充分である。

勿論ラテックスの局部的凝固を防ぐ爲めに、コロイド安定劑としてカゼイン又はゼラチン等を使用するのであるがエムルジョン式中空成生の爲めにはカゼインよりもゼラチンの方が好結果を示します。

(二) 合成ゴム「クロロプレンラテックス」を添加

第4表 合成ゴム・クロロプレンラテックス添加

番 號	乾 燥	濕 潤	濕/乾%	耐 水
白 試 { 強 度	1.86	0.78	41.93	沈 ム
{ 伸 度	21.18	33.42		
231 { 強 度	0.91	0.55	60.05	沈マズ浮
{ 伸 度	19.76	36.63		ク
236 { 強 度	1.13	0.65	57.12	//
{ 伸 度	19.08	36.46		
240 { 強 度	1.41	0.81	57.38	//
{ 伸 度	22.01	35.97		
243 { 強 度	1.40	0.78	55.58	//
{ 伸 度	23.99	36.00		

天然ゴムラテックスを使用するよりも結果が良好である。粒子が小さく且バルカナイズする必要がない。使用量の多少に依り表の如く強度が上より順次下の方へ強くなつてゐる。極く少量で充分である。

(三) 大豆レシチン添加

第5表 大豆レシチン添加

番 號	乾 燥	濕 潤	濕/乾%	耐 水
白 試 { 強 度	1.68	0.73	43.45	沈 ム
{ 伸 度	21.57	36.21		
107 { 強 度	1.56	0.82	52.57	浮 ク
{ 伸 度	26.11	47.50		
92 { 強 度	1.63	0.87	51.79	//
{ 伸 度	16.63	32.55		
90 { 強 度	1.60	0.80	50.00	//
{ 伸 度	20.67	38.99		
131 { 強 度	1.05	0.64	61.51	//
{ 伸 度	17.8	36.83		
125 { 強 度	1.49	0.78	52.47	//
{ 伸 度	18.52	36.81		

之も其の濕潤強度耐水性に於て相當の効果が認められる。殊に糸の觸感を良くしエムルジョン式中空形成に對し幾分好影響がある。

- (4) 石鹼をヴァイスコースに添加し之をアルミニウム鹽を含む凝固浴にて紡糸する事に依り糸條中にアルミニウム石鹼の皮膜を作らしむる方法

第6表 石鹼を添加しアルミニウム鹽を含む凝固浴にて紡糸せるもの

番 號	乾 燥	濕 潤	濕/乾%	耐 水
白 試 { 強 度	1.34	0.58		
129 { 伸 度	24.31	39.47	43.28	沈 ム
{ 強 度	1.30	0.78		沈マズ浮
135 { 伸 度	17.86	33.11	60.00	ク
{ 強 度	1.61	0.91		
143 { 伸 度	19.64	38.56	56.58	//
{ 強 度	1.08	0.70		
151 { 伸 度	18.86	21.97	65.11	//
{ 強 度	1.21	0.75		
156 { 伸 度	18.06	34.33	62.04	//
{ 強 度	1.02	0.71		
{ 伸 度	24.06	36.11	69.93	//

本法は相當効果的であり、糸の捲縮性に於て重大なる長所をもつてゐる濕潤強度も乾燥強度に對する率が最良であるが其の石鹼使用量等を誤ると糸の強度を大に害する。中空の成生には最有効で中空瓦斯發生劑も殆んど不必要に近くして立派なエムルジョン式中空糸を與へる。

- (5) 尿素フォルマリン縮合物添加

第7表 尿素フォルマリン縮合物添加

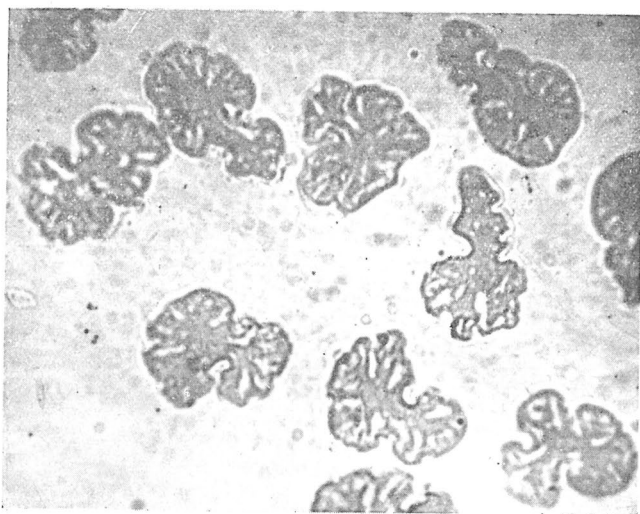
番 號	乾 燥	濕 潤	濕/乾%	耐 水
白 試 { 強 度	1.79	0.78		
232 { 伸 度	20.94	32.11	43.58	沈 ム
{ 強 度	1.63	0.98		沈マズ浮
233 { 伸 度	22.93	37.61	60.07	ク
{ 強 度	1.65	0.97		
235 { 伸 度	22.55	37.22	58.59	//
{ 強 度	1.70	0.97		
227 { 伸 度	22.49	38.04	57.19	//
{ 強 度	1.12	0.71		
228 { 伸 度	15.97	31.41	63.22	沈 ム
{ 強 度	1.53	1.00		沈マズ浮
{ 伸 度	20.61	37.04	65.35	ク

濕潤強度及耐水性に於て一段と向上を示してゐて効果的である。而して縮合の第一期成生物の種類及紡糸の際其の結晶粒子の大きさ等を適度にす

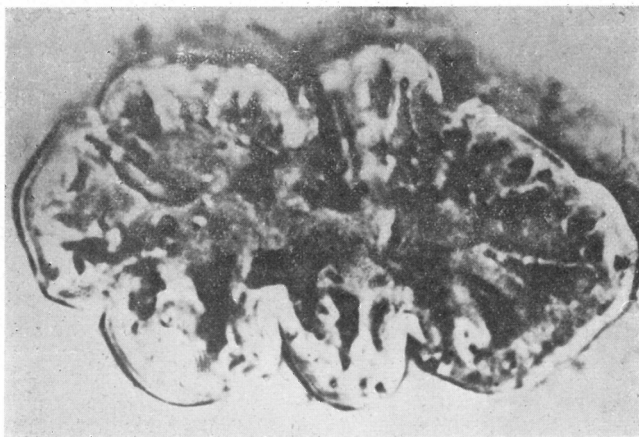
る爲め相當な努力を要する。之を誤ると却て害をなすか無効に終る。面白き事はフオルマリンの少し多い縮合物に於てはヴィスコースの熟成度を大に促進するが故に浸漬液に硫化曹達を加へて無老成のアルカリセルローズを使用する方法と並用する時はパルプのアルカリ浸漬より24第間前後を以て實用如何は別であるが完全なる糸を製造する事が出来得る。

以上の諸添加物は各相當効果的であり實用性も認めらるゝ次第である。但此等の試験はアルカリ纖維素の老成を充分に行つたヴィスコースを用ひたものであるから更に其の老成時間を短縮し又は省く等條件を良くすれば濕潤強度耐水性を一層向上せしむる事は可能であります、其他種々の實驗も行ひましたが本日は此の程度に止めます。

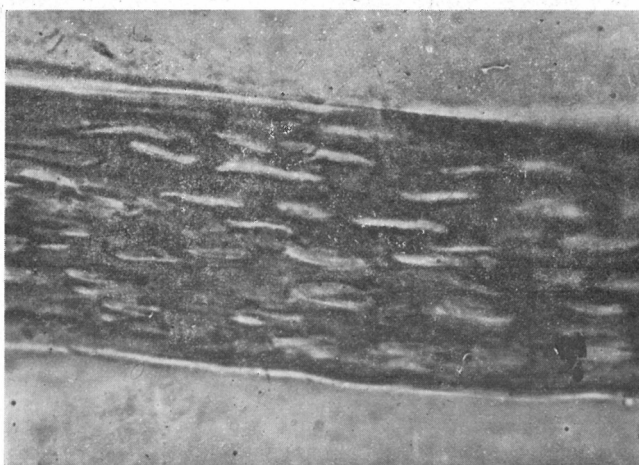
〔幻燈説明〕



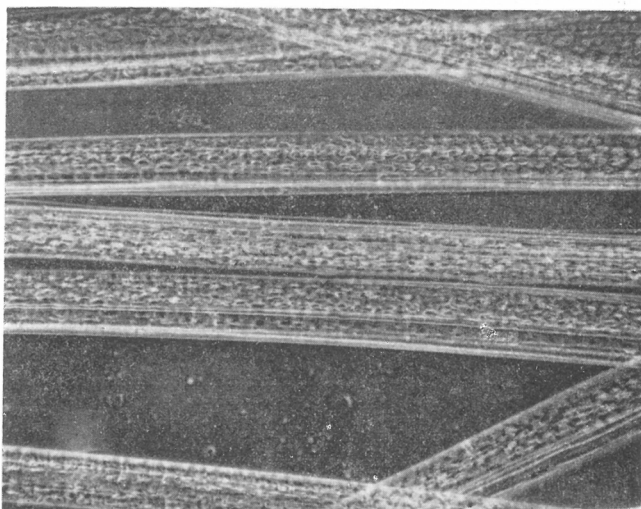
1, 炭酸曹達使用のもの、横断面（中空の少し大なるもの）



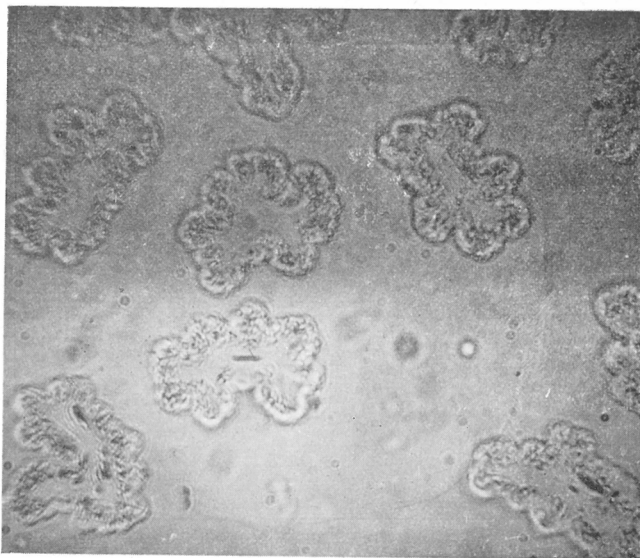
2, 炭酸曹達使用のもの, 横断面 (〔1〕の廓大せるもの)



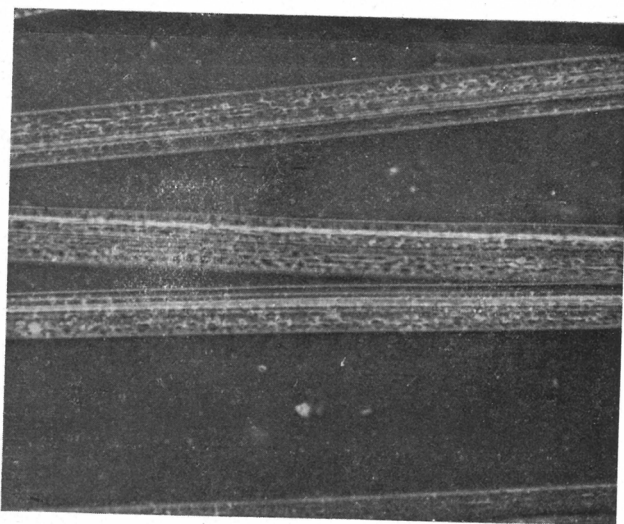
3, 炭酸曹達使用のもの, 縦断面 (〔1〕と同一糸)



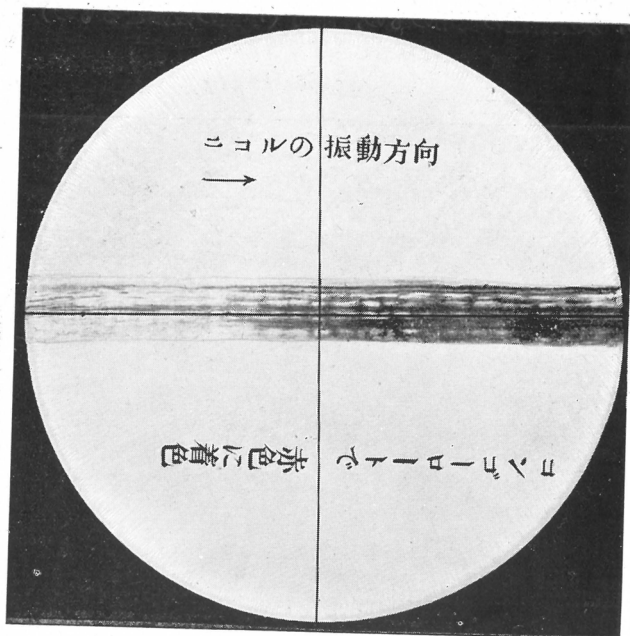
4, 炭酸曹達の使用のもの, 側面 (中空の微細なるもの)



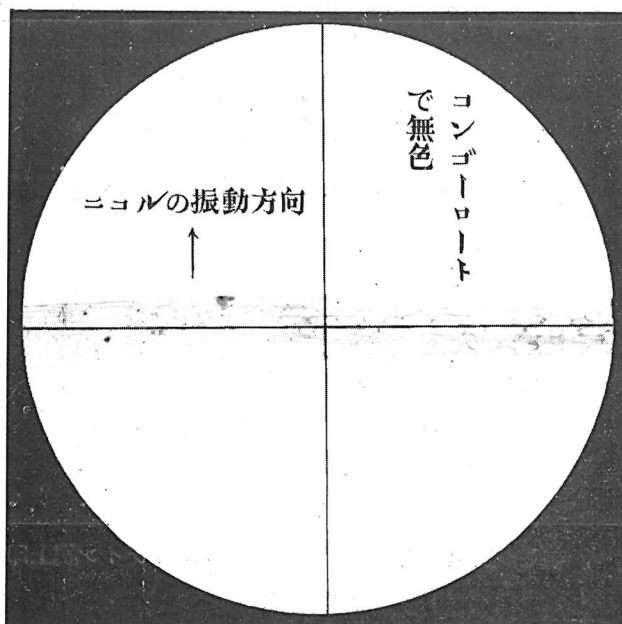
5, 有機溶剤使用のもの, 横断面 (中空の大きさの中等なるもの)



6, 有機溶剤使用のもの, 側面 ([5]と同一系)

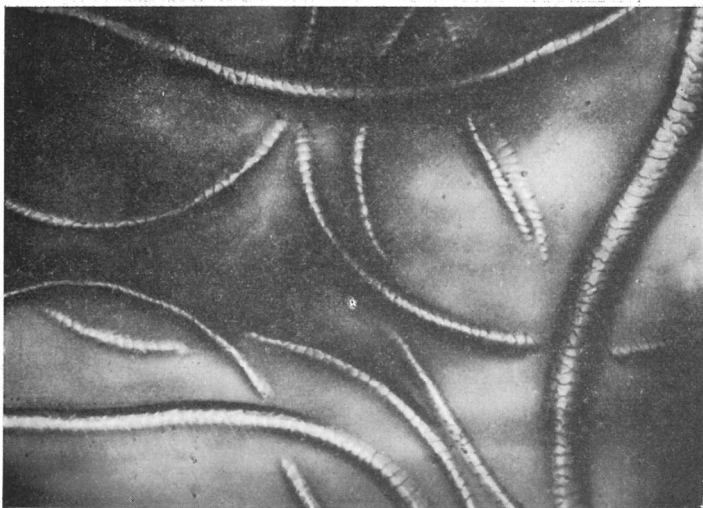


7, 偏光顕微鏡写真 炭酸曹達使用のもの, 縦断面
(ニコルの振動方向に平行, コンゴローートで赤く着色)



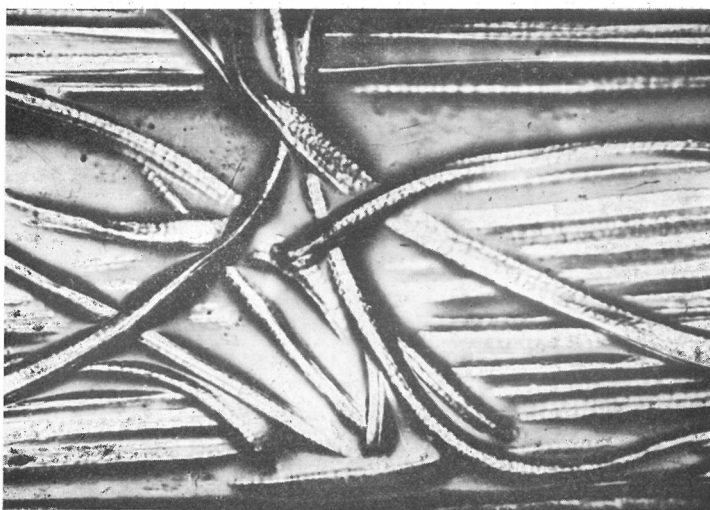
8, 偏光顕微鏡写真 炭酸曹達使用のもの, (7) と同一品
(ニコルの振動方向に直角, コンゴローートで無色)

写真に依り瓦斯気泡の縦隔膜と横隔膜とでミセルの配列状態の異なる事が認められる。即ミセルは大體糸の方向に配列して居るが、気泡の横隔膜に於ては之と直角或は其れに近い配列をしてゐる關係上、写真で少しく濃くなつてゐる。而して糸の伸度及彈性伸度の大なる原因は緊張の際引張られて中空気泡が更に細長く變形すると共に横隔膜のミセルが糸の方向に並べられる爲めであると考へられる。



9, 羊毛の鱗状構造

(セロイデイン膜上印彫像)



10, 中空糸の表面凹凸構造

(セロイデイン膜上印彫像)

紡糸の際發生するエムルジョン式氣泡と其の糸の表面皮膜との關係を適度に保つ事に依り糸の表面に無數の凹凸を作る事に成功した。

羊毛の縮絨性の完全なる説明は困難とせられてゐるが兎に角其の鱗狀構造と甚大なる彈性伸度、捲縮性、變形の容易性が必要條件と考へられる。

我々は特種エムルジョン式中空糸の長所たる捲縮性、彈性伸度及表面構造等を適當に組合する事に依り紵績性を増し縮絨へも手を伸し或はビスコース式人造纖維のフェルト化が出來得るかといふ希望を抱くに至つた次第である。

かくの如くして人造纖維に必要な保溫性を與へ更に濕潤強度及耐水性を増し紵績性撈合性等の諸性を附與する事が出來得る。然し本研究では未だ不充分である。我々は以上の方法に改良に改良を加へ或は新しい方法を考案し更に光棉紡糸機を用ひ 500 孔のデューゼを使用して紡糸試験を行ひ以てビスコース人造纖維の缺陷を補ひ羊毛代用品の完成に努力したいと思ふ。

パルプ製造に関する研究

木 村 徳 治

今日パルプの供給難は既に皆様御承知の通りであります。それで我々としましては今迄使用されなかつた原料に就て果して木材パルプ代用品を経済的に製造し得るや否やを眞面目に考慮する必要があります。その原料として稻藁を初め甘蔗竹等の禾本科植物に就いて考へるのが一策であります。勿論こうした考へは決して新らしい事ではなく従來之等のパルプ製造は屢々試みられ又一部實施されて居ります。

私達の方では只今稻藁を原料とする方法に就て研究を行つて居ります。本邦内の稻藁生産高は約 1,500 萬噸と推定されて居りましてその中10%を斯る用途に向け得るものとしますと 150 萬噸となり稻藁パルプの歩留を30%としますと45萬噸のパルプが稻藁によつて供給されることになります。この他朝鮮、臺灣等の稻藁の生産量も入れるとその數量は決して輕視することは出来ません。新らしきパルプ資源としての稻藁は重大な意義を持つて居ります。

稻藁を製紙用に用ひて居る會社が數ヶ所あります。それ等の場合藁はどれ程の値段かと申しますと土地の状況によつて異りますが工場渡し貫當り 6 錢乃至10錢、噸當り16圓乃至26圓80錢となつて居ります。

稻 藁 の 組 成

稻藁の分析結果は今迄に數人の人達によつて報告されて居ります。稻藁はその品種、又同一品種でも地方の状況により同一地方でもその生育状態によつて違ひますが今一例として私達の方で行つた大津市外の稻藁の分析結果を示しますと次の様であります。

第 1 表

	水分 %	灰分 %	抽出物					煮沸水可溶 物質除去後 のアルコール 抽出物%
			水に可溶 性物質 %	エーテル 抽出物 %	ベンゾ- ール抽出物 %	アルコール・ベン ゾ-ール抽出物 %	5%アル コール抽出物 %	
莖部	9.63	8.24	30.5	0.43	0.43	11.46	26.40	2.04
葉部	8.78	10.96	18.29	—	—	11.05	13.37	—

	ヘミセルローズ				リグニン		全繊維素 %
	フルフロー レ生成率%	ペントザ ン%	マンナン %	ガラクタ ン%	72%硫酸 改良法%	メトオキ シル價%	
莖 部	9.40	16.06	ナシ	ナシ	8~8.5	1.74	37.5
葉 部	12.14	20.75	ナシ	ナシ	—	—	38.3

この分析結果のうち油脂、蠟分とリグニン分が他の諸氏の結果と違ひます普通木材分析に用ひられて居るアルコール及ベンゾールで抽出いたしますと油脂、蠟以外に糖類が抽出されて参りますから之を油脂、蠟と致しますと間違つた結果となります。リグニン測定法は始め72%の硫酸による König 氏の方法で行ひましたがリグニンの値は氣温の上昇と共に増大し之は正しい意味のリグニンの値を與へるものでなくペントザン等からヒューミン化して出来たリグニン類似物質が混つて來ます。之は König 氏の方法では 72% 硫酸 50cc を約 500cc に薄めて熱しますがその際に糖類の變成物が沈澱して來ます。それを引いたのが眞のリグニンの値であります。普通15乃至19%と報告されて居りますがそれは糖類からの變成物を含んだ値でありまして眞のリグニンの値は 8.4% にしか過ぎません。

パ ル プ 製 造

稻藁パルプ製造法として大體次の如くであります。

- 1, 曹 達 法
- 2, 鹽 素 法
- 3, 亞 硫 酸 法
- 4, 硫 酸 法

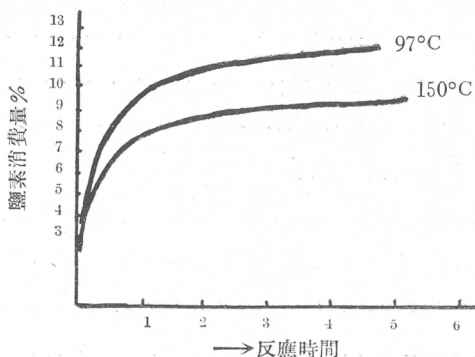
等であります。曹達法は最も歴史も古く、我國でも色々行はれましたが曹達が高くつきその再生が困難であるため近來全く行はれてゐません。次の鹽素法は伊太利で研究され最も藁類の蒸解に適當であるとされ伊太利、アルゼンチン等では既に工業的實施を見、我國でも東京に於て一つの工場が設けられて居ます。鹽素法にはその鹽素をガスとして用ふる方法、鹽素水として用ふる方法及び次亞鹽素酸鹽として用ふる方法の三方法がありますがガ

スを用ひる Cataldi-Pomilio 法が近年好成績をあげて居りまして工業的實施を見てゐるのは全て此方法に依つて居ります。私達の研究でも此方法によりました。外國の原料は麥藁でありますが我々は稻藁に就て試験したのであります。此の試験の一つの目的として過剰の鹽素の處理法として考へて見ましたから曹達をなるべく少く用ふる様務めました。

前處理 鹽素化を行ひます前に前處理として水又は薄い苛性曹達溶液で蒸煮します。之は纖維細胞の表面を包み又相互の間を満してゐる非纖維素物質を除去して纖維素、リグニン、ヘミセルローズより成る細胞膜の組織をゆるくして鹽素の滲透を容易ならしめるのが目的であります。前處理として水及び苛性曹達液を藁に對し約20倍量用ひ97° と140° で夫々蒸煮しましたが水のみの場合では前處理の目的が不十分でありました。前處理としては苛性曹達液を用ひなければなりません。この際餘り苛性曹達の濃いのを用ひますと曹達の消費量が多くなつて鹽素法パルプでなく曹達法パルプになりますので前處理の苛性曹達は97° でも140° でも加へた曹達が全部消費される、藁に對する曹達の添加量3%が適當と考へられます。この際の液の濃度は約0.15%であります。

鹽素化 曹達の添加量を藁に對し3%としまして鹽素化の時間を色々變へて見ました。この鹽素化の反應は發熱反應でありまして相當溫度が上ります。溫度の上昇はパルプに惡結果を與へますので水で絶えず裝置を冷却し乍ら鹽素化を行ひます。鹽素ガスの消費量は前處理を140° と97° で行つた場合に差がありまして次の如くなります。

第 2 表



前處理が常壓の場合は鹽素の消費量が澤山要ります。又後處理に用ひる苛性曹達の量も澤山要りましてパルプ分析の結果から見ても思はしくありません。この曲線では4時間以後の鹽素の消費量は10分間に0.1%以下であります。鹽素化装置中の空氣を出来る丈排除して濃い鹽素ガスで行ひますと大體1時間位で鹽素の消費量は一定となりその後は時間の増加に比して極く僅かであり、パルプ分析の結果にも大差はありません。

後處理 前の鹽素化で出來た鹽化リグニンを溶出するために後處理として苛性曹達液で蒸煮します。始めの30分間で鹽化リグニンを溶出しその後時間をかけても無駄であります。この後處理も曹達の濃度を大にしますと消費量も増加しますが之は鹽化リグニン以外のもの例へば未だ残つてゐる灰分、ヘミセルローズ等を溶解さすからであります。藁に對し3%位が適當かと思ひます。

今迄に得られました適當と思ふ條件即ち前處理の苛性曹達添加量を3%として、140°で2時間蒸煮し鹽素化を3時間行ひ後處理の苛性曹達添加量を3%として97°で30分間蒸煮してパルプを作つて見ますと次の如くなります。

第 3 表

未晒パ ルプ 收量 %	パルプ100kgに付		水 分 %	絶 乾 パ ル プ に 付			
	鹽 素	苛性曹達		灰 分 %	リグニン %	ペントザ ン%	全纖維素 %
49.3	20.6kg	12.2kg	6.76	6.33	4.44	23.37	75.82

この條件ではパルプ 100kg を作るには食鹽 34kg を電解しますと必要量の鹽素 20.6kg が出來その際 23.2kg の苛性曹達が作られますから 曹達の消費量を引いた 11.0kg 即ち47%の苛性曹達が残ることになります。

硝石灰に依る前處理法

次に私達は藁を集める際に藁の運賃が大きな因子で、工場地の如何によつては藁の運賃が藁そのものの値の 3~4 倍にもなりますので藁を村又は郡單位或は交通上の便利な適當な處に集めそこで前處理のみを施して鹽素化以後を工場で行つてはどうかと考へて見ました。その際の前處理は十分

な化學的管理が行届かなくてもよい方法で且何處でも安く手に入る藥品を使ふ意味で前處理を石灰乳でやつたらどうかと考へその研究を行ひました。結果は次の通りであります。

第 4 表

前 處 理		鹽素消費 量 (kg)	後處理苛 性曹達消 費量 (kg)	未晒パ ルプ收量	水 分	絶乾パルプに付		
添加硝石 灰量%	煮沸時間 (時)					灰 分	リグニン	全纖維素
3	2	37	12.7	48	9.61	7.80	10.88	55.96
5	2	36	12	47	9.01	—	—	—
9	2	34	13	45	8.12	6.70	8.84	67.20

この場合は前處理に苛性曹達を用ひるより鹽素及後處理の苛性曹達が澤山要りましてパルプの品質は悪く好結果ではありません。それで煮沸の時間を増したり溫度を160°に上げたりしましたが幾分はよくなりますが思はしくありません。消石灰は120°で100gの水に0.041gしか溶けませんがこの水の代りに6%の食鹽水を用ひますと約50%ほど多くとけますので水の代りに6%の食鹽水で行ひましたがやはり前理處を苛性曹達にする方が好結果でした。

曹 達 法

次に苛性曹達で試みて見ました。藁に對し8倍量の液を用ひて煮沸しました。結果は次の通りであります

140° の場合 第 5 表

苛性曹達 の濃度%	煮沸時間 (時)	パルプ 100 kg に 對 す る消費量 (kg)	未晒パ ルプ收量 %	水 分 %	絶乾物に付	
					灰 分 %	リグニン %
1	2	22.3	40	10.23	7.93	9.00
1	4	19.9	46	8.57	11.67	6.26
1	6	19.0	48	9.39	12.11	7.31
2	2	47.3	44	9.30	3.40	5.71

160° の場合

1	2	21.3	43.6	9.91	11.69	6.47
2	2	45.3	40.2	9.91	4.16	5.35

曹達法では 1 % 濃度の液で 140° で蒸解する時は 2 時間で十分でありまして更に時間を延長して、4, 6 時間としてもパルプの品質には大した變化はありません。2 % のを 1 % のと比較しますとパルプの品質は好くなります 2 % の苛性曹達液を使用すると致しますと表から見るとパルプ 100kg に對し苛性曹達 47 kg を使ふこととなりますが實際消費されるのは 30 kg であります。

塩素法と曹達法の比較

以上説明しました様に之等の處理法が決定的に最良の條件と云ふ譯ではありませんが假にこの研究を基として考へて見ますとパルプ 100 kg を作るのに曹達法では苛性曹達が 47kg 要り鹽素法では苛性曹達が 12.2 kg 鹽素が 20.6 kg 要ることになります。今日の市價で見ますと鹽素は苛性曹達に對しいくらか高くなつてゐますが大體同様と看做しますと鹽素法の方が藥品代は少くつきます。しかし裝置及操作は大變複雑になります。製品の品質に就いては鹽素法が非常にすぐれて居ると云ふ事は出来ません。然し鹽素法を実施する事は電解法を促進する事となり平時に於ては鹽素の市價を降下せしむることが出来、軍事上必要な鹽素製造の能力を増大し得る方法でありますから考慮の餘地があると思はれます。

尙始めに申しました通り藁パルプを製造するのに亞硫酸法及硝酸法を考へて見る必要があります。硝酸法に就いては何とも申すことは出来ませんが亞硫酸法は最も安價な方法に違ひありません。之は以前丸澤博士も研究された事があります。我々の實驗によりますと第 6 表の如くで灰分が大變多いので曹達處理の様な特別な處理をする必要があります。

第 6 表

蒸解液の組成	
全 SO_2	4.02 % 遊離 SO_22.78 % 結合 SO_21.23 % CaO.....1.08 %
蒸解液量	藁に對し 8 倍量 蒸解時間.....8 時間
收 量	37 %
pulp の分析	
水分.....	9.30 % 灰分(絶乾物に付).....18.32 % リグニン(絶乾物に付).....7.85 %

藁パルプ大體として見まして纖維の短い事の外に灰分・ペントザンの多い事が特徴であります。人絹用の如き純纖維素を經濟的に作るには更に特別の考慮をする必要があります。

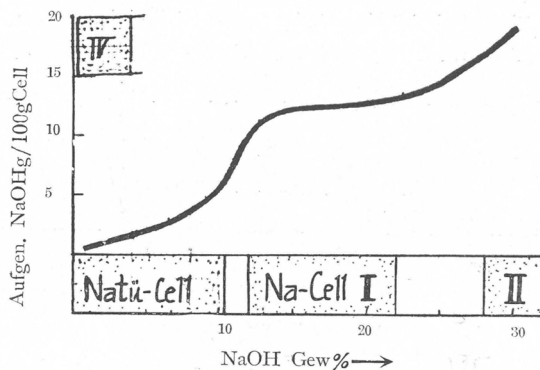
本研究は谷口工業獎勵會の事業の一つとして行ひました。

種々のアルカリ繊維素の組成及其 ヴィスコース化學に於ける意義

岡 村 誠 三

(1) 繊維素が苛性曹達溶液に對して如何なる舉動をするかと言ふ事はヴィスコース化學の立場から重要な問題であり、従つて從來多數の研究がある。其の主なものゝ2つに大別して見ると其の1つは繊維素に幾何の苛性曹達が吸収されるかを決定する化學分析的の方法と又今一つは繊維素ミセルの苛性曹達による膨潤状態を研究するX線物理的の方法とである、そして夫々の方法により單獨に又は兩方法の研究結果を綜合してアルカリ繊維素の種々の状態の組成が可なり詳細に確定されてゐる。

さて種々の濃度の苛性曹達水溶液に對する繊維素の作用に就いて從來の分析的並びにX線圖的研究結果を示すと次の如くである。(第1圖)



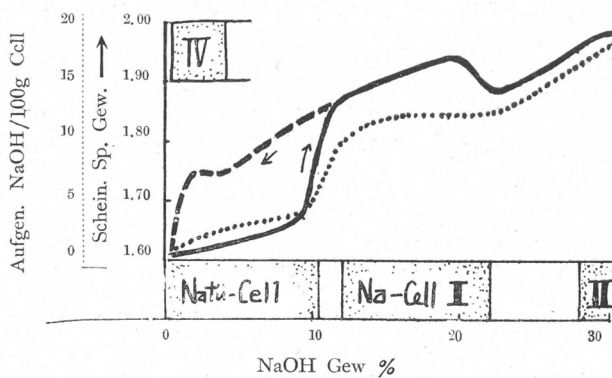
第1圖 アルカリ吸収曲線及び3種のアルカリ繊維素の存在範圍

即ちアルカリ水溶液の濃度が約10重量%まではX線圖的には天然纖維素と何等の相異を示さないがアルカリ吸収曲線は上昇し濃度が12~22%の間

で吸収曲線は大體水平部分を作り X 線圖も Na-Cell I と稱せられてゐる特有の圖を與へる。更に濃度が上昇し約28%に至るまで吸収曲線は上昇し28%以上で Na-Cell II なる特有X線圖を與へる様になる。

次に我々によつて行はれた實驗結果を簡單に述べる。

即ちアルカリ水溶液濃度變化に伴ふ纖維素の見かけの比重變化及び吸光量變化の測定結果を掲げると第2圖の通りであり吸収曲線は殆んど



第2圖 著者等の實驗によるアルカリ吸収曲線及見かけの比重曲線

Vieweg 曲線と一致し (同圖點線) 又見かけの比重曲線も アルカリ纖維素 I, II の生成と明瞭に關係付けられる。又 Na-Cell I を一旦生成して後、是を稀薄溶液に浸して所謂 Na-Cell IV の存在範圍で實驗した結果は同圖鎖線で示す。

第1表 アルカリ纖維素の組成

アルカリ纖維素	基本體の容積 A	グルコースの量	見かけの比重容積 c.c.	アルカリ纖維素の組成
I	1119	4	0,5314	$C_6 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$
II	2603	12	0,5023	$C_6 \cdot NaOH \cdot H_2O$
IV	790	4	0,5626	$C_6 \cdot 0.3NaOH \cdot H_2O$

次に3種アルカリ纖維素の組成計算に用ひた數値を示すと第1表の如くであつて計算結果は右側に示した。

即ちNaCell I に對しては $NaOH \cdot 3H_2O \cdot C_6H_{10}O_5$ と決定し、Na-Cell IIに關しては同様にして其の組成に $1NaOH \cdot 1H_2O \cdot 1C_6H_{10}O_5$

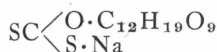
を與へる事が出來た。又 Na-Cell IV に関しては 29.5g アルカリ/1 モル C_6 なる結合量は得るが Na-Cell I 浸漬前後の濃度差は餘分に附着する Na-Cell I 中のアルカリのために簡単な實驗によつては信すべき値が得られなかつたから X線的研究から次の如く推定した。即ち Na-Cell IV が乾燥によつて IV'' になる事、IV が X線的に水纖維素と判然と區別出來ない事、水纖維素が $1H_2O:1C_6H_{10}O_5$ の組成である事が吾々の實驗から決定した事、及び IV が少量のアルカリを含有してゐる事、等から IV に対して $1H_2O \cdot 0.3NaOH \cdot C_6H_{10}O_5$ なる組成を與へる事は何れの點からするも極めて妥當的であると考へるのである。

(2) ヴィスコースに對するアルカリ纖維素組成の意義並びに X線圖研究の補足。

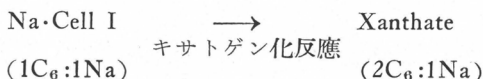
アルカリ纖維素に就いては、其の他種々の形が X線圖的に認められてゐるのであつて一括して示すと次の如くである。

Na-Cell. I, II, II', IIh, III, III', III'', IV, IV'', 水纖維素, 其の中下線を施せるものは喜多研究室に於て見出されたものである。

さて普通條件でヴィスコースを作る場合其の組成は喜多研究室で富久、岩崎氏等により決定され Lieser, Heuser 等によつて確められた組成は次の如くであつて組成に關しては疑問のない所である。

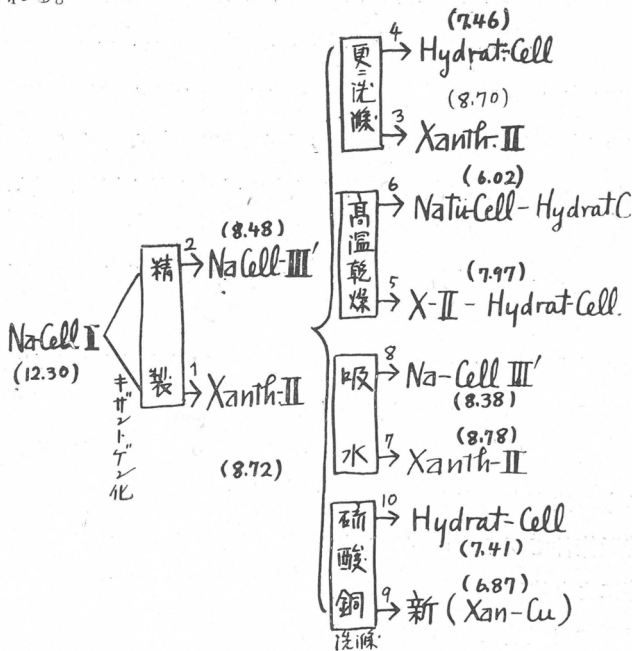


此の纖維素キザントゲン酸ナトリウムはアルカリ纖維素に當量の CS_2 を作用せしめて生成されるのであつて、普通條件で二硫化されるアルカリ纖維素は Na-Cell I の形にある事は用ひられるアルカリ濃度範圍を見ても明らかであつて、即ち、



で表はされる。Na-Cell I として結合してゐるアルカリの中半分は Xanthate 中へ行かず反應に與らない。Xanthate としては $2C_6$ の中平均 1 ケの水酸基が作用してゐるのである。猶是と類似の現象がアルカリ纖維素自身の場合に就いて知られてゐる。即ちアルカリ纖維素をフェノールフ

タレンを指示薬として無水エタノールで洗滌する場合、アルカリ繊維素が Na-Cell I の形にある場合は $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ の関係を有する形まで分解せられ Na-Cell II の形からは $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ にまで容易に分解される。



(各行括弧内の数字は、A₁点の面間隔をÅにて示し左片上の小数字は第2表との対照を示す。)

従つて Na-Cell I の $2C_6 \cdot 2Na$ の中 Na 1 ケは他の 1 ケと異なる作用を有すると考へられる。

次に種々のアルカリ繊維素のキサントゲン化反應に對する難易の問題である。

Na-Cell III 或ひは III' がキサントゲン化されない事は喜多研究室、櫻田教授により報告された事實であつて Na-Cell II も典型的な反應は受けないものと考へられてゐる。Na-Cell III は結合アルカリ量が僅少であるから充分可溶性のヴィスコースを作り難いのであらう。

一般にヴィスコース用として12~20%濃度のアルカリにより生成したア

ルカリ繊維素が用ひ得られる。即ち繊維素キサントゲン酸ソーダは主として Na-Cell I から生成される事はX線的にも確認された所である。

そして是が一定のX線圖を與へる事が喜多研究室に於て見出された。其れに對し Hess, Trogus, 及 Schramek はX線的に Na-Cell III 或ひはIVのX線圖を與へる事から又 Lieser は化學分析的にキサントゲン化反應はミセル表面反應であるとしてゐる。

さて喜多研究室に於いては一定のX線圖を與へる事及 $\text{CS}_2\text{-Na}$ が當量にある事等の事實から決してミセル表面反應ではないとしてゐるのである。

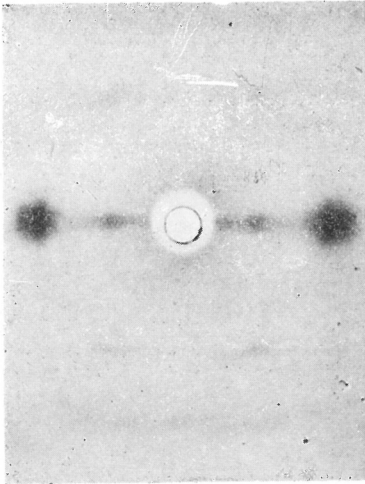
さて吾々は岩崎氏の方法によつて精製した繊維素キサントゲン酸ソーダ及

		$\text{din}\overset{\circ}{\text{A}}$ (hok) A_2			
		A_1		A_3	
{	1	○	8.72	4.44	3.98
	2	○	8.48	4.32	4.10
{	3	○	8.70	4.42	4.06
	4	○	7.46	4.43	4.02
{	5	○	7.97	4.43	4.02
	6	○	6.02	4.37	3.90
{	7	○	8.78	4.33	3.98
	8	○	8.38	4.46	4.01
{	9	(((○)))	6.87	4.10	3.00
	10	○	7.41	4.43	4.00

第2表 X線圖の研究結果の模式圖示と赤道線上主干涉點に相當する面間隔

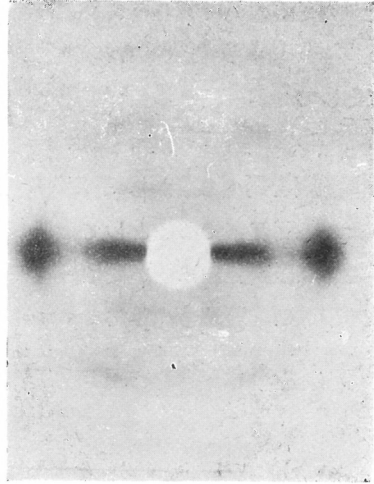
び Na-Cell I に同様の處理を施したもの及び其れらの脱水物並びに銅鹽等のX線圖の研究から Hess, Trogus 等の所謂硫化ミセル表面反應説は全然認め得られないと言ふ結果を得た。

即ち1及2は精製 Xanthogenat 及精製した Na-Cell I (III') のX線圖であり其の面間隔は右に示す通り僅少ではあるが其の相異が認められる。



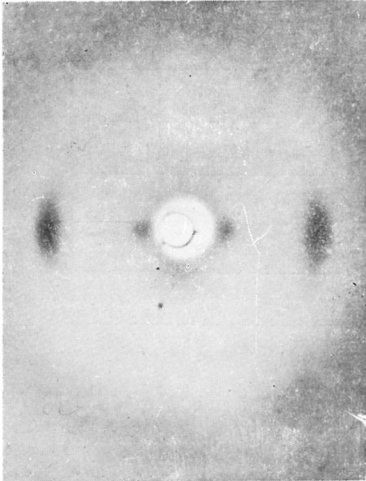
(寫眞 1)

18容量% NaOH 水溶液にて Na-Cell I を生成し硫化せず其のまゝ醋酸酸性メタノールにて洗滌、風乾せるもののX線圖



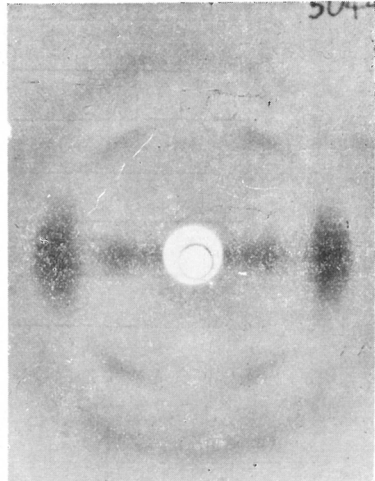
(寫眞 2)

(1) と同様に Na-Cell I を生成し 60% の CS_2 を用ひて 6hr, $18^\circ C$ で硫化後、醋酸酸性メタノールにて(1)と同様に洗滌、風乾せるもののX線圖



(寫眞 3)

Na-Cell I の X 線圖



(寫眞 4)

水和纖維素の X 線圖

(IV ととも猶明らかに異なる) Hess 及其の一派は Lieser の方法で精製した Xanthogenat 及アルカリ Cell が X 線圖的に殆んど相等しい事から直ちに

アルカリ纖維素ミセルは CS_2 によつて全部は反應されずミセル表面反應と考へられるべき事を言つてゐるのであるがかく粗雑なる推定は此の場合充分注意して避けらるべきであると思ふ、即ち大體同程度の原子團が反應して格子内に入るのであるから近似した X 線圖を反應生成物が示すのは寧ろ當然の事であつて X 線圖干涉點の強度の測定等詳細な吟味を行はずしてミセル表面反應なりと斷定する事には吾々は賛成し難いわけである。次に 1, 2 と同様試料を更に長時間精製を續けて得たものが 3 及 4 であつてアルカリ纖維素は明らかに水和纖維素にかへるに反し Xanthogenat は猶其のまゝ止つてゐる。面間隔は右に示す通り。5 及 6 は高温乾燥せるもの又 7, 8 は吸水せしめたものである。又精製 Xanthogenat 及アルカリ纖維素を飽和 CuSO_4 溶液に一日浸して後水洗したものが 9 及 10 に示すものであり、Xanthogenat 中の Na は Cu と置換して新しい化合物を生成するがアルカリ纖維素に於てかゝる事はない。

以上の實驗結果からアルカリ纖維素が CS_2 によつて硫化される反應はミセル表面反應ではないと考へられる。

纖維素誘導體溶液の透電的研究

李 升 基

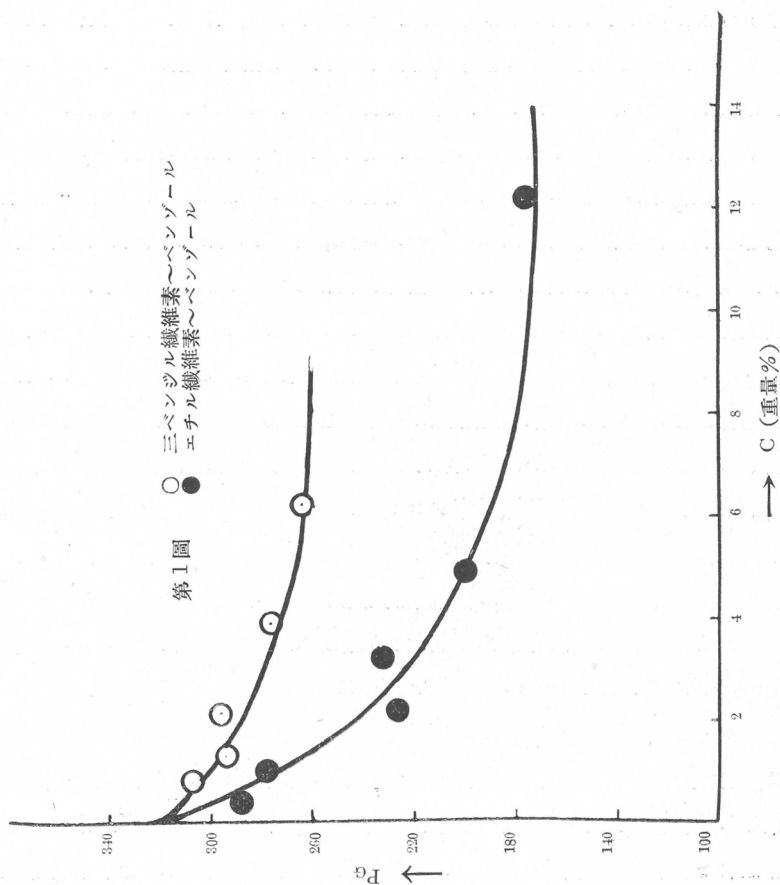
纖維素並にその誘導體の研究については既に多くの實驗方法を用ひ多數の研究者が種々の研究を行つて居る。例を溶液の研究に取つて見ると例へば粘度、溶解度、旋光度、表面張力、滲透壓、超遠心分離法等々の實驗方法を用ひ、既に多くの貴重な實驗結果を得て居るのである。しかし此等の結果により纖維素並びにその誘導體の溶液問題が完全に解決されたかと言へば決してそうではなく尙解決すべき幾多の問題、疑問點が残つて居るのである。例へば溶液中に於ける溶質粒子の會合問題、溶媒和問題、粒子の形狀問題等殆んど大部分が解決されて居ないと云つても過言でない様に思はれる。著者はこう云ふ問題に對する解決を試みる爲に喜多、櫻田兩先生御指導のもとに種々の纖維素誘導體溶液の透電的研究を行つたのである。實驗は纖維素エステル類である硝酸纖維素、三醋酸纖維素、第二次醋酸纖維素、纖維素脂肪酸エステル及これに關聯して居る醋酸化グルコース及醋酸化セロビオーズと、纖維素エーテル類であるエチル纖維素及ベンジル纖維素等を各々適當な溶媒に溶かし温度、波長を變へて行つたのであつてこゝでは此等の結果を總括して次の3點を主として報告しやうと思ふ。

- 1) 溶液中に於ける溶質粒子の會合問題
- 2) 溶液中に於ける溶質粒子の溶媒和問題
- 3) 溶液中に於ける溶質粒子の行動

1) 溶液中に於ける溶質粒子會合問題に就いて

一般に纖維素誘導體溶液はその粘度が濃度の増加と共に上昇し、しかもその上昇度は濃度が濃い程非常に著しいのである。しかればこの濃度の増加と共に粘度が上昇し、しかも粘度の上昇は濃度の増加するに従つて非常に著しくなると云ふ事は濃度上昇と共に溶質粒子が會合してより大きい粒子になる爲に起る現象であるか或は又溶質粒子は會合しなくとも全く他の

原因に依つて起るものであるかは粘度測定のみでは判断する事が出来ない
 のである。しかるに溶液の透電的研究を行へばこの問題は明らかに解決さ
 れるのである。と云ふのはもしも濃度が増加するに従つて溶質粒子が眞の
 双極子的會合をなして粒子が大きくなれば透電的研究から得られる所謂分
 子分極或は比分極は濃度の變化と共に變る筈であり、これは低分子物質の
 會合を論ずる上に於て現在の處一つの基準的方法になつてゐるのである。
 従つて我々は種々の溶液の種々の濃度に於ける溶質の比分極或は分子分極
 を求めてその濃度に依る變化を見れば果してその纖維素誘導體が溶液中に
 於て會合して居るか居ないかと明らかに解るのである。ここに云ふ比分極



は次の式で求められるし、分子分極は比分極に分子量を乗じたものである。

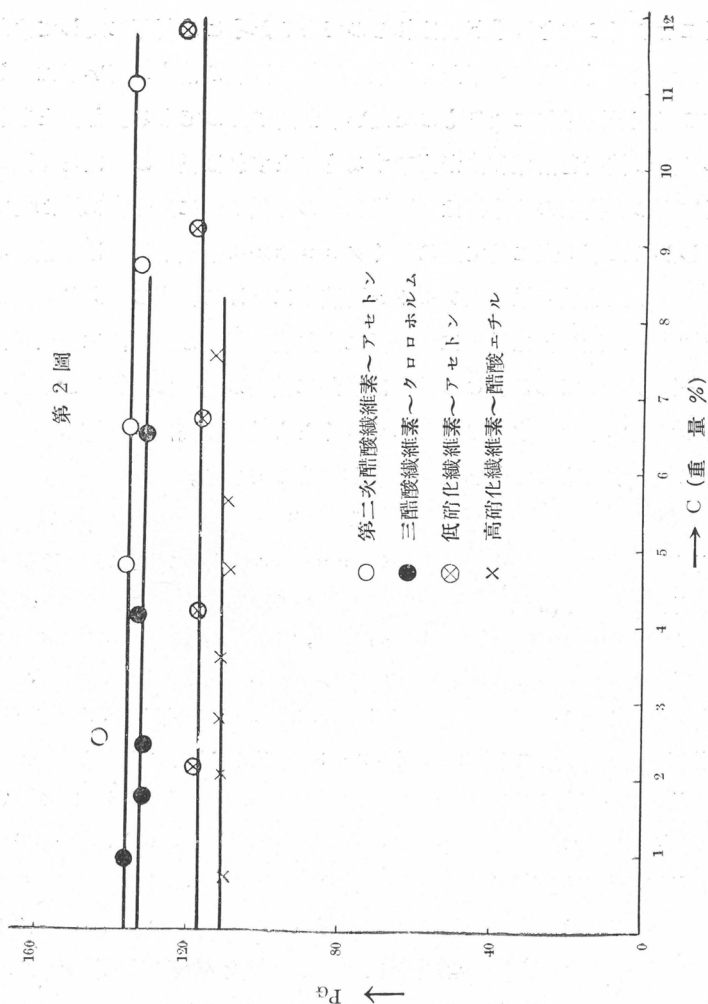
$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

$$100 P = C_L P_L + C_S P_S \quad (1)$$

但し ϵ : 溶液の透電恒数, d : 溶液の比重, P : 溶液の比分極, P_L : 溶媒の比分極, P_S : 溶質の比分極, C_L : 溶媒の濃度 (重量%), C_S : 溶質の濃度 (重量%)。

繊維素及其誘導體の場合に分子量が不明であるから我々はその基本分子をとりその分極を分子分極と呼ぶ。

實驗結果の代表的なものを第1, 2圖に示す。第1圖は濃度の増加と共に分子分極が減少する例であり第2圖は分子分極が濃度に全く無關係な例である。しからば如何なる繊維素誘導體を如何なる溶媒に溶かした場合に分子分極が濃度に依り變化するか即ち會合を起すか? 又如何なる場合に於て分子分極が濃度に全く無關係であるか即ち全く双極子的に會合して居ないか? 實驗結果はこれに對して明瞭な解答を與へて呉れるのであつて繊維素誘導體を無極性溶媒例へばベンゾールの如きものに溶かす場合には溶質粒子は明らかに會合を起し、有極性溶媒に溶かす場合には溶質粒子は我々の實驗範圍の濃度に於ては全く會合して居ないのである。例をもつて説明すればエチル繊維素及ベンジル繊維素を無極性溶劑であるベンゾールに溶かす場合にはこれ等の繊維素誘導體の分子分極は濃度により著しく變化して居るのである。即明らかに溶質粒子同志が双極子的會合をなして居る事が解るのである。又三醋酸纖維素クロロホルム溶液、第二次醋酸纖維素アセトン溶液、低及高硝化纖維素アセトン又は醋酸エチル溶液等の如く溶劑が有極性である場合には此等の繊維素誘導體は溶液中に於て全く會合して居ないのである。これは非常に明瞭な實驗結果であつて溶劑がクロロホルム醋酸エチル、アセトン等の如き強い極性のものである場合は溶媒が溶質に充分強く結合して溶質同志の双極子會合を許さないし、溶劑がベンゾールの如き無極性の場合には溶質粒子の双極子的會合を許さない程充分強く溶媒和して溶質粒子を安定化さす事が出来ないところにその原因がある様に思はれる。従つて會合問題からのみ見ても明らかに二種類の繊維素誘導體



溶液が存在すると言へるのである。

2) 溶液中に於ける溶質粒子の溶媒和問題

纖維素誘導體溶液が他の低分子物質溶液の場合に比較して著しく異なる性質の一つはその粘度が非常に高い事である。しからばこの粘度の高いと云ふ事は溶質粒子に溶媒が非常に多量眞に溶媒和してかゝる現象を示すものであるか或は又溶媒はそう澤山溶媒和して居なくとも全く他の水力學的

原因により斯の如き現象が現はれるのであるか？この問題に對して少なくとも我々は透電的研究結果から纖維素誘導體溶液の粘度の高い事は決して溶媒の双極子溶媒和に依るものでない事が解つたのである。如何となればもし溶液の粘度を溶媒和度が支配するものとなれば粘度の異なる2種の重合同族列の見掛上の比分配極は（溶媒和度の差異の爲に）非常に違ふ筈である。しかるに第1表に於て見る如くクロロホルム溶液中に於ける粘度の異なる2種の三醋酸纖維素及アセトン溶液中に於ける粘度の異なる2種の高硝化纖維素の比分配極は粘度に無關係に大體實驗誤差の範圍内に於て殆んど全く一致するのである。この結果は明かに粘度の高低は溶媒和の多少によるものでない事を示すものであつて少くとも粘度の高低は溶媒の双極子溶媒和に起因するものでないと云ふ事が解るのである。

第 1 表

粘度の異なる2種の三醋酸纖維素のクロロホルム溶液中に於ける比分配極

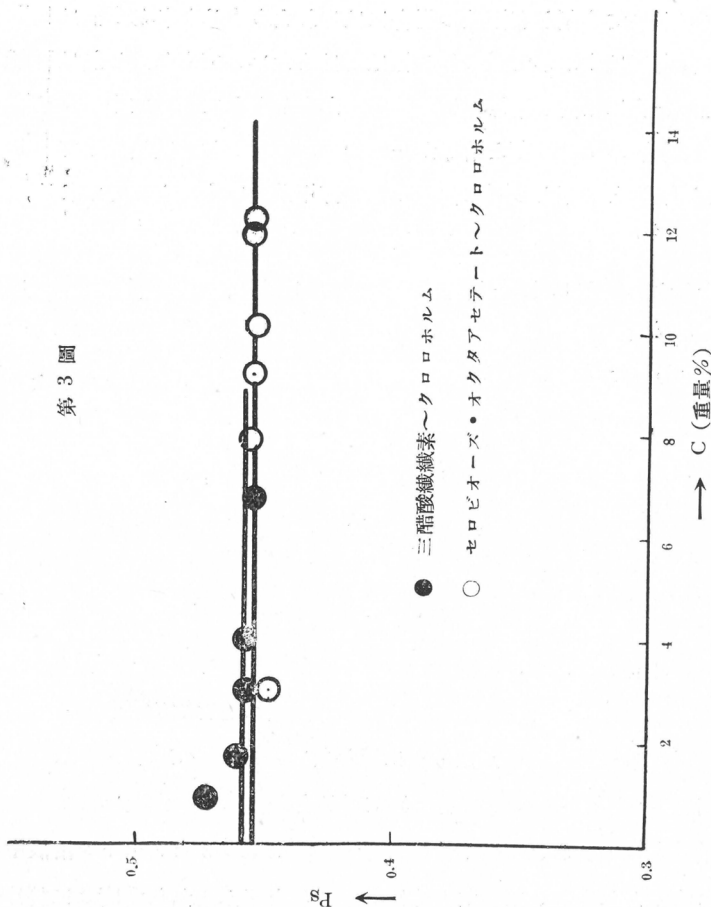
高粘醋酸の濃度(重量%)	0	0,8469	1,792	2,966	4,233
比分配極	0,460	0,475	0,452	0,445	0,438
低粘醋酸の濃度(重量%)	0	0,899	1,703	2,901	4,078
比分配極	0,465	0,473	0,462	0,457	0,455

粘度の異なる2種の高硝化纖維素のアセトン溶液中に於ける比分配極

高粘高硝物の濃度(重量%)	0	1,423	1,965	2,167
比分配極	0,413	0,418	0,412	0,410
低粘高硝物の濃度(重量%)	0	2,735		4,548
比分配極	0,447	0,460		0,434

然らば一體之等の纖維素誘導體は幾許の溶媒を双極子的に溶媒和して居るか？今我々は三醋酸纖維素及これと全く化學的に類似なセロビオーズオクタアセテートのクロロホルム溶液中に於て求めた比分配極を見ると第3圖の如く殆んど全く一致するのである。これは兩者の透電的性質が殆んど全く同じである事を意味するのであるし、一方セロビオーズ・オクタアセレートとグルコース・ペンタアセレートとは化學的に全く類似して居りグルコースペンタアセレートは透電的研究結果からクロロホルム中に於て1gが約0.23gの溶劑を双極子溶媒和して居る事が解つて居る故にこれから三醋

第 3 圖



酸纖維素はクロロホルム溶液中に於て大體 1g が約 0.2g 見當の溶劑を溶媒和して居る事が推定出来るのである。1g の醋酸纖維素が僅か 0.2g 程度の溶劑しか溶媒和して居ないと云ふ事はその高い粘度は全く双極子溶媒和に依るものでないと云ふ事を雄辯に物語るものである。我々は又斯の如く低分子物質より類推するのでなく直接次の如き方法により溶媒和度の限界値を求める事が出来る。即 (1) 式は

$$P_s = \frac{100P - P_L P_L}{c_s} \quad (1)'$$

と書く事が出来る。しかしこの式は溶劑が無極性の場合にのみ適用出来る

ものであつて溶剤が有極性の場合にはこれより求められる P_s は見掛上の比分極を現はすのみで眞の比分極は現はさないものである。これは溶剤が有極性の場合には溶質溶媒間に相互作用があるからであつて今我々は纖維素誘導體溶液の場合溶剤と溶媒が一つの Komplex 化合物を作つて居りそれ以外に溶媒と溶剤との間に何等の相互作用がないものと假定すれば、

$$100P = P_K(c_S + c_{geb}) + P_L(c_L - c_{geb}) \quad (2)$$

が成立する。但し P_K : Komplex の平均比分極, c_{geb} : 溶質に結合した溶媒の重量%

(1)' と (2) より

$$\frac{c_{geb}}{c_S} = \frac{P_K - P_s}{P_L - P_K} \quad (3)$$

が得られる。

(3) 式に於て $\frac{c_{geb}}{c_S}$ は定義上正數であり P_s は我々の實驗結果何時も正である故に

$$P_L > P_K > P_s \text{ 或は } P_L < P_K < P_s$$

である筈である。 P_L , P_s は實驗により求まる數値であるから P_K が解れば $\frac{c_{geb}}{c_S}$ — 即溶質 1g に結合する溶媒の量即溶媒和度を知る事が出来るのである。不幸にしてこの P_K は一般に解らないのであつて P_K に對して或る限界値を與へ $\frac{c_{geb}}{c_S}$ の限界値を求めて見るより他に方法がないのである。硝酸纖維素のアセトン〜ヘキサン溶液中に於ける P_s とアセトン溶液中に於ける P_s とが濃度 0 に於て全く同じであると云ふ事から濃度 0 に於ける硝酸纖維素の溶解状態は兩者の場合全く同一である事が考へられるので我々は P_K の上部限界値としてアセトン〜ヘキサン混合液の P_L を使用してこれをアセトン溶液の場合に利用し $\frac{c_{geb}}{c_S}$ を求めて見た處 1g の硝酸纖維素が約 5g のアセトンを結合して居ると云ふ結果になつたのである。この $\frac{c_{geb}}{c_S} = 5g$ であると云ふ結果は上部限界値であつて勿論この場合 P_K はもつともつと小さい數値である筈であり従つて $\frac{c_{geb}}{c_S}$ も 5g より遙かに小さい數値を示すものと思はれる。要するに双極子溶媒和はごく少量である事及これが決して粘度を支配するものでない事が解つたのである。

3) 溶液中に於ける溶質粒子の行動

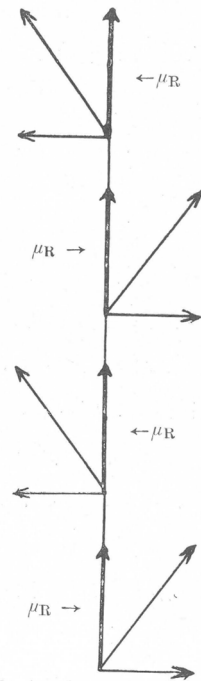
此處に溶質粒子の行動としたのは溶解して居る纖維素誘導體分子が溶液中に於て眞直ぐな剛狀棒狀をなしてこの棒狀分子が常に一個體として行動するか（分子の各部分は動かないで）或は又屈曲した形をなしてこの屈曲分子が常に一個體として行動して居るか或は又分子は丁度柔い糸の如く分子の各部分が自由に屈曲、廻轉し得るものかどうかを考察して見やうと云ふのである。

斯の如き考察は粘度の異なる重合同族列の透電的研究を行ひ、その基本分子に關する双極子能率從つてその分子分極を比較する事に依り可能なのである。既に第1表に見る如くクロロホルム溶液中に於いて粘度の異なる2種の三醋酸纖維素の比分子分極は全く同一である。從つてその基本分子に關する分子分極も全く同じである事は言ふ迄もない事である。又アセトン溶液中に於ける粘度の異なる2種の高硝化纖維素の比分子分極も高粘度の方がごく少し小さいが大體同じである。從つて基本分子に關する分子分極も大體粘度に無關係に同じであると云ふ事がこの場合にも三醋酸纖維素の場合と同様に言へるのである。斯の如き實驗結果は溶液中に於ける分子が如何なる形をして居れば合理的に説明出来るか？我々は今これを模型的に考へて見ると、

- 1), 分子が眞直ぐな剛性棒狀として溶液中に存在し分子全體がそのまま電場に配列する場合

この場合の分子の双極子を模型的に畫けば

第4圖の如くなるのであつて粘度の相異即分子量換言すれば重合度の相異により我々が實際實驗上求め得られる基本分子に關する双極子能率 μ_G との間に如何なる關係が存在するか？今 μ_R を大分子中の基本分子の分子の軸に平行な双極子能率と



第4圖

すれば理論的計算の結果 μ_G , μ_R , 及び n の間には次の關係式が成立するのである。

$$\mu_G = \sqrt{n} \cdot \mu_R \quad (4)$$

即 μ_R は重合度に無關係に一定であるから實際測定される μ_G は重合度の平方根に比例するわけである。即斯の如き模型を考へると分子量が大きければ大きい程從つて重合度が大きければ大きい程その基本分子に關する實測される双極子能率 μ_G は段々大きくなければならない事になるのである。然るに第1表に掲げた三醋酸纖維素は兩試料の重合度の比を粘度から計算すると約 1:7 であり硝酸纖維素に於ては約 1:4 である。從つて (4) 式を用ひて μ_G を計算すれば三醋酸纖維素に於ては兩試料の μ_G の比が 1:2.5 になる筈であり硝酸纖維素に於ては 1:2 になる筈である。にもかゝらず第1表に於ける比極は粘度に無關係に同じであるから從つてこれより計算される μ_G は勿論同一である。從つて溶液に於て纖維素誘導體分子が眞直な剛性棒狀をなして居つて分子の各部分が屈折彎曲、廻轉しないものと考へては到底この實驗結果を説明し得ないのである。故に先づこの考へ方はよくないと云ふ事が解るのである。

2), 大分子が屈曲して居りこの分子がその儘電場に配列すると考へる場合

次に上に述べた分子が眞直ぐに長く延びて居なく、曲つた形をなし、しかもその分子自身が電場に配列すると考へるならばその場合基本分子に關して實測される μ_G は如何なる式で表はされるか？この場合我々は簡単な計算により次の式を得たのである。

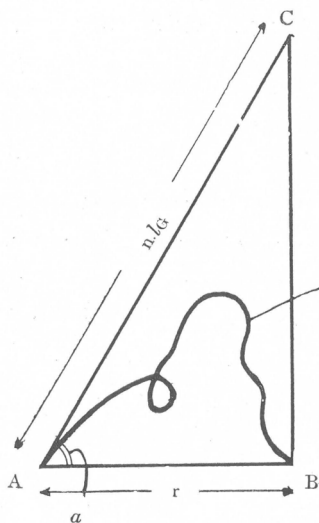
$$\mu_G = \sqrt{n} \cdot \cos \alpha \cdot \mu_R \quad (5)$$

(5) 式に於て μ_G が重合度に無關係である爲には

$\sqrt{n} \cdot \cos \alpha = A = \text{恒數}$ でなければならない。この爲には分子の兩端間の距離は次式に依つて示される様にならなければならない。(第5圖參照)。

$$r = \sqrt{n} \cdot A \cdot l_G \quad (6)$$

但し l_G : 基本分子の長さ。



第 5 圖

従つて分子の両端間の距離 r が (6) 式に示される様に重合度 n の平方根に比例すれば上述の實驗結果即基本分子に關する双極子能率が重合度に関係であると云ふ事が説明出来るのである。この結果は W. Kuhn の溶液中に於ける重合物質の糸状分子の形に關する確率の統計的計算と全く一致するし我々も溶液中に於て糸状分子は屈曲して居ると考へるが併し變形され易い爲にこそ屈曲した大分子がそのまま 1 個の粒子として電場に配列すると云ふ事は非常に疑はしい事である。そこで我々は

次の如き模型を考へ溶液中に於ける纖維素誘導體分子の行動を説明しやうと思ふ。

3), 大分子中の基本分子が各自電場に對して自由に行動する場合

我々が今 1 個の長い鎖状分子を考へる場合にこの分子は多數の極性團 (1 個の基本分子を 1 個の極性團と考へてよいが) を有して居る。そしてこの極性團同志が相互に影響し合ふ範圍は大體兩側に直接結合して居る極性團のみである。何んとなれば一つの極性團とこれと隣接して直接結合して居る左右兩側の極性團以外の極性團との距離は最早や相當に離れて居つて双極子の力で互に作用し得る範圍を越えて居るからである。従つて我々は長い鎖状分子に於て分子の一方の端の極性團と分子中の他の極性團と (直接結合して居る一個の極性團以外の) は全く作用しなく、丁度一つの柔い糸で結びつけた極性團の如き行動をなす模型を考へる。すると分子が如何様に屈曲しても或は眞直ぐになつてもよいわけである。即ち各極性團の可動性は或距離以外に遠くへ離れ得ないと云ふ事以外に全く制限されてゐないのである。

今重合度 n の纖維素誘導體を取りその 1 個の基本分子を 1 個の極性團と

考へ、しかもその極性團が2つの隣りの極性團に依つて影響された後の双極子能率を μ_R とすればn個の μ_R が實際上相互に無關係に行動する筈であるから簡単な計算により

$$\mu_G = \mu_R \quad (7)$$

が得られるのである。

この考へに依れば μ_G は重合度に全く無關係である可き事が合理的に説明されると共に隣接基本分子の双極子能率に及ぼす影響はそう著しくはないだろうと思はれるから三醋酸纖維素及セロビオーズ、オクタアセテートの μ_L 及びグルコース、ペンタアセテートの双極子能率が互に非常に似た數値を示すだろう事が容易に考へられるのであつて實驗結果は第2表に見る如く明らかに之を示して呉れるのである。

第 2 表

溶液中に於ける種々の纖維素誘導體の μ_G (20°C)

物 質	溶 劑	μ_G
グルコース・ペンタアセテート	ベンゼール	2.40
//	クロロホルム	2.26
セロビオーズ・オクタアセテート	//	1.96
三醋酸纖維素	//	1.76
第二次醋酸纖維素	アセトン	1.90
高硝化纖維素 (2.8NO ₂)	//	1.78
低硝化纖維素 (2.2NO ₂)	//	1.79
エチル纖維素	ベンゼール	3.26
二ベンジル纖維素	//	2.56
三ベンジル纖維素	//	3.08
三パルミチン酸纖維素	//	1.91

斯の如く考へる場合に我々は單に三醋酸纖維素、高硝化纖維素のみならず總ての纖維素誘導體が溶液中に於てその基本分子に關する双極子能率 μ_G が低分子物質の双極子能率と同じ程度の數値を示すだろうと云ふ事が容易に想像されるのであつてこれも第2表に見る如く現在我々が測定した纖維素誘導體は溶液中に於て全部低分子物質とほぼ同一程度の双極子能率 μ_G を有して居つて我々の上述の考へが正しい事を裏書きして呉れるのである。

斯の如く透電的研究結果は溶液中に於ける纖維素誘導體の會合、溶媒和分子屈曲性等の問題につき貴重な解決の一端を與へて呉れたものと思ふのである。

纖維素の纖維狀醋酸化と化學纖維

理事 京都帝大教授 櫻 田 一 郎

塚 原 嚴 夫

森 田 武 雄

1. 緒 言

現在工業的に製造されて居る人造纖維はヴィスコース法に依るものも、銅アンモニア法に依るものも其製造の途中に於て化學變化を受けて居るが其完成した製品はいづれも單なる纖維素であり、純化學的に見る時は其成分は原料たる木材パルプ、木棉リントー或は天然纖維たる木棉、麻、ラミー等と何等の相違がない。蛋白質人造纖維たるラクタール或は近く本邦に於て製造されるであらうと考へられる大豆蛋白質人造纖維も其製品は化學的に見る時は天然の原料と殆ど異つて居ない。是に反し醋酸化法に依る人造纖維は50~60%程度の醋酸を化學的に結合して居り、原料たる纖維素がアルコールであるに反し、醋酸法人造纖維は其醋酸エステルである。

醋酸はカーバイドからアセチレンを経て純化學的に合成し得るものであり、醋酸纖維素は天然體なる纖維素と此化學的合成物たる醋酸がほぼ1對1の比に化學的に結合したものであるから、此意味でより化學纖維らしい化學纖維であると考へられる。また此意味で將來工業的に製造されるかもしれない全然合成物のみより成立する純化學纖維と現在の普通の人造纖維との中間の地位を占めて居る。

醋酸化法人造纖維の工業的生産を見ると其歴史はあまり古くなく、ほぼ10年前に英國の Celanese 會社及佛國の Rhodiaceta 會社に依り生産發賣された醋酸化法人造絹糸 Celanese 及 Rhodiaceta が其最初であると考へられる。其後10年間種々の困難を感じつゝも其生産高は其數量に於てまた全人造纖維に對する比率に於て次第に増加しつゝある。1936年に於て全世界に於ける人造纖維の總額の約85%はヴィスコース法に依り、9~10%は醋酸化法に依るものと考へられる(第1表參照)。即ち現在に於てヴィス

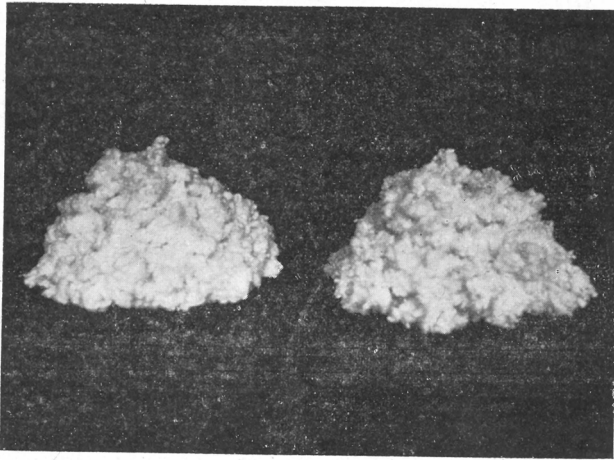
第 1 表 製造別人絹世界生産高

(光綿に關する統計は知るを得ず)

製法 年度	百 分 率				單位百萬封度				
	ヴィ ス コ ー ス	銅アン モ ニ ア	硝酸	醋酸	ヴィ ス コ ー ス	銅アン モ ニ ア	硝酸	醋酸	合 計
1929	87	4	3	6	378	18	13	26	435
1930	87	4	2	7	394	16	9	31	450
1931	88	3	1	8	441	13	6	39	499
1932	87	3	1	9	451	13	7	44	515
1933	85	3	1	11	561	21	7	74	663
1934	87	4	—	9	669	27	4	71	771
1935	87	3	—	10	812	28	—	93	933
1936	88	4	—	10	866	36	—	102	1,004

紡織經濟昭和 12 年 8 月號より

コース法に依る人造纖維の10分の1以上の量の醋酸化法人造纖維が生産されて居る。



第 1 圖

第 1 圖 可溶性三醋酸纖維素 左 原料木材パルプ 右 原料リンターパルプ

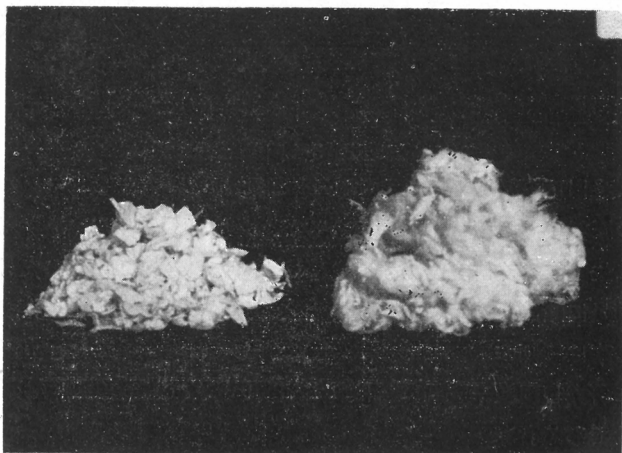
醋酸化法人造纖維は後に述べる如くヴィスコース法のそれに比べて幾多の優れた性質を有ち乍ら何故にしかく急激な發達は見なかつたか？英，佛，米，獨は勿論イタリー，ベルギー，カナダ，南米等にそれぞれ醋酸化法人造纖維の工場の設立を見たのに本邦に於ては現在まだ一も醋酸化法の工場

が存在しないか？是等の理由に就て先簡単に考へて見る必要がある。

世界的に急激な發達を見ず、また我國で發達の遅れた理由として考へられるのは第2表に示すような諸點である

第 2 表
醋酸化法人造纖維が急激な發達を見なかつた理由

1. 醋酸纖維素の製造が比較的複雑で特許權に關し問題の多い事。
2. 高價な藥品類を使用する爲生産費がヴィスコース法に比し大きい事。
3. 染色が困難であつた事。
4. 合成醋酸の工業が技術的の困難其他の理由で最近迄我國に於て確立しなかつた事。
5. 天然絹絲が安價に生産される我國では高級人造絹絲たる醋酸絹絲の必要が感ぜられなかつた事。

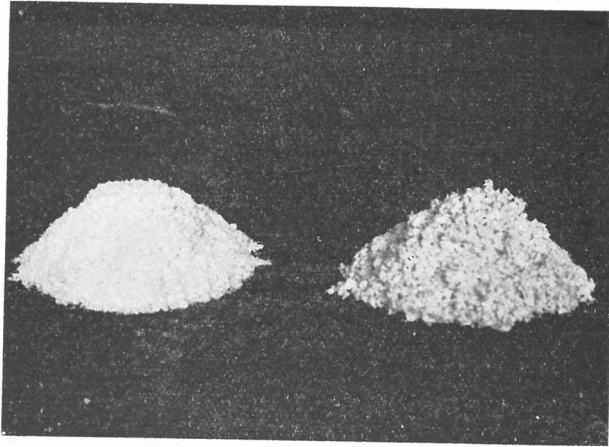


第 2 圖

第2圖 可溶性三醋酸纖維素 左 原料チツシュ紙 右 原料精製綿

現在の我國に於ける狀勢について考へて見ると、絹糸を對照とする時(5)は依然とし有力な理由であるが羊毛を對照とする時此理由は消滅し、逆に我國に於てこそ醋酸化法人造羊毛が最も必要であると云ふ事になる。(4)に就ては日本窒素、日本合成化學其他の努力に依り醋酸及無水醋酸の

合成が工業的に或程度有利に行ひ得る事が明にされた以上、今後尙技術的に研究すべき點は多數残されて居るにしろ此工業の基礎は確立されたものと考へてよくはないかと思ふ。(3)に関しては醋酸纖維素特有の染料が製造され、多少高價につくかもしれないが、充分満足な染色が可能である今日左程重大な難點であるとは考へられない。かくすると残された問題は(1)及(2)の二つである。



第 3 圖

第3圖 可溶性三醋酸纖維素 左 原料桑パルプ 右 原料柳パルプ

(2)の原料薬品の價格の問題であるが、是は醋酸、無水醋酸アセトン等を安價に生産すべく研究努力すべき事は勿論であるが、出来るだけ少量の薬品で満足に醋酸化を行ひ紡糸すると共に薬品の能率よき回收が切に望まれて居る事は周知の事實である。(1)に関しては纖維素の醋酸化機構をより詳細に研究し現在一般的に行はれて居ない方法で醋酸化を行ふ事が望ましいわけである。

(1)及(2)の難點は殊に我國に於て未だ完全な解決を見て居ないと云ふものゝ、斯く考へて來ると我國に於て醋酸纖維素工業、醋酸人造纖維工業が現在起り得ない筈はないわけである。現に合成醋酸を製産しつつある日本合成化學及日本窒素等から少量乍ら製造販賣されて居る。

周知の如く醋酸纖維素は硝酸纖維素に比し非常に難燃性であるから人造纖維以外にセルロイドの代用として、不燃性フィルムとして、航空機、自

動車の塗料として、サンドイッチガラスの膠着劑として、電氣絶縁材料として非常に多方面に用ひられるものであり、今日我國に於て上記會社以外に各方面に於て此工業の實現が計畫され研究されつゝあるのは當然の事であると云ひ得る。

2. 纖維素の纖維狀醋酸化

此(1)及(2)の難點に對して纖維素の纖維狀醋酸化は其解決の有力な一方法であると思はれる。

現在普通行はれて居る纖維素の醋酸化は氷醋酸を稀釋劑に用ひるから出



第 4 圖

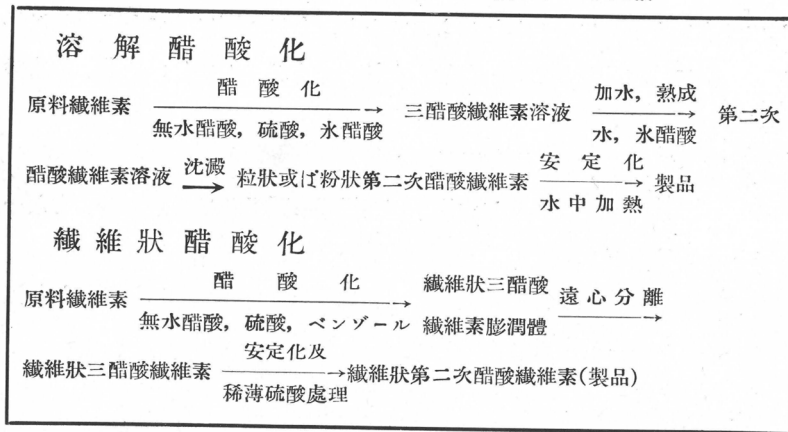
第4圖 左 エンドレスのヴィスコース法人造纖維を醋酸化後切斷
右 三醋酸化ヴィスコース光棉

來た醋酸纖維素は醋酸化浴中に溶解する即ち溶解醋酸化法である。溶解醋酸化法と纖維狀醋酸化法の兩工程を比較すると次の如くである。

溶解醋酸化法に於て遭遇する困難は醋酸化に際し、先一部分醋酸化された纖維素は強く膨潤し、内部の未醋酸化部分の醋酸化をさまたげ、間もなく一部は溶解し、液は粘稠になり攪拌困難となる。加ふるに醋化反應は發熱反應であるから醋化の行はれた部分で發熱し、攪拌困難の爲反應は益々不均一になり一定の均一な製品が得にくい。是が技術的に最も困難を感じられる點である。

次に加水熟成の際に過剰の無水醋酸は氷醋酸に變じ、沈澱の際に多量の

第 3 表 溶解醋酸化法と纖維狀醋酸化法の工程比較



水を加へる爲に氷醋酸は大に水で稀釋され醋酸の回収は多額の費用を要する事になる。如何に能率よく醋酸を回収するか、醋酸纖維素工業の成否を支配すると云はれる程醋酸の回収は大問題である。

此溶解醋酸化法に比し、特に上記の難點に於て纖維狀醋酸化法は非常に優れて居ると考へられる。原料纖維素を適當に前處理さへして置けば各纖維は均一に醋酸化され部分的に發熱の起る事なく、また醋酸纖維素は溶解しないから液は粘稠なゲル狀にならず攪拌は極めて容易であり、均一な製品が得やすい。

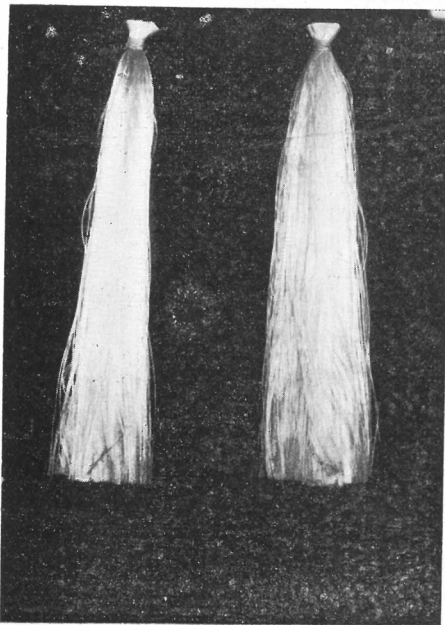
特に醋酸の回収に於ては、此方法では過剰の無水醋酸は氷醋酸に變づる事なく、醋酸化反應で生成した氷醋酸及硫酸を除去して、是に再び必要量の無水醋酸及硫酸を添加して醋酸化浴が反覆使用出来る可能性がある。

斯の如く纖維狀醋酸化法は溶解醋酸化法に比し多くの利點を有すると考へられ、しかもそれに關する基礎的な重要特許は30年も以前に得られ今日既に其効力を失つて居る状態であるにも拘はらず、何故に歐米に於ても充分工業化されず、今日尙此方面の技術者及學者の間にも是に對する悲觀的な意見が多いか？其理由として次のような諸點が考へられる(第4表)。

(1)に述べた完全に可溶性の三醋酸纖維素が出来ないであらうと云ふ懸念は今日の纖維素化學の進歩に依り完全に解消した、またそれは我々の實

第 4 表 纖維狀醋酸法が悲觀的に見られて居る理由

1. 纖維狀醋酸化は充分完全に可溶性の三醋酸纖維素に迄進行しにくいと考へられて居た事。
2. 醋酸化に多量の無水醋酸が必要があると考へられて居る事。
3. クロロホルム等に可溶性の三醋酸纖維素は出来てもそれをアセトン可溶性に變じる事が實際上不可能であると考へられて居る事。
4. 三醋酸纖維素は不安定であり、且適當の溶剤なくまた出来た皮膜糸等も脆弱で實用的價值が少いと考へられて居た事。



第 5 圖

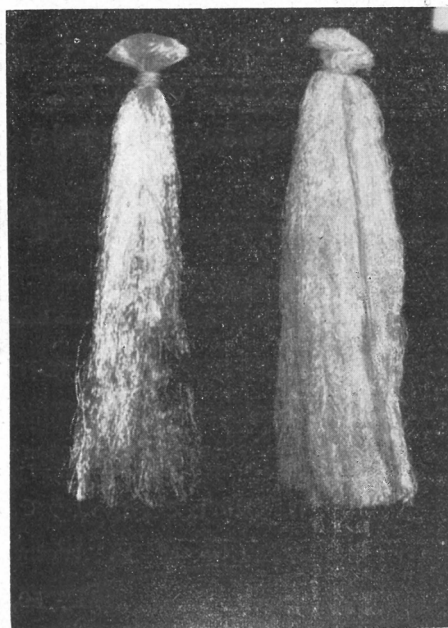
- 左 ヴィスコース人絹 (造心式)
右 左のヴィスコース人絹より製造した三醋酸人絹

驗結果に依つても明瞭に示す事が出来る、纖維狀醋酸化を悲觀的に見る人も今日最早は問題にして居ないようである。(例へば K. Werner, Angew. Chem., 1937, 50, 127; 纖維文獻集昭和 12 年, 1, 77 頁参照)。

次に(4)の問題であるが三醋酸纖維素に對してもクロロホルム以外に少數乍ら適當の溶剤が存在する事が示され、また F. Ohle (Kunstseide, 1934, 16, 152) 及 K. Werner (文獻前出)等に依り三醋酸纖維素からも現在の技術をもつてしては容易に充分優良な皮

膜或は人造纖維の製造が可能である事が示され、現にドイツの I. G. から

Triaceta なる製品が販賣せられて居る事を見ても此難點は完全ではない迄も解決されたと見てはよくないかと思ふ。また安定性に關しても後に示す如く纖維狀三醋酸纖維素に關する限り問題はない。



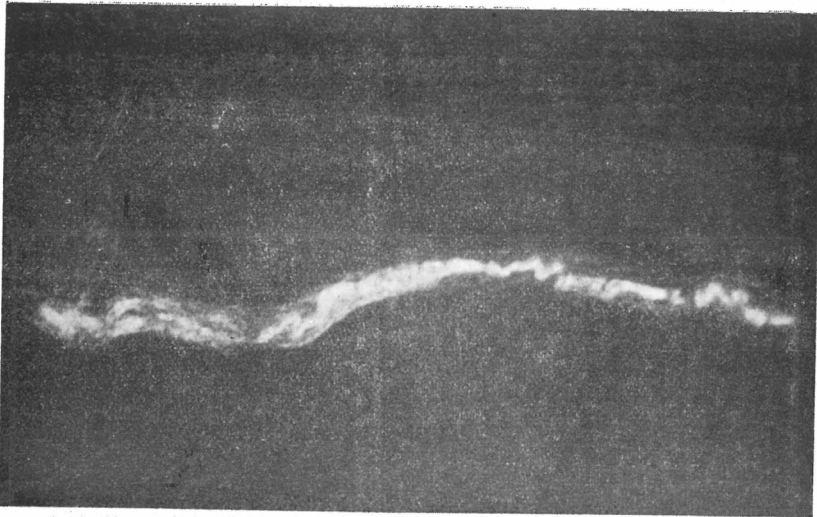
第 6 圖

左 ヴィスコース法人絹 (遠心式)
右 左のヴィスコース法人絹より製造
した三醋酸化人絹、艶消し、尙捲
縮を與ふ。

(2)及(3)に關しては現在迄研究が不充分であつた爲に斯くの如く誤り考へられたものであつて、後に幾分詳細に述べるが、是に關しては我々の研究が直接解答を與へ得る。理論的に考へて1部の纖維素を醋酸化するのに2部の無水醋酸が必要である。溶解法の醋酸化では普通3~4部の無水醋酸が使用される。纖維狀醋酸化の場合にも我々の實驗に依れば3部或はそれ以下の無水醋酸で充分短時間に可溶性の三醋酸纖維素が出来る、たゞ此場合より多量の無水醋酸を使用した時よりも試料の崩壊度は幾分大である、しか

し此缺點は他の醋酸條件の變更に依り避け得られる。また纖維狀醋酸化では無水醋酸が比較的簡単に無水醋酸として回收出来るから多量用ひる事も大きい難點とはならない。纖維狀三醋酸纖維素を其儘アセトン可溶性に變じ得るか否かの問題であるが、これも既に一部報告した如く我々の研究に依り充分可能であり簡単に優良な製品の得られる事が明になつた。殊に現在に於て前述の如く三醋酸纖維素其儘の使用の可能になつた今日たとへばアセトン可溶性に變じ得ないとしてもそれは大きい缺點にはならない。

實驗室に於ける我々の目から見ると纖維狀醋酸化法は少くも溶解醋酸化



第 7 圖

纖維狀醋酸化に依る醋酸光綿(開棉しないもの)

法と同程度に有望であるまいかと思はれる。現在纖維狀醋酸化法を専門に行つて居る會社が世界に一も存在せず、我々自身今のところ 1 回に 200g の維纖素を醋酸化する程度の小規模の實驗しか行はず、一回に 2kg の維纖素の醋酸化を行ひ得る小設備がやつと完成した今日、我々はまだ纖維狀醋酸化法が他に比べて斷然有利であると斷言する勇氣と良心は有ち合はせて居ない。現に我々はやはり喜多研究室に於て他の共同研究者と共に溶解醋酸化法に關しても鋭意研究中であり此問題に關しては他の機會に報告される事と思ふ。

3. 醋酸化法人造纖維と他の方法に依る人造纖維の比較

醋酸化法人造纖維はヴィスコース法等に依るものより高級であると云はれて居る。これは價格が高いからでなく前者が後者に比べて幾多優れた性質を有つて居るからである。先づ簡単に品質上の比較を試みて見る。以下述べるところの大部分は我々自身の實驗に依るものでなへ、普通一般に云はれて居りよく知られて居る事實である。

比重 醋酸化法人造纖維の比重は其醋酸含有率にも依るが非常に低く 1.25~1.30 程度であり天然の羊毛の 1.30 或は天然絹糸の 1.37 より小でこれ

は非常に優れた性質である。木綿、麻、或はヴィスコース法、銅アンモニア法に依る人造繊維の比重は 1.55 或はそれ以上でありしたがつてそれから出来た衣服等は重い感とする。もつとも中空人造繊維をつくれればヴィスコース法等によつても見掛け比重の 1.3 程度のものは出来る。

第 5 表 醋酸化法人造纖維と他種人造纖維との比較

1. 比重 醋酸人造纖維 1.25~1.30 羊毛 1.30, ラニタール 1.30
天然絹糸 137, 木綿或は麻 1.55, ヴィスコース或は銅人造纖維 1.55

2. 強度並に弾性

	ヴィスコース 光 棉	特種ヴィスコース 光 棉	醋酸 光棉	羊毛	ラニタール
乾燥 強度	1.5~2	>3	1.3~1.5	1.5~1.2	0.7 g/デニル
濕潤 強度	0.7~1.0	>1.8	0.7~1.1	1.0~1.2	0.4 g/デニル

3. 撚縮性 醋酸光棉の場合は與へ易し

4. 水に對する性質 醋酸光棉は水に膨潤されにくい乾燥速度大

5. 染色性 特種染料, 紡糸染色

6. 帶電性

7. 保温性

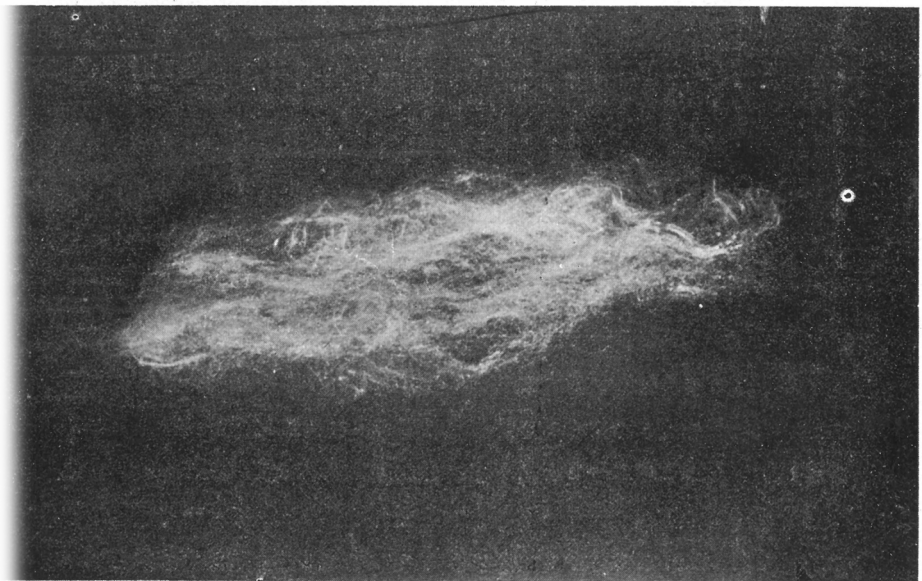
原料パルプ問題, 安定性, 使用の多面性。

強度並に弾性 乾燥強度は普通, 例へばドイツに於ける光棉について見るとヴィスコース法に依るそれは 1.5~2g/den. 附近であり, 特種のものは 3 g den. 以上もある。醋酸光棉に於ては 1.3~1.5 g/den. 附近であり前者に比べると幾分弱いと云はなければならない。我々の研究によると所謂纖維素の崩壊度が等しく, 分子或はミセルの配列度も等しい時には其纖維の強度は大體單位面積中に存在する纖維素分子の主原子價の鎖の數に比例すると考へられるから醋酸化法人造纖維の強度が一般に再生纖維素人造纖維のそれより弱いのは當然であると思はれる。しかし配列度が或程度良好であ

れば、配列度の僅の上昇により強度は非常に増大されるから、また醋酸化法の場合は引き延ばしが容易であるから強度の上昇は研究すれば左程困難ではなからうと思はれる。

普通のヴィスコース光棉或は人絹の強度は濕潤により乾燥時の50%或はそれ以下にも減少するが、醋酸化法の場合には60~70%迄にしか減少しないから、濕潤時の強度は兩者ほど同様である。

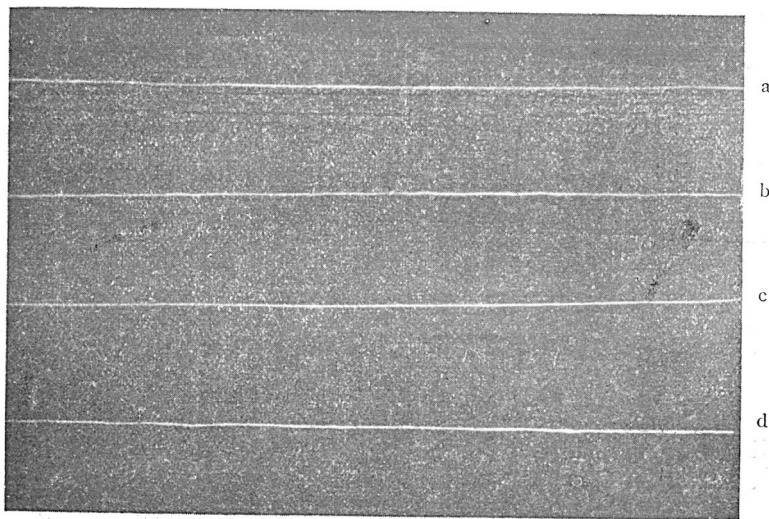
醋酸化法人造繊維の弾性はヴィスコース法に依るそれよりも優れて居ると考へられて居るが是は尙詳細な研究をしないと斷言出来ない。



第8圖 纖維狀醋酸化に依る醋酸光棉(開棉したもの)

捲縮性 周知の如く羊毛は捲縮性を有し、これが羊毛の紡織纖維として優秀な最も大きい理由の一つである。人造纖維を人造羊毛として用ひる場合は是に捲縮性を與へる事が大に研究せられ、ヴィスコース法に於ても色々試みられ、或程度成功して居るが、まだ充分であるとは云へない。強固な可なり永久的な捲縮性を醋酸化法人造羊毛に與へる事は割に容易であると思はれる。ドイツの Rhodia に於ては是が美事に成功して居る。醋酸人絹を水中で 80° 以上は加熱すれば自然に細い捲縮が出来る。そして此際たゞ

でさへ温雅であつた光澤は一層温雅になる。是は醋酸人絹に於ても希ましい事であるが、捲縮が出来る事は人絹には困まるわけで昔は“羊毛化”が起るとして嫌つたものである。今日人造羊毛を目的とする以上此“羊毛化”こそ最も望ましい現象であり、我々の極く簡単な研究に依つても、



第 9 圖

- | | |
|--------|-------------|
| a. 木棉糸 | b. 醋酸化した木棉糸 |
| c. 光棉糸 | d. 醋酸化した光棉糸 |

かくして捲縮性を與へる事は容易である。醋酸纖維素は種々の非水液體で膨潤するから此性質を利用して捲縮性を與へる事も困難でないと思はれる。

水に對する性質 醋酸人造纖維の今一つのすぐれた性質は水分吸収能の少い事である。これは再生纖維素人造纖維と著るしく異なる點で濕潤しても強度があまり下らない原因は此處にある。

醋酸人造纖維は水分吸収能が少いのみでなく、濕潤された時に乾燥速度が大で、羊毛のそれと殆ど同じであると云はれて居る。

耐水性と云ふとすぐ濕潤強度の事を考へるが、人造羊毛よりなる洋服を戰場に於ける將卒が著用する場合等を考へると、水分吸収能少く、より速に乾燥すると云ふ事の方がより大きい利點ではないかと考へられる。水分吸収の少い事の其他の利點として醋酸化人造纖維より出来た織物が洗濯し

やすい事をあげ得られる。それは汚物が繊維の表面にのみ附着して内部へ浸入しないからで、インキの汚點でも單に石鹼水で洗つただけで除く事が出來ると云はれて居る。

染色性 醋酸人造纖維は水に依る膨潤性が少いから他の普通の天然或は人造纖維を染色する染料では殆ど染色されない。以前は是が醋酸人造纖維の缺點であつたが是に對する特種の染料が発見製造せられるやうになつてからは是はむしろ好ましい特徴であると考へられるようになった。即是に依り他種の纖維との混織物に於ては容易に多色効果が得られる。我國に於ては主として此性質を利用する爲に 100 封度 200~300 圓程もする醋酸人絹が月額 2~3 トン程度輸入されてゐる由である（紡織經濟 昭和 12 年、第 1 卷第 4 號 356 頁）。輸入問題のやかましい今日は等の醋酸人絹の輸入は必然困難になり、且また望ましくない事である。

兵隊の制服、紳士用の黒地服等多量に同一色の纖維の必要な時は紡糸液に染料を入れて容易に強固な染色が可能である。

帯電性 醋酸纖維素は絶縁體であるから摩擦に依り帯電する。同種の帯電により相互に反撥するから紡績の際は適當の藥品を加へ濕氣を與へる必要が有る。しかし糸或は織物になつた後は反撥により織物の容積を大にし好ましい影響を與へる。また羊毛と帯電の符號が異なるから混紡の際は是に依り好結果を與へるとの事である。

保温性 是は織物の容積に主として關係するが、比重の小さなこと、捲縮性の大きい事、帯電する事等の爲に容積大となり非常に保温性がよい、是は人造羊毛として好適な性質である。

今迄述べたのは品質の比較であるが、次に製造工程其他を比較して見る。此事はあまり普通の書籍や雑誌に書かれて居ないが、次のような特長が考へられる。

原料パルプ問題 普通原料パルプとしては木綿リントーが用ひられ今迄日本では木綿ぼろから造つた紙即チツシユ紙も問題になつたが、現在の國家的狀勢では是等の原料はあまり好ましくない。溶解醋酸化法に於ける Kurt Roos 等の研究（Din Kunstseide, 16, 346）纖維狀醋酸化に於け

る我々の研究から見て木材パルプ等も充分此目的に用ひられる。後に述べる如く我々は普通の醋酸化用木材パルプ、高級木材パルプの外に桑パルプ柳パルプ等を用ひても實驗して見たが、いづれも相當良好な紡絲液を與へる。

尙原料パルプ問題に關して重要なものは、ヴィスコース法、銅アンモニア法では 162g のパルプなら高々 162g の人造纖維しか出来ないが、醋酸化法では三醋酸化物の場合 162g から 288g の製品が得られる。即同一量のパルプを用ひ、約倍量の製品が得られるわけである。カーバイド工業の發達した我國に於て合成醋酸を此爲に相當量供給する事は決して難事ではないと思はれる。即原料パルプ問題に關して此方法は有利である。

他方また現在計畫されつゝある醋酸纖維素の製造規模はあまり大きくなく最初は日産いづれも 1 トン程度のそれである。此計畫が可なり大きくなつたとしても各工場に於て其地方に産出する特種パルプを利用して是を工業化する事も必ずしも無理ではないのであるまいかと思はれる。

醋酸纖維素の安定性及其使用の多方面性 ヴィスコース法に於ては一度パルプをヴィスコースにした以上直に是を其場所で使用してしまはなければ分解して最早全然用ひられなくなる。醋酸纖維素は安定であるから任意の長期間はを保存し、必要に際して人造絹糸でも光棉でも、また任意の太さの糸が紡糸出来る。其上に何等後處理をせずとも製品となり、撰別に依る格外品は再度溶解して紡糸出来る。また醋酸纖維素は非常に多方面な使用範圍を有して居るから、糸として需要の少い時また他の理由で必要な時には同一裝置で他の目的に合致する醋酸纖維素をつくる事が出来る。

例へばセルロイド或は寫眞フィルム製造工場が戰時に於て綿化薬製造に動員されるならば、醋酸人造纖維製造工場は直に是にかはつて不燃性セルロイド、不燃性フィルムの原料製造を開始する事が出来よう。

醋酸纖維素工業が世界大戰當時飛行機翼のドーブ塗料として英國に於てなされた研究及其設備を基礎にして發達した事は周知の事實である。現在は金屬飛行機が多く其塗料にはベンジル纖維素が用ひられるが、陸、海軍の特殊の航空機は依然としてドーブを要し、其塗料として醋酸纖維素を必

要とする。そして是は現在殆ど大部分輸入にまつものであり、かゝる意味に於ても優秀な醋酸纖維素が我國に於て産出される事は是非必要である。

耐水性及保温性のすぐれた人造羊毛の供給、戦時に於ける必需品の供給原料パルプ問題其他を考へ、戦時體制下に於ける今日こそ醋酸纖維素工業を確立すべき最もよい機會ではあるまいかと思はれる。

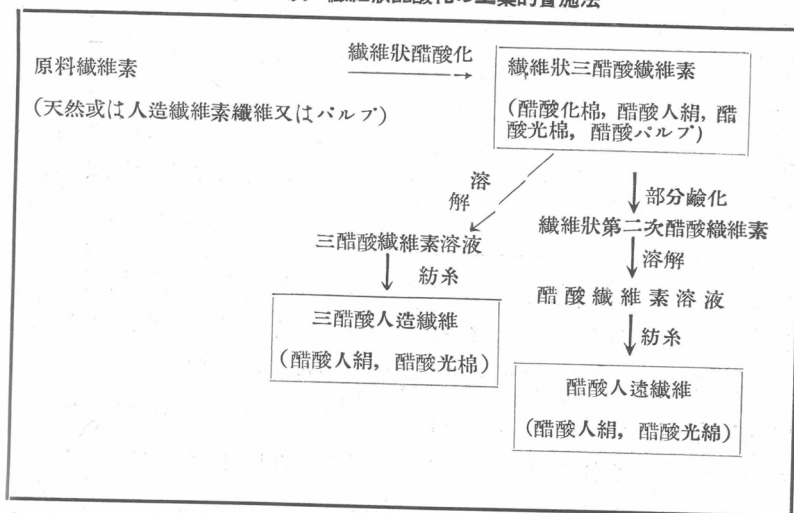
4. 纖維狀醋酸化の工業的實施法と

我々の實驗室に於ける研究結果

纖維狀醋酸化を工業的に實施するには次の三方法が考へられる。

- 原料纖維素を纖維狀三醋酸纖維素に變じ、更に是を纖維狀の儘安定しアセトン可溶性に變じ、アセトンに溶解して紡糸する。
- 原料纖維素を纖維狀三醋酸纖維素に變じ、安定化し是を適當の溶劑に溶解して紡糸する。
- 天然或は人造纖維を纖維狀の儘醋酸化し、是を其儘製品とする、ヴィスコース 光棉は ヴィスコース 人絹を醋酸化して上に述べたような特性を有する醋酸光棉或は醋酸人絹が簡単に出来る(第6表参照)。

第 6 表 纖維狀醋酸化の工業的實施法



最初に a, b, c いづれの方法にとつても重要な 三醋酸纖維素の製造に

關して述べる。此問題に關して主に其反應機構に就て我々は他の共同研究者等と共に數年來各方面から詳細な學術的研究を行ひ、其結果の一部は既に報告済みである。

即ち我々はX線圖的、化學分析的、コロイド化學的に反應機構に關して研究を行ひ、其結果此目的に合致する原料纖維の種類並に前處理法、反應速度並に生成物の品質に及ぼす溫度、無水醋酸量、觸媒たる硫酸量、稀釋劑の量並に種類の影響等詳細に吟味した。製品の試験は主として其熱に對する安定度、クロロホルム溶液の粘度測定等に依り行つた。

各個の數字は別に専門の雑誌に或は學術講演會等に於て適當の機會に報告する事にして本日はすべて省略する(第7表參照)。

第7表 纖維狀醋酸化に依つて得た三醋酸纖維素の分子重合度と外國市販品の比較

原料纖維素	醋酸化物分子重合度	試料	分子重合度
ラミ	335	本邦輸入品	100—150
脱脂棉	280,265	醋酸光棉及人絹	200—260
マーセル化ラミ	215	I. G. セリット	100—350
薄葉紙	205		
リンターパルプ	190,190	當研究室に於ける實驗	100—500
桑パルプ	190		
柳パルプ	290	重合度 200 附近迄纖維狀アセトン可	
木材パルプ	215	溶化可能、其際分子重合度は低下せず。	
ヴィスコース人絹	115		

粘度の價から例へば Staudinger の粘度律により計算出来る所謂重合度が、是より出来る人造纖維フィルム等の良否を判定する材料になるわけであるが我々は研究の結果重合度100~500程度の醋酸纖維素を自由につくり得るに至つた。普通の醋酸人絹或は光棉の分子重合度は200~260附近であり、本邦に輸入される醋酸纖維素は其用途が主として塗料或はサンドイッチグラス用の爲か粘度低く重合度は100~150附近であり、Staudinger の最近の研究を見ると I. G. のセリットの重合度は最高 350 から最低 100 の

間に在るように思はれるから既に我々は實驗室に於てではあるが工業的に要求されるよりも遙に廣い範圍に任意の粘度を有する醋酸纖維素を安價な硫酸を觸媒としてつくる事に成功したわけである。

我々の實驗に於て最高重合度の醋酸纖維素を得た實驗に於ては無水醋酸量は可なり多く理論的必要量の5倍を使用したのであるが、觸媒硫酸量は比較的多く、溫度も 40° の高温で醋酸化時間2時間と云ふ短時間で此様な結果を得たのである。工業的にはコントロールの都合上むしろ12~24時間程度の醋酸化時間が適當であると思はれるから、無水醋酸量及硫酸量を $\frac{1}{2}$ 或は $\frac{1}{3}$ 以下に減じ、丁度醋酸人造纖維に必要な250附近の重合度の試料は容易に得られると思ふ。

斯の如く短時間に纖維狀醋酸化が可能になつたのは、我々が醋酸纖維素に關する膨潤の研究結果、醋酸化の稀釋劑としてトリクロルエチレンを見出した事にある。トリクロルエチレンは周知の如く不燃性溶劑として最近盛に本邦に於てドライクリーニングに使用しはじめられたものであり、現在既にベンゾールに比し著るしくは高價でなく工場に於ける火災の危険或は戰時に於けるベンゾールの大きい需要を考へるとアセチレンから合成的に得られるトリクロルエチレンは此意味からも好適な稀釋劑であると云ひ得る。

三醋酸纖維素の紡糸試験はまだ我々を行つて居ない、簡單な豫備試験の結果文獻にある如くやはりエチレンクロライドと木精或は酒精の混合液が紡糸の目的に適當であらうとの結論を得、近く實驗を開始する筈である。

次にアセトン可溶性に變じる實驗は重合度200附近のもの迄は成功したが、三醋酸纖維素の重合度が300もあると、現在迄の實驗では是を100%アセトン可溶性に變じる事には成功して居ない。しかし前述の事から200附近の重合度でも人造纖維製造には充分である。皮膜をつくり其強度試験を行つたが重合度150附近のものから得られた皮膜の強さは 6.0 kg/mm^2 伸度20%、比較の爲に同様條件下で行つた I. G. のセリットの一試験結果は強度 7.5 kg/mm^2 伸度18%で既に大して遜色はない。

尙我々の方法で三醋酸纖維素をアセトン可溶性に變じる際重合度の變化

は起らない。また此纖維狀のアセトン可溶性醋酸纖維素は醋酸含有率約58%で普通のアセトン可溶性醋酸纖維素のそれは約53%であるから前者の方法に依る方が收率がよいわけである。

最後に ヴィスコース 法人造纖維を纖維狀の儘醋酸化して醋酸人造纖維を得る方法に就て述べる。實驗は試験の便宜上主として人絹を用ひて行つた人絹を適當に前處理すると別に大量の硫酸を用ひなくとも30~40分で完全に可溶性の三醋酸纖維素に變じる事が出来る。別に表で詳細な數字は示すが(第8~第11表参照) ヴィスコース人絹を醋酸化する事に依り個々の纖維の乾燥強度は極く僅か減少するか、或は時には幾分増加する。濕潤強度は

第8表 ヴィスコース人造絹糸の醋酸化(例1)

試 料	原料人絹 U_1	10分間 醋化物	30分間 醋化物
醋酸含有率%	0	54.3	59.1
單纖維デニール	2.40	3.62	3.94
強 力 g	乾 3.96	3.85	3.70
	濕 1.86	2.15	1.95
強 度 g	乾 1.65	1.09	0.94
	濕 0.78	0.59	0.50
伸 度 %	乾 20	17	22
	濕 25	8?	16

常に明瞭に増加する。此點だけを見ると非常によいのであるが醋酸化に伴ひ糸の重量は1.5倍から2倍近くに迄増加するから、結局デニール當りの強さは相當減少する。表の U_1 及 U_2 の例からわかる如く乾燥強度1.5 g/den 附近の人絹から得られた醋酸化人絹の強度は1 g/den 或はそれより幾分小さい。デニール當りでは濕潤強度も ヴィスコース 法のそれに劣る。この例は原糸の強度も前2者よりすぐれて居るが、醋酸化物の強度は1.4 g/den であり、これは外國產の優良な醋酸人造纖維に匹敵する。但し此人造絹糸は幾分特種な國產 ヴィスコース 法人造絹糸で其生産費は普通品より高價につくと思はれる。いづれにしても醋酸化に於て相當費用を要し、高級人造纖維の出来る事を思ふと原料の僅の生産費の相違は問題にならないかもしれない。

また國產の光棉では大さ2 g/den、或はそれ以下、強度1.8~2 g/den、と

第9表 ヴィスコース人造絹糸の醋酸化 (例2)

試 料	原料人絹 U ₂	10分間 醋化物	30分間 醋化物
醋酸含有率%	0	51.2	60.1
單纖維デニール	5.10	7.75	8.35
強 力 g { 乾	7.40	6.95	6.77
{ 濕	3.24	4.50	4.76
強 度 { 乾	1.45	0.90	0.81
g/den { 濕	0.64	0.58	0.57
伸 度 % { 乾	17	11	7.8
{ 濕	20	8	6.3

云ふものが普通に存在して居るからは是を醋酸化すれば太さ 3 den. 附近乾燥強度 1.2~1.4 g 程度の醋酸光棉は容易につくり得る筈である。是は織度強度等現在ドイツ等でつくられて居る醋酸人造羊毛と殆ど同様である。工業上此方法で醋酸人造羊毛をつくるにはエンドレスのものを脱硫、漂白、水洗し完全に乾燥しない前に行ふべきである。

此醋酸化法は考へ方に依れば ヴィスコース 人造繊維の品質向上の爲の後処理法である。たゞ著るしく異るのは普通の後処理では其産額が後処理の爲殆ど増加しないが、此方法に依る時は何度も述べる如く産額が非常に増加する。日産 10 トンのヴィスコース工場でありに全部此方法を適用すると日産 15 トンから 18 トン位になる。

此醋酸化を醋酸人造繊維製造法と考へる時は、それは現在の ヴィスコース法人造繊維製造装置を其儘完全に使用する醋酸人造繊維製造法であり特有の紡糸装置、紡糸液の揮發性溶剤回収装置等全く必要としない。醋酸化は現在のタンク式の後処理装置と類似の装置で連続的に行ひ得る。たゞそれを密閉式に近くしてベンゾール或はトリクロルエチレンの蒸發損失を防ぐ必要がある。

紡織經濟の本年の 8 月號を読むと本邦の某醋酸纖維素會社では醋酸人絹の紡糸機に大に苦心中の由であるが此方法に依れば此様な苦心は解消する

我々研究室に居るものゝ簡單な考へ方に依れば醋酸人造繊維は此人造繊維の纖維狀醋酸化をもつて開始し、其間醋酸化法、揮發性溶剤の處理、進んでは醋酸、無水醋酸の自給に關する研究を行ひ、ついで醋酸纖維素溶液

第10表 ヴィスコース人造絹糸の醋酸化 (例3)

試 料	原料人絹 %	10分間 醋化物	40分間 醋化物
醋酸含有率%	0	56.0	62.3
單纖維デニール	1.4	1.91	2.39
強 力 g { 乾	2.66	2.89	3.35
{ 濕	1.78(1.29)	1.78	2.48
強 度 { 乾	1.9	1.51	1.40
g/den { 濕	1.27(0.92)	0.93	1.04
伸 度 % { 乾	10.5	11.7	13
{ 濕	6	12	8.4

第11表 綿 紡 糸 の 醋 酸 化

試 料	原料綿糸 U ₂	3時間半 醋酸化物
醋酸含有率%	0	約 60
糸デニール	182	292
強 力 g { 乾	219	278
{ 濕	272	238
強 度 { 乾	1.21	0.99
g/den { 濕	1.51	0.85
伸 度 % { 乾	9.9	11.4
{ 濕	10.7	?

の紡糸に進むならば現在最大の化学繊維工業たる ヴィスコース から、より化学的な醋酸繊維素人造繊維工業への道は平坦であり、醋酸、無水醋酸、トリクロルエチレンの自給は更に将来工業化するかもしれない合成高成子物質より成立する純化学繊維への第一歩ともなり、是こそ化学繊維の歩むべき本道ではなからうかと思ふわけである。

私の講演は是をもつて終りとします、尙此研究には谷口工業奨励會からも補助を得た事を述べて感謝の意を表する。

人造纖維の組織學的研究 (I)

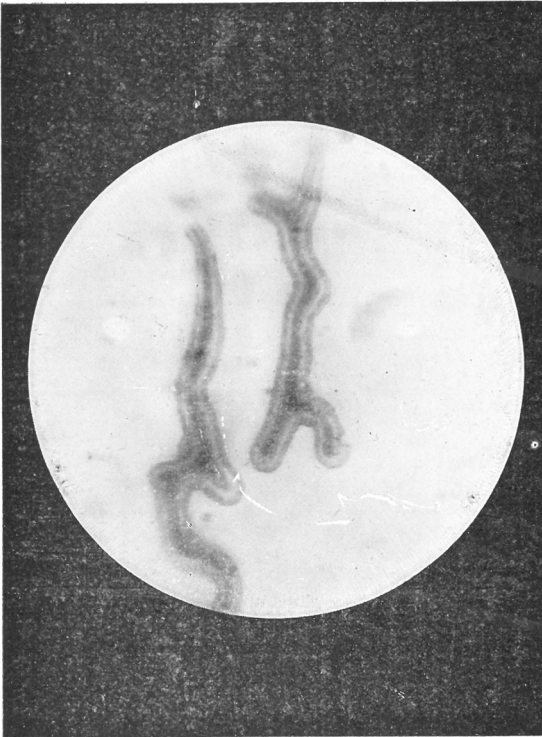
所謂 *Skin* の形成機構に就て

小林 惠 之 助

天然絹糸が Sericin と Fibroin との2部よりなるく之れは分泌器官の機能と構造が規定する>ことは周知であるが、尙ほ微細に觀察するために Metachrom 染色或は金屬沈着の如き方法を用ふれば、各部は更に2層の組織を有することが確認せられる(小原龜太郎¹⁾)。即ち Sericin 部の外層として表皮層 (Haut 又は Epidermis) 及び Fibroin 部の内層として中心層 (Zentralzone 又は Mark) が區別出来る。後の2者は牽引を受けつゝ凝固した際に物理化學的に形成されるもので、生理的な原因によるものではない。其故に凝固過程の差違はあつても同一物質の同一状態を誘導した再生絹糸に於て略ぼ同一構造の出現を期待することは可能である。尙ほ若し又斯る組織の形成が高分子化合物 Sol の凝固に隨伴してゐるならば、素材の異なる種々の人造絹糸にも類似の構造が存在し得ることが想像せられる。

事實 Viskose 糸の “milky (或は streaky) yarn”, <紡糸の節牽引が不完全なるもの>に於て、J. M. Preston² は Mizell の稠密度と排列度により劃然と區別出来る2層を發見し、その外層を „Skin” と命名した。この Skin は屢々通常の人造纖維に於ても檢出され(小原龜太郎及び水野良象³)、Metacrom 染色を施して外層を又2層に分ち得ることが指示された。更に Viskose 糸に金屬沈着を行つて Skin の内外2層の中間に稠密度と排列度の低い<中心層よりは高い>層のあることが看取せられてゐる。再生絹糸に於ても市販の製品で之と類似の組織を備へるものが少くない(圖1参照)。しかし小原博士及び共同研究者達の諸觀察は、單に各種の人造絹糸に於て各様の Skin 構造を列擧するに止まり、相互的に關聯せしめ因果的に結合せしむるに至らなかつた。唯それ等粗惡なる纖維ほど Skin 構造は明瞭であること、並びに紡糸速度大なるに従ひその境界が曖昧となることのみが歸納される。この現象は Preston が實驗的に分析し

第 1 圖



市販再生絹糸に出現せる *Skin* 様の層序, Haematoxylin で漸進的に染色を施せば, 比較的染色困難な 2 層<外側の 1 層は人造絹糸の *Skin* に存在する中間層の如く非常に薄い>が區別される。

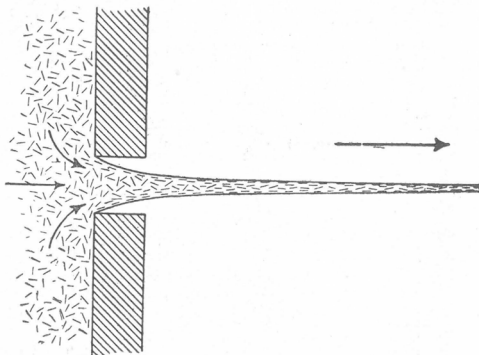
れるために排列度と密度の高い *Skin* が形成されるとするが, 然らば紡糸速度と牽引力の増加に従つて *Skin* 組織は肥厚しなければならない。即ち *Skin* と中心層の境界は漸次曖昧となりつゝも内部へ移動すべきに拘らず, 事實は Preston の掲載せる寫眞や他の目的で撮影した A. Jäger⁴ の其等を較ぶれば判然とする如く, *Skin* と中心層との面積比は殆ど變らないのである。更に摩擦によつて惹起された粒子の排列度勾配 <Xanthogenat の粒子が非球狀であることを前提とする>が *Skin* と中心層の間に劃然たる境界を賦與する程, 急激に降下するであらうかも疑問である此の點 Preston の作成した粗糸は *Skin* と中心層の間に裂罅を生じてゐ

た如く牽引による排列度の上昇と收縮による密度の増加とを以つて解説できる。だが之は *Skin* 形成の理由に就て論する基礎にはならぬ。何となればこの事實が Preston 自身の假定した *Skin* 形成機構と矛盾するからである。Preston は圖 2 に模式化して描かれてある如く, 紡糸孔壁の摩擦によつて Mizelie の排列が規則的に<軸方向に平行位置にあるものが多く>なり, 牽引によつて更に強化せら

たから材料として不十分と思はれる。之に關し O. Faust⁵ が Viskose-Sol は流動復屈折を呈しない⁶即ち球狀粒子の延伸によるとするも⁶, 棒狀粒子の整位によるとするも⁷, 測定可能な排列度を有しないことには違ひない⁸と報告してゐる事も反省さるべきであらう。

茲に本邦で普通的に工業化されてゐる Viskose 法人造絹糸と、銅-Ammonia 法再生絹糸を以つて諸化學纖維を代表せしめ、所謂 *Skin* 組織の本質を検討して見やう。*Skin* 形成の機構を分析するに當つて先づ考慮せられる要因は、紡糸孔壁の摩擦、牽引紡糸の張力、及び紡糸浴の凝固作用(註)で

第 2 圖



大きな矢印は牽引方向を示し、小さな矢印は Viskose-Sol の流動方向を示す (Preston による)。

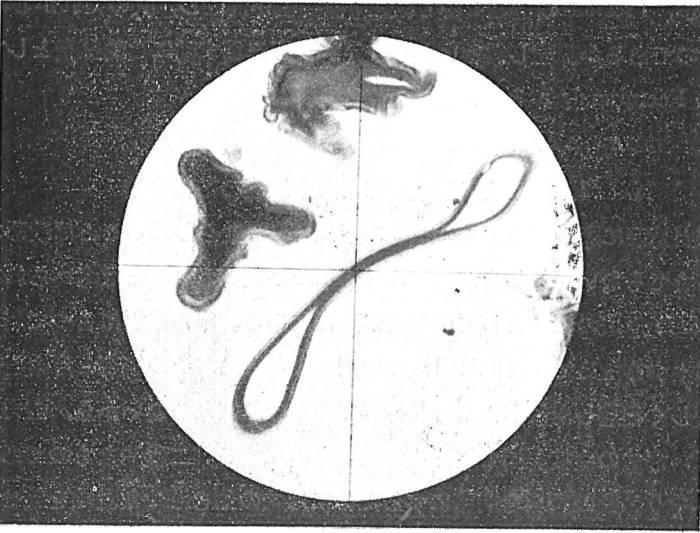
あるが、Preston の實驗に於ては之等諸要因が混在し、其の何れが *genuine* なものであるか論斷し得ないから、量的研究を爲す前に質的探索として之等の Factoranalyse を行はなければならぬ。

A. Viskose 法人造絹糸の場合

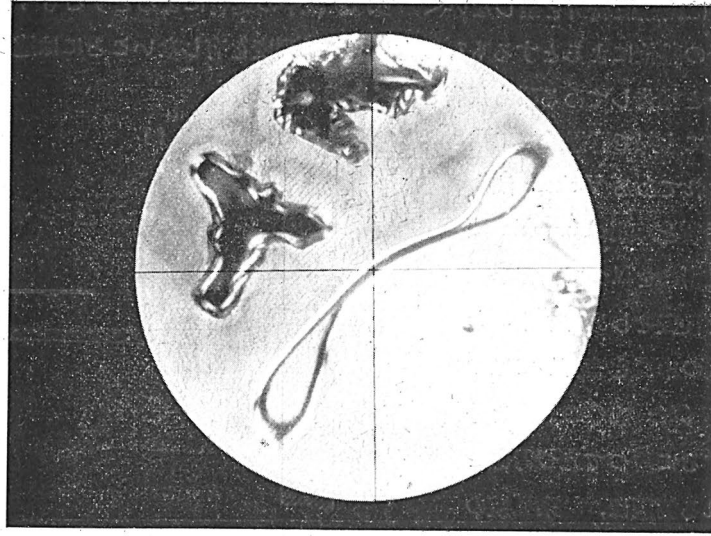
1. 不牽(噴出)凝固による糸狀體の微細構造

牽引紡糸に際し張力が Mizelle の配列を良好ならしめることは改めて述べるまでもない。然し之が纖維の外層にのみ負荷されるとは考へられぬから、*Skin* 形成の要因としては資格が缺けてゐる。寧ろ牽引によつて斯る差異が生ずるためには、Mizelle の排列度は兎も角、その密度と自由度に於て著しく相違した層が豫め形成されてゐなければならないから、張力は *Skin* 形成の直接要因でなくその性質を變化する第二義的なものであると云へやう。此の關係を明瞭にするためには次の如き簡單な實驗を施せば足

(註) 小原博士に従へば *Skin* は「凝固構造」とされてゐるが、何故然るかに就いての言及がない。



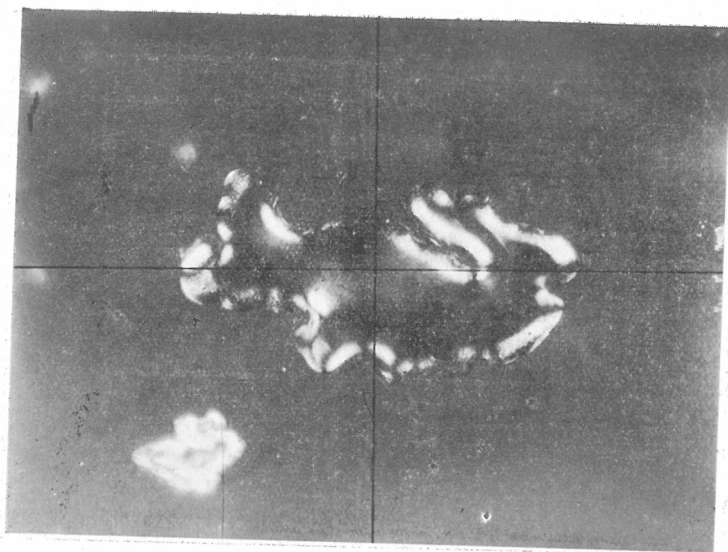
左列は metachrom 染色せるものを常光で見す場合



右列は同様なものを偏光(直交Nicol)で見す場合

第 3 圖

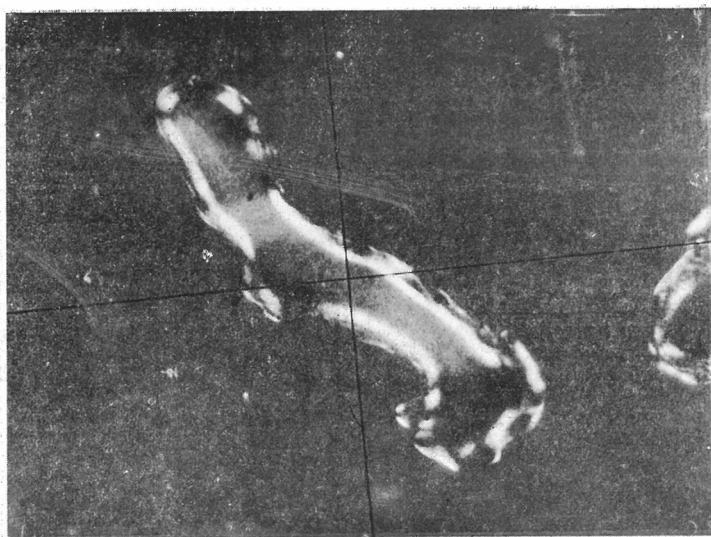
a



第 3 圖

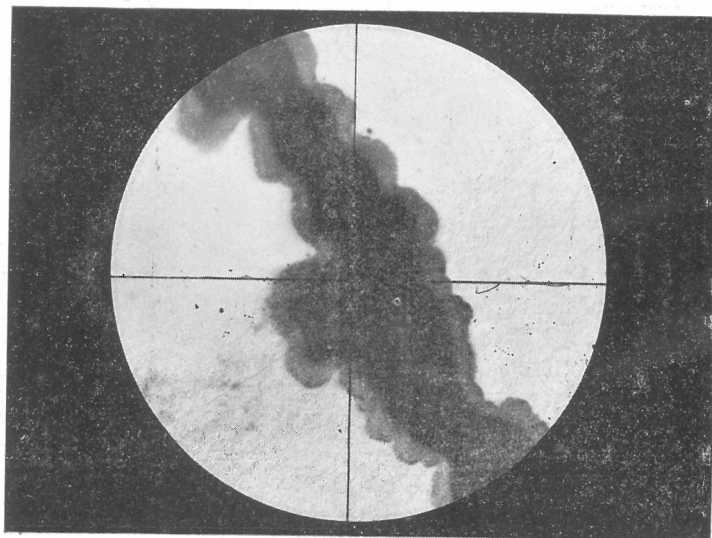
b





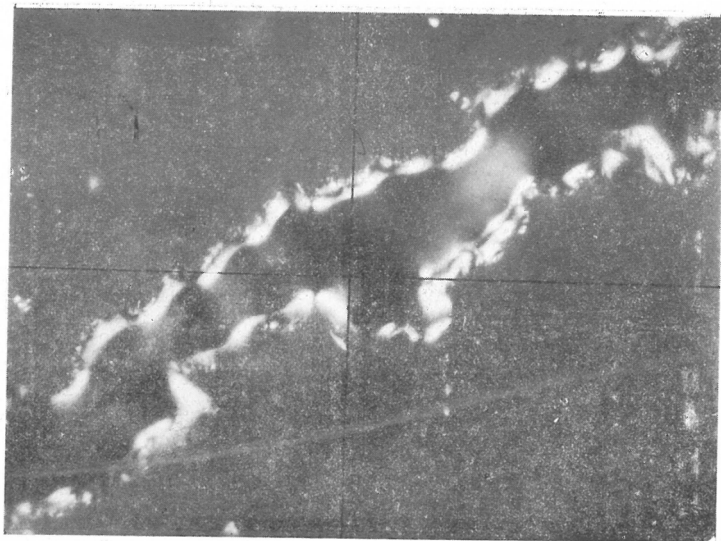
第 3 圖



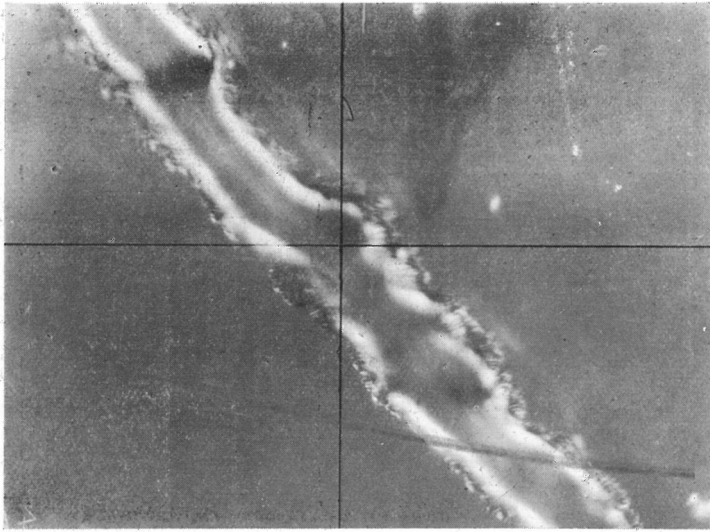


第 4 圖

a

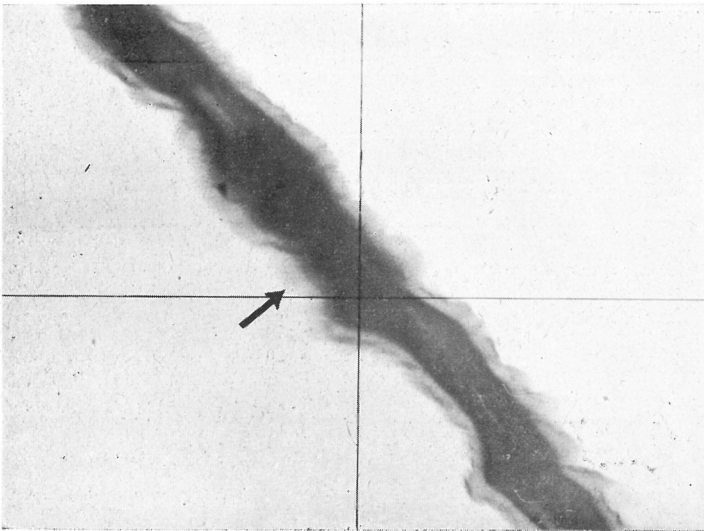


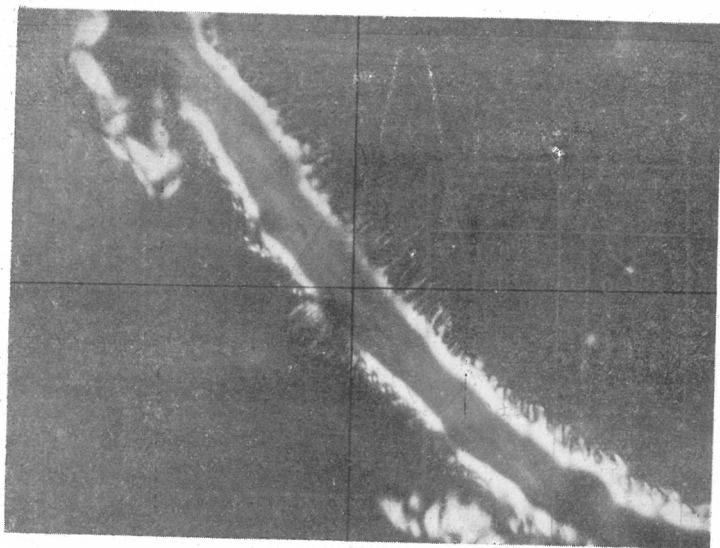
左右列の關係は第 3 圖と同じ。矢印の部分では *Skin* の tangential な斷面が見られる。



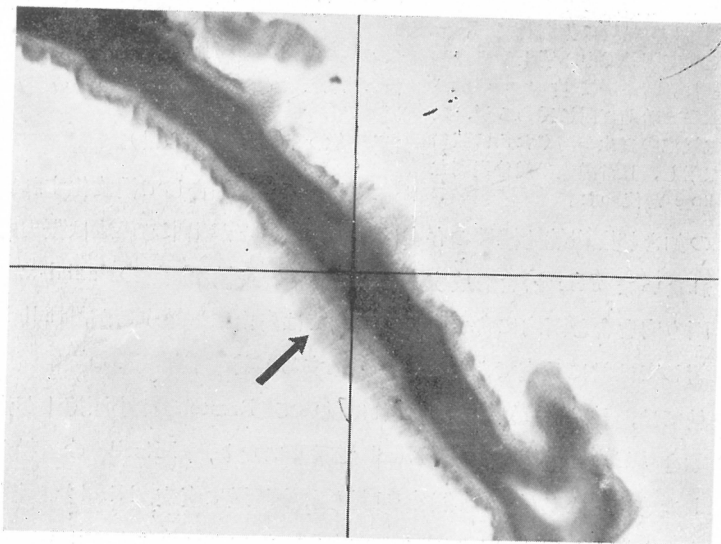
第 4 圖

b





第 4 圖 c



りる。紡糸孔から Viskose-Sol を紡糸浴中に噴出せしめる丈で巻取りを行はない繊維を作製し、同一條件で張力を負荷して巻取りを行つた繊維と比較する。然る時は横断面に於ける *Skin* と中心層との面積比が兩者共に殆ど同一の數値を示すことが知れやう(表 1 参照)。即ち張力の負荷によつ

表 1

種 類 測 例	牽引せる 織 維	牽引せざる 織 維
1	10.5	0.91
2	1.10	0.92
3	1.14	1.04
4	1.06	0.88
5	1.11	0.97
6	1.12	0.95
7	1.07	1.12
8	1.11	0.96
9	1.08	1.08
10	1.12	0.85
平均	1.06	0.97

誤差を尠からしめるために映像の大きさを略ぼ同じくする様に倍率を調節し方眼紙に投寫して *Skin* 層上の區割數で中心層上のそれを除した。紡糸浴は Preston の用ひたものゝ殆んど同じであるが、大きな氣泡の發生を防ぐために亞鉛量を増し、且つ熟成の幾分過剰な Viskose を使つた。

5 a. の如き超顯微鏡的構造の存在は想像することが出来る。之は張力の賦與されない際 *Skin* 層を形成する Mizelle の長軸は纖維の axial-tangential 兩方向を含む面内に含まれ此の面内では自由に廻轉するが、radial 方向に對しては常に垂直であることを意味する。其故不牽凝固の纖維横斷切片に於ては、牽引凝固のものゝ其れに就いて Preston や小原博士が指摘した如き *Skin* の特徴〈直交 Nicol で暗黒になり、Mizelle の長軸が axial な方向をとる(圖 6 参照)〉は見られず 逆に直交 Nicol で最も輝度が大なる層として現れるのである。圖 5 a. の如き構造から圖 6 の如き構造へ轉換するには、牽引による張力負荷の役立つことは明かで、牽引し

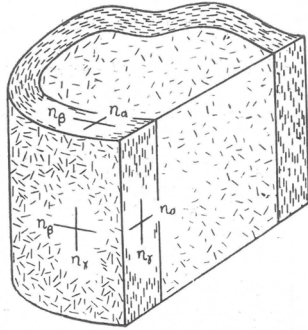
て *Skin* は大して肥厚しないのみならず、紡糸浴中へ噴出せしめる丈でも *Skin* 層は充分形成されるのである。

斯る不牽凝固せしめた纖維の横斷並びに縦斷切片を Metachrom 染色すれば、中心層は非常に疎であるが *Skin* 層は相當に密である事が明らかになる(圖 3 の a. b. c. 及び圖 4 の a. b. c. 参照)。更にその標本を直交 Nicol で檢鏡すれば、Mizelle の排列は中心層に於ては全く亂雑で殆ど統計的等方性であるが、*Skin* 層に於ては或る程度規則的で割合強い複屈折〈厚さ 3μ の切片で干涉色が GeldI に達する〉を示す(圖 3 の a'. b'. c'. 及び圖 4 の a'. b'. c'. 参照)。

以上の所見を綜合して模式化すれば圖

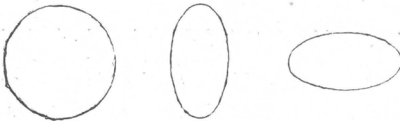
た繊維の *Skin* 層に於ける Mizelle の axial な排列は、圖 5 b. の示す radial 方向の等方性が張力によつて否定され、axial 方向の屈折率楕圓がその短徑を直径とする小圓になることによつてく即ち radial-tangential 兩方向を含む面内に Mizelle の短軸が含まれ、この面内では自由に廻轉するが axial 方向に對しては常に直角であることによつて容易に誘導される。しかし實際に不牽凝固で形成された *Skin* 層の Mizelle 排列は、統計的に規則的なので圖 5 a. の如く簡単なものではなく、その長軸が常に radial 方向と直角であるとは限らず、Mizelle の平均間隙も染色性からして

第 5 圖 a



噴出凝固せしめた糸狀體の表面、横断面、縦断面に於ける Mizelle 排列を模式化して示せるもの。中心層は統計的に isotrop であるが *Skin* 層は各面に複屈折を呈し、 $n_\alpha > n_\gamma$ (縦断面)、 $n_\alpha > n_\beta$ (横断面)、収縮の方向如何によつて $n_\beta \geq n_\gamma$ であるが、普通 $n_\beta = n_\gamma$ (表面)。

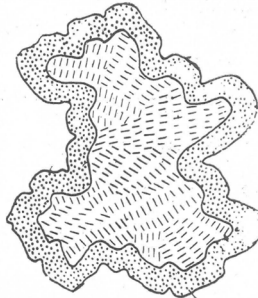
第 5 圖 a



radial (外表面より) tangential (縦断面より) axial (横断面より)
第5圖bの如き *Skin* を各方向より見たる場合の Indexellipsoid.

相當に大きい、その平均傾角も亦屈折率からして相當に大きい。其故に牽引によつて繊維横断面の

第 6 圖



Skin 層が axial 方向に等方性を呈しても、Mizelle 長軸が全部 axial 方向に整位されるを要せず、tangential 方向に對する平均傾角が radial 方向に對する平均傾角と同じくなる事により直交 Nicol で既に消光する。より高い排列度は tangential 方向のみならず radial 方向の整位を俟たなければならないから

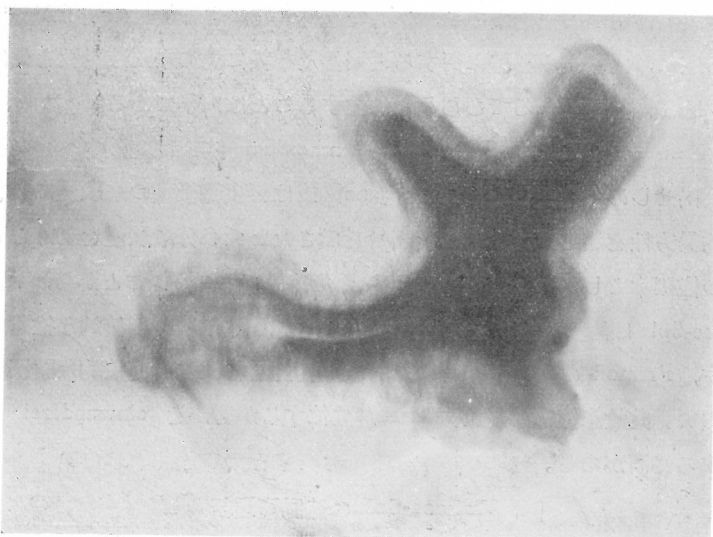
牽引紡糸せるものの横断面に於る Mizelle 排列を示す。*Skin* 層では Mizelle が殆ど皆 axial 方向に整位してゐるが、中心層では幾らか亂れ部分的に biaxial な配置をしてゐる (Preston による)。

牽引によつて横斷面積が減少するにも拘らず *Skin* の面積比はあまり變化しない。不牽凝固のものゝ中心層は統計的等方性を有し直交 Nicol で暗黒であるが、*Skin* 層の皺曲に應じて光弾性効果を生じ多少複雑な干涉圖を呈する(圖 3 b. 或は圖 4 a. 参照)。之を牽引すれば Mizelle が内部摩擦で全部 axial 方向に整位されない限り圖 6 の如き構造に變じ、その横斷面は直交 Nicol で最も輝く組織に轉ずる。

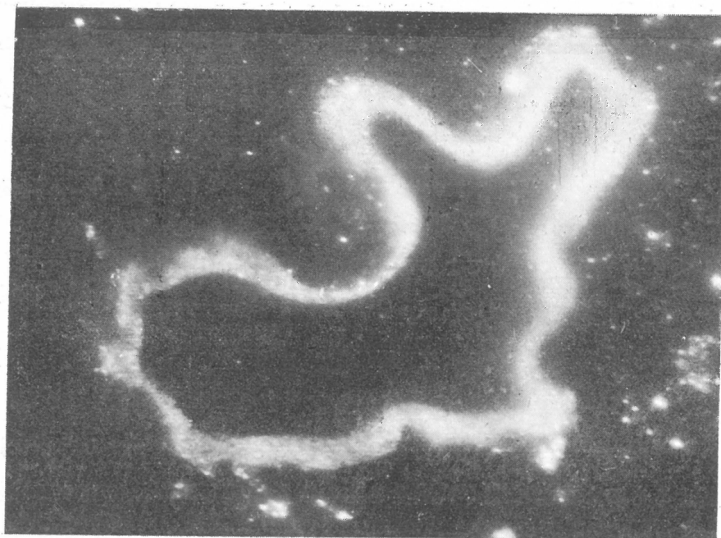
以上で牽引による張力と *Skin* の形成とは直接關係しないことが明かになり、牽引は *Skin* の發現因子でなく修飾因子である事が確かになつた。然らば *Skin* は如何にして誘導せられるか。そのため次の實驗へ移る前に先づ不牽凝固の纖維では *Skin* が如何なる微細構造を有するかをより詳細に觀察しなければなるまい。粗悪糸の *Skin* 層の内側が顆粒組織からなることは小原博士の報告にある通りであるが、不牽凝固の纖維でも同様な組織からなり、顆粒は前者のそれより遙かに大きく且つ *Skin* 層の外側迄も及んでゐる(圖 7 a. 及び 3 b. 4 a. 参照)。之を暗視野装置で撮影すると、中心層が光學的に殆ど空虚であるに反し、*Skin* 層は著るしく輝き均質でないことが判る(圖 7 b. 参照)。減壓して脱氣すればその輝きが甚しく低下するから Gas 泡であろうと思はれるが、此の考へは熟成の不完全な Viskose 液や亞鉛添加の不充分な紡糸浴を用ひて同じ様に作製した標本で、大きな Gas 泡が *Skin* 層に生じ遂には組織を破壊するに至ることによつて裏書される。

Skin 層の凝固は急速に行はれ、Gas 泡が相互に結合することもなく又外部へ搬出されもしないく勿論長時間の浸漬によつて泡中の氣體は液體と置換されるが、既に形成された顆粒構造はその儘殘存するものであらう。之に反し、中心層の凝固は緩漫に行はれ、内部に裂罅(圖 3 b. 及び圖 7 a. 参照)を生ずるのは Gas 泡が相互に結合する程大きくなつた所産であらう(圖 3 a. 参照)。この點より見て *Skin* 形成には紡糸浴の凝固作用が與つて力あることを察知するに難くないが、偏光鏡檢の結果は更に興味ある事實を提供する。即ち *Skin* が又 2 層<嚴密に云へば 3 層>に分別できることである。小原博士の研究によると表皮(Haut)と皮層(Rinde)の 2 層を區劃

第 7 圖



透過光で観察した場合。

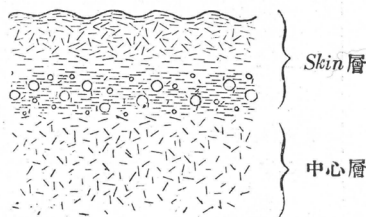


反射光(暗視野)で観察した場合。露出時間の短かい爲中心部の網状構造は寫つてゐないが *Skin* 層に較ぶれば殆ど光學的真空に近い。

するために銀沈着を施せば、その間に尙一層薄膜があるを認め得るのであるが、之は Becke 線でもなければ單なる境界面でもなく、その構造に於て中心層類いの＜排列度と密度とが共に低い＞層であることは注意を要する（圖8参照）。圖3c. 及び圖4a. に

看られる如く、Skinの外層と内層との中間に暗黒な薄層が在り、之を介して著しく褶曲した外層の光弾性干涉縞が＜Skin全體の褶曲によるものを除いて＞内層へ傳達されない。

第 8 圖



Skin に斯る層が形成されることを紡

糸孔壁の摩擦に依る Mizelle の整位から説明することは不可能である。

しかも Viskose 液に加へる壓力を種々變化せしめ、紡糸孔より非常に遅く噴出せるものと非常に速く噴出せるものとを比較し、Skin に對する摩擦の影響を見るに其の間に何等の差違を認める事が出来ない。之からして紡糸孔壁と Mizelle 及び Mizelle 相互の摩擦は Skin 形成の要因であり得ないことは略ぼ確かである。しかし不牽纖維の斷面觀察のみから、Skin は紡糸浴の凝固作用が周期的であり、Skin の外層が形成されて次に内層が形成される迄に、内層が中心層に對すると同様な關係に於て未だ流動性を失はない中間層が形成されるであらうと想定することは尙早である。

O. Faust は Viskose-Sol を鹽化-Ammonium 液或は鑛酸中へ紡糸孔から噴出せしめて作製した Xanthogenat 或は再生纖維素の糸狀體に就て光學的異方性を檢し、之が形態複屈折を示さない＜多分糸狀體を切片とせずその儘標本とし且つ radial 方向から見た結果であらう＞ことから、Viskose-Sol は流動複屈折を示さないとしたが、之は單に間接的な推論に過ぎず、Preston の主張する如き水力學的要因を打破する直接的な證明にはならぬ。其故摩擦により Mizelle が整位するか否かを einwandfrei に解決する必要がある。

附 Viskose-Sol の流動複屈折

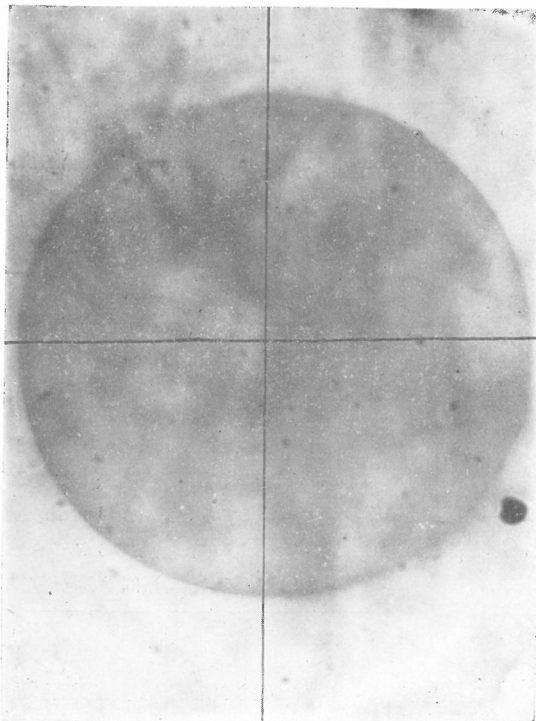
Viskose-Sol を無機酸中へ噴出凝固せしめ糸狀體に纖維素を再生せしめる時、前

項に記せる如く axial と tagential 方向に形態複屈折を呈する Skin が形成されるのであるが、之は箔葉 (Folie) 構造であつて所謂繊維構造ではない。若し流動によつて水力學的に Mizelle が整位し、それが凝固によつてその儘保たれるならば、radial 方向から觀察すれば長軸を axial 方向に置いた屈折率橢圓＜極小部分について言へば axial 方向に長軸を置き之を回轉軸とした屈折率橢圓體であり、axial 方向から見ればその短軸を直径とする圓として現はれ且つこの直径は繊維の中心へ近づく程大なる＞を得べきである。この點から Faust の推論の如く、Viskose-Sol は流動によつて Mizelle 整位をしない、即ち流動複屈折を示さないを判定出来ないでもない。しかし纖維素再生と言ふ化學反應に於て果して Mizelle 排列が存続するかは疑問であるから、無機酸による凝固では何れも確答し得ぬ。寧ろ Xanthogenat のまゝ鹽類により凝固せしめたものに就いて檢討すべきであらう。例へば濃厚な鹽化-Ammonium 溶液を紡糸浴として不牽凝固の糸狀體を作成し、そのまゝ直交 Nicol で觀察すれば等方性で＜但し彎曲或は伸張せる部分を除く＞複屈折を示さないし、更に縦及び横斷面に就て觀察するも同様な結果に到達する。

Metachrom 染色を施せば表面に極めて薄い膜狀構造＜所謂沈澱膜＞が見られる他

第 9 圖

は全く均質な組織よりなり Skin 層に相當するものが認められない (圖 9 参照)。其故 Skin の形成には纖維素の再生が重大な役割を演ずるのではあるまいかと想像されるが、Faust の歸納する如く Xanthogenat-Sol が流動複屈折を示さないとはこの場合でも一義的に關聯せしめ得ない。何となれば斯る糸狀體の Gel に於いては Mizelle の水和度が非常に大であつて、假令孔壁の摩擦によつて整位することも凝固後に再び散亂することは可能だからである。以上は總べて Xanthogenat 粒



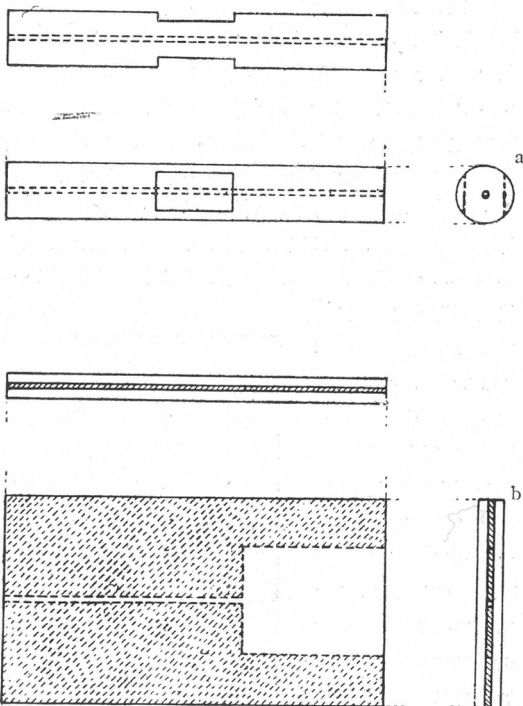
子が線條體或は橢圓體であるとして考究されたのであるが、之も亦證明されてゐないのである。

茲に最も確な解決を與へる實驗として、直接に Viskose-Sol の流動複屈折の有無を測量することが必要となる。厚肉硝子毛細管（内徑的 0.1 m. m.）の一部に表裏平行な 2 面を磨り（圖 10 a. 參照）、この部分に於て管中を流れる Viskose の異方性を検討する時、管長が相當長く且つ Viskose

第 10 圖

の稀薄度（約普通 Viskose の 10 倍以上）を Viskose を流す壓力（約 100 m. m. 水銀柱以下）が適宜であるを僅か乍ら複屈折が現れる。

しかし硝子板間に薄銅板の細隙を有する装置（圖 10 b. 參照）を以て Viskose が廣腔から細隙に入つて約 1 m. m. 程進行する状態を追跡すれば紡糸口金の厚み位の距離では決して複屈折を示さず、普通濃度の Viskose を約 2 氣壓で流動せしめるに錯雜せる渦動の應力線干渉縞が認められ（註）Mizelle が細隙の兩壁に沿つて排列しないことが



明かにされる。人造纖維作成に當り普通の條件では、紡糸孔壁の摩擦が外周の Xanthogenat 粒子の排列度と密度を高め Skin 形成の要因となることは茲に否定されるのである。然らば上述のやうに複屈折が現れる場合は如何なる状態になつてゐるかが、即ち棒狀粒子の整位が存在するか否かが問題となるが、之は本論の領域でないから、嚴密な實驗を待つて後日詳細に報告することとし、之に關聯するものとして鹽化-Ammonium のやうな鹽類による凝固の際全く異方性が認められぬ理由につ

（註）圖 4 に看られる如く Skin 表面が axial 方向に微細な皺曲をなしてゐるのは、渦動環が生ずるため紡糸孔から律動的に噴出される結果であらう。次項に述べる如く懸垂流下せしめた紐狀體では斯かる收縮が現れぬから紡糸孔の影響であることは略ぼ確かである。

き概述しやう。

鹽化-Ammonium 浴で紡糸孔より噴出する Viskose-Sol を凝固せしめる時、條件によつては Mizelle の流線或は渦紋が Gel に於ても保有さるべきに拘らず、常に均質なものゝみしか得られない。粒子を棒状であるせば、前に言つた様にその凝固後於ける散亂の回復が等方性を賦與するであらう。しかるに Viskose-Sol の Mizelle は Tyndall 光の偏光度＜幾らか他の成分 (Komponent) を含てであるが Nicol を直角に置く時殆ど消光する＞から見て、大多數球形ではあるまいかと思はれるが、流動せしめて之を確かめることは不可能＜後に示すやうに粒子が歪形するからである＞な Dilemma から逃れられない。そこで鹽化-Ammonium 浴を用ひて不牽凝固せしめた纖維を材料としてこの Dilemma を解かう。このやうにして作成した纖維を紡糸浴に浸した儘、直交 Nicol の對角位に置き牽引装置で伸張して見ると、引きのばしの率に應じて漸次高い干涉色が現れる。之を引伸しによる棒状 Mizelle の整位によるものとすれば、弾性限界に於ても複屈折度曲線の勾配は連続的＜Mizelle 配列の飽和點に達するとは考へられぬから＞であるべきに、事實に於ては弾性限界を越すと勾配は著しく減少するから、弾性限界内の伸長は Mizelle の整位による形態複屈折のみならず他の光學的異方性を隨伴してゐることが判る。斯る光學的異方性は Xanthogenat 粒子が球體であり、弾性限界内の伸長ではそれが楕圓體へ歪形することによつて生じた粒子の規則的排列＜總て axial 方向に長軸を置く＞による形態複屈折と共に、歪形することによつて誘發せられた緊張複屈折、即ち光弾性効果の存在を許容しなければ説明出来ない。

弾性限界を超せば Mizelle の周圍を被覆せる水が摩擦により除去され、(註1) H.つ Xanthogenat の纏曲した毬狀粒子は延されて益々桿體に近づき、形態複屈折が著しくなる＜Mizelle の排列度の増大はなくとも、その間隙の減少は纖維が伸長によつて容積を減少することから推量できる＞と共に、固有複屈折が充分に現れるやうになる。しかし乍らこのやうな纖維は可塑性に富んでゐるから弾性限界が明瞭でなく、従つて以上の遷移も純粹でなく、その光學的異方性についても種々の機構が混在してゐるが、未伸長のもを僅かに＜約10%迄＞引き延す範圍ではその消失速度(註2)からして棒狀粒子の再散亂と思はれず主に毬狀粒子の弾性によるものであらうし、複屈折率＜甚しく膨潤してゐるのに割合大きい値を示す＞からして棒狀粒子の排列とは考へられず多くは毬狀粒子の歪正によるものであらう。事實又之位の引き延しでは元の長さに戻る速度は非常に大きいのである。この結果は更に中性鹽を以て凝固せしめた纖維＜Xanthogenat を分解せしめない點で試料として優

(註1) 單に纏曲してゐる許りでなく水層が被覆してゐるから相當の弾性を保有するであらう。線狀の高分子化合物粒子が溶媒中で毬狀になつてゐることは他の種々な試料に於ても想像されてゐる所である。

(註2) O. Faust も觀察してゐる如く、張力を去れば光學的異方性は殆ど瞬間的に消失する。弾性限界を超しても、伸びが幾らか徐々に回復するに對し複屈折度は急速に減少する。

つてあるくについての實驗が到達する所と一致する。

Xanthogenat 粒子の歪形による光弾性が以上の如き Lyogel に存在するならば、その Lyosol たる Viskose 液にも存在するに違ひない。斯くすれば流動する Viskose 液に看られる複屈折或は干渉縞は棒状粒子の排列によらずとも説明されるから⁷、鹽化-Ammonium 浴で作製した纖維が均質であることを支障なく理解できる。即ち Lyosol に於いては粒子の相對位置變化は可成り自由であるから、紡糸に用ふる程度の流動では粒子の歪形は弾性限界内に止り構造を破壊されること稀なため、凝固後にその歪形を回復し外層の密度が高くなつたり内部に不規則な應力分布が現れたりしないのであらう。Viskose の流動複屈折については尙更に研究しなければならないが、少くとも其が光弾性効果に由來するものであり、粘度が高く速度が大きい時には普通紡糸の際に與へられる程度で渦動を生ずることからして、紡糸孔壁の摩擦が Skin 形成の要因であるこの主張にははたや賛同し得ない。

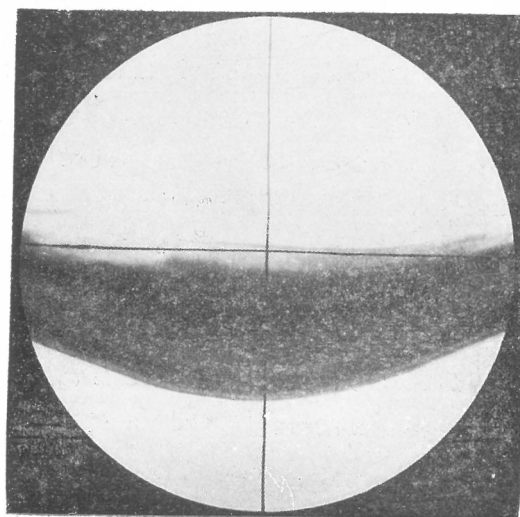
2. 注流(懸垂)凝固による紐状體の微細構造

Skin 形成に當つて紡糸孔壁の摩擦が關係するか否かは、別段複雑な實驗を俟たずとも簡単な實驗によつても決定できる。例へば紡糸孔壁の影響を除去するために、Viskose 液を紡糸浴へ注流懸垂し、そのまま凝固せしめた紐状體に就いて、Skin 組織の有無を調査することによつて充分この目的は達せられる。

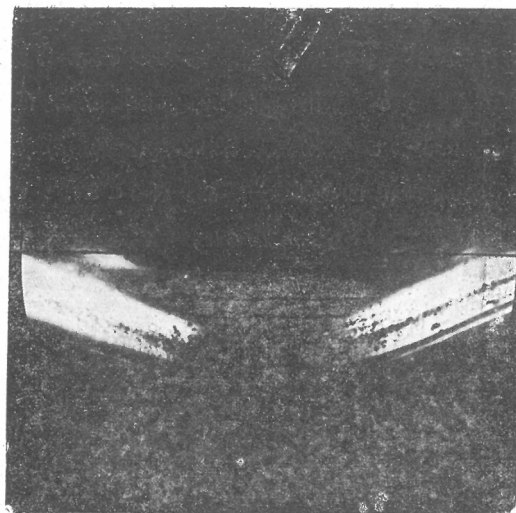
この際存在し得べき摩擦は、懸垂途次に於ける内外層の注流速度が異なるために惹起される Mizelle 相互間の摩擦のみである。しかも自然落下による注流速度は非常に小さいから、この摩擦は無視し得る故に、斯る紐状體に於ては殆ど總ての摩擦が缺けてゐると見做して差支へなからう。然るにこの場合も亦 Metachrom 染色及び光學的異方性を検討すれば、前項に述べた如き Skin 組織が同様に形成されてゐることを認めねばならぬ(圖11参照)。即ち外部或は内部摩擦が Skin 形成機構に全く關與しないと斷定しても異議はあるまい。Viskose 法による纖維作製に際して形成される Skin は、その紡糸浴の化學作用によつてのみ誘導されるものであることは最早や否定できない事實である。

では凝固液が Skin 組織を形成する様式はどうか。既に述べた糸状體の構造は Skin 層と中心層の2大部に分類され、Skin 層は更に3小部く外層、内層及び中間層に區別されるが(圖8参照)、中間層の Mizelle 配

第 II 圖



a



b

組狀凝固體の構断面，切片作製の便宜上内部は削除してある，酸の滲透方向は左から右へ。
a は metachrom 染色を施し常光で観察した場合，b はそれを偏光(直交Nicol)で観察した場合。

置は染色性より見て密度は幾らか高いが、異方性より見て排列度は著しく低い點から、中心層の其と匹敵するものであると考へられる。即ち Mizdlle 排列の異なる層序が周期的に交替して出現するのでなからうかと思はれる。しかし乍ら Viskose 及び紡糸浴の組成が變れば斯る層序は種々の様式を採り、ガス泡發生によつて組織が破壊される如き極端な例を除くも、Skin 部が中間層を欠き厚薄の差はあれ單一層よりなることが多い。其故斯る周期性の存在をより明瞭に認識するためには、噴出される紡糸孔の口徑を極限とする如き空間的制約から脱却しなければならぬ。このためにも凝固浴へ Viskose-Sol を自然に注流せしめて紐狀體を作製し、種々の太さのものに就て觀察することが有効であらう。

普通の紡糸浴を以て紐狀に懸垂せる Sol を凝固せしめれば、Viskose の熟成が適當であると最外部に第1次の Skin が現れる外、口徑の増加に従つて或る間隔を保ちつゝ第2次第3次更に高次の Skin が現れる。紡糸孔から噴出したまゝ凝固せしめた繊維の約5倍の口徑に達すれば、第2次の Skin が第1次のそれと同心の回筒をなして内部に形成される。若し第1次の Skin に中間層が有れば嚴密に言つて第3次の Skin が形成される譯である。

噴出凝固の糸狀體では中心層に第2次の<或は上記の意味に於て第3次の> Skin が現はれない原因としては、横斷面積の過小と脫水に伴ふ收縮による内部構造の攪亂が考へられる。事實紡糸孔として 1 m. m. 口徑以上の硝子毛細管を使へば、第2次の Skin が形成され得るから、横斷面積が充分でないことは確かであらう。又圖 3 b. が示す如く中心層の粗な細骨海棉組織に凝固の途上流動せる痕跡が存在することから、Skin 層の密な厚肉蜂窩組織が滲透作用に依り生ずる壓力により不規則陥入をなし内部構造を破壊したことは明かであらう。勿論この推測は Skin の硬い膜が形成された後暫時、中心層の柔い軸が流動可能な Gallerte < 粒子の相互位置變化が自由な Lyogel > 状態に留まるといふ假定を基礎とする。しかしこの假定の合理性は次の如き事實によつて支持される。即ち圖 3 a. に看られる如く中心層に大きなガス泡が發生し逆に張力を外周に賦與する場合では、

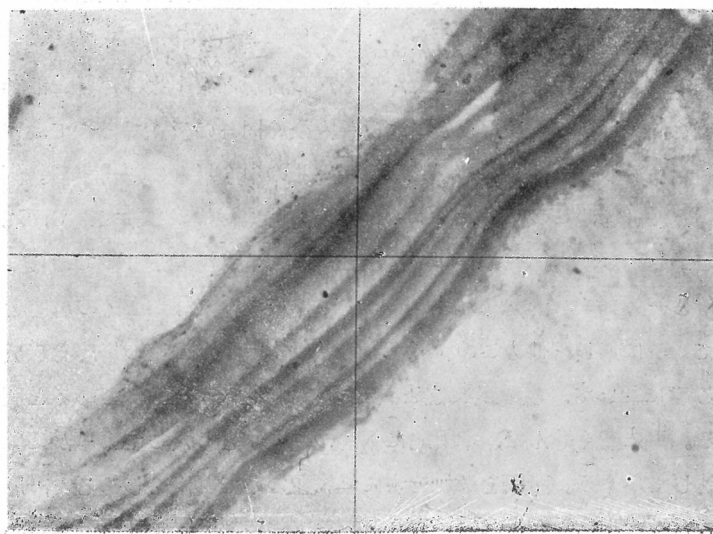
Skin 部の Mizelle 排列度は著しく高められてゐる〈中間層は殆ど見られなくなつてゐる〉にも拘らず、其れに沿へる中心層の組織が全く複屈折を呈しないことよりして、この部の Mizelle が相互に位置變化を制約する如き結合〈Xelogel に近い構造〉をなしてゐない間に流動せるものと考へられるのである。

反之紐狀體に於て第1次の *Skin* が形成された直後に起る收縮は *Skin* に沿つて圓筒をなす薄層が参加するのみで、内部の大半は未反應の儘残つてゐるから容積比に於て非常に小であるため甚しい收縮が起らないのであらう。

斯くの如く噴出凝固の糸狀體と懸垂凝固の紐狀體との差異は別個な原因から由來するものでなく、同一な原因から派生するものであると理解されることによつて、所謂 *Skin* 組織の單純な構造は、必然的に或る周期を以て進行すべき疎密波が、偶然的な或る障害に基き停止する結果に過ぎないと、正しく評價され得る。即ち *Skin* 形成の原因探査は根本に於いて、Mizelle 排列の疎密2層が交番して斷續的に出現する原因の追求に包含されるのである。そのため更に周期性の出現様式について微細な觀察をすることは有用であらう。

無機酸で凝固せしめた紐狀體では、第1次の密層と第1次の疎層とは特殊な構造を持つが、第2次以降の其等は各々全く同一の組織であつて、密層は糸狀體に於ける *Skin* の内層と、疎層はその中心層とに該當する。例へば圖12を見れば、このやうな *Skin* 系列が第8次迄形成されてゐて、現象的に之が Liesegang 環と analog なものであると感知されるであらう。しかし乍ら一方 Liesegang 環は Gel の中に他物の沈澱が濃薄の層序を形成して居るに反し、他方この *Skin* 系列は Gel 自身が疎密の層序を形成してゐる點に於いて、實在的に之と其とは heterolog なものであると判別できる。更に深く進んで、本質的に兩者の關聯がどうなつてゐるかに就いて検討してみやう。鹽類を添加せず無機酸のみで凝固せしめると、層序の周期が最も短い紐狀體が得られる。反之、無機酸を添加せず鹽類のみで凝固せしめると層序の全くない紐狀體が獲られる。即ち層序の出現に

第 12 圖



a b



a, b. の關係は第11圖に同じ。この例では濃く染色せる層が細き、矛盾を感じしめるが、淡く染色せる層は極度に疎であつて色素を吸着し得ない。疎層にある大きな氣泡の後にも密層は形成されてゐることは Liesegang 現象と軌を同じくする。

液く他の中性鹽類も同様である。で凝固せしめたものは既述の2場合と同じく等方性であり且つ層序が缺けてゐるが、之に僅かの硫酸、硫酸曹達或は硫酸亞鉛を添加すると、異方性になり且つ層序が現れ始める。今1例の直角斷面に就て觀察してみやう。常光線でも斯る層序は屈折率の相違によつて明らかに認められる（圖13参照）。之を異常光線で検査すれば、*Skin* に該當するものは表面に

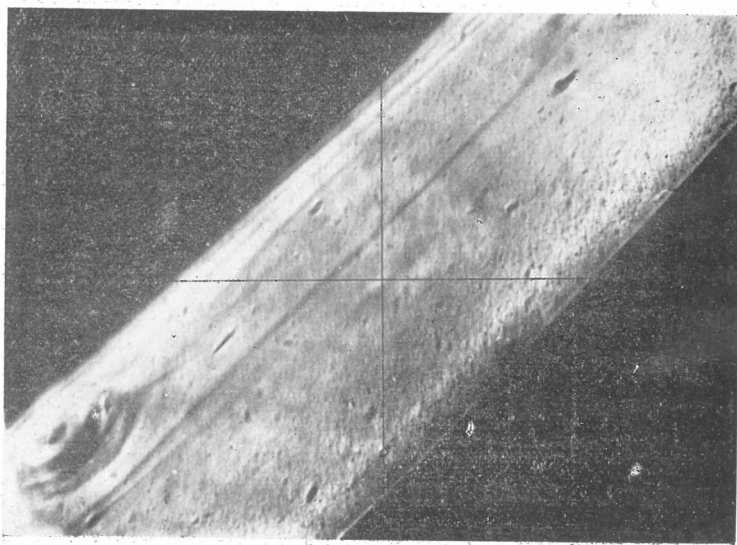
第 13 圖

なく、少しく内部に最も排列度の高い組織があり外部の組織は殆ど等方性に近い（圖14参照）。更に詳しく眺めると兩組織は夫々凡そ3層程の小層群よりなることが判る。しかし疎密の層序の交番は著しくよく、内部には薄い疎層が恰も *Liesegang* の環のやうに級數的に間隔く即ち密層の幅である λ を増しつゝ現れるが、密層の占める面積に比較すれば、不連続な境界線をなしてゐる程度に過ぎない。Mizelle 排列度の高低を $\frac{1}{4} \lambda$ 雲母 *Kompensator* によつて測量すれば（圖15 a. 参照）、外部の疎な3小層群は凝固



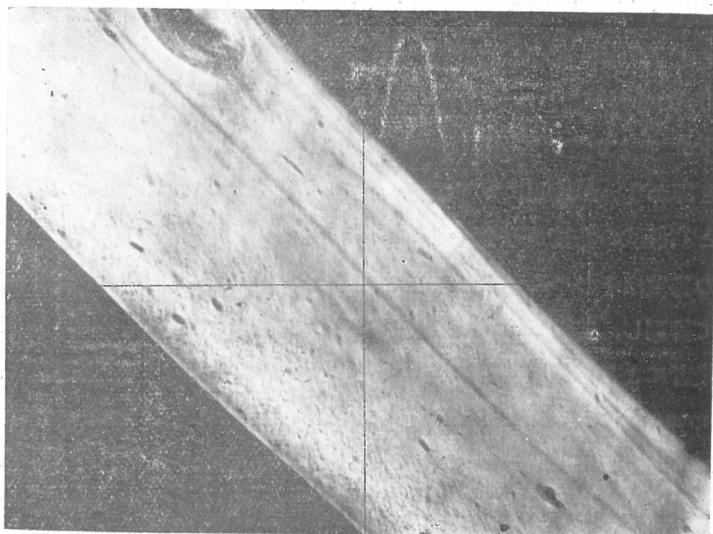
Ammonium 鹽に酸を添加せる 浴を用ひて凝固せる膜の斷面を常光で見たるもの。凝固の進行方向は右から左へ。

液の滲透方向に沿つて順次 Mizelle 排列度が高くなり、それより少しく内部の密な3小層群も同様な關係にあるが、兩群の境界は著しく不連続である。更に内部の組織は兩群の中間に位する Mizelle 排列度く疎な層よりは遙かに高い λ を持つて居る。この結果は暗視野で撮影した像（圖15 b. 参



-45°

第 14 圖



+45°

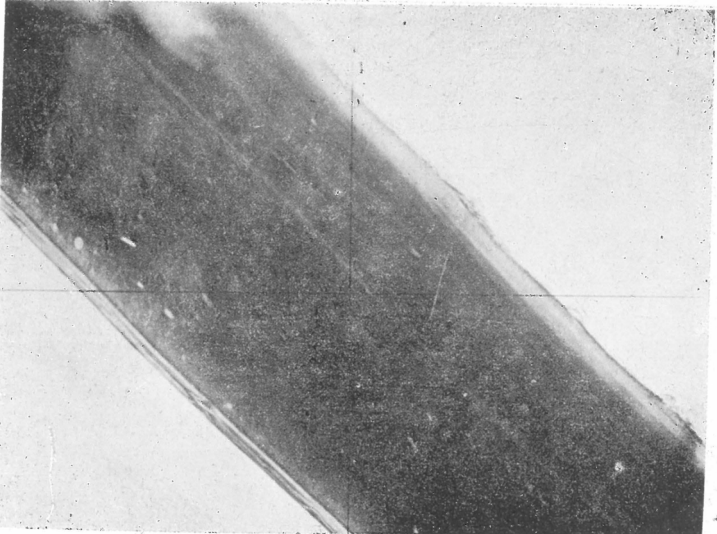
第13圖の標本を偏光(直交Nicol)で見たるもの。diagonal位置

照) が示す各々の層序の構造は外部は著しく輝き、その少し内部は略ぼ光學的空虚で、更に内部は僅かに輝く>と全く一致する。外部の海綿組織に於いては Mizelle の排列は攪亂され、内部の蜂巢組織ではガス泡により Mizell の排列が幾らか不規則になつてゐる。内部の斯かる微細構造は直交 Nicol でより瞭かに看ることができる。orthogonal な方向に並置すると殆ど輝かないが(圖16 a. 参照)、之を極く僅か diagonal な方向に斜置すると網目狀の條紋が輝く(圖16 b. 参照)。

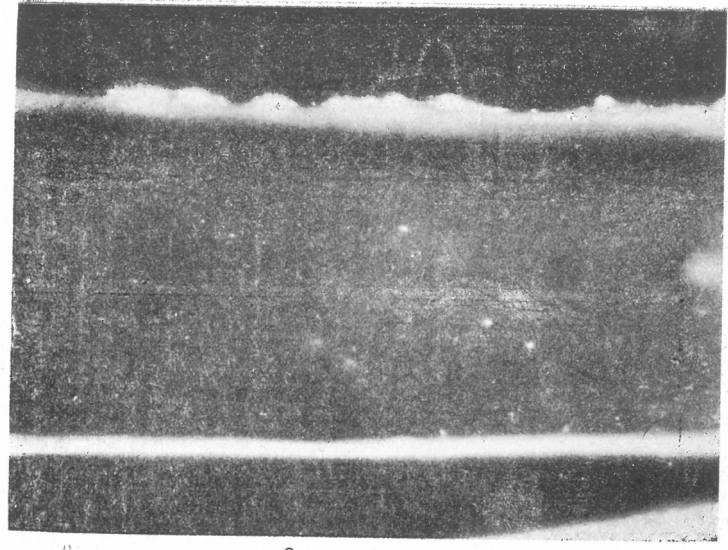
この條紋はその平均傾角からして、小ガス泡附近の Mizelle は腔壁に沿つて排列し、殘餘 Mizelle は膜面に沿つて排列してゐる爲、僅かに傾けると後者による形態複屈折の干涉くその大いさは+或は -45° 線上の成分(Komponent)で示される>が僅かに現はれ之が前者によるそれく $+ \cdot -45^\circ$ の線と直交し、 $+ \cdot -45^\circ$ の線で最も上で、 $0^\circ \cdot 90^\circ \cdot 180^\circ \cdot 270^\circ$ の線で最も小である>と相互に干涉し、前者によるその何れか一對を弱め他の一對を強めることによつて生じたものであると考へられる(圖17参照)。

以上の如き所見からして Ammonium-鹽に少量の硫酸又は硫酸鹽を添加せる凝固浴の Viskose-Sol に及ぼす作用は普通の紡糸浴のそれとは異り、膜の表面に於いて先づ Ammonium-鹽によつて Xanthogenat の Gel 化が行はれ、次いで酸によりその Gel から纖維素の再生が起るものと思はれる。

初め外部が Ammonium-鹽で凝集し、等方性を有する一定の構造を賦與される。續いて酸により纖維素が再生してこの Lyogel は Xelogel 化するが、その節に起る組織の變改は既に存在する構造を破壊するものでなく海綿の漿肉を奪ひ骨格を露はす如き程のものであらう。之は Ammonium-鹽で前處理し稀酸で後處理せる Gel についての觀察結果が支持する。斯くして外部には疎な等方性の海綿組織が形成される。更にその少し内部が凝集して Gel 化し始める時、Ammonium-鹽は表面にできた膜のために透過率が減少し、それによる凝集がゆるくて一定の構造をもたず酸により凝結されて完全に Gel 化するのであらう。其故この部では密な異方性の充實組織が形成される。尙より深い内部の凝固は Ammonium-鹽に代

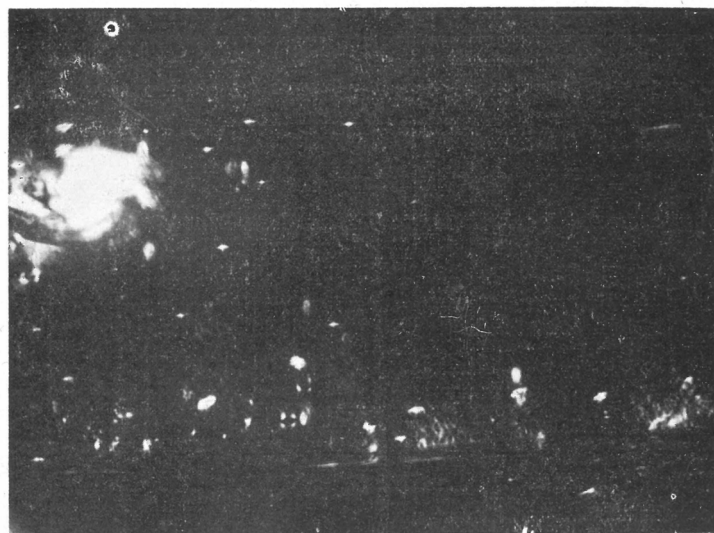


第14圖の如く直交 Nicol で更に $\frac{1}{4}$ 雲母板を挿入して見たるもの。

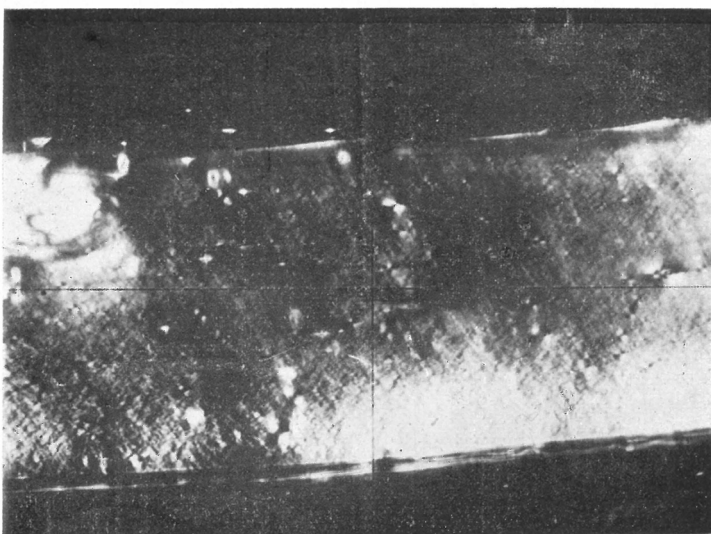


第14圖の標本を暗視野で見たるもの。右側に3種の輝度が異つた層序を區別できる。

第15圖
a b



第14圖の如く直交 Nicol に orthogonal な位置。



a を極く僅か傾斜せるもの。

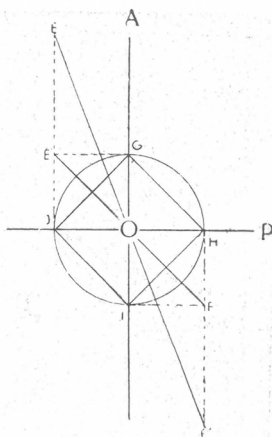
第 16 圖

a b

つて酸が主配し益々密な組織が形成されねばならぬが、既に形成された兩膜のため亞鉛鹽の透過率も低下し、小ガス泡が発生して構造を幾らか破壊する爲反つて疎な組織が形成される。このやうに説明すれば、顯微鏡的構造に於いて内部は外部より疎であるが(圖13参照)、超顯微鏡的構造に於いては逆に密である(圖14参照)ことも容易に理解できるであらう。斯かる凝固は Ammonium-鹽を含むことを條件とし、疎密層序の交番が見られないで、その段階的上昇が看られるのが特徴である。之は外部及びその少し内部の兩小層群に於いて觀察され、既に述べた如く Ammonium-鹽により凝集されてから酸が作用した結果であるとすれば、Liesegang環に對する Ostwald の説明と略ぼ同様な論法で説明し得る。兩群の不連續性は Ammonium-鹽による凝集が單なる濃縮から遂に構造を保有するに至る量から質への轉換を示すことに歸せられるであらう。

假令疎密の交替はなくとも層序が出現するために、酸による纖維素の再生が必要であることは、Ammonium-鹽のみで凝固せしめた膜に層序が出現せぬことから、又上記の如き酸添加の量の増加に伴ひ層序が益々顯著になることから推定できるが、しからば Ammonium-鹽を含まない場合如何なる層序が如何にして出現するか。酸の濃度が高ければ、圖12で示したやうに多數の疎密層が交番して形成されるが、普通の紡糸浴を稀釋して用ひると、圖11に全く同軌の構造をもつ膜狀凝固體を得る(圖18参照)。第1と第3の層は密で第2と第4の層は疎であり、第1第2及び第3の層群が糸狀體の所謂 *Skin* に匹敵し、第4の層はその中心層に該當するものであらう。しかし膜狀凝固體では第4層に於いて

第 17 圖

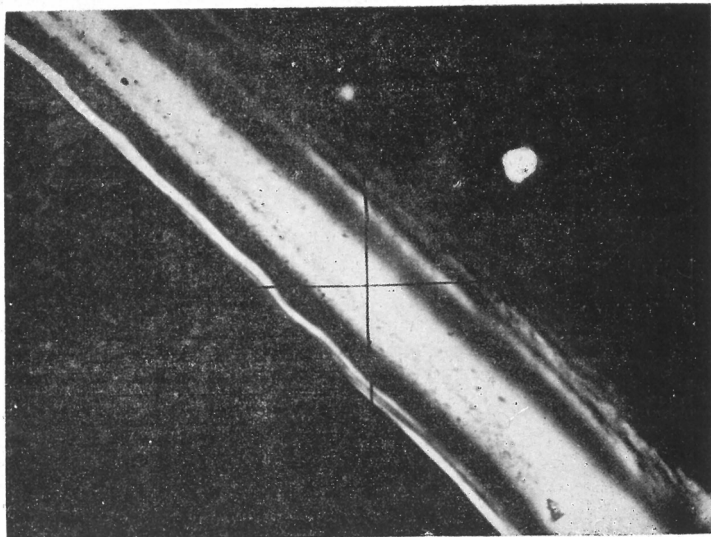


P は偏光子 (Polarisator) の振動方向。

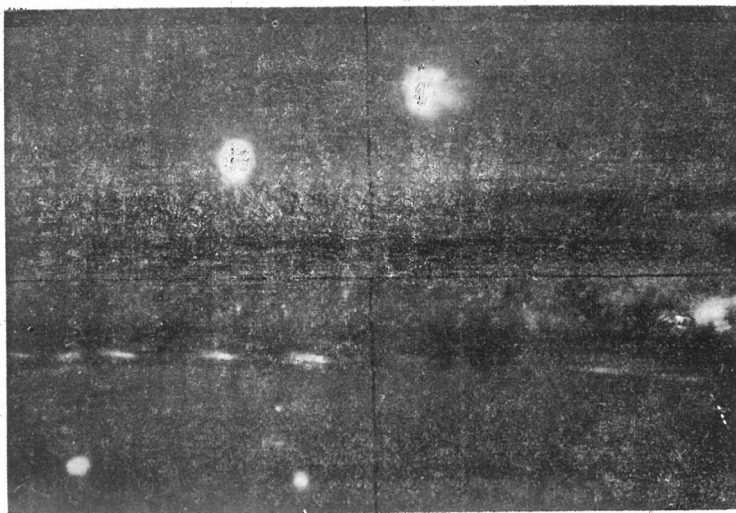
A は檢光子 (Analysator) の振動方向。

氣泡壁 GHIJ の各四分弧が各四分區で呈する干涉の對角位に於ける成分が EF の大きさに達すれば HI, JG が相互に消去し GH, IJ のみが残存する。しかし膜斷面の干涉が對角位に於て E'F' の大きさをもつて居れば、膜斷面の長軸が $\angle AOE'$ だけ傾斜すれば斯る選擇消光が惹起される。

第 18 圖



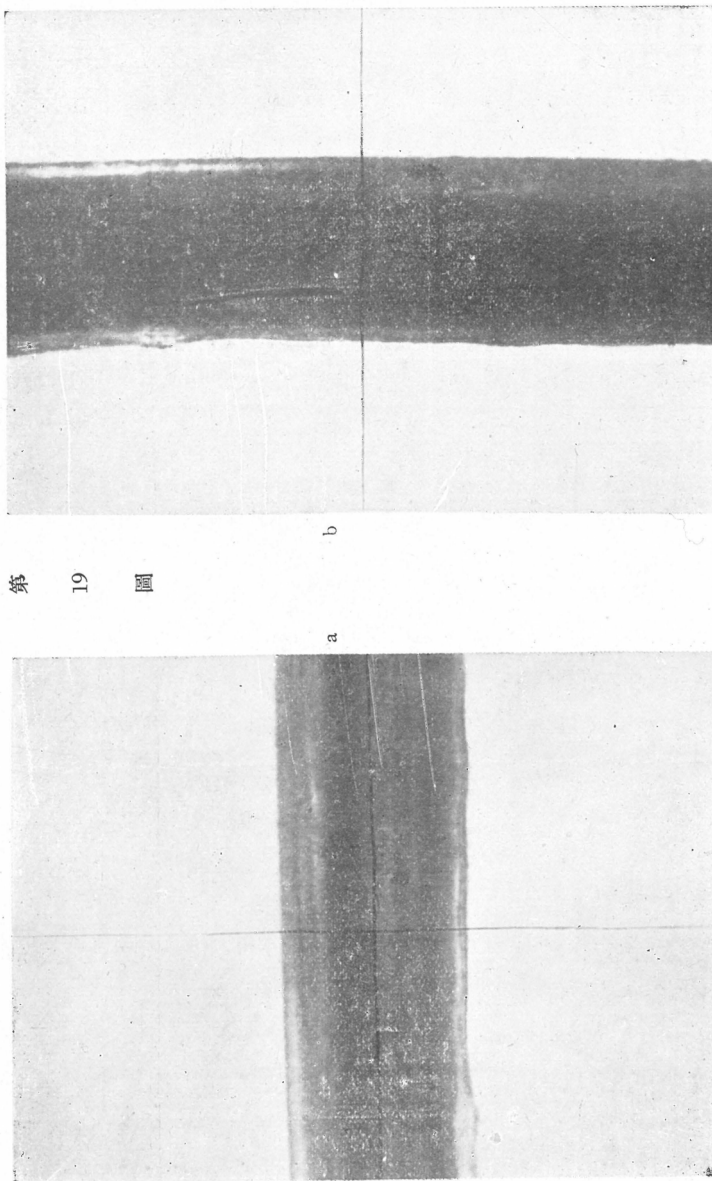
直交 Nicol に diagonal な位置。
酸の滲透方向は左上より右下へ。
第1次の疎層が明瞭に看取できる。



直交 Nicol に orthogonal な位置。露出時間は a の
場合より約10倍長い。気泡発生による Mizelle 排列
の擾亂は微弱であることがわかる。

更に又少しく密な 2.3 層が形成されるのは、紐狀體<之にも 1 層は不完全ながら形成されてゐる>或は糸狀體に在つては收縮による輪廓變化のため内部に不規則流動が生じて障害されるからである。各々の薄層の Mizelle 排列について言へば、石膏板 Rot I を挿入せる直交 Nicol に $+45^\circ$ の斜置で、第 1 層は Blau II, 第 2 層は Rot I, 第 3 層は中央が Gelb II, 兩端が Grün II, 第 4 層は疎部が Rot I, 密部が Indigo II の加色を呈し、 -45° の斜置では夫々の減色を呈する。即ち第 1, 第 3 の兩層及び第 4 層の密部の Mizelle は膜面内に長軸を横たへ密度と排列度とは凡そ並行な關係にあることがわかる。膜面と直角方向<圖 5 b. の如き橢圓廻轉體の先軸方向>から見れば、統計的に等方性なることを示し Orthoskop では暗黒であるが、Konoskop では 1 軸性干涉像を認めることができる。密度と排列度の關係を更に明確ならしめるためには、色素又は金屬染着による Metachromasie と Dichroismus とを測定すればよい (圖 19 參照)。第 2 層は微視的構造に於いては略ぼ同じ密度であるが、巨視的構造に於いては Gas 泡が発生せる中央が最も疎である。しかるに平均密度の最も低いこの部が最も著しい Dichroismus を呈し、平均排列度の最も高いことを示す。この矛盾は前例に就いて考量した如く、ガス泡による攪亂はその腔壁に沿つた極く僅かな周圍のみに起り、殘餘の組織では膜面に沿つた Mizelle 排列が保存されてゐるとすれば解消する。之は圖 3 b. に於いて Skin 層が Nicol の軸に對して僅か傾角を持つ個所では、圖 16 b. に看られるやうな干涉による條紋が見られるが、orthogonal 或は diagonal な位置では Gas 泡が輝點或は暗點として現れることによつて支持される。圖 18 の第 2 層は比較的大きな Gas 泡を有するため、diagonal な位置では明瞭なる黒點が認められるが、この黒點群の配布からして第 2 層は更に巨視的構造の異なる組織の交替的小層群よりなるものと考へられる。斯かる複雑な組織が如何にして形成されるか。又酸による纖維素の再生が如何にして Mizelle の規則的排列を誘導するか。前項で Viskose-Sol を酸で Gel 化せしめる際出現する疎密層の交替は Liesegang の環と一致するものであることを記したが、Liesegang の環自身が未だ完全なる解答を賦與され

第 19 圖



第18圖の標本を Kongorot で染め、その二色性を見つゝもの、aは偏光 Nicol の振動方向と直角、bは平行。

てゐないから、之等についても徹底した説明を提供することはできない。

顯微鏡的構造に於いて同じ層の中に、超顯微鏡的構造に於いて異なる小層群が形成されることは、Ammonium-鹽と酸による凝固の場合と同様に、Natrium 鹽或は亜鉛鹽が存在することによつて、酸が纖維素を再生し、Gel 化する際に小周期 (kleines Rhythmus) < Liesegang の環に於いて Gelatin が夾雜物として他の電解質を含有してゐる時にも同種のものが形成される⁸⁾ > が出現せるものとして理解出来るが、斯かる層序形成に本質的な酸の作用は如何なるものであらうか。今日の資料からは裁然と論斷し得ないが、鹽類を添加しない節には單純な疎密層交番が出現せる點からして、略ぼ以下の如きものであらうと想像される。即ち先づ Viskose-Sol の表面が酸と接觸することによつて Gel 化が始まる。しかるに表面では酸の濃度が強烈に過ぎるため化學反應は Xanthogen-基の分解に止まらず又 Gas 發生が急激であるため圖11のやうに第1層(密層)第2層(疎層)は破壊(註)される恐れがあるが、第3層邊から比較的規則的な層序が形成される。其故酸の濃度が相當に重要な因子であることが判るであらう。

先づ疎密兩層が各々如何にして形成されるかについて考へられるのは、既に Ammonium 鹽と稀酸を用ひて作製した膜について述べたやうに、Sol が第1次 Aggregat から直ちに Gel 化するか或は中間に第2次 Aggregat < Gallert の段階> を經て Gel 化するかの差に歸せられるのであるまいかと言ふことである。Viskose-Sol が酸によつて凝固するのに2場合があり、化學的に凝結する場合には第1次 Aggregat が分解し Mizelle の構造が變改され、その脱性 (Denaturierung) によつて Mizelle 相互の結合が起り、物理的に凝集する場合には第1次 Aggregat の脱電によつて Mizelle 相互の集合が起り、第2次の Aggregat を形成するものと思はれる。前者は沈澱に該當し後者は濃縮に該當する。しかして共に

(註) Viskose-Sol を硝子板に塗布して糸浴に浸漬する際、一端より漸次接觸するため、表面及びその附近では凝固液の濃度勾配が一元的ではなく、Mizelle 排列を誘導する力の「場」はそれより内部のものと異つてゐる。斯かる事由が參與して外層が尙更毀損されるに至るのであらう。酸のみで凝固せしめる時、糸狀體や紐狀體でもその噴出或は注流速度が遅い場合には同様な Skin の傷害を招來する。

溶媒和度の減少を伴ふことは言ふ迄もない。Viskose-Sol の中を酸が一定方向に擴散する時、その方向と直角な一定面に於いて纖維素の再生が起るとすれば、その面が擴散方向へ移動するに従つて酸は費消され遂に

Xanthogen 基を分解し得なくなる。しかしこの際酸は全く費消し盡されたのではなく溶媒の pH 値を低下せしめ且つ Mizelle の溶媒和被覆の荷電を耗失せしめるものとして尙存在してゐる。斯くして酸の量的變化が

Viskose-Sol に及ぼす作用の質的變化を齎らす不連續面<微視的には連續であるが巨視的には不連續な境界>が出現する。更に又同様に酸が全く費消し盡される<僅かに存在するも最早 Sol を Gel 化し得ない>個所にも不連續面が招來される。斯かる不連續性を倍加するものとして、夫々の層域内で、その組織を誘導するに必要な酸量以上の餘剰が最初賦與されることである。即ち第 1 次 Aggregat を破壊するには不足であるが第 2 次

Aggregat を形成するには過多であれば、後者の層は均等な部分が甚だ廣く、Gel 化されない層への移行が著しく狭い部分に局限されるからである。酸の供給が連續的であれば之等の各面に於ける酸濃度は漸次に上昇する。故に擴散に依る急激な濃度減少の影響は反應の初めにのみ見られるものであつて、反應を完了した層群を通じて後から滲透して來る酸の濃度は殆ど恒常的であるべきであるから、第 2 次 Aggregat を形成せる層では必要な酸量の供給を俟つて纖維素の再生が起る。若し最初の面に於いて與へられる<連續的に既成層群を通じて與へられる>酸量が纖維素の再生に必要なものより遙かに大きい時には、この層で Xanthogenat の分解に費消される量は極めて僅かであるから<既に或程度の酸が供給されて居るから>未だ Sol 状態にある層域の最初の面へ供給される量は上記の如き反應系列の最初の面へ供給された量と略ぼ同じであり、この面を回歸面として同様な反應系列が繰返されることになる。謂はば酸の消費とその恢復によつて招來された 2 種の不連續層が周期的に出現するのであつて、酸の供給量、消費量、未反應 Sol への擴散率、既反應 Gel からの透過率等が周期を決定する因子をなし、その波型は單純なものでなく複雑なものであらう。但し直接に化學的凝固をなす層と間接に物理的凝固を経る層との交番である

點に於いては異なる。しかして化學的に反應して纖維素を再生せる層では、Sol の第1次 Aggregat が Gel 化の途中に隨伴する物理的作用で第2次 Aggregat を形成するに至らぬ中に、自身破壊されて溶媒和してゐた水の多くを失ひ纖維素 Mizelle 相互の牽引によつて凝結するため、平均密度が甚だ高い。之に反し過渡的に第2次 Aggregat を形成せる層では脱電により安定性が減り Xanthogenat-Mizelle 相互が凝集して遊離溶媒と分立した構造を示し、酸量が増加して纖維素を再生する際には更にこの構造から溶媒和してゐた水が放たれ、微視的には密度が著しく高まるが巨視的には甚だ低い。其故密層には Gas 發生によつて顆粒狀の小泡が現れ機械的に蜂窩組織<隔壁が非常に厚い>をなして居るが、疎層は Gel 化の過程から必然的に誘導された海綿組織<骨格が非常に細く孔穴に富み交通が自由である>をなしてゐて小泡は合して相當大きな腔所を形成する(註)のである。

粗密兩層の形成は斯くして一應説明されるが、然らば之と密層の Mizelle 排列と如何なる關聯が存在するか。平板上で凝固せしめたので、收縮が起つた時、平板面に並行な總ての方向には摩擦<密層と疎層との間及び硝子と膜との間に抵抗がある>があるため張力が生じ、平板面と直角な方向には壓力が生じた結果であると解釋されないでもない。しかし乍ら疎層も亦此收縮の際相對的に幾らかの牽引を受けるべきであり微弱ながらも複屈折を呈すべきに拘らず、事實に於いては直交 Nicol で全く暗黒なのは、このやうな Mizelle 排列に機械的な外力が殆ど參與してゐないのではあるまいかと思はしめる。この考は次の如き事實からも裏書される。即ち紡糸浴組成に依つて膜面が著しく凹凸し、緊張してゐるよりは寧ろ弛緩してゐる如き場合にも、密層群の Mizelle 排列は同様な規則性<膜面内に長軸を置く>に支配されてゐるのである。糸狀體や紐狀體に見られた疎層群の收縮に依る境界面積の差額補償であるとは言へない<この障害を除去する

(註) 疎層に於いて大きなガス泡が看られることから、逆に凝固の中間で第2次 Aggregat が形成されたことが推測できる。即ち第2次 Aggregat をもつてゐるさガス發生により歪力が働いた時、柔軟な Sol や堅固な Gel と異つて構造に裂目ができ易い。この潜在的裂目がガスを益々この部へ發生せしめたり集結するに至るのであらう。

ために平板上に塗抹して膜状體を作製したのであるから、密層が収縮することはしても疎層に比較して膜面内に於ける収縮率が著しく小であるか、或はその面内では伸展することもあり得るのであらう。之は徒なる想像ではなくして理論的根據をもつてゐる。Viskose-Sol が凝固され表面に纖維素-Mizelle の數列で極く薄い層ができたとすれば、それは恰も濾紙の如き役割を演じ、水和度の減少により棒状に近くなつた纖維素-Mizelle が元からの遊離溶媒及び再生に伴つて自身が開放した溶媒の中に懸濁してゐる液の脱水されることによつて纖維素-Mizelle のこの薄層への移動（事實はこの膜が纖維素-Mizelle の側へ移動する）が惹起されると濃密な沈澱層がこゝに形成される。然も Mizelle の長軸は統計的に見てその長軸を濾膜面に沿つて横たへるべきである。このやうに懸濁液の脱水が一定方向（即ち膜と直角）に起ることから誘導される収縮は殆どそれと同じ方向にのみ出現し、他方向には略ぼ皆無に近いものであらう。尤も Mizelle 間の相互作用（Mizelle を形成せる副原子價の餘剰や Mizelle 自身の双極子能率等）による結合も關與する筈であるから、事實は斯かる簡単な機構でないことは確かである。然し乍ら相當量の酸（或は酸性鹽の解離による酸）が存在しないと層序が形成されないからして、纖維素の再生が重要な因子であることも確かである。更に鹽類を添加し滲透壓を高めて凝固浴の脱水能を強めると層序の濃密度が増すことも確かである（圖18 参照）。故に Mizelle の整位が著しい層の形成を主として支配するものは Viskose-Sol から纖維素が急激に再生し、溶媒和せる水の遊離（之によつて Mizelle は毬狀の屈曲（註1）から解放され自由に伸延し得る）とその奪取が迅速に遂行される際、水は既存の層序を自由に透過するに反し、纖維素-Mizelle は堰止されて水の流動する方向へ相互の間隙を短縮することである。このやうな凝固は假令反應幅域（酸の擴散によつて

（註1） 毬狀に屈曲してゐなくさも甚しく溶媒和してゐる粒子は桿體よりは球體に近いであらう。

（註2） Preston が發見した milky yarn の Skin と中心層との境界にある裂隙はその極端な場合である。この不連續面は構造力學的に最も弱い個所であるから大きなガス泡が生じたり、中心層の収縮により Skin の皺曲が誘導される時に剝離することが可能なのであらう。

Xanthogenat の分解が起りつゝある層帯>が狭くとも、溶媒中に水和度の低い Mizelle が均等に懸濁する段階を経てのみなされ、若し幅域が廣ければ<即ち分解再生部が脱水壓迫部より遙かに先へ進んでゐれば>疎層と劃然たる不連続面(註2)を形成するに至るであらう。

若し凝固物が膜狀體の代りに紐狀體、糸狀體であれば密層形成の際にその幾何學的制約からして脱水方向と圓筒軸とに直角な方向 < tangential な方向 > にも Mizelle 間隙の短縮が多少行はれる筈である。しかししてその際圓筒の直径が小なれば小なる程<平板の場合はその大なる側の極限と見做せる>この短縮は著しく行はれなければならぬ。然るに事實に於いては其等の縦斷切片について複屈折度 < axiaial 方向に Mizelle の排列度が高まる > の比較をすると期待されるやうな増加が看られないのである。この外觀上奇異な現象は内容的に次の如く理解すれば何等怪しむに足りない。radial 方向 < 即ち膜狀體に於ける脱水壓迫方向 > への短縮に隨伴せる tangential 方向への短縮は、radial 方向のそれが溶媒中に懸濁し自由に移動できる再生纖維素 Mizelle のみに關係してゐる < 即ち kinematisch である > に反し、既に Gel 化し相互の變位がある抵抗を有する Mizelle の集積 < 即ち既に形成された全ての層序 > にも關係して居る < 即ち dynamisch である > が故に、一定の限界をもつてゐる凝固浴の脱水能と平衡に達すれば最早行はれなくなる。このやうにして tangential 方向への短縮が抵抗によつて否定されると、radial 方向への短縮も亦否定される結果になる。斯く考ふれば同じ凝固浴を用ひても、膜狀體、紐狀體、糸狀體の順に Skin の厚さが薄くなる < 第2次の密層が形成されるとこの關係はやゝ複雑になる > ことが納得できるであらう。更に又平衡により短縮が停止する時にその Sol-Gel 混合體中の任意な同心圓筒上の任意な點が均等なる状態にあれば圓筒形は保存されるが、普通の操作に於いては Viskose そのものすら不均等であるため、抵抗が増大し tangential 方向への Mizelle 間隙の短縮が減少するに従つて之を補足する如く壓力は皺曲運動 < 表面積はそのままで容積が變る > に轉化する。内層が Sol のままで未だ脱水が起つてゐなくとも外層の皺曲が出現するであらうことは、横斷切片につい

て内層の屈折率から概算的に推測される平均密度がその輪廓から期待されるものより遙かに低いことからして、或は tangential 方向の皺曲率が axial 方向のそれより遙かに多いことからして支持される。勿論内層の収縮がこの皺曲を援助することは言ふ迄もない。

以上に於いて絶へざる総合的反省を以て裏付けつゝ、Viskose 法人造絹絲の Skin 形成機構の Faktoranalyse を試みた結果、纖維素再生による脱水凝固がその genuin な要因であることが歸納されるに至つた。今や酸浴で漸進的に凝固せしめた Gel の一般な場合即ち膜狀體に交番的に形成される疎密層序から、その特殊な場合即ち紐狀體に同心圓筒をなして形成される系列を媒介して、その個々の場合即ち絲狀體に形成される簡単な Skin 層を演繹することができる。しかして斯かる展開に當り出現する差異、例へば外表の皺曲や層序の厚薄は凝固體の幾何學的差異<平面、圓嚢、線>のみから必然的に誘導し得、技術上不可避な標本作製條件の差異<塗抹、注流、噴出>によつて偶然的に賦與されるものではないことは既に述べた通りである。

牽引紡糸の際、卷取枠の前に硝子 Leiter を挿入して纖維を伸長せしめた場合には、中心層の Mizelle の密度及び排列度が上昇し Skin 層のそれに接近する點より見て、比較的纖維の直徑が小であれば Skin 層及び中心層の形成が一瞬時に行はれ、Leiter に達する迄に全部 Gel 化してゐるのではあるまいかと考へられる。紡糸孔壁の摩擦とか噴出くといふよりは寧ろ抽出くの流れや牽引の張力が内外で異つてゐること等が Gel 化の基本的な機構を變改することは殆どないと言つて差支へなからう。從來中心層が非常に疎な組織であることを、この部の Gel 化が不十分なためであると假定<顯微化學的な根據があつたのではない>してゐたが、このやうな推量は第 2 次、第 3 次の密層が形成されても疎層は依然として疎層である<浸漬の時間に左右されない>ことが實證された現在否定されなければならぬ。寧ろ中心層も亦 Skin 層と同様に Viskose-Sol の酸による Gel 化に必然的な結果として出現する凝固組織であることを肯定すべきであり、このやうな主張は Viskose 糸の微細構造に關する認識を新にすべきであると要求する重大な意味を持つてゐる。

財團法人日本化學纖維研究所設立趣意書

輓近我國ニ於ケル化學纖維工業ハ驚異の發達ヲ遂ケ、世界的ニ優越ノ地位ヲ占ムルニ至リ、我國經濟上最モ重要ナル工業ノ一トナリタルモ化學工業ハ一般ニ其ノ發展甚シキモノアリ、殊ニ新興化學纖維工業ノ如キハ未開ノ地域廣クシテ將來ノ改良ニ俟ツヘキコト頗ル多シ、而シテ之等ニ關スル研究ハ民間會社其ノ他ノ研究室ニ於テ行ハレツ、アリト雖モ如斯現状ニ即シタル改良ト相竝ヒテ更ニコノ先人未踏ノ分野ヲ根本的ニ調査研究シ以テ逐日激甚ヲ加フル世界各國ノ競爭ニ對應セサルヘカラス、就中人造羊毛ノ問題ハ實ニ焦眉ノ急ニ迫レル研究事項ナリ。

京都帝國大學ハ我國纖維工業殷盛ノ地域ニ所在シ實際工業界トノ連絡便ニシテ斯業ニ關スル研究ノ業績多ク其ノ發達ニ貢獻シタルトコロ不尠、茲ニ伊藤萬助氏ノ寄附金ニ據リ同大學内ニ本法人ヲ設立シ斯工業ニ必須適應ノ研究ヲ助成シ、且斯業ノ發達ニ必要ナル事業ヲ行ヒ以テ我國產業界ニ貢獻セントスルモノナリ。

財團法人日本化學纖維研究所寄附行爲

設立許可 昭和十一年八月十三日

第一章 總 則

第一條 本法人ハ財團法人日本化學纖維研究所ト稱ス。

第二條 本法人ハ化學纖維ニ關スル研究ヲ獎勵シ其ノ發達ヲ圖ルヲ以テ
目的トス

第三條 本法人ハ前條ノ目的ヲ達スル爲左ノ事業ヲ行フ

- 1, 化學纖維ニ關スル研究者若ハ團體ニ對シ研究資金ノ交付
- 2, 化學纖維ニ關スル研究及調査
- 3, 其ノ他第二條ノ目的ヲ達スルニ必要ナル事業

第四條 本法人ハ事務所ヲ京都市左京區吉田町京都帝國大學内ニ置ク

第二章 資 産 及 會 計

第五條 本法人ノ資産ハ左ノ如シ

- 1, 伊藤萬助氏ヨリ寄附ヲ受ケタル金貳拾萬圓
- 2, 將來寄附セラルヘキ金員及物件
- 3, 其ノ他ノ收入

第六條 本法人ハ左ノ資産ヲ基本財産トス

- 1, 前條第一號ノ資産中金五萬圓
- 2, 前條第二號ノ資産中基本財産トシテ指定寄附セラレタル
金員及物件
- 3, 第十一條ノ規定ニ依リ編入セラレタル剩餘金

第七條 本法人ノ經費ハ左ニ掲クルモノヲ以テ之ヲ支辨ス

- 1, 第五條第一號ノ資産（前條第一號ニ該當スルモノヲ除ク）
- 2, 第五條第二號ノ資産（前條第二號ニ該當スルモノヲ除ク）
- 3, 第十一條ニ依ル剩餘金
- 4, 基本金ヨリ生スル果實
- 5, 其ノ他ノ收入

第八條 基本財産ハ其ノ元本ヲ消費スルコトヲ得ス但シ特ニ必要アル場

合ハ理事會ノ議決ヲ經且主務官廳ノ認可ヲ得テ之ヲ處分スルコトヲ得

第九條 本法人ノ資産ハ理事長之ヲ保管ス
資産ハ確實ナル方法ニヨリ管理シ利殖ヲ計ルモノトス但シ理事會ノ議決ヲ經テ不動産其ノ他ノ物件ニ換フルコトヲ得

第十條 本法人ノ收入及支出ハ豫算ヲ以テ之ヲ定メ理事會ノ決議ヲ經ヘシ
決算ハ監事ノ監査ヲ經理事會ノ承認ヲ得ルコトヲ要ス

第十一條 毎年度決算ノ結果剩餘金アルトキハ之ヲ翌年度經費ニ繰越ス但シ理事會ノ議決ニ依リ之カー部又ハ全部ヲ基本財産ニ編入スルコトヲ得

第十二條 本法人ノ會計年度ハ毎年四月一日ニ始マリ翌年三月三十一日ニ終ル

第三章 役員

第十三條 本法人ニ左ノ役員ヲ置ク

理 事 五名以上十名以内

監 事 五名以内

第十四條 理事及監事ハ理事長之ヲ推薦ス

第十五條 理事中ニ理事長ヲ置ク

理事長ハ京都帝國大學總長タル者ヲ以テ之ニ充ツ

理事長ハ本法人ヲ代表シ一切ノ所務ヲ處理シ理事會ノ議長トナル

理事長事故アルトキハ理事長ノ指名スル他ノ理事代ツテ其職務ヲ行フ

第十六條 理事ハ理事會ヲ組織シ本法人ノ樞要ナル事項ヲ決議ス

監事ハ本法人ノ會計及資産ヲ監査ス

第十七條 理事會ハ理事長之ヲ召集ス

理事會ハ理事ノ過半数出席スルニアラサレハ之ヲ開クコトヲ得ス

理事會ノ議事ハ出席理事ノ過半数ヲ以テ決ス可否同數ナルトキ
ハ議長之ヲ決ス

第十八條 役員ノ任期ハ三年トス但シ重任ヲ妨ケス

補缺者ノ任期ハ其ノ前任者ノ殘任期間トス

役員ハ任期滿了後ト雖モ後任者就任ニ至ル迄仍其職務ヲ行フ

第十九條 本會ニ主事以下事務員ヲ置クコトヲ得

事務員ハ理事長之ヲ命免ス

第四章 名譽會員及贊助會員

第二十條 本法人ノ事業ヲ翼賛シ特ニ功勞アル者ハ理事會ノ議ヲ經テ名譽
會員ニ推薦ス

第二十一條 本法人ノ趣旨ヲ贊助スル者ハ理事會ノ議ヲ經テ贊助會員ニ推薦
ス

第五章 補 則

第二十二條 本寄附行爲ノ條項ヲ變更シ又ハ本法人解散セントスルトキハ理
事五分ノ四以上ノ同意ヲ得主務官廳ノ認可ヲ經ルコトヲ要ス

第二十三條 本法人解散ノ場合本法人所屬ノ財産ハ本法人ノ目的ヲ達成スル
爲ニ京都帝國大學ニ指定寄附スルモノトス

附 則

本法人設立當時ニ於ケル役員ハ設立者之ヲ選任ス

前項ノ役員就任スル迄ハ設立者其ノ職務ヲ行フ

昭和十三年四月二十日 印刷
昭和十三年四月二十五日 發行
昭和十四年六月一日 再版發行

京 都 市 吉 田
編輯兼 京都帝國大學日本化學纖維研究所
發行人

大阪府泉北郡高石町羽衣五八
印刷人 宇 野 米 吉

京都市上京區上樺木町千本東入
印刷所 眞 美 印 刷 所