

京都帝國大學

日本化學纖維研究所

講演集

第 3 輯



13  
(昭和 14 年 1 月)



# 第 3 回 講 演 會

(光棉研究會との聯合講演會)

昭 和 13 年 10 月 7 日

會 場 大 阪 實 業 會 館

## 第 3 輯

(附. 過去1年間に發表した報告の概要)

# 講演集

- 開 會 の 辭 頁
- 理事 大日本紡績株式会社常務取締役 今 村 奇 男…(1)
- 過去1年間の研究概要
- 理事 京都帝國大學教授 喜 多 源 逸…(5)
- 無老成 ヴィスコース紡絲試験
- 理 化 學 研 究 所 永 田 進 治…(9)
- 羊毛の捲縮の顯微鏡的觀察
- 化學研究所研究員 平 林 清…(17)
- ヴィスコース式人造纖維の纖維狀醋酸化
- 京都帝國大學工業化學教室 塚 原 嚴 夫…(37)
- 天然及人造纖維の彈性に就て
- 京都帝國大學工業化學教室 根 岸 道 治…(45)
- 合成樹脂處理に依つて人造纖維の耐水強度を高める試み
- 化學研究所囑託 小 西 行 雄…(53)
- 天然纖維素と同様の結晶格子を有するヴィスコース式  
人造纖維
- 京都帝國大學助教授 李 升 基…(59)
- ヴィスコース式人造纖維の所謂「動物質化」
- 京都帝國大學助教授 堀 尾 正 雄…(69)
- エムルジョン式中空人造纖維製造に關する研究續報
- 化學研究所講師 隅 田 武 彦…(81)
- 化纖式醋酸人造纖維に就て
- 理事 京都帝國大學教授 櫻 田 一 郎…(87)
- 開 會 の 辭 理事 伊藤萬商店社長 伊 藤 萬 助 (101)

# 過去1年間に発表した報告の概要

	頁
1. ヴィスコースに関する研究	(103)
1. 喜多源逸及其の共同研究者のヴィスコースに関する研究 第74報, 硫化曹達を含むアルカリ浸漬液を使用して作れるアルカリ繊維素老成に於ける所謂繊維素粒子の崩壊に就て	(103)
2. 第75報, 數種の鹽類水溶液に依る前處理が繊維素の溶液粘度に及ぼす影響	(104)
3. 第76報, 硫化ソーダを含むアルカリ浸漬液を使用したヴィスコースの粘度と老成時間及溫度との關係	(105)
4. 第77報, ヴィスコース式入絹の耐水處理に就て	(106)
5. 第78報, 合成樹脂處理によつて耐水強度を高める試み	(107)
6. 第79報, 人造纖維のデフェニルチオ尿素樹脂處理及び樹脂處理を施した人造纖維の吸水性に就て	(108)
7. 第80報, 人造纖維合成樹脂處理に於ける數種の物質の影 響に就て	(109)
2. 醋酸纖維素に関する研究	(110)
8. 二次的前處理を行ふ纖維素の醋酸化	(110)
9. 第一次アセトン及びクロロホルム可溶性醋酸纖維素の生成	(110)
3. 種々の纖維素誘導體製造に関する研究	(111)
4. 種々の化學纖維に関する研究	(111)
10. 蛋白質纖維のX線圖的研究と其物理的性質	(111)
11. 國産及外國の數種の人造短纖維の顯微鏡寫眞	(112)
5. パルプ及纖維素原料に関する研究	(112)
12. パルプの研究 第4報, 樺太産, 朝鮮産パルプ材, 滿洲産主 要針葉樹及各地落葉松の蒸煮比較試験	(112)
13. 第5報, ラワン材の分析	(113)
14. 第6報, ラワン材の蒸煮試験	(114)
15. 第7報, ラワン材の蒸煮試験	(114)
16. 第8報, ラワン材の蒸解試験に於ける壓力の影響	(115)
17. 第9報, ブナ材の分析	(116)

6. 纖維素及其誘導體に關する基礎的研究 (116)
18. セリットの稀薄溶液に關する擴散實驗 (116)
19. 纖維素及其誘導體溶液の透電的研究, 第8報, グルコース・  
ペンタアセテート, セロビオース・オクタアセテート並びに  
三醋酸纖維素の双極子能率の溫度に依る變化に就て (117)
20. 第9報, 三醋酸澱粉のクロロフォルム溶液の透電的研究並に  
三醋酸澱粉と三醋酸纖維素の透電的性質の比較 (118)
21. 第10報, 三ベンジル纖維素ベンゾール溶液の透電的研究 (118)
22. 第11報, 三パルミチン酸纖維素ベンゾール溶液の透電的性質  
並に其表面張力 (119)
23. 第12報, 2種の硝酸纖維素醋酸エチル溶液及アセトン可溶性  
醋酸纖維素アセトン溶液の透電的研究 (120)
24. 第13報, 硝酸纖維素アセトン溶液に關する研究 (120)
25. 第14報, 硝酸纖維素アセトンヘキサン溶液に關する研究 (121)
26. 纖維素誘導體溶液の表面張力並に起泡力に關する研究, 第1  
報, 種々の高級脂肪酸纖維素のベンゾール溶液及メチル纖維  
素水溶液の表面張力並びに起泡力に就て (121)
27. 水纖維素及 Na-Cell IV の組成並に見かけの比容積 (122)
28. 見かけの比容積測定に依るアルカリ纖維素の研究並に  
Na-Cell I 及 Na-Cell II の組成 (122)
29. 纖維素一硝酸, 纖維素一過鹽素酸並に纖維素一ヒドラゼン複  
合物の組成に就て (123)
30. 水纖維素と水和纖維素の水中に於ける膨潤能力の比較 (123)
31. 天然纖維素及水纖維素のキサントゲン化の比較 (123)
32. 水纖維素, 水和纖維素及天然纖維素の  $H^+$  及  $OH^-$  イオンの  
吸着結合能の比較 (123)
7. 纖維素其他の纖維狀物質に關する X 線圖的研究 (124)
33. Na-Cell I より Na-Cell IV の生成 (124)
34. 水纖維素より Na-Cell IV の生成 (124)
35. 硫化曹達による天然纖維素のマーセル化に關する X 線圖的研究  
(125)
8. 纖維の機械的性質に關する研究 (125)
36. 種々の纖維素及其誘導體よりなる纖維或は皮膜の強度に關す  
る基礎的研究 (125)

37. 單纖維の摩擦係數の簡單な測定法	(126)
38. 人造絹絲の脆さと強さ	(127)
9. 雜 (講演, 綜説, 時評其他)	(128)
39. 人造纖維將來の展望	(128)
40. 蛋白質と人造纖維	(128)
41. 外國産ステープル・ファイバー品種の展望	(129)
42. 最高強力の纖維	(129)
43. ヴィスコースの二浴式紡絲と羊毛代用人造纖維の製造	(129)
10. 歐 文 報 告	(130)
44. Reisstroh und seine Verwertung als Rohstoff für die Herstellung von Zellstoff.	(130)
45. Die Emulsionsluftseide.	(131)
46. Ueber die Festigkeitseigenschaften der Cellulose- de. rivate.	(131)
47. Ueber ein einfaches Ueberlauf-Viskosimeter und seine Verwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester.	(131)
48. Untersuchungen der Molekülverbindungen der Zellulose durch Bestimmung des scheinbaren spezifischen Volu- mens und röntgenographische Ermittlung des kristallographischen Elementarkörpers der gequollenen Zellulose.	(132)
49. Vergleich der dielektrischen Eigenschaften von Tri- azetylstärke und Triazetylcellulose und die dielektrischen Eigenschaften der Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose.	(132)
50. Ueber die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Zellulose-, Zellobiose- bzw. Glukoseazetat.	(132)
51. Dielektrische Untersuchungen der Azetonlösungen der Nitro- und Azetylcellulosen.	(132)
52. Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?	(133)
53. Ueber die Viskosität der Lösungen von Fadenmole- külen.	(133)

# 開 會 の 辭

今 村 奇 男

今日は日本化學纖維研究所並に光棉研究會の聯合講演會でありまして、御承知の通り化學纖維研究所は、當地伊藤萬助さんが御寄附爲すつたもので、京都大學に設けられ、總長が理事長であつて、その上各化學纖維の權威者が、理事になつてをられます。又光棉研究會は紡織雜誌が指導主體でありまして、色々光棉に關係ある方々の研究會であります。

開會に先だちまして、一寸一言申し上げますが、今回の支那事變の突發に伴ひ我國經濟產業界には未曾有の統制が加えられる事となり軍需産業と直接關係のない平和産業就中其原料を海外に依存する綿業とか羊毛工業は特に甚しい統制を加えられ其發展は暫く頓挫するの餘儀ない事情に立至りましたが此際例外的に其躍進の好機に恵まれたのが我スフ工業であります。

其生産力の擴充に就ては後に於ては結局抑制を受ける事になりましたが資金調整法に於ては特に其新設、増設を必要とする産業と認められ又消費税の免除、強制混用令の實施、純綿製品の國內使用禁止等間接的直接的の政府の奨励保護策によつてスフ工業は愈々健實なる發展を續け昨年末平均日産270 匁を示してゐたスフの生産能力は本年7月には實に千百餘匁へと激増したのであります。

即ち若し我スフ工業が其全能力を擧げるならば我國のスフ生産高は8億8千萬封度に達し昨年度のスフ世界全生産高を凌駕するのであります。

即ち我國1國のみで全世界のスフ供給力を有してゐる譯であつて實に偉觀なりと云はねばなりません（昨年度の世界スフ生産高は6億封度）。

又此スフ生産力を現在の綿糸、人絹糸の生産力と比較する時は次の如く人絹を凌ぎ綿糸の半ば近くに達せんとして居ります。

昭和13年6月現在生産能力（日産 匁）

人 絹 839            綿 糸 3.672            ス フ 1.116

僅かの時日の間に斯の如き發展を遂げた事は我纖維工業中其比を見ない

所であつて若しパルプの供給困難さへなければ我國は容易に獨逸に代り世界第一のスフ生産國となつた事であらうと思はれます。

然しながら以上は單に生産力の點のみであつて實際の生産高は6月度僅か日産414 吨で生産能力の3分の1餘7月以降の生産は更に制限されて生産能力の4分の1程度に止められる事になつて居ります。

スフが需要益多大なるに不拘斯の如き高率なる操短をせねばならぬ理由は全くパルプの不足に基くものでありまして今後の我スフ工業の進路を決するものは第1にパルプの供給力向上の如何によるものと云へるのであります。

スフ及スフ製品は最近の製織加工技術の進歩によつて其品質の向上昔日の比でなく従て其消費も日増しに増大の一路を辿り殊に内需としては純綿製品の使用を許されなくなつたのであるから之に代つての消費増加丈でも莫大なものと見られて居ります。

更に輸出を見てもスフは國內消費の増大の爲輸出餘力が減少した爲本年度は激減してゐますがスフ糸、スフ織物の輸出は綿糸布、人絹糸布が輸出不振に悩んでゐるのに對し次の通り見る可き増加を示し新興輸出品としての氣を吐いて居ります。

#### スフ製品輸出高(1—8月)

	昭和12年	昭和13年
ス・フ(千封度)	14.150	171
スフ糸(〃)	5.157	7.650
ス・フ織物(千平方碼)	7.712	32.575

斯の如くスフ工業は誠に目覺しい躍進を示し新興纖維工業として其地位愈々確固たるものがあるがスフ製品の消費は其原料構成上我國際貸借上原料の對外支拂を節約する事頗る大きく更に其製品の輸出による對外購買力獲得力の大なる事は綿業の比でないであります。即ち我スフの原料中從來その大部分を輸入に仰いでゐたパルプの國內生産も着々と進行し之が完全なる自給に達する事も遠くないと見られ又北支に於ける工業鹽の開発によつてスフ原料中最も重要なる苛性曹達も全く國産化せんとしてゐるのでありますからス・フが我國産商品として絹に代つて内外の需要を満し我被

服資源自給を達成する事も近い事でありませう。

ス・フ工業は綿業に比し原料の供給の點に於て不安が少く又其生産に於ても我國は動力電力の豊富低廉、水質の好適、勞銀の低廉、技術上の優秀なる國民性等化學工業としてのス・フの發達を助成す可き好條件に恵まれて居りますから今後益々發展す可き事は疑ひないと思はれます。

唯問題は今日の事變が終了し棉花、羊毛の輸入が緩和された場合ス・フの消費が急減し生産過剰に陥る憂なきや否やの點であります。事實現在のス・フの急激な消費の増大は1部纖維の犠牲に於て行はれてゐる事は否めませんが一面ス・フ自體にも消費者を惹つける長所美點の存する事も忘れてはならないと思ひます。今日ス・フの最も缺點とされてゐる耐水性の低い點や皺の寄り易い點等は今後綿の代用として完全にその機能を果す爲には是非改善を要す可き點であり此點の改善されざる限り棉花の供給が自由になればス・フは再び其消費の分野を棉に奪はれる事となりませう。ス・フの品質改善に就て官民間に日夜熱心に研究が續けられ本化學纖維研究所の如きもその點に大に貢献してゐるのでありますが今日までの研究を見るとス・フの品質は竟に既存の羊毛、棉花の如き天然纖維を凌駕せんとする如き感を見るは誠に心強い次第でありス・フ工業將來の發展の爲慶賀に堪えぬ處であります。

只私は前座だけ勤めただけでありますから、之で失禮致します。(拍手)



# 過去一年間研究成績概要

喜 多 源 逸

本研究所が伊藤萬助氏の御好意によつて設立されましたのは一昨年秋でありまして、本年は満2ケ年に達します。創立後未だ日は浅いのでありますが事業は順調に進行して居ります。此れは全く各位の御後援によるものと厚く感謝致します。

研究所の創立後、國情は日を追つて急激に變化しまして其の使命が益々重大となつて來ました。我々研究に従事して居るものは渾身の努力を以て御好意に酬ひ奉公の實を擧げ度いと覺悟して居ります。

過去1年間の研究成績を申述べる前に私は吾々の研究に對する一般の方針に就て一言申し添へたいと思ひます。

吾々の研究の終極の目的は實際上の問題を解決するに有ります。然し實際問題を解決するには其の科學的基礎を固める必要が有ります。それで吾々は學術應用上の問題を研究するに當つて純學術的研究を行つて居ります。此れは一見迂遠の様に見へますが結果に於いては必ずしもそうではありませぬ。纖維素及び其の誘導體のX線的研究を多年行つて居るのは此の理由によるものであります。X線圖的研究に於ては例へば纖維素の纖維狀化學反應の機構に關する研究、纖維及び皮膜中のミセルの配列とX線圖との關係、結晶水を含有する纖維素の發見、種々の天然並に合成高分子物質、例へば昆布のアルギン酸、魚肉蛋白質等に關する研究等は我々の研究室に於て數年前より行はれつゝ有るものでありまして現在の研究に直接、間接に種々有力な知識を提供して居ります。

纖維のX線的研究は固體纖維の研究に最も有力な研究手段で有る事は勿論であり、當研究所に於ても我々は長波長X線裝置の考案製作其他各方面に此の研究を發展せしめつゝ有りますが、X線的研究は例へば人造纖維の製造に於いて固態原料及び紡絲後の纖維の構造等に觸れ得るのみであり、

重要な紡絲液，凝固過程には全然觸れる事が出来ません。それ故に我々は溶液に關する純學術的研究を各方面から行つて居ります。例へば透電的研究，擴散的研究，粘度的研究等は是れで有り，其の結果我々は溶液中に於ける分子の形，大きさは勿論溶液中の分子の屈縮等の事までも可なり數字的に論議し得るに至つたのであります。

今日の研究は戰爭と同様に斬新の武器を必要と致します。幸ひ我々は伊藤氏の御好意によつて研究上必要な設備は何不自由なく供給されて居ります。戰爭に就きまして如何に精銳な武器があつても之を使ふ將士の技能及び精神力に缺くる處が有るなれば戰爭の効果を擧げる事は出来ませぬ。研究事業に於ても全く同様であります。設備以上に研究者の能力が必要で有ります。幸ひ當研究所に於ては新進の學者が集められて居りますから一致協力して事に當るなれば成績を擧げ得るものと信じます。

偕て過去1年間の研究の成績で有ります。當研究所の研究の對照として羊毛に代る織物纖維原料を製造するを主眼として居ります。此の目的を達するため我々は今日のステープル・ファイバーの捲縮性，彈性等の問題を解決し保溫性，耐水性，耐皺性の改良を計り度いと思ふて居ります。

此れ等の目的を達するため前年度に引續きエムルジョン式中空纖維の紡糸及び纖維狀纖維素の醋酸化法をヴィスコース式纖維に應用する試験を進め只今何れも中間工業試験中でありまして大體に於て好結果を收めつゝあります。

人造纖維の耐水性を高める事は今日ステープル・ファイバー應用上最も重要な問題の一つであります。醋酸化法は此の目的に最も適當な方法の一つで有りますが我々はヴィスコース式中空纖維の紡糸に當つても適當な添加物の使用によつて此の問題の解決を計つて居ります，又此の目的に適する纖維の後處理法をも研究し有効な方法を見出しました。

人造纖維の染色性の缺陷は此の纖維の應用上重要な問題で有りますが簡単な方法によつて羊毛同様酸性染料で染色し得る方法を見出しました。尙捲縮性，彈性の問題を解決するためにも種々の方面から研究を進めて居り

ます。

人造繊維工業に於きまして原料パルプ問題が切實な問題となりました。パルプ原料に就いては以前から注意して居りましたが、目下の實情に應ずるため研究範圍を擴張致しまして藁、新針葉樹材、ラワン、楡材からパルプの製造に就いて研究を進めて居ります。

又、滿洲大豆を繊維材料として利用する事は興味のある問題で有りますから、此の方面の研究も前年度に引續き研究を進めて居ります。

其の他純合成物たるポリスチロール、ポリヴィニル化合物、ポリアクリル酸化合物等の紡糸の試験も行つて居ります。將來の人造纖維としては是非此の方面の基礎的研究も必要で有ると思はれます。

尙人造絹糸及び人造短纖維のオイリングに關する基礎的研究も行つて居ります。此れ等の結果の1部は夫々の機關雜誌に報告致しました。

今日は過去1年間我々の研究所で行はれた研究結果の1部を御報告申し上げます。

此れ等の報告に就いて各位の御批評を仰ぎ研究及び實用化が促進さるゝならば單に吾々の幸福に止まりませぬ。

(終)

# 無老成 ヴィスコース 紡糸試験

永 田 進 治

## I. 緒 言

再生纖維素纖維の強度は一面に於てはそのクリスタリットの配列度に支配せられ他面に於ては之を構成する主原子價鎖の長さに支配されるであらうと考へられます。所謂老成行程により幾分主原子價鎖長が短かくなります。故に老成なしに紡糸すれば強力伸度に於て優れた糸を得る可能性がある譯であります。この意味に於て無老成ヴィスコースの紡糸試験を行ひました。

## II. 無老成ヴィスコースの製法

無老成アルカリセルローズの加硫に關しては先に喜多研究室に於て行はれました岩崎氏等の研究があります(第50報:工化, 37, 771, 1934)。これによりますと無老成アルカリセルローズの加硫速度は決して老成アルカリセルローズに比較して遅くない事が示されてゐます。私の行ひました實驗にはティッシュ紙を原料としましたのでありますが從來の硫化條件では往々にして不溶解殘存纖維を生じたのであります。故に硫化時間を23°Cで5時間に延長し減壓硫化を行ひました所溶解状態の完全なヴィスコースを得る様になりました。

## III. 無老成ヴィスコースの粘度低下法

無老成ヴィスコースは申す迄もなく粘度が高いのでありまして粘度低下法が第1に起る問題であります。粘度低下法と致しましては、

### (1) ヴィスコースに少量の他物質を加へる法

ヴィスコースのアルカリ量を増加し又は亞硫酸曹達を添加する方法もありますがその効果は極めて僅少であります。この點に關しては先に喜多研究室に於て行はれました門田氏等の研究があります(第65報:工化, 39, 326, 1936)。他に考へられる良法もありませんのでこの方面の實驗は行ひ

せんでした。

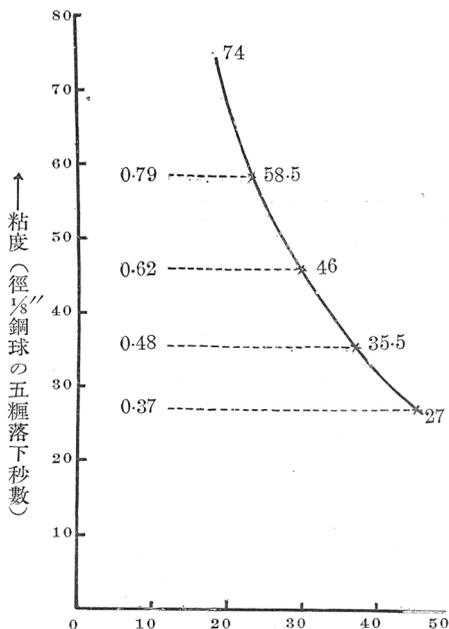
## (2) ヴィスコースの纖維素濃度を低下する方法

この方法は最も簡単で且有効であります。同一製産量に對するアルカリ消費量は大きくなり酸浴の稀釋度も大きくなりますから酸浴の蒸發回収に對しても不利であります。それ故に纖維素濃度を低下せず粘度を低下する方法があると誠に都合が良い譯であります。この意味に於て次の温度上昇法を考へて見ました。

## (3) ヴィスコースの温度を上昇する方法

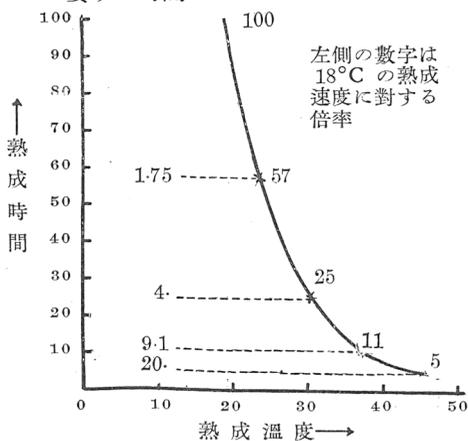
この温度上昇法は勿論粘度低下に對しては有効であります。同時に熟成の進行速度も大となる事を覺悟しなければなりません。第1圖は熟成温度による粘度低下の様を示し第2圖は熟成温度により食鹽點 9.0 より 2.0 迄熟成の進行するに要する時間を示しました。

各温度熟成に於ける最低粘度



第 1 圖

食鹽點 9.0 より 2.0 迄熟成するに要する時間



第 2 圖

この兩圖より判ります様に例へば熟成温度を $18^{\circ}\text{C}$ より $30^{\circ}\text{C}$ に上昇しますと粘度は62%に低下するに過ぎませんが熟成進行速度は約4倍に増大致します。故に粘度低下の目的で熟成温度を上昇する事は甚だ不得策であります。若しこの方法を選ぶとすればヴィスコースの熟成を抑制する方法を講じなければなりません。まだ實驗はして居りませんがアミド基、イミド基を有する物質例へば尿素、酸アミドの如きものを加へてヴィスコースの保存性を向上すると云ふ特許があります。(Linkmeyer u. Hoyer mann: D. R. P. 312,392 Kl. 29b) 若し有効であれば大變面白いと思ひます。

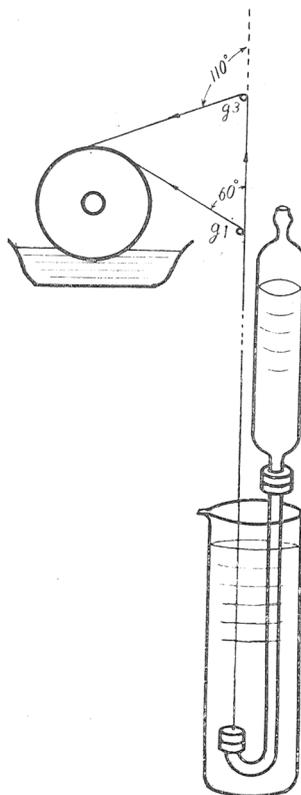
#### IV. 紡糸試験

第3圖に示しました様に紡糸機は岩崎式スピノメーターを用ひ酸浴長 20cm 浴温  $45^{\circ}\text{C}$  にて紡糸致しました。ガイド硝子径は 3mm 流出量は毎分 130 乃至 160 mg 程度と致しました。次に以下の表中のガイドの記號について申します。g3 と書きましたのは第3圖に示しました様に方向變換の角度が  $110^{\circ}$ 。g1 は  $60^{\circ}$ 。gs はガイドなしの意味であります。

A) A-ヴィスコース。纖維素 4.5%, アルカリ 5.0%

1) C-浴  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4=1.5$  (mol 比)

これは一般に使用せられてゐると考へられます浴組成でその代表的のものとして 3-C 浴 硫酸 130 g/l 芒硝 280 g/l について實驗致しました。第1表はその結果を示します。



第3圖

第 1 表

粘度	熟成度	流出量 (mg/min)	可紡度 (m/min)	ガイド	紡速 (m/min)	湿度 (%)	デニール	強度 (g/d)	伸度 (%)	
114.8	S.P.	13.0	143	gs:86	g3	51	62	3.80	1.65	13.4
	H.R.Z.	—		g3:63	g1	49	62	4.11	1.39	21.9
115.8	S.P.	5.0	158	gs:83	g3	60	63	3.69	1.37	5.9
	H.R.Z.	14.4		g3:80	g1	49	63	4.43	1.20	15.2
142.3	S.P.	1.5	130.5	gs:95	g3	60	60	3.33	1.51	5.8
	H.R.Z.	6.4		g3:92	g1	49	60	3.37	1.26	13.5

こゝに示しました粘度は當研究室慣用法即ち 1/8" の鋼球が 5cm のヴィスコース中を落下するに要する秒数であります。故にこゝに用ひました A-ヴィスコースは極めて高粘度なものである事が判ります。可紡度は熟成度の進むに従つて大となりますが伸度は次第に減少致します。

(2) A-浴  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.5$  (mol 比)

この浴は結晶分離法により  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  を除去し酸浴を再生する事の出来る最低限度の芒硝含有量に相當します。第 2 表は 3-A 浴硫酸 130 g/l 芒硝 100 g/l にて紡糸した結果を示します。

第 2 表

粘度	熟成度	流出量 (mg/min)	可紡度 (m/min)	ガイド	紡速 (m/min)	湿度 (%)	デニール	強度 (g/d)	伸度 (%)	
81.8	S.P.	13.0	139	gs:>100	g3	73	60	2.10	2.44	6.3
	H.R.Z.	—		g3:>100	g1	49	60	3.36	1.53	16.6
73.7	S.P.	4.5	150	gs:>100	g3	73	62	2.36	1.96	6.9
	H.R.Z.	12.0		g3:95	g1	49	65	3.90	1.32	15.9

この結果を見ますと可紡度は C-浴に較べて高く強度は出し易い様であります。即ちガイドを強くし紡糸速度を高める事が出来て強力な糸が得られます。併し伸度は劣等で特に鹽點 13.0 の如く極めて若い間に紡糸したものに於ても尙伸度は劣等であります。

(3) O-浴 (高濃度硫酸低温浴)

A. P. 1,876,755 に無老成ヴィスコースの紡糸浴として 18% 硫酸浴による低温紡糸法が要求せられてゐます。其外にも同種類の特許が數種あります。今 1 例として 5-O 浴硫酸 200 g/l, 浴温 3~5°C にて紡糸した結果を

示しますと第3表の様になります。

第 3 表

粘度	熟成度	流出量 (mg/min)	可紡度 (m/min)	ガイド	紡速 (m/min)	湿度 (%)	デニール	強度 (g/d)	伸度 (%)	
81.8	S.P.	13.0	139	gs:45	g3	49	65	1.95	1.85	4.2
	H.R.Z.	—		g3:57	g1	49	63	2.13	1.76	8.4

即ち強度は相當に出ますが熟成度の若いに拘らず伸度は劣等で先の A-浴に似てゐます。この種の酸浴は使用中に次第に芒硝量の増加を來しますからその點を考へて置かねばなりません。硫酸 200 g/l の浴に於て芒硝 60g/l の時は紡糸出來ますが 126 g/l (A-浴に相當) になりますと低温にては紡糸困難になり浴温を上昇しなければなりません。故に工業的には使用困難なのではないかと思はれます。

B) B-ヴィスコース。纖維素 4.5%, アルカリ 6.5%

先の A-ヴィスコースの實驗に於ては伸度の異なる糸を得るには熟成度の相當若い間に紡糸せねばならぬ事が判りました。それならばヴィスコースのアルカリ濃度を高めてはどうであらうかと考へて B-ヴィスコースの實驗を行ひました。第4表はこの結果を示します。

第 4 表

酸浴	粘度	熟成度	流出量 (mg/min)	可紡度 (m/min)	ガイド	紡速 (m/min)	湿度 (%)	デニール	強度 (g/d)	伸度 (%)	
3-C	69.3	S.P.	12.0	148	gs:75	g3	54	58	3.69	1.63	22.6
		H.R.Z.	—		g3:69	g1	49	59	4.03	1.44	30.1
3-C	50.1	S.P.	6.5	156	gs:94	g3	73	54	2.58	1.80	10.0
		H.R.Z.	20.		g3:100	g1	49	57	3.69	1.28	18.4
3-C	58.3	S.P.	4.0	160	gs:95	g3	73	69	2.36	2.21	7.0
		H.R.Z.	11.0		g3:>100	g1	49	69.5	3.97	1.30	23.7
3-A	69.3	S.P.	12.0	148	gs:100	g3	60	60	3.10	1.90	8.9
		H.R.Z.	—		g3:>100	g1	49	60	3.94	1.46	22.7

先の A-ヴィスコースの結果と比較して見ますと強度伸度共に勝つて居ります。故にヴィスコースのアルカリ濃度を餘り低下する事は良くないと云ふ事になります。

C) 硫酸亞鉛含有酸浴

數値を掲げる事は止めますが大體に於て強度に於ては僅かに、伸度に於ては相當に向上するものと思はれます。併しガイドを入れた場合の可紡度は低下致します。大體次の組成の浴が適當と思ひます。

Z<sub>n</sub>-3浴：硫酸 130g/l, 芒硝 200g/l, 硫酸亞鉛 30g/l。

D) C-ヴィスコース, 纖維素 7.5%, アルカリ 6.5%

23°C × 75時間老成

無老成ヴィスコースの結果を批判する基準として老成ヴィスコースの紡糸を行ひました。第5表はこの結果を示します。

第 5 表

酸浴	粘度	熟成度 H.R.Z.	流出量 (mg/min)	可紡度 (m/min)	ガイド D	紡速 (m/min)	湿度 (%)	デニール	強度 (g/d)	伸度 (%)
3-C	13.5	14.0	50.8	gs:65	g3	49	65	3.14	1.72	22.9
				g3:50	g1	49	63	3.23	1.52	27.2
3-C	13.6	10.5	55	gs:65	g3	41	55	3.51	2.15	10.0
				g3:56	g1	49	55	3.22	1.58	18.5
3-A	13.5	14.0	50.8	gs:72	g3	60	69	2.78	1.24	7.6
				g3:88	g1	49	68	3.49	0.87	15.0

この結果より判ります様に老成を行つた場合は無老成の場合と較べて強度は大體同等であります但し伸度は遙かに出し易いのであります。次に A-浴は老成ヴィスコースの紡糸には使用出来ません。何となれば可紡度のみは他の浴に較べて高いに拘らず紡糸した糸の強度も伸度も著しく劣りその糸には光澤がありません。併し先の第2表に示しました様に無老成ヴィスコースに對しては使用可能であります。即ち伸度のみは劣等であります但し強度も出ますし光澤もあります。

## V. 無老成糸の物理的性質

以上の實驗に於ては紡糸した糸の評價は専らショットパーによる乾燥強度及伸度のみでありましたが次に數種の物理的性質について申し上げます。

### A) 捲縮性

無老成糸は紡糸條件によつても異なりますが捲縮性が現はれます。即ち糸に荷重のかゝらぬ状態となして水蒸氣を吹きかけてやりますと極めて明瞭

に捲縮を起すのであります。併しこの捲縮は餘り強固安定なものではない様に思はれます。

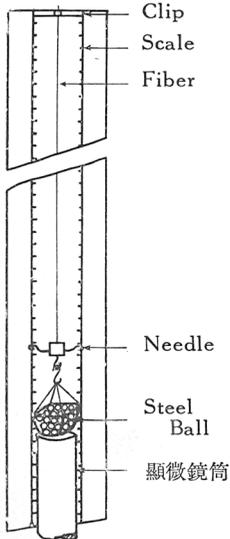
### B) 濕潤強度

糸をボビンに捲いたまま10分間水に浸けて後單糸につき濕潤強度を測定致しました。第6表はこの結果を示します。

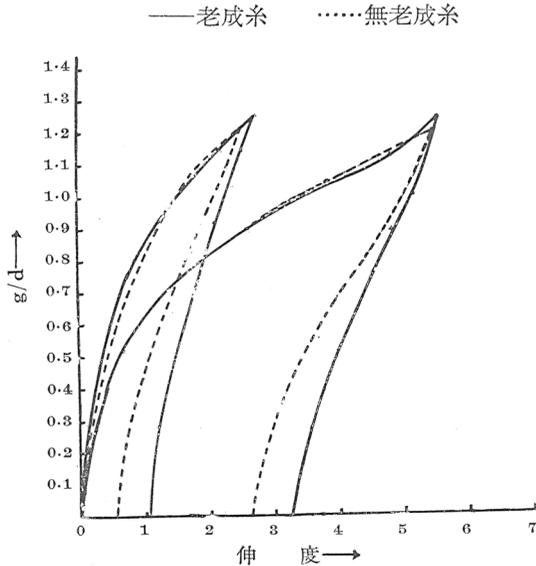
デニール	乾燥強度伸度試験			濕潤強度伸度試験		
	濕度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	濕/乾比
無老成	3.17	75	15.8	1.34	17.3	0.63
	3.48	75	16.5	1.16	15.1	0.61
老成	2.09	60	13.9	0.75	14.3	0.41
	2.35	60	6.6	0.89	6.5	0.41

結果は無老成糸の方が遙かに優れて出ました。併しこの試験に供した糸は脱硫を行つて居りません故正當な値とは申せないのであります。

### C) 彈性伸度



第 4 圖



第 5 圖

之を試験するには荷重伸長率履歴曲線を描かしめる譯であります。第4圖に示しました様な手製の装置を用ひました。試料繊維を40cmに張り箱の中に重量一定の鋼球を順次に乗せて行き次に降して行くのでありますがこの際糸に衝戟のかゝらぬ様に顯微鏡筒を利用し糸を弛緩せしめて置いて鋼球を加へ靜かに鏡筒を下げ30秒後指示を讀み直ちに鏡筒を上げて糸を弛緩せしめる。かゝる操作を繰返して強度伸度の間の關係を圖示した結果は第5圖の様になります。この圖を見れば無老成糸の方が彈性伸度が優秀である事が判ります。従つて耐皺性も向上するであらうと思はれます。

## VI. 結 論

以上結論と致しまして無老成ヴィ スコースの粘度の高い事は可紡性に對しては大して問題でないのであります。ヴィ スコース製造の各行程例へばザンテートの溶解、混和、濾過、脱泡、等に於て困難があらうと思はれます。故に粘度低下の爲に纖維素濃度を低下する事は或程度絶対に必要であり従つて經濟的の不利を忍ばねばなりません。併し得られます糸は濕潤強度彈性伸度等に於て優れた性質を有し又捲縮性を與へる事も出來物理的性質は向上する譯であります。

# 羊毛の捲縮の顯微鏡的觀察

平 林 清

## I：捲縮の履歷性に就て

(1) 緒言 羊毛は發生の極めて初期に髓質部を喪失するため羊毛の切断面は一見均質な皮質部のみよりなる。此の事實は捲縮なる現象を説明する上に當然2つの方向を可能ならしめて居る。其の1は外部的な力學的關係の保持であり(Nathusius 1866, “Das Wollhaar der Schafer.”) もう1つは極めて内部的なケラチン分子の梯子狀構造の上に其の根本的原因を見ようとするものである(Astbury, Fundamentals of Fibre Structure, 1933 参照) 又實際現在の或る種の人造短纖維中には上述の如き意味の捲縮を有して居るものがあるが、是の場合いづれも其の捲縮が羊毛に比して履歷性を持つ事が稀である。こうした意味に於て先づ羊毛の履歷性を検討する事にした。

(2) 方法 今長さ各3cmのメリノ種羊毛を取り水蒸氣處理の代りに蒸溜水にて煮沸し(約10~15分間)熱水中にて伸張し伸張狀態にて約5分間煮沸後其のまま取り出して恒溫(20°C)、恒濕(60%)室内に5~6時間放置乾燥せしめた後張力を除き煮沸蒸溜水にて20~15分處理し水洗(1~2時間)後再び無張力下に於て恒溫恒濕にて放置乾燥せしめて生ずる新しい捲縮を一定の重さの重り(約0.5mg)を付して兩端を固定して寫眞に取、之を先に全く同様に處理して寫眞を取つて置た初めの無處理の状態の捲縮と比較した。

(3) 實驗結果 Astbury (Phil. Trans. Roy. Soc. London, 230, 75 1931 其他參照)は水蒸氣處理して伸張した羊毛のX線圖は $\alpha$ 圖からポリペプチッド直鎖型 $\beta$ 圖に轉位し固定され、再び形を元に還すため水蒸氣處理を行ふも $\beta$ 圖は固化されて其のまま残る事を報じて居る。即ち上述の如き處理に依つて羊毛はAstbury氏に従へば處理羊毛の少くとも1部は $\beta$ 型(ポリペプチッド直鎖型)に轉位したまま残つて居るはずである。又捲縮が外部的な機械的な力の固定に依つて生じて居るとしても、是又同様に先の如き處理に依つて其の力學的關係は一應解除されて新しい捲縮が生じた事にな

る、こうした見透の下に行つた結果は次の通りである。

第1表は羊毛を60%伸張處理した時に生起した捲縮の山の數を初めの場合と比較したのである。表中完全に山の數の一致せる場合が多く見られる。

第 1 表

60%伸張處理による山の數の生起

A = 初めの捲縮數 (3cm 間)

B = 張力を除いた時に生じた山の數

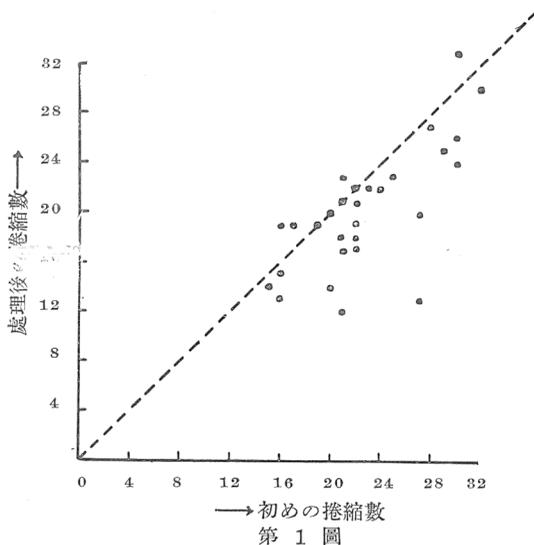
C = 再び生起した山の數

A	20	29	16	17	27	17	19	20	21
B	4	4	2	—	3	4	—	5	4
C	14	25	19	19	20	19	19	20	21
A	22	30	22	17	21	23	19	19	21
B	5	0	3	—	4	5	—	3	—
C	22	29	17	19	12	22	19	19	18

第 2 表

初めの長さ cm	山のなくなら る時の長さ	捲縮のた めの長さ	伸長の長さ cm	延び	伸張度 %	眞の伸張 の長さ	眞の伸張 張度%	捲縮數		
								A	B	C
2.90	3.10	0.20	3.90	1.00	35%	0.80	25%	27	8	20-18
2.90	3.30	0.40	4.55	1.65	57 "	1.15	35 "	24	6	22
2.85	3.30	0.45	4.50	1.65	58 "	1.20	36 "	21	7	17-16
2.80	3.30	0.50	4.50	1.70	60 "	1.20	36 "	22	4	18
2.85	3.30	0.45	5.50	1.65	58 "	1.20	36 "	32	12	30
2.80	3.20	0.40	4.50	1.70	60 "	1.30	40 "	25	—	23
2.80	3.15	0.35	4.50	1.70	60 "	1.35	42 "	27	5	13
3.00	3.50	0.50	5.00	2.00	66 "	1.50	43 "	21	3	23
2.90	3.20	0.30	4.60	1.70	58 "	1.40	43 "	24	14	22
3.00	3.50	0.50	5.00	2.00	66 "	1.50	43 "	22	5	21
2.90	3.20	0.30	4.60	1.70	58 "	1.40	43 "	22	5	19
2.80	3.20	0.40	4.70	1.90	74 "	1.50	47 "	22	4	21
2.90	3.40	0.50	5.10	2.20	75 "	1.70	50 "	30	7	33
2.80	3.20	0.40	5.00	2.20	78 "	1.80	56 "	16	4	13
2.90	3.40	0.50	5.40	2.50	86 "	2.00	58 "	22	3	17
2.80	3.20	0.40	5.10	2.30	82 "	1.90	59 "	21	6	18
3.00	3.50	0.50	5.60	2.60	86 "	2.10	60 "	28	12	27
2.70	2.85	0.15	4.70	2.00	57 "	1.85	65 "	30	0	24
2.80	3.40	0.60	5.60	2.80	100 "	2.20	55 "	15	3	14
2.80	3.50	0.70	5.90	3.10	110 "	2.40	68 "	20	4	20
2.80	3.10	0.30	5.35	2.55	87 "	2.25	72 "	16	0	15

山の生起は或は又其の伸張度に依つて左右されるかも知れない。第2表は種々の伸張度の場合を比較して表した。伸張度は單に初めの長さで最後の長さの関係のみでは途中で捲縮に要した長さが各々に依つて約3cmに付き最大 0.70cm から最小 0.15cm のフレを持つて入る故、實際の意味に於ける伸張が分らない。表は大體に於て眞の伸張度の順にならべた。第1圖は上記の2つの場合を共に表す圖で完全に處理前後が一致すれば點は圖の破線上に集まる筈である。



第3表及第2圖に捲縮をもどすために最後に煮沸する前に中間的に各々 55°C, 65°C, 75°C, 85°C, 95°C の熱水で處理せし場合の山の數と是の各々を最後に煮沸して生ぜし山の數とを比較した。各々途中の熱處理の仕方の如何に不拘ず捲縮回歸率約 100% を示して居る圖は其の平均値に依つて表した。

以上の數量的な比較から見ても大體に於て捲縮數は元の場合に近く回復される事が窺われるが其を一層明瞭にするため同時に形態的にも殆んど同様に回歸する事を示すため、次に其の寫眞圖として3A, B, C圖を示す。

圖中兩端が比較されるべきもので中間の圖は途中の熱處理の如何に依つて生じた中間的な山の形である。

第 3 表

No.	A	B	C	D
1	22	4 (11%)	14(63%)	22(100%)
	21	5 (22%)	18(85%)	21(100%)
	26	3 (13%)	13(44%)	25( 96%)
	18	3 (20%)	11(62%)	19(107%)
	20	3 (14%)	10(51%)	19( 98%)
平均		16%	60%	100%
2	16	2 (12%)	15(93%)	19(123%)
	27	3 (11%)	9(33%)	20( 74%)
	17	2 ( 9%)	9(55%)	16( 94%)
	19	2 (11%)	13(68%)	18( 98%)
	23	3 (12%)	17(76%)	22( 99%)
平均		11%	65%	98%
3	17	4 (23%)	14(82%)	19(111%)
	20	5 (25%)	16(80%)	20(100%)
	24	6 (24%)	22(91%)	24(100%)
	21	5 (24%)	18(85%)	20( 96%)
	31	9 (29%)	19(62%)	36(113%)
平均		25%	80%	105%
4	30	4 (13%)	18(60%)	26( 86%)
	24	4 (15%)	22(94%)	26(110%)
	19	2-3(13%)	16(85%)	18( 99%)
	20	3 (14%)	14(70%)	19( 95%)
	18	2 (15%)	17(92%)	20(109%)
平均		14%	80%	95%
5	20	4 (20%)	14(70%)	17( 85%)
	29	4 (13%)	25(86%)	25( 86%)
	21	5 (24%)	14(65%)	22(105%)
	19	4 (21%)	13(71%)	19(100%)
	17	4 (22%)	12(68%)	14( 84%)
平均		20%	70%	92%

A: 最初の捲縮数

B: 無張力下常温(30°C)にて生じた山

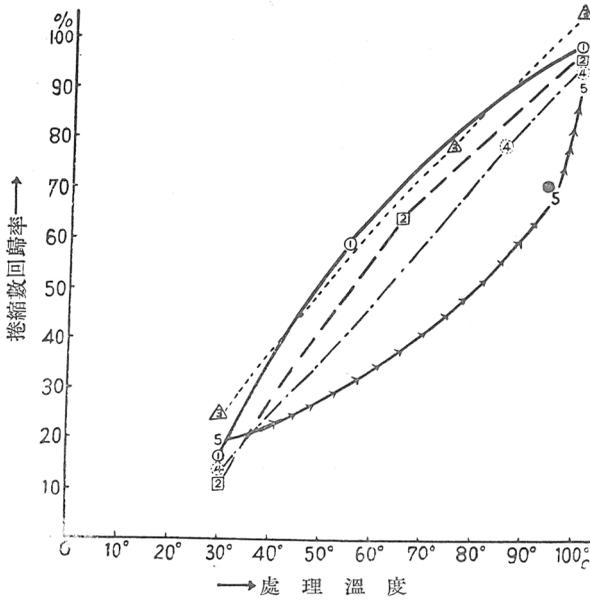
C: 各中間的熱處理に依つて回歸した山の數

D: 最後に煮沸に依つて生じた山の總數

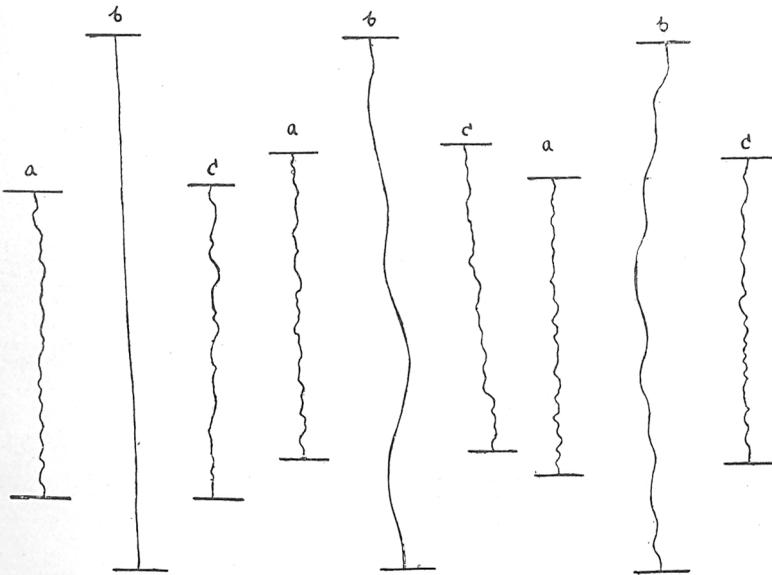
中間的熱處理: 1=55°C. 2=65°C. 3=75°C.

4=85°C. 5=95°C.

( )内は其の回歸率を表す。



第 2 圖



第 3 圖 A

第 3 圖 B

第 3 圖 C

a: 初めの状態 b: 伸張固化後張力を除いた時 c: 處理後の状態

(4) 要約以上の實驗結果からメリノ種羊毛の捲縮には言はば1種の履歴性 (Vorgeschichte) が認められる事、其の捲縮數の量的關係は途中の伸張度に関係である事、即ち捲縮生成時の單なる機械的な力關係が其の儘保有されて居るのでなくて、より内部的な微細構造の存在が豫見され而かも其の構造は必ずしも一足飛びにケラチンの分子構造と一義的には結び付かず、かゝる分子的超微細構造に至るまでに何等かの形で可視の構造が中間的に考へられねばならない事が分つた。

## II: 可視微細構造に就て

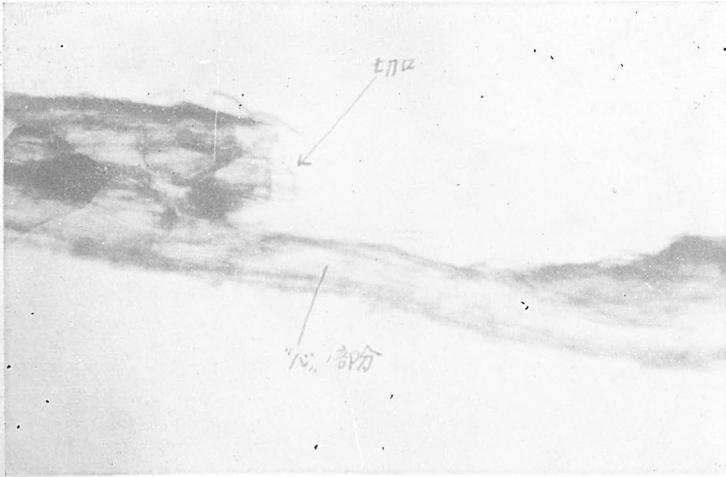
(1) 緒言 發生學的に見る場合羊毛は絹糸の如く分泌物の直接凝固に依つて生じたものでなく、多數の角質化せる細胞の集團から形成されて居り、又其の故にこそかゝる細胞集團の角質化の過程に何等かの組織的な Heterogenität が成立する事が豫想され得る。

最近小原龜太郎氏 (羊毛界 4 卷 3 號, 羊毛界 4 卷 9 號) は色素の染色様式とか屈折率の變化等に依つてかゝる Heterogenität の存在を暗示したるが、其の色素染色其他の原因に關する氏の見解の當否は兎も角として少くとも、かゝる組織的異質性の存在を示した點に於て意義を認め得るであらう。又 Herzog 氏 (Melliand Textber. 1928, 9, 33) も羊毛をクロール水で處理し横の切れ目や極めて細かいポーレンの表れる事を報じて居るが、問題はかゝる Heterogenität の存在を證明するだけに止どまらず其の存在を如何にして捲縮なる現象に因果的に結び付けるかにある。

(2) 觀察結果 簡単にするために方法其他は其の都度述べる事にする。

1 硫酸處理——硫酸處理に依つて見られる主要點は纖維は單に原纖維の集合體より成るのでなく最少  $0.8\mu\sim 0.5\mu$ , 最大  $1.0\sim 1.2\mu$  の直径を有す纖維内小纖維より成る事である、且つ小纖維中の細き部分は大むね捲縮の内側にあり是を圍むが如く大型の小纖維が走る。内側的小纖維は容易に切斷され易く寫眞圖(4)に示すが如き切口を見せる。

各小纖維は又多數のフィブリルより成る事が圖(5)に依つてうかがわれ。圖(6)は捲縮の主體が恐らく皮質部に存するであらう事を示すための



硫酸處理に依つて現れた纖維内纖維：  
第 4 圖

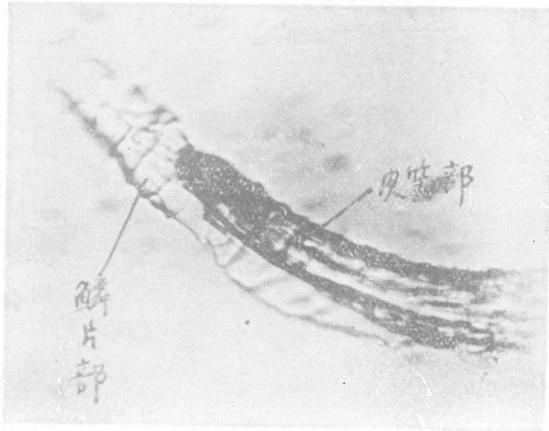


小纖維分ファイブリル（原纖維）  
第 5 圖

1 例で、硫酸處理羊毛に水を急激に加注すれば劇しく旋廻し皮質部は縦の方向に收縮し其の端面に於て鱗片部は其の儘にして其よりひきはがれて居る事が分る。

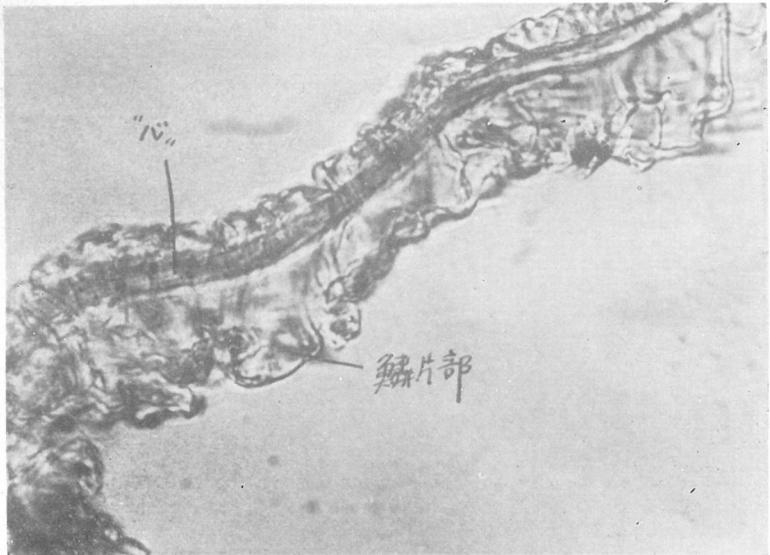
2 鹽酸處理——先の小纖維中外側に主として存在する大きい方の小纖維の存在を最も明瞭に示し得る。

寫真圖(7)は其の太き小纖維所謂『心』とも稱せられるべき部分の存在を示す。圍周のふくらみは鱗片部の膨潤せるものである。長時間濃鹽酸中に浸漬する時は次の寫眞に示すが如く破壊される。内容は『心』の部分を除い



硫酸處理羊毛に水を加注せる場合：

第 6 圖



鹽酸處理羊毛：

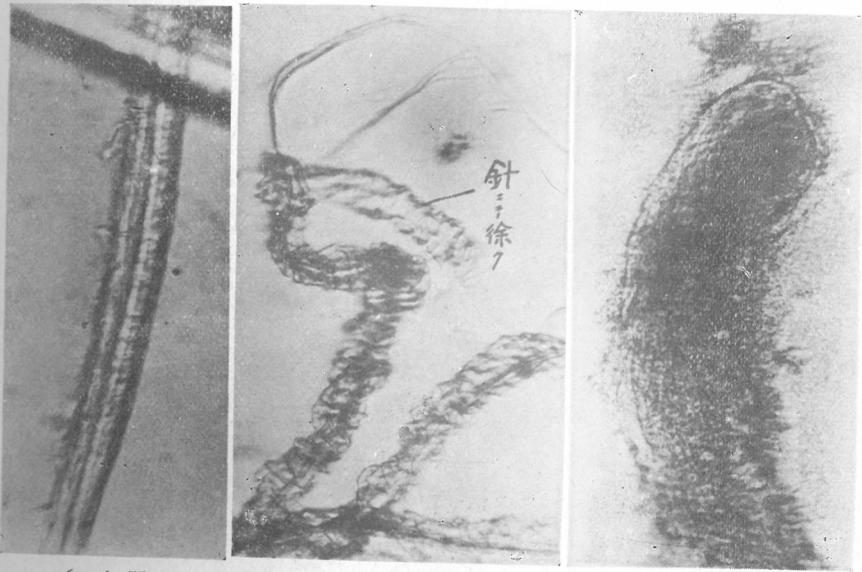
第 7 圖

て他は次第に小球状に膨潤分散してしまう事は右端の圖に依つて見る事が出来る。

3 アルカリ處理 アルカリ處理(10%~50% NaOH)に依つて見られる興味ある點は、先づ『心』の部分の組織が比較的短時間(10~15分以内)に見られる事と之の『心』の組織はアルカリ處理に依つて外側に移動する事が顯微鏡下に追求し得る事及び『心』は單に纖維内に横はるのではなく極めてゆるい旋回をなしてバネの如く入つて居る事である。圖(9)中上部の模型圖は其の Spiral 的存在を表し中央の寫眞は『心』の像が明瞭に捲縮の内側に移動した場合を示す。下圖は其の移動の模型圖である。

鹽基性色素(例へば Janusgrün)は酸處理の場合は豫め染色し置くも分解消失するがアルカリ處理の場合は比較的長く残る、例へば豫め Janusgrün にて濃染し置きたる試料にアルカリを注入する時は次第に屈曲の内側より色素を失ひ『心』の部分が濃染されたまま残り濃青色のバンドが外側

鹽酸處理羊毛の破壊過程



(5 時間)

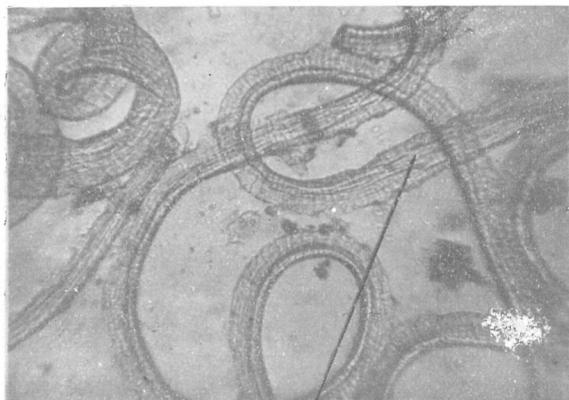
(24—30時間)

(破壊せる像)

第 8 圖



アルカリ処理羊毛:



第 9 圖

より内側に移動して行くのが見られる。圖は其の途中を示すものである。勿論かゝる移動は捲縮のアルカリに依る巻き換へに依存する故相対的な意味に於ける移動である事を念のため加へて置く。又旋回のアルカリに依る巻き換へ又は取り除きは繊維の一端に重りを附してアルカリ液中に浸漬すれば繊維は延びつゝ旋回をほどこいて行く事が重りの移動に依つて観察され得る。弱アルカリ性液で処理せる羊毛の内側が Basic dye で極めて明瞭に濃染せしめられ得る事は以上の事實に依つて知れる。其の染着が荷電の差異か否かに付いて筆者は不明であり、又其を知る必要は現在の實驗目的



アルカリ処理羊毛を Janusgrün で染色

第 10 圖

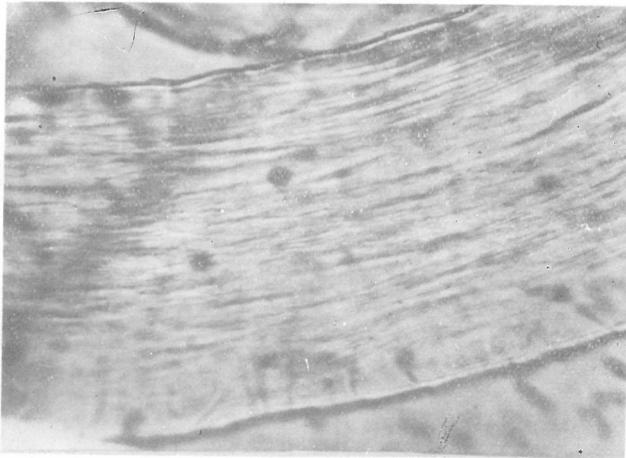
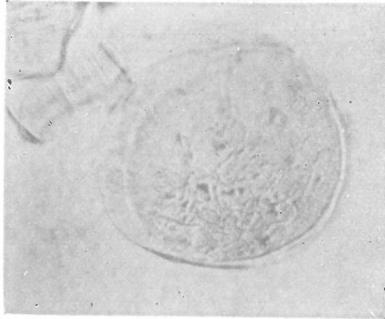
とは無関係である。

4 硫化ソーダ処理 普通羊毛の膨潤剤として使用する1%~5%Na<sub>2</sub>Sの水溶液中に數分浸漬する事に依つて圖(11)に示すが如き膨潤像を得る。上方の圖は無処理の羊毛切斷面に硫化ソーダ液を滴下する事に依つて得た像である。いづれも繊維の折曲の内外側に於て試薬の作用に對して異つた抵抗を示す組織のある事を知らしめる。

5 クロール水處理 最も明瞭に『心』の部分の存在を見る事が出来る。繊維のまゝで數時間處理する時は寫眞圖(12)の右側の如く明瞭に其の異質性が表れる、是の場合も折曲の外側に是の心の像がある事は注意を要する。又同様に切斷面に飽和鹽素水を滴下すれば直ちに其の膨潤度の差に依つて右圖に示すが如く『心』の部分の存在が明瞭に現れ、且つ其は大部分のものに於て偏心的に存在して居る。先に『心』の組織が旋回して纖維内にある事はアルカリ處理に依つて見られるが今1本の繊維の連續切斷面を造り上記の如く、之に鹽素水を滴下して表れる『心』の像の纖維中の位置を定めて再び是を組立てれば心の部分の Spiral は明瞭に證明し得られる。

クロール水處理を適當に止めて之の繊維を普通蛋白纖維を膨潤せしめる

(上)  
横  
断  
面



硫 化 ソ ー ダ 膨 潤

第 11 圖

ために使用する例へば  $ZnCl_2$  飽和液中に浸漬する時は圖の如く原繊維のスパイラル像が表れる。同様のものを長時間(約2週間)之の液中に放置すれば繊維の折曲の外側の『心』の存在する部分には新たに圖(14)の如き膨潤像が表はれ『心』の部分の組織が薬品の作用するために長時間を要する事が窺はれる。

猶タロール水のみにては繊維はフィブリル状に分散されるが其れ以上には容易に溶解しないが、之の處理羊毛を水洗したる後アルカリ液中に浸漬せば繊維は圖(15), (16)に示すが如く溶解する。(15)はアルカリの濃度低き場合で(16)は濃度高き急激に分散せる状態を示す。かくて得たアルカリ

溶液は酸にて中和すれば再凝固し圖(17)の如き結晶状態に固定する。是の結晶は恐らくコラーゲン以下の分子に破壊されたものであらうが其の點は省略する。

6 偏光顯微鏡的分析 偏光顯微鏡的觀察結果は先づ組織に明かに粗密のある事、又1本の纖維内に於ても全體の纖維軸に對して少しづつ方向を異にした組織がある事を窺はしめる。

組織の疎密に關しては Frey 氏の方法に従ひ、偏光光線のレターデーションに依つて生ずる干涉色を比較して定性的に疎密を判定した。偏光光線中に Gips rot I を挿入すれば45° の方向に於ては blue から yellowish green の干涉色が見られ、其の表れ方に大體次の3様の場合が見られた。

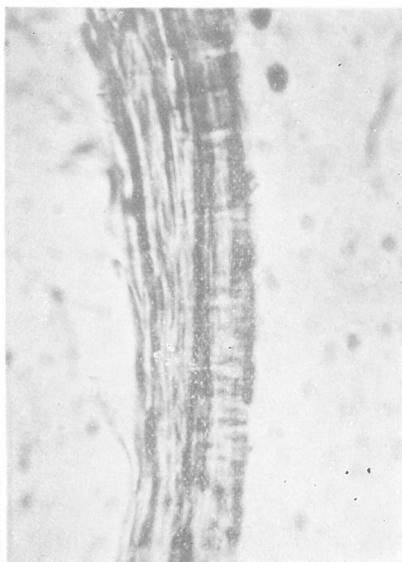
(a) 兩側に於て blue から中心に向つて yellow 又は yellowish green

切 斷 面

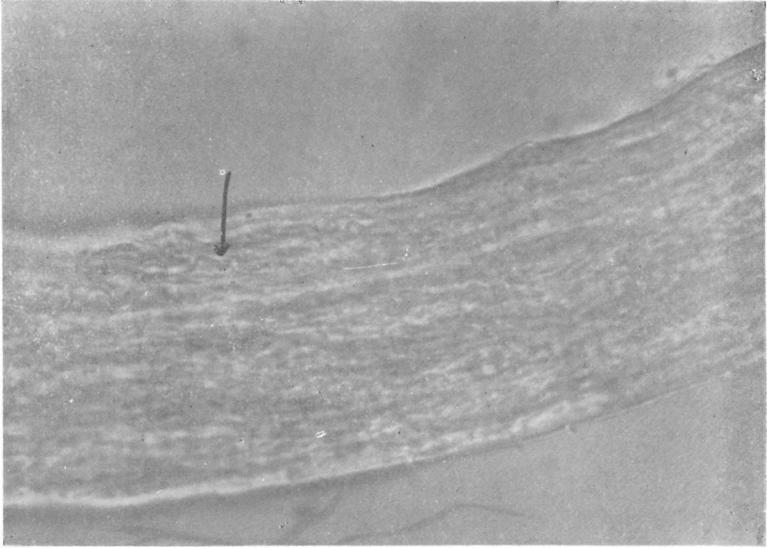


擴 大 圖

クロール水による像



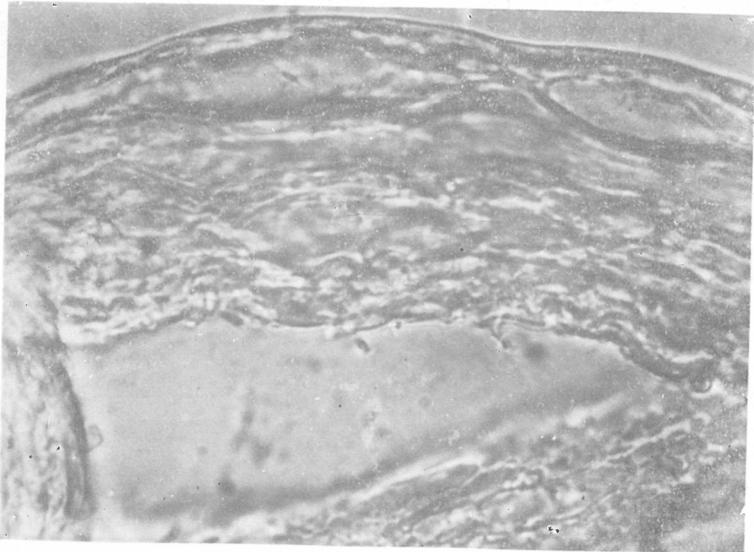
第 12 圖



ファイブリルの Spiral 像

第 13 圖

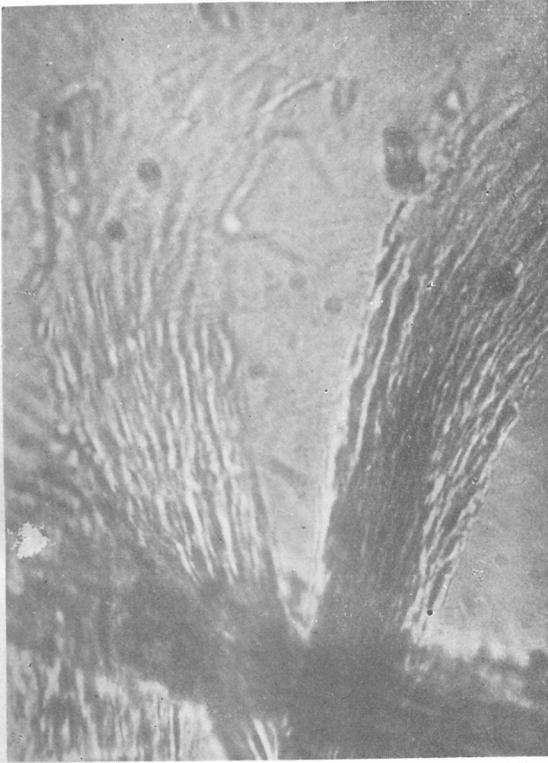
Cl- 水處理羊毛を長時間(2週間) Zinc-Chloride 中に放置せる場合



“心,, の部分の連珠状膨潤:

第 14 圖

(アルカリ濃度低き場合)



クロール水処理羊毛のアルカリ液中への分散

第 15 圖

へ移行するもの……是の場合は疎密はなく割合に均等に分布せる場合と密な部分が中央に存在する場合(yellow)とが考へられる。(寫眞圖18参照)

(b) 一側(主として折曲の外側)に於て yellow 又は淡黄綠色から次第に green を通つて Blue に移行する場合……是の場合は寫眞(19)に示すが如く、其の一側に於ける行差は纖維の直徑に由來する行差に等しいか又は其を凌駕せる場合で疎密の偏心的存在を明瞭に示せる場合である。

(c) 全體として Blue 1 色である……是の場合は矢張り疎密の偏在を示すもので直徑の厚さから來る行差も他の比較的厚さの少ない部分も殆んど同じである事を意味する。

(b) の場合が最も多く見出され得るが、(a)、(c)の場合も可成り多

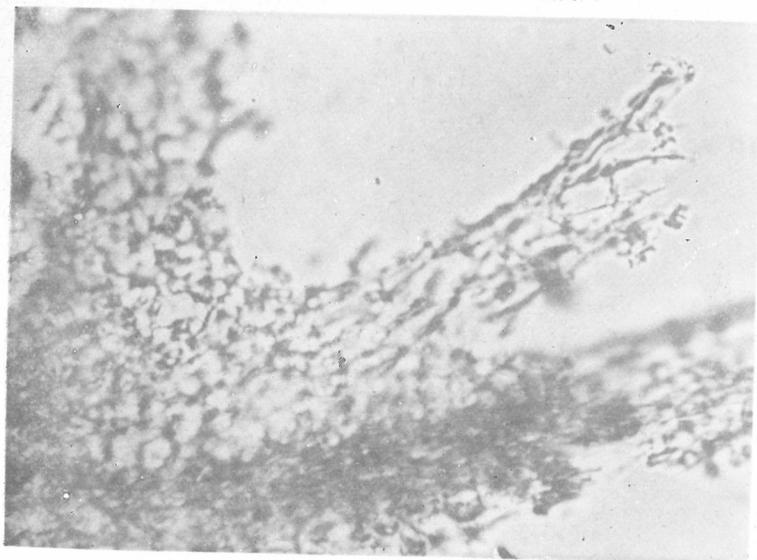
クロール水處理羊毛のアルカリ液中への急激分散



(アルカリ濃度高き場合)

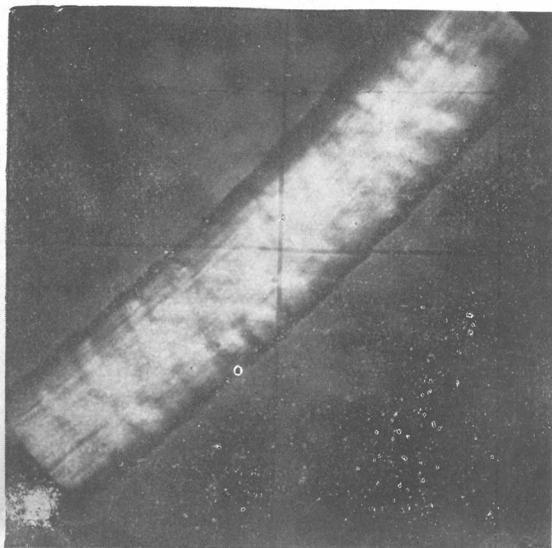
第 16 圖

クロール處理羊毛のアルカリ溶液の再凝固圖



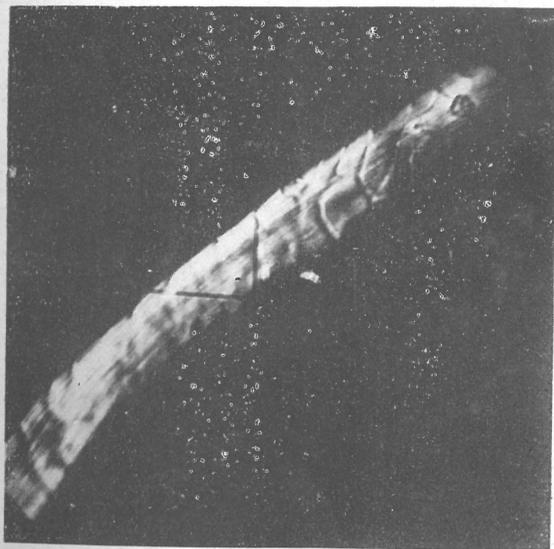
第 17 圖

普通の羊毛の偏光写真

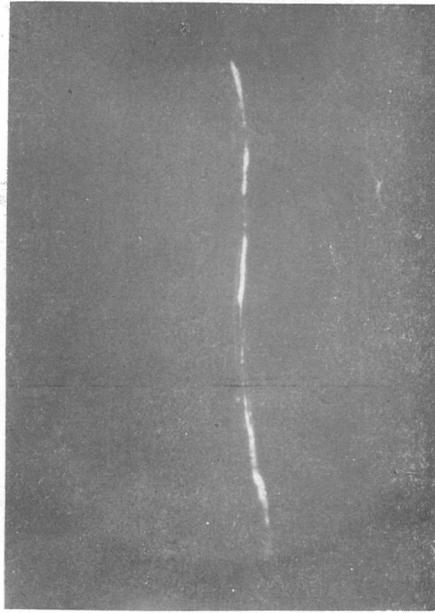


第18圖 (Gips rot I を入れる)

偏心せる羊毛の偏光写真



第19圖 (Gips rot I を入れる)

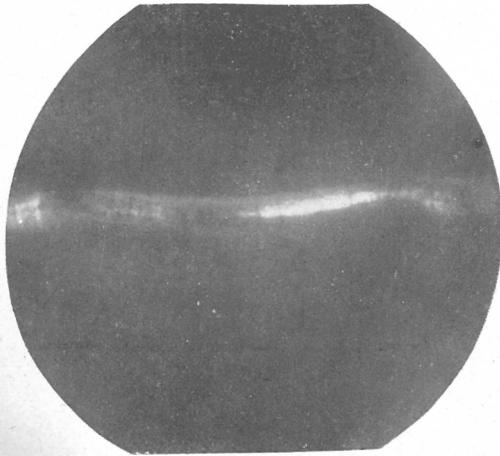


第20圖 消光位に於て猶配列方向を異にする部分のある事を示す：

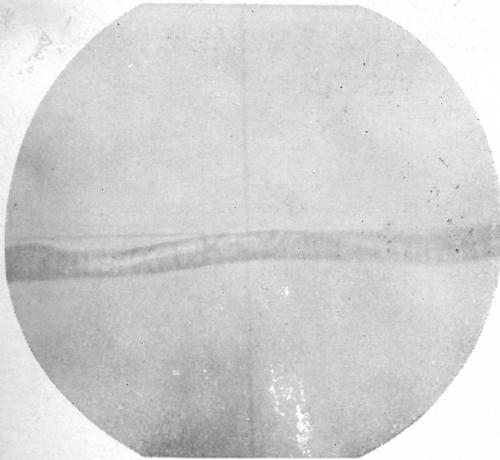
く見る事が出来る。即ち組織に明かに疎密がある事が分るのである(c)の如く折曲の外側にあたる方が明かに光學的に密である事は先の『心』の部分の折曲の外側に存在する事實と考へ合すれば興味ある事である。猶圖(20)(21)は普通の偏光寫眞で纖維内で方向を異にする部分の存在を其の消光位に於ける殘存光輝に依つて示したものである。

結論 上述の如き觀察を總合要約すれば大體次の如き事が言へる。メリノ種羊毛の主體をなす皮質部は一見何等の可視構造も存在しないが種々の處理に對して明瞭に其の抵抗性に於て差異を有し、且つ其の光學的性質を異にする組織を有し此等の組織中最も緻密であると考へられる所謂『心』と稱せらるべき部分があり、且つ是が羊毛の折曲と並行して偏心的に位置し其が纖維中に於て極めて弛いスパイラルを描いて存在して居るかに見られる。其のスパイラルが恐らく捲縮の山の生起に關與し其の高い抵抗性に於て所謂『履歷性』を保有し、一方に於て局部的支柱をなして他の比較

普通偏光光線寫眞(擴大圖)



偏光光線  
(消光位)



常  
光  
線

第 21 圖

的細い或は單にルーズな原纖維の集合體をなせる部分との不均一な存在によつて山の生起を支配して居るであらう。大きい山が小さい山に比して比較的恒常的な新生起を示し得ると言ふ事は其の抵抗性に於ける差異として理解されるであらう。尙羊毛に於ける原纖維は Weimarn(1926) が絹糸に於て指摘せるが如くファイブリングが纖維軸に對して直角に横はりつゝ其の端面で相つながつてスパイラルをなして居るのではなくて各ファイブリング

は長軸に添つて殆んど並行して走り且其の各々は條件に依つて極めて細かい Spiral structure (旋回構造) を示し得ると言ふ事は無論深く其の意義を追求する必要があるであらう。

かくて吾々は今や最初の實驗から得られた羊毛の捲縮の『履歴性』の1部の理解に1歩近づいたと考へられ、又捲縮の形態機構が或る程度まで組織の Heterogeneity (不均一性) と因果的に結合せしめ得られるであらう事を示し得た。

最近に於ける人造短纖維工業の發達は形態的に羊毛をはるかに凌駕した巧みな捲縮の生成に成功して居るが其の捲縮に於いては羊毛程の深い根底を有する履歴性を缺除して居ると言ふ事實は勿論、其の基本的分子構造の差異に依るものもあるであらうが、其の他に羊毛の有する様な巧みな organization を缺いて居る事と關聯を持つのではないかと考へるのである。少くとも組織の不均一性が羊毛様捲縮の形態發現の一重要條件である事はモデル實驗に依つて近く發表されるであらう。

斯の如き簡単な觀察が人造羊毛の製造上に多少とも貢獻し得るならば望外の幸である。

最後に本實驗を行ふ上に常に絶へざる御指導と御鞭撻を賜つた喜多教授櫻田教授及び李助教授に對して深謝する。(完)

# ヴィスコース人造纖維の纖維狀 醋酸化に就て

塚原 巖 夫

普通行はれて居る醋酸人造纖維の製造はリッターを醋酸化して三醋酸纖維素を造り、これを部分鹼化してアセトン可溶性にし、そのアセトン溶液を乾式紡絲して醋酸人造纖維を造るのであるが、ヴィスコース法で造つた人造纖維を纖維狀で醋酸化して醋酸人造纖維を造る研究に就ては今年の化學纖維の講演會に於て櫻田教授が既に豫報として發表せられた所である。今その醋酸化法に就て簡単に述べると、ヴィスコース法人造纖維をエンドレスのまま、又は適當の長さに切斷したものを稀アルカリ水溶液に浸漬して、纖維を水で澎潤させ、次に氷醋酸に浸漬して纖維を澎潤させて居る水を醋酸で置換し、是を次の様な組成の混酸によつて醋酸化する。混酸の組成の變化によつて醋酸化時間を非常に廣範圍に自由に變へられるので、種々異つた組成のものが用ひ得るわけであるが、1例を示せば纖維1部に對し無水醋酸4部ベンゾール18部硫酸0.06部を用ひ醋酸化溫度15~30°Cで1~6時間で醋酸化が完了する。醋酸化は殆んど完全に三醋酸纖維素になるまで行ふので、クロロホルムに完全に溶解する點を以て標準とする。醋酸化の終つたものは混酸を除去して後水洗し、水で2~3時間煮沸して安定化を行ふと醋酸人造纖維が得られる。色々種類の異つた人造纖維に就て多數の實驗を行つたのであるが、その中2,3を選んで示す。先ずヴィスコース人絹をこの方法で醋酸化して得られた醋酸人絹の強伸度を原料のそれと比較して示すと、第1表の様である。

醋酸化物の強力は原料のそれと大體等しく普通1.1~1.3倍程度に増加する。即ち此實驗に依り醋酸化物の強力は主として原料の人造纖維の強力に支配される事を知り得る。織度はもとのものゝ1.5~1.7倍に増加するのでデニール當りの強度は原料に比較すると減少する。リ、エンフェルドの様

第1表 ヴィスコース人絹及其の醋酸化物の強伸度

		デニール d	強力 g	強度 g/d	伸度 %	醋酸含有率 %
A	社 人 絹	120	195	1.62	27.0	0
	同 醋 酸 化 物	203	227	1.12	18.6	60.1
B	社 人 絹	100	169	1.68	15.7	0
	同 醋 酸 化 物	156	190	1.25	18.6	61.1
C	社 艶 消	123	225	1.85	19.4	—
	同 醋 酸 化 物	195	252	1.30	17.2	—
D	社 人 絹	122	199	1.63	20.8	—
	同 醋 酸 化 物	189	235	1.24	19.8	—
E	社 人 絹	156	272	1.74	21.5	—
	同 醋 酸 化 物	245	297	1.20	20.9	57.6
リ、エンフェルド絹		68.8	238	3.46	11.0	—
	同 醋 酸 化 物	101.1	218	2.11	7.0	—

に強度の大きい人絹を醋酸化すると 2.11g/dと云ふ普通の溶解法の醋酸人絹では得難い強度の醋酸人絹が得られる。この様にして得られた醋酸人絹をクロ、ホルムに溶解して粘度を測定し、重合度を計算すると、1例を示せば 190 程度で、これをセリツトの高粘度のものが約 140、市販の外國産醋酸人絹のそれが 150 程度であるのに比較すると可成優れて居る。

次にヴィスコース人造短繊維を醋酸化した場合に就て 2, 3 の例を示す。この場合も人絹の場合と同様に醋酸化によつて原料繊維の強力の 1.1~1.3 倍の強力が得られるのであるが、原料繊維の強度が人絹のそれよりも大きいから普通市販のヴィスコース人造短繊維を醋酸化すれば 1.9~2g/den. 程度の強度の醋酸人造繊維は容易に得られる。この強度はアセトン溶液から紡絲する方法では容易に得られない値である。伸度は原料のそれによつて變るのであるが 10~16% 程度である。(第 2 表参照)

醋酸化に際して價格の點で最も問題となり、且消費されて常に補給する必要のあるのは無水醋酸であるから、無水醋酸をどの程度まで減じても強伸度の大きい繊維が得られるかと云ふ事は大きな問題である。纖維狀醋酸

第2表 ヴィスコース人造短繊維及其の醋酸化物の強伸度

	強力 g	デニール d	強度 g/d	伸度 %	醋酸含有率 %
{ A 社 短 繊 維	3.20	1.38	2.32	10.7	0
{ 同 醋 酸 化 物	4.15	2.20	1.89	10.4	60.0
{ B 社 短 繊 維	3.30	1.40	2.35	13.1	0
{ 同 醋 酸 化 物	4.20	2.40	1.75	11.0	60.3
{ C 社 短 繊 維	3.75	1.65	2.29	15.2	0
{ 同 醋 酸 化 物	4.50	2.43	1.85	14.1	59.5
{ D 社 短 繊 維	3.20	1.38	2.32	10.7	0
{ 同 醋 酸 化 物	4.25	2.30	1.85	9.4	—

化法は溶解法に較べて無水醋酸を多量に必要とする様に考へられて居るが適當な方法を用ひれば繊維に對して4倍の無水醋酸を用ひても強度1.89 g/d 伸度10.4%重合度142のものが得られ(第3表参照), 尙その後他の共同研究者の研究によつて繊維に對し3倍の無水醋酸を用ひてもこれに劣らぬ強度の醋酸人造繊維が得られる事が分つた。これから見ると溶解法に較べて決して多量の無水醋酸を必要としない。尙その上に消費されずに残つた無水醋酸は溶解法の場合の様に水で稀釋される事がないから適當の方法に依つて反覆使用出来る事と思ふ。

第3表 混酸中の無水醋酸量の醋酸化物の強伸度, 重合度に及ぼす影響

原 料	無水 醋酸 g	硫酸 c.c.	ベ ン ゾ ー ル c.c.	醋 化 温 度 °C	醋 化 時 間 時	重 合 度	強 度 g/d	伸 度 %
—	—	—	—	—	—	—	2.32	10.7
實 驗 1	100	2.4	300	32	1	141	1.66	—
" " 2	67	1.6	220	35	1	136	1.62	10.7
" " 3	50	1.2	150	30	1	163	1.32	16.6
" " 4	40	0.6	360	30	6 $\frac{2}{3}$	142	1.89	10.4
" " 5	30	0.4	360	30	8 $\frac{1}{3}$	106	1.48	10.3
" " 6	20	0.4	360	30	9	73	1.36	7.0

但し混酸組成は繊維10gに對する量を示す。10gの纖維素の醋酸化に必要な無水醋酸の理論量は18.9g.

次に醋酸化時間の醋酸化物繊維の強伸度に及ぼす影響を見ると醋酸化の

進行と共に繊維の強力は最初僅かに減少し、ついで増加して行き醋酸含有率が60%位に達する點で最高の強度に達し尙醋酸化を續けると再び減少して行く。これは短纖維を醋酸化した場合も人絹を醋酸化した場合も同様な傾向を示す。伸度も強度が最大の點で大きい様である。(第4表参照)。この事に就ては他の共同研究者によつて、時間をより詳細に變化し試験されたがほぼ同様の傾向が認められた。故に強伸度と收量の點からすると醋酸化反應は醋酸含有率が60%程度に至るまで行ふ事が有利であらうと思ふ。

第4表 醋酸化時間が醋酸化物強伸度に及ぼす影響

(1) ヴィスコース人造短纖維醋酸化の場合

原 料	醋酸化時間 時	強 力 g	強 度 g/d	伸 度 %	醋酸含有率 %
原 料	0	3.75	2.29	15.2	0
醋酸化物	1½	3.50	1.39	15.8	55.2
〃	3	4.50	1.85	14.1	59.5
〃	6	4.05	1.72	12.0	60.7
〃	12	2.65	1.10	8.5	—

(2) ヴィスコース人絹醋酸化の場合

原 料	0	169	1.09	24.7	0
醋酸化物	1	166	1.26	15.6	35.0
〃	2	168	1.18	15.7	42.7
〃	3	179	1.22	17.8	50.1
〃	5	190	1.25	18.6	61.1
〃	14	179	1.12	16.5	—

次に上述の方法でヴィスコース人造纖維を醋酸化した場合醋酸化物の強力の原料纖維の強力に對する比を示せば第1圖の様に大部分は1.1~1.3の間に集中して居る。これから見ても醋酸化物の強力が前述の様に原料のそれに支配される事は明かである。同様に伸度の點から見た場合、醋酸化物の伸度の原料纖維の伸度に對する比は第2圖の様に強力の場合よりも少しく變化の範圍が廣いが0.7~1.2の間に存在して居り、人絹を醋酸化した場合は大部分が0.8程度の値を示す。この結果からして醋酸化物の伸度も大體原料のそれに支配される事が分る。



第5表 ヴィスコース人造短繊維紡績糸及其の醋酸化物の強伸度

	乾 強	燥 力 g	濕 強	潤 力 g	乾 伸 度 %	濕 伸 度 %	濕 強 乾
原料 a		354.4		183.6	11.0	13.6	0.52
	同 醋酸化物		355.3		231.7	8.6	12.9
原料 b		168.0		88.7	11.1	10.7	0.53
	同 醋酸化物		170.5		147.0	13.3	15.7

人絹又は人造短繊維紡績糸で織つた布を醋酸化すれば醋酸人絹の布が簡単に造れるわけであるが、これに就ての實驗の2,3の例を示すと、第6表に於て原料Aはペンベルグ絹の布で原料Bはペンベルグ絹とヴィスコース人造短繊維紡績糸の混織物である。これ等の醋酸化物は何れも強力に於て相當に増加し伸度は變化ないか又は稍減少する程度である。

第6表 人絹布及其の醋酸化物の強伸度

	強 力	伸 度
A	ペンベルグ布	4.4kg 25%
	同 醋酸化物	5.9 30
B 縦	ペンベルグ, ス・フ混織布	4.7 23
	同 醋酸化物	4.9 20
横	同上混織布	3.8 24
	同 醋酸化物	5.4 22

但し強力は1cm巾の試料の強力を示す。

以上の様にして得られた醋酸人造繊維の強伸度を市販のそれと比較して示すと第7表の様、短繊維の場合はこの方法によるものは強度に於て著しく優れて居る。伸度は市販のものより稍少い。醋酸人絹の場合は外國産の普通の醋酸人絹とほぼ同程度の強度を有ち伸度に於いて稍劣る。その後の研究に於て伸度20%程度のもも得られたので餘り大きな差は認められない。

第7表 纖維狀醋化法人造繊維と市販醋酸人造繊維との強伸度の比較

(a) 醋酸人造短纖維

纖維狀醋化物	強度	伸度
	1.85g/d	14.1%

Aceta	1.14	14.9
Rhodia	1.16 (1.4~1.5)	16.1 (24~33)
<b>(b) 醋酸人絹</b>		
	強度	伸度
纖維狀醋化物	1.30g/d	17.2%
Rhodiasea (300 d)	1.42	27.2
〃 (120 d)	1.32	20.8
Celanese	1.17	28.0
國產 A 社	1.04	22.0
〃 B 社	1.15	34.0

(a) の括弧内は文献に見られる値、他は實測値を示す。

以上は主として強伸度的性質に就てのみの考察であり、2,3の例を示したに過ぎないが、他の諸性質に就ては他の共同研究者によつて研究されて既に發表され、又は目下研究中であり、其工業的意味等に關しては後に櫻田教授より報告される筈である。



# 天然及人造纖維の弾性に就て

根 岸 道 治

## 1. 弾性の重要性

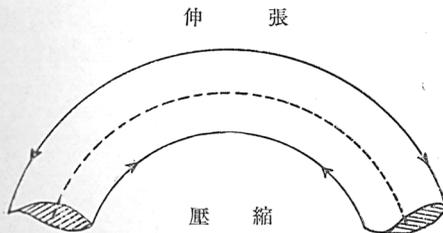
紡織纖維の機械的性質として強伸度に次いで重要な性質は弾性であります。人造纖維の織物が羊毛や絹の織物に比べて皺になり易いとか、硬いとか、手觸りが異ふとか言ふような事がよく言はれます。學術的に少くも或る程度明確に定義され、また測定し得る種々の機械的な數値の組合せによつて是等の常識的な感じを定量的にあらはす事が出来るわけであり、是等の機械的數値のうちで一番重要であるのは弾性的性質であると思はれます。我々は多數の天然及人造纖維の種々の弾性的性質を、種々の方面から觀測比較して、此の方面の研究の基礎となし、以て人造纖維品質の向上に資したいと言ふのであります。此處には今迄に得られた實驗結果に若干の考察を加へて簡単に述べる事に致します。

## 2. 種々の弾性

纖維の弾性と言ひましても、種々の弾性があります。例へば其の歪の種類によつて別けて見ますと、Peirce, Denham, Mark, Speakman, Wegener 其の他多くの人々によつて測られた引伸しの弾性、Herzog や

又極く最近は松永氏等によつて測られた振りの弾性或は折曲げの弾性等であります。

今實際問題に就て考へて見ますと、第1圖の如く纖維を折り曲げた時、外側は



引き伸ばされ、内側は壓縮され、中心は何等の變化を受けないのであります。今この外力を除いてやると若し纖維の引き伸し及壓縮の弾性が大ならば皺となつて残らずに原形に復するわけであります。そしてこの引伸しの

弾性の方は割合に簡単に測定出来ますから我々は先づ種々の条件でこの引き伸しの弾性を測定したのであります。

引き伸しの弾性にも種々の表し方があります。例へば

(1) 比例限界内に於て一定度の伸長に必要な荷重即ちヤング率。

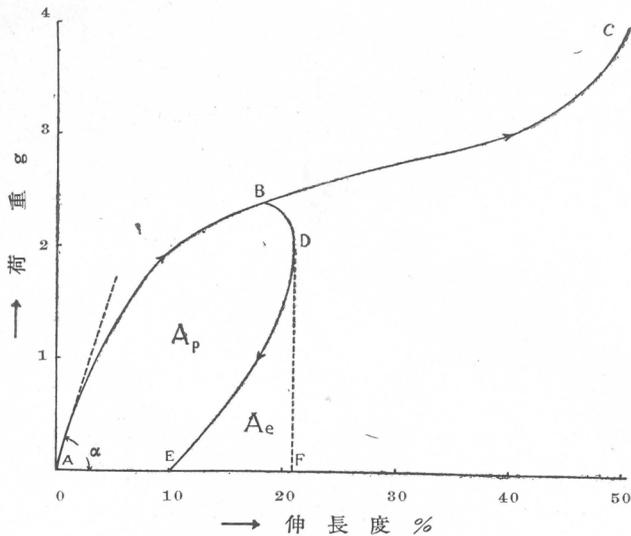
(2) 或る一定の荷重或は伸びをあたへた時、回復し得る伸びの全體の伸びに對する 100 分率で與へられる弾性伸度。

(3) 或る一定の荷重或は伸びをあたへた時、回復し得る仕事の全仕事に對する 100 分率で與へられる弾性工作。 Mark はこれを弾性度 (Elastizitätsgrad) と名づけて居ります。

我々は此等 3 種の弾性を、陳列してあります新に製作した單纖維強伸度試験機を用ひて測定したのであります。(本文末尾寫眞参照)

### 3. 測 定 法

先づ各纖維につき一定濕度の下で10回程切斷強力と伸度とを測り置き、次に前と同一濕度の下で、其の平均強力の何%かの荷重を掛けてやり、後之を徐々に除いてやるのであります。其の間荷重と伸長とを讀みとり第 2 圖



第 2 圖

(羊毛の1例)の様な破壊に至る迄の弾性曲線ABC及ヒステリシス曲線ABDEが得られます。このヒステリシス曲線のD点より垂線DFを下せば、面積DEF即ちAeは回復し得る仕事を表し、面積ABDF即ちAe+Apは引き伸しの全仕事を表しますから $\frac{Ae}{Ae+Ap} \times 100$ により100分率であらした弾性の仕事を得られます。次にAFの長さは一定荷重の下に於ける全伸度、EFの長さは回復し得る伸度を表しますから $\frac{EF}{AF} \times 100$ により弾性伸度の%が得られます。又A点からこの曲線に引かれた切線の傾き(tan a)と繊維の太さとから見掛けのヤング率が求められます。この実験に於て問題になりますのは、荷重を掛ける時及除く時の速度であります。本装置は手動式でありますから嚴重に速度を一定にすることは出来ませんが、極端に早くしたり、おそくしたりしない様に注意して測定致しました。又弾性餘效に就ても考慮せねばなりません。今回の実験では除重直後の弾性を測定することに致しました。

#### 4. 測定結果と考察

先づ、各繊維の切斷荷重の60%の荷重を掛けて試験を行ひました。これはMarkも行つてゐる様に、この位の荷重を掛けないと各繊維の性質が明瞭に表れないと考へたためであります。第1表に比湿度約70%に於ける測

第 1 表

繊維の種類	切斷荷重に對し60%荷重の時の弾性			見掛けのヤング率 kg/mm <sup>2</sup>
	弾性仕事%	弾性伸度%	全伸度%	
ラ ミ ー	35.5(5.0)	48.0	2.0	2415
棉 毛	36.1(6.1)	57.6	3.1	980
練 絹	30.0(4.3)	52.5	5.9	850
羊 毛(メリノ)	39.0(21)	59.0	17.6	220
ヴィスコース人絹	12.7(4.0)	27.7	8.5	550
ヴィスコース光棉	14.5	35.5	6.7	775
セラニーズ人絹	7.8(15~1.5)	21.8	10.1	360
アセタ光棉	8.2	21.0	10.8	—
化繊式醋酸光棉	49.0	78.0	2.2	730
再生絹絲	16.5	31.0	17.6	400
ヴィストラXT	18.6	42.5	4.1	—
フィリックスKH	19.7	50.8	4.2	—

定結果を示します。括弧内は Mark の著(Chemie und Physik der Cellulose) に記載されてゐる弾性仕事でありますが、我々の結果と大分異つて居ります。Mark の用ひた試料、装置、條件が明瞭でありませぬからこの問題はさて置き、我々の得た結果について考察して見ます。

弾性仕事と弾性伸度とは略々平行的な關係にあります。天然纖維の弾性仕事は何れも30%以上、弾性伸度は40%以上で、普通の人造纖維より著しく大きいのであります。就中羊毛が最も大きい事は我々の經驗とも一致するのであります。棉毛特にラミーが天然絹絲に匹敵し或は是に稍優るが如き我々の結果は、例へば麻の洋服が非常に皺になり易いと言ふ我々の經驗と反する如くであります。しかし皺の問題は勿論或る一定荷重下の引き伸しの弾性丈では論じ得られないのみならず、壓縮の弾性や太さ等の因子が關係して來ると考へられます。

次に人造纖維であります。光棉が人絹より弾性が稍大きいのは、其の製造工程中光棉に於てはより大きい張力が掛けられるためにミセルの配列がよくなるためではなからうかと考へられます。

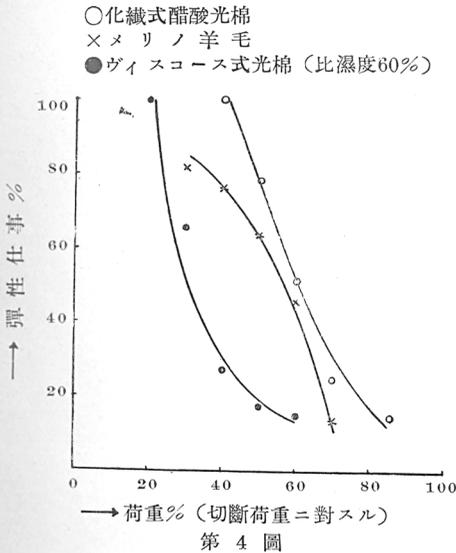
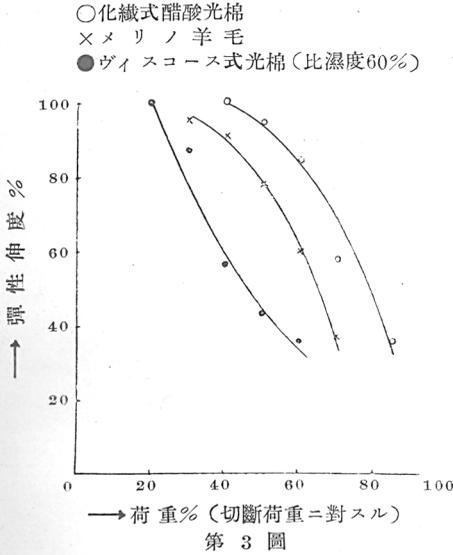
次に従來のアセート人絹或は光棉が意外に弾性が小さいのであります。Mark によれば弾性仕事15%であるが徐々に引き伸す時は1.5%に減少すると言はれて居ります様にこの纖維は非常に可塑性が大きいから、時間的影響が著しいためでありませう。又 Wegener (Dehnung und Elastizität von Kunstseiden in Abhängigkeit von Zeit und Belastung 1937) の實驗もアセート人絹の弾性に及ぼす時間と荷重との影響が再生纖維素人絹より著しく大なることを示して居ります。

次にヴィスコース光棉を纖維狀の儘で醋酸化した所謂化纖式醋酸光棉の弾性が従來の醋酸纖維と反對に著しく大きくて羊毛を凌ぎ、本實驗中最大の弾性を示す事は興味ある結果であります。

再生絹絲がヴィスコース纖維に稍優るも天然絹絲に遙に劣る事は當然でありませう。

外國産羊毛代用人造纖維であるヴィストラXTやフィリックスKHが人造纖維として優秀な弾性を有することは注目に値します。

次に見掛けのヤング率即ち歪と應力が大體比例する範囲内に於ける引き伸しに對する抵抗力に就て考察しますと、ラミーが最も大きく、羊毛が最も小さいのであります。即ち羊毛は軟いしなやかな繊維で、ラミーは硬い



繊維であります。次に棉毛、天然絹絲の順に大きなヤング率を示します。天然絹絲が割合に大きい弾性率を示す事は一見我々の經驗に一致致しませんが、絹の單纖維は一般に細いために柔い感じを與へるものかと思はれます。

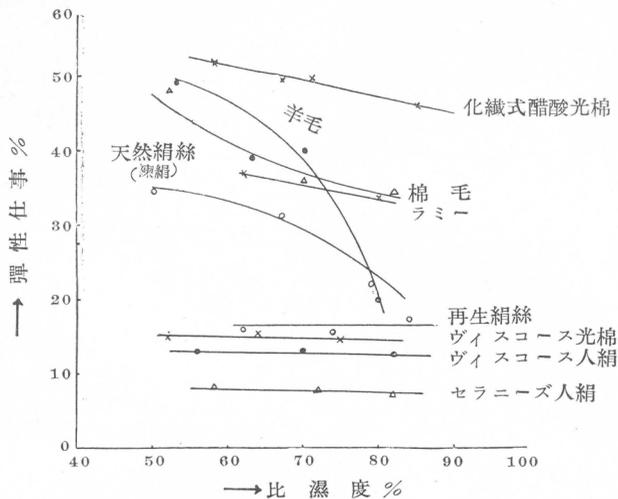
ヴィスコース纖維や化粧式醋酸光棉が相當に大きい弾性率を示し、從來の醋酸纖維や再生絹絲が小さいヤング率を示すことは肯かれます。

次に弾性率と弾性伸度又は仕事との關係を見ますと、天然及人造兩纖維を通じて、羊毛の如くに弾性が大で而かもヤング率が小さい即ち柔い纖維はないのであります。ラミー、棉毛、絹等は弾性は大きいが硬い、從來の醋酸纖維や再生絹絲は柔

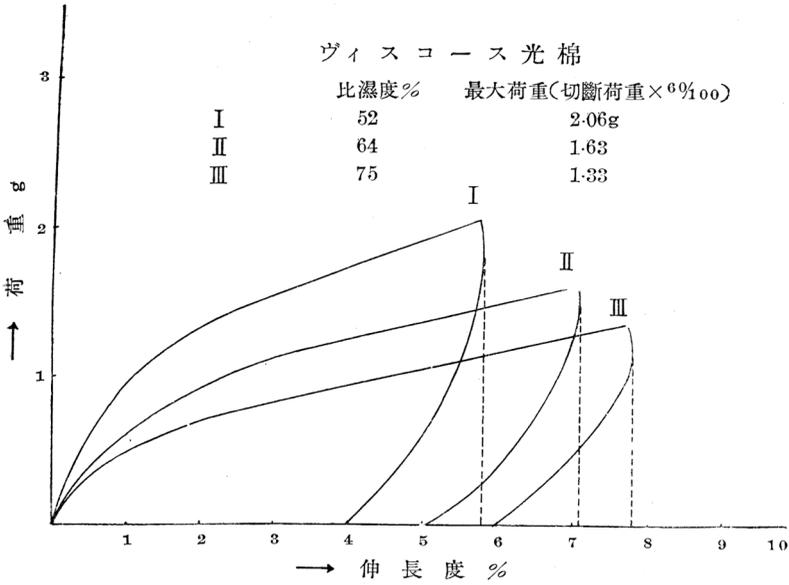
いが弾性がない。化繊式醋酸光棉も弾性は著しく大きいが硬い。普通のヴィスコース式人絹や光棉は丁度其の中間の平凡な繊維と言ふ事になります。勿論是は單纖維の太さや、断面の形が同一で而かも全體均一であると考へた簡単な議論であります。尙羊毛纖維は全伸度も大で其の優秀性がよく分るのであります。また化繊式醋酸光棉と従來のアセテート纖維の相反する弾性的性質は今後の品質改良の上に大に参考になると考へられます。

次に切斷荷重に對する荷重の%を種々と變へた時の弾性伸度及仕事の變化を第3,4圖に示します。化繊式醋酸光棉の弾性が非常に大きいことがよく分ります。

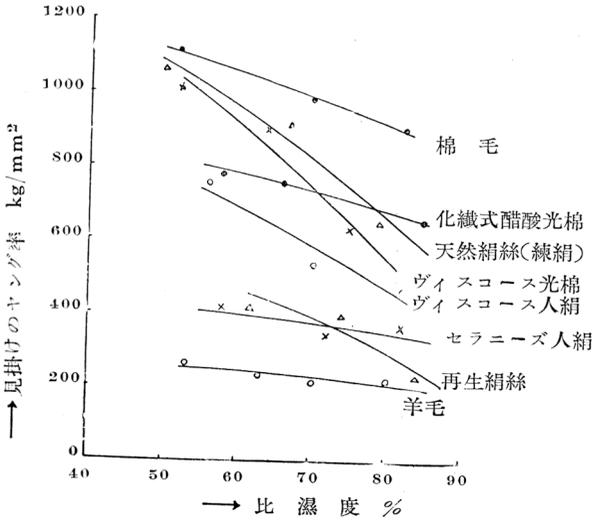
次に濕度による弾性的性質の變化であります。第5圖に示す如く一般に濕度に敏感なる可き人造纖維が殆ど變化なく、鈍感なる可き天然纖維が著しく變化して居ります。是は、此の實驗では、夫々の濕度の下に於ける切斷荷重の60%の荷重を掛けて測定したのでありますから、人造纖維の場合は、高濕度になると絶對荷重量が著しく減少する事によるのであらうと思はれます。従つて常に一定の荷重で測れば濕度によるもつと大きな影響が認められる事と思ひます。第6圖はヴィスコース光棉の濕度によるヒステ



第5圖



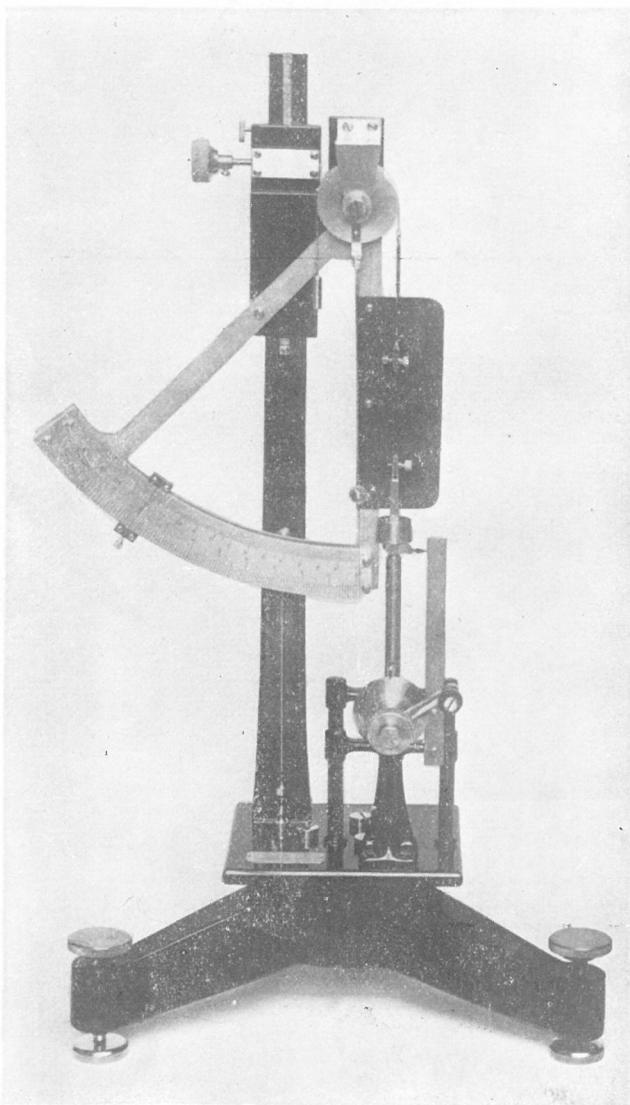
第 6 圖



第 7 圖

リンス曲線の變化の代表的な 1 例であります。第 6 圖から明に分る様に見掛けのヤング率も亦湿度により大に影響を受けます。第 7 圖は湿度による

見掛けのヤング率の變化を示したもので、再生纖維素纖維、再生絹絲、天然絹絲等が相當著しい影響を受けるに對し、羊毛、棉毛、セラニーズ、化纖式醋酸光棉等は割合に影響が少いのであります。



本實驗に用ひた装置

# 合成樹脂處理によつて人造纖維の耐水性を高める試み

小 西 行 雄

人造纖維内で合成樹脂の縮合を行つて以て其のやうに處理された人造纖維の濕潤強度を原の未處理の纖維の濕潤強度より大きくすることに關して些か述べようと思ふ。

このやうに合成樹脂處理によつて人造纖維の濕潤強度を高めるといふことには、派生的にその處理を受けた人造纖維には皺がつき難くなるといふ甚だ好ましい結果を伴ふので大いに都合がよいわけである。

この研究に當つて先づ問題になるのは如何なる合成樹脂が目的に叶ふかといふことである。合成樹脂の1應用である防皺加工即ち纖維に皺をつき難くする加工では種々の種類の合成樹脂が提議されてゐるが(提議者によればその効果は100%である)、いま問題とする濕潤強度増進を目的とする場合にも果してこのやうなことが有り得るかどうか、斯うしたことも考へられるのである。

實驗の手始めとしては樹脂化が比較的簡單であるといふだけの理由から尿素フォルムアルデヒド樹脂から取りかゝつたのである。この樹脂に就て種々の試験を試みたが、結果は濕潤強度は高くはなるが期待する程には高くない。そこで尿素的の代りにチオ尿素を使つてみると簡単な試験でも尿素使用の場合に比して結果が相當よいことが分つたのでチオ尿素に就て試験することにした。第1表は尿素的の代りにチオ尿素を用ひる時の様子を示す1例である。

第 1 表

mol/100cc 溶液		濕潤強度(kg/2cm)	
尿 素	チオ尿素	處理布	未處理布
0.18	—	9.0	7.2
—	0.18	12.8	
0.11	0.07	10.6	

フォルムアルデヒド 0.34mol/100cc 溶液使用。

この表の意味は表中に示した量の尿素或はチオ尿素とフォルムアルデヒドとを少量のアンモニヤを反應調節剤としてすべて同様の條件で初期縮合を行ひ、この液へ硝酸アンモンを少量添加したものをステープル・ファイバースリンにパツドして122°の高溫處理で纖維内の樹脂縮合を完結せしめ、其の生地の濕潤強度を測定したのである。

第3欄はこれ等の値である。表中 kg/2cm の“2cm”は試験片の幅が2cmであつた意味である。

このチオ尿素使用に就ての試験の結果第2表のやうな組成のものを30分間湯煎上で縮合させ、これに種々の物質を添加して高溫硬化(127°, 30min)を施すと濕潤強度 7.2kg の原布が濕潤強度 17~18kg 位まで強くなるのである。原布の乾燥強度は 14.7g であるからあまり悪くない結果である。

第 2 表

チオ尿素	45.6g
フォルマリン	93.0cc
アンモニヤ水(4.3%)	6.0cc
水	74.4cc

第 3 表

添加物の例(量は初期縮合物の溶液100cc當り)

NH <sub>4</sub> Cl(0.05g)	オレイン酸アンモン(4g)	CuCl <sub>2</sub> (1g)	なし
濕潤強度(kg/2cm)	17.4	17.8	17.5 13.5

また製品に水を撥く性質を簡単に與へようとするには樹脂溶液へ豫め水を撥く物質例へば分散状態の重金属石鹼等を加へておけばよい。

一體Oの代りにSを含む化合物はO化合物に比して水の作用を受け難いやうに見える。この間の事情は尿素とチオ尿素或はアルコールとメルカプタンとの間に於ける水に對する溶解度の相違をみても分る。また一方經驗からもチオ尿素樹脂は尿素樹脂より耐水性がよいと云はれてゐるから、人造纖維の濕潤強度を高めるにはチオ尿素樹脂の方がよいと一應は納得出来るのである。また鹽化アンモン(オレイン酸アンモン、鹽化銅添加の場合は今論じない)を添加して作つた樹脂膜の耐水性(眼でみた耐水性。これで大體の判斷はつくと思はれる)は添加物のないものに比して大きいのであるが、これは添加物を施した場合の濕潤強度が高いことゝ一致した現象のやうにみえる。

しかし一般論として型の異なる樹脂の間でも樹脂の耐水性が高ければ、それで処理された人造繊維の湿潤強度は高くなるであらうか。これは一概に肯定し得ないのである。例へばチオ尿素に構造の近いジフェニルチオ尿素をとつてみてもこれとフォルムアルデヒドとの樹脂は相当耐水性が高いが、これで処理した人造繊維の湿潤強度は原のものに比して少しも大きくなるのでない。このジフェニルチオ尿素樹脂で酸性物質の存在で硬化したものは耐水性が更により優秀であるにも拘らず其で処理された人造繊維の湿潤強度はやはり變りがないのである。

このやうなことからみれば使用する樹脂の耐水性と処理された人造繊維の湿潤強度との間には常に平行関係があるとは云へない。ポリスチロール樹脂は耐水性の極めて優れた樹脂であるが、上述の事情からみればこの樹脂で処理しても人造繊維は必ずしも湿潤強度が上るとは思はれない。

なほ重ねて云ふがこれは一般論としてどあつて同一系統の樹脂では其の耐水性と被処理繊維の耐水性との間に平行関係があるらしいのは既に述べた通りである。

また一方人造繊維の内部の隙間を樹脂が充填し、しかも樹脂と繊維實質との接着がよければ其隙間へ水が侵入し得ないこととなり人造繊維に對する水の作用が現れないわけである。いま接着といふことを最も簡単に考へて附着としてみる。チオ尿素に對してフォルムアルデヒドを多量に使用すると(例へばチオ尿素 1mol に對してフォルムアルデヒド 4mol)この樹脂は水中に於て硝子板に對して甚だ良好な附着性を示すのである。茲に硝子板を選んだのは樹脂と硝子板との間では附着以外の接着現象が起り難いと考へたからである。第 2 表の組成の樹脂はチオ尿素 1mol に對してフォルムアルデヒドが 2mol になつてゐるが、水中に於けるこの樹脂の硝子板に對する附着は、酸性物質(鹽化アンモン)添加の場合は大でなく膜状になつて硝子面より剝離する。酸性物質の添加がなければこの剝離は起り難くなる。いまこの間の事情と其等の樹脂で夫々処理された人造繊維の湿潤強度を對比してみれば其湿潤強度の増加といふことは單純な附着性に支配されてゐないやうである。

第 4 表

附 着 性	T(1:4) > T(1:2) > T(1:2) + 酸性物質		
濕潤強度 kg/2cm	12.0 <	13.5 <	17.4
	T(1:4)	チオ尿素 1mol,	CH <sub>2</sub> O 4mol の樹脂
	T(1:2)	" "	" 2mol "

繊維の間隙に存する樹脂が繊維實質に全然無關係に介在してゐるだけであれば樹脂と繊維實質との間へ水が侵入して來て水の作用が 100% にあらはれることは容易に想像されるから、結局單純な附着よりはより鞏固な接着が水の作用を防ぐことに必要であることになる。

以上のことから推定してみれば人造繊維の濕潤強度を増加させるためには合成樹脂は水で犯され難いこと（實驗的事實がこのやうに指示するといふに止めて理由の説明は此處では長きにわたる嫌ひがあるから他の機會にゆづる）の他に繊維實質と樹脂との間には水で犯されないやうな鞏固な接着が起り得ることも必要な條件であらう。フォルムアルデヒドの少いチオ尿素樹脂使用に際して酸性物質を添加する場合はこの條件を満すやうに考へられる。即ちフォルムアルデヒドが少いことによる他、酸性で高温縮合が行はれてゐる關係上縮合はよく進行し遊離メチロール基が少くてその結果耐水性が高いといふことと共に、一方高温硬化處理の際に繊維の OH 基と樹脂のメチロール基との間にエーテル型結合が酸性物質の存在のために都合よく行はれ、同時に樹脂分子相互の結合が起つて樹脂分子は 3 次元に發達し、結局人造繊維のミセルの連絡が完成するのであらう。

この場合樹脂と繊維との結合は多くの場所で行はれる必要はなからうと思はれるのであつて、それはポリスチロール樹脂中少量のヂフェニルペンゾールが存して居れば其樹脂の溶解性、熔融性が著しく抑制される事實（Staudinger の實驗）から類推される。

ヂフェニルチオ尿素樹脂の分子はチオ尿素樹脂の分子のやうな 3 次元の擴がりをもつものでなく、線状のものであることは原料より容易に分る（即ちこの場合の縮合は 1 の分子中 2 の反應部分をもつもの相互の反應即ち Kienle の“(2, 2)-polymerisation”に相當してゐて従つて生成分子は線状である）。またチオ尿素樹脂と異り熱可塑性であることもこのことを指

示してゐる。このやうな線状分子にあつてはメチロール基は分子の両端にしか存しないわけである。この事情は3次元の擴がりをもつチオ尿素樹脂の分子がメチロール基を空間的に豊富に有してゐることにくらべて、樹脂分子の纖維ミセルを連絡する確率が、デフェニルチオ尿素樹脂の方がチオ尿素樹脂の場合より少いことを意味してゐる。従つてデフェニルチオ尿素樹脂では其自身の耐水性が高くてもミセル連絡が十分でないため、人造纖維の濕潤強度の増進には役立つないのであらう。

水蒸氣吸収の有様からみればデフェニルチオ尿素樹脂處理の場合はチオ尿素樹脂處理の場合水蒸氣吸収の甚だ低いのと異り原の未處理の場合に近く、従つてミセルの連絡どころかミセルの活性部分を塞ぐこと即ちOH基との結合もあまり出来てゐないやうに思はれる。



# 天然纖維素と同様の結晶格子を有するヴィスコース式人造纖維

李 升 基

## 1. 緒 言

一般に纖維素には天然及水和の2つの異つた結晶格子があり、ヴィスコース法、銅アンモニア法、硝化法等の再生纖維素人造纖維はいづれも水和纖維素の結晶格子を有し、此點に於て天然の纖維素纖維と明瞭に異つて居る。天然纖維素の結晶格子から水和纖維素の結晶格子へ轉移さす事は纖維素をマーセル化するか或は又纖維素誘導體溶液より纖維素を再生さす事により簡単に出来るのであつて上述の如く銅アンモニア法人造纖維及ヴィスコース法人造纖維は水和纖維素の結晶格子を有つて居る。これに反し水和纖維素の結晶格子から逆に天然纖維素の結晶格子へ轉移さす事は可なり困難な仕事である。1936年櫻田、淵野兩氏(櫻田、淵野、理研、昭11, 15, 1142)は漂白ラミーを原料とし18.2%の NaOH 溶液でアルカリ纖維素を作りこれを水洗して纖維素を再生さす場合冷い水の代りに100°Cの沸騰水で再生する時は再生された纖維素のX線寫眞には天然纖維素の(101)が可なり明瞭に認められる事を發表しアルカリ纖維素を極性物質(この場合水)で高温分解して纖維素を再生する場合にはアルカリ纖維素から天然纖維素が再生出来る事を實驗的に證明した。その後兩氏(櫻田、淵野、理研、昭12, 16, 232)はこのアルカリ纖維素を中間過程とする天然及水和纖維素の相互轉移に關し可なり詳細な實驗結果を發表して居る。

1937年 K. H. Meyer 及 N. P. Badenhuiser (Nature, 1937, 140, 281)は櫻田、淵野兩氏と同様にアルカリ纖維素を高温分解して天然纖維素を再生さす事に関し實驗を行ひ、アルカリ纖維素をフォルムアמידで140°Cで分解すると再生纖維素は全部完全に天然纖維素の結晶格子になると云ふ結果を發表した。これと同時に彼等は水和纖維素の結晶格子を天然纖維素の結晶格子へ轉移さす實驗を行ひグリセリン中で250°Cで30分間

處理する事に依り水和纖維素(リリエンフェルド人絹)の結晶格子が完全に天然纖維素の結晶格子に轉移する事を見出して居る。そしてこの轉移には有極性液體及高溫度が必要である事を結論して居る。これと相前後してやはり1937年に久保、金丸兩氏も獨立に大體 Meyer 等と類似の方法で水和纖維素から天然纖維素への轉移に關し簡単な實驗結果を講演し最近(久保金丸、工化、昭13, 41, 604)可なり詳細な實驗結果を發表して居る。

併し乍ら以上の諸實驗は單に水和纖維素の結晶格子から天然纖維素の結晶格子への轉移に關する實驗を行つたのみであつて轉移生成された天然纖維素の結晶格子を有つて居る纖維素が如何なる性質を有して居るかについては何等の研究も現在の處發表されて居ない。この天然纖維素と同様の結晶格子を有つて居る人造纖維の諸性質を調べる事は單にこれ等の性質を知ると云ふ意味があるばかりでなく、これを水和纖維素の結晶格子を有つて居る普通の人造纖維の諸性質と比較考察する時、より一層重要な意味を齎らすのである。例へば水和纖維素の結晶格子をもつて居る普通の人造纖維の濕潤強度對乾燥強度の比が天然纖維素である棉、ラミー等のそれより著しく小さい事及天然及人造兩纖維素の染料に依る染着性の相異等現在迄これ等に關し何等直接的な實驗的根據なしにその原因を結晶格子の相違、結晶の lockere Stelle 或は又ミセル間の間隔等に歸して勝手に推論して居るがこれ等の性質の相異の主なる原因が結晶格子の相違にあるものか將又他の全々別な點にあるものかは天然纖維素の結晶格子を有する人造纖維を造りこれの性質を詳細に研究する事に依つて始めてなされるわけである。そこで著者等はこの目的の爲に先づ製造法から研究し天然纖維素と同様の結晶格子を有する人造纖維を造る場合從來の水和纖維素をグリセリンで熱すると云ふ方法以外に新たにヴィスコースより直接簡単に製造する事に關し實驗を行つた。此ヴィスコースより製造する方法の着眼點は先きに櫻田、淵野兩氏がアルカリ纖維素を熱水で分解すると天然纖維素が可なり多量再生すると云ふ原理を擴張しヴィスコースより纖維素ザンテート絲を紡絲しこれを有極性液體で加熱分解して纖維素を再生するにあり從來の水和纖維素を有極性液體で加熱分解して作るより、より低い溫度で遙かに短い

時間で完全に天然纖維素の結晶格子に轉移した可なり強い人造纖維が容易に再生されるだらうと云ふ想定のもとに行つたのであつて結果は後述の如く見事に著者等の豫想通り非常に簡単に加熱溫度 200°C, 處理時間 2 分と云ふ條件で完全に天然纖維素の結晶格子を持つた人造纖維をヴィ スコースから製造する事が出來たのである。そこで先づこれ等の人造纖維につきその重要な物理的性質の 1 つである乾燥並に濕潤強伸度を測定し從來の水和纖維素の結晶格子を持つた人造纖維と比較考察した。以下實驗及結果について述べる。

## 2. 實 驗 之 部

### A. 製 造

天然纖維素と同様の結晶格子を有する人造纖維製造に關しては次の 3 つの方法を用ひた。

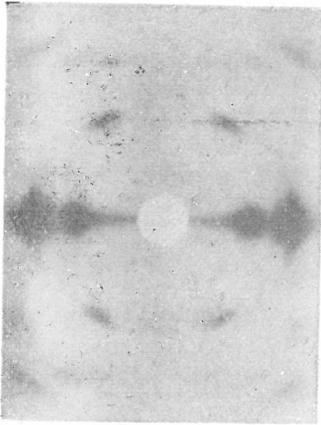
- 1) 普通のヴィ スコース式人造絹絲のグリセリン加熱法。
- 2) 紡絲直後の濕潤したまゝのヴィ スコース式人造纖維のグリセリン加熱法。
- 3) ヴィ スコースよりザンテート絲を紡絲しこのザンテート絲をグリセリン加熱分解する方法。

1) の方法は既に Meyer 及其の共同研究者並に久保, 金丸氏等により研究された方法であつて著者等も Meyer の方法をその儘使用し處理溫度を 250°C に一定にし處理時間を 2 分, 5 分, 10 分, 20 分, 30 分, 40 分と變へ天然纖維素の生成割合を見た。第 1 圖は典型的な天然纖維素(天然ラミー)の X 線圖であり第 2 圖は典型的な水和纖維素(水和ラミー)の X 線圖である。第 3 圖は約半分天然纖維素へ轉移した人造絹絲の圖であり第 4 圖は大部分天然纖維素の結晶格子へ轉移した人造絹絲の圖である。

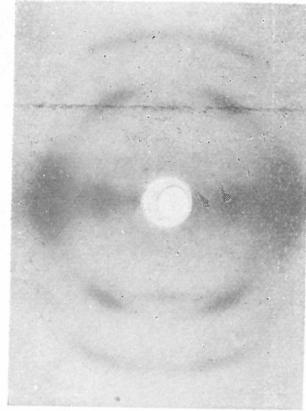
2) の場合は紡絲直後の濕潤した人造纖維を濾紙の間に挟み出來るだけ表面に附着して居る水分を取り去り處理時間を 2 分間に一定にし處理溫度を 150°C, 200°C, 250°C と變へ轉移の割合を見たが乾燥した普通の人造絹絲の場合とあまり變らない。即 250°C, 2 分間で約半分天然纖維素の結晶格子へ轉移が起つて居る。

處理する事に依り水和纖維素(リリエンフェルド人絹)の結晶格子が完全に天然纖維素の結晶格子に轉移する事を見出して居る。そしてこの轉移には有極性液體及高温度が必要である事を結論して居る。これと相前後してやはり1937年に久保、金丸兩氏も獨立に大體 Meyer 等と類似の方法で水和纖維素から天然纖維素への轉移に關し簡単な實驗結果を講演し最近(久保金丸、工化、昭13、41、604)可なり詳細な實驗結果を發表して居る。

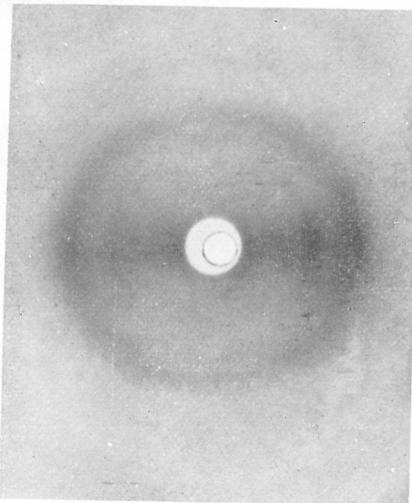
併し乍ら以上の諸實驗は單に水和纖維素の結晶格子から天然纖維素の結晶格子への轉移に關する實驗を行つたのみであつて轉移生成された天然纖維素の結晶格子を有つて居る纖維素が如何なる性質を有して居るかについては何等の研究も現在の處發表されて居ない。この天然纖維素と同様の結晶格子を有つて居る人造纖維の諸性質を調べる事は單にこれ等の性質を知ると云ふ意味があるばかりでなく、これを水和纖維素の結晶格子を有つて居る普通の人造纖維の諸性質と比較考察する時、より一層重要な意味を齎らすのである。例へば水和纖維素の結晶格子をもつて居る普通の人造纖維の濕潤強度對乾燥強度の比が天然纖維素である棉、ラミー等のそれより著しく小さい事及天然及人造兩纖維素の染料に依る染着性の相異等現在迄これ等に關し何等直接的な實驗的根據なしにその原因を結晶格子の相違、結晶の lockere Stelle 或は又ミセル間の間隔等に歸して勝手に推論して居るがこれ等の性質の相異の主なる原因が結晶格子の相違にあるものか將又他の全々別な點にあるものかは天然纖維素の結晶格子を有する人造纖維を造りこれの性質を詳細に研究する事に依つて始めてなされるわけである。そこで著者等はこの目的の爲に先づ製造法から研究し天然纖維素と同様の結晶格子を有する人造纖維を造る場合從來の水和纖維素をグリセリンで熱すると云ふ方法以外に新たにヴィスコースより直接簡単に製造する事に關し實驗を行つた。此ヴィスコースより製造する方法の着眼點は先きに櫻田、淵野兩氏がアルカリ纖維素を熱水で分解すると天然纖維素が可なり多量再生すると云ふ原理を擴張しヴィスコースより纖維素ゼンテート糸を紡糸しこれを有極性液體で加熱分解して纖維素を再生するにあり從來の水和纖維素を有極性液體で加熱分解して作るより、より低い温度で遙かに短い



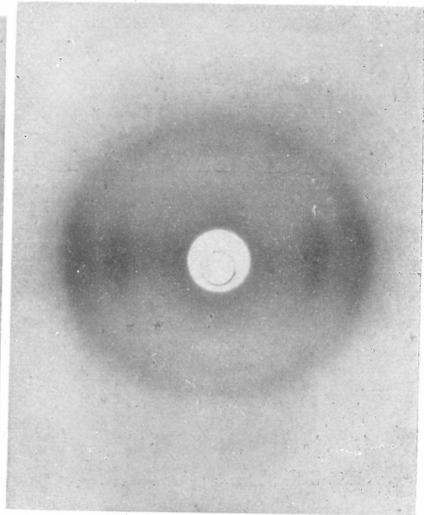
典型的な天然繊維素(天然ラミー)  
のX線圖 第 1 圖



典型的な水和繊維素(水和ラミー)  
のX線圖 第 2 圖

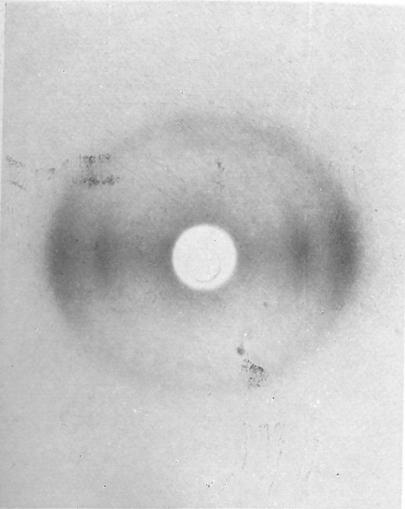


半分天然繊維素へ轉移した人造絹絲  
第 3 圖



大部分天然繊維素へ轉移した人造絹絲  
第 4 圖

3) のヴィスコースよりザンテート絲を紡絲しこれをグリセリン熱分解して天然繊維素の結晶格子を有する人造纖維を造る方法は現在迄全く研究されて居ない方法であつて既に緒言に述べた如くアルカリ纖維素の熱水洗滌及フォルムアמיד加熱分解に依る天然繊維素の生成から考へ現在迄知



天然纖維素と同一の結晶格子を有する  
人造纖維(ザンテート絲より造る)

第 5 圖

られて居る諸方法より著しく優れた結果を得るだらうと云ふ豫想のもとに行つたのであつて見事に豫想通りの結果が得られた。即ちザンテート絲を2分間105°C, 125°C, 155°C, 180°C, 200°Cで處理分解したが155°Cで再成された人造纖維が既に大部分天然纖維素の結晶格子を有し200°Cのものは第5圖に見る如く完全に天然纖維素と同一の結晶格子を持つた人造纖維に再生されて居るのである。斯くして著者等は(3)の方法に依り簡

單に天然纖維素と同一の結晶格子を有する人造纖維を製造する事が出来たのである。

以上の實驗に用ひたザンテート絲の紡絲は次の條件で行つた。

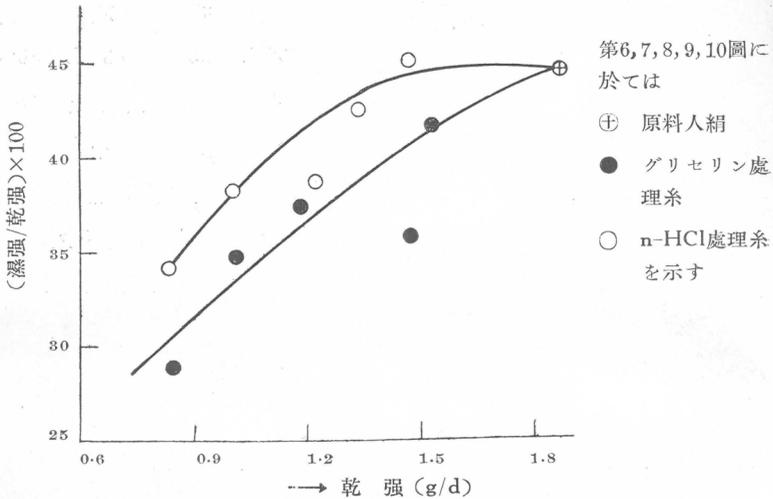
紡 絲 浴 組 成 :	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200g/l
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100g/l
紡 絲 溫 度	45°C	
ヴィスコースの熟成度	ホットエンロート數	7.5~9.0

## B. 性 質

本實驗に於ては先づ絲の最も重要な性質の1である乾燥及濕潤強度を測定した。普通人絹の場合 A社製品を250°Cで2分, 5分, 10分, 20分, 30分, 40分とグリセリン熱處理した絲の強度を測定して見ると處理時間が長い程絲の強度は減少し同時に濕潤強度對乾燥強度の比が小さくなる。即ち濕潤強度が乾燥強度より減少の仕方がより激しいのである。原料人絹(水和纖維素の結晶格子, 乾燥強度1.87g/d)の濕強/乾強が44.7%であるのに較べ250°Cで40分間處理し殆んど完全に天然纖維素の結晶格子に轉移したもの

は(乾燥強度 0.54g/d) 濕強/乾強の比が 27.0% に減少して居る。これは一見天然纖維素の結晶格子を有する人絹が水和纖維素の結晶格子を有するものより水に對して弱い様に見えるが斯の如き比較は同一乾燥強度をもつた

A 社 人 絹



第 6 圖

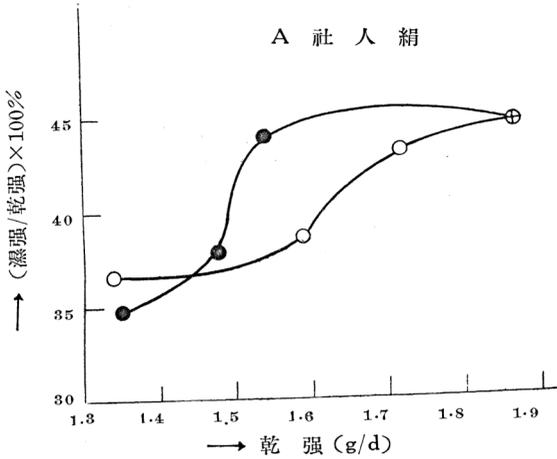
絲に於て始めてなし得る事である。そこで著者等は原料人絹を 1n-HCl で 60°C で種々時間處理して絲を水和纖維素の結晶格子をもつたまゝ弱化した濕潤及乾燥強度を測定してその比較を行つたのである。結果は第 6 圖の如く酸で崩壊された水和纖維素の結晶格子を有する人絹もグリセリン熱處理し一部分或は殆んど全部天然纖維素の結晶格子に轉移させた人絹も共に強度が低下するにつれて 濕強/乾強の比は小さくなる。即ち段々水に弱くなるのである。これは人造絹絲中の結晶格子の形が何等その濕潤強度に強く影響を及ぼさないと云ふ事を明らかに示すものである。

以上は強度測定に約 20 本づゝの絲の平均値を取つた結果であるがこれを更により正確にする爲に A.B.C 3 社の人絹を用ひ、しかも 50 本づゝ切斷して平均強度を定めた。

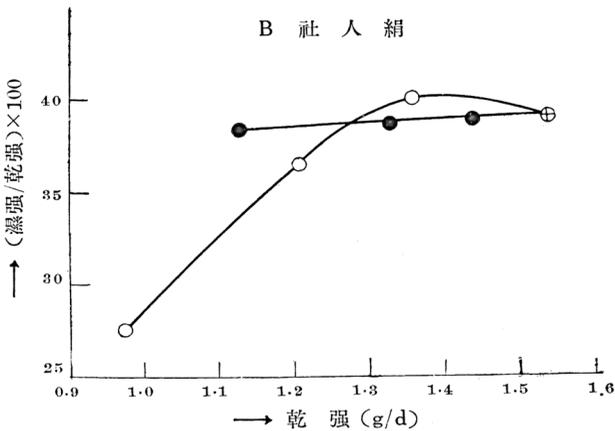
各社の絲のグリセリン及 HCl 處理は次の如き條件で行つた。

グリセリン処理	250°C	2分	5分	10分間
1n-HCl 処理	60°C	25分	50分	2時間

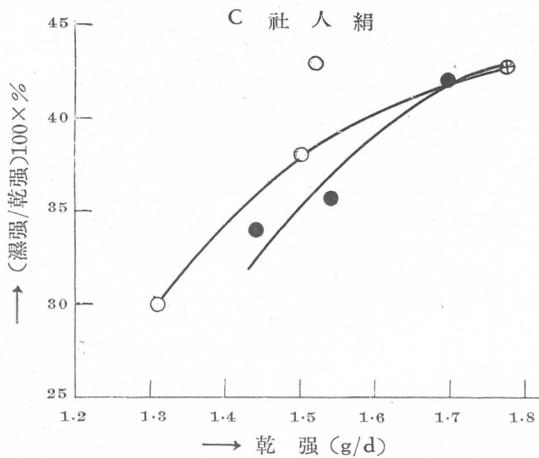
各々の結果を第7, 8, 9圖に示す。何れも皆結晶格子の轉移有無に無關係に強度が弱くなれば濕強/乾強の比が小さくなり同じ乾燥強度に於ては大體同じ濕強/乾強の比を示す。従つて我々はこの結果より直ちに人造纖維の水に對する強弱性は決してその纖維の結晶格子の形(天然纖維素の結



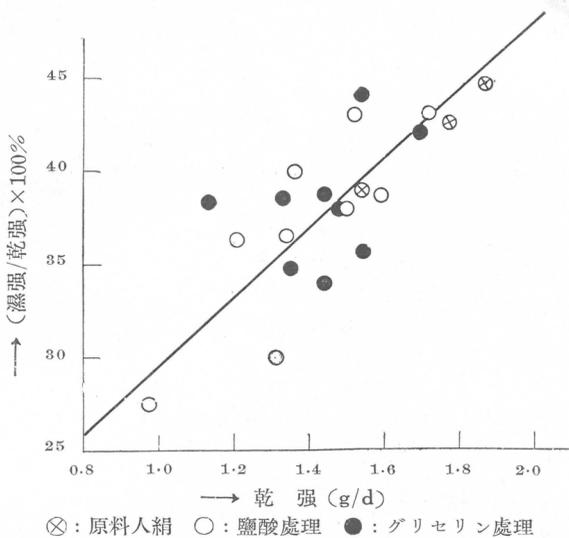
第 7 圖



第 8 圖



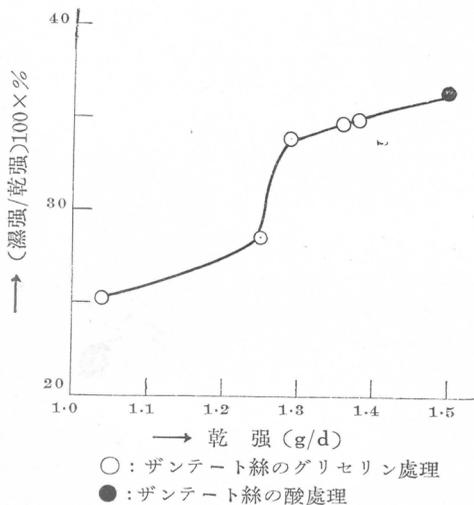
第 9 圖



第 10 圖

晶格子か水和纖維素の結晶格子かの) に依つて支配されるものでない事が解るのである。即ち纖維はそれが天然纖維素の結晶格子をもつて居る故に特別に水に強く水和纖維素の結晶格子をもつて居る故に水に弱いと云ふわけではなく普通人造纖維が棉やラミー等に較べ濕潤強度が著しく小となる事、

はその原因を結晶格子の相異以外の他の場所に於て求めなければならないと云ふ事が明瞭にされたわけである。尙各社の人絹を上述の如く別々に比較するよりもこれを全部一緒にして乾燥強度～湿強/乾強の圖を畫いて見ると(第10圖)この事が尙一層明瞭に解つて來ると同時に絲の強さと湿強

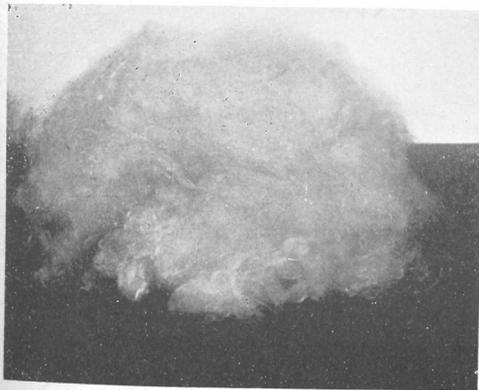


○ : ザンテート絲のグリセリン處理  
● : ザンテート絲の酸處理

第 11 圖

標 本

天然纖維素と同様の結晶格子を有する人造纖維



第 12 圖

/乾強の間に可なりはつきりした關係が得られる。即ち圖により明らかなる如く絲の乾燥強度が弱ければ弱い程湿強/乾強の値が小さくなる。即ち絲は水に弱いのであつてこの關係は現在まであまり知られて居ない重要な結果である。

次にザンテート絲を酸分解及グリセリン熱分解(各溫度に於て)したものと實驗結果を第11圖に示す。圖に見る如くこの場合も酸分解により再生した水和纖維素の結晶格子をもつた人造纖維(乾強1.50g/d)と155°Cのグリセリンで再生した大部分天然纖維素の結晶格子をもつた人造纖維(乾強1.29g/d)とは湿強/乾強の數値が殆んど全く同じであつて同一ザンテート

絲から再生し大體同じ乾燥強度を有する人造纖維はその結晶格子の種類如何を問はず 濕強/乾強の比が大體同じであると云ふ事を明瞭に示して呉れる。尙200°Cで處理したものと如く絲が弱くなつて居るものは(乾燥1.04 g/d) 濕強/乾強の比が小さくなり上述の人造絹絲の實驗結果と全く一致する。

斯くして我々は

1. ヴィスコースより簡単に天然纖維素と同一の結晶格子を有する人造纖維製造に成功し、

2. これ等の乾燥及濕潤強度を測定し人造纖維の結晶格子の形がその絲の水に對する強弱性に何等決定的な影響を與へない事

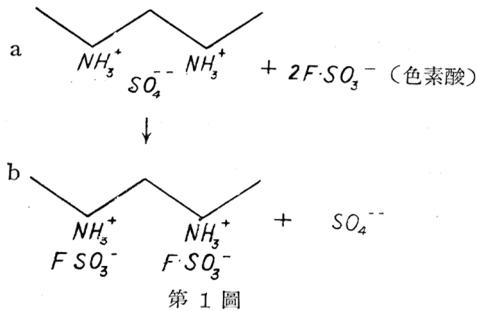
3. 絲の乾燥強度が弱くなればなるほど 濕強/乾強の比が小さくなる事即ち絲が水に對して弱くなる事を見出した。

# ヴィスコース式人造繊維の 所謂「動物質化」

堀 尾 正 雄

人造繊維工業に於てヴィスコース法が占めてゐる最重要性に就ては最早言を要しない。併し此方法で出来た繊維を化學的に見ると動物繊維とは全々別個のものである。此化學的組成の相異が實際應用上にどの様な結果となつて現はれるかを見ると、先第1に染色性の相異である。羊毛、絹等の動物繊維が酸性染料(羊毛染料)で染色されるに反し、ヴィスコース式人造繊維は其他植物繊維と同様に酸性染料に對する着染性がない。此事は實際上重大な問題となつてゐる。此様に着染性に相異の起るのは動物繊維を構成する蛋白分子中には酸性染料と結合する含窒素の鹽基性基が存在するのに反し、植物性の纖維素繊維には之がないことに基因する。

第1圖は動物繊維の含窒素基が酸性媒體中、例へば硫酸水溶液中に於ける状態を示す。硫酸基(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)はイオン化する含窒素陽性基と結合して蛋白硫酸鹽を生成するがそこに色素酸が存在すると之がSO<sub>4</sub><sup>-</sup>を置換

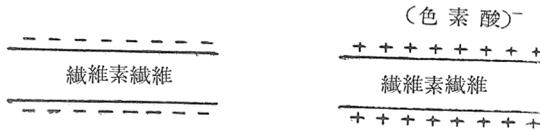


えて第1圖の様に繊維と結合を營み染着が起る。

そこで纖維素にも此様な含窒素原子團を附與するために纖維素夫自體或其誘導體に含窒素化合物を化學的に作用せしめて、窒素を含有する纖維素誘導體となし、酸性染料に對する着染性を與へ様とする試みがなされてゐる。此處理を「動物質化」(Animalisierung, Animalisation)と呼び相當以前から數多くの方法が提案されてゐる。(例へば Faust 特許集 Celluloseverbindungen, 1935, S. 2775—2815, Stickstoffhaltige Cellulosed-

rivate 参照)。併乍ら此等の試みは高價な溶媒を多量消費したり、また高温高壓を必要とし、概ね實驗室的であつて現今の人造纖維製造工程と組合して大量的に行ふことは困難な様である。尤も此化學的手段を更に工夫簡單化して人造纖維製造工程と組合す試みは元より大變重大である。

ところが茲に注目すべき最近の試みとして含窒素の陽イオン活性化化合物即ちカチオン活性化化合物を纖維に吸着せしめて此目的を達成しようとする想案がある。即ちカチオン活性物質溶液を以て纖維を處理すると之が纖維表面に吸着して陽性の皮膜を形成するであらうと云ふ豫想である。例へば H. Bertsch (Z. angew. Chem. 48, 52 (1935)) の記述等は之であつて第 2 圖には夫を模型的に描いた。

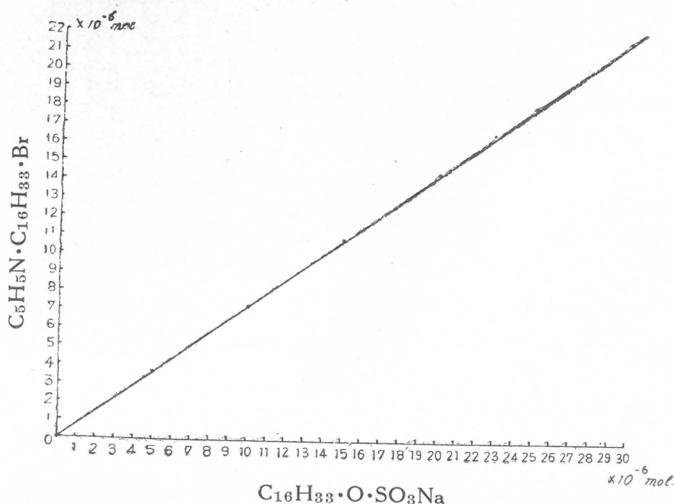


第 2 圖

成程かゝる處理を應用することに依つて酸性染料に對する着染性を増大せしめ得ることは事實である。そして之に關する特許等最近急に多くを數へるけれどもいずれも充分目的は達せられない様である。之は後にも述べる様にカチオン活性物質は纖維から容易に脱出する爲と考へられる。所が私達は此カチオン活性物質が種々なるアニオン活性物質とコロイドの結合を行つて不溶性沈澱を生成する種々なる場合を觀察した。詳細は別の機會に發表するがアニオン活性物質とカチオン活性物質の間には或量的的關係を保ちつゝコロイド結合を行つて不溶性沈澱を析出する。第 3 圖にはアニオン活性物質として極めて純粹な硫酸化セチルアルコールと、カチオン活性物質として極めて純粹な臭化セチル・ピリジニウム (Cetylpyridinium-bromid) をとり兩者間の沈澱生成の量的關係を示した。

圖から分る様にアニオン活性物質とカチオン活性物質の間には一定の量的關係のある事が知られる。そして正確に 1:1 の關係はないが、大體アニオン 1 モルに對してカチオン 1 モルが對應してゐる。

溶液中にて觀察された此不溶性物質の形成を纖維の中で行はしむれば活



$C_{16}H_{33} \cdot O \cdot SO_3Na$

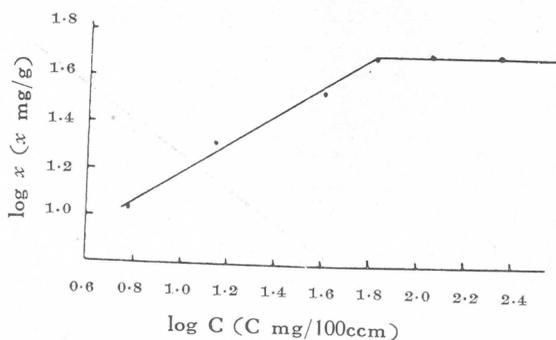
第 3 圖

性窒素基を安定に固定し得るであらうと豫期することが出来る。私達は此目的の爲にア=オン活性物質として種々なるものを選んで實驗した。纖維に固着し得る物質として昔から特に有名なものはタンニン酸、カタノール其他類似の媒染物質である。また石鹼、スルフォン化油及硫酸化アルコール等も特別な方法に依つて容易に纖維に固定することが出来る。此様に豫めア=オン活性物質を固定する操作を行ひ、次に之をカチオン活性物質の溶液で處理すると此窒素化合物を纖維に固着する事が出来ると豫期される。此豫想は次の數字が示す如くよく満足される。

ヴィ スコース式人造絹糸(但し常法でオイリングされた市販品)をカチオン活性物質溶液に浸漬した時のカチオン活性物質の吸着量と平衡濃度との關係を圖示すると第4圖の様になる。結果は大體 Freundlich の吸着式に従ひ採取量  $x$  (纖維 1g に採取された量を mg にて示した) と平衡濃度  $C$  (mg/100cc) との間には次の關係式が成立する。

$$x = kC^n$$

臭化セチル・ピリジニウムが採取される量は上式に従つて濃度と共に増加するが或點にて遂に飽和する。此時に於ける採取量は纖維に對して約 5%



第 4 圖

であつた。けれども此吸着は決して安定なものではなくて、繊維を取出して水洗すると大部分は容易に脱離する。

今風乾試料 2g を 100cc の臭化セチル・ピリヂニウム鹽溶液中に 12 時間浸漬して充分平衡状態に達せしめ上記ピリヂニウム鹽を繊維に對して 3.1% 吸着せしめた後、繊維を取出して 100cc の水にて洗滌を繰返すとき第 1 表に示す如く大部分は脱出する。之に反して繊維を豫めカタノールで處理して置いて後臭化セチル・ピリヂニウム鹽溶液に浸漬するときは 50°C の水で洗滌しても臭化セチル・ピリヂニウム鹽は殆ど脱落しない。此様な方法で纖維を處理すると纖維に對して大體 5% 程度迄臭化セチル・ピリヂニウム鹽を安定に固定し得ることを知つた。此様に處理された纖維は豫期通りに多くの酸性染料に對して良好な着染性を有することが分つた。

第 1 表

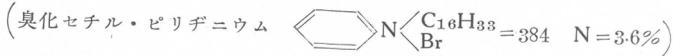
		臭化セチル・ピリヂニウムの固定量 (纖維重量に對する%)	
		無處理	纖維を豫めカタノール溶液にて處理しておく
水	洗 前	3.1	< ~ 5
1	回 水 洗 後	1.5	脱出せず
2	回 水 洗 後	0.6	

次に斯の如く動物質化された纖維の窒素含有量を考へてみよう。

第 2 表

窒素含有率%

羊 毛 16.50~17.07 (Baritt, J. S. C. I. 47, 67 T (1928))  
 動物質化ヴィスコース人造繊維 0.18  
 (臭化セチル・ピリジニウム 5%含有)



羊毛の窒素含有率は Baritt の測定によると 16.50~17.07%である。之に對して我々の動物質化人造繊維では臭化セチル・ピリジニウムの含有率 5% の時繊維の窒素含有率は第 2 表に示した様に 0.18%である。即ち羊毛の約  $\frac{1}{100}$  である。けれども着染性は決して窒素含有量だけから定るものではない。以下夫を少しく考へてみよう。

扱臭化セチル・ピリジニウム 5%を含有する動物質化人造繊維  
 $384 \times \frac{100}{5} = 7680\text{g}$  は 1 モル (384g) の臭化セチル・ピリジニウムを含有する。

次に 1 モルの臭化セチル・ピリジニウムは第 1 圖の關係から考へて大體酸性染料の 1 當量に相當すると假定される。こゝで臭化セチル・ピリジニウムが全部有効に作用するならば、

**動物質化人造繊維の酸性染料に對する當量 7680**

また一方

**羊毛が酸性染料に對する當量 1200**

すると我々の動物質化人造繊維 7680g は羊毛の 1200g と同様に染料の 1g 當量を結合することになる。即ち我々の動物質化人造繊維の染料結合可能量は羊毛の大體  $\frac{1}{6}$  と云ふことになる。併し乍ら之は染料を結合し得べき最大量の比較である。羊毛は或酸性染料を自己の重量の 40% 結合することが出来る。之は學術的に極めて重大な意義を有する。併し實際に酸性染料で繊維を染めるのは黒染を除くと繊維に對して大體 3% 以下である。夫故に實際問題として此當量の問題はさ程重大な事ではない。然らば我々の動物質化人造繊維はどの程度の酸性染料を結合せしめ得るか?

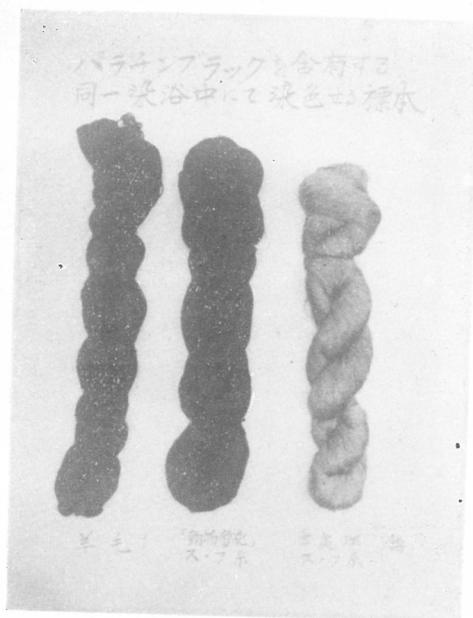
扱 Quaternary 鹽の分子量 300~500

酸性染料の分子量 300~800

と置くことが出来る。また Quaternary 鹽の 1 モルは既に述べた様に大略酸性染料の 1 當量に相當すると假定される。分子量の大なる酸性染料は 2 個のスルホン基を持ち其當量は分子量の  $\frac{1}{2}$  となることを考へると極めて概略的な意味で、

### Quaternary 鹽 1g は大略染料 1g を結合する

即ち 5% の Quaternary 鹽を含有する動物質化人造纖維は大略 5% の濃度に染料を結合すると看做し得る。實際上之は充分な量である。そして黒染の如く多量の染料を要する場合にも標本の如く羊毛と大體同程度に染色することが出来た。標本 1 は羊毛、動物質化ス・フ糸及無處理スフ糸をパラチン・ブラックを含有する同一浴にて同時に染色したものである。



Paratin Black を含有する同一染浴中に染色せる標本

左、羊毛  
中、「動物質化」スフ糸  
右、無處理スフ糸

標本 1

此動物質化の方法は人造纖維製造工程と何等の困難なく組合して殆ど從來通りに操作することが出来る。特にアニオン活性物質はカチオン活性物質と異りアルカリ性の媒体内では至極安定であるから之をヴィスコースに混じても何等の支障は起らない。かくして紡糸された纖維をカチオン活性物質よりなるオイリング浴で處理すれば之を纖維中に固定することが出来る。カチオン活性物質は夫自身優秀なオイリング効果を持つから他に特別なオイリング操作を必要

としないであらう。かくすれば従來の人造纖維(人絹及ス・フ)の製造工程の階數を増加することなく、従來の装置其儘に操作して、しかも製品を動物質化することが出来る。

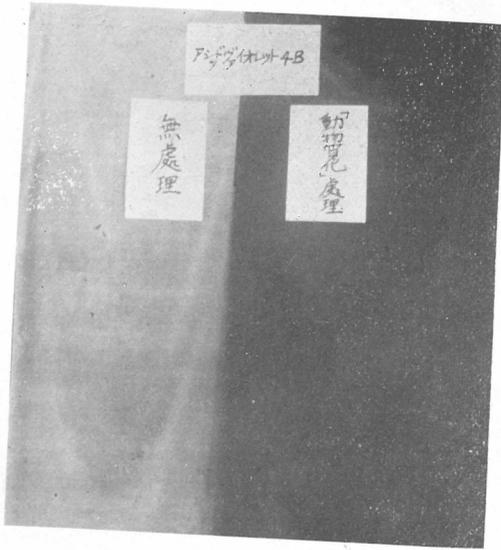


「動物質化」ヴィスコース人造纖維  
右、梳毛紡毛糸用 左、毛氈用太番手  
標 本 2

標本は動物質化されたス・フであるが之は單に酸性染料に着染性を有するだけではなく、人造短纖維に缺除する捲縮(チヂレ)性をも附與し「動物質化」の意義を更に徹底せしめ様と試みた。之に依つて羊毛との隔壁が更に薄らぐわけである。之の紡績・機織に關しては更に今後の研究に俟つて行ひ度いと思つてゐる。

次に此動物質化の方法は後處理的に行ひ得るので一旦出來上つた糸、織物にも容易に適用することが出来る。そして現今問題となつてゐる人絹及ステープル・ファイバーの酸性染料染色も此方法に依るときは今迄に調べた範圍内では充分に行ひ得ると思はれる。Acid Violet, Wool Blue, Patent Blue, Brilliant Milling Green, Silk Scarlet, Brilliant Scarlet, Solar Orange, Quinoline Yellow 其他明色と堅牢の故に人絹、ス・フの染色には渴望され乍ら未だ染色困難或は不能の故に行はれてゐない此等の染色を浸染、捺染、友禪染に極めて好成績に行ふことが出來た。

標本 3



絹，人絹交織パレス

酸性染料染色標本

染料 Acid Violet 4B

左，無處理

右，「動物質化」處理

標本 4

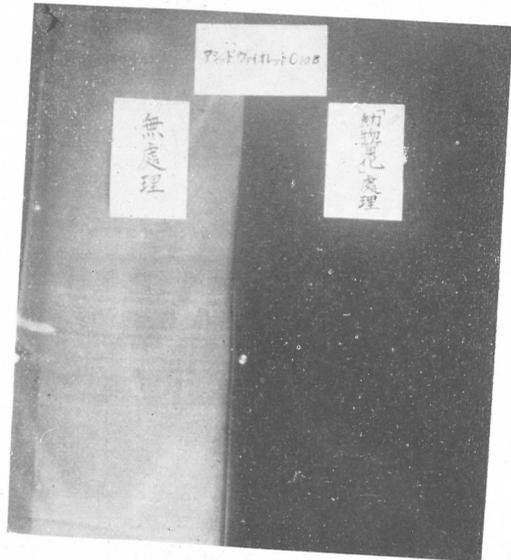
絹，人絹交織パレス

酸性染料染色標本

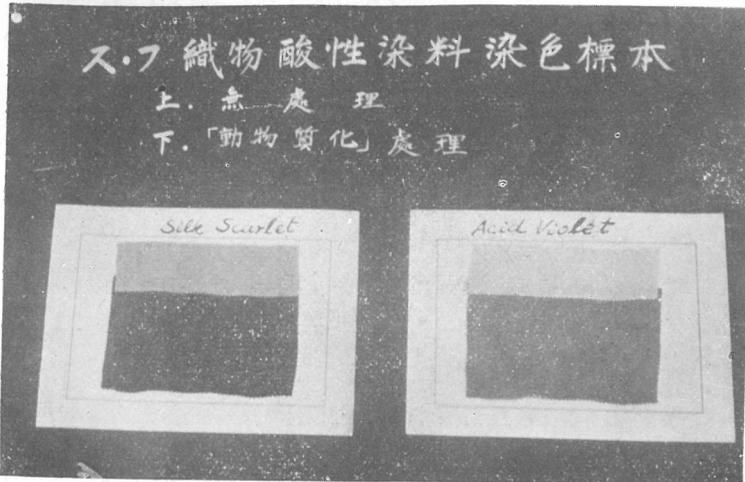
染料 Acid Violet C 10 B

左，無處理

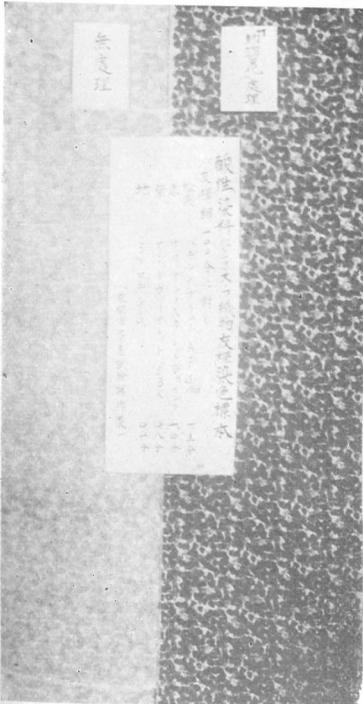
右，「動物質化」處理



標本 5



標本 6



標本 6

酸性染料によるスフ織物友禪染標本

左, 無處理

右, 「動物質化」處理

染料友禪糊 100 分に對し

Patent Blue AF 45/100 1.5分

(松葉模様)

Brilliant Scarlet DH Conc 1.0分

(赤葉模様)

Acid Violet 5BK 0.8分

(紫葉模様)

Citronine G 0.1分

(地)

また羊毛，ス・フの混紡糸も或注意を拂へば同一浴で均一染色が行はれる。標本は50%ス・フ混紡羊毛糸の酸性染料，特殊酸性染料，酸性媒染染料による染色を従來の標本と同様に無處理及動物質化處理對照して示した。

標本，7，8及9は市販混紡糸を後處理的に「動物化」して酸性染料にして染色したものである。無處理糸では羊毛だけが染つてスフが染色されないので霜降様となるが「動物質化」したものでは全體が均一に濃色染色されてゐる。

次に此染色の堅牢度に就ては未だ多く調べてゐないが75°Cの湯，及75.Cの酸性溶液に對しては堅牢である。即ち耐水，耐汗性は充分であると云へる。けれども石鹼處理に對しては概して不堅牢で，絹の酸性染料染色の場合に相等するか或は夫以下である。之に就ては尙多く研究した上で對策を考へねばならぬ。また耐光，耐摩擦試験は未だ結果を得てゐない。

此基礎實驗によつてヴィスコース式人造纖維（人絹及ス・フ）の動物質化は比較的簡単な方法で達成し得られる様に思ふ。尙實際的の數多くの問

標 本 7



スフ混紡羊毛糸(50:50)を酸性染料浴にて一浴にて染色す

50% ス・フ混紡羊毛糸染色標本

特種酸性染料

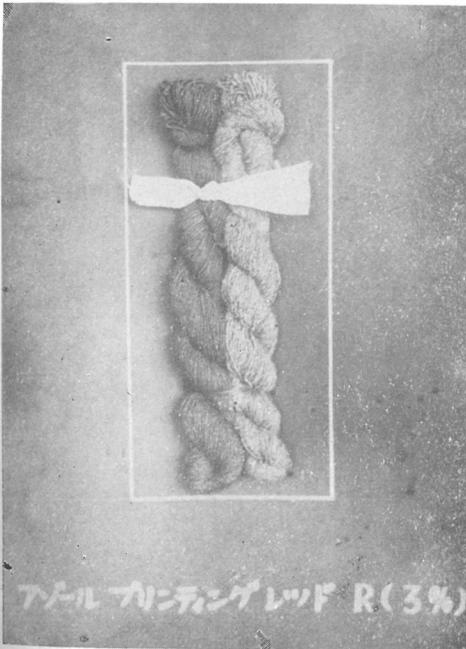
酸性媒染染料

右—無処理系 左—「動物質化」処理系



ネオラン グリーン BL(3%)    パラチン マスト ピンク G(3%)    アゾラン グリデン FF(3%)    アゾール プリンティング レッド R(3%)

ス・フ混紡羊毛糸(50:50)を特種酸性染料，酸性媒染染料にて一浴にて染色す



アゾール プリンティング レッド R(3%)

標本 9

標本 8 の一部を拡大す。  
ス・フ混紡羊毛糸 (50:50)  
Azol Printing Red にて  
一浴にて染色した標本  
左, 「動物質化」処理  
全部均一に濃色染色さる  
右, 無処理  
羊毛のみ染色されスフは染  
色されず霜降となる

題に就ては今後の研究を待つて報告したいと思ふ。

終りに多數の染色標本の作製は京都市染色試験場に於て行はれた。夫に當られた同試験場技師吉武春男學士は單に見本を拵へると云ふ意味だけでなく施行上及實用上の微細な點迄も検討しつゝ作製された。此機會に厚く感謝の意を表する。

# エムルジョン式中空人造纖維 製造に關する研究續報

隅 田 武 彦

吾々は數年來ヴィスコース式人造纖維を基とし之に改良を加へて羊毛代用纖維の製造に關する諸種の實驗を行つて來た。而して其の改良に當つて最重要なる點は、其の保溫性と耐水性の向上である事は申す迄もない。保溫性の改良に際し先づ第一に考へられる事は纖維に中空を作る事であり、已に1918年に獨乙に於てセルタ式の中空人造絹糸が商品として現れてゐる。

然しながら今迄一般に行はれて來たセルタ式の如き大空洞式の中空人造纖維に於ては、其の強度及伸度が著しく低下し易く、且織物として糊付染色等に當つて諸種の困難が伴ふ爲め、實用上の價値が大に害せられる。予等は之等の缺點を改善する目的を以て、セルタ式の如き大空洞式の代りにエムルジョン狀に微細氣泡を糸條中に入れる方法を考案し、之に依り始めて強度に於て普通の人造纖維と殆んど變りなく且伸度大にして而も其の保溫性、光澤、比重に於て相當改良せられた人造纖維を製造する事に成功した。更に耐水性の向上の意味を以て、此のエムルジョン式中空となるべきヴィスコースに諸種の物質を添加し、紡糸試験を行ひ其の效果に就て比較研究を行つた。以上の試験の結果は昨秋催された本會に於て御報告申上げた次第である。而して是迄はすべて遠心紡糸機を用ひての實驗に基くものであるが本日はステーブル・ファイバー紡糸機を使用して紡糸した場合に遠心紡糸機の際と同様に自由自在に而も均一に欲する程度の量と數とののはいつた中空人造纖維が得られるか、強度及伸度に於ても向上せられてゐるかどうか、或は耐水性に於ても好成績が現れるかどうかといふ點に就て實驗を行つた結果に就て御報告申上げ度いと思ふ。

ステーブル・ファイバー紡糸機は横引捲取式で紡糸の際其の浴中の距離が自由に變化出來得る様キヤンドルフィルターが移動式になつてゐる。捲取框とデューゼとの間に緊張ローラー1個を備へてゐる。而して實驗の結

果好適條件として、糸道の關係も勿論あるが、緊張ローラー對捲取框の廻轉速度比を 1:1.2 に即 2 割の引伸しとなる様にローラーの速度を調節した。紡糸速度は 65 m/min, 浴中距離は 50~60 cm デューゼは徑 0.08 mm 500 孔のものを使用した。

紡糸試験の結果は次の通りである。デニールは單纖維 2.5 前後

### 有機溶劑使用

第 1 表

記號 番號	ヴィスコースに對し			乾 燥		濕 潤		濕強/乾強 %
	石 油	ガソリン	ロート油	強 度	伸 度	強 度	伸 度	
	エーテル %	%	%	g/d	%	g/d	%	
538	0.44	—	0.44	2.05	18.82	1.30	16.12	63.41
539	〃	—	0.88	2.02	22.62	1.15	18.66	56.93
540	0.52	—	0.70	2.25	23.42	1.34	18.62	60.00
541	〃	—	〃	2.19	21.90	1.50	17.20	69.49
543	〃	—	〃	2.03	20.70	1.46	17.48	71.92
550	—	0.44	0.88	2.08	23.54	1.33	19.02	63.94
551	—	0.88	—	1.72	15.54	1.03	15.32	60.00

以上各々エムulsion式中空が微細に均一に良く這入つてゐる。石油エーテル使用量も遠心紡糸機を使用の時より著しく少量を以て好結果を齎し強度伸度に於て優秀なる成績を示してゐる。ロート油はエムulsion式中空形成に當つて最良の結果を與へる。ガソリンを使用しての成績は大體に於て石油エーテルの場合と略同様である事は工業上意義が深い。

次にエムulsion式中空となるべきヴィスコースに有機溶劑と共に諸種の耐水性物質を添加した場合の効果に就て御報告申す事とする。

### クロロプレンラテックス添加の場合

クロロプレンに同量の 2% オレイン酸ソーダ水を乳化劑として混合し 30°C に於て 6 時間重合せしめた。安定劑として 0.5% のアンモニアを用いた。即クロロプレン 50% の溶液である。

クロロプレンラテックスの粒子は天然ゴムラテックスの粒子より其の大きさが比較的小さく且均一である事が添加劑として好都合である。多量に

第 2 表

記號 番號	ヴィ ス コ ー ス に 對 し			乾 燥		濕 潤		濕強/乾強 %
	石 油	エ ー テ ル	ロ ー ト 油	強 度	伸 度	強 度	伸 度	
	%	%	%	g/d	%	g/d	%	
544	0.44	—	0.24	1.77	18.94	1.02	20.54	57.62
555	"	0.44	"	1.85	17.70	1.27	20.12	68.65
556	"	—	0.38	1.84	18.34	1.27	20.58	69.00
557	"	0.44	"	1.70	19.34	1.09	18.50	64.35

使用する時は糸の強度に悪影響を及すが適度に使用する時は其のエムルジョン式中空の生成を助け且糸の強度に於ても乾濕共に相當なる結果が得られる。

尿素フォルマリン縮合物添加の場合

尿素の50%水溶液に36%のフォルマリンを加へ尿素對フォルマリンをモル比1:0.9, 1:1.3, 1:2の3種に混合し少量のアンモニアを加へて18°Cに於て24時間縮合せしめたものをヴィ ス コ ー ス に 添 加 混 和 し、其儘熟成せしめ紡糸を行つた。

第 3 表

記號 番號	ヴィ ス コ ー ス に 對 し					乾 燥		濕 潤		濕強/乾強 %
	石 油	エ ー テ ル	ロ ー ト 油	縮 合 物		強 度	伸 度	強 度	伸 度	
	%	%	%	1:0.9	1:1.3	1:2	g/d	%	g/d	
560	0.35	0.44	0.59	—	—	1.94	23.50	1.38	22.54	71.13
561	"	"	—	0.59	—	1.96	24.88	1.14	23.98	58.11
562	"	"	—	—	0.59	2.04	25.56	1.18	25.00	57.84
563	"	"	—	—	0.59	2.20	19.00	1.35	23.54	61.37
564	"	0.88	0.74	—	—	2.19	21.30	1.39	22.12	63.47
570	0.44	0.65	0.65	—	—	2.14	18.90	1.55	17.60	72.43
571	"	"	"	—	—	2.13	21.82	1.51	16.42	70.90
572	"	"	"	—	—	1.96	17.62	1.48	15.00	75.51

尿素フォルマリン縮合物を添加の場合も亦耐水性濕潤強度に於て立派な成績を示してゐる。而して昨秋の本會に於て申した通り此の縮合物を混合する時にヴィ ス コ ー ス の 熟 成 が 大 に 促 進 せ ら れ る。フォルマリンの使用量の多い縮合物に於ては殊に著しい。上表に於て見ると大體に於て混合モル

比 1:0.9 のものは 1:2 のものより同量を使用した場合に好成績となつてゐる。縮合物の沈澱を速かに且小さく糸條中に出さしむる爲めに凝固浴の温度を 45°C より高く 50°~55°C にしたが、結果が良好である。

### チオ尿素フォルマリン縮合物添加の場合

すべての條件は尿素フォルマリン縮合物使用の場合と同様である。

第 4 表

記號 番號	ヴィスコースに對し					乾 燥		濕 潤		濕強/乾強 %
	石油エ ーテル	ロート 油	縮 合 物			強度	伸度	強度	伸度	
	%	%	1:0.9 %	1:1.3 %	1:2 %	g/d	%	g/d	%	
573	—	—	0.59	—	—	2.03	21.88	1.40	24.10	68.95
574	—	—	—	0.59	—	1.81	12.04	1.25	18.06	69.06
575	—	—	—	—	0.59	2.08	20.64	1.37	25.30	65.87
576	0.44	—	0.74	—	—	1.78	14.80	1.10	17.50	61.80
577	"	—	—	0.74	—	1.76	14.76	1.02	20.00	57.96
578	"	—	—	—	0.74	1.68	15.06	1.16	19.50	69.05
579	"	0.59	—	—	0.44	1.96	19.54	1.11	20.70	56.63
580	"	"	—	—	0.59	2.33	22.78	1.32	22.74	56.65
581	"	—	—	—	0.88	1.80	17.10	1.23	18.34	68.33

チオ尿素使用の場合は尿素使用の場合と大體に於て大差がない。上表に於て 573~575 に於ては瓦斯發生劑を使用せず縮合物を加へたものであるが、石油エーテルを加へた次の 576~578 の場合と比較して、後者は少しく縮合物の量も多いが、瓦斯發生劑を加へてエマルジョン式中空とする時には然らざる場合との間に於て其の強伸度がどの程度迄低下するか大體の見當がつくと思ふ。

### 炭 酸 ソ ー ダ 使 用

第 5 表

記號 番號	ヴィスコースに對し			乾 燥		濕 潤		濕強/乾強 %
	炭酸ソーダ	ロート油	亞麻仁油	強度	伸度	強度	伸度	
	%	%	%	g/d	%	g/d	%	
600	1.33	0.44	—	1.78	18.22	1.10	16.08	61.79
601	"	"	—	1.65	18.96	0.88	13.74	53.33

602	1.47	—	—	1.83	14.10	0.96	12.54	52.46
603	"	—	0.15	1.68	16.46	0.81	15.16	48.21
604	"	—	"	1.87	15.38	0.92	11.98	49.20

上表に於ては紡糸の際の熟成度が幾分若く且凝固浴の酸濃度高く且鹽の量も多い關係上其のエムルジョン式中空が比較的大きく且多く出来てゐるが爲め其の強度及濕潤強度に於て相當其の影響が現れてゐる。炭酸ソーダ使用量を減じ他の條件を良くすれば更に良好の結果は容易に得られると思ふ。亞麻仁油或はロート油はエムジョン式中空生成に好影響を與へるものである。

次に炭酸ソーダ使用のヴィスコースに他の耐水性物質を添加した場合に就て2,3の結果を御報告する。

### 尿素(又はチオ尿素)フォルマリン縮合物添加の場合

第 6 表

記號 番號	ヴィスコースに對し		縮 合 物		乾 燥		濕 潤		乾強/濕強 %
	炭 酸 ソーダ %	亞麻 仁油 %	尿 素 %	チオ尿素	強度 g/d	伸度 %	強度 g/d	伸度 %	
605	1.47	0.15	0.57(1:0.9)	—	1.68	14.62	0.84	13.60	50.00
606	"	"	—	0.57(1:0.9)	1.48	14.02	0.77	13.18	52.03
607	"	"	0.57(1:1.3)	—	1.47	11.98	0.78	13.72	53.07
608	"	"	—	0.57(1:1.3)	1.48	14.90	0.88	12.82	59.46
609	"	"	0.57(1:2)	—	1.48	14.90	0.85	12.74	57.43
610	"	"	—	0.57(1:2)	1.80	17.29	0.79	15.26	43.89
611	"	"	0.57(1:2)	—	1.63	15.40	0.98	13.28	59.51

上表に於ても第5表の場合と同様に炭酸ソーダの使用量も少しく多過ぎる恐あり、エムルジョン式中空が比較的大きく且其の數も多く入りたる爲め乾濕強強度に於て成績が良くない。少しく其の條件を訂正すれば好成绩が得られると思ふ。縮合物を添加するとエムルジョン式中空の生成に好影響を與へる結果瓦斯發生劑も少量になし得る。

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

第 7 表

記號 番號	ヴィスコースに對し			乾 燥		濕 潤		濕強/乾強 %
	炭酸ソーダ %	亞麻仁油 %	石 鹼 %	強度 g/d	伸度 %	強度 g/d	伸度 %	
612	1.18	0.15	0.044	2.04	16.51	1.49	15.84	73.09
613	1.03	"	"	1.52	12.72	0.92	15.02	60.50
617	1.03	"	"	1.34	13.48	0.82	13.67	61.19
618	1.32	"	"	1.21	13.87	0.83	10.82	68.60
619	"	"	"	1.22	14.22	0.85	11.62	69.67

アルミニウム石鹼の皮膜を糸條中に作らしむる方法で、エムルジョン式中空の生成には最有効で従つて中空瓦斯發生劑の使用量も大に節減する事が出來得る。上表に於て 617 以下のものゝ強度の低い原因はエムルジョン式中空が少しく大きく且多く入り過ぎた事に依る。中空が大きく且多く入る程其の乾濕兩強度に惡結果を與へる。條件を是正して強伸度を上昇せしむる事は容易であると思ふ。

以上要するに有機溶劑を用ひても炭酸ソーダを用ひても、ステープル・ファイバー紡糸機を使用しての試験は至極良好なる成績を示してゐる。諸種の耐水性物質添加の場合には更に優秀なる成績が現れてゐる。而して就中尿素フォルマリン縮合物添加のものゝ成績が最効果的に現れてゐる。石油エーテル使用の際の方が炭酸ソーダ使用の場合より、勿論其のエムルジョン式中空の量及大きさにも起因するが強伸度に於て優れてゐる。我々は更にかくして出來たエムルジョン式耐水性ステープル・ファイバーを紡績し或は他の纖維と混紡し織物を製作して其の實際的の得失を試験すべく目下實行中である。次回には其の成績等に就て御報告が出來得ると思ふ。

# 化織式醋酸人造纖維に就て

櫻 田 一 郎

昨年の本會の講演會に於て我々は「纖維素の纖維狀醋酸化と化學纖維」なる題下に講演し、纖維素を適當に前處理して容易に是を纖維狀の儘三醋酸纖維素に變じ得る事を報告し、かゝる纖維狀醋酸化を工業的に實施し得る有力な一の方法はヴィスコース法の人造纖維を纖維狀の儘醋酸化して醋酸人造纖維を製造するに在るであらう事を述べた。

斯の如くして行ふ醋酸人造纖維製造法を簡單の爲に假に化織式醋酸人造纖維製造法と命名し、各方面から研究を行ひつゝあるが、本日は今迄得られた結果の概要を述べる事にする。

## 1. 原料ヴィスコース人造纖維とそれより得られた醋酸人造纖維の強、伸度の關係

此點に關しては塚原君が既に詳細に述べたが、醋酸化を適當條件の下に行ひ反應が支障なく進行すると單纖維の強力は約30%程増加する。しかしそれと同時に醋酸基の導入の爲に纖維の重量は60%増加する。此際纖維の長さは増加せず却つて數%減少する。即纖維の太さは著るしく増大する事になる。

醋酸化に依り纖維の單位の長さの重量が何倍に増加するかを計算する。計算に際し次のような假定をする。

醋酸纖維の醋酸含有率：60%，是は  $C_6H_{10}O_5$  に 2.8Mol の醋酸が結合した事に當る；原料ヴィスコース人造纖維の水分含有率：10%；醋酸化物の水分含有率：3%（即原料に對し5%）；醋酸化に依る纖維長の收縮：5%。

$$\left\{ \frac{162 + (60 - 18) \times 2.8}{162} \times 0.9 + 0.05 \right\} \frac{1}{0.95} = 1.69 \quad (1)$$

(1) 式で162, 60及18はそれぞれ纖維素  $C_6H_{10}O_5$ 、醋酸及水の分子量である。括弧の中は醋酸化に依り重量が何倍に増加するかを示す。其數値は1.60である。(1) 式に依り醋酸化に依つて纖維のデニールが1.69倍になる

事を知り得る。

是等の關係から或ヴィスコース人造纖維を原料にして得られるべき醋酸人造纖維のデニール當りの強度を豫め計算出来る。

$$\frac{\text{醋酸人造纖維の對デニール強度}}{\text{原料ヴィスコース人造纖維のデニール}} = \frac{\text{原料ヴィスコース人造纖維の強力}(1+a)}{\text{原料ヴィスコース人造纖維のデニール} \times 1.69} \quad (2)$$

(2) 式で a は醋化による強力上昇の割合で反應が順調に進行すれば上述の如く 0.3 になる。

今原料に 1.5 d の普通の綿紡用のヴィスコース人造短纖維を用ひるとする。また現在我國の市販品では強力は 3g から 3.8g のものが大部分を占めて居る。今其平均をとり強力 3.4g 即ち強度 2.26g/d として (2) 式に入れると現在容易に得られるべき化織式醋酸人造纖維の強度は 1.74g/d となる。外國の普通の醋酸人造短纖維の強度が 1.5g/d 程度であるから、此方法に依つては容易に外國品より強力の大なるものが出来るわけである。今 a=0 即ち醋化に依り單纖維の強力が上昇しない場合迄考慮に入れると 1.34g/d となる。醋酸人造纖維の用途は棉の代用を目的とする普通のヴィスコース人造短纖維と異つて居るから、外國で實際につくられて居る例を見ても 1.34g/d の強度で充分實用になるのではないかと思はれる。これでも普通の羊毛の強度より大である。

伸度もやはり原料ヴィスコース人造纖維のそれに支配され、好適反應條件の下に於ては是より幾分大となる。

是等の事から化織式醋酸人造纖維製造法に依れば現在のヴィスコース法人造纖維製造装置のみでなく、其經驗知識を其儘完全に有効に醋酸人造纖維の製造に用ひ得る事が明である。

## 2. ヴィスコース人造纖維の醋酸化の實際と 醋化装置

化織式醋酸化は人造纖維の種々の目的に、種々の型式で適用し得る可能性が有ると思はれるが、現在最も手近でしかも必要な問題は羊毛代用の人造紡績纖維をつくる事であるから此點を中心にして我々の實驗結果をもとに考察する。

ビスコース人造繊維を醋酸化するには切断前の無端の状態で行ふ方法と適當の状態に切断して後行ふ方法と當然此の2が考へられる。また原料ビスコース人造繊維を紡績して普通の如く紡績絲をつくり、しかる後はを醋酸化するのも1の方法である。また特種の目的には織布を醋酸化してもよいわけである。是等のいづれの方法も學術的には充分可能性の有る事は塚原君の講演から明であると思ふ。是等を工業的に實施するに當つては其行程に基き次の諸點を考慮するを要する。

#### 化織式醋酸人造纖維製造工程

乾燥ビスコース絲→水に浸漬、壓搾→氷醋酸浸漬、壓搾の反覆→醋酸浴



#### 化織式醋酸人造纖維

- 左、ビスコース法人造纖維を10cmの長さに切断した後醋酸化したもの
- 中、ビスコース法人造纖維を無端の状態で醋酸化したもの
- 右、ビスコース人造纖維を無端の状態で醋酸化し後切断したもの

第1圖

(ベンゼン+無水醋酸+硫酸)浸漬, 醋化, 壓搾→メタノール洗滌, 壓搾  
→水洗, 壓搾→安定化→醋酸人造纖維

上述の工程中 1, 2 段は今後の研究に依り更に簡單化し得ると思ふがとも角種々の有機液體に浸漬し, 是を壓搾する工程が非常に多い。高價な有機液體の損失, 惡臭並に腐蝕性蒸氣の發散, 可燃性瓦斯に依る出火の防止等から云ふも此の操作は密閉式で行ふ必要がある。人造纖維の普通の後處理と異り有機液體を使用するのであるから處理液は水溶液の場合程多量に用ひられない。是等の點を考慮し昨今我々は切斷して後醋酸化すると云ふ方法がより適當ではあるまいかと思つて居る。醋酸化に遠心機を使用すれば安定化に至る迄 1 の装置で行ふ事が出來上記の要求の殆ど總てを滿す事が出来る。液の注入, 排出はすべてパイプで行ひ壓搾の代りに遠心機で除液し反應中は緩く回轉攪拌して醋化液を循環せしめる。

切斷物を醋酸化する方法は最初我々は實際に行ひ得ないのではないかと思つた。と云ふのは普通市場にあるような形の切斷人造短纖維を醋酸化すると工程中に捲縮が生じる爲に纖維が相互に纏れ合つて實際上開棉出來ないような形になつてしまう。しかし切斷してから水中で攪拌したり, ぼごしたりする事なしに其儘纖維が可なり平行に配列した状態で遠心機中で醋酸化すると纖維は纏れ合ふ事少く, 4cm に切斷して醋酸化したものは綿紡の機械で, 10cm に切斷したものは絹紡の機械で開棉試験を行つたがいづれも大した支障なしに是を行ふ事が出來た。現在遠心機は 1 回に製品が約 2 封度出來る程度の小さいものしか用ひて居ないが近く 10 封度の機械が出來る筈である。醋酸纖維素の製造工場では工場の 1 單位が約 200 封度程度であるから 10 封度の装置でも 1 單位の約  $\frac{1}{20}$  はある事になり此意味では中間試験として充分であると思ふ。また實際問題として此遠心機を用ふる醋化は 1 日に 3 回或はそれ以上運轉出來るから普通の方法と異り可なり能率的な筈である。

無端の人造纖維の総狀醋酸化は既に 1 回 10 封度程度の試験を數回行ひ好結果を得たが, 實驗室でも連續的に行ひ得ず, 壓搾其他の操作が幾分煩雜であるから一時中止して居る。しかし此方法も將來大に研究して見るつもり



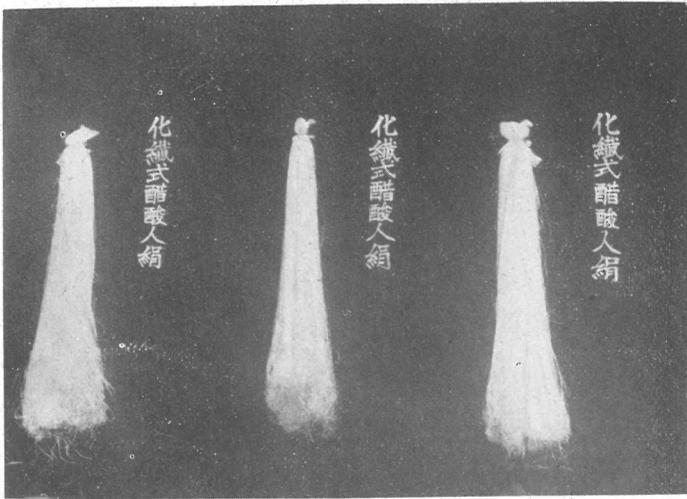
左、ステープルファイバー糸 40/2 の酢化物  
 中、化織式醋酸人造絹絲の絹紡法紡績糸 40/2  
 右、ヴィスコース法ステープルファイバー糸 40/2

第 2 圖

である。

次にヴィスコース紡績絲の醋酸化に就て簡単に述べる。紡績絲は縷状で醋酸化した。此際問題になつたのは醋酸化した絲の繰り返へしが充分よく出来るかどうかと云ふ事であつた。主として 40S 及 40/2s の絲を醋酸化して繰り返へし試験を行つたが、もとの絲より幾分困難であると云ふ程度で繰り返へし得る。斯くして繰り返へした絲を用ひ小さい試織機で織布試験を行つた。可なり絲切れが多かつたそうであるが是は今すこしく熟練して、縷の醋化がより均一に進行するようになり、乾燥法を改良すれば避け得られると思ふ。また絲の後處理に依つても繰り返へしや織布はもつと行ひ易くなると思はれる。目的に依れば紡績絲の醋酸化も實際問題になるのではなからうか？醋酸化人造絹絲を此方法でつくれば、繰り返へしの問題が一番大きいと思はれる。反應を均一に行ふ爲に攪拌すれば毛羽立はまぬがれにくいであらう。

織布も最初から醋化するつもりで粗く織つて置いて後を行へば應用の途があると思はれる。此目的に織られた特別の織物の醋化試験はまだ行つて居ない。



化織式醋酸人絹  
 ヴィスコース法人造絹絲を醋酸化したもの

第 3 圖

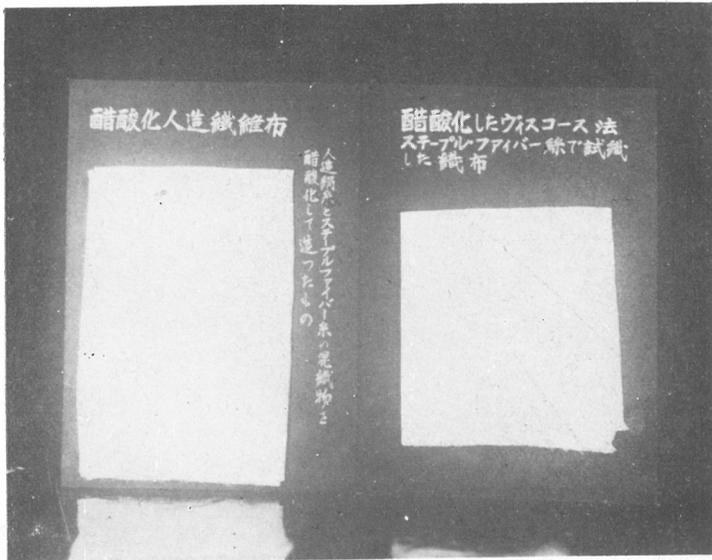
### 3. 單纖維及絲の性質

單纖維の引き延ばしの仕事として測定された弾性が普通のヴィスコース法人造纖維より遙に優秀であり、羊毛にも勝る事は根岸君が講演したところである。斯の如く弾性が大である事は織物に豊かな感じを與へ耐皺性を大にする事は疑ひないと思はれるが、ヤング率は相當大で硬く、定量的に表現する方法はないが普通の人造纖維に比べて幾分脆いようである。此點は今後改良すべく實驗する豫定である。

化織式醋酸人造纖維には容易に捲縮を與へ得るのであるが、此捲縮は幾分粗であり、僅の外力により羊毛のそれより容易に失はれる。回復力は相當大きいのであるが此點も今後尙改良を要する。

水に潤はされにくい事は化學構造上當然であり、また濕潤強力と乾燥強力の比の大きい事、即ち濕潤に依り強力の低下しにくい事は塚原君が既に述べた事である。

次に紡績絲の性質として最初に絹紡法に依るそれを述べる。



醋酸化人造纖維布

左 人造絹糸とステープルファイバー糸の混織物を醋酸化して造つたもの  
右 醋酸化したヴィスコース法ステープルファイバー糸で試織した織布

第 4 圖

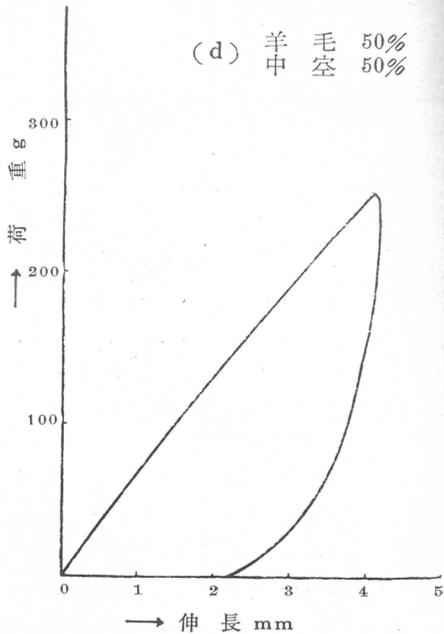
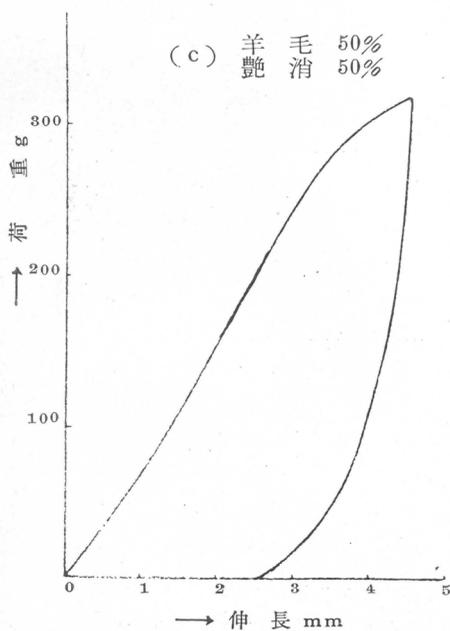
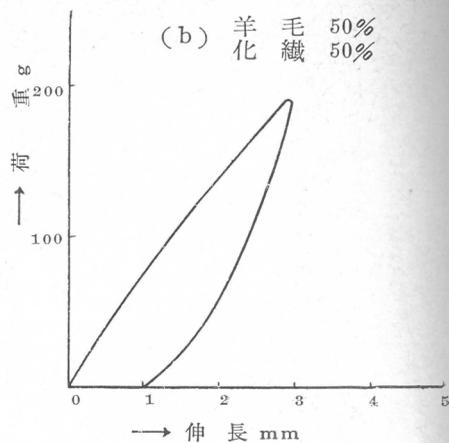
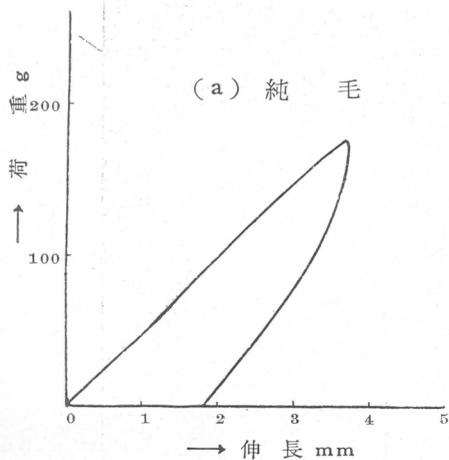
原料は 1.5 d のヴィスコース人造纖維で是を 10cm に切斷し醋化して後絹紡法に依り紡績した。醋化物のデニールは 2.40 d 強度は 1.50g/d であり化織式醋酸人造纖維としては強い方ではない。適當にオイリングして紡績したが始紡、前紡等はヴィスコース法のそれよりむしろ好調子な位で精紡の工程で幾分困難を感じたとの事である。紡績してつくつた糸は 40%<sup>S</sup> であり其強、伸度を普通のヴィスコース法絹紡糸の同番手のものと比較すると次表の如くである。

第 1 表 化織式醋酸人造纖維を絹紡で紡績した糸 (40%) の強伸度

	強 力 g		伸 度 %		強度 乾 g/d	濕強 乾強
	乾	濕	乾	濕		
化織式醋酸纖維素絲	192	121	8.6	9.5	0.77	0.63
ヴィスコース紡績絲(40%)比較	359	179	13.5	15.2	1.32	0.50

即ち乾燥強力はヴィスコース法のその60%弱、濕潤強力は70%弱である。強力がヴィスコース法のそれより低いのは當然で、本講演のはじめにも述べた如く醋酸人造纖維は一般に強力の大である事を目的として居ない。

第5圖 純毛絲及種々の人造纖維50%を混合した紡績絲の引き伸し仕事の弾性



次の研究はメリノ羊毛に化繊式醋酸人造繊維を混じて紡績して $\frac{2}{32}\%$ なる番手の編絲をつくり、それを純毛絲及2種のヴィスコース式人造短纖維を同様に混じて紡績した同番手の編絲と比較した。乾燥並に濕潤時に於ける強伸度は第2表の如くである。

第2表 化繊式醋酸人造繊維並に2種のヴィスコース式人造纖維と羊毛の混紡絲の強伸度

(絲は $\frac{2}{32}\%$ 編絲)

絲のデニール	強力 g		伸度 %		強度 g/d	濕潤強度と乾燥強度の比
	乾	濕	乾	濕		
純メリノ羊毛絲	522	269 289	24.2	48.6	0.515	1.07
混合割合 羊毛8:人纖2	化繊式	545 318 270	20.9	48.5	0.586	0.85
	某社艶消	587 417 295	22.0	38.2	0.711	0.71
	某社中空	512 318 245	20.2	43.9	0.620	0.77
混合割合 羊毛5:人纖5	化繊式	520 341 215	14.1	20.0	0.657	0.63
	某社艶消	595 569 305	18.2	23.4	0.955	0.54
	某社中空	560 452 258	15.2	17.7	0.809	0.57

此表の結果を見れば羊毛に人造纖維を混合すると乾燥強度は常に純毛絲より大になる。濕潤強度はヴィスコース法の普通の艶消纖維を混合した時だけ羊毛より大であり、他はすべて低下して居る。濕潤強度と乾燥強度の比は純毛が最も大で1より大きい。化繊式が是に續く、普通のヴィスコース式が最も劣る。しかし濕潤強度の絶対値は是が最も大である。

次に根岸君が引き伸し仕事の弾性を單纖維に就て試験したのと同様に、是等の混紡絲の引き伸し仕事の弾性を測定した。其結果は第5圖 a, b, c, d 及第3表の如く、化繊式醋酸人造纖維を50%混ぜたものゝ弾性率最も大で純毛是に續き、中空纖維、艶消纖維の順で低下する。

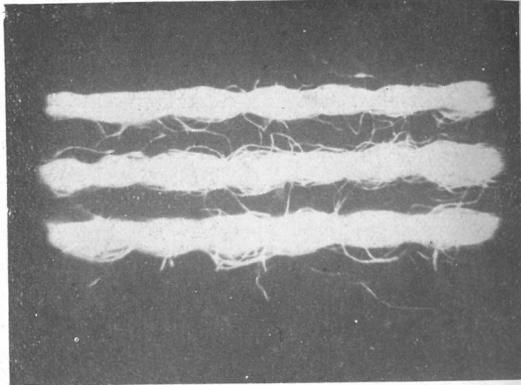
第3表 メリノ羊毛に化繊式人造纖維並に2種のヴィスコース法人造纖維を混合紡績した編絲の伸長仕事の弾性率  
(附加荷重は破壊荷重の60%, 比濕度60%)

試料	弾性率%
純毛	29.8
羊毛5+化繊式5	43.5
羊毛5+某社艶消5	20.0
羊毛5+某社中空5	25.2

是等の結果を見ると單纖維試験に於て見出された優れた性質は紡績絲に於ても、また羊毛と混合した場合にも充分保存されて其性能を發揮すると

思はれる。

また化繊式醋酸人造繊維が普通のヴィスコース式のものに比べて豊かな、  
温い感のする、また  
保温性の大きい織物  
を與へるであらう事  
は次の寫眞(第6圖)  
から明瞭に認められ  
る。即ち圖はやはり  
上の純毛絲と、羊毛  
に當量の人造纖維を  
混合紡績した絲の低  
い倍率の顯微鏡寫眞  
であるが、普通の艶  
消絲を混ぜたものが  
一番瘦せて細く、化  
繊式醋酸人造纖維を  
混ぜたものが一番太



羊毛と人造纖維の混紡絲

上、メリノ羊毛 5+ヴィスコース法 5  
中、純メリノ羊毛  
下、メリノ羊毛 5+化繊式 5  
圖は同一番手  $\frac{3}{32}$ mm の絲であるがヴィスコース法の纖維を混ぜたものは瘦せて細く、化繊式を混ぜたものは太く、豊である。

第 6 圖

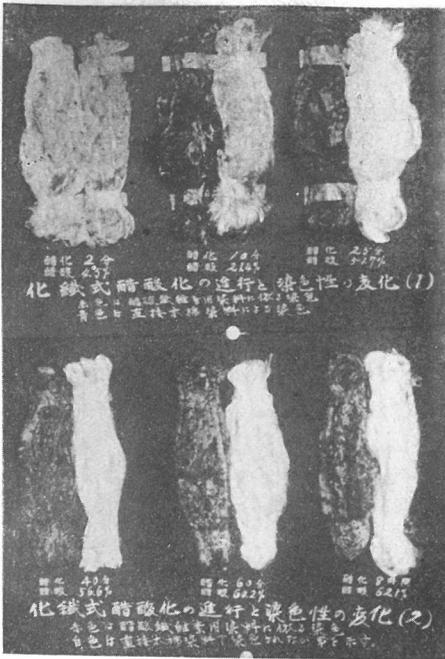
く豊に見へる。是は化繊式醋酸人造纖維の有する弾性と捲縮にもとづく。

#### 4. 染 色 性

纖維の實用的の性質の1として重要なのはその染料に對する性質である。醋酸纖維が用途があまり大でない時代には普通の染料では染着せず、しかし他の纖維に對しては染着力を有しない獨特の染料で美しく染着すると云ふ事はその有利な性質として誇り得たが、醋酸纖維の大きい用途を目的とし、その特有の染料が高價な事を思ふとこれは同時に大きい缺點である。故に染色性は特に此場合に非常に重要視されなければならない。

化繊式醋酸人造纖維で最初に問題になつたのは、是は三醋酸纖維素であり、是が普通のアセトン可溶性の醋酸纖維素の染料で染色出来るかどうかと云ふ事であつたが實驗の結果充分よく染色出来る事を知つた。色調は普通の醋酸纖維より幾分淺い。

次に醋酸化度の變化に依る染色性の變化を詳細に調べて見たが興味有る



(上段) 化繊式醋酸化の進行と染色性の變化 (1)

左, 醋酸纖維素用染料に依る染色  
右, 直接木棉染料による染色

左	中	右
醋酸 2分,	醋酸 10分,	醋酸 25分
醋酸 4.5%,	醋酸 21.4%,	醋酸 51.7%

(下段) 化繊式醋酸化の進行と染色性の變化 (2)

左	中	右
醋酸 40分,	醋酸 60分,	醋酸 8時間
醋酸 56.6%,	醋酸 60.2%,	醋酸 62.1%

第 7 圖

事實を見出した。其結果を簡単に述べる  
と次の如くである  
醋酸化の初期で醋酸含有率が4~5%附近迄は醋酸纖維の染料 Celliton fast redで極く僅かしか染色されないが10%を超えると各部分が相當不均一に可なり濃く染色され、20%を超えると相當濃く殆ど全體染色され、各個處に染色の淡い部分を  
残し次第に均一に染色されるようになり、45~50%附近で全體一様に均一に、しかも濃く染色され、色調は普通の醋酸人造纖維を染色した場合と殆ど同様で

ある。60%に近づくと全體均一に染色されるが色調は明る淡くなる。染色した纖維の断面を顯微鏡下に觀察すると濃く均一に染色される場合は染料は内部迄滲透して居るが、醋酸化度が進み染色が淡くなりはじめると纖維の中央部は染色されなくなる。即ち明瞭に層をなして表面の近くのみが染色される。表面の近くと云つても體積にすれば全體の半分程度が染色されて居る。纖維の内部迄染色されたものはキシロール等の有機溶劑で割に容易

に染料が洗ひ出されるが、周囲のみが染色されたものは強固で染料は溶出されにくい。

醋酸纖維素用の染料の他に直接染料に依る染色試験も行った。2~3%の醋酸化に依り既に各處に染着しにくい部分が出現し30%近く染色が進む迄は次第に其程度が著しくなり醋酸含有率50%附近迄は大部分は純白で殆ど全く染色されず多少染め着く部分が極めて僅に點在する。それ以上は純白で染着されない。直接染料に依る染着性は出来上つた試料の乾燥法其他に依つても可なり支配されるようである。



種々の染料に對する染色性を與へられた醋酸式醋酸人造纖維  
第 8 圖

- (下段) 左, 原料纖維  
 中, 直接染料に依る染色  
 右, 醋酸纖維素用染料に依る染色
- (上段) 左, 「動物質化」した纖維  
 中, 「動物質化」して酸性染料で染色した纖維  
 右, 「動物質化」しないと酸性染料で殆んど染色されない

次に我々は化繊式醋酸人造繊維の染色性の鹼化に依る變化に就て試験した。其結果適當條件の下では醋酸含有率を高々10%低下せしめるだけで直接染料によく均一に染色されるようになる事を見出した。此際醋酸纖維素染料に對する染色性もむしろ増加し均一に染色出来る。

尙此様な鹼化處理に依り強力は低下せず、耐水性も殆ど變化が無い。また醋酸含有率は低下して居るが、それはほぼ普通の醋酸人造繊維のそれに匹適し、耐水性、彈性等はいちゞるしくは失はれず、繊維の柔軟性は幾分増加して居ると思はれる。

尙我々は此繊維に對し堀尾君の方法に依り所謂動物質化を行つたところ其繊維は豫期通り美事に酸性染料に依る染着性を獲得した。即ちかくして得られた化繊式醋酸人造繊維は普通の醋酸人造繊維とほぼ同様の醋酸を含有し醋酸纖維素用染料、木綿直接染料及酸性染料で自由に染色出来る。此方面の研究は昨今着手したばかりであり今後大に研究を續けるつもりである。

## 5. 薬品の回収其他の問題に就て

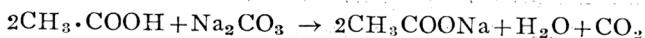
最後に溶劑回収其他の問題に就て一言する。既に述べた如く我々が醋酸化に用ふる浴はベンゾール+無水醋酸+硫酸である。醋酸化に依り、エステルとして結合したと等量の醋酸が生成する、



また原料纖維素は醋酸で濕潤して居るから、其醋酸が全部廢酸中へ入つて来る。其處で廢酸はベンゾール+醋酸+無水醋酸+硫酸となる。醋酸約1%とベンゾール約99%の混合物が共沸點をつくるのであるから上記の混合物を蒸溜すると精密な分溜管を附けなくても約5%の氷醋酸と95%のベンゾールと微量の無水醋酸を含有した蒸溜液が得られる。此蒸溜液は無水醋酸と硫酸を添加して其儘次の醋化に使用出来る。5%程度の氷醋酸は實驗上反應を均一に進行せしめるのに有効である位で決して害にはならない。蒸溜殘液は無水醋酸と氷醋酸と硫酸からなつて居るが是は水に依り稀釋された醋酸の再生に有効に利用出来る。廢酸は普通法に依る醋酸化の場合の如く水で稀釋されずまた過剰が無益に氷醋酸にならない。

今1つ回収の可能性として考へられるのは廢酸中の氷醋酸と硫酸のみを

中和し無水醋酸を残す事である。是は我々の實驗結果 20°C 以下の溫度で炭酸曹達の計算量を用ふる事に依り行ひ得る。



醋酸曹達は 3 分子の結晶水をとるから反應で出來た水は固體の醋酸曹達に結合し、無水醋酸を分解しない。即ちかくして無水醋酸を含有するベンゾールが容易に回收出来る。固體の醋酸曹達に附着して残つたベンゾールは容易に蒸溜で回收出来る。醋酸曹達は其儘で市場價值を有し、また必要があれば無水醋酸を製造する際の貴重な中間化合物である。

藥品の回收は本法を行ふ工場が無水醋酸を如何なる方法で供給するか依り適當に定められるべきである。

# 閉 會 の 辭

伊 藤 万 助

僭越ながら只今より閉會の辭に移ります。

日本化學纖維研究所及び光棉研究會が過去1年間に果した業績を今日發表する機會を得ましたことは私共の非常に幸ひとするところであると共に御多忙中に拘らず御熱心なる多數皆様の御參同を得ましたことは厚く感謝するところでございます。

御承知のごとく現下の時局に當りまして、私共纖維産業に携つてゐる者の責任はまことに重且つ大なるものがあります。冀くは化學纖維研究所及び光棉研究會の趣旨とするところに御賛同の上、御鞭撻、御後援を賜はらんことを、この席上に於いて更に御願ひする次第でございます。

簡單ながらこれを以て閉會の御挨拶に代へる次第であります。(拍手)



# 過去1年間に發表した報告の概要

昭和12年(1937)10月より昭和13年(1938)9月迄

過去1年間に化學纖維研究所關係の仕事として行はれた研究のうちで既に内外の種々の學術雜誌に報告の掲載されたものゝ内容の概要を抄録した。各報告は下の如くに分類して配列した。總報告數53である。昨年(昭和12年)の化學纖維研究所の講演會で講演した報告は省略した。

1. ヴィスコースに関する研究	7
2. 醋酸纖維素に関する研究	2
3. 種々の纖維素誘導體製造に関する研究	0
4. 種々の化學纖維に関する研究	2
5. パルプ及纖維素原料に関する研究	6
6. 纖維素及其誘導體に関する基礎的研究	15
7. 纖維素其他の纖維狀物質に関するX線圖的研究	3
8. 纖維の機械的性質に関する研究	3
9. 雜 (講演, 綜説, 時評等)	5
10. 歐 文 報 告	10
合 計	53

## 1. ヴィスコースに関する研究

### 1. 喜多源逸及び其の共同研究者のヴィスコースに関する研究 第74報

硫化曹達を含むアルカリ浸漬液を使用して作れるアルカリ纖維素老成に於ける所謂纖維素粒子の崩壊に就て

關 厚二・小日向定夫・石川弘夫

第69報(工化, 1936, 39, 949)及第71報(工化, 1937, 40, 78)に於て浸漬液に硫化曹達を添加するとヴィスコースの粘度を著しく低下することを示した。本報に於ては主として此粘度低下の原因を追究する。

硫化曹達を含有する苛性曹達溶液及び含有せざる苛性曹達溶液に薄葉紙を浸漬し, 作られたるアルカリ纖維素を空氣中及水素氣流中にて種々なる時間老成し, 次に夫より纖維素を再生し夫の銅アンモニア溶液粘度及銅價

を測定した。また粘度より櫻田氏のf-價（工化, 1932, 35, 1103）を算出し見掛けの比容積の比較を行つた。實驗結果から次の事實が知られた。

- 1) 硫化曹達の粘度低下作用は浸漬中には現はれない。
- 2) 硫化曹達の作用は空氣中にて老成する際に初めて現はれる。即ち硫化曹達を含有する老成アルカリ纖維素より再生した纖維素は硫化曹達を含有せざるものに比し低粘度であり且高い銅價を示す。
- 3) 水素氣流中で老成を行ふと硫化曹達の影響は殆んど認められぬ。
- 4) 銅アンモニア溶液への溶解曲線は再生纖維素のf-價さへ等しければ略々同一であつて、硫化曹達含有浸漬液から得られたか、或は通常の浸漬液から得られたかには無關係である。

此等の事實から硫化曹達は纖維素の酸化を接觸的に促進すること、言換へれば誘導酸化を行ひ老成の効果を促進するものと推定することが出来る。主要なる實驗數値は下表の如くである。

#### 實 驗 結 果

	浸漬液中の Na <sub>2</sub> Sの含量%	老成 時間	銅 價	銅アンモニア 溶液の相對粘度	f-價
空氣中老成(25°)	0	0	0.122	3.76	220
	0	2	0.113	3.44	195
	0	8	0.134	3.07	166
	0	24	0.200	2.64	131
	0	48	0.474	2.39	111
	2	0	0.211	3.48	199
	2	2	0.570	2.44	115
	2	8	0.800	2.00	80
	2	24	0.895	1.94	75
	2	48	0.907	1.82	65
水素氣中老成 (25°)	2	2	0.327	3.54	203
	2	6	0.371	3.00	160
	2	24	0.410	2.65	132
	2	48	0.384	2.57	126

(工化, 1937, 40, 823)

## 2. 喜多源逸及び其の共同研究者のヴィスコース

### に關する研究 第75報

數種の鹽類水溶液による前處理が纖維素  
の溶液粘度に及ぼす影響

關 厚二・小日向定夫・石川弘夫

強き粘度低下作用を持つ硫化曹達は還元性であると同時にコロイド的に

みて解膠力を持つ。此解膠能力が粘度低下に關係あるか否かを檢するため本報では夫々還元性、解膠性或は兩者を兼備する可溶性鹽溶液に薄葉紙を浸漬した後空氣中及水素氣中にて貯へ洗滌乾燥後粘度を測定した。使用した鹽類は  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$ ,  $\text{KSH}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等で、此等の 2.25モル溶液に薄葉紙を  $20^\circ$  で 24時間浸漬し、元重量の 3 倍に壓搾し更に夫を空氣中及水素氣中にて  $20^\circ$  で 24時間放置し粘度を測定した。すると解膠性だけしか持たない鹽、例へば  $\text{KSCN}$ ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  は何等粘度低下作用を示さなかつた。即ち之から見ると粘度低下作用のある物質は先ず空氣中の酸素に依つて自己が酸化されることが必要で、夫が纖維素の酸化を誘導し、此酸化が粘度低下の主原因をなすと云ふ前報の決論を確めた。實驗數字の概要は下表の如くである。

銅アンモニア溶液相對粘度

處理劑	24時間浸漬直後	48時間浸漬直後	24時間浸漬 24時間空氣中放置	24時間浸漬 24時間水素氣中放置
$\text{Na}_2\text{S}$	5.53	5.43	4.71	5.43
$\text{NaSH}$	5.90	5.11	4.74	5.16
$\text{KSH}$	6.05	5.34	5.06	5.61
$\text{KSCN}$	5.80	5.80	5.70	—

(工化, 1937, 40, 824)

### 3. 喜多源逸及び其の共同研究者のヴィスコース に關する研究 第76報

硫化ソーダを含むアルカリ浸漬液を使用した  
ヴィスコースの粘度と老成時間及溫度との關係

關 厚二・石川 弘 夫

硫化曹達を含むアルカリ浸漬液を用ひて得たるヴィスコースの粘度を老成時間及老成溫度の函數として表示すると、既に普通に得られたヴィスコースに對して中島氏(工化, 1932, 35, 867), 岩崎氏(工化, 1933, 36, 1238)及 Pitter (J. Soc. Dyers & Col., 1935, 51, 21) により提出され、實際に檢討された關係式に矢張りよく一致することが確められた。即ちヴィスコースの最低粘度の對數  $\log \eta$  と老成時間の對數  $\log Z$  とは直線關係を示し(中島・岩崎), 次に  $\log \eta$  は老成溫度  $t$  と直線關係を示し(岩崎), また  $1/\log \eta_{\text{abs}}$  と  $Z$  との關係圖を求めると一點に集中する直線群が得られる(Pitter)。即ち粘度の點から見ても  $\text{Na}_2\text{S}$  を含有する浸漬液を用ひ短期老成にて得られたヴィスコースは常法にて得られたヴィスコースと同一の粘度的關係を

示すことが分る。即ち硫化曹達の粘度低下機構は普通の老成の粘度低下機構と殆ど同一であらうと推定される。

硫化曹達含有浸漬液を用ひて得たヴィスコースの最低粘度( $\eta$ )と老成時間(Z)及老成温度(t)との關係

老成温度 (t)	老成時間 (Z)	相對粘度 ( $\eta$ )	log Z	log $\eta$	ヴィスコース製造條件
20°	1	41.4	0	1.617	薄葉紙 10g を 100g の浸漬液 (17.1% NaOH, 2% Na <sub>2</sub> S) に 20° にて 24 時間浸漬す。30g に壓搾し粉碎, 老成し 5g の CS <sub>2</sub> を加へて 23° で 3 時間加硫し次に溶解して纖維素 7.5%, アルカリ 6.5% のヴィスコースとなす。
	2	26.1	0.301	1.417	
	4	13.3	0.602	1.124	
	8	7.0	0.903	0.845	
23°	1	31.8	0	1.502	
	2	13.2	0.301	1.120	
	4	8.4	0.602	0.924	
	8	4.9	0.903	0.690	
30°	1	14.5	0	1.161	
	2	9.9	0.301	0.996	
	4	4.4	0.602	0.643	
	8	2.3	0.903	0.362	
40°	1	8.9	0	0.949	
	2	3.8	0.301	0.580	
	4	1.7	0.602	0.230	
	8	1.3	0.903	0.114	

(工化, 1937, 40, 825)

#### 4. 喜多源逸及び其の共同研究者のヴィスコースに関する研究 第77報

ヴィスコース式人絹の耐水處理に就て

陶山英成

ヴィスコース式人絹の欠點たる耐水性の微弱な點を改良せんとする所謂耐水處理に關して試験した結果を報告してゐる。本報にて扱はれた處理劑は尿素・フォルマリン系樹脂, 乳化パラフィン及醋酸アルミニウム等である。實驗は人絹布に就て行つた。試験された性質次の如し。

1. 防水性 (ピペットからの滴が布に完全に吸収される迄の時間を測定する)
2. 吸水度 (水に浸漬した布を濾紙にて脱水し, 秤量し, 重量増加を以て吸水度とする)
3. 乾燥速度 (吸水せる布を一定の乾燥條件の下に置き各時間の重量減を測る)
4. 濕潤強度及濕潤伸度
5. 形の保持性

得られたる主なる實驗結果次の如し。

1. 樹脂だけでは防水性は充分ではない。防水性に對してはアルミニウム鹽特に醋酸アルミニウムが最も有効である。

2. 吸水性は防水性と大體逆行する。

3. 乾燥速度は處理の如何には無關係であつて唯吸水量のみに支配される。即吸水量大であれば乾燥速度も大である。

4. 樹脂其他の藥品にて處理した布の乾燥強度は未處理布の夫に比し15~30%減少する。また濕潤強度は乾燥強度より40~50%小さい。此關係は無處理布の場合と同じである。しかし糸(117d)の場合では乾濕強度(g/d)は共に無處理糸より僅かに大きい(但し處理によるデニールの増加を無視す)。

5. 2, 3ヶ月放置しても處理布の強度は變化を受けない。

6. 尿素・フォルマリン樹脂處理を行つた布の乾濕伸度は無處理物より幾分小さい。

最も良好な處理法として次のものを擧げてゐる。

處理液 A { 尿素 50%水溶液 120部 水 200部 ロー卜油 3部  
{ フォルマリン 35%水溶液 115部 水 100部

處理液 B 醋酸アルミニウム 0.1% 水溶液

人絹布をAにて常溫で10分浸漬し、過剩の液を除き醋酸ガスを10分間通じ、20分放置し、B液に常溫で10分浸漬し過剩の液を除き60°~70°で2時間加熱乾燥する。以上の處理を行つた布では

防水試驗結果——水滴は吸収されずに乾燥する。

吸水試驗結果——吸水度は未處理布の $\frac{1}{2}$ で耐石鹼性を示す。但し乾・濕の強・伸度は未處理布よりは稍劣る。

(工化, 1938, 41, 222)

## 5. 喜多源逸及び其の共同研究者のヴィスコース に關する研究 第78報

### 合成樹脂處理によつて耐水強度を高める試み

小 西 行 雄

尿素・フォルムアルデヒド樹脂を用ひて人造纖維の耐水強度を高める試みを100程行つたが、處理物の濕潤強度は未處理物の乾燥強度の80%以上に高め得なかつた。所が尿素的の代りにチオ尿素を用ひると之より優秀な結果が至極容易に得られたので本報では特にチオ尿素・フォルムアルデヒド樹脂處理に就て述べる。

最初にチオ尿素・フォルムアルデヒドの初期縮合物が不溶解縮合物に到達する迄の時間を種々なる鹽基性物質及アルコール類の添加の下に調べて

ゐる。今1つ豫備試験として不溶性縮合物を生成し初めた試料をガラス面に塗布して夫から出来る皮膜の耐水性及ガラス面への附着力を觀察した。其結果酸性物質(例へば鹽化アンモン等)を添化すると皮膜の耐水度は良くなるが、ガラス面への附着力は減退する。

#### 樹脂縮合物に依る織布處理試験

經緯共にス・フよりなるモスリンを試験布に使用した。初期縮合物溶液の組成はフォルムアルデヒド/チオ尿素の分子比  $\frac{2}{1}$  及び  $\frac{1}{1}$  であつた。添加塩基性物質としてはエチレンジアミン或はアンモニアを用ひ或者には更に鹽化アンモンを添加した。

分子比  $\frac{2}{1}$  の處理液：

チオ尿素45.6g, フォルマリン(40%) 96.0cc, 水74.4cc. 記號H<sub>3,s</sub>

分子比  $\frac{1}{1}$  の處理液：

チオ尿素30.4g, フォルマリン(40%)128.0cc, 水46.4cc. 記號H<sub>1,9</sub>

含水率25~30%の布を不溶解物の生成し初めた處理液中に5分間浸漬し元の重量迄絞る。30~60分間放置し後30分間加熱硬化せしめる。此間の溫度變化は115°→127°である。硬化の終つたものは10日後強力を測定した。

耐水効果はH<sub>3,s</sub>の方がH<sub>1,9</sub>より有効であつた。また鹽化アンモンの或適量にて耐水強度は最高點を示した。最良成績下の如し。

	耐水 強力	原布の 乾燥 強力
處理液(H <sub>3,s</sub> + En 6cc)100ccに對し20%NH <sub>4</sub> Cl 2.5cc	16.9kg	14.7kg
〃 (H <sub>3,s</sub> + Amm6cc)100ccに對し20%NH <sub>4</sub> C 11.0cc	15.8kg	〃

(強力は2cm巾の布の強力)  
(工化, 1938, 41, 226)

## 6. 喜多源逸及び其の共同研究者のヴィスコース に關する研究 第79報

### 人造纖維のデフェニルチオ尿素樹脂處理及び樹脂處理を施した人造纖維の吸水性に就て

小 西 行 雄

#### I デフェニルチオ尿素・フォルムアルデヒド樹脂

炭素数の多いチオ尿素とフォルムアルデヒドとの縮合物は更に疎水性が大きいであらうと考へて sym- デフェニルチオ尿素とフォルムアルデヒドの縮合物につき試験を行つた。デフェニルチオ尿素をピリジンに溶解し湯

煎上でフォルムアルデヒドと縮合せしめ得られた初期縮合物溶液中にモスリンを浸し127°にて硬化した。

デフェニルチオ尿素とフォルムアルデヒドとより得られる樹脂は酸性氣中で硬化さすと水に對して極めて強い。しかし之にて處理された布は原布に比して決して勝つた濕潤強力を示さなかつた。(處理布強力6Kg, 未處理布強力7.2Kg)

## II チオ尿素, デフェニルチオ尿素樹脂にて處理した布の吸水性

(A) フォルムアルデヒド/チオ尿素=3/1(分子比)にて處理したものは吸水性が小で木綿に匹敵する。しかし分子比4/1になると吸水性は増す。アミドステアリン, ステアリン酸アンモン及脂肪アルコールを添加したものは水と接觸しても重量の増加を示さぬ。

(B) デフェニルチオ尿素で處理されたスフモスリンの吸水性は無處理物と殆ど變らない。しかしチオ尿素樹脂で處理したものより濡れにくい。

(C) 普通の防水劑のみで處理したものは濡れにくい, 吸水量は無處理のものと同異がない。夫の濕強度も無處理のものと同變らない。

此實驗から濡れ難さと強力の耐水性とは無關係であることが分る。

(工化, 1938, 41, 513)

## 7. 喜多源逸及其の共同研究者のヴィスコース に關する研究 第80報

### 人造纖維の合成樹脂處理に於ける種々の 物質添加の影響に就て

小 西 行 雄

チオ尿素系樹脂液中に種々なる物質を入れ之にて處理した纖維の熱水に對する抵抗性を調べた。チオ尿素で處理した布は3日間冷水中に放置しても強度は減少しないが97°の水で處理すると著しく其強度を失ふ。そこで種々なる添加物が此熱水處理に對する抵抗性に如何に影響するかを調べてみた。次表中Foは冷水中の強力, Fwは熱水處理後の強力である。

チオ尿素フォルムアルデヒド 縮合物溶液に對する添加物	Fo Kg	Fw Kg	原布濕強力
なし	17.4	10.4	7.2
アンモニウム石鹼(ステアリン, オレイン, アビエチン酸 アンモニウム)	17~18	14	7.2
重金屬鹽 (Co, Cu, Fe <sup>II</sup> , Fe <sup>III</sup> , Mg, Ba, Mn, Zn 鹽)	17.9	13.9	7.2

酸化劑 (ヨード, 過酸化水素)

影響なし

他の合成樹脂 (石炭酸-, ナフトール-, チフェニル尿素- フォルムアルデヒド樹脂, フタル酸, グリセリン樹脂)

不結果

エチレンジアミン

不結果, 但少量の時Foは上る。

次にフォルムアルデヒド/チオ尿素の分子比 2/1.2にしたが効果はなかつた。またモスリンを豫め稀薄苛性曹達, 鹽酸, 過鹽素酸, タンニン酸溶液にて處理すると結果は却つて悪くなる。

(工化, 1938, 41, 515)

## 2. 醋酸纖維素に關する研究

### 8. 二次的前處理を行ふ纖維素の纖維狀醋酸化

谷口政勝・櫻田一郎

無水醋酸-硫酸-ベンゾール浴に依り纖維狀三醋酸纖維素を製造する場合, 豫め纖維素を水, 醋酸, 酒精, 木精, グリコール等で前處理をして置く必要がある。所が之等の前處理液は 100% の水醋酸以外何れも多かれ少かれ反應液たる無水醋酸と化學反應を起し之を消費する爲無水醋酸の損失は免がれない。そこで著者等は纖維素の前處理を行つた後, 無水醋酸と全く反應しないベンゾールで更に處理して, 前處理液をベンゾールで置換せしめ, 然る後常法に依り纖維狀醋酸化を行つた所, 反應は非常に圓滑に進行した。この爲無水醋酸の量をよく節約する事が出來殆ど理論量に近い分量で醋酸化を行ふ事が出來た。この場合第二次處理液として用ひたベンゾールは第一次前處理液とよく混合し且無水醋酸と反應せず又生成醋酸纖維素を溶解しない性質を利用したもので, ベンゾール以外でもかゝる性質を有するエーテル, トルオール, 四鹽化炭素等何れを第二次處理液として用ひても差支へない。

(工化, 1938, 41, 132)

### 9. 第一次アセトン及びクロロホルム可溶性醋酸

纖維素の製成

谷口政勝・櫻田一郎

前に著者等の發表した醋酸纖維素の溶解機構に關する見解に基き, 普通工業的に用ひられる醋酸浴に依り直接にアセトン可溶性纖維素を製成することに成功したので, 其製造方法並びに製品の溶解機構に對する檢討考察結果に就て述べる。製品は通常第 2 次アセトン可溶性醋酸纖維素の溶

劑たるアセトン、醋酸メチル等に可溶性であるのみならず、クロ、ホルム、四鹽化エタン等の三醋酸纖維素の溶劑に對してもすべて可溶である。

(工化, 1938, 41, 134)

### 3. 種々の纖維素誘導體製造に 關する研究

研究は行ひつゝあるも本年度間には是に關し發表せる論文なし。

### 4. 種々の化學纖維に關する研究

#### 10. 蛋白質纖維のX線圖的研究と其物理的性質

櫻田 一郎・岡村 誠三

著者自身の製造した蛋白質人造纖維並に他より入手した試料に關しX線圖的並に顯微鏡的に觀察し、また單纖維に關し強・伸度を測定し、彈性曲線をも求めて總括的に下のような結論が下されて居る。

1. ラニタールは普通諸種の雜誌上に報告されて居るような強度及伸度を實際に有し、外觀、觸感等も可なり羊毛に近い。ラニタールを熱水中で伸長處理すると強度を遙に上昇し羊毛と同様或はそれ以上に向上し伸度も著るしくは劣化しない。即牛乳カゼインから乾燥強度が羊毛に匹敵する強・伸度を有する人造纖維を製造する事は少くも學術的には可能である。

2. 大豆蛋白質を原料にする人造纖維は今日漸く研究が緒につきかけた程度であり種々の點でラニタールに劣るが、現在に於ても既に實驗室的には強伸度がラニタールに劣らないものをつくる事は不可能でない。學術的にも工業的にも將來益々眞面目に研究せられるべきである。

3. 大豆蛋白質の紡絲液にヴィスコースを混合する事は紡絲を容易にし、且品質を強・伸度の點で向上する。蛋白質に幾割纖維素を混合しても蛋白質纖維なる特性——其特性も將來確實に把握せられるべきであるが——を失はないかと云ふ事を學術的研究に依り明瞭にする必要がある。

5. 海藻から優良な人造羊毛が出来ると或方面で研究宣傳されて居るが、著者等の試験した2試料はいづれも人造羊毛でなく、天然羊毛其儘であり人造纖維は痕跡も含有されて居ない。

6. 種々の魚肉或は海産動物の肉質部の蛋白質は分子構造或はミセルの配列と云ふ點から見て牛乳カゼインや大豆蛋白質よりも天然羊毛に近い。また魚肉を溶解する事は實驗室的には少くも大豆蛋白質と同程度に容易であ

り、水産國たる我國では今後各方面から慎重に研究せられるべきである。

7. ヴィスコースに蛋白質を混合紡絲すると蛋白質と纖維素は各々獨立に結晶格子を形成する。(人絹界, 1938, 6, 374)

### 11. 國產及外國の數種の人造短纖維の顯微鏡寫眞

#### 近 土 隆

國產の7種の普通の人造短纖維, 中空人造短纖維及外國の艶消Aceta, Cisalfa, Artilana, Vistra XT 及國產試製 Vistra XT 類似品の諸種の顯微鏡寫眞を掲げて其特徴を示したものである。(人絹界, 1938, 6, 641)

## 5 パルプ及纖維素原料に関する研究

### 12. パルプの研究 第4報

樺太産, 朝鮮産パルプ材, 滿洲産主要針葉樹及各地落葉松の蒸煮比較試験

福田祐作・道堯繁治・山口 勝

パルプ問題に對する基礎的研究の一として既に第1, 2及3報に於て上記主要針葉樹の化學分析結果を報告したが, 本報では此等の樹材を孰れも同一條件にて亞硫酸法蒸煮に附し前報の分析結果を参照しつつ、蒸煮の難易を比較し, 且現行のパルプ材と其他の針葉樹間の關係を示した。蒸煮條件及結果下表の如し。

蒸解液 { 總 SO<sub>2</sub> 4g/100cc 蒸解時間12時間。但し3時間にて 最高壓力  
遊離 " 2.87 110°となし後徐々に最高溫度135° 5Kg/cm<sup>2</sup>  
結合 1.13 に達せしめ4時間持續す。

得られた未晒パルプの特性

産地	パルプ分析 原木	收率	廢液色調	水分	灰分	アルコ ール・ ペンソ ール (1:1) 抽出物	リゲ ニン	纖維 素	ペ ン ト ザ ン	マ ン ナ ン	ガ ラ ク タ ン	Roe- 廳素價
樺 太 産	とじ松	49.6	0.24	9.75	0.88	0.64	4.86	90.93	2.66			6.1
	赤えぞ松	49.7	0.16	7.62	1.11	0.905	2.70	94.0	3.52			4.05
	黒えぞ松	50.7	0.15	8.25	0.65	0.99	4.08	91.4	3.00			5.0
朝 鮮 産	唐 檜	51.7	0.10	8.10	0.89	1.02	7.17	88.7	3.48			8.1
	針 縦	53.8	0.19	9.58	0.93	0.88	4.74	91.03	3.4			6.08
	唐 白 檜	50.8	0.22	8.52	0.78	0.433	5.00	90.8	4.28			7.08

滿洲產	魚鱗松	50.7	0.13	10.67	0.85	0.93	6.31	91.0	1.87			7.7
	臭松 I	49.7	0.25	7.66	1.07	0.87	8.17	88.3	2.96			9.7
	臭松 II	51.8	0.20	8.43	0.78	0.63	5.76	89.2	2.60			7.1
内地產	落葉松	56.4	0.20	10.77	2.84	0.74	16.4	80.05	1.72	2.97	1.62	17.94
北海道產		47.1	0.26	8.92	1.35	1.08	9.57	86.42	2.28	3.45	1.70	10.11
樺太產		48.7	0.29	9.62	1.08	1.46	7.24	88.51	2.24	3.73	1.76	8.82
朝鮮產		46.9	0.37	8.55	1.16	1.15	77.7	87.33	2.70	3.50	1.58	8.55

樺太、朝鮮の現行パルプ材中では赤えぞ松が最良のパルプを提供し、次いで黒えぞ松、針樅、とゞ松も蒸煮容易であつた。原木の分析結果ではアルコール・ベンゾール抽出物の多い赤えぞ松が最良の蒸煮成績を示した事から考へると1~2%程度の樹脂は蒸煮の難易に對しては影響はない。

滿洲產魚鱗松、臭松は上記のパルプ材に比べて蒸煮成績稍不良であつた。上記の樹材は孰れも蒸煮容易の部類に屬するが落葉松の蒸解は困難であつた。特に内地落葉松は此條件では殆ど蒸解不可能の様に見えた(表中收率の多いのは未蒸解チップの混入による)。しかし落葉松自身の木材分析結果は他の樹材と比べて何等の特異性を示してゐない。(第3報)

以上の事から考へて上記種々樹材の蒸煮の難易は普通の分析に表はれる化學的組成に由來するものではなく寧ろ樹材の組織、主に密度の大小、樹脂分布の均一性等に支配されると推定した。(織工, 1937, 13, 447)

### 13. パルプの研究 第5報

#### ラワン材の分析

巫永勝・伊藤哲雄

ラワン材をパルプ資源としての立場から検討する第1歩として10種の各地ラワン材を分析に附した。特にリグニン及樹脂含量の多いことが特徴であつた。また繊維も短い。分析結果下表の如し。

樹類	産地	樹色	對原試料%		對乾燥試料%			對脱脂試料		マンナン	ガラクトン
			水分	灰分	樹脂	ペンタザン	リグニン	纖維素			
No. 1	不明	暗赤	10.3	0.07	3.1	9.3	39.6	51.0	ナシ	ナシ	
No. 2	〃	茶褐	10.4	0.08	7.8	10.7	38.4	50.3	〃	〃	
No. 3	〃	黄	10.6	0.42	10.2	11.0	36.1	49.6	〃	〃	
No. 4	〃	暗赤	9.3	0.05	6.5	10.0	43.7	47.0	〃	〃	

No. 5	ボルネオ	暗赤	9.0	0.01	3.9	11.2	39.5	50.1	//	//
No. 6	〃	淡褐	9.6	1.6	1.9	16.7	32.7	50.1	//	//
No. 7	フィリッピン	黄	11.6	0.6	3.6	14.7	31.2	55.8	//	//
No. 8	ボルネオ	淡褐	12.6	0.3	4.8	13.0	38.6	52.5	//	//
No. 9	〃	淡褐	8.4	0.5	6.3	16.7	36.5	52.6	//	//
No. 10	フィリッピン	暗赤	10.1	0.2	2.5	8.8	43.1	48.8	//	//

(織工, 1937, 13, 496)

## 14. パルプの研究 第6報

### ラワン材の蒸煮試験

巫永勝・伊藤哲雄

前報にて分析せるラワン材を第4報と全く同一の条件にて亞硫酸法蒸煮に附した。撰んだ試料は前報分析結果中アルコール・ベンゾール抽出分最大のもの、最小のもの及中間のものであつた。其中黄白色のもの即 No. 3, 6 及 7 は此条件にて大體よく蒸煮されたが赤褐色の試料即 No. 4 は蒸解出来なかつた。蒸煮結果は下表の如し。

材種	樹色	未晒白パルプの特数						
		灰	樹脂	ペン タン	Roe價	リグニン	纖維素	收率%
		對乾燥試料%				對脱脂試料%		
No. 3	黄	1.1	5.4	4.9	10.5	9.1	85.7	50
No. 4	暗赤	0.9	1.9	2.8	—	34.4	57.4	63
No. 6	淡褐	1.6	1.8	3.9	8.4	9.1	84.5	47
No. 7	黄	1.1	1.9	4.6	8.8	8.8	84.3	53

(織工, 1938, 14, 62)

## 15. パルプの研究 第7報

### ラワン材の蒸煮試験

巫永勝・伊藤哲雄

前報に於て黄白色ラワンと暗赤色ラワンは蒸解の難易に大變相異があつて、後者は極めて蒸解困難であることを述べた。そこで本報では蒸煮条件

を幾分變更した。即ち總酸 5%, CaO 1%, 最高溫度 145°, 最高壓力 5Kg/cm<sup>2</sup> とした。(酸濃度及最高溫度を前報より高めた)。之に依つても No. 8 の試料は充分蒸解されなかつたので別に次の條件を撰んだ。即ち總酸 6%, 最高溫度 150°, 最高壓力 8Kg/cm<sup>2</sup>。表中 8I とあるのは此特別條件で蒸煮したもので、8I は他の試料と同一條件で蒸煮したものである。高壓蒸煮は暗赤色ラワンには極めて効果的であることを知つた。蒸解結果次表の如し。

樹類	樹色	パルプの色	對原試料に對する水分	對乾燥試料 %			對脱脂試料 %		收率
				灰分	樹脂	ペンタザン	リグニン	纖維素	
No. 1	暗赤	(難解)	—	—	—	—	—	—	—
2	茶褐	(難解)	—	—	—	—	—	—	—
3	黄	白	6.0	0.8	3.8	3.5	3.4	92.7	44.8
6	淡褐	淡褐	3.7	0.7	2.3	3.3	2.8	93.0	48.0
7	黄	黄	6.7	0.6	2.0	2.6	3.3	92.4	48.0
9	淡褐	淡褐	7.7	0.8	3.2	3.1	7.9	89.5	52.0
8I	淡褐	淡褐	6.5	0.7	1.3	3.4	8.8	88.7	53.0
8II	淡褐	淡褐	5.7	0.3	0.9	2.0	2.2	93.8	43.0

(織工, 1938, 14, 240)

## 16. パルプの研究 第8報

### ラワン材の蒸解試験に於ける壓力の影響

#### 巫永勝

前報に引續き暗赤ラワンの如く密度が大である様に見える樹材の蒸解には壓力を高めることが有利である事を示した。

蒸煮條件: 總酸 6%, CaO 1.1%, 最高溫度 145°, 全蒸煮時間 13時間。5 時間にて 180° に達せしめ其後壓力の経過を夫々次の如くなさせしめた。

No. 1	8氣壓	4時間	7氣壓	2時間	6氣壓	2時間
No. 2	"	5 "	"	2 "	"	1 "
No. 3	"	8 "	—	—	—	—

蒸解粗パルプのリグニン含量, Roe 價及收率

蒸煮様式	(脱脂試料に對する%)		
	リグニン	Roe價	收率
No. 1	8.7	9.0	52
No. 2	3.3	4.0	47

## 17. パルプの研究 第9報

## ブナ材の分析

## 朴 千 權

ブナパルプの研究は之迄にも幾多發表されてゐるが更に基礎的に検討する目的で伐採後相當の日數を経たブナ材を分析に附した。分析上注意を拂つた點次の如し。

纖維素の定量は概して Heuser u. Haug の方法 (Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zeflstoff- u. Papierindustrie 2 Aufl. 1922, Berlin S. 94) に依つたがブナはペントザンを多量に含有するので特に 1% の NaOH 溶液にて加熱前處理を行つた。ブナ材のマンナンの含有有無は屢々論議に上つたが著者は Schorger 法 (Schwalbe-Sieber, ibid S. 84) 及西田法 (織工, 1935, 11, 330, 5%  $H_2SO_4$  を加水分解劑に用ひ長時間加熱する他概して Schorger と同様) の兩者を採用して精密に實驗を行つたがマンナンの存在は認めなかつた。分析結果下表の如し。

水分 (風乾試料に對する%)	灰分	アルコール・ベンゼン抽出分	エーテル	リグニン (對脱脂試料%)	纖維素 (對脱脂試料%)	ペントザン	マンナン	ガラクトン
10.25	0.37	1.83	0.43	24.95	56.64	24.58	0.00	0.17

(織工, 1938, 14, 316)

## 6. 纖維素及其誘導體に關する基礎的研究

## 18. セリツトの稀薄溶液に關する擴散實驗

## 谷口政勝・櫻田一郎

セリツトの氷醋酸及アセトン溶液に關し其稀薄濃度 (0.5~0.6%) に於て擴散實驗を行つた所、何れも高濃度に於けると略々同様の擴散恒數を得た。この結果より次の結論が得られる。1. 纖維素誘導體の高分子物質の擴散の際溶質粒子間の相互作用が常に問題になつて居るが、滲透壓的或は粘度的に見て大體正常溶液と考へられるセリツトの 0.5% 溶液の擴散實驗結果が高濃度溶液に於ける其れと殆ど變らないことから見て、かゝるコロイド粒

子間の相互作用は少くも擴散現象の上に左程著しい影響は與へない。

2. Hess 等の恒溫蒸溜法に依る滲透壓的研究に依れば、セリットは氷醋酸或はアセトン溶液中に於て其濃度の減少と共に段階的に解重合を起し特に氷醋酸溶液に於ては濃度0.5附近に至つて遂に  $(C_6)_2$  の状態に解重合すると述べて居るが、著者等の上の結果よりかゝる事實は全く認められない。

(工化, 1938, 41, 137)

## 19. 纖維素誘導體溶液の透電的研究 第8報

グルコース・ペンタアセテート, セロ  
ビオーズ・オクタアセテート並びに三  
醋酸纖維素の双極子能率の溫度に依る  
變化に就て

李 升 基・櫻田 一郎

前報に於て著者等はベンゾール溶液中で測定したエチル纖維素及ベンジル纖維素の基本分子に關する双極子能率 ( $\mu G$ ) が溫度に依り著しく變化する事を報告した。元來溫度に無關係であるべき双極子能率の溫度による變化が纖維素エーテル特有のものであつて纖維素エステルには存在しないものであるか、或ひは又高分子物質である纖維素誘導體にのみ存在し、化學的に類似な低分子物質にはかゝる現象が存在しないかを確かめる爲に、三醋酸纖維素, セロビオーズ・オクタアセテートのクロロフォルム溶液とグルコース・ペンタアセテートのベンゾール及クロロフォルム溶液の透電的研究を種々の溫度に於て行つた。その結果この3種の物質が皆双極子能率の溫度による變化を示し、しかも三醋酸纖維素とグルコース・ペンタアセテート, セロビオーズ・オクタアセテートの双極子能率の溫度による變化度は全く類似してゐる。即ち双極子能率の溫度による變化は纖維素エーテル, 纖維素エステル等高分子物質特有のものでなく化學的に類似な低分子物質にも存在して居る。したがつて其の原因はグルコース基に結合してゐるエステル基及エーテル基の自由廻轉度の溫度による變化にある事が明にされた。是は纖維素誘導體の研究に於ける1つの重要な事實である。

尙グルコース・ペンタアセテートのベンゾール溶液中に於ける會合問題を研究するために氷點降下法で分子量を測定したが、此の場合は明らかに會合してゐる事が解つた。然し  $20^{\circ}C$  で測定した透電的研究は何等會合現象を示さない。氷點降下法と透電的研究法との實驗溫度は幾分異なるが溫度に依る會合度の變化がさほど大きいとは考へられないから、著者等は此の

結果から氷點降下法で現はれた會合は双極子會合でなく、誘導双極子又は分散力による會合である事を結論した。(工化, 1937, 40, 917)

## 20. 纖維素誘導體溶液の透電的研究 第9報

### 三醋酸澱粉のクロロフォルム溶液の透電的研究並に三醋酸澱粉と三醋酸纖維素の透電的性質の比較

李 升 基・櫻田 一 郎

現今一般に纖維素はグルコース基が $\beta$ 結合をした長い鎖状分子であり、澱粉は $\alpha$ 結合をした長い鎖状分子であると考へられてゐる。此の化學的構造の相違が溶液の透電的性質にどれ程差異を示すか、或ひは又澱粉分子が溶液中に於て剛状の長く延びた形で存在するものであるかを知るために三醋酸澱粉のクロロフォルム溶液の透電的研究が行はれた。其の結果兩者の双極子能率は或る一定溫度に於てのみでなく、種々の溫度で全く同じであると云ふ非常に重要な結果を得たのである。著者等は此結果を三醋酸纖維素が其の粘度即ち分子量に無關係に一定の双極子能率 $\mu_g$ を有すると云ふ事實と關聯して考察した。これは分子が溶液中に於て長く延びた眞直な棒状の剛體であると云ふ考へでは到底説明の出來ない事實である。屈曲した分子が分子量の平方根に比例する長さを有し電場に其のまま配列すると考へれば説明はつくが、此の場合變形され易ければこそ屈曲した分子が全體として電場に配列するとは考へ難い。溶液中に於て長い鎖状分子の各部分が分子の端(起點)に對して柔い絲で結び付いてゐる様に自由に行動すると考へる事によつて始めて此の事實を合理的に説明する事が出来るのである。此の實驗結果は著者等の從來溶液中に於ける長い鎖状分子はその各部分が自由に屈曲、廻轉すると云ふ見解に對して今1つの有力な實驗的證據を與へると共に基本分子を同じくする三醋酸澱粉が三醋酸纖維素と全く同様の透電的性質を示す事も當然の歸結として期待せしめるものである。

(工化, 1937, 40, 920)

## 21. 纖維素誘導體溶液の透電的研究 第10報

### 三ベンジル纖維素ベンゾール溶液の透電的研究

李 升 基・櫻田 一 郎

第1~9報に於て著者等は種種の纖維素誘導體及三醋酸澱粉の $C_6$ 基本分

子に関する双極子能率が普通の低分子物質の双極子能率と同一程度の大きさであると云ふ重要な事を見出した。本報に於ては纖維素エーテルである三ベンジル纖維素のベンゾール溶液の透電的研究を 20°, 35°, 50°C の 3 つの温度で行つたが、此の場合もやはり  $C_0$  基本分子に関する双極子能率が普通の低分子物質の双極子能率と同じ程度の大きさを示す。且又醋酸纖維素、醋酸澱粉、エチル纖維素、二ベンジル纖維素と同じくやはり温度の上昇と共に双極子能率は大きくなる。この原因は第 8 報に於て考察した諸種の物質と同じく、やはり三ベンジル纖維素分子中の双極子團即ちベンジル基の廻轉能が温度の上昇と共に活潑になると云ふ考へに依り合理的に説明される。

分子分極の濃度による變化はエチル纖維素及ベンジル纖維素のベンゾール溶液の場合と同じく濃度の増加と共に可なり減少する。即ち濃度の増加と共に可なり會合する事が解つた。

尙同時に各温度に於けるこの溶液の粘度を測定し用ひた三ベンジル纖維素のベンゾール溶液中に於ける  $a$ ,  $\rho$  恒数を求めた。

(工化, 1937, 40, 922)

## 22. 纖維素誘導體溶液の透電的研究 第11報

### 三パルミチン酸纖維素ベンゾール溶液の

### 透電的性質並に其の表面張力

李 升 基・櫻 田 一 郎

纖維素エステルである三醋酸纖維素は有極性溶剤であるクロロフォルムには可溶であるが、非極性液體(例へばベンゾール)には全々溶けない故に著者等は纖維素エステルの非極性溶剤溶液の透電的研究を行ふ事が出来なかつた。そこで著者等は纖維素エステルの非極性溶剤溶液の透電的性質を研究するためにベンゾールに可溶の三パルミチン酸纖維素を造り、そのベンゾール溶液の透電的研究を行つた。測定は 20°, 35°, 50°C で行つたが其の  $C_0$  基本分子に関する双極子能率は三醋酸纖維素、ベンジル纖維素等の場合と同じく低分子物質の双極子能率と殆んど同じ大きさである。双極子能率の温度による變化も既に報告した他の纖維素誘導體の場合と同じく温度の上昇と共に徐々に増加するのであつてこの場合も他の纖維素誘導體溶液の透電的性質と全く同じである事がわかつた。尙三パルミチン酸纖維素ベンゾール溶液は非常に起泡力が大きいと云ふ他の纖維素誘導體溶液と著しく異なる性質を持つてゐる事を見出した。著者等は此の起泡力の原因

を確かめるために溶液の表面張力及び泡と液とを分離して泡に於ける三パルミチン酸の吸着現象を研究した。その結果表面張力の降下は極く少しではあるが、三パルミチン酸繊維素は泡に明らかに正吸着して居る事を見出したのである。即ち少くも此の場合の起泡力はパルミチン酸繊維素の泡に於ける正吸着が1つの大きな原因をなしてゐる事が解つた。

(工化, 1937, 40, 924)

### 23. 繊維素誘導體溶液の透電的研究 第12報

#### 2 種の硝酸繊維素醋酸エチル溶液及アセトン可溶性醋酸繊維素アセトン溶液の透電的研究

李 升 基・櫻 田 一 郎

従来著者等は三醋酸繊維素, エチル繊維素, ベンジル繊維素, パルミチン酸繊維素等のクロロフォルム或ひはベンゾール溶液の透電的研究を行つたが, 是等の電気傳導度の少い溶液の透電恒數測定に用ひられるヘテロダイン・ビート法は電気傳導性を有するアセトン溶液等の場合には全然用ひられない。其故にレゾナンス法に依る透電恒數測定装置を組立て, それを用ひ表題の如き 2, 3 の測定を行つた。其の装置及使用法に關しては本文中に詳述されてある。使用した 2 種の硝化度を異にする硝酸繊維素は醋酸エチル溶液中に於て廣い濃度範圍にわたり, 其比分極の濃度による變化を全然示さない。是は此の濃度範圍内で硝酸繊維素分子の双極子による會合度及溶媒和度が全然變化しない事を示すものである。またアセトン可溶性醋酸繊維素セリットの比分極は濃度の上昇と共に極めてわづかに減少する。是は濃度變化に伴ひ多少の會合度及溶媒和度の變化の有る事を物語るものである。繊維素の  $C_6$  基本體に關し計算した見かけの双極子能率  $\mu_G$  はセリットの場合 1.90 (85m) でありクロロフォルム溶液中の三醋酸繊維素のそれと大體一致する。2 種の硝酸繊維素の  $\mu_G$  は次く如くである。低硝化物 2.11, 高硝化物 1.56。

(工化, 1937, 40, 970)

### 24. 繊維素誘導體溶液の透電的研究 第13報

#### 硝酸繊維素アセトン溶液に關する研究

李 升 基・櫻 田 一 郎

硝酸繊維素醋酸エチル溶液の透電的研究の繼續として粘度及硝化度の異なる種々の硝酸繊維素アセトン溶液の透電的研究を種々の波長で行つた。

溶液の電気傳導度に関する補正は沃素カリアセトン溶液を用ひ實驗的に求めて是を行つた。アセトン溶液中に於て各種の硝酸纖維素の比分極は濃度に無關係に一定である。是は實驗した濃度範圍内に於ては硝酸纖維素分子の双極子による會合度及溶媒和度に變化の無い事を示す。硝酸纖維素をアセトンに溶解しても溶液の全比分極は僅かしか變化しないから、硝酸纖維素の双極子による眞の溶媒和は少量であると思はれる。従つて粘度的或ひは滲透壓的研究により見出される大きい溶媒和の大部分は液の機械的不動化によるものであらう。硝酸纖維素の硝化度の上昇及び粘度の増加に伴ひ其の見かけの比分極は減少するが其の差は僅かである。硝酸纖維素のアセトン溶液も僅少乍ら電波による異常分散を示す。

(工化, 1937, 40, 973)

## 25. 纖維素誘導體溶液の透電的研究 第14報 硝酸纖維素アセトン〜ヘキサン溶液に関する研究

李 升 基・櫻田 一郎

硝酸纖維素アセトン〜ヘキサン溶液の透電的研究を行つたが、硝酸纖維素アセトン溶液の場合と異つて電気傳導度に関する補正が全く不必要であつた。又見掛け上の比分極は濃度により變化し非溶劑を加へると明らかに溶質粒子が會合する事を示してゐる。しかも濃度0に於ける比分極は純アセトン溶液の場合と全く同じである。従つて濃度0に於ける溶解状態は純アセトン溶液の場合と全く同じである事が解る。又硝酸纖維素はアセトンとKomplexを造ると考へ、此のKomplexの比分極の大きさの限界値及硝酸纖維素にアセトンが双極子の溶媒和する量の最大限界値について考察した。

(工化, 1937, 40, 976)

## 26. 纖維素誘導體溶液の表面張力並に起泡力に関する研究 第1報

種々の高級脂肪酸纖維素のベンゾール溶液及メチル纖維素水溶液の表面張力並びに起泡力に就いて

李 升 基

纖維素誘導體溶液の表面張力に関する研究は今日まで極く小數しか發表されてゐない。殊に起泡力に關しては研究結果は全く無く僅かにメチル纖

維素水溶液が可なり強い起泡力を持つてゐる事が知られてゐるのみである。著者等はメチル纖維素水溶液以外に纖維素の高級脂肪酸エステルベンゾール溶液が著しく強い起泡力を有してゐる事を認めたので、この起泡力の生成原因に關して研究を行つた。即ち古くから一般に認められてゐる起泡力と表面張力との關係を見る爲めに先づ纖維素誘導體溶液の表面張力を測定した。その結果メチル纖維素溶液に於ては著しい降下を示すが高級脂肪酸纖維素ベンゾール溶液は極く少しの表面張力の降下しか示さない。これは水は表面張力が非常に大である故に著しい降下を示すがベンゾールは表面張力が水に比べて非常に小さい故に溶液の表面張力が著しくは降下しないのであり、従つて溶劑の表面張力が同じでない場合表面張力の降下度を以て直接起泡力の強弱の指針となす事の出来ない事が解つた。又泡の表面に溶質が正吸着する現象と起泡力との間に如何なる關係があるかを見る爲めに泡に於ける溶質の吸着に關して實驗をなし、メチル纖維素水溶液の場合も高級脂肪酸纖維素ベンゾール溶液の場合も何れも此泡に溶質が正吸着されて居る事を確かめる事が出來た。従つて少なくともこの兩者の場合に於ては泡に溶質が正吸着される現象が溶液の起泡力の一つの重大な原因をなして居る事が解つた。尙高級脂肪酸纖維素ベンゾール溶液の粘度測定を  $20^{\circ}$ ,  $35^{\circ}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  に於て行ひ  $(\eta_{sp}/C)_{c \rightarrow 0}$  及恒數  $a$ ,  $\rho$  を求めた。  
(工化 1937, 40, 967)

## 27. 水纖維素及 Na-Cell IV の組成並に見かけの比容積

櫻田 一郎・岡村 誠三

纖維素が水纖維素及水和纖維素の状態に於ける際の水中の見かけの比容積及 Na-Cell IV の状態に於ける稀薄アルカリ液中の見かけの比容積を測定し、 $20^{\circ}\text{C}$  に於て次の數値を得た。水和纖維素 0.6237, 水纖維素 0.6177, Na-Cell IV 0.5626 即ち是等の間には明瞭な相違が有る。尙上記の數値と X 線圖的結果より、水纖維素の組成を  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  と決定した。Na-Cell IV の組成は  $0.3\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  が確からしく思はれる。  
(工化 1937, 40, 909)

## 28. 見かけの比容積測定に依るアルカリ纖維素の研究並に Na-Cell I 及 Na-Cell II の組成

櫻田 一郎・岡村 誠三

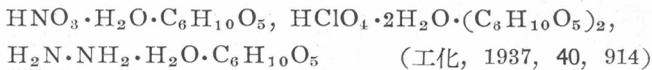
種々の濃度の苛性ソーダ水溶液中に於ける纖維素の見かけの比重或は比

容積を測定し、見かけの比重—濃度曲線は Vieweg 型のアルカリ吸収曲線及 X 線圖的に見出される種々のアルカリ纖維素の生成と密接な關係の有る事を知つた。Na-Cell I 及 Na-Cell II の状態に於ける纖維素の見かけの比容積は 20°C に於て 0.5312 及び 0.5023 である。此の比容積、X 線圖の数値及化學分析より是等兩種のアルカリ纖維素の組成を次の如く決定した。Na-Cell I,  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$ ; Na-Cell II,  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot H_2O$ . (工化, 1937, 40, 909)

### 29. 纖維素-硝酸, 纖維素-過鹽素酸並に纖維素-ヒドラゼン複合物の組成に就て

櫻田 一郎・岡村 誠三

纖維素の見かけの比容積を纖維素-硝酸, 纖維素-過鹽素酸, 及纖維素-ヒドラゼン複合物の状態に於て 20°C で測定し, 0.548, 0.553, 0.613 なる數値を得, X 線圖的に見出される是等の複合物の單位格子と膨潤劑の組成からは是等の複合物は次のやうな組成を有するとの結論を得た。



### 30. 水纖維素と水和纖維素の水中に於ける膨潤能の比較

櫻田 一郎・岡村 誠三

結晶格子内に水を含有する纖維素たる水纖維素と, 是を一度完全に乾燥して得られる普通の水和纖維素の水中に於ける膨潤能を比較し, 前者は後者に比べて 1.5 倍大きい膨潤を示す事を知つた。(工化 1938, 41, 129)

### 31. 天然纖維素及水纖維素のキサントゲン化の比較

櫻田 一郎・岡村 誠三

天然纖維素及水纖維素を種々の條件下にキサントゲン化し, 分析に依り其のキサントゲン化度を比較した。普通の水纖維素と天然纖維素と比較すると兩者殆ど差異なくむしろ前者が後者より幾分劣るが, 一度酸で処理した水纖維素は常に天然纖維素及普通の水和纖維素よりキサントゲン化度の高い事を知つた。(工化, 1938, 41, 131)

### 32. 水纖維素, 水和纖維素及天然纖維素の H<sup>+</sup> 及 OH<sup>-</sup> イオンの吸着結合能の比較

吉田 俊一・櫻田 一郎

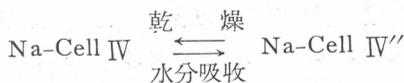
水に依りミセル内膨潤を起して居る水纖維素は是を酸或はアルカリの稀薄水溶液に浸漬した場合水和纖維素に比べて平均1.5倍の多量の  $H^+$  或は  $OH^-$  イオンを吸着結合する事を知つた。用いた酸は硫酸及鹽酸、アルカリは苛性曹達で濃度は  $N/10 \sim N/160$  である。(理研報 1937, 16, 1442)

## 7. 纖維素其他の纖維狀物質に關する X線圖的研究

### 33. Na-Cell I より Na-Cell IV の生成

櫻田 一郎・松下由太郎

Na-Cell I を9~10% 以下の濃度のアルカリに浸漬するとNa-Cell IV が生じるとX線圖的研究結果云はれて居る。しかるにNa-Cell IV はNa-Cell I を水洗して得られる水纖維素とX線圖的に區別出來ないから従來の研究者の結果では生成物が果してNa-Cell IV であるか、水纖維素であるか知り得ない。著者等は是等の試料を乾燥する時水纖維素は其儘水和纖維素になりNa-Cell IVはNa-Cell IV'' に轉移し、此兩X線圖は異なる事に著目し、此問題に關し研究し、10~2% の濃度に於ては實際にNa-Cell IV の得られる事を確かめた。またNa-Cell IV'' に水分を吸収せしめるとNa-Cell IV が得られるから次の可逆反應が存在する事を明にする事が出來た。



(理研報 1937, 16, 895)

### 34. 水纖維素よりNa-Cell IV の生成

櫻田 一郎・松下由太郎

水纖維素を10%以下の濃度のアルカリに浸漬してもX線圖の變化は殆ど認められない。しかし此際アルカリは水纖維素の結晶格子内に浸入してNa-Cell IV が形成されて居るとの結果を我々はさきに發表したが、今回は乾燥に依りNa-Cell IV はNa-Cell IV'' に轉移し、水纖維素は水和纖維素に轉移すると云ふ性質を利用し、此問題を更に詳細に確實に實驗し、水纖維素を10~6%のアルカリに浸漬する場合は殆ど典型的なNa-Cell IV をつくり、より低濃度ではNa-Cell IV と水纖維素の中間の状態の得られる事を知つた。

天然纖維素或は水和纖維素をアルカリに浸漬する場合は、アルカリの結晶格子内への侵入は10%附近の濃度迄X線圖的に全く見られないが、水纖維素を用ふる時には2%で既に是がX線圖的に確實に認められ、6%に於て殆ど完全に Na-Cell IV が形成される。(理研報 1937, 16, 901)

### 35. 硫化曹達に依る天然纖維素のマーセル化に関するX線圖的研究

櫻田 一郎・松下由太郎

天然纖維素に室温で硫化曹達水溶液を作用せしめる場合  $\text{Na}_2\text{S}$  濃度15重量%迄は何等X線圖的に變化は認められないが、18.5% (飽和溶液) になると天然纖維と Na-Cell I の混合圖の如きX線圖を與へ其水洗物に於ては天然纖維素の一部が水和纖維素に轉移して居る。水和纖維素を原料に用ひると  $\text{Na}_2\text{S}$  の飽和溶液を作用せしめた場合殆ど純粹の Na-Cell I に近い圖が得られる。

是等の Na-Cell I 類似化合物の生成は、 $\text{Na}_2\text{S}$  が加水分解して生成した NaOH のみに依るものか、或は NaSH も同時に結合するものかは尚不明である。(理研報 1937, 37, 1439)

## 8. 纖維の機械的性質に関する研究

### 36. 種々の纖維素及其誘導體よりなる纖維或は皮膜の強度に関する基礎的研究

櫻田 一郎

我々が現在科學的に或程度測定が可能であり、また定量的に表現し得る皮膜或は纖維の強度的性質を支配する因子は次の3個である。

1. 纖維素の崩壊度或は分子の重合度
2. 纖維素分子或はミセルの配列度
3. 纖維素誘導體の種類

纖維素粒子の見かけの比容積即  $f$ -價で纖維素の崩壊度或は分子の重合度を表せば  $f$  の小さい程崩壊度大で重合度小になるわけであるが纖維或は皮膜の強度は  $f$  價の逆數に比例して減少する。 $f$ -價は Staudinger 等の云ふ分子重合度に正比例する數値であるから、此結果は Staudinger 等の得た最近の結果と一致する。

人造纖維のX線圖を撮影し、其デバイ輪環に沿つて黒さをマイクロフォトメーターで測定し、適當の規約で分子或はミセルの配列度  $O$  を定量的に表

はす事が出来る。Oの大きい程強度は大となり伸度は小となると云ふ從來定性的に考へられて居た關係を市販の人造短纖維に就き定量的に知る事が出来る。

誘導體の種類の影響に就ては纖維素の崩壊度或は分子重合度及分子或はミセルの配列を變化せしめずに纖維素纖維を其誘導體に變じると云ふ理想の場合に近い例をラミーの硝化に依り實現し、誘導體に變じる場合に單纖維の斷面積は大となるから單位斷面積に對する強度は減少するが、1本1本の纖維の強力は減少しない事が統計的に示された。

(人絹界 1938, 6, 11)

### 37. 單纖維の摩擦係数の簡単な測定法

櫻田 一郎・森田 武雄

1. 單纖維の種々の物質に對する摩擦係数を簡単に、特種の設備なしに可なり正確に測定する方法を考案した。

切口の圓い水平に置かれた棒の上に單纖維が掛り兩端の張力が  $T_0$  及  $T_1$  の時纖維が丁度  $T_1$  の方向へ滑り出したとすれば摩擦係数  $\mu$  は次式に依り求める事が出来る。

$$T_1 = T_0 e^{\mu\pi}$$

此場合の法線壓力  $K_n$  は次式で與へられる。

$$K_n = \frac{T}{R}$$

$T$  は任意の場所に於ける張力、 $R$  は棒の半徑を意味する。

本實驗に於ては  $T_0$  を大體 0.1~1.0g の間に種々變更し一定半徑の棒を用ひて  $T_1$  を求めた。それ故に  $T_0$  をもつて直接法線壓力を示すものとみなす。

2. ヴィスコース法人造纖維の摩擦係数は法線壓力の増加に伴ひ一般に減少するが例へばクロム鍍金金屬棒に對する摩擦係数は是に關はず殆ど一定であつた。 $T_0 = 0.5g$  の場合の種々の物質に對する摩擦係数の例を示すと次の如くである。

	對エボナイト	對木	對クロム鍍金面	對濾紙
A社試料	0.285	0.225	0.252	0.244
B社試料	0.334	0.269	0.260	—

ヴィスコース人造短纖維の摩擦係数は試料に依り法線壓力の變化につれ幾分不規則に變化する。しかし後處理油劑を除去すると非常に規則的にな

りまた摩擦係数の法線圧に依る變化も小となる。

3. 羊毛は鱗片と同一方向に滑る場合と反対方向に滑る場合とに依り可なり異なる摩擦係数を有す。オイリングした羊毛の摩擦係数はオイリン劑を除去した羊毛のそれより遙に小さい。また前者の場合は其數値は法線壓力の増加につれ減少するが後者の場合は逆に上昇する。

4. 種々の天然及人造纖維の摩擦係数の測定結果を、 $T_0 = 0.5$  に於て比較すると次の表の如くである。

種々の天然及人造纖維の對エボナイト摩擦係數

A社 ヴィスコース人造短纖維	0.285	メリノ羊毛	$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a \\ \mu_b \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.238 \\ 0.204 \end{array} \right.$
B社 ヴィスコース人造短纖維	0.334	(トツブ單纖維)		
同上脱油脂物	0.291	メリノ羊毛	$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a \\ \mu_b \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.443 \\ 0.424 \end{array} \right.$
A社 ヴィスコース人造絹絲	0.400	(脱油物)		
同上脱油脂物	0.370	アングラ兔毛	$\left\{ \begin{array}{l} \mu_a \\ \mu_b \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.219 \\ 0.168 \end{array} \right.$
化織式醋酸人造纖維	0.510			
Vistra X T	0.348			
ラニタール	0.387			

(人絹界1938, 6, 634)

### 38. 人造絹絲の脆さと強さ

森田 武雄

Schopper の皮膜の折り畳み數測定器を改造して人造絹絲に一定の張力を與へ得る如くにし反覆屈曲して切斷に至る迄の回數を測定し、其回數を與へられた荷重に對する屈折強度と命名し、種々の市販人絹について其數値を測定し、切斷強度及伸度と比較した。屈折強度は或意味で脆さの指標になると考へられる。

諸種の人造絹絲の屈折強度と他の性質との比較

人造絹絲の種類	絲の太さ d	單纖維の太さ d	屈折強度 (日數)	切斷強度 g/d	切斷伸度 %
A社 普通絲(舊)	120	6.0	22	1.64	19.0
A社 マルチ絲(舊)	120	2.4	59	1.87	18.9
A社 普通絲	120	5.5	31	1.59	18.4
A社 マルチ艶消	120	2.4	105	1.85	19.4
A社 マルチ超艶消	120	2.4	72	1.77	21.0
A社 超マルチ	120	1.2	67	1.63	20.8
A社 細絲(艶消)	30	2.5	30	1.71	19.7
B社 普通絲	120	5.0	45	1.70	24.2

B社 マルチ 絲	120	2.4	69	1.77	21.9
B社 200d 絲	200	7.1	30	1.67	27.7
B社 250d 絲	250	7.0	31	1.62	23.8
C社 普 通 絲	120	5.0	42	1.54	21.9
D社 試製特種中空絲	120	4.0	24	1.55	26.2
リリエ ンフェルド 絲	60	—	462	3.96	11.0
醋酸人絹 セラニーズ	120	3.3	6.4	1.35	24.9
醋酸人絹 ローヂアセタ	80	2.75	4.0	1.30	22.8
同 艶 消	80	2.75	2.8	1.18	21.4
生 絲	126	?	620	3.42	26.3

屈折強度測定時の張力は 50g/120 d, 強伸度測定は 25°C, 60% R. H. で行つた。

上表より明に單纖維が細い程屈折強力の大きい事が認められる。中空絲も大きい特徴は示さない。切斷強度と屈折強度の關係を見ると統計的には切斷強度の大きいものは屈折強度も大である。しかし同一の切斷強度を有し乍ら屈折強度は 3 倍も大きい例が有り、此様な點で屈折強度の測定は大に意味が有る。

(人絹界, 1938, 6, 645)

## 9. 雜 (講演, 綜説, 時評其他)

### 39. 人 造 纖 維 將 來 の 展 望

櫻 田 一 郎

1. 紡織纖維と高分子物質
2. 紡織纖維と食料品
3. 人造纖維工業に於ける ヴィスコース法の地位
4. 蛋白質其他の非纖維素系統の人造纖維
5. 純合成纖維
6. 最近約10年間に於ける人造絹絲の進歩
7. 本邦に於ける人造短纖維
8. 人造纖維本來の使命

の 8 項目に分けて論述したものである。

(工化, 1938, 41, 478, 紡織界, 1938)

### 40. 蛋 白 質 と 人 造 纖 維

櫻 田 一 郎

蛋白質人造纖維は如何なる特徴を有つて居るかに關し考察し, 元素分析

結果が羊毛に類似して居ると云ふような點は決して蛋白質人造纖維が紡織纖維として羊毛に近い優秀な一般的性質を有する原因ではなく現在のところでは其酸性染料に依る染色性のみが蛋白質人造纖維が有する羊毛に類似した實用的性質である事を指摘し、次に羊毛の有する優秀な性質は何に依るかに關して述べ、現在に於ては加工された纖維素系統の人造纖維の方がより天然羊毛に近い優秀な性質を有する事を説明し、次の如く結んで居る。「蛋白質人造纖維はやつと世の中に生れ出たばかりであり、今日では勿論獨り歩きはまだ出来ない。どの様な良い素質を有つて居るかと云ふ事を是から見出して可愛がつて育てやるべきである。立派な羊毛を親類に有つて居るからと云つてあまやかす必要も無ければ、生れ立ての子供が弱いからと云つて是を暗から暗へ埋るのは尙悪い。

あまやかしすぎる人が多いと思つたので蛋白質人造纖維に一寸苦言を呈したゞけで、我々自身蛋白質人造纖維に關し鋭意研究中であり、良い性質を見出して正しく導きたいものと思つて居る。」

(光棉研究, 1938, 5, No.4,1)

#### 41. 外國産ステープル・ファイバー品種の 展望

堀 尾 正 雄

外國産ステープル・ファイバーの品種を製産會社及プロセス別に分類し各々の特徴を記載し且簡単な説明を與へて製造者の意企のなされてゐる所を特記した。

(化學評論, 1938, 4, 348)

#### 42. 最 高 強 力 の 織 維

櫻 田 一 郎

時 評

(人絹界, 1938, 6, 633)

#### 43. ヴィスコースの二浴式紡糸と羊毛代用 人造纖維の製造

櫻 田 一 郎

時 評

(人絹界, 1938, 6, 699)

# 10. 歐 文 報 告

## 44. Reisstroh und seine Verwertung als Rohstoff für die Herstellung von Zellstoff.

G. Kita, S. Nagata u. T. Kimura.

I 序言： 稲藁年産額は日本内地だけで約15百萬噸と見積られる。其内の10%を利用出来るとすれば其數量は1.5百萬噸となる。之から30%の收率でパルプが得られるとすれば45萬噸となり之の利用は資源不足の折柄重要な問題である。

II 稲藁の一般組成： 稲藁の分析は從來數多く發表されてゐるが、いずれも木材の分析と全く同一視され稲藁の特異性が顧慮されてゐない。稲藁に於ては糖類或はヘミ纖維素の含有量が大きいため抽出法による脂肪の定量及72%硫酸法によるリグニンの定量が著しい影響を受ける。例へばベンゾール・アルコール抽出分は大きい値を示すが之を以て簡単に脂肪含量と定める譯には行かない。寧ろ夫れ以外に多量の糖類を含有する可能性が多い。また72%硫酸によるリグニンの定量に際しても多糖類物質がフミン化して残るので固有のリグニン以外に此値迄が附加することになる。故に72%硫酸處理する以前に例へば3%硫酸で3時間加熱して多糖類及ヘミ纖維素を加水分解せしめねばならぬ。かゝる前處理を行つたものを常法に附してリグニンを求め夫れからフミン物質と考へられる部分を差引いて眞のリグニンを算出した。其値は從來の補正されない値(15~19%)に比して著しく小さい。分析結果下表の如し。

### 稲 藁 幹 の 分 析 値

水分	灰分	95%アルコ ール抽出物	ペン タン	マンナン及 ガラクトン	リグニン	OCH <sub>3</sub> 價	纖維素
9.63	8.24	26.46	16.01	0	8.38	1.74	37.5

III 鹽素ガス及苛性曹達溶液處理によるパルプの製造： 食鹽電解法にて得られる鹽素ガスを利用し苛性曹達の消費は出来るだけ節減する點に考慮を拂つた。節其他を取除かずに稲藁全體を蒸煮に附した。蒸煮條件及パルプの分析結果次の如し。

藥品の消費、藁に對し %				風 乾 未 漂 パ ル プ の 收 率 %	水 分	乾燥パルプに對する數字			
前處理 NaOH 消 費	鹽素化 Cl消費	後處理 NaOH 消 費	全 NaOH 消 費			灰	リグニン (常法に て分析)	纖維素	ペン タン
3	10.16	2.01	5.01	48.0	6.76	6.33	4.44	75.82	23.37

IV 苛性曹達溶液による蒸煮： 苛性曹達蒸煮の廢液利用は困難である。故に二段蒸煮を行つて廢液を利用した。即ち藁を10倍量の廢液にて140°にて2時間蒸煮した後、濃度1%の新液10倍量にて前蒸煮と同一條件にて蒸煮した。結果次の如し。

收率	苛性曹達消費量 (藁に對し%)	水分	乾燥パルプに對する%		
			灰	ペントザン	リグニン
37.7	10	10.55	3.78	23.91	5.03

之より得られた漂白パルプの分析値下の如し。

漂白パルプ分析値(漂白液活性鹽素 5g/l. 液量20倍)

水 分 %	乾燥試料に對する%			
	灰 分	ペントザン	リグニン	織 維 素
9.41	3.38	15.68	3.17	88.04

(Papier Fabrik. 1938, 36, 198).

#### 45. Die Emulsionsluftseide.

Von G. Kita und T. Suda

日本化學纖維研究所講演集, 第1, 2輯 67頁参照。

(Papier Fabrik. 1938, 36, 276).

#### 46. Ueber die Festigkeitseigenschaften der Cellulosederivate.

Von I. Sakurada

邦文報告 36 参照

(Papier-Fabrik. 1938, 36, 252).

#### 47. Ueber ein einfaches Ueberlauf-Viskosimeter und seine Verwendung bei der Bestimmung von Lösefähigkeiten organischer Flüssigkeiten für Zelluloseester.

Von I. Sakurada und N. Saito.

新型溢流粘度計を製作した。本粘度計は使用する液量が異つても流出液面の高さは常に一定である。したがつて最初入れた溶液に同一溶剤を加へ是を稀釋し或は非溶剤たる稀釋劑を添加しても液の比重の變化以外は測定

條件を變じる事なしに實驗出来る。

本粘度計を纖維素溶液の溶解の安定性を試験する場合に適用し好結果を得た。  
(Kolloid-Z. 1937, 81, 208).

48. Untersuchungen der Molekülverbindungen  
der Zellulose durch Bestimmung des scheinbaren  
spezifischen Volumens und röntgenographische  
Ermittelung des kristallographischen  
Elementarkörpers der gequollenen Zellulose.

Von I. Sakurada u. S. Okamura

邦文報告 27, 28 及 29 参照

(Kolloid-Z. 1937, 81, 199.)

49. Vergleich der dielektrischen Eigenschaften  
von Triazetylstärke und Triazetylcellulose  
und die dielektrischen Eigenschaften der  
Benzollösungen der Tribenzyl- und  
Palmitylzellulose.

Von I. Sakurada und S. Lee

邦文報告 20, 21 及 22 参照

(Kolloid-Z. 1938, 82, 67).

50. Ueber die Temperaturabhängigkeit des  
Dipolmoments von Zellulose-, Zellobiose-  
bzw. Glukoseazetat.

Von S. Lee und I. Sakurada

邦文報告 19 参照

(Kolloid-Z. 1938, 82, 72).

51. Dielektrische Untersuchungen der Azeton-  
lösungen der Nitro- und Azetylcellulosen.

Von S. Lee und I. Sakurada

邦文報告 23, 24 及 25 参照

(Kolloid-Z. 1938, 82, 194).

52. Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?

Von I. Sakurada

濃度  $C$  と比粘度  $\eta_{sp}$  の比例するような低濃度に於ては高分子物質溶液の濃度と粘度の關係をあらはすには 1 個の恒數で勿論充分である。粘度と濃度の關係をあらはす爲に 1 個の恒數を含んだ種々の實驗式が提出され、其等の式がほぼ事實に適合する事は實驗的に示されて居るが、是等の式は濃度と粘度の關係を正確に示す事は不可能である。

よく知られて居る如く相對粘度の濃度に依る變化は濃度に關する一の系列であらはず事が出来る。濃度の 1 次及 2 次の項のみに着目すれば其關係は次の如くである。

$$\eta_{rel} = 1 + a \frac{\varphi c}{100} + b \left( \frac{\varphi c}{100} \right)^2$$

上式で  $a$  及  $b$  は粒子の形に關する恒數であり、 $\varphi$  は比容積である。

2 個の恒數を有す Fikentscher-Mark-Sakurada の粘度式

$$\eta_{rel} = 1 + \frac{a' \varphi' c}{100 - \varphi' c}$$

に於て  $a'$  及  $\varphi'$  は恒數であつて嘗て考へた如く濃度の 1 次の項の形狀係數及比容積と云ふ意味は有しない。尙計算の結果次の關係が見出された。

$$a' = 1.5 \cdot \frac{a^2}{b} = 1.5 m$$

$m$  は 1 次の項の形狀係數の平方と 2 次の項の形狀係數の比である。天然高分子物質溶液では  $m$  は 1.03 と 2.64 の間に在り、合成高分子物質溶液では 1.07 と 5.06 の間に在る。

それ故に比較的濃度に於ても少くも 2 個の恒數  $\frac{a \varphi}{100}$  と  $m$  なる數値が必要である。是等の恒數の意味は理論上明に定義されまた實驗的にも容易に見出し得る。  
(Kolloid-Z. 1938, 82, 345).

53. Ueber die Viskosität der Lösungen von Fadenmolekülen.

Von I. Sakurada

Einstein, Eizenschitz, Guth 等の粘度に關する理論式より H. Staudinger の “粘度律” に關する實驗式を誘導した高分子物質溶液の比

粘度が分子量に比例して上昇するのは Staudinger 等の考へる如く分子が全く眞直であるからでなく、分子量の大となるにつれ益々甚しく、即ち分子量の 3 乗根に比例して屈縮するからである。屈縮程度は特に纖維素誘導體の場合は著るしくなく、例へば最高分子量の硝酸纖維素溶液に於ても全く眞直な場合の長さの  $\frac{1}{3}$  から  $\frac{1}{6}$  程度の長さに屈縮するだけである。粒子の形狀を棒状と考へると合理的な結果が得られるが、まだ棒状であるか球状であるかは完全には決定出來ない。もし棒状であるとするれば低分子のパラフィンは溶液中では殆ど完全に眞直に引き伸ばされて居ると云ふ事になる。

(Z. physik. Chem. (A) 1937, 179, 227).

昭和十三年十二月十五日印刷

昭和十三年十二月二十日發行

京 都 市 吉 田

編 輯 兼  
發 行 人

京都帝國大學內日本化學纖維研究所

大阪府泉北郡高石町羽衣五八

印 刷 人

宇 野 米 吉

大阪市西區京町堀通一丁目一六

印 刷 所

會社 日 本 社 印 刷 所