

京都帝國大學

日本化學纖維研究所

講 演 集

第 5 輯

過去一年間に發表した報告の概要

(昭和 15 年 12 月)

# 第 5 回 講 演 會

昭 和 15 年 10 月 8 日

會 場 大 阪 緜 業 會 館



# 講 演 會

## 開 會 の 辭

頁

理 事 大日本紡績株式會社社長 小 寺 源 吾 ( 1 )

### ポリヴィニルアルコール水溶液の凝固性

化學研究所研究員 長 井 繁 一 ( 5 )

### ポリ醋酸ヴィニルの酸鹼化

化學研究所研究員 木 下 徹 郎 ( 13 )

### ポリ鹽化ヴィニルに關する研究

化學研究所研究員 松 田 順 次 郎 ( 19 )

### メタアクリル酸メチルエステルの重合

化學研究所研究員 井 上 良 三 ( 27 )

### 溶液中に於ける糸状分子の形並に溶液粘度

分子量の關係 理 事 京都帝國大學教授 櫻 田 一 郎 ( 33 )

### 合成纖維のフィブリル構造に就て

化學研究所研究員 平 林 清 ( 45 )

### ナイロン及其の類似化合物合成に關する研究

京都帝國大學教授 小 田 良 平 ( 59 )

化學研究所研究員 目 代 渉

化學研究所研究員 石 原 正 夫

森 下 長左衛門

### 過去一年間に於ける研究概要

理 事 京都帝國大學教授 喜 多 源 逸 ( 91 )

### 稻藁のソーダ法蒸解試驗

京都帝國大學工業化學教室 鈴 實 夫 ( 99 )

### 人造纖維用硫酸鹽パルフ<sup>®</sup>

京都帝國大學助教授 堀 尾 正 雄 ( 107 )

京都帝國大學工業化學教室 福 田 祐 作

## 合成一號に關するその後の研究經過

京都帝國大學助教授 李 升 基 (115)  
化學研究所助手 川 上 博  
化學研究所研究員 人 見 清 志

## 特 別 講 演

理事 大日本紡績株式會社相談役 今 村 奇 男 (139)

## 人造纖維の耐久性に關する實驗

化學研究所 嘱 託 小 西 行 雄 (149)

## ヴィスコース式人造纖維の動物質化

化學研究所 嘱 託 吉 武 春 男 (161)

## 無老成ヴィスコース人造纖維の製造と性質

京都帝國大學助教授 堀 尾 正 雄 (173)  
京都帝國大學工業化學教室 於 田 博 之

## 捲縮を有する高强度人造纖維

京都帝國大學助教授 隅 田 武 彥 (185)  
化 學 研 究 所 佐 藤 英 夫

## 化纖式醋酸人造纖維製造中間工業試驗報告

理 事 京都帝國大學教授 櫻 田 一 郎 (205)  
化學研究所研究員 古 川 武 彥  
化學研究所研究員 道 堯 繁 治  
化學研究所研究員 陶 山 英 成  
化學研究所研究員 橫 幕 逸 夫

## 閉 會 の 辭

理 事 京都帝國大學教授 喜 多 源 逸 (215)

## 「化纖友の會」座談會

(217)

## 過去一年間に發表した報告の概要

(昭和14年10月～昭和15年10月)



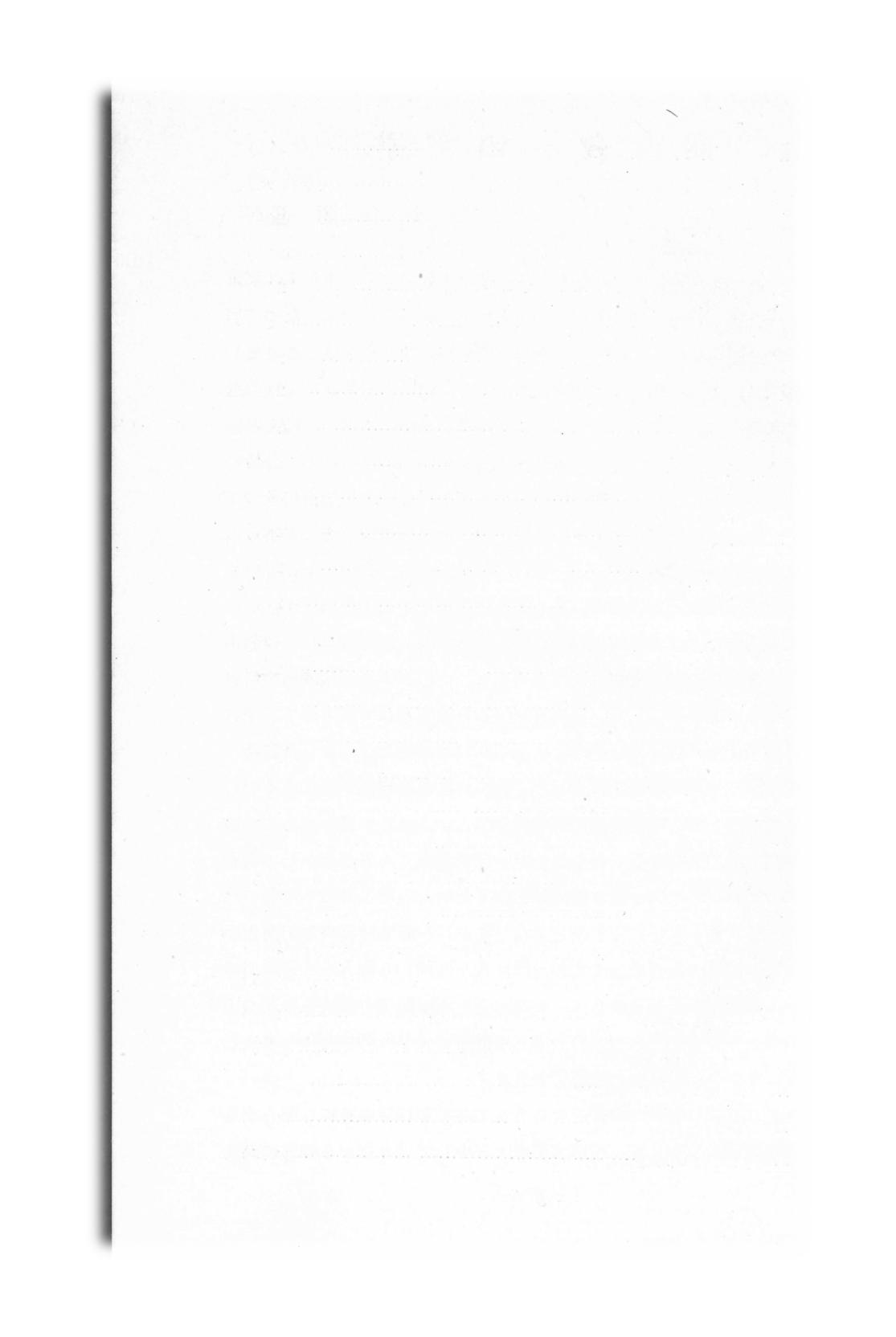
# 過去一年間に發表した報告の概要

頁

1. ヴィスコースに関する研究 .....	(227)
1. 喜多源逸及其共同研究者のヴィスコースに関する研究 .....	(227)
第88報, 無老成ヴィスコースの性質	
2. 第89報, 無老成ヴィスコースの紡絲試験 .....	(228)
3. 第90報, 羊毛様捲縮を有する人造纖の製造試験 .....	(229)
2. 醋酸纖維素に関する研究 .....	(230)
4. 第1次可溶性醋酸纖維素の2.3の性質に就て .....	(230)
5. 醋酸纖維に對するアデピン酸鹽化物の作用豫報 .....	(230)
6. 醋酸纖維素の乾式紡絲 .....	(230)
第1報, 紡絲操作に就て	
7. 第2報, 紡絲した絲の試験 .....	(231)
8. 三醋酸纖維素のエチレンクロライド～木精系溶液の粘度 .....	(232)
9. 三醋酸纖維素人造纖維紡絲の研究(豫報) .....	(232)
3. 種々の纖維素誘導體製造に関する研究 .....	(233)
4. 種々の化學纖維に関する研究 .....	(233)
10. 纖維素グリコール酸人造纖維に関する研究(豫報) .....	(233)
11. ナイロン合成に関する研究 .....	(235)
第1報, 二鹽基酸並にデアミンの製造	
12. ナイロン合成に関する研究 .....	(235)
第2報, 二鹽基酸とデアミンの縮合的重合	
5. パルプ及纖維素原料に関する研究 .....	(236)
13. 内地落葉松の亞硫酸法並に硫酸鹽法蒸解に就て .....	(236)
6. 纖維素及其誘導體に関する基礎的研究 .....	(237)
14. 纖維素及誘導體溶液の透電的研究 .....	(237)
第15報, 第2次醋酸纖維素デオキサン溶液の透電的研究	
15. 纖維素誘導體溶液の透電的研究 .....	(238)

- 第16報、エチル纖維素醋酸エチル溶液の透電的研究
16. 纖維素誘導體溶液に於ける週期的沈澱現象に就て .....(238)
  7. 纖維素及其他の纖維状物質に關するX線圖的研究 .....(239)
  8. 纖維の機械的性質に關する研究 .....(239)
  17. 纖維の“柔かさ”或は“剛さ”の測定 .....(239)
  18. 纖維の“剛さ”的測定に就て .....(240)
  19. 纖維のヤング率及び剛さの測定に就て .....(241)
  9. 合成高分子化合物に關する研究 .....(241)
  20. 合成高分子物質溶液の透電的研究 .....(241)
- 第1報, Monochloropren 及 Polychloropren-Benzol  
溶液の透電的研究
21. 合成分子物質溶液の透電的研究 .....(242)
- 第2報, Styrol, Polystyrol, Inden, Polyinden 等の  
Benzol 溶液の透電的研究
22. 合成高分子物質溶液の透電的研究 .....(242)
- 第3報, Monivinylacetat 及 Polyvinylacetat-Benzol  
溶液の透電的研究
23. 24. 合成高分子物質の化學反應に關する研究 .....(243)
- 第1報, Vinylacetat 及び Aethylacetat のアルカ  
リによる鹼化反應に就て
- 第2報, 重合度の異なる2種の Polyvinylacetat のアルカ  
リによる鹼化反應に就て
10. 歐文報告 .....(243)
  25. Ueber die Existenz einer Vierten Modifikation  
der Cellulose .....(243)
11. 雜（講演、綜說、時評等） .....(244)
1. 世界新興纖維出現と日本 .....(244)
  2. 合成纖維の出現と纖維工業の將來 .....(244)
  3. Nylon と Staudinger .....(244)

4.	纖維の分類と合成纖維の定義	(244)
5.	合成纖維と巨大分子工業	(244)
6.	人造纖維の強力の向上	(244)
7.	3個の具體的問題	(244)
8.	醋酸人造纖維工業	(244)
9.	纖維研究法に就て	(244)
10.	合成纖維原料と高重合物	(244)
11.	ス・フ品質改善案の科學的基礎	(244)
12.	蠶絲業の將來	(244)
13.	生絲市價安定策の技術的並に科學的基礎	(244)
14.	創造纖維	(244)
15.	化學纖維の問題	(245)
16.	化學纖維	(245)
17.	大豆蛋白質人造纖維に就て	(245)
18.	ドイツに於ける新合成纖維 Perluran の出現と Pe Ce 纖維	(245)
19.	纖維、石油、ゴム	(245)
20.	生糸の問題に就て	(245)
21.	濕潤强度大なる羊毛人造纖維	(245)
22.	高重合度人造纖維	(245)
23.	高强度人造纖維	(245)
24.	硫酸鹽パルプ(Ⅰ)	(245)
25.	硫酸鹽パルプ(Ⅱ)	(245)
26.	人纖パルプ用新資源利用に關する問題	(245)
27.	人纖パルプのアルカリ浸漬膨脹潤時の強度	(245)
28.	パルプ工業と人纖工業	(245)
29.	ナイロンに關するX線圖的研究	(245)
30.	纖維雜話	(245)
31.	合成纖維其の後の發達	(245)
32.	スフ製造上の問題	(245)



# 開　　會　　の　　辭

小　寺　源　吾

本日は東京に於きましては、畏くも天皇陛下に於かせられましては東京帝國大學に行幸に御成になりますて、丁度只今の時刻が御到着になつて居られる頃と拜察致します。洵に軍國多時、國際間の關係も多岐でありますて、萬機頗る御多端に亘らせられるに拘らず、この學術振興並に文教の進展に重きを置かせられまして、今日の如きは實に6時間に近い、殆んど終日と申してもよいやうな長時間を帝國大學内にお過しになられて、各般の設備其他の報告等を天覽、天聽に達せられることになつて居る由に承つて居ります。洵にこの會にも關係のありますやうな氣持が致しまして本日のこの催は御互に一層身の沁み入るやうな感をさせられる次第でござります。御互に謹んで益々その道にいそしまなければならぬと思ひます。

この會の古いことは皆様御存知でござぬませうが、昭和11年10月伊藤萬の社長伊藤萬助氏の御寄附が本になりますて、この日本化學纖維研究所が出来ましたのでござぬまして、自來4ヶ年の日數を重ねて居ります。今日の講演會は丁度第5回目でござります。昭和11年に創立されました當時、羊毛の輸入が非常に困難視されました。特に日濠通商問題が悪化するのに鑑みてどうしても纖維資源自給の確立等といふことに關しまして一般の注意が惹かれて居つたのでありました。當時伊藤さんもどうかして我國に於て學術的に羊毛に代り得る新纖維を作りたいものだと御考へになつたのであります。前にも申しましたと思ひますが、伊藤家は從來取引商といふ風に云はれて居つたと思ひますが、洋反物を外國から輸入して御取引になるといふ問屋さんでありますて、この羊毛に深い關係を御持ちになつて居つたのであります。それでこの次第を京都帝國大學に御依囑になりました、こゝにこの會が成立つた次第であります。

處がそれは昭和11年10月のことでありますが、翌12年の夏には圖らずも支那事變が突發致しまして、不擴大不擴大と申して居りながら非常に擴大

を致しまして、遂に今日尙終末を告げて居らぬといふやうな譯であります。外國から原料を買ふといふことも容易でないことになつて參りました。尙その後昨年夏からはヨーロッパの國際間が非常に不安なことになりましてドイツがポーランドを攻める。遂に英獨間に戰争が起るといふことになつて參りました。世界の國際貿易といふものは洵に窮屈になつて參りました。我國は引き續いて支那事變に從事して居りますので、外國へ資金を流出するといふことは非常に注意をしなければならぬ立場になつて居ります。その上に又この9月27日に發表されました我國と獨伊との三國同盟の發表に依りまして、世界の國際貿易といふものゝ前途に對しての不安は層一層加はつて參つたのであります。

斯の如くして遂に我國としては纖維原料は出来る限り自給自足しなければいかぬ、第三國に輸出するものだけは已むを得ぬから海外の原料を買ふことを許されますが、殆んど總てリンク制になつて居りまして、賣ればこそ原料が買へるので非常に窮屈になつて居ります。かやうなことがこの最近の數年間に續々と實現致しまして、今日から見ますと洵に伊藤萬助氏の4、5年前に御考へになつた當時に果してかやうな急激の變化を豫想されたかどうかは分りませぬが、洵に時宜に投じた良い御企てであつたといふことが確言出来るのであります。幸にその後京都大學に於かれましては非常に熱心に御世話なすつて、又有名な學者も御揃ひになり、若い學徒の方々も熱心に御研究になりました結果は遂にこの數年の間に相當の成績が挙りまして、私共のやうな素人で分りませぬが、最早や既に二、三は工業化をして、實際化をしたと申しても好いのであらうと思はれる段階に參つて居ります。洵に伊藤家に於かせられても御満足のことゝ存する次第であります。

右申しましたやうな誠に世界中が妙な工合になりますて、到底以前の有無相通するとか、國際貿易を圓滑にするとかいふやうなことは當分望まれないので、どうしてもこれは必要な物資は自給自足、或は一種の經濟圏を組織してその間で賄はなければならぬ。従ひまして何と申しましてもまだ天然纖維である棉花、羊毛、麻、絹糸なんていふものは到底見捨てる譯に

は參りませぬ。棉の如きも支那に重きを置いて増産を圖らねばならぬ、が併しながら天然纖維のことは又それぞれ努力をすると致しまして、この化學纖維の研究といふものが一層にその必要の程度を増したといふことは誰しも否むことは出來ぬと思ひます。從つて今後は今日以上の熱意を以て研究を續けなければならぬと思ひます。この會も從つてその責任は非常に重いと思ひます。どうか關係の皆様が御自重して頂きまして益々御奮勵下さいまして、一つ世界を驚かすやうな新纖維の發明が出来るならば誠に結構だと思ひます。

私數十年前から紡績に關係致して居りまして、この前も申したかと思ひますけれども、地方の織屋さんを訪問して歩きました時分に染料の話がよく出ました。殊に九州の久留米紺、あそこの板紺もさうですが、染料は到底化學染料では駄目だ、やはり阿波の正藍でなければいかぬといふやうなことで、その香といひ、染付の堅牢であることゝいひ、到底化學染料ではいかぬといふ話を毎々聞かされたのでありまするが、私もその當時から、それはどうもその當時としては已むを得ぬが、將來は學問が進めば染料の如きは科學的にといひますか、學問で造り出すことが出来るのぢやないか、畠に草を播いてその葉を取つて藍を造る、それに學者が造つた染料が及ばぬだらうといふことはどうしても私の腹の中では虫が承知をしなかつたのです。けれども實際は如何せんそれで以て正藍といふので久留米紺なんぞが出て居つた。併し今日は如何でありませうか、最早阿波の藍を造る人も殆どありますまいと思ひます。總てインディゴー、石炭タールから出來たもので何等の差支がないやうになつて居ります。只今申しました通り日本の纖維の自給自足を圖るには只今ではやはり棉花を無視する譯にも行かぬ、麻を無視する譯にも行かぬ、羊毛を無視する譯にも行かぬと申さなければなりませんが、何年かの後には恐らく學者に依つて發明される處の化學纖維が天下を取るに違ひないと私は確信致して居る次第でござゐます。之は皆様も大多數御賛成下さるだらうと思ひますが、數十年前私が地方の織屋を廻りました當時はこの化學染料が天下を取るといふやうなことを言ひましても誰も賛成して下さらなかつたのでありまするが、どうぞ一つこれを近

き將來に御實證なされて下さらんことを切に希望致す次第であります。

又私も實は全く素人で分りませぬが、これもこの前申したと思ひますが、縁あつてかういふ結構な研究報告の會に連らして貰ひますが、専門の學問研究の御報告は誠に解りが悪いので、願くはこれから多數の若い學者からお話を伺ふのでありますが、分らぬのを分らせようといふことは15分やそこらでは無理ではございませんが、せめて聲だけでも大きな聲を出して頂きまして耳にこたえるやうにお話を願ひたいと思ひます。又圖表なんかも承れば折角昨夜寝ずに拵へられたのがあるやうですが、それをむざむざと破つて捨てるといふのでなしに、十分鞭で指して分るやうに一つお話を願ひたいと思ひます。如何に御親切に御講演下さつても私には分らぬと思ひますけれども、併し御來會の諸氏は大抵若い方で豫備知識のおありになる方と思ひますから、どうぞしつかりと御講演して頂くことを希望して、私の開會の辭を結びます。(拍手)

# ポリヴィニルアルコール水溶液 の凝固性

長井榮一

親水性ゾルは疎水性ゾルと同様、電解質に依り凝析即ち鹽析されるが、疎水性ゾルと異り多量の電解質を必要とする。親水性ゾルが電解質に依り鹽析的凝析を受けるのはイオンに由る粒子の放電と云ふ事も一つの原因となり得るが、其れ以上にイオンに由る脱水和の方が遙に重要なファクターとなるものである。イオンは夫れ自身水和性を有するから、大量用ひるならばアルコール、アセトンと同様脱水作用を爲すものと考へられる。

ポリヴィニルアルコールは水に溶解し親水性ゾルを與へ、此の溶液からポリヴィニルアルコールが電解質の添加に依り凝析する事は他の親水性ゾルと同様である。このポリヴィニルアルコール水溶液が大量の電解質に依り鹽析凝固を受ける現象を應用し、濕式紡糸法に依りポリヴィニルアルコールを纖維状に紡糸するのが合成一號の製造原理となつて居る。イオンが異れば、その水和性が違ひ、従つて電解質の同一濃度を使用しても、脱水和の能力が相違するのは當然である故に、ポリヴィニルアルコール水溶液の凝固性も電解質の選擇に依り種々相違して來るのは當然と考へられる。ポリヴィニルアルコールの濕式紡糸を行ふに當り、種々の電解質に依るポリヴィニルアルコール水溶液の凝固性を比較吟味する事は紡糸浴の組成、紡糸條件の變更等に關して必要である。

本實驗に於ては茲に述べる如き方法に依り種々の電解質の凝析力を比較する事にした。硫安、芒硝の濃厚溶液（約4規定程度）にポリヴィニルアルコール水溶液の少量を添加後振盪するとポリヴィニルアルコールが一塊の白色絮状體となり凝固する、同時に溶液にも明瞭な白濁が認め得る、溶液の濃度がそれより低下するに従ひ、ポリヴィニルアルコールの凝固が認められても、其の凝固體は濃度の大きい溶液を用ひた時に得られた凝固體に比し凝固は不完全即ち脱水が十分に行はれて居ない狀態である。更に濃

度の低い溶液を用ひると遂には凝固體が肉眼的に析出するのが認められなくなり、單に溶液が白濁するだけである。更に濃度の低い溶液になると最早白濁の存在も認め得なくなる。同一濃度溶液を用ひた時でも芒硝、硫酸では未だ十分白濁が認められる濃度であるのに、他の電解質例へば食鹽、鹽化カリ、硝酸アンモン等では全然白濁が認め得ないと云ふ風に、電解質の種類に依り其の凝析力が非常に相違する事が判るのである。故に或る一定間隔濃度の電解質溶液を種々の電解質に就て調製し上の如き(白)濁を示し得る濃度の最小を求めるならば、電解質の凝析力の比較が出来る譯で、濃度低くて(白)濁が認められる電解質程その凝析力が他に比して大と考へ得る。本實驗では電解質溶液の濃度間隔が  $1/10$  規定になる様にし、其等の溶液の 10c.c. 中にポリヴィニルアルコール 5% 水溶液 2滴を滴下し直に振盪し、(白)濁を示す濃度の最小を求めたのであるが、比色計を用ひると便利である。斯くして求めた最小濃度(規定 n)の逆數を以て凝析力と呼ぶ事にすると、此の數値の大小が凝析力の定性的な大小を示す事になる。

鹽類から陰陽兩イオンが出るから其等の影響が同時に現れて来る筈である故、同一陽イオンを持つ種々の鹽類に就て凝析力を比較するなら陰イオンに就ての鹽析力の比較がなし得るし、又逆に陽イオンに就ての鹽析力の比較が出来る譯である。ポリヴィニルアルコールの粒子が水中で帶電して居るならば、負に荷電して居ると考へて好いから、陽イオンに就ては、その水和性に基く脱水和の作用と電荷の中和作用の 2つが凝析に與ると考へられるに反し、陰イオンに就ては、電荷の放電作用を考へる事が出來ないから専ら脱水和の作用が凝析に與ると考へるべきであらう。

多數の電解質に就て此の様な最低濃度を求め、それより凝析力  $(\frac{1}{n})$  を算出した結果は第 1 表の如きである。

測定溫度 30°C

第 1 表

No.	電解質	最低濃度		凝析力 $(\frac{1}{n})$
		n	g/l	
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.0	66	1.00
2	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.7	50	1.43

3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7	61	1.43
4	ZnSO <sub>4</sub>	1.4	113	0.71
5	CuSO <sub>4</sub>	1.4	112	0.71
6	FeSO <sub>4</sub>	1.4	105	0.71
7	MgSO <sub>4</sub>	1.0	60	1.00
8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.0	57	1.00
9	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.9	58	1.11
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	0
11	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6.1	490	0.16
12	NaNO <sub>3</sub>	3.6	324	0.28
13	KNO <sub>3</sub>	2.6	264	0.38
14	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.6	255	0.28
15	HNO <sub>3</sub>	—	—	0
16	NH <sub>4</sub> Cl	—	—	0
17	NaCl	3.1	210	0.32
18	KCl	2.6	194	0.38
19	MgCl <sub>2</sub>	—	—	0
20	CaCl <sub>2</sub>	—	—	0
21	HCl	—	—	0
22	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.4	77	0.71
23	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1.4	136	0.71
24	クエン酸カリ	0.8	83	1.25
25	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.8	16.5	1.25

No. 1 から No. 9 までの硫酸鹽に就て見た處、最低濃度 n が 0.7～1.4 の間にあり、凝析力  $\left(\frac{1}{n}\right)$  は No. 2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, No. 3 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が夫々 1.43 で最大となり、No. 9 のカリ明礬 KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は 1.11, No. 1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, No. 7 MgSO<sub>4</sub>, No. 8 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, が夫々 1.00 で此に次ぎ No. 4 ZnSO<sub>4</sub>, No. 5 CuSO<sub>4</sub>, No. 6 FeSO<sub>4</sub> が夫々 0.71 の順序である。No. 10 の硫酸、No. 15 硝酸、No. 21 鹽酸の各酸は全然凝析力がない。No. 11～No. 14 の硝酸鹽では No. 13 の KNO<sub>3</sub> が最大の凝析力 0.38 を示すが硫酸鹽には大に劣る。No. 16～No. 20 の鹽酸鹽では KCl 0.38 で最大

No. 16  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , No. 19  $\text{MgCl}_2$ , No. 20  $\text{CaCl}_2$  は飽和濃度 ( $30^\circ\text{C}$  に於ける) でも全然凝析力を示さない事が分つた。鹽酸鹽も硝酸鹽と同様硫酸鹽に比し凝析力が大に劣つて居る事が分る。殘餘の鹽に就ては表の如くである。

以上の凝析力  $\left(\frac{1}{n}\right)$  の値が示す様に陽イオン, 陰イオンの相違に依り凝析力が區々相違して居り, 硫酸鹽, 硝酸鹽, 鹽酸鹽に就て見た處では陽イオン中  $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$  からなる鹽が最も凝析力が大きい。陽イオン 2 倍のものは  $\text{NH}_4^+$  は別として 1 値の  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  のものより劣る様である。陽イオンに依る斯くの如き相違の原因は粒子の電荷の中和作用とは別に陽イオンの水和性の相違で説明されねばならないと考へられる。

同一陽イオンからなる No. 1  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , No. 11  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , No. 16  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の凝析力は夫々 100; 0.28; 0 となり著しい相違がある, これは陰イオンが異なる爲であると考へるべきで他の陽イオンに就ても陰イオンに依る著しい相違が認められる。一般に表の數値から分る様に硫酸鹽, 鈣酸ソーダ, クローム酸カリ, クエン酸カリ, 硼酸等の凝析力は 0.71~1.43 の間にあるに反し硝酸鹽, 鹽酸鹽では 0~0.38 の間にあると云ふ風に陰イオンが 1 値のものより 2 値, 3 値になると著しい凝析力の向上が認められて居る。斯くの如き相違は陰イオンの水和性が 2 値, 3 値の方が 1 値に比し著しく大きい爲であらう。

脱水作用を有すアルコール, アセトンに就て最低濃度を求めた結果は次の第 2 表の如きである。濃度間隔は 5 % の容積濃度, 測定溫度  $30^\circ\text{C}$ , 括弧内の數値は重量 % である。

第 2 表

メタノール	75%Vol (70.3%)
エタノール	75%Vol (70.3%)
アセトン	60%Vol (54 %)

アセトンがメタノール, エタノールに比し稍大であるが 3 者ともかなりの高濃度である。

さてポリヴィニルアルコールの凝固は電解質溶液の濃度の増大と共に

完全に行はれる故に、或る1つの電解質溶液が或る溫度で有す凝固力は飽和濃度に於て最大となる。然し乍ら、電解質の種類に依り凝折力は上記の如く相違あり、溶解度も亦異なるから種々の電解質の飽和溶液の有す凝固力は當然相違ある譯である。合成一號の濕式紡糸では此の最大凝固力が問題であるから、凝析力と溶解度を合せ考へた數値が必要となつて来る。此の數値として  $\frac{1}{n} \times N$  が適當と思はれる。最大凝固力は凝析力  $\left(\frac{1}{n}\right)$  と溶解度が共に大きいもの程大と考へるべきであるからである。尙  $N$  は凝析力  $\left(\frac{1}{n}\right)$  を求めた溫度に於ける電解質の飽和濃度を規定で表したものである。第3表に各々電解質の飽和濃度及び、最大凝固力を示す、 $\frac{1}{n}$  は第1表の値である。

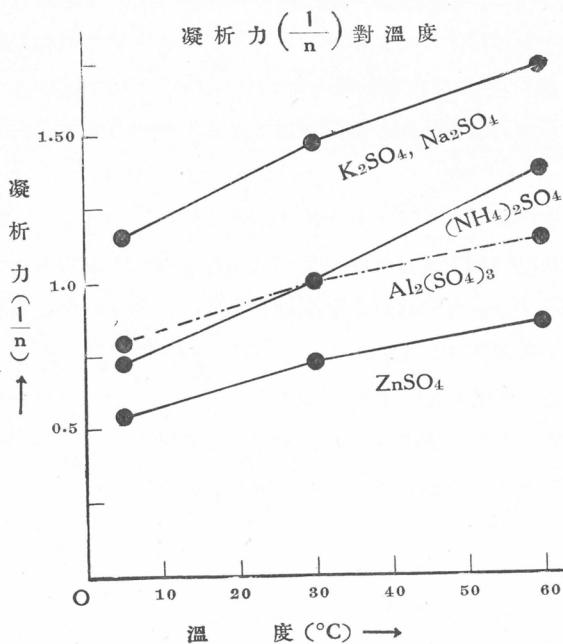
第 3 表

No.	電 解 質	飽和濃度		最大凝固力 $N \times \frac{1}{n}$
		N	g/l	
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8.30	550	8.30
2	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4.85	344	6.95
3	$\text{K}_2\text{SO}_4$	1.43	124	2.04
4	$\text{ZnSO}_4$	6.50	525	4.65
5	$\text{CuSO}_4$	3.06	244	2.18
6	$\text{FeSO}_4$	3.86	294	2.76
7	$\text{MgSO}_4$	6.28	378	6.28
8	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6.73	384	6.73
9	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	1.27	82	1.41
10	$\text{H}_2\text{SO}_4$	—	—	0
11	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	11.30	910	1.86
12	$\text{NaNO}_3$	7.45	670	2.06
13	$\text{KNO}_3$	3.60	366	1.38
14	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	7.10	510	1.98
15	$\text{HNO}_3$	—	—	0
16	$\text{NH}_4\text{Cl}$	6.80	364	0
17	$\text{NaCl}$	5.40	316	1.50
18	$\text{KCl}$	4.23	316	1.63
19	$\text{MgCl}_2$	9.55	455	0
20	$\text{CaCl}_2$	12.60	700	0
21	$\text{HCl}$	—	—	0

22	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	3.66	200	2.60
23	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	5.72	555	4.08
24	クエン酸カリ	—	—	—
25	$\text{H}_3\text{BO}_3$	3.18	655	3.98

表の數値の示す如く最大凝固力は No. 1 硫安, No. 2 芒硝が最も優秀である。事實ポリヴィニルアルコールの湿式紡糸浴の凝固剤として前 2 者が使用されて居るが、凝固が他の硫酸鹽を使用したときより遙に完全である。前 2 者に次いで優れた最大凝固力を示して居る  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$  等を凝固浴として用ひた紡糸、實驗は 2, 3 行つたが未だ凝固力が不十分なやうである。尤も芒硝でも、此の測定溫度  $30^\circ\text{C}$  の飽和溶液の凝固力では未だ紡糸に不十分で、それが最大溶解度を示す  $35^\circ\text{C}$  約 388g/l 5.4 規定附近の高濃度を必要とするのである。

又、溫度變化に依る凝析力  $(\frac{1}{n})$  の變化を見ると圖の如き上昇曲線が得られた。溫度上昇は溶解度の増大を一般に來すから、紡糸浴の溫度を高



めるならば、溶解度と凝固力兩者の向上に依り最大凝固力をより増進せしめ得ると考へられるから、此の方法に依り凝固浴の濃度を多少低下出来るし、又  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $ZnSO_4$  等も凝固剤となり得るに至るかもしけない。又 2種以上の電解質を使用するとき、得られる凝固力は夫々単獨の凝固力の總和したものであらうかどうかはイオン拮抗作用の見地からも興味ある所であるが、此等の點は今後の實驗に俟つものである。

アルコール、アセトンは100%濃度の時最大凝固力を有するから、100を第2表の夫々の凝析力で除した數値(メタノール、エタノール 1.44; アセトン 1.85)は最大凝固力を示すものである。勿論此等の數値は電解質の場合の  $N/n$  と同一視出来ないけれども、此の程度の小さい値では、假令其等の 100 % 濃度を使用しても凝固力は紡糸に不十分であらうと豫想される。事實紡糸實驗を行つた處さうであつた。

タンニン酸は脱水作用を有する事はよく知られた事實である。此れは  $0.1g/l$  と云ふ極めて低濃度でも、明瞭なポリヴィニルアルコールの白濁を與へる事が分つた、しかしタンニン酸の濃度が増しても電解質の場合の如き凝固の向上を示す事なく、ポリヴィニルアルコールの微細な懸濁を與へると共に、凝固體は白色絮状體でないチューインガム状であつたのである。タンニン酸の凝析作用の原因に就ては尙考察する必要があると考へられる。

總括：ポリヴィニルアルコール水溶液も他の親水性ゾルと同様、電解質に依り鹽析的凝固を受けるが、電解質の種類に依り凝析力及び最大凝固力を區々相違する。その相違は陰陽兩イオンの水和性の相違及び電解質の溶解度の大小に起因するものである。イオンの水和性は、陰イオンでは 2 價、3 價の方が 1 價に比し著しく大きく、陽イオンでは K, Na 等の 1 價イオンが優秀である。電解質の最大凝固力は凝析力  $(\frac{1}{n})$  と溶解度(N)の積で定性的な優劣を論じ得ると考へ得る。

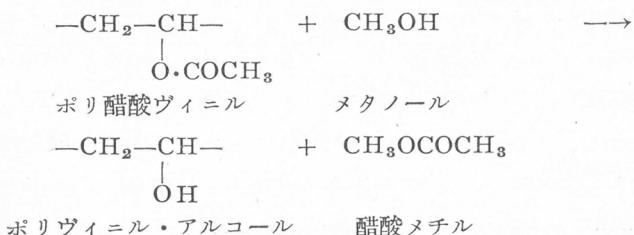


# ポリ醋酸ヴィニルの酸鹼化

木下徹郎

ポリ醋酸ヴィニルの酸鹼化はポリ醋酸ヴィニルからポリヴィニル・アルコールを製造する工程として重要である。是に關しては既に Haehnel, Staudinger, Marvel 等の簡単な報告が有り、此場合にはアルカリ鹼化に依るよりも灰分の少いポリヴィニル・アルコールが得られると云はれて居る。尙酸鹼化はポリ醋酸ヴィニルを含水メタノールに溶解し、硫酸、鹽酸等を觸媒として行ふ。

Staudinger が述べてゐる如くこの反應に於ては溶剤として用ふるアルコールとポリ醋酸ヴィニルとの間に Umesterung が起りポリヴィニル・アルコールが生成すると考へられる。



## 1. ポリ醋酸ヴィニルを99%メタノール中で沸騰させながら鹼化を行ふ場合

先づ試料として高重合度（約1800）のポリ醋酸ヴィニルを用ひた。この醋酸含有率をアルカリ鹼化法に依り測定した。その結果は理論値に對し 99.75% の醋酸含有率に相當する。それ故實驗誤差を考慮に入れ 100% と考へ以下の計算を行つた。

ポリ醋酸ヴィニルの 5% メタノール溶液に 20% メタノール性硫酸を加へ湯浴上で沸騰させると初めは透明であるが一定時間經過すると急激に沈澱を生じ、更に暫時沸騰を繼續すると溶液が透明になり沈澱は絮状となる。この上澄液を一定量取り出しこの中に主として醋酸メチルになつて存在してゐる醋酸基をアルカリ鹼化に依つて定量する。この場合白試験を行ふの

であるが、その結果メタノール性硫酸中に於て硫酸は95%までモノメチル硫酸  $\text{CH}_3\text{HSO}_4$  に變化してゐる事は注意を要する。即ち  $\text{CH}_3\text{HSO}_4$  と極く少量の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  とに依り Umesterung の觸媒作用が行はれてゐると思はれる。この反應上澄液の分析の結果は第1表の如くメタノール性硫酸の量をこの程度に變化しても100%鹹化される。勿論それに要する時間はメタノール性硫酸の量の減少に従ひ増加する。更に絮状の沈澱となつたポリビニル・アルコールを水とアルコールに依り精製後之を前述のアルカリ鹹化法に依り分析すると第1表の如く上澄液の分析と一致して完全に鹹化されてゐる事が判る。

第 1 表

實驗番號	1	2	3	4
ポリ醋酸ヴィニル5%溶液の量(cc.)	50.0	50.0	50.0	50.0
メタノール性硫酸(20%)添加量(cc.)	5.0	2.5	1.5	1.0
鹹化時間(時)	1.0	2.0	3.0	4.0
鹹化度(上澄液の分析)(%)	101.6	99.4	101.4	100.3
沈澱物の醋酸價*(%)	0	0	0	0

\* 以下沈澱物の醋酸價と稱するのはポリ醋酸ヴィニルの理論的な醋酸含有率を醋酸價100とみなした値である。

## 2. 溶剤として90%メタノールを用ふる場合

ポリ醋酸ヴィニルの5%メタノール溶液(メタノールは90%)に20%メタノール性硫酸5.0cc及び2.5ccを加へ之を沸騰して鹹化を行ふと沈澱を生じる迄の時間も溶液が透明になる迄の時間も99%メタノールの場合より長くかかる。之を實驗1の場合と同様に上澄液及び沈澱物に就いて分析すると第2表の如くである。

第 2 表

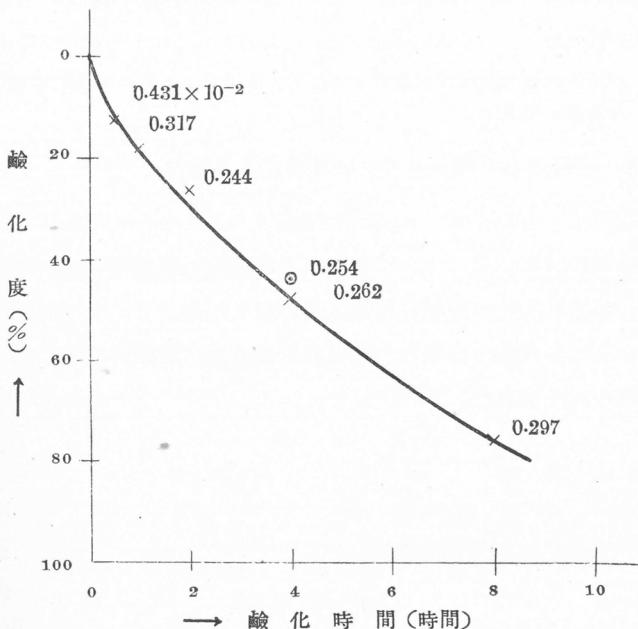
實驗番號	1	2
ポリ醋酸ヴィニル5%溶液の量(cc.)	50.0	50.0
メタノール性硫酸(20%)添加量(cc.)	5.0	2.5
鹹化時間(時)	2.0	5.0
鹹化度(反應上澄液の分析)(%)	94.0	94.0
沈澱物の醋酸價(%)	3.0	4.5

### 3. 常温における鹼化

常温(25°C附近)に於ては反応は徐々に進行する。第1表の実験番号<sup>1</sup>即ち5%メタノール溶液50ccに20%メタノール性硫酸5ccを加へて25°C附近に於て16時間放置するとゲル化し次第に凝縮して不透明になり、透明な液が分離して来る。之を48時間放置すると大部分の液が分離する。此場合も上澄液と沈澱物に就いて前と同様に分析する。更にメタノール性硫酸を5倍に増加して同様の実験を行ふ。この場合には5時間でゲル化した。是等の分析の結果は第3表の如くになる。

第 3 表

実験番号	1	2
ポリ醋酸ヴィニル5%溶液の量(cc.)	50.0	50.0
メタノール性硫酸(20%)添加量(cc.)	5.0	25.0
鹼化時間(時)	16	5
鹼化度(反応上澄液の分析)(%)	90.5	94.8
沈澱物の醋酸價(%)	7.1	3.3



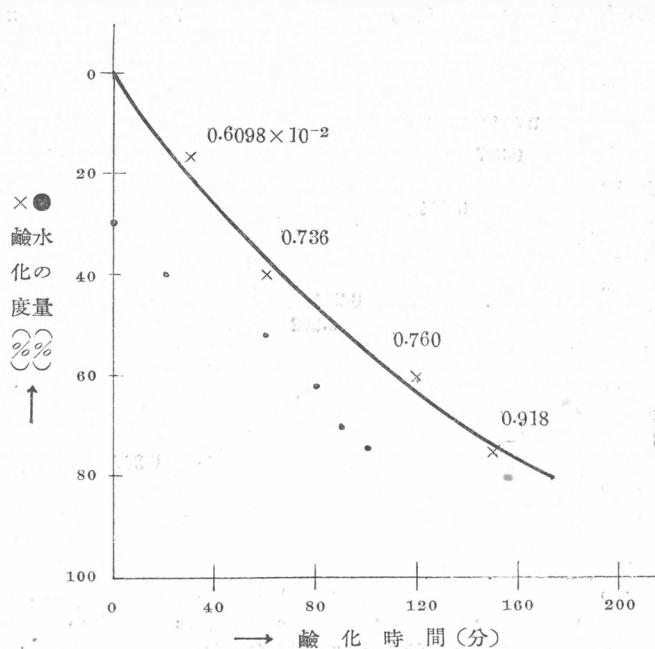
第1圖 ポリ醋酸ヴィニルの30°Cに於ける酸鈴化の鈴化時間と鈴化度との關係

#### 4. 部分鹼化物の醋酸價と水及びメタノールに対する溶解性

前の実験と同様の條件即ち 5% メタノール溶液 50cc に 20% メタノール性硫酸 5cc を加へ 30°C の恒温槽に於て鹼化を行ひ一定時間毎に反応液の一定量をアルコール性アルカリ溶液で中和して湯浴上で蒸発乾涸し Umesterung に依り生じた醋酸メチルを除去し、部分鹼化度を測定した。

之を第1圖に於て縦軸に鹼化度を取り横軸に鹼化時間を取つて各時間毎の鹼化度を表した。

此反応液はゲル化する迄均質系であつて多量のメタノール中に於てポリ醋酸ヴィニルが Umesterung を起すから之を一次反応と考へ計算した反応速度恒数を各點の右肩に書き添へた。大體一定した恒数を與へる。◎は 4 時間鹼化した部分鹼化物を水にて沈澱させ、それをアルコールと水に依り 5 回精製しアルカリ鹼化法に依り分析した例である。



第2圖 ポリ醋酸ヴィニルの 50°C に於ける酸鹼化の鹼化時間と鹼化度 (X印) 及び沈澱に要する水量 (●印) との關係

次に  $50^{\circ}\text{C}$  の恒温槽に於て同様の酸の濃度で鹼化を行ふ場合はゲル化せずに白濁して沈澱を生じる。其各時間毎に反応液の一定量を 2 個宛取り出し、その 1 個には芒硝の飽和溶液を入れて沈澱させその上澄液に就いて、醋酸メチル及び醋酸の和をアルカリ鹼化を行ひ測定した。同時に他の 1 個には水を加へて白濁する點を沈澱の生じ始めた點と考へ、その水の量を全液に對する百分率として表した。

之等を第 2 圖に於て縦軸に鹼化度及び水の量を取り横軸に鹼化の時間を表した。●印は水の量を百分率で表した點で×印は鹼化度を百分率で表した點である。但し 100 分以上鹼化したものは幾ら水を加へても沈澱を生じない。そして之等の各點の傍にある數字は第 1 圖に於ける反応速度恒數と同じ意味で計算した値である。

この鹼化度は上澄液に就いて得たもので沈澱物の醋酸價は目下測定中であり、次の機會に報告する。



# ポリ塩化ビニルに関する研究

松田順次郎

本報告はポリ塩化ビニルの主として粘度的挙動に関する実験事實の二、三を紹介せんとするもので有るが、それに先立ち先づポリ塩化ビニルの製法の概略を極く簡単に述べる事とする。

モノマー  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  の製法は大別して二法に分ける事が出来る。即ちエチレン・クロライドより出発する方法と、アセチレンと塩酸より出発する方法である。本實験に於ては前者の方法を採用したのであるが、それはエチレン・クロライドと苛性曹達とを反応せしめるのである。反應式を示せば次の如くである。



反應を行はせる際は反應の媒體として酒精を使用し、反應溫度は 80～85°C にした。斯くして得られる  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  の收量は理論量の約 80% である。

この得られた  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  の重合は已に知られてゐる如く過酸化物を觸媒として加へ、更に一定量の稀釋剤を加へて、封管中で日光重合を行つた。重合の際の條件を種々變化せしめる事によつて、其が生成物に對する影響を調査したが、之の事に關しては改めて別の機會に報告する事として、本報告に於ては得られた重合物の重合度を知る必要から低濃度に於ける粘度を測定し、又紡絲の際紡絲液としての最も重要な性質の一つとして紡絲液程度の濃度の溶液の粘度を測定した結果に就いて報告する。

粘度測定に當り問題となるのは使用する溶剤である。ポリ塩化ビニルは多くの有機溶剤、エーテル、ベンゾール、メタノール、エステル類等には難溶或は不溶性であり、四塩化炭素、四塩化エタン、エチレン・クロライド、の如き含鹽素溶剤には比較的よく溶解し、又デオキサン、ピリヂン、ニトロベンゾール、アセトフェノンにも溶解し、テトラヒドロフランは好溶剤であると云はれて居る。本實験に於ては主としてニトロベンゾー

ルを使用した。即ちニトロベンゾールにポリ塩化ビニルを種々の濃度に溶解し、その溶液の粘度をオストワルドの粘度計及び落球式粘度計に依つて測定した。

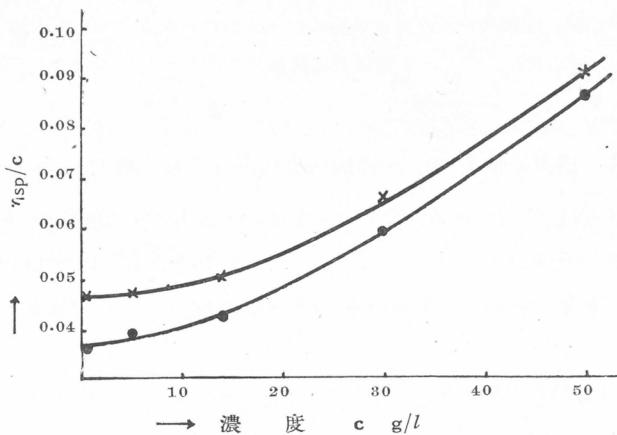
### 1. 低濃度溶液の粘度測定

ポリ塩化ビニルの 0.1, 0.5, 1.4, 3.0 及び 5.0 % の各種濃度の溶液を調製し、27.5~52°C の温度範囲に於て、オストワルドの粘度計に依り流下秒数を測定し、是より  $\eta_{sp}/c$  の値を求めた。其結果の一例は次表の如くである。

第1表 ポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の  $\eta_{sp}/c$

濃度 (g/l)	50	30	14	5	1
温 度					
27.5	0.111	0.0763	0.0604	0.0576	0.0561
32	0.109	0.0760	0.0587	0.0554	0.0540
38	0.106	0.0756	0.0567	0.0534	0.0531
45	0.101	0.0733	0.0533	0.0532	0.0511
52	0.096	0.0693	0.0523	0.0492	0.0459

上記  $\eta_{sp}/c$  の値と濃度との関係を圖示すれば第1圖の如くである。



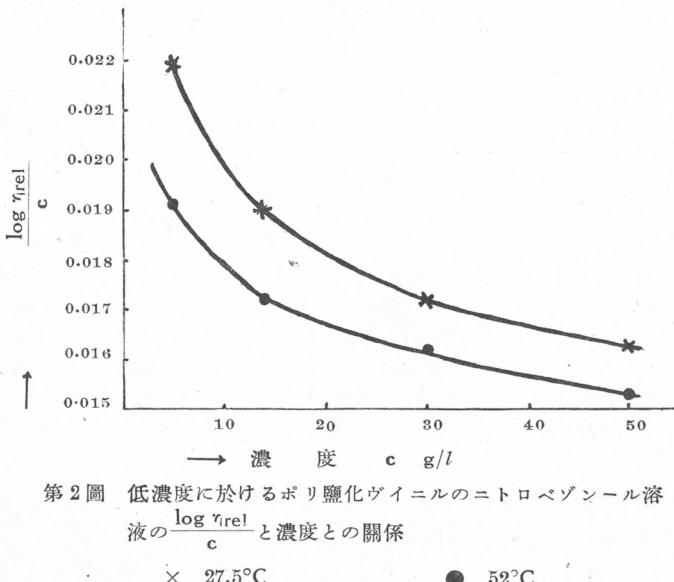
第1圖 低濃度に於けるポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の  $\eta_{sp}/c$  と濃度との関係

× 27.5°C

● 52°C

$(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$  を求める上記温度の範囲内に於ては 0.045~0.057 の程度となる。

次に  $\log \eta_{rel}/c$  を求め、之と濃度との関係を圖示すれば第 2 圖の如く、 $\log \eta_{rel}/c$  の値は、濃度の比較的大なる場合は温度、濃度による變化は小で濃度の比較的小なる場合は温度、濃度による變化は大であるが、かかる事實も注目に値するものと考へられる。



第 2 圖 低濃度に於けるポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の  $\frac{\log \eta_{rel}}{c}$  と濃度との関係

× 27.5°C

● 52°C

## 2. 溶剤に依る $\eta_{sp}/c$ の値の變化と分子量の推定

以上は溶剤としてニトロベンゾールを使用した場合に就て述べたわけであるが、デオキサン、エチレン・デクロライド等を溶剤として使用した場合の  $\eta_{sp}/c$  の値と比較するために行つた實験の結果を示せば第 2 表の如くである。

即ち同一試料を用ひたる場合  $\eta_{sp}/c$  の値はデオキサン中で低く、エチレン・デクロライド及ニトロベンゾール中では大きく、しかも大體相等しい。

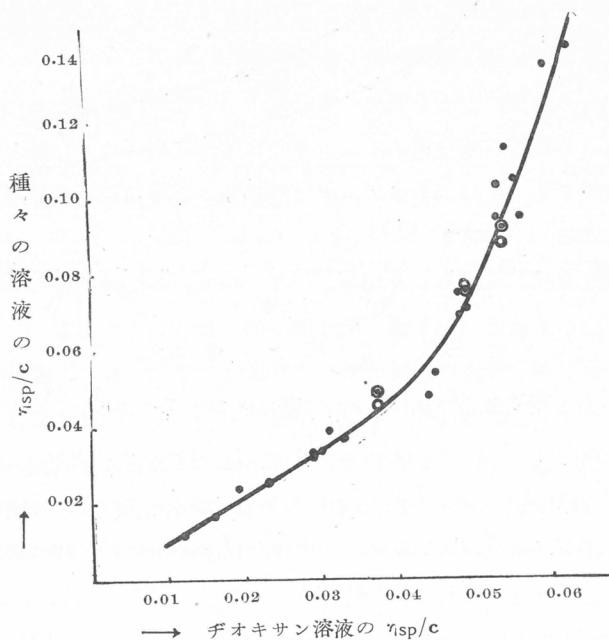
次に試料の重合度推定の根據であるが、それは先づニトロベンゾール、エチレン・デクロライド、デオキサンを溶剤とした場合の粘度測定の結果

第2表 ポリ塩化ビニルの種々の溶液の  $\eta_{sp}/c$  (30.0°C) 及重合度

試料番號	溶 剤		エチレン・ デクロライド $\eta_{sp}/c$	ニトロベンゼール $\eta_{sp}/c$	
	デオキサン	P*		$\eta_{sp}/c$	P**
B <sub>3</sub>	0.037	330	0.045	0.049	340
B <sub>9</sub>	{ 0.041 0.056		{ 0.075 0.078	0.076	890
	平均0.049	—	平均0.077		
B <sub>5</sub>	0.054	1350	0.088	0.092	1250
B <sub>5</sub> 分別 1	0.057	—			
B <sub>5</sub> 分別 2	0.052	800			
B <sub>5</sub> 分別 3	0.020	150			

\* H. Staudinger により実験的に求められたデオキサン溶液の  $\eta_{sp}/c$  と滲透圧的重合度との関係を示すグラフから求めた。

\*\* 櫻田式  $P = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \times \frac{1}{K} \right)^2$  より求めた。

第3圖 ポリ塩化ビニルのデオキサン溶液の  $\eta_{sp}/c$  と他の溶液中の  $\eta_{sp}/c$  との関係

- テトラヒドロフラン溶液 (H. Staudinger による)
- ◎ ニトロベンゼール溶液
- エチレン・デクロライド溶液

と Staudinger が先に與へたデオキサン、テトラヒドロフランを溶剤とした場合の粘度測定の結果とを比較して圖示すれば第 3 圖の如くなる。

之よりテトラヒドロフランを溶剤としてもニトロベンゼールを溶剤としても大體同様な  $\eta_{sp}/c$  を與へるものと認める事が出来る。

次に櫻田先生がポリ塩化ビニルのテトラヒドロフラン溶液につき、H. Staudinger の實驗を基礎として誘導された重合度と粘度の關係式

$$P = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \times \frac{1}{K} \right)^2$$

を用ひ、その K の値としてはテトラヒドロフランの場合の  $2.55 \times 10^{-3}$  を其儘採用して重合度を算出することが出来る。斯くて計算した値は第 2 表に示す如くである。

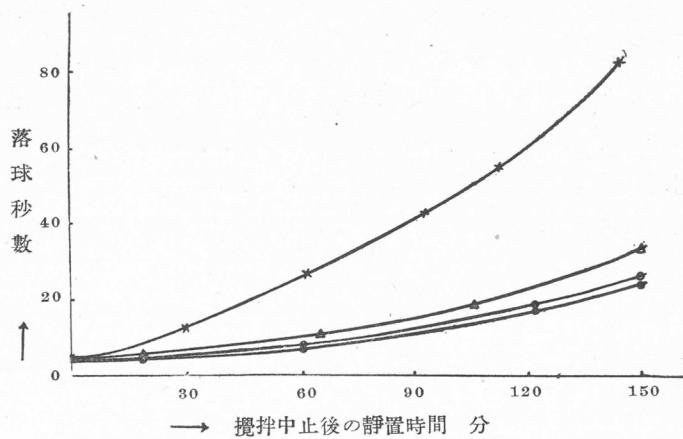
### 3. 紡絲液程度の濃度の溶液の粘度

ポリ塩化ビニルの 10~15% の各種濃度のニトロベンゼール溶液を調製して落球式粘度計に依り落球秒數を測定した。

かゝる程度の濃度の溶液を調製するに當り  $30^{\circ}\text{C}$  で時々攪拌しつゝ溶解せしめようとすれば溶解を始めてより充分に溶解（均一に）し終るまでには相當の時間を要するのであつて、之を落球法によりて調べた結果を圖示すれば第 4 圖の如くである。

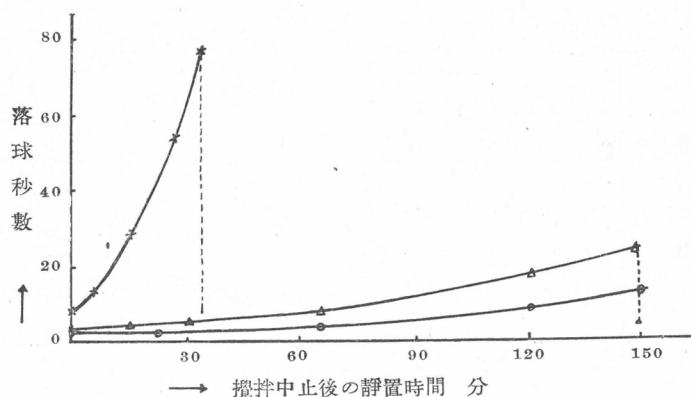
かゝる事を考慮して調製した 10%，13%，15% の各溶液に就ての粘度測定の結果を圖示すれば、第 5 圖、第 6 圖、第 7 圖の如くである。

即ち各濃度溶液を各溫度で靜置すれば粘度は次第に上昇し、攪拌によつて再び元に復する。點線は攪拌による粘度低下を示す。而して濃度と溫度との如何に依り或る物は一定時間後に粘度は極めて大となり、或る物は一定時間後には粘度が一定となる。例へば 13% の溶液は  $36^{\circ}\text{C}$  では攪拌中止後約 3 時間にして落球秒數 200 秒、その後は殆どゲル化し、球の落下に殆んど無限大とさへ考へられる程長時間を要する。又同じ 13% 溶液で  $40^{\circ}\text{C}$  では攪拌中止後約 4 時間で落球秒數は略一定となる。即ちポリ塩化ビニルは、恒温に於て可逆的なゾルゲル變化、即チクソトロピー及溫度に關し可逆的なゾルゲル變化の二種の狀態變化を示す。此事實はポリ塩化ビニルの紡絲に當り注意する必要がある。上記高濃度溶液は、例へばアルコ-



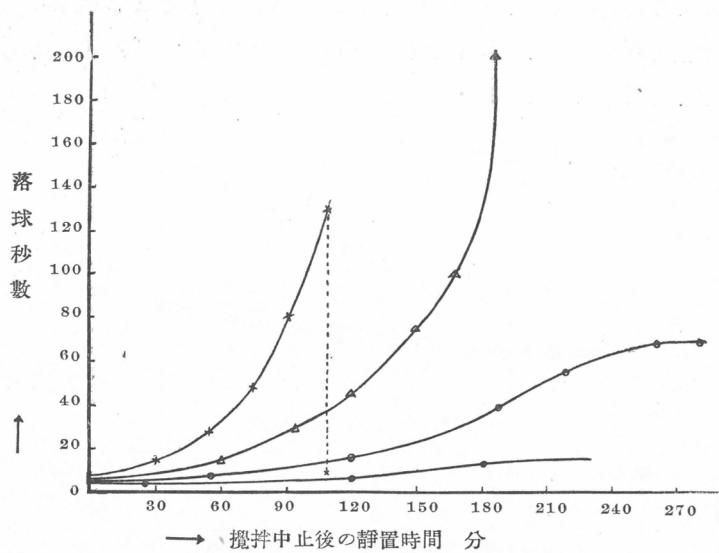
第4圖 ポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の粘度の時間的變化

溶液濃度 15% 測定温度 50°C  
 × 溶解開始後第一日目 △ 溶解後開始第三日目  
 ○ 溶解開始後第七日目 ● 溶解開始後第十日目



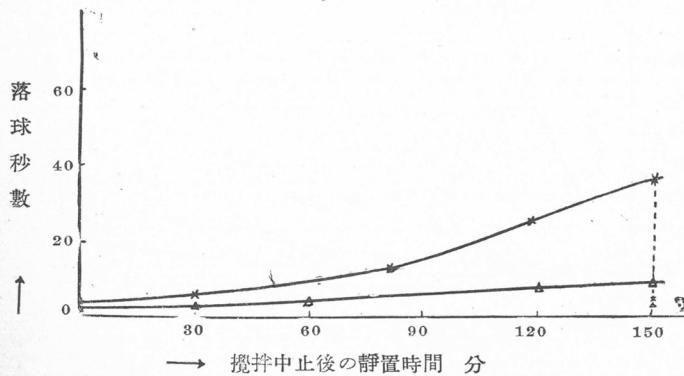
第5圖 ポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の粘度の各温度に於ける時間的變化

測定温度 溶液濃度 15%  
 × 40°C △ 50°C ○ 60°C



第6圖 ポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の粘度の各溫度に於ける時間的變化

測定溫度 溶液濃度 13%  
 × 31°C △ 35°C ○ 40°C ● 50°C



第7圖 ポリ塩化ビニルのニトロベンゾール溶液の粘度の各溫度に於ける時間的變化

測定溫度 溶液濃度 10%  
 × 26°C △ 36°C

ル浴による湿式紡絲により、相當强度大なる纖維を與へるが、此事は他の機會に報告する。最後に本研究實施にあたり熱心な協力を與へられた松本氏に厚く感謝の意を表する。

# メタアクリル酸メチルエステル の重合

井 上 良 三

メタアクリル酸樹脂に關して今日迄に發表せられて居る文献の數は決して少くはない。特に單量體であるメタアクリル酸及び其の誘導體の製法に關しては Imp. Chem. Ind. Ltd. 及び Röhm u. Haas を主とする英國特許のみでも 100 に近い數がある。而し特許に記述せられて居る方法が最良なりや否や又收率は如何程であるかは一切不明である。次に重合體であるメタアクリル酸樹脂に關しては du Pont 關係の人々によつて主として Ind. Eng<sup>o</sup>. Chem. 誌上に發表されて居る。而しながら單量體から重合體への變化、換言すればメタアクリル酸或はその誘導體の重合に關する研究は今日迄にたゞ 2 例の發表せられたものが有るのみで、しかも詳しい數字はすべて發表されて居ない。この故に著者は單量體としてメタアクリル酸メチルエステルを選びその重合過程を研究した。おそらくはメタアクリル酸メチルエステルのみならず他のヴィニル化合物の重合反應の機構の闡明にも役立つであらう。

單量體であるメタアクリル酸メチルエステルの製法は Imp. Chem. Ind. Ltd. の英國特許 405,699 (1934) による方が便利である。即ちアセトンに HCN をはたらかせアセトンシアンヒドリンを造り、これを發煙硫酸で脱水し、次に水及びメチルアルコールを加へて加水分解及びエステル化を行ふ。これを蒸溜して追出し、飽和食鹽水にて繰返し洗滌し、次に  $\text{CaCl}_2$  で乾燥すればほとんど純粹な (99%以上) 粗メタアクリル酸メチルエステルを得る。特許の條件をやゝ變更する事によつて粗メタアクリル酸メチルエステルとしてアセトンに對し約 75% 前後を得た。

單量體の重合に際しては測定不能の微量の不純物が大きな影響を及ぼすと言はれてゐる。このためにメタアクリル酸メチルエステルの精製には十分注意した。即ち飽和食鹽水で十分洗滌し  $\text{CaCl}_2$  或は  $\text{P}_2\text{O}_5$  で十分乾燥

した上記の粗メタアクリル酸メチルエステルは壓力 100mm Hg 下で光をさへぎつて數回分別蒸溜した。かくして粗メタアクリル酸メチルエステルから正確にメタアクリル酸メチルの沸點 (100mm Hg 下では 46.0°C) を示す部分が 90% 以上得られる。他方重合容器である試験管は十分洗滌し、煮沸してガラスの可溶性アルカリ分を除き洗滌乾燥しておき、重合實驗直前に再び上記の精製メタアクリル酸メチルエステルを 100mm Hg 下に蒸溜し、その中間溜分をとつて直ちに試験管に封入し、光を遮断して加熱重合を行ふ。一定時間重合後直ちに冷却し、アセトン或はベンゾールに溶解し、急激に多量のメタノールを加へて重合物を均一に沈澱せしめ、重合物は濾過、乾燥して秤量する。次に重合物の重合度測定は 25°C に於けるアセトン溶液の粘度測定値  $\eta_{sp}/c$  から次式を用ひて重合度 P を計算した。

$$\eta_{sp}/c = 1.05 \times 10^{-2} \sqrt{P} \quad c; \text{濃度 (g/100c.c.)}$$

但し上式はメタアクリル酸メチルエステルに關する Staudinger の最近の研究結果から誘導したものである (J. prakt. Chem. 1940, 155, 261~298, 本講演集櫻田の報告参照)。

重合實驗はメタアクリル酸メチルエステルそのまま (即ち溶媒にて稀釋せず) 及びトルオール溶液として種々の溫度にて行つた。實驗結果は下の如くである。

## 實 驗 結 果

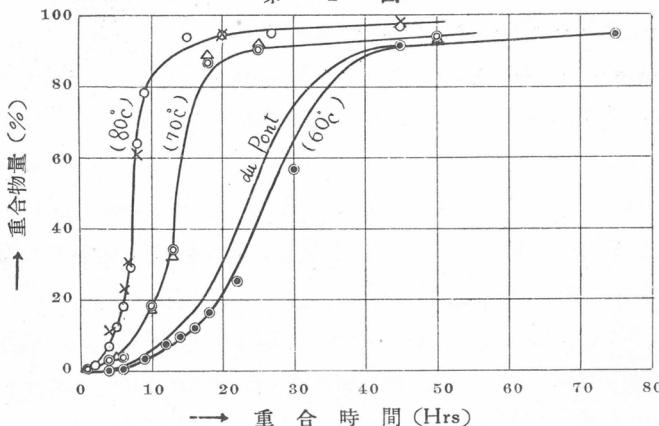
### I. 純メタアクリル酸メチルエステルの重合

溶媒にて稀釋せずにメタアクリル酸メチルエステルをそのまま所定溫度に加熱して重合した。各重合時間に對する重合物生成量を圖示すれば第 1 圖の如くである。

圖には重合溫度 80°C, 70°C, 60°C の 3 例を示してある。

80°C 及 70°C の實驗は各 2 回くり返したがよく再現性を示した事は圖に見られる通りである。曲線は何れも重合物量約 25% の點に於て彎曲點を持つて居る。即ちこの點に於て重合速度は最大となる。第 1 圖に Ind. Eng. Chem. (1936, 28, 1162) に du Pont により發表されて居る十分過酸化物を除いたと稱するメタアクリル酸メチルエステルの酸素 1atm 下, 65°C

第 1 圖



の重合の場合を比較のため示してあるがその曲線の傾向は全く同一であると言へる。今重合物量 10 % の點に於て各曲線に切線を引き重合速度を求め、重合速度と重合溫度の關係をアレニウスの式に代入して活性化熱を計算すると約 12.5 Kcal を得る。勿論これは大して正確な値ではない。

次に重合物の平均重合度であるがこれは重合のやゝ初期を除いて何れも同一である。今重合溫度 80°C の場合の 1 例を示すと第1表の如くである。

第 1 表

重合時間(hr)	重合物量(%)	$\gamma_{isp}/c$	平均重合度
4.0	11.7	(2.16)	(42500)
6.0	23.3	-	81500
6.5	30.8	3.10	87000
8.0	60.9	3.13	88500
20	95.2	3.10	87000
45	97.9	3.04	84000
		平均 3.06	平均 85600

重合溫度による平均重合度の相異は第 2 表の如くである。

第 2 表

重合溫度 (°C)	$\gamma_{isp}/c$	平均重合度 (P)
60	3.64	120000
70	3.28	97600
80	3.06	85600
90	2.67	65000
100	2.41	52500

所で平均重合度  $P$  は (a) 重合の連鎖反応に於ける鎖の生長速度  $V_a$  と (b) 鎖の停止速度  $V_b$  の比即ち  $V_a/V_b$  に左右されると考へられるから  $1/P$  と重合温度の関係をアレニウスの式に代入して見掛けの活性化熱を計算するとこれは (b) 及び (a) 兩反応の活性化熱の差となる。計算によれば

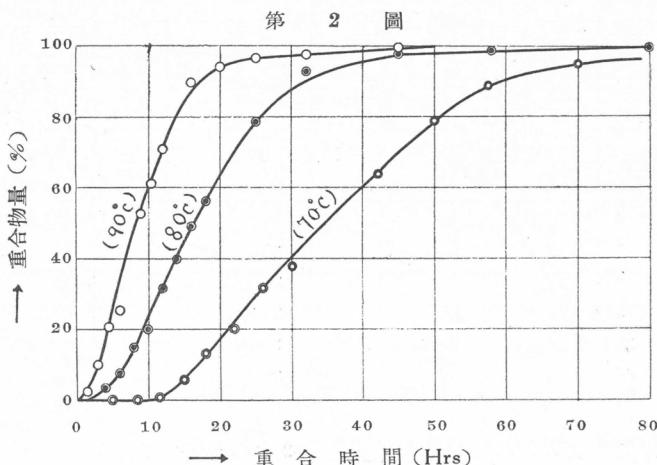
$$Q_{(a-b)} = 5.4 \text{ Kcal} \quad \text{を得る。}$$

Flory はメタアクリル酸メチルエステルに關し未發表の數値から同様な計算をして 3.5 Kcal を得て居る (J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 241) Flory の  $P$  の計算方法は Staudinger の粘度式によつたものであるから活性化熱の計算値のこれ位の差は當然である。

## II. トルオール溶液中の重合

(a) モノマー濃度 52.21 % の場合

重合結果は第 2 圖に示した。



圖に 90°C, 80°C, 70 °C の 3 例を示したが彎曲點を持つて居る事は前と同じであるが、その點は重合の初期の方へ移動して居り、重合物量約 15% の所である。今彎曲點に於て切線を引き、重合速度を求め重合速度との關係から前と同様にして活性化熱を求めるとき約 12.2 Kcal となる。この値も大して正確ではない。

次に平均重合度は重合の初期を除いて同一である事は前と同様である。  
重合温度による重合度の相違を示すと第3表の如くである。

第 3 表

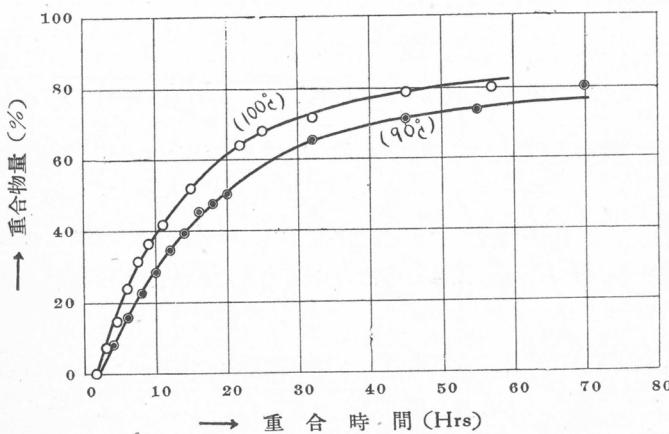
重合温度 (°C)	$\gamma_{\text{sp}}/c$	平均重合度 (P)
90	1.00	9100
80	1.16	12100
70	1.32	15800

前と同様に  $1/P$  と重合温度の関係から見掛けの活性化熱を計算すると 6.4 Kcal となる。

(b) モノマー濃度 17.91 % の場合

この場合は重合の全期を通じて重合のメヂアムは液状であつた。実験結果は第3圖の如くである。

第 3 圖



圖に明かなる如く此の場合は彎曲點を持たない。

今、單量體初量を 1 とすれば 2 次反應式に従ふ場合は時間  $t$  hr 後に生成する重合物量  $x$  は次式で與へられる。

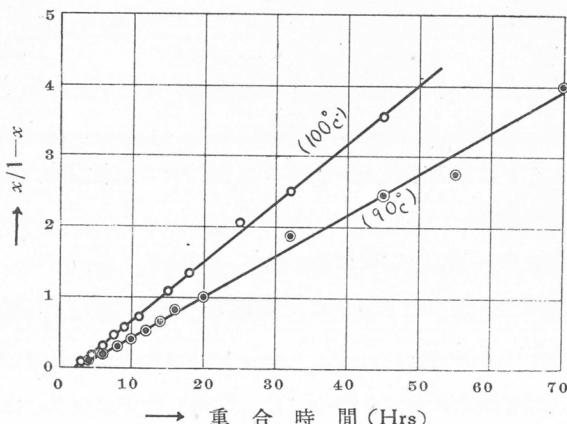
$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2$$

$$\text{或は } \frac{x}{1-x} = k(t-t_0)$$

但し  $x=0$  なる點は  $t=t_0$  なりとした。即ち重合は  $t_0$  後よりはじまる

とする。第3圖に示される結果から  $x/(1-x)$  対  $t$  の關係を圖示すると第4圖の如くよく直線的關係にて示され得る。即ち此の場合は2次式に従ふと考へる事が出来る。

第 4 圖



圖の直線の傾きから速度恒數  $k$  を求めると、重合溫度  $100^{\circ}\text{C}$  及び  $90^{\circ}\text{C}$  の場合にそれぞれ 0.0841 及び 0.0573 を得る。この重合速度恒數  $k$  及び重合溫度の關係をアレニウスの式に代入して活性化熱として  $10.4\text{Kcal}$  を得る。この値は十分正確と言ひ得る。Flory は（文献前出）やゝ異なつた方法でメタアクリル酸メチルエステルの重合速度から活性化熱を計算して  $10.3\text{Kcal}$  を得て居る。但しその計算の基礎となつた數値は未發表のものである。

次に重合物平均重合度は重合のやゝ初期を除いて同一である事は前例と同じである。溫度による重合度の差異は次表に示した。この  $1/P$  と溫度から見掛けの活性化熱を求めるとき  $6.6\text{Kcal}$  となる。

第 4 表

重合溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\gamma_{sp}/c$	平均重合度 (P)
100	0.408	1510
90	0.462	1940

本研究結果の詳細は近く工業化學雑誌に發表される筈である。

# 溶液中に於ける絲状分子の形 並に溶液粘度と分子量の關係

櫻田一郎

天然纖維及再生人造纖維を形成する物質が、化學的には絲状分子と名附ける糸のように長い分子から成立して居ると云ふ事は近時の科學的研究結果明にされた著明な事實である。此絲状分子を天然に直接仰がずに、低分子を多數化學的に結合して、即重合反應に依つて合成したものが合成絲状分子であり、是より造られた纖維が合成纖維である。

纖維を紡績して絲をつくる場合に單纖維の太さ、長さ、捲縮の有無等が大に問題になると同様に紡絲液から纖維を紡絲する場合には絲状分子の太さ、長さ、形等が大に重要な因子になる。絲状分子の長さ、太さ等は所謂分子量と比重から、其化學構造に依り大體の判定が出来る。分子の形に関する事は現在それ程確實に判定する事は出來ないが、溶液の粘度、擴散恒數等が是に對する有力な具體的根據を提供する。本日は主として溶液の粘度と分子の形と云ふ點に關し、著者が最近 H. Staudinger 一派の實驗事實をもとにして考察した結果を述べようと思ふ。

## 溶液の粘度と分子量の關係

分子の形狀其他の相違に依り分子量或は分子の長さと溶液の粘度との間に種々の關係が理論的並に實驗的に知られて居る。其等の關係を一括して示すと第1表の如くである。

第1表 溶液の粘度と分子重合度との關係

番 號	1	2	3	4
粒子の形狀	真直な棒狀	可なり屈曲する絲状分子	全く自由に屈曲する絲状分子	緻密な球狀粒子
式の誘導法	純理論的	經驗的	純理論的	純理論的
式の誘導者	Eisenschitz, Kuhn, Guth	Staudinger	Kuhn	Einstein
式 の 形	$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot P^2$	$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot P$	$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot P^{1/2}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot P^0 = K$
適 合 例	なし	繊維素及其誘導體, Polystyrol, 低級鎖狀分子	?	種々低級分子物 グリコーゲン

第1表には分子量或は分子の長さの代りに重合度Pと粘度 $\eta_{sp}/c$ の関係を示した。重合同族列に於ては絲状分子の太さは重合度に無関係に一定であり、絲状分子を真直に引き伸ばした時の長さは分子量或は重合度に比例する。

第1表の式(1)は絲状分子が屈曲せずに真直な棒状として溶液中に存在する時、棒或は絲の長さと粘度の関係を與へるものである。式(2)は(1)と異り Staudinger の粘度律と呼ばれる實驗式である。Staudinger は充分の理論的根據なしに式(2)のような簡単な關係式が成立するのは絲状分子が簡単な真直な形をして居る爲であり、複雑に屈曲するものであれば到底此様な簡単な式が成立する筈が無いと云ふ極はめて素朴な考へ方で式(2)は真直な形の絲状分子に適合するとして居るのである。是に對し純理論的に誘導せられた式が式(1)であり、粘度 $\eta_{sp}/c$ は重合度の1乗に比例せず2乗に比例しなければならない事になる。此2つの結果から H. Mark や W. Kuhn は Staudinger が真直な形で溶解して居ると考へて居る分子は可なり屈曲して居ると云ふ事を主張したのである。櫻田は更に進んで理論的に絲状分子は屈曲し重合度の3乗根に比例して形が短くなり、其結果 H. Staudinger の實驗式が成立する事を明にした (Z. Physik. Chem. A. 1937, 179, 227)。

式(3)は W. Kuhn の純理論的誘導にかかるものであり、絲状分子は各結合の自由迴轉能に依り全く自由に屈曲し得るとして得られた式である。此式の適合する例は現在迄明にされて居ないが、此事に關して本日は主として報告しようと思ふ。

式(4)は有名な Einstein の粘度式であり、粘度は重合度に全く無關係である事を要求する。絲状分子が自由に屈曲して緻密な球狀粒子を形成すれば、單位重量の物質が溶液中で占める容積は重合度に無関係であり、式(4)が成立すると考へられる。高分子物たるグリコーゲンに於ては本式が成立するのであるが、それは分子の屈曲の爲でなく、分子が多數分枝して可なり緻密な球狀をして居る事に依るものであると Staudinger 一派に依り考へられて居り此解釋は妥當であると思はれる。

第1表を總括的に眺めると粘度と分子重合度の關係は一般に

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot P^n \quad (5)$$

なる關係で現はす事が可能であり、 $n = 2 \sim 0$  の範圍内に在る、 $n$  が 2 より 0 に接近する程益々著しく分子が屈曲するものである事が想像される。今迄の式で  $\eta_{sp}/c$  の數値は理想的には  $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$  を意味する。

### 種々のヴィニル系並にアクリル系合成絲狀分子

H. Staudinger の實驗式の適合する事の最もよく試験された合成絲狀分子は Polyvinylbenzol 即 Polystyrol である。此場合には重合溫度により絲狀分子は多少分枝するので、恒數 K の數値は重合條件に依り多少變化するが式(2)がよく適合する事は多數の例に依つて確かめられて居る。尙 Polystyrol に於ても以下述べる例に於ても重合度はいづれも滲透壓から求められたものである。

最近 H. Staudinger は以下述べるような多數のヴィニル系並にアクリル系の合成絲狀分子がいづれも從來の粘度律に適合しない事を認めた（文献省略）。

Polyvinylchlorid

後鹽素化した Polyvinylchlorid (PeCe 繊維原料)

Polyvinylchlorid-acetat (Vinyon 原料)

Polyvinylacetat

Polyvinylalkohol (合成一號原料)

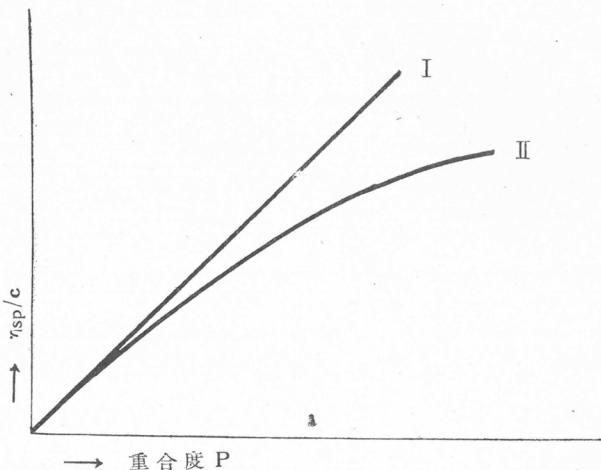
Polymethylakrylat

Polymethylmethakrylat

Staudinger の粘度律に適合する化合物であれば重合度 P を横軸に、粘度  $\eta_{sp}/c$  を縦軸にとり圖を畫けば第1圖曲線 I のように原點を通過する一直線をなす筈であるが、上にあげた諸合成絲狀分子に於てはいづれも曲線 II の如くになり、粘度は重合度に比例せず、或程度以上重合度は大となつても粘度は殆ど上昇しない。Staudinger 一派は其理由として次の 2 點を考へ

1. 絲狀分子が可なり屈曲する事。

2. 絲状分子が相當顯著に分枝する事。  
種々研究したが未だ明瞭な結論には到達して居ない。



第1圖 重合度Pと粘度 $\eta_{sp}/c$ の関係、曲線IはStaudingerの  
粘度律に適合する例、IIは適合しない例

我々は(5)式を利用して、其原因に就て今一段立入った考察を行ひたいと思ふ。

(5) 式の兩邊の對數をとれば

$$\log(\eta_{sp}/c) = \log K + n \log P \quad (6)$$

(6)式に従ひ  $\log(\eta_{sp}/c)$ ,  $\log P$ -曲線を書きnを求めて具體的考察を進める。

#### a. ポリ鹽化ビニル

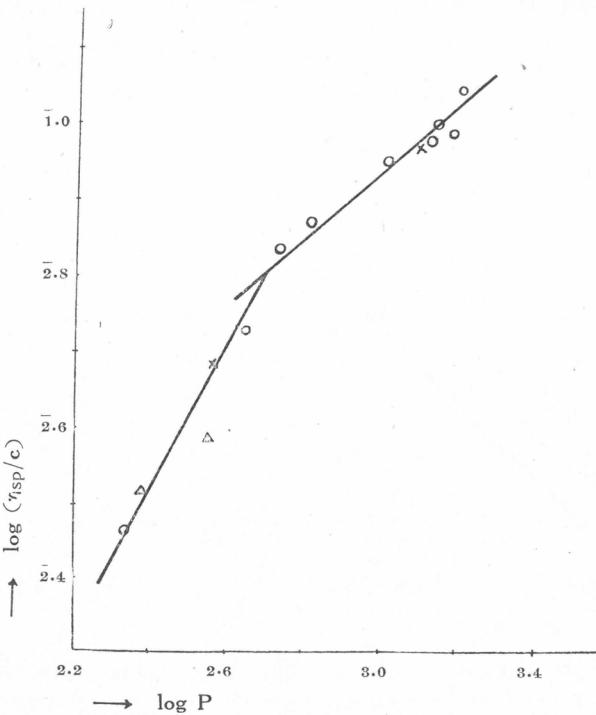
分別したポリ鹽化ビニルの Tetrahydrofuran 溶液に就て  $\log(\eta_{sp}/c)$   $\log P$ -關係を見ると第2圖の如くになり、それは到底1本の直線ではあらはし得ない。しかし乍ら其關係をよく觀察すると圖に示した如く、2本の直線が大體全體の傾向をよく表現し得る。其直線の傾からnを求めるところのような興味の有る事實を見出す。

重合度500以下の部分

$$n = 0.97 = 1$$

重合度500以上の部分

$$n = 0.45 = 0.50$$



第2圖 Polyvinylchlorid 分別物の Tetrahydrofuran 溶液

此結果を第1表及第(5)式に基き解釋するならば、重合度500以下の部分は Polystyrol の場合と同様に Staudinger の實驗式に従ひ、絲狀分子は屈曲するが其程度はそれ程著るしくなく、重合度500以上になるに及んで分子の屈曲は甚しくなり、Kuhn が模型的に考へたと同様に全く自由に屈曲し得る状態になると考へる事が出来る。即此實驗事實に依り少くも型式的には絲狀分子の自由屈曲に關する Kuhn の純理論式に適合する例が見出された事になる。

分別しない Polyvinylchlorid に於ても全く同一の關係が見出される。nの數値等は後に表にまとめて示す。

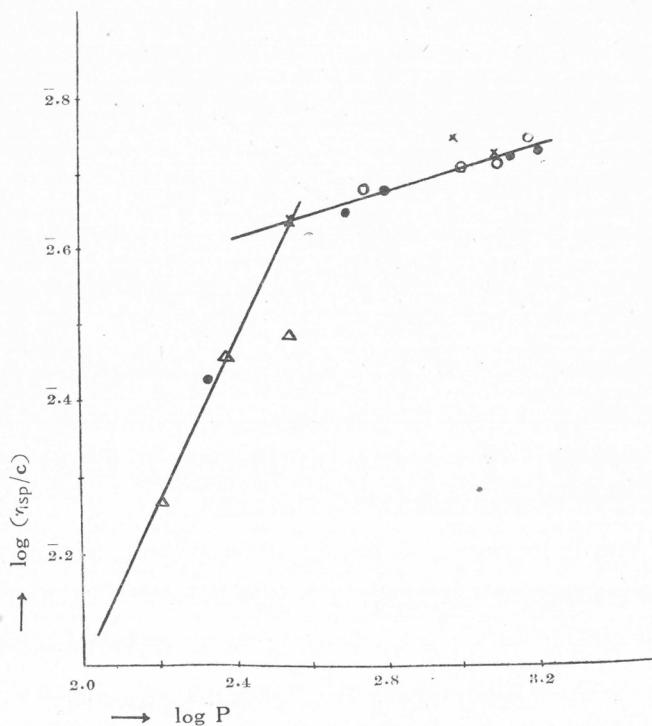
次に分別物の Dioxan 溶液に就て見ると第3圖の如く、全體の傾向は 2 本の直線であらはし得るが、nの値は次の如くである。

重合度 300 以下

$n = 1.06 \approx 1$

重合度 300 以上

$n = 0.154$



第3圖 Polyvinylchlorid 分別物の Dioxan 溶液

即低重合度の場合は Tetrahydrofuran 溶液の場合と同様に  $n=1$  であるが、高重合度の部分に於ては  $n$  は  $1/2$  よりも遙に小さい。是は分子が自由に屈曲して爲に分子内會合を起し、緻密な球状粒子に近づいた爲ではあるまいかと思はれる。實際に Dioxan は殆ど非極性の液體であり、したがつて Polyvinylchlorid を充分に溶媒和する能力少く、分子内會合が起つたであらうと考へられる多くの理由が有る。此點に關しては別の機會に詳述したい。非分別物に就ての結果は大體同様である。

#### b. 後鹽素化したポリ鹽化ヴィニルと Polyvinylchlorid-acetat

圖は省略するが後鹽素化したポリ鹽化ヴィニル（是は Pe Ce 繊維の原料である）はやはり 2 本の直線で全體の傾向をあらはす事が可能である。此場合には實驗數値がポリ鹽化ヴィニルの場合程多くないから確實性は多

少少いが  $n$  の數値は次の如くである。

低重合度の範囲 Tetrahydrofuran 中  $n = 0.90 \approx 1$ ,

Dioxan 中  $n = 0.86 \approx 1$

高重合度の範囲 Tetrahydrofuran 中  $n = 0.379$ ,

Dioxan 中  $n = 0.298$

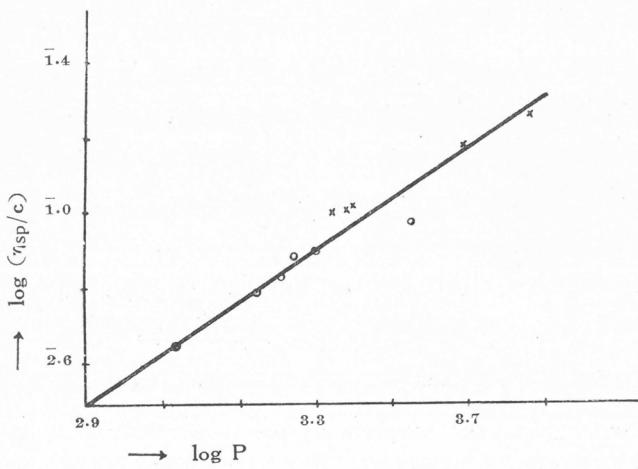
低重合度の部分はやはり Staudinger の實驗式に適合し  $n=1$  であるが、高重合度の部分に於ては Tetrahydrofuran 中に於ても Dioxan 中に於ても  $n \approx \frac{1}{3}$  である。是は Kuhn の理論に依る自由屈曲の場合の  $n$  より尙小さいが、Polyvinylchlorid の Dioxan 溶液の場合より大きい。其理由を現在考へる事は多少無理であるかもしだれないが、後鹽素化に依り絲状分子の溶媒和する力も會合する力も共に増加し、Tetrahydrofuran 中に於ては後者の影響が、Dioxan 中に於ては前者の影響がより顯著に作用したと考へれば上の事實は定性的な理解に困難でない。

次に Vinyon の原料たる Polyvinylchlorid-Acetat であるが、是は實驗數値が尙不確實であるが次に述べる Polyvinylacetat 及 Polyvinylalkohol と同様に  $n \approx \frac{2}{3}$  となる。是は共重合體の形成に依り溶媒和する能力を増加し、爲に自由屈曲が幾分妨げられた事に依ると思はれる。

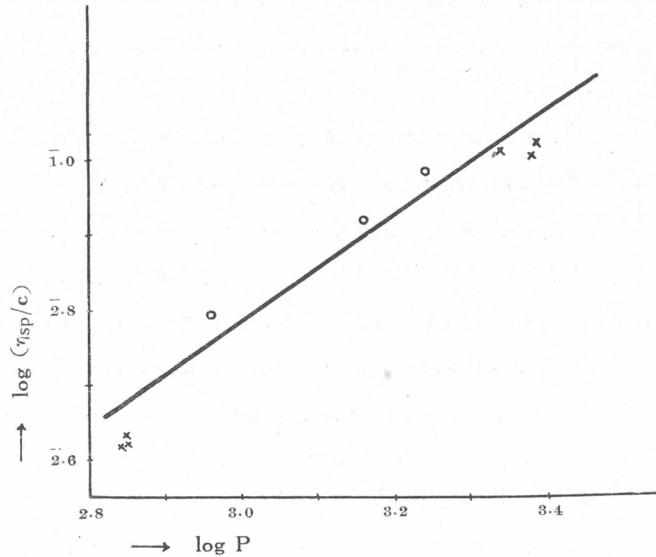
#### c. ポリ醋酸ヴァイニルとポリヴァイニル・アルコール

Polyvinylacetat と Polyvinylalkohol に就て  $\log(\eta_{sp}/c)$ ,  $\log P$ -關係を圖示すると第4圖及第5圖の如くであり、いづれの場合にも(6)式に従ひ1本の曲線で全體の傾向を現はす事が可能である。 $n$  の數値は Polyvinylacetat のアセトン溶液の場合 0.666, Polyvinylalkohol の水溶液の場合 0.70 でいづれも大體  $\frac{2}{3}$  に近い。是は Staudinger の粘度律の適用される Polystyrol よりは屈曲し易いが、Polyvinylchlorid の場合よりは屈曲しにくい事を意味する。Polystyrol より屈曲し易い事は Polystyrol が多數の側鎖にベンゾール核を有する事から明であるが、Polyvinylchlorid より屈曲しにくい事は Polyvinylacetat はアセトン中で Polyvinylalkohol は水中で強く溶媒和して居る爲に是が側鎖と似た作用をして屈曲しにくくなつた事に例ると思はれる。また是等の絲状分子に於

ては分子内會合も考へにくい。



第4圖 Polyvinylacetat のアセトン溶液

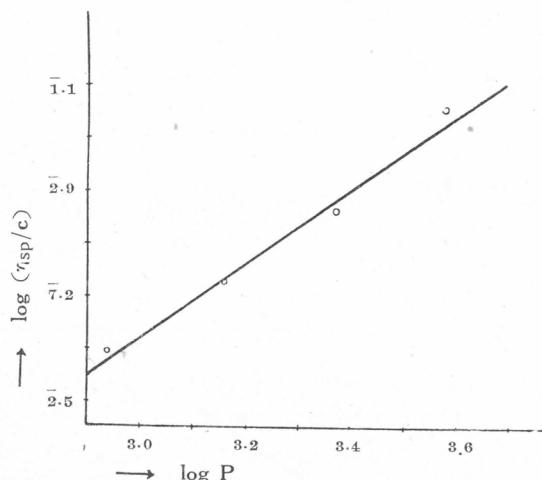


第5圖 Polyvinylalkohol の水溶液

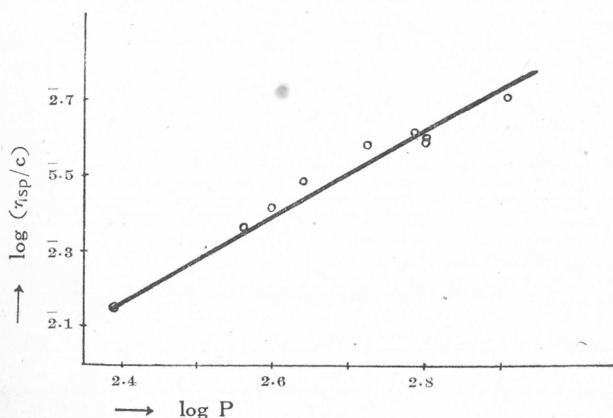
#### d. Polymethylakrylat & Polymethylmethakrylat

Polymethylakrylat 及 Polymethylmethakrylat のアセトン溶液に就て  $\log (\eta_{sp}/c)$ ,  $\log P$ - 曲線を示すと第 6 圖及第 7 圖の如く其關係はいづ

れも 1 本の直線であらはす事が可能であり、 $n$  の値は前者に於ては 0.714 後者に於ては 0.57 となる。簡単に考へると後者は前者の 1 個の H を  $\text{CH}_3$  で置換すれば得られるわけであり、其理由でより屈曲しにくそうに思はれるのに  $n$  の數値は幾分小さく、自由屈曲の場合の  $n = \frac{1}{2}$  に大體相等しい。是は或は前者に於て溶媒和の影響がより多く現はれたものではないかと思はれる。尙 c 及 d の例に於て更に低重合度の部分が有れば  $n = 1$  と云ふような範囲が見出しえるのではないかと思ふ。



第 6 圖 Polymethylakrylat のアセトン溶液



第 7 圖 Polymethylmethakrylat のアセトン溶液

### 粘度と分子重合度の関係を與へる一般式

上に説明した如く、粘度と分子重合度の関係は一般式(5)に依り大體明確に表現し得るわけであり、 $\log(\eta_{sp}/c)$ 、 $\log P$ -曲線がより美しい直線にならないのは、此處で取扱ふ試料の分子重合度は平均値を意味し、是等は總て Staudinger の所謂 Polymereinheitlich であり、分子量に關しては完全に均一でなく、また絲状分子の多少の分枝は有り得る事と思はれる。しかし乍ら我々は分子の分枝は直接何等考慮に入れる事なしに、絲状分子の屈曲、またそれに基く分子内會合と云ふ點のみからの Staudinger 粘度律よりの違背を定量的に説明し、また其内のいくつかの例に於ては少くも型式的に Kuhn の自由屈曲の式があてはまる事を指示出来たわけである。前項に於て見出された  $n$  の數値を一括して示すと第2表の如くである。尙最後の列に示した  $n$ (假定)なる數値は實驗的には圖から種々の  $n$  が見出されるが、圖よりも明瞭なようにそれは大體の傾向を示すに過ぎないから以下諸計算に便利な爲に  $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{2}{3}$  等の數にまとめ上げたものである。表には比較の爲に Polystyrol の例をも示した。

第2表 種々の合成絲状分子溶液に關する粘度、重合度關係式

$$\eta_{sp}/c = K \cdot P^n$$

物質	溶媒	$n$		$n$ (假定) 高重合度
		低重合度	高重合度	
Polyvinylchlorid(粗)	Dioxan	0.95	0.20	—
Polyvinylchlorid(〃)	Tetrahydrofuran	1.01	0.61	$\frac{1}{2}$
Polyvinylchlorid(分別物)	Dioxan	1.06	0.154	—
Polyvinylchlorid(〃)	Tetrahydrofuran	0.97	0.452	$\frac{1}{2}$
後鹽素化したPolyvinylchlorid	Dioxan	0.86	0.298	$\frac{1}{3}$
" Polyvinylchlorid	Tetrahydrofuran	0.90	0.379	$\frac{1}{3}$
Polyvinylchlorid-acetat	アセトン	0.65	—	$\frac{2}{3}$
Polyvinylacetat	アセトン	0.666	—	$\frac{2}{3}$
Polyvinylalkohol	水	0.70	—	$\frac{2}{3}$
Polymethylakrylat	アセトン	0.714	—	$\frac{2}{3}$
Polymethylmethakrylat	クロロホルム	0.59	—	$\frac{1}{2}$
Polymethylmethakrylat	アセトン	0.57	—	$\frac{1}{2}$
Polystyrol	ベンゾール	1	1	1
Polystyrol	四鹽化炭素	1	1	1

次に第2表のn(假定)を用ひて算出した恒数Kの數値を第3表以後に掲げる。いづれの場合にも重合度に無関係に大體よく恒数になつて居る事が認められる。尙 Polyvinylchlorid の場合にのみかくして見出されたn及Kを利用して計算した重合度 P<sub>ber.</sub>を示したが、實測値と大體よく一致する。

第3表 Polyvinylchlorid(粗製物)のTetrahydrofuran

溶液, n = 1/2

P	2500	2200	1640	1550	1400	1270	980	640	600
( $\eta_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	135	140	113	99	103	95	105	75	71
K × 10 <sup>4</sup>	230	298	279	241	275	236	332	293	290
P <sub>ber.</sub>	2520	2720	1770	1250	1480	1250	1530	780	700
P	560	450	365	360	360	260	260	245	220
( $\eta_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	69	54	48	39	39	34	37	33	33
K × 10 <sup>4</sup>	292	250	252 (206)	(206) (211)	(230)	(212)	(216)		
P <sub>ber.</sub>	658	400	320	—	—	—	—	—	—

K 平均 = 0.00283

第4表 Polyvinylchlorid(分別物)のTetrahydrofuran

溶液, n = 1/2

P	1550	1340	1040	560	1640	1400	640	450	220	1270	365	360	246
( $\eta_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	98	97	91	69	113	103	75	54	29	95	48	39	33
K × 10 <sup>4</sup>	249	266	282	290	279	276	296	255 (196)	237	252 (205) (210)			
P <sub>ber.</sub>	1330	1300	1150	658	1760	1470	780	405	—	1250	320	—	—
													K 平均 = 0.00285

第5表 後鹽素化したポリ塩化ビニルのDioxan溶液 n = 1/3

P	3100	2800	1270	970	800	800	760	255
( $\eta_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	119	110	100	86	77	62	84	32
K × 10 <sup>4</sup>	81.6	78.0	92.2	87.0	83.0	66.8	92.0 (50.4)	

第6表 Polyvinylchlorid-acetatのアセトン溶液, n = 2/3

P	1700	1100	950	1150
( $\eta_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	100	78	74	69
K × 10 <sup>4</sup>	7.04	7.32	7.68	6.23

第7表 ポリ醋酸ビニルのアセトン溶液, n = 2/3

P	7400	3650	1800	2100	1450	1650	870	7500	2250	5000	2600	2450
( $\eta_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	184	94	76	80	61	68	45	182	100	150	104	102
K × 10 <sup>4</sup>	4.84	3.97	5.14	4.87	4.78	4.86	4.95	4.75	5.81	5.14	5.50	5.60

第8表 ポリヴィニル・アルコール水溶液,  $n = \frac{2}{3}$

P	1750	1450	910	2200	2450	2400	700	700	700
$(\tau_{sp}/c) \times 10^3$	95	84	63	104	105	102	43	42	42
$K \times 10^4$	6.53	6.51	6.64	6.16	5.78	5.68	5.38	5.23	5.30

第9表 Polymethylakrylat のアセトン溶液,  $n = \frac{2}{3}$

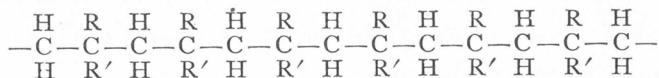
P	3750	2350	1450	870
$(\gamma_{isp}/c) \times 10^3$	114	73	53	39
$K \times 10^4$	4.71	4.13	4.14	4.29

第10表 Polymethylmethakrylat のクロロホルム及アセト

溶液,  $n = \frac{1}{2}$

P	2500	1580	1540	1440	1140	770	640	540	250
クロロホルム溶液									
( $\gamma_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	126	87	90	91	83	69	56	50	27
K × 10 <sup>4</sup>	25.2	21.9	22.9	24.0	24.6	24.9	22.2	21.5 (17.1)	
アセトン溶液									
( $\gamma_{sp}/c$ ) × 10 <sup>3</sup>	51	40	39	41	39	31	26	23	14
K × 10 <sup>4</sup>	10.0	10.1	9.9	10.6	11.6	11.2	10.3	9.9 (8.9)	

尙  $n=1/2$  の例に就て K の數値のを見ると Polyvinylchlorid の Tetrahydrofuran 溶液では 0.00284, Polymethylmethakrylat のクロロホルム溶液では 0.00234 である。是等の數字を基礎にして考へると下のような Polyvinyl- 或は Polyakryl- 系化合物に於て



7番目或は8番目の炭素毎に1番目に對して全く自由に屈曲すると考へると上記の恒數が純理論的に誘導可能であり、是は他の點から考へても最も確實そうな事である。是に關しては別の機會に詳細に論じたいと思ふ。

# 合成纖維のフィブリル構造 に就いて

平林清

日本化學纖維研究所の第1回講演會に於て、喜多先生は天然纖維と人造纖維とを比較し人造纖維が如何なる點に於て改良されるべきかを考察して天然纖維に特有な諸性質の内特にフィブリル構造の重要性に就いて多數の例を擧げて説明された。

纖維内に於ける長さの方向の構造即フィブリル構造の實際上の意味は將來の問題に屬するであらうが兎も角も從來の人造纖維にフィブリル構造を望む事は非常に困難だと考へられて居た。

合成纖維の第一次の革新的な意味は完全に人工的に合成された分子の糸を以つて、纖維内紡績を行ふと言ふ點にあり、其の目的に應する多數の絲状分子の純合成と言ふ事が行はれて來た。従つて次に當然起る問題は如何様に是等の糸状分子を纖維内に紡績するかと言ふ事であらう。然しながら天然絲状分子を骨格とした再生人造纖維で、殆んど絶望視されたフィブリル構造を、人工的に合成した純合成纖維中に求めようとする事は一見無駄な努力の様にも考へられるが最近2,3の純合成高重合物に於てはフィブリル構造の見出し得られると言ふ報告がある。

是等は勿論優秀な纖維状合成高分子物質であるとは言へ、未だ實用纖維としては考へられない實驗室的な纖維であり、未だ試験期中の此の様な合成纖維に就いては又別の機會にゆづる事として眞に實用價値のある諸性質を持つた合成纖維、例へば Nylon, P. C. 纖維, Vinyon 又は日本に於てはポリヴィニル・アルコール系合成纖維である所謂合成一號或はカネビアン“60,, 等に就いて第二次の纖維内紡績様式即ちフィブリル構造を吟味した結果を簡単に報告する。

## (I) 合成纖維の分解像としてのフィブリル構造

木綿或は木材纖維を種々の試薬で處理するか或は機械的に破壊すると纖

維は可視小纖維即ちフィブリルに分裂し得ると言ふ事は多くの人の経験した實事である。是等の構造が生物に特有な一種の生活體組織であると言ふ見解を持つて居る人達も少なくなく、又しばしば所謂異質被膜系<sup>1)</sup>(Fremdhaut-System) に就いても論ぜられて居る所である。是等に使用する試薬は總て纖維物質に分解的に作用する試薬ばかりである。又純合成物に於ても例へば Staudinger, Sauter<sup>2)</sup> 等は  $\beta$ -ポリオキシ・メチレン或はポリエチレンオキシドの結晶に酸又はアルカリ等の分解剤を作用せしめて見事なフィブリル構造が見られる事を報じて居る。即是等の“大分子格子説”の賛成者の側から見ればフィブリル構造は纖維の構造単位ではなくて纖維の分解破片又は或る意味での結晶の劈開を現すにすぎないと言ふ結論に到達するのであるが、其の吟味は兎も角として此處では先づ第 1 に合成纖維に就いて分解剤に對する行動を觀察する事にする。

分解剤としては主としてブローム水、硫酸及クローム硫酸等を使用した。Nylon は容易に稀酸に依つて加水分解する事が知られて居るが、P. C. 繊維、Vinyon 及合成一號等のポリヴィニル系重合高分子物質は一般に強いパラフィン鎖を持つて居るから特にブローム水或はクローム硫酸の如き強力な酸化剤を選んだ。

先づポリヴィニル・アルコール系合成纖維である合成一號に就いて述べる。

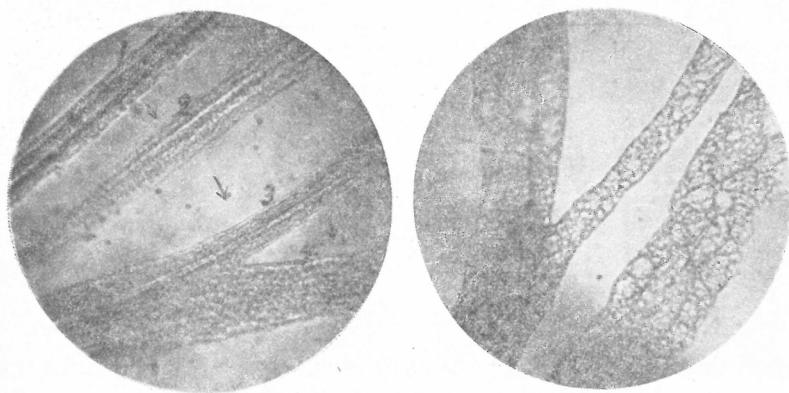
第 1 圖の寫真(a)に見られる通り試薬を加へると先づ纖維は横の方向に膨潤し初める。(1)試薬が次第に滲透して行くために次には纖維中に中心層が存在するかの如く見えて来る。然し是は實在の中心層の存在の證明にはならず、唯試薬の進行を示して居るに過ぎない。(2)其後次第に小顆粒體が出現し此顆粒體は發達して滴状體となり次第に互につながつて網状となる。是の滴状態の中には多數の顆粒が含まれて居て、盛んにプラウン運動を起して居り其の表面に近いものは滴状體の皮膜をやぶつて流出分散して行く。(b), (c) 圖は其の分散狀態を示して居る。

Nylon が酸に依つて是れと全く同様の過程で分解する事は既に小原龜太郎氏に依り示された所であるが、P. C. 繊維に於ても亦全く是と同様な

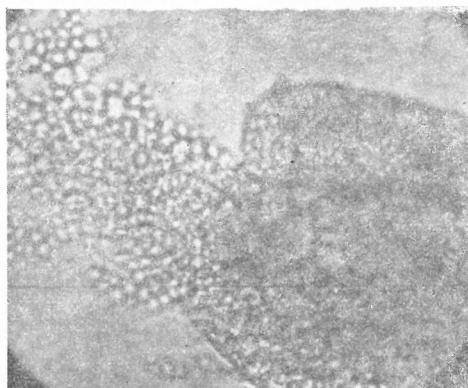
第1圖：“合成1號の分解過程，  
(クローム硫酸による分解)

a. 分解の Process 1, 2, 3, 4 の順

b. 分解後期，網状體成立



c. 顆粒體の分散を示す



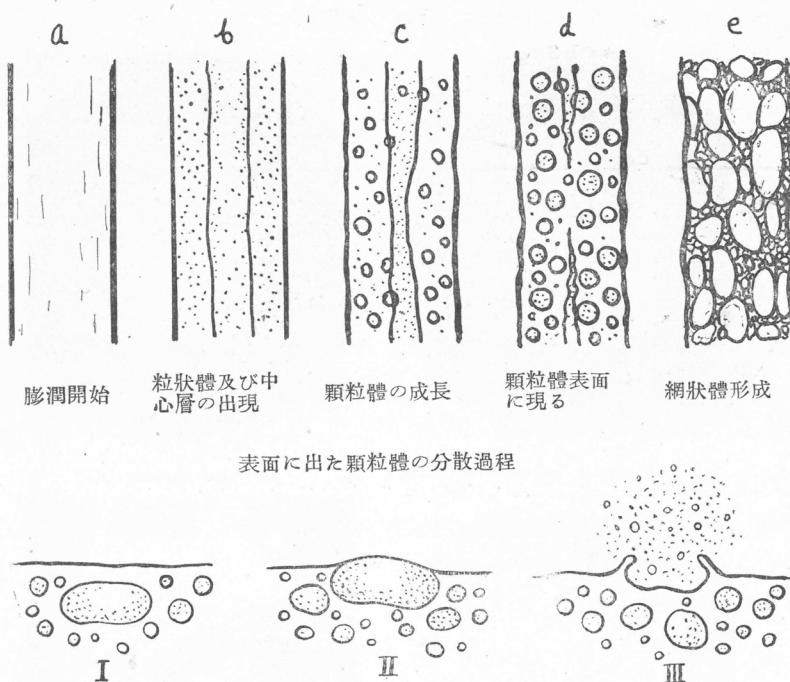
過程で分解する。Vinyon も、カネビアン “60,,” も亦同様である。即ち此等の試作合成纖維は多く此の様な分解像を示して分解して行くのである(第2圖参照)。

こうした事實は結局此種の纖維には分解産物としてのファイブリル構造は存在しないと言ふ事を意味するわけである。

## (II) 結晶劈開の構造としてのファイブリル化

機械的な破壊に依つて丁度結晶の劈開が作られるのと同じ意味で此處に此方法を應用して見た。 $\beta$ -ポリオキシメチレン結晶の如き場合は結晶の熔

第2圖：合成纖維の分解過程



融皮膜をつくつて置いて是を針で變形させるとファイブリル構造の表れる事が知られて居る。其れと全く同様の方法で Nylon, P. C. 纖維, ポリヴィニル・アルコール及び其の誘導體の熔融物の皮膜を針で變形して比較觀察した。其の結果をまとめて示すと第3圖の様である。

圖で分る通り Nylon や P. C. 纖維の熔融物は針に依る變形に對して常溫では非常に彈力的な性質を現し、單に流線的な皺を生じるに過ぎないがポリヴィニル・アルコール系の熔融物は可成り美しいファイブリル構造を示す。是の事はポリヴィニール・アルコールが加熱に依つて或る意味での新しい狀態に移行しガラス狀の可塑的なものに變化すると言ふ觀察とよく一致する。

此のような點から考へるとポリヴィニール・アルコール系合成纖維を加熱すればファイブリル構造を取るに至るのではなからうかと言ふ事が想像さ

第3圖：合成纖維熔融皮膜の機械的破壊

Nylon



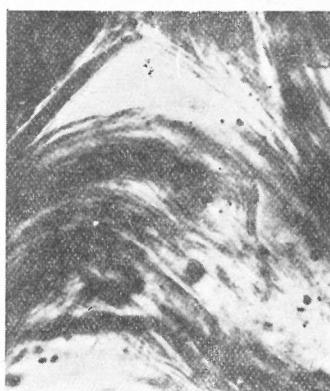
P. C. 繊維



Polyvinylalcohol



Polyethylenoxide

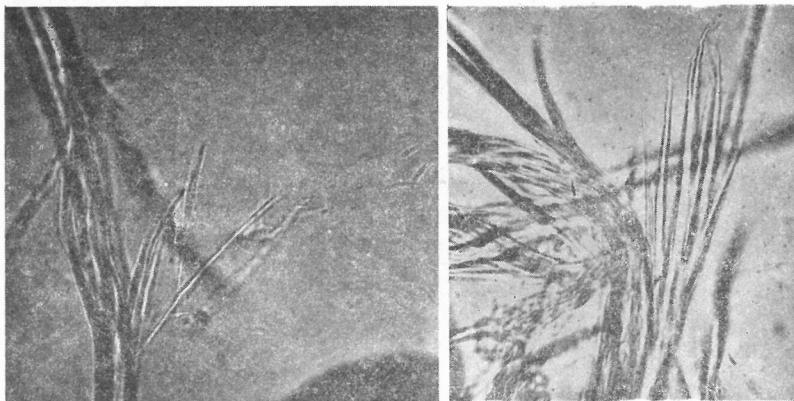


れる。そして其の想像は正當であつて、次の第4圖に示す様に明かにファイブリル構造を取つて居る。右圖は之と比較するために濃アンモニヤ中に長時間放置したコルデール種羊毛の分解を示した。

分解像から判断するならば恐らく加熱合成一號は多數の大少種々の細長い形をしたファイブリルで構成されて居り各原纖維の連絡の比較的緩い部分で先づ纖維からはなされて抜け落ちて來るのであらうと考へられ、そして其は寫真圖（第4圖参照）の様に分解して表れて來るものと思はれる。

Nylon, P. C. 繊維, Vinyon 及び從來の合成一號等には見られなかつ

第4圖：“加熱合成1號”の分解による原纖維状分裂  
加熱合成1號(200°C, 10分, 第1A處理)      コルデール種羊毛



クローム硫酸によるフィブリル化

濃アンモニヤ(長時間)による  
フィブリル状分裂を示す

たフィブリル構造が加熱合成一號では見る事が出来ると言ふ點のみから考へて見ても加熱合成一號の諸性質がどの様に改良されて居るかと言ふ事が興味を持つて期待されるわけである。

其の點に關しては李先生の詳細な報告が本講演集に掲載されてあるから此處では省略する。

### (III) 個體性を有するフィブリル構造の成生及び其の結果

#### の觀察

上に述べた如くフィブリル構造を持つた合成纖維を擧げる事は一應は可能である。

然しながら先にも述べた様に其の構造を現すに至るまでの手段方法から批判するとかうした構造は單に纖維の分解像であり構造断片に過ぎなくて必ずしも纖維内で其の儘の形で存在して居るとは斷定出来ないのは當然である。此事は方法の缺陷であるとは言へ、こうして得たフィブリル構造は纖維内紡績單位としては考へる事が出来ないとも思はれる。即是の場合ではフィブリルの個體性 (Individuality) と言ふ事は想像は出來ても積極的には認められないわけである。

天然纖維に於ても全く同様の困難がフィブリルの個體性に關して論議さ

れて居る。而して此の種の問題を解決して行く一つの方法として、モデル的に理解して行かうと言ふ方法がある。即此の方法は先づモデル的に個體性が有り又纖維の構造単位として考へられる様なファイブリル構造を持つたものを積極的に作つて見て、比較して行くと言ふ方法である。所で其の可能性はあるか否か？

C. S. Fuller<sup>3)</sup> はポリ・エチレン・サクシネートとポリ・エチレン・セバケートとの機械的な混合物から紡糸した纖維には所謂 multiple fibering の現象が見られるが、是の兩者の共重合物（Co-Polymer）から得た纖維には其が現れない事を報じて居る。即ち可能性が有るわけである。要點は線状重合物の機械的混合と言ふ點にある事が分る。

其處で先に熔融に依つて容易にファイブリル化したポリヴィニル・アルコールを選び、是に天然の線状高分子物質の一種である纖維素（ヴィスコース）を混合して見た。兩者は一見非常によく混合され得られる。かくて得た纖維を岡村氏はレントゲン的に観察し其結果再生纖維素とポリヴィニル・アルコールの兩者の結晶相は明かに別個に存在して居る事を明らかにした。今是等の混合膠質液を取つてスライド上に塗り其の凝固過程を観察した(第5圖参照)。

第5圖上方の寫真圖の如く混液は室温に於て次第に分相 (entmischen) して、遂に右端の圖の如く2つの相からなる Koazervat を得る事が顯微鏡的に観察された。是と全く同様の事を纖維内に惹起せしめると當然所謂 multiple fibering 又はファイブリルの纖維内紡績が可能である事に成るわけである。

従つて先づ分相の起る時期を任意に選んで其を固定する事に依つて第6圖の模型圖の如き大體2つの場合が考へられるわけである。

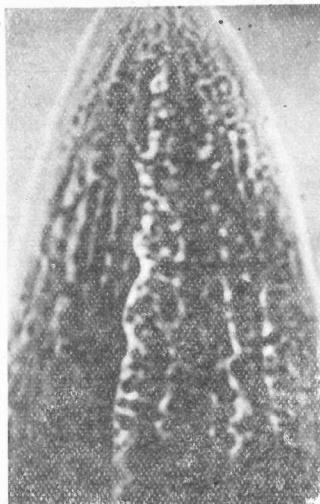
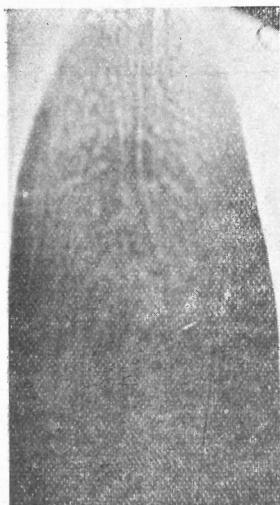
前者の場合には纖維内のファイブリルは有限の長さを持ち後者の場合には殆んど無限に長い無限 (endless) のファイブリル構造を持つたものが生ずるわけである。

先づ此の様にして造られた混合合成一號を観察して見ると次の圖の様である。

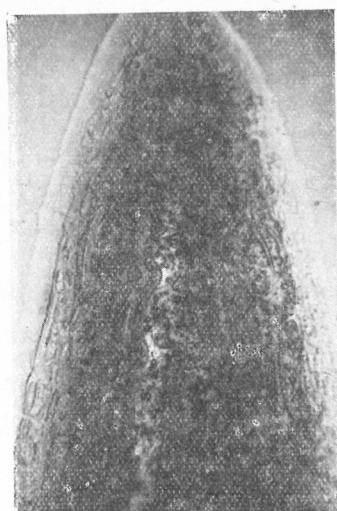
第5圖：合纖維素合成1號紡糸原液の離相過程  
[Viscose(60%) + Polyvinyl-alkohol(40)]

相分離始まる

相分離明瞭となる



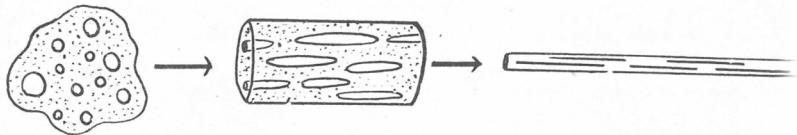
完全 Koazervat 成る



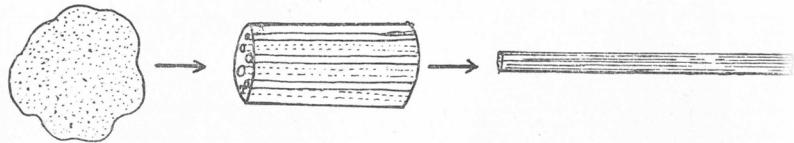
凝固液：硫酸 + 芒硝系 室温23°C

第 6 圖： 分相の起る時機によるフィブリルの長さの變化を示す模型圖

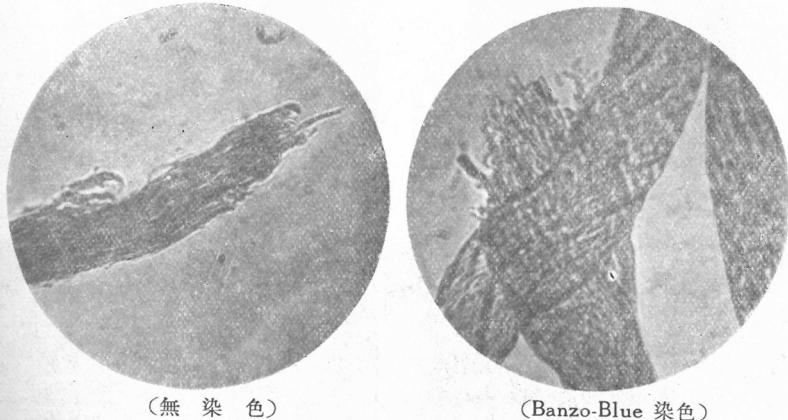
A 既に Entmischung を起したものを紡糸せる場合(有限フィブリル)



## B 紡糸過程中に於いて Entmischung が起る場合(無限ファイブリル)



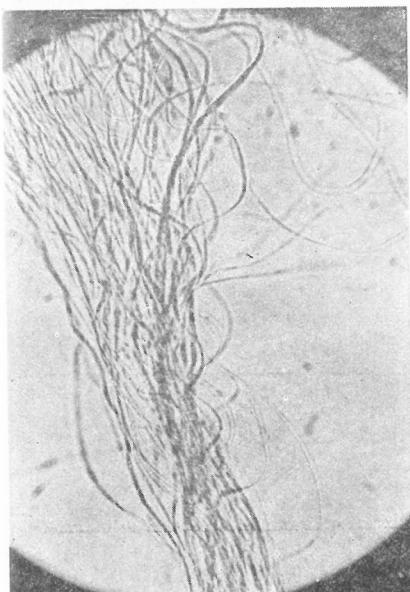
第 7 圖： 含纖維素合成 1 號の機械力によるフィブリル化



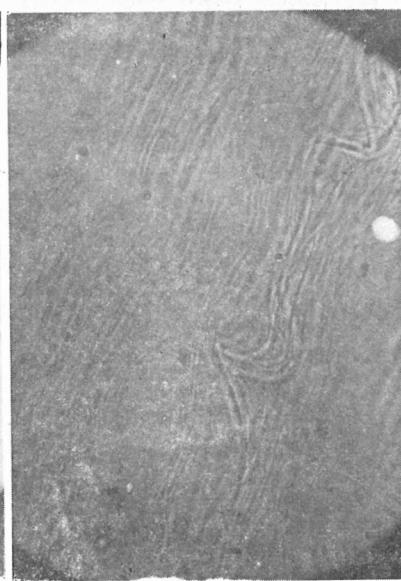
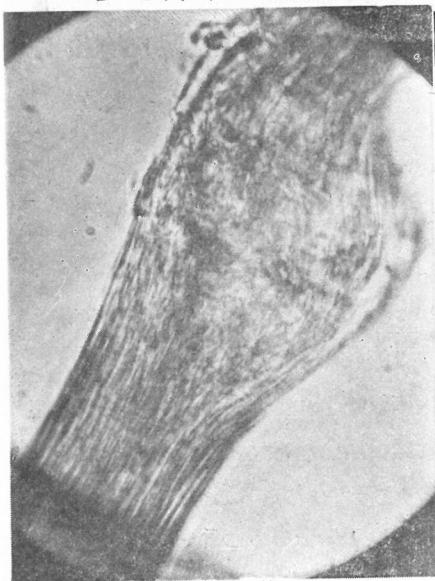
第7圖(a)は機械的に押し潰して見た像であり、明かにフィブリル構造を持つて居る事が分る。

(b) は纖維素を容易に染色する Benzo blue で染色して全體を透明にした後に観察したもので、フィブリルが捩れあつて居る様子が見られる。然し是れだけではフィブリルの個體性は證明され得ないので次の如き觀察方法を取つた。(第8圖) (A) は夫々纖維素含量を異にしたものである。纖維素はよく溶解するがヴィニル・アルコールの方には安定な銅アンモン溶液を用ひて纖維素部分のみを溶解し去つた場合であつて、ヴィニル・アルコールの部分が美事にフィブリル化して居る事が明瞭に見られる。そし

第8圖：含纖維素合成1號のフィブリル構造  
A 銅アンモニヤ液により Cellulose 部分を除去せる場合



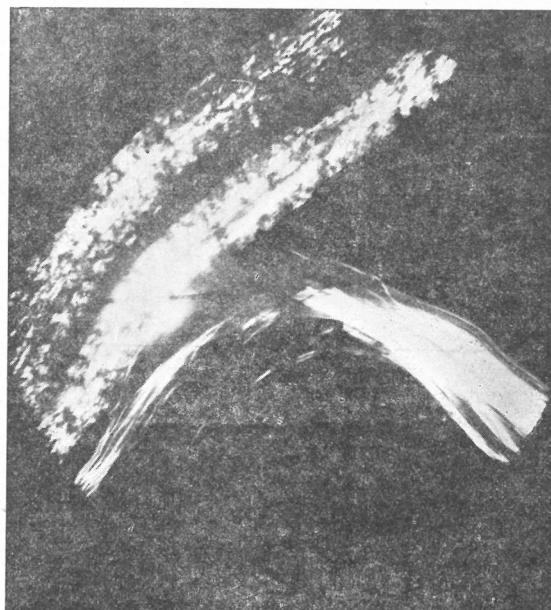
(80%-Cell)  
B ピリディンによりポリヴィニル・アルコール部分を除去せる場合



(40%-Cell)

(20%-Cell)

第 8 圖： 含纖維素合成 1 號の偏光顯微鏡像  
C 交叉ニコル下に於ける合成 1 號 フイブリルを示す



80%-Cell. 繊維素部分の溶解後

て其を元の纖維に沿つて移動しながら観察すると之のフイブリルは長さの方向では殆んど endless である事が分る。其の他に纖維素のマトリックスを全部溶出した纖維がバラバラにならず元の形を保つたまゝに残る事やフイブリルが所によつて多かれ少なかれ分枝して居るのが見られる。即先に述べた第 2 の場合の如く、分相が起つた事を想像させるわけである。

又其の各々の圖からも分る通り、混合割合を變化する事に依り或は紡糸條件を變更する事に依つてフイブリルの幅の變化し得る事が分つた。

是等の場合は纖維素の含量がヴィニル・アルコールの含量より多い場合であるが其の含有量の割合を反対にすると今度は銅アンモン溶液ではフイブリル状に分裂しない。而してヴィニル・アルコールは溶解するが纖維素には安定なピリデインに依つて纖維素部分がフイブリル化して現れて来る第 8 圖 (B) 參照。

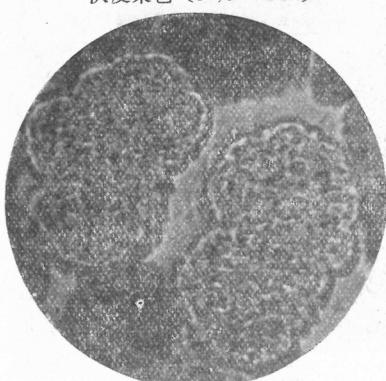
第 8 圖 (C) はかくて現れてくるフイブリルが均一によく結晶化されて

居る事を示すものであつて、直交ニコル下で著しい二重復屈折を示し消光位に於いては完全に消光してフィブリル内ミセルがよくフィブリルの長軸と一致して排列されて居る事が明かに分る。之等の観察から大體の存在様式は想像がつくが猶一層明瞭にするために其の切断面を見ると、上に述べたヴィニル・アルコール部分と纖維素部分との配分關係が明かに分る。

第9圖：含纖維素合成1號の切断面  
(フィブリルの分布)

沃度染色 (80%-Cell)

纖維素部分の溶出 (20%-Cell)



黒點は合成1號フィブリル



合成1號によるマトリックスを示す

(a) の切断面圖は纖維素の混合割合が多い場合で、ヨードで黒く染色されて居る所がヴィニル・アルコールのフィブリルの切断面である。是の圖に依つて均一によく配分して居る事が分る。

(b) の方はヴィニル・アルコールの方が多い場合で纖維素部分のみを酸化銅アンモニヤ液で溶出した場合に残つたポリヴィニル・アルコールのマトリックス部分のみを示すものである。是に依つて知られる通り、含量の多い方がマトリックスと成つて、一方のフィブリルを取りまいて存在して居る事を明瞭に知る事が出来る。

以上の如き観察結果から考へて見ると、第二次的な纖維内紡績即フィブリル構造の積極的な構成可能性は2つの場合がある様に思はれる。

即 ①線状ポリエステルの機械的混合によるもの [Fuller, C. S. (1938)]  
②ポリヴィニル・アルコールと天然絲状ポリマー (Viscose, 蛋白)

の混合によるもの

以上 2 つである。其他に猶今後多數のものが生じ得るであらうが先づ目下の所では之の 2 つが考へられ、其の構造は一方がフィブリル化し他方は其のマトリックスと成つて存在して居る様な構造を持つて居ると考へられる。猶之等の構造は加熱に依つて根本的には變化されない。(第10圖参照)

何故この様に 2 つの可能性に分けたかと言ふと、前者の場合のみであるとフィブリル化し得るのはポリエステルに限られる様に考へられ勝であつて、第 2 の場合を加へる事に依つて其は必ずしも合成物に限らず天然纖維素誘導體でもフィブリル化し得ると言ふ事が分るからである。

#### 要 約

實用的な價値のある諸性質を持つた合成纖維 Nylon, P. C. 纖維, Vinyon, カネビアン “6J,, 及び從來の合成一號等は分解像としてのフィブリル構造を持つては居ないが加熱合成一號はフィブリル構造を持つてゐる。

第10圖： 繊維素混合合成 1 號の加熱後の構造



切 断 面



機械的破壊による像

又其の成立の意味は是とは異なるが、所謂混合紡糸による混合合成一號はフィブリル構造を持つた纖維でありかくして生じたフィブリルは、分解や結晶劈開の意味によるフィブリル構造ではなくて纖維内で其れが出現した時と同じ形態で存在して居り、此の意味で個體性を持つた構造単位としてのフィブリルである事を示した。

加熱合成一號に見られる様な結晶の成長様式としてのフィブリル構造を持つものが實際的な諸性質と密接な關係を持つか又混合合成一號の如き個體性あるフィブリル構造をもつものが優れた性質とよく組合されて考へ得られるかと言ふ事は出來上つた纖維を充分に比較研究した後に判断されるべき事であつて、こゝでは問題とはしなかつた。唯こうした意味でのフィブリル構造が合成纖維に於いても亦可能であると言ふ事を報告する事に依つて、同じ様な意味合ひでの多相系 (polyphase system) の Koazervation に依つて生じるであらう所の天然纖維のフィブリル構造を考へる上に、1 つのモデル實驗として役立つであらうし、又人造及び合成纖維の改良に取つて幾分かの暗示を與へ得るであらう。

#### 引　用　文　獻

- 1) Max Lüdtke. Protoplasma 22. 457—488. (1935) Sammelrefrat.  
其他。
- 2) H. Staudinger, M. Staudinger and Z. Sauter. Melland. Textilber. 18. 849 (1938) 纖維文獻 2 卷, 4 號, 259.
- 3) Fuller, C. S. Ind. Eng. Chem. 30. 472 (1938).

# ナイロン並に其類似化合物の合成に関する研究

小田良平  
目代涉  
石原正夫  
森下長左衛門

## 第1部 ナイロンの合成

米國 Du Pont より發表されたる合成纖維ナイロンはアデピン酸とヘキサメチレンジアミンとの縮合によりて合成されたものと言はれ合成纖維としての性質顯著なるものあり。我々はすでに、發表されたる方法にならひ其の原料の合成より纖維への紡絲に至るまでの研究を行ひたれば此所にその概要を述べんとする。

### I ナイロンの分析

先づ米國製試料につきて分析を行ひたり。試料ナイロンを石油エーテル中に浸漬し一夜放置後  $105^{\circ}\text{C}$  にて 5 時間乾燥し、其 1.880g を秤量して分析に供せり。即ち此を 150cc の純濃鹽酸（比重1.2）と共に逆流冷却器下に沸騰湯浴中にて10時間加熱分解せしめたり。次に此鹽酸液を減壓にて 30cc 迄濃縮し冷却後析出する結晶を濾別して乾燥後秤量するに 0.705g にして融點は  $149.5\sim150.5^{\circ}$  なり別に合成せるアデピン酸と混融せしも融點の低下を認めず。即ちアデピン酸なる事を確めたり。次にアデピン酸を濾別したる濾液を更に 5cc 迄濃縮したるに更に融點  $150^{\circ}\text{C}$  のアデピン酸 0.210g を得たり。此の濾液を次に蒸發乾涸せしめ此れに酒精加里を加へて蒸溜し其溜出物に鹽酸を加へて再び蒸發乾涸せしめ其殘渣をアルコールより再結晶したるに融點  $247\sim248^{\circ}\text{C}$  の針狀結晶 1.085g を得たり、此は別に合成したるヘキサメチレンジアミンの鹽酸鹽と全く同一物たる事を確めたり。以上の結果より、多少の損失を無視して計算するに、アデピン酸、

0.915g, ヘキサメチレンデアミン鹽酸鹽 1.085g, の割合とすればアデビン酸 1mol : ヘキサメチレンデアミン 0.92mol の割合となり兩者各當量を縮合しある事想像にかたからず。

## II アデビン酸の合成

特許文面にはアデビン酸以外のデカルボン酸もナイロンの合成に供せらるゝ如く記載され居れども上述の如く市販ナイロンはアデビン酸を使用し居る事明なれば先づアデビン酸の製造につきて實驗を行ひたり。

アデビン酸の原料としては石炭酸を水素化して得られるシクロヘキサンノール或はシクロヘキサン専ら使用さる。而して此の酸化に酸化剤として硝酸を用ふる方法と過マンガン酸加里を用ふる方法とが從來の文献に記載さる所なり。硝酸を用ふ方法にも種々あり、例へば Thorpe 法,<sup>(1)</sup> Ellis 法,<sup>(2)</sup> Foster 法,<sup>(3)</sup> Markownikow 法,<sup>(4)</sup> 其他 F. P. 844686 (I939) 法, A. P. 1960211 (1934) 法等あり、又過マンガン酸加里を使用する方法には Mannich 法,<sup>(5)</sup> Zelinsky 法,<sup>(6)</sup> Rosenlew 法,<sup>(7)</sup> 等あり。

其他鹽素を用ふる方法、及び重クロム酸加里、硫酸を用ふ方法あり。而して過マンガニ酸加里を使用する酸化方法は少量のアデビン酸を製取するにも大容積の水を用ひざるべからず、濃縮等の操作に不便なれば我々は主として硝酸による酸化方法を比較研究せり。今此等の製法の大要を記せば次の如し。

### (a) Duncan G. Foster 法

逆流冷却器及攪拌器を具へたる三ツ口フラスコに 50% 硝酸液 633 cc をとり此に 0.5g のヴァナデイン酸アンモンを觸媒として加へ此の液を 50~60°C に保ちつゝシクロヘキサンノール 120g (1.2mol) を徐々に滴下す。滴下に要する時間は約 4 時間にて滴下後 1 時間沸騰せしむ。

### (b) J. Thorpe 法

63% 硝酸液 540g を 95° に加熱し此溫度にてシクロヘキサンノール

(1) Org. Synth. V. 9. (2) Org. Synth I 18.

(3) Org. Synth. IV 110. (4) Ann. 302 34. (5) Ber. 41 (1908) 575

(6) Ber. 62 2183 (1929) (7) Ber. 39 2202 (1906)

(8) Meyer. Helv. Chim Act. 16 1291 (1933)

(9) Russ. P. 50394 (1937)

100g (1mol) を滴下す。滴下に要する時間は 2 時間にして滴下後 15 分間煮沸す。

(c) A. P. 1960211法

シクロヘキサノール（或ひはシクロヘキサン）を硝酸で酸化する場合に硝酸銅を触媒として使用す。他の條件は Duncan G. Foster 法と同一なり。

(d) F. P. 844686法

50%硝酸 500cc を三ツ口フラスコに入れ 120~200 mmHg の減圧の下に 68~75°に保ちシクロヘキサノール 100g を滴下す。滴下に 4 時間を要し滴下後 1 時間同溫度に保つ。

(e) D. R. P. 473960法

50%硝酸 720g 中に 1.5g の第一硫酸水銀を触媒として加へ、50~60°に保ちシクロヘキサノール 120g を滴下す。

實驗に供せるシクロヘキサノール（市販名ヘキサリン）は再蒸溜を行ひて沸點 160~163°の部分を用ひたり。上記の諸法にて行ひたる結果を示せば次表の如し。

第 1 表

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
シクロヘキサノール	120g	100g	120g	100g	120g
ア デ ピン 酸 (白色)	132g (白色)	79.0g (白色)	123g (白色)	85.1g (白色)	141g (淡黃色)
同 上 融 點	150~152°	150~152°	149~152°	149~152°	146~149°
收 量 (理論値に對して)	76.8%	54.8%	70.5%	58.2%	80.5%
使用硝酸液濃度 %	50%	63%	50%	50%	50%

上記の結果を見るに(e)法の收量は最大なるも生成物の融點悪く又着色す、故に此を度外視すれば(a)法最も良好なり。

次に我々は新しき方法として先づ硝酸液を四ツ口フラスコにとり、其容器の低部より空氣を送込み泡起せしめ攪拌作用と同時に液内外の酸化窒素を速に反應系外に除去せしめたるに次の如き結果を得たり。

シクロヘキサノール	硝 酸	溫 度	アデピン酸	融 點	收 量
500g	1710cc(64.1%)	65~70°	502g	150~152°	68.8%

即ち觸媒を使用せずしてかかる操作によりアヂビン酸の收量を相當向上せしむる事を得。

次に此の方法を採用し、65~70°の溫度にてシクロヘキサノール50gに對し硝酸250ccをとり其の硝酸の濃度を種々變化せしめてアヂビン酸の收量に對する硝酸濃度の影響を検したるに次の如き結果を得たり。但し此所に得たるアヂビン酸はすべて再結晶して融點150~152°を示す結晶の理論値に對する收量なり。

第2表

硝酸濃度(%)	10	20	30	35	40	45	50	55	60	65	70	78
アヂビン酸(g)	trace	17.2	25.3	27.1	31.8	36.9	42.5	44.9	48.2	50.3	52.2	52
收量(%)	—	23.5	34.6	37.1	43.5	50.5	57.9	61.5	66.0	68.2	71.5	71.2

更に50~65%の濃度の間にて詳細に試験したるに次の如き結果を得たり。但し此時はシクロヘキサノール150gを取り硝酸はすべての場合に750ccとりたり。

第3表

硝酸濃度(%)	50	52	54	56	58	60	62	64
アヂビン酸(g)	126	128	133	136	138	140	147	148
收量(%)	57.5	58.8	60.7	61.6	63.7	63.7	67.1	67.5

次にシクロヘキサノール50gに對し硝酸量が約165gなる如く各濃度の硝酸を使用して、同一條件にて實験したるに次の如き結果を示せり。

第4表

硝酸濃度(%)	20	30	35	40	45	50	55	60	65	70
硝酸液量(g)	825	548	471	412	366	330	300	274	254	235
アヂビン酸(g)	21.3	22.0	27.0	32.1	38.0	42.5	46.1	46.0	49.2	45
收量(%)	29.1	30.0	37.1	42.9	52.0	57.5	63.1	63.1	67.4	61.6

次に又同條件に於て50%硝酸250gをとり、溫度70°Cに於て種々の量のシクロヘキサノールを此に滴下し、滴下後1時間沸騰せしめたるに次の如き結果を得たり。

第5表

シクロヘキサノール(g)	50	45	40	30
アヂビン酸(g)	40.3	34.7	36.2	27
收量(%)	55.2	52.8	62.0	61.7

更に 65% 硝酸 250cc を用ひ、此に 50g のシクロヘキサノールを滴下する際に温度を種々變化せしめて実験を行ひたるに次の如き結果を得たり。

第 6 表

作 用 溫 度(°C)	80	70	60
ア デ ピ ン 酸 (g)	46.6	50.1	53.2
融 點(°C)	149～153	150～152°	150～152
收 量 (%)	63.5	68.6	72.8

上記の諸結果を見るに、硝酸濃度が約40%以下なる時は如何に硝酸を多量にとももシクロヘキサノールの酸化充分ならずして收量悪き事を知る。又50～70%濃度の硝酸の一定量に對するシクロヘキサノールの量は最適の點あり。又温度は 60° 附近が好適なるを知り得べし。

次に 50% 硝酸 500cc をとり、此に各種觸媒を無水物として 0.5g を添加し、65～70° の温度に於て 100g のシクロヘキサノールを滴下し觸媒の呈する影響を検したるに次の如き結果を得たり。

第 7 表

シクロヘキサノール (g)	觸媒(g)	硝 酸	温 度	アデピン酸	融 點	收 量 %
100	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	96.2g	149～153°	65.6
100	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	84.6g	149～153°	57.9
100	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	99.2g	150～153°	67.9
100	CuSO <sub>4</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	100g	150～153°	68.5
120	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> 1.0g	60%650cc	70～75°	127g	145～149°	72.7
100	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	91.2g	149～153°	62.4
100	HgSO <sub>4</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	93.4g	148～152°	63.9
100	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	91.3g	149～152°	62.5
100	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0.5g	50%500cc	65～70°	95.5g	149～153°	66.1

此等の結果を見るに觸媒を加ふる効果僅少にして、前述の如く空氣を硝酸液中に吹込みシクロヘキサノールを酸化すれば充分なる事を知る。

次に酸化剤として重クロム酸ソーダ～硫酸をとり實験を行ひたり。即ち Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) のモル比を 1:1.5 の割合にとり、先づシクロヘキサノール 30g を水 480cc に分散せしむ。此の重クロム酸ソーダ

ダの量の影響を検したるに次の如き結果を得たり。反応温度は70°に保つ。

第8表

重クロム酸ソーダ(g)	100	110	120	130	140	150	160
アデビン酸(g)	13.2	13.2	17.0	22.8	23.0	23.0	23.0
收量(%)	29.2	29.6	38.5	52.0	52.5	52.5	52.5

更に温度の影響を検したるに次の如き結果を得たり。使用重クロム酸ソーダは常に130gなり。

第9表

温 度 (°C)	60°	70°C	80°	90°
アデビン酸(g)	22.1	23.2	21.5	18.5
收量(%)	50.4	52.9	49.0	42.2

即ち重クロム酸ソーダを酸化剤に使用する時の收量は最高約53%にして硝酸法に比較して相當悪きを認む。其他五酸化ヴァナディウムを触媒として空氣氣相酸化法も試みたれど好結果得られざりき。

### III ヘキサメチレンデアミンの合成

脂肪属のデアミンは一般に其製法相當困難にして、ナイロン製法の結合の相手なるカルボン酸の如くに一工程或ひは精々二工程の操作にては得られず且收量も悪し。而して其の合成法を大別すれば次の如し。

(a)  $X(CH_2)_nX$  (但し X はハロゲンを示す) の如き デハロゲン化合物をアンモニア其他のアミン化剤にて處理してデアミンとなす方法。此方法は原料のデハロゲン化合物を得る事困難にして實際的にはエチレンに鹽素、臭素を作用せしめて得らるゝエチレンハロゲニドのみに就て行ひ(1) 得る方法なり。而るにエチレンハロゲニドよりはエチレンデアミン得られ此はナイロンの原料として殆ど使用し能はざるものなり。

(b)  $NC(CH_2)_nCN$  なるデニトリルを合成し、此を還元してデアミンとする方法。此方法は(a)法に比し相當有利と考へられる。然れども尙原料のデニトリルの合成に相當の困難あり、例へば  $X(CH_2)_nX$  なる(a)のデハロゲニドにシアン加里を作用せしめてデニトリルとする事可能

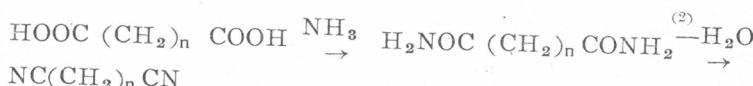
(1) Krant. A. 212 251 (1882); I. V. Braun 37 3586 (1904)

なれども(a)に於て述べたると同一の理由によりエチレンハロゲニドのみに就て行ひ得る方法なり。



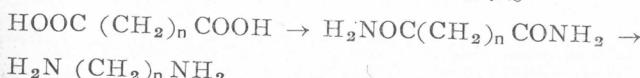
而して此場合は(a)法と異なりエチレンハロゲニドよりテトラメチレンデアミンを得べきなれば、ナイロンの原料としても相當使用し得る可能性あり。

更にナイロンの一つの原料たるデカルボン酸にアンモニヤを作用せしめ先づ酸アミドとなし次に脱水してデニトリルとなす方法考へられる。



此方法は非常に迂回せる方法なれども其操作比較的容易にして收量も亦相當可なり。米國に於ても此方法を利用してアゼピン酸よりヘキサメチレンデアミンを合成し居るものと考へらる。我々も主として此原理に基きアゼピン酸よりアゼポニトリルの合成並に此デニトリルの還元によるヘキサメチレンデアミンの合成に就いて詳細なる研究を行ひたり。

(c) HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> COOH なるデカルボン酸を先づ酸アミドとなし次にホフマン分解を行ひてデアミンとなす方法。



此の方法による時は(b)法に反し原料デカルボン酸より2個炭素數の少きデアミンが得らるる理にして、例へばアゼピン酸よりテトラメチレンデアミンの得らるゝ如く、又其收量も良好ならざる故に適當なる方法とは言ひ難し。

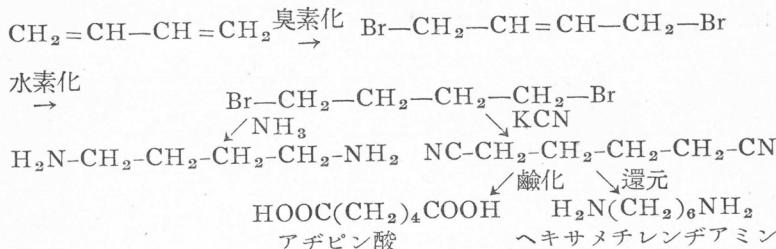
尙近時合成ゴム工業が次第に發展の域に達したる爲に、其方面の原料を利用すれば相當有利にデアミンの得らるゝに非ずやと考へられる。例へば合成ゴムの原料たるブタデエンより次の如き工程にてデアミンが得らるる

(1) Faucounier. Bl. 50 214 (1888); 後藤格次. 有機合成化學 134 頁

(2) D. R. P. 24 1897, Friedländer 10 107

(3) D. R. P. 23 2072, Friedländer 10 106

理なり。



此の工程は一見甚だ有利にして簡単なる如く見ゆるも實際デブロームブタンとなす事すでに相當むつかしく、且此に K C N を作用せしめてトリルを作る事は特に其精製蒸溜等の操作に於て決して容易ならざる事我々の實際經驗せる所なり。

#### (イ) アデピン酸デアミドの製造

前記獨逸特許241897にはアデピン酸のアンモニウム鹽を先づ作り、此を200°C附近に加熱しつゝ此に乾燥せるアンモニア瓦斯を吹込み水の殆ど發生せざる迄續けるとあり。其他アデピン酸デアミドは先づアデピン酸に三鹽化燐、五鹽化燐或はチオニールクロリドを作用せしめてアデピン酸デクロリドとなし、次に此をアンモニア水中に投じて得らるゝは當然なれども此ドイツ特許法によるは最も安價にして簡単なり。而して此ドイツ特許法に依れば先づアデピン酸デアンモニユウム鹽を作る必要あるも、我々は別に此鹽を作る事なくアデピン酸を其融點以上に加熱して液狀となし、此中にアンモニヤ瓦斯を直接通じ、後200°附近に溫度を調節して水分の殆ど發生せざるに至るまでアンモニア瓦斯を續けて吹込みたり。反應後冷却しアデポデアミドを細粉となし、此粗生成物は不純なれば骨炭を用ひて水より再結晶せしめて其收量を測定せり。又一般に知らるゝ如くかゝるアデポデアミドの生成は脱水反應なれば脱水觸媒によりて促進せらるゝべき事想像され得る所なり。<sup>(1)</sup>脱水觸媒としてはアルミナ、トリヤ、シリカゲル等、有効なれば我々は同時に熔融アデピン酸中に此等の脱水觸媒を加へて同様に實驗

(1) 小田化學評論 6卷 8號 9號 (昭15年) 參照

を行ひたり。其等の結果をまとめて示せば次表の如し。

第10表

触媒	使用アデピン酸	アデポヂアミド		收量(計算値に對する%)
		g	融點	
ナシ	292g (2mol)	174g	217～220°	60.7
活性炭(2g)	292g	200g	217～220°	69.4
カオリン(2g)	292g	188g	218～224°	65.3
酸性白土(2g)	292g	188g	218～224°	65.3
珪藻土(2g)	292g	185g	219～224°	64.8
トリア(2g)	292g	178g	218～222°	61.8
アルミナ(2g)	292g	205g	220～224°	71.3
{活性炭1g} {アルミナ1g}	292g	212g	219～224°	73.7
{活性炭2g} {アルミナ1g}	292g	218g	220～222°	75.7

上記の結果を見るに觸媒として活性炭及びアルミナ最も有効なる事を知る。アデポヂアミドの純品の融點は224°にして上に得たる生成物は殆ど純粹なる事を知る。而してアデポヂアミドが純粹なる事は次に此より更に脱水してアデポニトリルを作る時に甚だ有利にして、不純なるデアミドよりはデニトリルの純品得難く又收率も悪し。又上記の無觸媒の實驗に於て再結晶の濾液を蒸發乾涸したるに固形粉末40～45gを得たり。此は融點143～144°にしてデアミド、モノアミド及びアデピン酸アンモニウム鹽の混合物と考へらる。此を試みに30%硝酸にて煮沸分解せしめたるに融點149～151°のアデピン酸30～35gを回収する事を得たり。

次に我々はアデピン酸にオートクレーヴ中に於て液態アンモニアを加へ、此を加熱してアデポヂアミド製造の實驗を試みたり。即ち内容1立の電熱式振盪式オートクレーヴ中に於てアデピン酸と液體アンモニヤとをアデピン酸の融點附近の溫度にて反應せしめたり。其結果を示せば次表の如し。但し收率は一回骨炭を用ひて水より再結晶せしめたる生成物の、計算値に對するパーセントを示すものなり。

第11表

アデビン酸(g)	150g	150	150	300	300
温 度 (°C)	210~220	210~220	210~220	210~220	210~220
最 高 壓 力(氣壓)	30	62	140	72	109
加 热 時 間(時間)	2	1	1	1	1
アデボアミド(g)	79.0	86.1	82.7	162	173
融 點 (°C)	219~221	220~223	220~223	220~223	220~222
收 量 (%)	53.3	58.2	55.8	54.8	58.5

此加圧法による時は粗成物の色調及融點は常圧法に於ける場合よりも良好なるも、純品の收量は常圧法より却つて劣るものなり。従つて別に加圧法による特別の利點はなき事を認めたり。

### (2) アデビン酸デニトリルの製造

次にアデビン酸デアミドを脱水してアデビン酸デニトリルとなすには種々の脱水剤考へられる。又アデビン酸或其のエステルよりアンモニヤにて直接デニトリルを製造する方法も考察さるゝも此につきては目下研究中にして後報にゆづり、本報に於ては種々の脱水剤による研究結果につきてのべんとす。脱水剤としてのアルミナ、シリカゲル、トリヤ等の觸媒を用ふる接觸的方法考へられ簡単に達せらるゝ如く考へらるれども實際種々行ひたる結果につきても後報に述べんとす。

先づ我々は脱水剤として五鹽化燐を使用し、更に其際生ずる  $\text{POCl}_3$  の利用、及市販  $\text{POCl}_3$  について脱水試験を行ひたり。其の操作法の大要を述ぶれば次の如し。

(a) アデボデアミドと  $\text{PCl}_5$  とを乳鉢で充分混合し、次に Claisen フラスコに入れ水流ポンプにて先づ減圧にして副生せる  $\text{POCl}_3$  を溜出せしめ、次に減圧蒸溜によりてアデボデニトリルを溜出せしむ。アデボデニトリルは例へば 21mm Hg に於て、182° の沸點を示す。

(b) 又 Claisen フラスコに逆流冷却器を附して(a)と同様に處理し、生成せる  $\text{POCl}_3$  を溜出せしめずにフラスコ中に逆流する如く操作す。而して 70~80° にて1時間反應せしめたる後(a)の如く蒸溜す。

(c) アデボデアミドと  $\text{POCl}_3$  とを Claisen フラスコに入れ先づ80°C にて1時間反應せしめたる後未反應の  $\text{POCl}_3$  を溜出せしめ次にアデボデ

(1) E. P. 494236

(2) 前記化學評論小田の論文参照

ニトリルを減圧蒸溜す。此等の結果を示せば次表の如し。

第12表

使用せるデアミド	50g	50g	50g	200g
脱水剤	PCl <sub>5</sub> (150g)	PCl <sub>5</sub> (75g)	POCl <sub>3</sub> (63g)	POCl <sub>3</sub> (250g)
モル比(アミド:脱水剤)	1:2.08	1:1.04	1:1	1:1.7
脱水法	(a)	(b)	(c)	(c)
生成デニトリル	33.1~34.6g	26.7g	27.5g	98.2g
收率	88.3~92.3%	71.2%	73.3%	65.5%

收率は計算値に對する%を示す。以上はアチポヂアミドとして純粹に近きものをとりたる場合なれども原料のアチポヂアミド不純なる時はデニトリルの收量更に悪し。又 PCl<sub>5</sub> を脱水剤に使用する時は其 PCl<sub>5</sub> の品質の良否によりデニトリルの生成量大いに變動する事を認めたり。例へば品質の異なる三種の PCl<sub>5</sub> を使用して夫々同一の操作にてアチポヂニトリルを合成したる時の實驗結果を示せば次の如し。

A社製 PCl <sub>5</sub> を使用	デニトリルの收量	50~60%
B "	"	60~80%
C "	"	80~90%

上記の脱水剤の外我々は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KHSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, 無水硼酸, 無水芒硝, アルミナ, AlCl<sub>3</sub>, グラファイト, トリヤ等を用ひて種々實驗を行ひたれども好結果を得る事不可能なりき、此點につきては目下種々研究中なり。兎に角 PCl<sub>5</sub> 或ひは POCl<sub>3</sub> を脱水剤に使用する事は多少實驗室的の傾あれども、アチピン酸デアミドより相當好收量を以てアチピン酸デニトリルの得らるゝ事を確めたり。

### (3) アチポヂニトリルの還元によるヘキサメチレンデアミンの製造

一般にニトリルを還元してアミンとなすにはナトリウム・アルコール法及接觸還元法提唱さる。ナトリウム・アルコール法は實驗室的の常法なれども大規模の還元には接觸法の可なる事明なり。接觸法としてはすでに特許に記載されて居り例へば、E. P. 490922によればアチピン酸デニトリル

(1) C. 1939. I. 2871.

40g, メタノール 105cc, 無水アンモニヤ 56g 及 Ni-触媒 5g, 混合物を水素 1000~2000ポンドの圧下に 95~100° に於て1時間加熱振盪すればヘキサメチレンデアミンを好收量にて得, 副産物として少量のヘキサメチレンイミン及び重合樹脂様物質を生成すと。又 A. P. 2166152 によれば此還元に於て Ni-触媒の代りに Co-触媒を用ひ且溶剤無しでアデピン酸, ピメリン酸, コルク酸, セバチン酸等のギニトリルを夫々相當するギアミンに好收量にて得と記載されあり。而して此等の接觸還元によるギアミンの收量は大體次の如きものと言はる。

$\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN} \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	收率 5%
$\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CN} \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	" 20%
$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN} \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	" 80%

尙かゝる接觸的還元法による時は生成せるギアミンは其まゝ蒸溜により純粹に得られ, 此點に於てもナトリウムアルコール法に比して有利なり。我々は比較の爲兩方法につきて實驗を行ひたり。

#### (a) ナトリウム・アルコール法による還元

常法の如くアデピン酸ギトリルを無水アルコール中に溶解せしめ外部より冷却しつゝ此上に金屬ナトリウムの小片にせるものを加へ, 加熱して完全に Na を溶解せしめ, 還元後過熱水蒸氣蒸溜により生成せるギアミンを溜出せしめ溜出液を鹽酸性となして湯浴上にて蒸發乾固せしむ。此に KOH を混合して常壓にて蒸溜して 180° 以上の溜分をとり, 再蒸溜して 190~205° の溜分をとれば絹絲様光澤を有する透明なる結晶體として, ヘキサメチレンデアミンを得。其結果を示せば次の如し。

第13表

アデボギニトリル	Na.	無水アルコール	ギアミン鹽酸鹽	收量
18.0g	65g	300g	24.5g	77.7%
20.0g	75g	350g	28.5g	81.4%
25.0g	80g	400g	34.0g	77.8%

而して此の鹽酸鹽を KOH と混合して蒸溜する時 20g の鹽酸鹽より 11~12g の遊離ギアミンを得。従つてナトリウム・アルコール法による還

元も其收量は決して悪からざる事を知る。

( b ) 接觸的還元法によるヘキサメチレンジアミン  
の製法

アデポヂニトリルの接觸還元に使用すべき觸媒としてニツケル、コバルトの適當なる事は既に特許に記載されおれり。故に先づニツケルのみを使用したる場合より實驗を行ひ、引き續き他金屬及び混合媒觸に關しても研究の豫定なり。

( i ) 原 料

$\text{PCl}_5$   $\text{POCl}_3$  の脱水作用に依り得たるアデポヂニトリルを蒸溜水及び稀アンモニア水で數回洗滌後再蒸溜して使用す。沸點  $160^\circ$  ( $14\text{mm Hg}$ )にして硝酸銀にて検定するも鹽素の存在を認めず。

( ii ) 觸媒の製法

58g の  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を80cc の蒸溜水に溶かし濃硝酸を以て精製したる珪藻土20~50gと充分混和す。之を炭酸アンモン( $\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  34g を 200cc の水に溶解したる溶液に加ふ。この沈澱を濾別し 100cc の水で2回洗滌後、 $105\sim 110^\circ$  で1日乾燥す。

( iii ) 反應工程及び其の結果

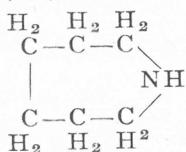
ニツケル觸媒を水素氣流中で  $300^\circ\text{C}$  , 3時間還元を行ひ、アデピン酸ヂニトリル及び、アンモニアを吸收せしめたる無水メタノールと共に電熱振盪式オートクレーヴに入れる、使用せる水素は市販の純度99.5%以上のものなり。還元反應を考察するに主反應は



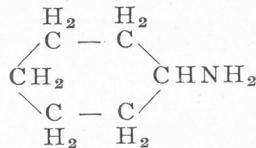
なるが、ニツケル觸媒に依りニトロベンゾールよりアニリン製造やカブロンラクタムの還元の際アンモニアを遊離して種々副反應生成物を生ずると同様に、本反應に於ても脱アンモニアの作用に依り、ヘキサメチレンジamin, シクロヘキシルアミン其他デシクロヘキシルアミン, トリシクロヘキシルアミン等の生成物が考へらる。

これを防止すべく反應系中に豫め多量のアンモニアを存在せしめ出来る丈低溫度にて反應せしめるを要す。

## ヘキサメチレンイミン



## シクロヘキシリルアミン

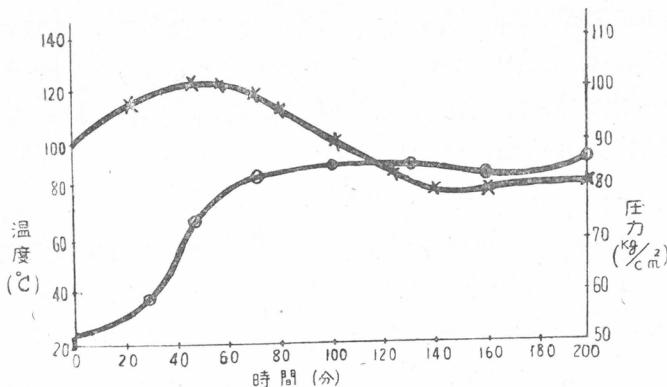


實験にはアデポヂニトリルを毎回30gを使用し、反應時間は最高溫度附近で2時間とす。反應終了後翌日取り出し減壓の下で分別蒸溜せり。

第14表

實驗番號	觸媒 (g)	メタノール (g)	NH <sub>3</sub> (g)	初 壓 kg/cm <sup>2</sup>	最 高 溫 度 (°C)	水素反應 量(mol)	ヘキサメチレ ンデアミン(g)	收量% (理論 量に對して)
A <sub>11</sub>	4	85	0	80	127	1.3	3.7	11.5
A <sub>12</sub>	4	85	22	80	123	0.7	3.1	9.6
D <sub>29</sub>	5	50	17	98	95	1.1	10.1	31.4
D <sub>30</sub>	5	50	9	97	95	1.1	13.5	41.9
D <sub>34</sub>	5	80	28	90	91	1.2	18.8	58.3
D <sub>35</sub>	5	80	26	85	105	1.2	17.0	52.8
D <sub>36</sub>	5	80	21	110	87	1.1	20.2	62.1
E <sub>1</sub>	5	100	33	100	89	1.1	23.0	71.4

D<sub>35</sub> は最高溫度の反應時間は30分なり。D<sub>34</sub> の加熱溫度、壓力と時間の關係を圖示すれば下の如し。



第1圖 ×印は壓力、○印は溫度曲線を示す。

A<sub>11</sub> の生成物を常壓分別蒸溜に附したる後鹽酸鹽にして副反應生成物を試験した結果次のものを見出したり。

第15表

	沸點	鹽酸鹽の融點	N% (Kjeldahl)
シクロヘキシルアミン	135° (134°)		
ヘキサメチレンイミン	[140° (138°/749m.)	202~203° (203~204°) 236~237 (236)	
デシクロヘキシルアミン	250°		8.59%

〔( ) 内は文献記載の數値なり〕

外に沸點 170~183° / 15mm Hg のものよりエーテルに難溶の白色固體（融點 115~116°）及び黃色油狀の含窒素化合物が得られ、更に樹脂狀のアミノ化合物の生成も認められる。前記の白色固體を空氣中に置くと黃色に變化す。トリシクロヘキシルアミンに非らずやと考へられるも今後の研究に俟つ次第なり。

尙ヘキサメチレンデアミンはエチルアルコール中にて直ちにアデピン酸と鹽を生成して沈澱し来るも他のアミン化合物は沈澱して來ず。

實驗に依れば反應溫度は 100°C 以下を適當とする、又メタノールの代りにエタノールを使用した場合同一條件の下で、ヘキサメチレンデアミンの收量に殆んど差異を認めず。

#### IV Polyamid の生成及性質

ナイロンは前述の如くして得らるゝ adipic acid と hexamethylene-diamine とを alcohol 中にて作用せしめて先づ鹽を作り、次に此鹽をキレノール等の溶剤を使用し或は使用せずして無作用瓦斯氣流中にて脱水縮合せしむるものなり。此に關しては Du Pont の特許 (A. P. 2,130,948 號) を唯一の文献とするのみなり、依つて我々も本特許を参考としてナイロンを試作せり。

(1) Hexamethylenediamine と Dicarboxylic acid との縮合  
 Hexamethylenediamine は空氣中にて水分、CO<sub>2</sub>を吸收し易く、保存困難なるも此をデカルボン酸と鹽を形成せしむれば安定となる。鹽の形成にはヘキサメチレンデアミンとデカルボン酸とを 95% アルコール中にて各當量づゝ混合せしむれば結晶體として得。例へばヘキサメチレンデアミン 3.69g、アデピン酸 4.65g を 95% アルコール 50cc 中に加熱溶解せしめ次に、冷却すれば白色の結晶を得。此をアルコールより再結晶すれば Hex-

amethylendiammonium adipate 7.12g を板状結晶として得、 其他のデカルボン酸につきて行ひたる結果を示せば次の如し。

第16表

デカルボン酸	アデピン酸	ピメリン酸	コルク酸	アゼライン酸	セバchin酸
	150~153°	101~103°	135~136°	103~106°	129~130°
ヘキサメチレンジアミンとの鹽の融點	190~192°	144~146	169~171	135~138°	166~169

ピメリン酸はサリチル酸の還元により、コルク酸、セバチン酸及アゼライン酸は夫々蓖麻子油脂肪酸の酸化により合成せり。然れども此等の酸はいづれもアデピン酸より其製法困難にして又收量も悪く本報に於ては其の製法の詳細は省略す。

## (2) 鹽の脱水縮合

鹽の脱水縮合法としては溶剤を使用する方法、溶剤を使用せざる方法、及び溶剤を使用せずして密閉器中にて行ふ方法の三つに就きて研究せり。此等の結果につきて述ぶる前に説明の便宜上我々は縮合の程度を次の五階級に分類せる所につき述べんとす。此は勿論詳細なる研究を行ひたる結果にして、其縮合物の粘度を測定して其縮合物の合成纖維への可紡性が如何なるものなるやを比較せる所にして次表の如き結論を得たり。

第17表 粘度と可紡性

I	分子量	可紡性	階級
0.76以上	14000以上	極めて長纖維、冷牽引性	A <sub>1</sub>
0.67~0.76	12000~14000	長纖維 冷牽引性	A <sub>2</sub>
0.57~0.67	10000~12000	短纖維 冷牽引性	B
0.47~0.57	8000~10000	短纖維	C
0.41~0.47	7000~8000	極めて短纖維	D

茲に I は縮合物を m-Cresol 中に 0.5% の濃度に溶解せしめて 25°にて測定せる Intrinsic viscosity にして  $\log \eta_v / c$  にて表はさるものなり。分子量は Staudinger の式より計算せり。アメリカ製ナイロンの分子量は Staudinger によれば 12500, 櫻田氏によれば 14000 なりと。可紡性的階級は極く定性的なれども、縮合生成物を小試験管中にて窒素ガス氣流中にて流動パラフィン或は( $KNO_3 + NaNO_3$ ) バスにて各縮合物の融點附

近に加熱熔融せしめ、此上に細き硝子棒を着け一定の速さにて其の硝子棒を引上げたる際硝子棒につきて纖維状に引あげらるゝ長さを以て纖維形成能として比較せり。

### ( i ) 溶剤使用の場合

溶剤としては石炭低溫乾溜の酸性油を蒸溜して沸點 218～222° のキシレノール分を使用せり。鹽とキシレノールとを等重量づゝ取りキエルダル空素測定用のフラスコ中にて酸素を洗滌せる空素ガス氣流中にて縮合せしめたり。

反應後減壓にてキシレノールの大部分を溜出せしめ、次に多量の95%アルコール中に入れ更に充分アルコールにて洗滌して乾燥せり。生成物は淡黃色の粉末なり。

二三の結果を示せば次の如し。

第18表

デカルボン酸	結合溫度	結合時間	結合物の融點	I	可紡性
アデピン酸	225°	5～12Hr	233～239	0.628～0.635	B
アゼライン酸	225°	5 //	211°	0.775	A <sub>1</sub>
セバチニ酸	225°	5 //	214°	0.792	A <sub>1</sub>

此結果は鹽を5g 使用せる結果にして、アデピン酸よりもアゼライン酸、セバチニ酸の方が可紡性良好なるを知る。唯本邦にてはキシレノールの純品が得がたく酸素を除去せる窒素氣流中に於ても此所に使用せるキシレノールは着色する傾あり。

### ( ii ) 溶剤を使用せざる場合

次に溶剤を全く使用せずして鹽をそのまま酸素を洗滌せる窒素氣流中に於て加熱縮合せしむる實驗を行ひたり。

ヘキサメチレンジアミンとアデピン酸との場合、鹽 2g を小試験管に入れ此中に絶えず空素ガスを送入しつゝ各種條件にて縮合を行ひたり。縮合生成物は淡黃色の可塑性物質なり。其結果を示せば次の如し。

第19表

結合溫度	結合時間	I	融點	可紡性
290°	8Hr	0.677	235°	A <sub>2</sub>

295°	6〃	0.682	240°	A <sub>2</sub>
300°	5〃	0.668	233°	A <sub>2</sub>
305°	4〃	0.683	240°	A <sub>2</sub>
310°	2〃	0.709	240°	A <sub>2</sub>

I の平均値は 0.684(平均分子量12250) 重合度 54 にして A<sub>2</sub> 級の可紡性を有するものを得たり。別に縮合溫度を330°以上に上昇せしめ 2~3Hr 縮合せしめたるに メタクリレゾールに不溶にして 300°以下にては熔融せざる樹脂を得たり。此を空氣中にて熔融せしむれば速に黒化するを認めたり。要するにヘキサメチレンデアミンとアズビン酸との縮合は I = 0.684 以上に縮合せしむる事は相當困難を伴ふ如く考へらる。

此は H<sub>2</sub>O の何等かの原因により或程度以上に逸散し難きによるものと考へらる。

依つて我々はアズビン酸のデエチルエステルを合成し、此とヘキサメチレンデアミンと結合せしめたり。アズビン酸デエチルエステルを使用する時は脱エチルアルコール反応となりアルコールが水より脱逸され易きと考へられるる爲なり。而して此の場合始より高溫に加熱する時はエステルの未縮合のまゝ損失する筈なれば先づ 180~228° にて 45分間第一次縮合を行はしめ、次で 310°C にて90分 間第二次縮合を行はしめたり。而して豫期の如く融點228°にして I = 0.796(分子量14700)の高結合體を得たり。又別にヘキサメチレンデアミンとアズビン酸との鹽を無溶剤にて 295° に 6 時間水素氣流中にて縮合せしめたる後、 17~18mm Hg の減壓水素氣流中に於て 290° にて 30 分間加熱し二次縮合を行はしめたるに I = 0.732 (分子量 13300) 融點240° の高縮合體を得たり。但しかる操作法もすでに Du Pont の特許文面中に記載されて居る所なり。

ヘキサメチレンデアミンと他のデカルボン酸との場合縮合方法は前述のアズビン酸の場合と何等變りなく 5g の鹽を使用して實驗せり。其結果を表示すれば次の如し。

第20表

デカルボン酸	縮合溫度/時間	融點	可紡性
アズビン酸	240°/2時間	240°	D
ピメリン酸	〃	191°	C

コルク酸	"	218°	B
アゼライン酸	"	210°	A <sub>1</sub>
セバチニ酸	"	213°	A <sub>1</sub>
{アデビン酸 50%	"	203°	A <sub>2</sub>
{アゼライン酸 50%	"		

アゼライン酸を使用せる場合の I = 0.842 (分子量 15400, 重合度 58) アゼライン酸アデビン酸の 50 モル% 混合物を使用せる場合の I = 0.675 (分子量 12100) にして, HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> COOH の n の大なる程縮合物の融點は低き傾あれども低温短時間にて長纖維形成能の優れたるポリアミドを得らるゝ事を知る。

### (iii) 密閉中にて縮合せる結果

ヘキサメチレンジアミンとアデビン酸の鹽をオートクレーブ中で縮合せしめる方法は, A. P. 2130948 號の實施例中の外に數種の特許あり。<sup>(1)(2)</sup>

多量の鹽を縮合せしめる際は特許の如く豫め水の存在が適當であるが少量を使用する時は無溶剤で縮合せしめると溫度の二段操作の必要なく直に高分子量のポリアミド得らる。

二回再結晶した鹽 (融點 192~193°) を 1 立の振盪式オートクレーブ中に入れ, 市販の水素で容器中の空氣を充分追出した後 4~5 気圧の水素を存在せしめて加熱を行ふ。

反應終了すれば一夜放置冷却して塊状のポリアミドを取り出す。尙無水アルコールを豫め添加した場合も比較の爲記載す。

第21表

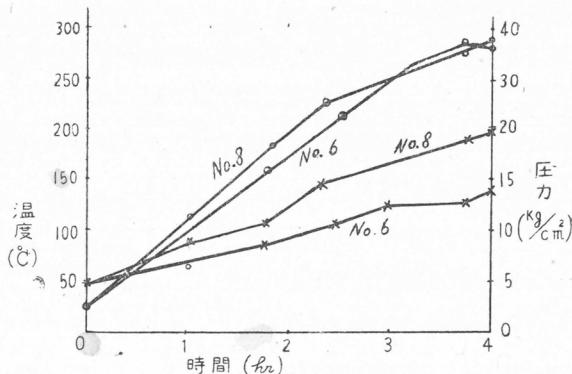
實驗 番號	鹽(g)	エチルア ルコール (g)	初 壓 (kg/cm <sup>2</sup> )	最高壓 (")	最高溫度 (°C)	時間 (hr)	ポリ ア ミ ド (g)	融點 (°C)	分子量
No.1	10.0	15.0	10	32	290	3	8.4	224°	7500
No.6	10.0	—	5	14	290	4	8.0	251	17600
No.8	30.0	—	5	20	290	4	25.7	250	14100

No.6, No.8 の最高溫度に達するまでの時間溫度, 壓力の關係は第 2 圖の如くなり。

No.6, No.8 のポリアミドの分子量を比較するに後者は可成低し。其原

(1) It. P 365, 246

(2) F. P. 845, 691



第2圖 ×印は壓力、○印は溫度曲線を示す。

因としては No.8 の結合の際發生する  $H_2O$  が No.6 の約倍量の爲其の蒸氣壓の差が縮合反応の進行度に影響を及ぼしたものと考へらる。此れは既に減壓縮合の有利な事よりも推定せられる處なり。

### (3) ヘキサメチレンデアミン以外のデアミンを使用せる場合

次にエチレンデアミン（エチレンクロリドにオートグレブ中にてアンモニアを作用せしめて作る）、テトラメチレンデアミン（アゼポヂアミドのホフマン分解或はエチレンジニトリルの還元により作る）、及びオクタメチレンデアミン（セバチン酸ヂアミドのホツフマン分解により製造する）等のデアミンとアゼピン酸等とを縮合せしめたるにオクタメチレンデアミンの場合に長纖維形成能を有するポリアミドを得たるのみにして前二者の場合には可紡性あるポリアミドを得る事能はざりき。其の結果を示せば次の如し。

第22表

デアミン	デカボルン酸	鹽の融點	縮合條件	ポリアミドの融點	可紡性
エチレンデアミン	セバチシ酸	~	溶剤法 $230^\circ$ にて12時間	脆黑色固體	なし
テトラメチレンデアミン	アゼビン酸	$122 \sim 129^\circ$	{ 溶剤法	$211 \sim 217^\circ$	なし
"	セバチシ酸	$113 \sim 118^\circ$	{ 220° 7時間	$180 \sim 187^\circ$	なし
オクタメチレンデアミン	アゼビン酸	$147 \sim 149^\circ$	無溶剤法 $305^\circ$ 4時間	$220^\circ$	長纖維

## V 共 縮 合

以上の結果は單一のジアミンと單一のジカルボン酸とよりなる縮合體の製造實驗なれ共、次に我々は此等の單一體を種々組合せて所謂共縮合を行はしめ、如何なる縮合生成物の得らるゝやを研究せり。簡単の爲夫々の鹽につき次の如き略符號を使用す。

Hexametylenediammoniumadipate	: H-A
Hexametylenediammoniumpimelate	: H-P
Hexametylenediammoniumsuberate	: H-S
Hexametylenediammoniumazelate	: H-Az.
Hexametylenediammoniumsebacate	: H-Se.

### (1) H-A, H-Azとの共縮合

H-A と H-Az 鹽を種々の割合に混じ、窒素ガス氣流中に於て 240° にて無溶剤法により 90 分間縮合せしめたり。其結果は次表の如し。

第23表

H-A	100%	67%	50%	33%	19%	0%
H-Az	0%	33%	50%	67%	81%	100%
I	0.541	0.583	0.675	0.784	0.808	0.842
融點	240°	220°	203°	174°	187°	210°

而して I = 0.675 以上のものは長纖維可紡性を有し此等の結果より見てモアデピン酸よりアゼエライン酸の方が可紡性の點に於ては優れ居る事を知り得又上の關係を圖示すれば次の如くにして融點に最低點の現はるゝは興味ある現象なり（第3圖）。

### (2) 其他の鹽の共縮合

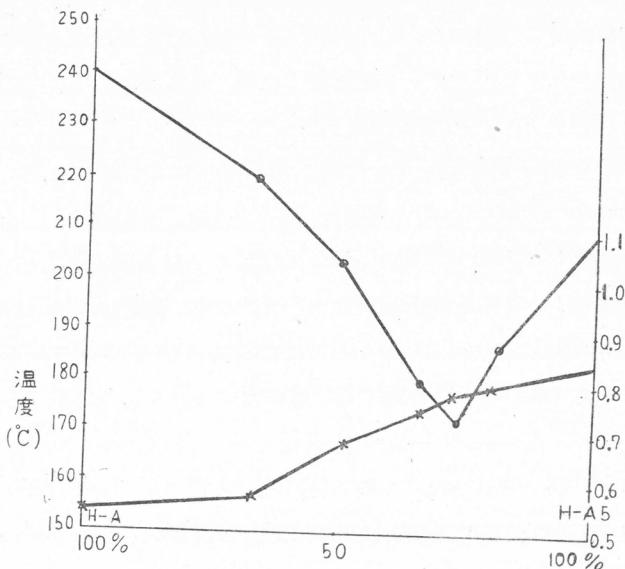
實驗結果を示せば次表の如し

第24表

H-Az 50%	H-A 50%	H-Se 50%	H-A 90%
H-Se 50%	H-Se 50%	H-P 50%	H-Az 10%
縮合體 の融點	189°	205°	179°
可紡性	極めて長纖維	長纖維	長纖維 なし

縮合條件：窒素ガス氣流中にて無溶剤法にて 240° に 2 時間加熱す。但し

(H-A)-(H-Az) は280°にて行ふ。



第3圖 ○印は融點、×印は I を示す。

## VI Polyamid の紡糸試験

ナイロンはポリアミドの熔融紡糸により製造するものならんと諸文献に報告されおるも、我々の簡単なる實驗に依るも濕式乾式法はナイロンの工業的製法の場合應用し難く思はる。又ナイロンの纖度約 3d 附近にても切斷面は殆んど 圓形に近く其他顯微鏡的試験によるも熔融法なる事推定さる。<sup>(1)</sup> 紡糸に關しては星野氏の報告あれども要するに熔融紡糸法はガラス纖維の場合を除き我國にては全く新しき技術の部門を提出するものなり。特にポリアミドは熔融狀態に於て空氣中の酸素の存在を避けざるべからざる事は本法の非常なる困難を豫想せしむるものなり。

ポリアミド紡糸試験の詳細なる報告は次にゆづり濕式、熔融式に關して實施したる試験を簡単に報告す。

### (a) 濕式法

$1 = 0.6 \sim 0.84$  のポリアミドを比重 1.20 の蟻酸に 20~30% 濃度で溶解

(1) 星野孝平 日化 昭15 61 475

し紡糸孔の直徑 0.07mm (孔數は1個), 紡糸速度 10m/min, 浸漬長20cm, 溫度 40°, 60° の條件の下で NaOH 8~10% 水溶液の紡糸浴を用ひて紡糸を行ひたれども得られたる纖維は不透明, 無光澤にして冷牽引不可能なりき。

分子量 17600 のポリアミド (Polyhexamethylenedipamide) を石炭酸 90% アセトン 10% の混合溶剤に 20% 濃度で溶解し, NaOH 5.7% 60°C の紡糸浴を用ひて 25m/min の速度にて紡糸するを得たり。

濕潤狀態にては相當冷牽引すること可能なり。纖維の表面は鱗片狀を呈し半透明。強度は約 1g/d を示し伸度は最高 41.2% を有す。95% 融解に溶解しガラス板に塗りて乾燥するに透明なるフィルムを形成するも非常に弱し。

### (b) 熔融法

ポリアミドは融點附近以上に於ては微量の酸素にも銳敏に作用されて黒化分解を起す。然し H-Az より  $-CH_2-$  の長い H-Az, セバシン酸等用ひたポリアミドは融點附近で酸素の影響に相當抵抗性を示す事は注目すべき事なり。

本法に於てマルチフィラメントの連續纖維を紡糸すべき裝置に關しては目下研究中に付き、以下の報告は單糸紡糸なる事を承諾せられたし。方法は窒素又は炭酸ガス氣流中でガラス管にて熔融したるポリアミドを 20m/min で紡糸したものなり。加熱はガラス製圓筒に巻きたるニクロム線に依る。但冷牽引は常溫に於て尺度の上にて行ひたるものなり。

第25表

ポリアミド	融點(°C)	比重	冷牽引(%)	纖度(d)	強度(g/d)	伸度%
H-Az	210	1.052	200	16.8	1.42	41.3
H-A	250	1.156	200	1.25	3.76	22.1

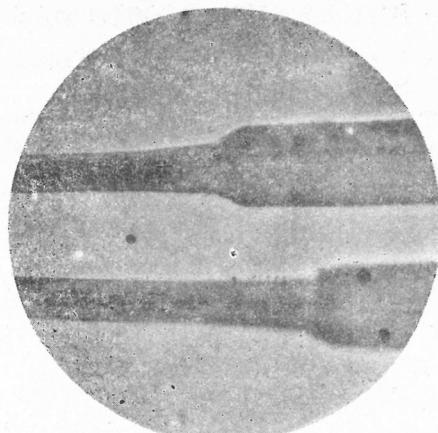
尙兩纖維の冷牽引前の伸度は次の如し

纖維 伸度(20°, 60% 濃度)

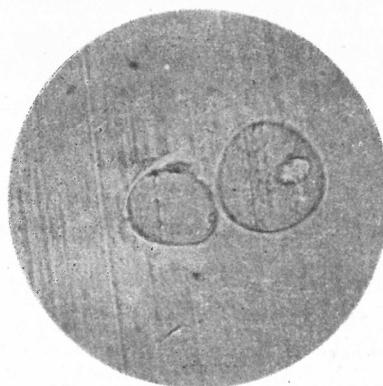
H-Az 296~322%

H-A 206~252%

H-A の冷牽引の状態及び切斷面の寫真は下の如し。冷牽引に關する



(写真1) 冷牽引

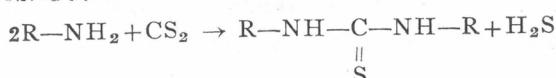


(写真2) 切断面

有名な寫真<sup>(1)</sup>と同様の状態を示し切斷面は圓形に近似するを知る。

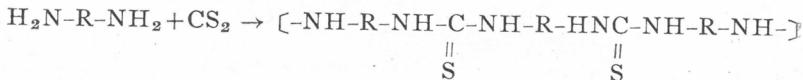
## 第2部 脂肪族アミンと二硫化炭素との反応

一般に脂肪族及芳香族の第一級アミン ( $R-NH_2$ ) にアルコールを溶剤として二硫化炭素を作用せしむれば



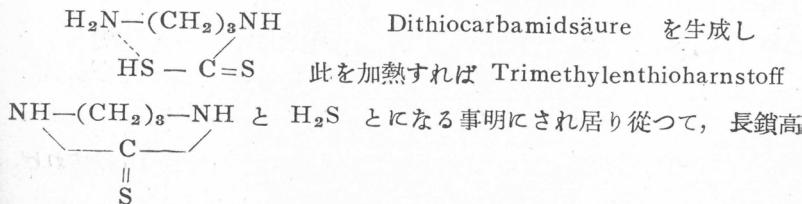
(1) Carothers, J. A. C. S. 54 (1932) 1579.

の如く硫化水素を発生してチオ尿素系化合物を生ずる事は既に良く知らるゝ所なり。従つてモノアミンの代りに二官能性なる脂肪属チアミンを使用すれば次の如し。



ポリチオ尿素型 (Polythioharnstoff Typus) の Polymer を生成するに非ずやと考へ本實驗を開始し、大體所期の目的を得たれば此所に報告せんとす。

脂肪属チアミンと二硫化炭素との反応に関する研究はすでに發表さるゝも此等はいづれも低級のトリ、テトラ及びペンタメチレンチアミンと二硫化炭素の反応によりて、 Dithiocarbamidsäure の生成に関するものにして長鎖高分子化合物の得らるゝ事に就いては何等の記載なし。例へばトリメチレンチアミンと  $\text{CS}_2$  とを縮合せしむれば先づ



分子體を生成する可能性なき事も明なり。又テトラメチレンチアミンに於ても  $\text{CS}_2$  と Dithiocarbamidsäure との生成される事のみ記載され又ペンタメチレンチアミンは  $\text{CS}_2$  と油状の生成物得らるゝと記載さるゝのみなり。

然るに我々はヘキサメチレンチアミンと  $\text{CS}_2$  とより纖維形成能を有する高分子化合物を實際製取するを得たり。

### I α- 化合物の生成

ヘキサメチレンチアミンのアルコール溶液を烈しく攪拌しつゝ當量の二硫化炭素を此に加ふる時は、溶液は先づ乳状を呈し次に白色粉末となりて

---

(1) Lellmann, Ann. 228 233 (1897); J. Braun. Ber. 55 3551 (1922);  
E. Strack, Z. Physiol Chem. 180 198 (1929)

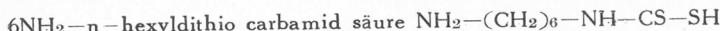
沈澱を生ず。

第26表

ヘキサメチレンジアミン	6.486g
二 硫 化 炭 素	4.300g
無 水 ア ル コ ー ル	120cc
白 色 粉 狀 沈 澱	10.10g (收量 93.7%)
融 點	150~153°C

元素分析

C	H	N	S
45.03	8.56	14.68	31.58
45.17	8.56	14.60	31.82

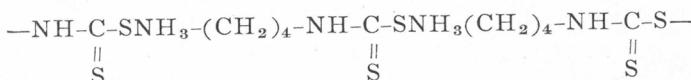


として計算すれば

C	H	N	S
43.69	8.39	14.57	33.35

にして相當よく一致す。

此化合物は比重 1.3346 にして蟻酸, 水酢酸, エチレンブロミド, グリコール, グリセリン等の有機溶剤に微溶にして熱水, アルコール加里, アルカリ水等に易溶なり。又此化合物を比重 1.2 の濃鹽酸にて分解せしむればヘキサメチレンジアミンの鹽酸鹽の結晶を定量的に得。又チオ尿素, チオカルバミード酸等の特性反応たる Benzophenon chlorid と混じ加熱すれば著しく青色を示す。此等の性質より此は上記の  $6\text{NH}_2-\text{n-hexyldithio-carbamidsäure}$  と断定する事を得べし。或は此のものは單分子のまゝでは存在せずして多分子集りて鹽をなしあるものなりとも考へらる。



いづれにしても此ものはそのまゝ可紡性を有せず、此を次に高溫にて加熱して（其時  $\text{H}_2\text{S}$  を發生する）纖維形成能を有する物質の得らるゝものなれば、我々はこの Dithiocarbamidsäure を  $\alpha$ -化合物と命名し、次に此を脱硫化水素して得られる高分子化合物を  $\beta$ -化合物と命名する事とせり。

其他エチレンジアミン, テトラメチレンジアミンに就ても同様の實験を行ひたるに、アルコール中にて  $\text{CS}_2$  を添加すれば夫々粉状の Dithiocar-

r bamidsäure を得たり

第27表

	融點	N分析	計算
エチレンジアミン	180~182°	45.88%	47.15%
テトラメチレンジアミン	155~159°	38.15%	39.04%

エチレンジアミンと  $\text{CS}_2$  との反応の場合には始めシラツブ状を呈し攪拌を續ければ次第に白色粉状となり、丁度 Strack 氏がペンタメチレンジアミンに就きて行ひたる場合と類似せる結果となる。但し此等は次に加熱脱硫化水素により  $\beta$ -化合物に變ぜしむるもヘキサメチレンジアミンの如く良く纖維形成能を有する物質を與へず。

## II $\beta$ -化合物の生成

上記の  $\alpha$ -化合物即ち 6-NH<sub>2</sub>-n-Hexyldithiocarbamidsäure を不活性ガス中に於て熔融縮合せしめると、盛に H<sub>2</sub>S を發生して纖維形成能を有する  $\beta$ -化合物に變ずる事既に述べたる所なり。生成物は淡黃褐色を呈す半透明の樹脂状體にして軟化點 160~170° 附近なり。又本生成物は蟻酸(1.20), フエノール, クレゾール等に可溶にして 20% 過酸化水素水と煮沸すれば分解するものゝ如し。且此生成物は極めて長纖維に可紡し得て且冷牽引性も充分にあり。次に加熱縮合の状態を示せば次の如し。

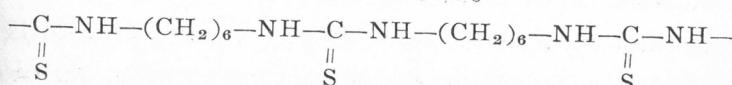
溫度	150°	180°	200°	250°	270°	280°
熔融	盛に H <sub>2</sub> S を發生	粘度上昇	殆ど流動せず	少しあり	黒色化	固化

上記の結果は  $\beta$ -化合物を各溫度に20分間加熱せる時の状態なり。次に 200° にて 30 分間縮合せしめて得たる  $\alpha$ -化合物の元素分析を行ひたるに次の如き結果を得たり。

第28表

C	H	N	S
52.93	8.74	17.17	19.65
53.18	8.87	17.19	19.80

即ち  $\alpha$ -化合物(Dithiocarbamidsäure)より  $\beta$ -化合物(Polythioharnstoff)になりたりとして計算すれば次の如し。

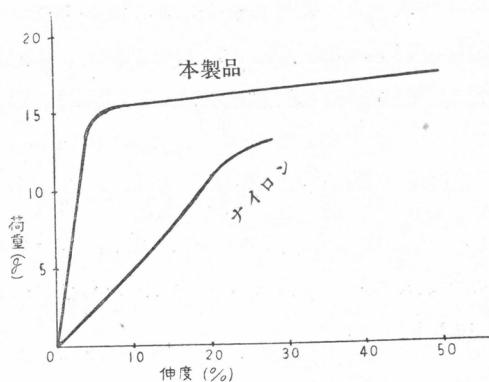


C	H	N	S
53.10	8.92	17.71	20.27

にしてよく一致するを見る。 $\beta$ -化合物は Benzophenonchlorid と加熱すれば始め赤色を呈し緑黄色となる。但しかる星色反応より其構造につきて明な判断を下す事を得ず。此の化合物をメタクレゾールに溶解せしめ其粘度を測定せるに  $C = \frac{0.079}{100cc} g \quad \eta_{sp}/c = 1.088$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ) にして、ナイロンに比し相當粘度高きを知る。次に  $200^{\circ}$  にて30分間、 $\alpha$ -化合物を縮合せしめて得たる  $\beta$ -化合物を熔融式紡絲 (20m/min) して得たる合成纖維について其の性質を試験したるに次の如し。

比重 1.08~1.12, 織度 18.0d, 強度 1.11g/d, 伸度 124%, ヤング率  $330\text{kg/mm}^2$ ,  $100^{\circ}\sim110^{\circ}$  にて収縮し始め約  $120^{\circ}$  にて完全に収縮し  $158\sim160^{\circ}$  にて熔融す。

而して其荷重伸度曲線を示せば次の如くナイロンと比較して相當異なる性質を有するを知る。圖中ナイロンの織度は 3.0d である。



第4圖 曲線（上）はポリチオ尿素、下はナイロンを示す

斯くの如く新合成纖維ポリチオ尿素はナイロンに比して縮合速度極めて速くヤング率大なる等の利點を有するが、他方紡絲時に於ける粘度調節むづかしく又着色しており對熱性に於て劣る等の大なる難點も充分にある。尙本合成纖維は寫真3,4に示す顯微鏡寫眞の如く、 $\text{H}_2\text{S}$  の氣泡の縮合物中に殘存する爲に（或は紡絲中にも  $\text{H}_2\text{S}$  の若干發生する爲か）長さの方向

に恰中空纖維の如き空隙を保有す。

ポリチオ尿素

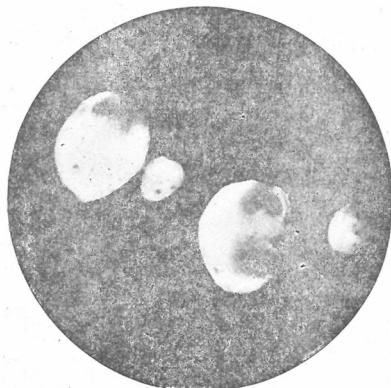


写真 3

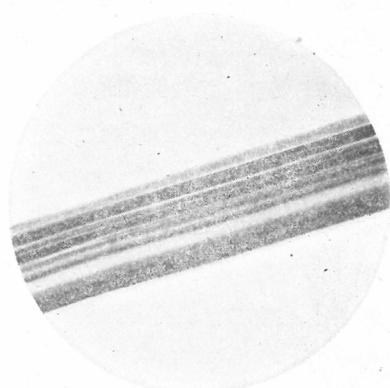


写真 4

### III ナイロンとポリチオ尿素型合成纖維との共縮合

ナイロン (Hexamethylenedipamide) の製造に於て困難を感じる點及  
ナイロンの缺點と考へらるゝ諸性質を考ふるに次の如き諸項を挙げ得る。

- (a) 熔融式紡糸を行ふに當り溫度高く且微量酸素により著しく着色す
- (b) 可紡性縮合體を得るに高溫に於ける長時間の加熱を必要とする。
- (c) 一般にヤング率小である
- (d) パラフィン様の觸感あり冷やがである。
- (e) 染色に特定の染料並に染色法を必要とする

我々は前項に於て述べたるポリチオ尿素型新合成纖維とナイロンとを化  
學的に共縮合せしむる事により上記のナイロンの缺點と考へらるゝ性質が  
幾分とも改良せらるゝに非ずやと考へ二三の實驗を行ひたり。結果を示せ  
ば次の如し。

第29表

H-A鹽%	97	95	90	80	70	60	50	30
$\alpha$ -化合物%	3	5	10	20	30	40	50	70
縮合時間	30分	30分/60分	30分	30分	2時間	2時間	2時間	1時間
縮合物の色相	淡黃	淡黃	淡黃	淡黃	淡黃	淡黃褐	黃褐	褐
融點	240°	243°/237°	237°	235°	222°	198°	180°	180~200°
可紡性	極短	長	長	極長	極長	極長	極長	極長
S%	1.36%				3.69%			

上記の實驗は縮合溫度はいづれも  $250^{\circ}$  ( $150 \rightarrow 250$ に達せしむるに 30 分を要す) にして、H-A 鹽のみならば決してかかる短時間に可紡性を有する縮合體を得る能はざるに、新原料 $\alpha$ -化合物を此に配合して縮合を起さしむる時は極めて短時間に極めて長纖維に可紡の縮合體の得らるゝ事は注目に値する。而して $\alpha$ -化合物の混合割合が餘り大なるものにありてはポリチオ尿素型合成纖維の缺點が其のまゝ製品に如實に現はるゝも、H-A 70%,  $\alpha$ -化合物 30%までの配合生成物に於てはポリチオ尿素型纖維の缺點殆ど外面に現はれずしてナイロンの缺點改良さるゝを見る。特に H-A 70%,  $\alpha$ -化合物 30%の混合縮合物が最良の如し。即ち、ヤング率大となり、觸感改良され又直接染料に染色し得る等の染色性の改良等の利點あり。但しナイロンに比し其の原料値段の點を案するに、第一報に於てすでに述べた如くヘキサメチレンデアミンの方がアデピン酸よりも相當高價なるべき故にアデピン酸を二硫化炭素にて置換しても、特にアデピン酸より二硫化炭素の方が分子量小なる事を考慮に入れば左程安價になるとは考へられず。

次に此等の配合物をメタクリレゾールに溶解し其の粘度を測定したるに次の如き結果を得たり。

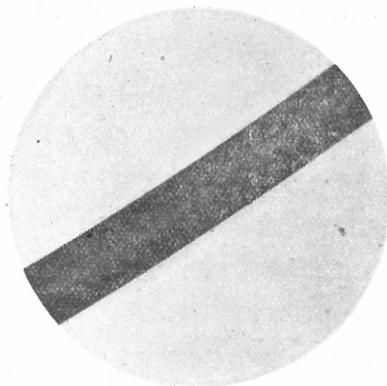
第30表

配 合 割 合 (H-A/ $\alpha$ -化合物)	(95/5)	(95/5)	(70/30)	(100/0(ナイロン))
縮 合 條 件	250°/30分	280°/30分	260°/30分	295°/6時間
$\eta_{sp}/c$	0.772	0.737	0.930	0.808
分 子 量	11650	11100	~	12200

但し分子量は Staudinger の粘度式及びポリアミドにつきての恒數がそのまゝ使用し得ると假定して計算せるものなり。尙 95% の共縮合物にても同一程度の  $\eta_{sp}/c$  のナイロンよりも長纖維に可紡なり。

[H-A/ $\alpha$ -化合物 70/30 の共縮合體より紡糸せる纖維の顯微鏡寫真、26倍擴大直接染料にて染色せるもの] (寫真 5)

以上の共縮合研究は單にナイロン即ち Hexamethylenedipamide とポリチオ尿素との機械的混合物の得らるゝものと考へらる。

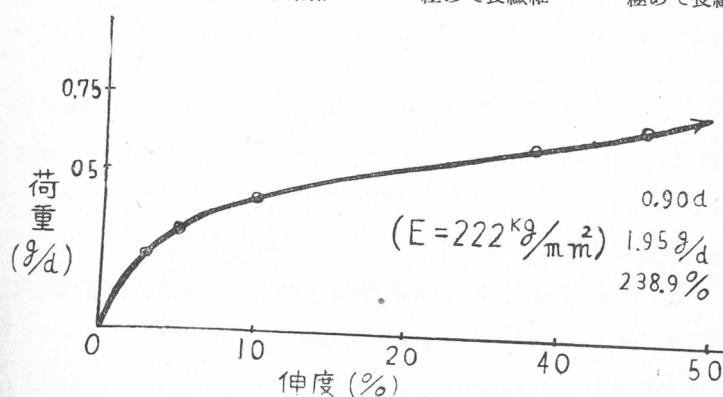


寫真 5

次に我々はヘキサメチレンジアミンとアデピン酸と  $\text{CS}_2$  との三者をアルコール中にて混じ化學的に混合せる鹽を作り、次に高溫に加熱して眞の共縮合物を製造せり其の結果を示せば次の如し。

第31表

H: A: $\text{CS}_2$ (モル比)	1:0.7:0.3	1:0.5:0.5	1:0.3:0.7
鹽の收量	71.4%	68.6%	47.2%
融點	185~190°	179~183°	145~150°
S %	6.03%	9.53%	30.5%
縮合條件	250°/60分	250°/60分	250°/60分
融點	242°	220	164°
可紡性	極めて長纖維	極めて長纖維	極めて長纖維



第 5 圖

H: A:  $CS_2 = 1:0.5:0.5$  の縮合生成物を 40m/min の速度にて紡糸せるに次の如き性質の合成纖維を得たり。

織 度	強 度	伸 度	ヤング率
0.90d	1.95g/d	238.9%	222kg/mm <sup>2</sup>

此の荷重伸長曲線を示せば上の如く冷牽引を行はずとも上記の如き好性質の纖維の得られし事は甚だ重要と考へられる。

本問題につきては尙種々研究中にして後報に述ぶる所あるべし。以上の研究の一部は學術振興會第41小委員會の補助にて行ひたり。又研究者目代、石原、森下は東洋紡績科學研究所の所員なり。

# 過去一年間に於ける研究概要

喜多源逸

過去1ヶ年間、日本化學纖維研究所で行つた研究成果の概要を報告したいと思ふ。研究事業は研究員各位の努力及び各方面からの御援助に依つて極めて順調に進行して居り、時局下困難なる國家の要求に應じ得るものと固く信ずるのである。これ全く創設寄贈者伊藤萬助氏の好意に依るものでこゝで更めて厚く感謝の意を表し度いと思ふ。

## パルプ

本邦纖維素工業の重要性を考へる時、その基礎となるパルプ資源確保の問題は申す迄もなく最も緊要問題である。これ迄のパルプ資源としては唐檜及び樅属の樹材が殆ど全部を占めてゐたが、今日ではこの様な樹材だけに依存し得なくなり、茲に纖維素資源を廣く開発する必要が生じて來たのである。當研究所に於ても數年前からこの問題の重要性に着目し、パルプの製造、性質及び用途に關して研究及び調査を開始し、その業績は種々な機関に發表し、また「纖維工業用原料に關する基礎的研究」第1回及び第2回報告として、合本の上發表してゐる。

目下種々な原料に就いて研究を行つてゐるが、今日發表するものゝ一つは稻藁の利用に關するものである。稻藁の經濟的調査は、既に當所の麻生氏に依り綿密に行はれその結果は既に發表されてゐる。パルプ資源としての稻藁の重要性に就ては最早申す迄も無い所で、これよりパルプを製造する研究は木村徳治學士により廣範圍に検討され、特別な曹達蒸解法が提案されるに至つた。不幸にして木村君は研究中途で應召され兵營で逝去されたが、その研究は更に劍學士、矢田君等に依つて繼續され、稻藁の曹達法蒸解に對する基礎的な點が多方面に亘つて明かにされつゝある。

次に我國の木材資源中には所謂樹脂材が多く、これ等は概して亞硫酸法に依る蒸解が困難である。特に内地落葉松の如きがその例である。然しこれ等の樹材は硫酸鹽法に依れば、極めて圓滑に蒸解し得ることが堀尾博士<sup>†</sup>及び福田君に依つて明らかにされ、硫酸鹽法に關する多くの研究がその後

引き續き行はれてゐるのである。原木 200 畝を用ひる中間工業規模の實驗に於ても、良好な結果でパルプが得られることが確められてゐる。然しパルプの製造とヴィスコース式人造纖維製造を一貫して研究して見ると特に硫酸鹽パルプは不溶解纖維が多く、均一なヴィスコースの得難いことが分つたのである。この原因に就ては更に検討中であるが平林學士、近土君等の顯微鏡的試験結果と相俟つて次第に闡明されつゝある。

即ち硫酸鹽パルプに簡単な亞硫酸處理或はアルカリ處理を行ふと、これ等の缺點が除去されて均一な、不溶解纖維の少ないヴィスコースが得られることが見出されたが、これは今後内地、満洲等に於ける莫大な樹脂材の利用に際して重大な問題であると考へられるのである。

尙今日は報告致さないが其他に内地産赤松等の針葉樹、ラワン、ぶな、いたや、かんば、しなのき等の闊葉樹に就ても、木元學士、橋倉君等に依り研究が進められてゐる。

### 羊 毛 樣 捲 縮

當研究所設立當初の目的は、羊毛代用の化學纖維を製造することであつた。從つてこの方面の研究は引き續き着々進めてゐる。即ち第2回及び第3回の講演會に於ては、ヴィスコース法人造纖維に微細な氣泡を多數に形成せしめる、所謂エムルジョン式中空人造纖維の製造法、性質等に關して報告し、更に比重、觸感、表面構造等の點に於て羊毛に近似し、しかも強度は中空人造纖維として非常に優秀であり、種々の方法に依り濕潤強度も増大せしめ得る事を述べたのであつた。其後羊毛と同様の觸感、耐皺性、保溫性、を與へるのには纖維に羊毛類似の「ぢぢれ」即ち捲縮を與へることの必要を感じ、これが研究に着手し、昨年の本會第4回講演會に於て、第1浴に中性鹽凝固浴、第2浴に酸性凝固分解浴を用ふる所謂 2浴式紡絲に依り羊毛樣捲縮を有する相當優秀な纖維を製造し得ることを隅田學士より報告したのである。

尙昨年の講演會に於ては堀尾博士等は高溫 2浴緊張紡絲に依り高強力の人造纖維を紡絲する事に關し報告したのであるが、同實驗を行つて居る間に適當條件下に於ては簡単に捲縮を賦與し得ること、しかもこの捲縮は可

なり恒久性の有ることを認めたので隅田學士はこの捲縮生成に關し進んで諸條件を吟味し、高強力にして、しかも美事な捲縮を有する人造纖維を製造し得る様になつた。その詳細は本日發表される筈である。現在のところ普通のヴィスコース法に比して紡絲操作が幾分デリケートではあるが、現存設備に僅かの附加設備をしただけで實施可能な方法であつて、現在 2,3 の會社に依り當研究所と連絡の下に中間試験が行はれてゐる。同纖維は高強力な上に美くしい捲縮を有し、しかも一度失はれた捲縮も回復力強く、特に濕潤すれば殆どもとへ回復するといふ良い性質を有して居るので、將來かなり大規模に工業化され得る可能性が充分ある様に思はれるのである。

ヴィスコース法人造纖維に羊毛同様な酸性染料に對する染着性を與へる所謂動物質化は堀尾、吉武兩君が 2 年前に着手せられたが、其後約 150 種の酸性染料、約 100 種の酸性媒染々料を用ひ羊毛との同調染色並に堅牢度に關する實際的な試験を行つたので本日吉武學士から報告する筈である。

### 高 強 度 ス・フ

次にヴィスコース人造纖維の強力上昇の問題であるが、これには大別して 3 種の方法があると思ふ。その第 1 は紡絲の際の緊張に依りミセル或は分子の排列を向上せしめること、その第 2 は高重合度の纖維素を用ふること、第 3 は纖維、絲或は布になつてから後處理的に、例へば合成樹脂處理を行ふこと等である。

第 1 の方法は Mark 其他の基礎的研究が如何に實際問題に對して効果があるかを具體的に示す良い例なのであるが、周知の如く普通の方法では高度に緊張すれば強度は上昇するが、伸度は減少し脆弱になることは免れ難いのである。然し堀尾博士等が昨年報告した 2 溶式高溫緊張紡絲を適當に行ふ時は、この缺點をかなり避けることが出来るのである。同博士の報告された方法、原理は本邦の多くのステーピル・ファイバー工場に於て採用され、或は參照されて刻下のス・フの性質改善に重要な役割を果して居る。次の問題は高重合度纖維素の使用であるが、この効果の有ることは學術的に考へ又從來の外國産ス・フの強度との關係を統計的に眺めて見ると

疑の無いところである。高重合度の纖維素即ち無老成ヴィスコースの紡絲は從來の紡絲装置とは異つた装置を用ひるのが原理的に云つて望ましい譯であるが、刻下の切實な問題としては現在の設備をその儘殆ど變更せずに、例へば纖維素濃度を低下して操作すれば、普通の重合度の人造纖維よりも優秀な人造纖維が得られるか否かと云ふ點である。これに關してはすつと以前から我々の研究室で研究してゐたのであるが、近年堀尾博士、於田學士がこの問題を取り上げ、本日報告することになつてゐるが、其の結果に依れば單なる強、伸度だけでなく、他の機械的性質から見ても從来と殆ど同様の方法で無老成ヴィスコースを紡絲しても、得られた人造纖維は普通老成法のものに比べて優れて居るとは云へないのである。これは徒らに重合度のみを高めて犠牲を拂つても簡単には格別の効果は期待出来ないことを示すもので注意すべき結果であつて、この方面的研究は今後も益々進めて行くつもりである。

第3の合成樹脂處理は特に濕潤強度を高めるといふ上に有力であり、これに關しては小西學士が2,3年來研究を行つて來たが、現在2,3の工場に於て實施せられ様としてゐる。

#### 纖維及び絲の強伸度と耐久力

この機會に纖維及び絲の強伸度のことについて一言したいと思ふ。纖維製品の強さが、實際問題になる場合にはそれは耐久力を意味するものであつて、引張りの強さを意味するものでないことは良く知られてゐる事實であるが、引張りの強さ即ち切斷強度は測定され易いために強度の標準になつて居り、これに依り纖維や絲の所謂格付け價値判断が行はれてゐる。然し例へば纖維の切斷強度が上昇するために製品の使用價値、耐久力は却つて低下する様な場合も考へられるし、又同じ纖維を用ひて紡績しても同一番手の絲をこしらへた場合、絲の強さの大きい方が果して製品の耐久力が良くなるか、どうかといふような基礎的なことも現在判つて居ない様である。纖維の性質から絲の性質を、絲の性質から布の性質を知るには幾多の研究が行はれそれが統計的に整理される必要があると思ふ。我々はこの問題を2つの方面から進んで研究したいと思つてゐる。

其の 1 は纖維の從來試験されて居なかつた性質の試験で、現在單纖維の摩擦に對する抵抗力、屈曲に對する抵抗力等を試験してゐるが、試験法に關しては本日は報告せず結果の 2, 3 に就て他の研究の場合に纖維の性質として述べられる筈である。他の 1 は逆に布に就て直接の摩耗試験を行ひ、それに関する諸種の影響を見ることで、これに就ては本日小西學士から報告が有る筈である。

### 醋酸人造纖維

ヴィスコース人造纖維を纖維状の儘、醋酸化する所謂化纖式醋酸人造纖維に就ては、古川、道堯、陶山、横幕等の諸氏に依り中間試験が行はれ、その試験も一段落に近づきつゝあるのでその大要は本日櫻田博士から報告する筈である。現在の國狀から見て人造纖維の側から醋酸人造纖維の出現が 1 日も早い事が要望されてゐるか否かと云へば、それは疑問であらうと思ふ。然し特に勃興の途上にあるアセチレン系有機合成工業の纖維工業への進展、又近い將來に於て出現する純合成纖維の先驅者としても醋酸人造纖維は非常に重要性をもつてゐると思ふのである。醋酸人造纖維素に關しては、前記の化纖式醋酸化法の他に谷口博士、上野君等に依り種々研究が行はれて居るが、本日は報告をしないことにする。

### 合成纖維

最後に合成纖維に關する研究であるが、昨年の本講演會に於て李博士等はポリヴィニルアルコール水溶液が鹽類浴を用ふれば容易に濕式紡絲が可能であり、それに依つて例へば強、伸度がナイロン或は絹に匹敵する優秀な合成纖維が得られることを報告したのである。その様なポリヴィニルアルコール系合成纖維は合成一號と呼ばれたのであるが、その軟化點及び熱水に對する抵抗力は P. C 纖維や、ヴィニヨンよりは優れて居るが、ナイロンや絹、木綿、羊毛等に比較すると可なり劣つて居るのである。その後 1 年間、この缺點の除去に關して系統的な研究を行つた結果、軟化點を 200 度(C)以上に高め 90 度(C)以上の熱水には充分耐へ沸騰水にも或程度耐える様になつた。合成纖維の最大の缺點は軟化點の低いことであるが簡単な處理に依つて軟化點をこれ迄高め得たことは充分とはいひ得ない迄も満足

すべきであり、これに依つてより廣範圍な實用の可能性が與へられたものと思ふ。このことに關しては本日李博士より報告されるが、更に研究改良すべき點は今尙多々あり、目下引つゞき實驗が進められて居る。

昨年の本講演會に於て小田博士、目代學士等に依つて強力な纖維形成能を有するナイロンが合成せられたことを述べたのであるが、その後二鹽基酸、ダイアミン等の製造及び縮合的重合反應に關する基礎的な研究を詳細に行ひ、又ナイロンと異り二硫化炭素とダイアミンから、ナイロンと類似の纖維形成能を有する高重合物を合成し、又これ等の共重合反應に關して吟味を行つた。その結果の大要は午前の部に於て小田、目代、石原氏に依り報告された。當研究所に於ては各方面から合成纖維に關する基礎的研究を行つてゐるが、本日は其一部としてポリヴィニル・アルコール水溶液の凝固性に關しては長井學士より、ポリ醋酸ヴィニルの酸鹼化に就いては木下學士より、ポリ鹽化ヴィニルに關しては松田學士より、ポリメチル・メタアクリレートについては、井上學士より本日午前中にそれぞれ報告した。これ等は何れも合成纖維に關する基礎的な研究である。

### 基礎的 研究

纖維特に合成纖維に關する基礎的研究は、本日講演する以外にも多數當研究所で行つてゐる。例へば重合及び崩解の機構に關しては岡村學士、野間學士に依り研究が進められ固體の絲狀分子に關しては淵野學士、立入學士に依り主としてX線圖的に分子構造、分子の排列等に就て實驗が行はれてゐる。溶解狀態、溶液中に於ける分子の形、大きさ等に關しては櫻田博士が研究を續行し、その一部は午前の部で發表した。又これ等の固體及び溶液中に於ける分子の形及び排列の問題と關聯して、合成纖維の強、伸度或は他の彈性的性質の溫度に依る變化が辻學士に依り詳細に研究されてゐる。

これ等の學術的な研究が基礎になり相融合して初めて立派な化學纖維、優秀な合成纖維が生れると思ふのである。

私は化學纖維研究所創設の第一回講演會に於て、天然纖維の有する微細なフィブリル構造を中心として、如何に天然纖維が人造纖維に見られない様な深い纖細な巧緻な組織を有するかを説明したのであるが、最近の李、

平林，川上諸氏の研究に依り天然纖維に最も縁が遠いと思はれる合成纖維に，美事なファイブリル構造を與へる事に成功した。このことに就ては今朝平林學士が簡単に報告した筈である。

本日の講演は午前は比較的基礎的研究の色彩の多いもの，午後はどちらかと云へば實際問題に直接關聯の深いものを配分した。時間の關係で特に基礎的研究の方は題目をかなり制限し，過去1ヶ年間の研究業績の一部しか御紹介出来ないのは殘念な次第であるが，これは春秋2回の化學研究會所の講演會，或は工業化學會の講演會で報告することに致したいと思ふ。



# 稻藁のソーダ法蒸解試験

鈎 實 夫

當研究室麻生氏の經濟調査によれば本邦内地產稻藁年產高は15百萬噸に達し、その中10%をパルプ原料に充てると年產150萬噸になる。稻藁パルプの收率を30%と見るとパルプ年產45萬噸に相當する。パルプ工業によつて稻藁は量的に甚だ重要な資源である。それ故これのパルプ化に關しては、徹底的な研究が必要である。

稻藁の蒸解については種々の方法が古くから考へられてゐる。亞硫酸法、鹽素法、硝酸法、及ソーダ法、硫酸鹽法がある。又パルプ品質の向上のため機械的或は加熱前處理等が提案されてゐる。

これら種々の蒸解法の中亞硫酸法には丸澤及森氏の研究がある。また當研究室の故木村徳治氏によつても詳細に検討されたが、此等の研究は稻藁に對しても亞硫酸法は適當でないことを示してゐる。次に鹽素法も木村氏等により研究されたが普通製紙パルプの製造には鹽素が絶對的に必要であると言ふ様な理由は認め難く、また品質を高めるためには實に多量の鹽素及苛性ソーダを必要とすることが分る。

稻藁中には酸性成分及珪酸灰分が非常に多い。これらの除去に對してはアルカリの使用が常に必要である。この事は鹽素法又は硝酸法に於ても充分の効果を得るために後處理又は前處理として必ず多量の苛性ソーダによる處理が行はれねばならない事からも推察される。

稻藁から高度に精製された纖維素を得るために上記の如く複雜な多くの工程を必要とするが苛性ソーダの作用がとりわけ緊要であり、之のみによつて稻藁中の不純物は多分に溶解する。稻藁の利用は複雜なその成分から見ても出來るだけ簡単な處理によつて有用な製紙パルプを得る事に第1の目標が置かれねばならない。此意味に於てソーダ法が第1に検討されねばならぬ。一般にアルカリ法に於ける根本の問題はアルカリの消費を最少に止むるため必ずその廢液中のアルカリの回収を行はねばならぬ點にあ

る。しかし稻藁蒸解の廃液中には多量の珪酸灰分を含み技術的經濟的に見て困難が多いと豫想される。

この困難を避けるため木村氏はアルカリ廃液を前蒸煮液として利用する事によりアルカリ利用率を高める事が有効な事を示した。

本實驗は木村氏の研究に引續き行つた。尙製紙用パルプを目的とした、め使用する NaOH 量を節減すること、及その目的のため水及廃液によつて前蒸煮を行ふことを試みた。分析數値を必要以上に優秀ならしめるための實驗は特に行はなかつた。又こゝに行つた前蒸煮は何ら特別に薬品を使用せず又操作も比較的簡単で工業的規模に於ても容易に行ひ得る様なものを選んだ。

稻藁のソーダ蒸解に於て使用するアルカリ量については種々の報告がある。Hilpert によるとドイツ産麥藁のソーダ蒸解に於ては藁に對して14%以上の苛性ソーダを必要とすると云はれてゐる。稻藁に對する使用アルカリ量の影響は木村氏によつて研究されてゐるが前蒸煮を行はぬ場合、例へば灰分のみについて云へばパルプ中の灰分を 2~3 %に低下せしめる爲には藁に爲し十數%乃至20%以上の苛性ソーダを必要とする。廃液蒸煮を行つた場合はアルカリ量は 8 %迄減少せしめられる。夫故に此の實驗に於てもアルカリ使用量の標準は藁に對して 8 %と定めた。此のアルカリ量を以て今迄に調べなかつた重要な點を更に觀察した。本實驗に於てはまた水による前蒸解の影響をも検討した。水蒸煮に依つて藁中の可溶性分が除去されるからアルカリ使用量を減少し得る可能性が生ずること、今一つはパルプの品質を向上せしむるに有用であらうと推察されたからである。本報にて報告する實驗項目は第1表に表示した。また實驗結果は全部一括して第2表及第3表に掲げた。

尙種々の前蒸解を行ふに當り工業的實行性を考慮して繁雑な處理を避けオートクレーブ中より廃液を排出し内容物を簡単に水洗した後計算量の苛性ソーダ溶液を加へた。

原稻藁は京都府產稻藁を用ひ、特に節、穗等を區別せず全體を 5cm 内外に切斷した。原料稻藁の分析數値は

織維素 38.2%

灰 分 11.60%

である。

## 第 1 表 實 驗 の 大 要

1. 直接ソーダ蒸解の温度の影響 (8%NaOH)
2. 水蒸解—ソーダ蒸解
  - a アルカリ量の減少の可能性 (5%NaOH 160°C)
  - b 温 度 の 影 韻 (8%NaOH)
  - c アルカリ量影響 (150°)
3. 磨液蒸解一本蒸解 (8%NaOH 140°C)
4. 水蒸解—磨液蒸解一本蒸解 (温度140, 150° 8%NaOH)

## 第 2 表

蒸 解 番 號	蒸 解 溫 度	水 蒸 解			磨 液 蒸 解			アルカリ蒸解				
		蒸解時間 時間	蒸解壓力 kg/cm <sup>2</sup>	廢水の pH 約	蒸解時間 時間	蒸解壓力 kg/cm <sup>2</sup>	廢液の pH 約	風乾藁に 對するアルカ リ使用量 %	蒸解時間 時間	蒸解壓力 kg/cm <sup>2</sup>	廢液の pH 約	
1	140°							8	2	6	8.6	
2	"				2	7	4.8	8	2	5.5	8.8	
3	"				2	7.5	5.2	8	2	6	9.0	
4	"	2	6	4.8				8	2	5	9.0	
5	"	2	6	4.8	2	6	6.4	8	2	5	9.0	
6	"	2	6	4.8	2	6	6.8	8	2	5	9.2	
7	150°							8	2	7	8.4	
8	"	2	8	4.4				8	2	6	9.0	
9	"	2	8	4.4	2	7	5.4	8	2	6	9.6	
10	"	2	8	4.4	2	7	5.4	8	2	6	9.6	

蒸 解 番 號	未 晒 パ ル ブ 收 率 %	分 析		
		灰 分 (對絕乾) %	織維素(對絕乾) %	口 一 エ 價
1	48.8	13.30	70.7	3.80
2	43.1	8.90	76.8	4.25
3	35.3	5.76	77.1	3.44
4	46.6	11.78	76.2	5.66
5	35.8	6.04	79.7	3.92
6	31.0	4.62	80.8	3.30
7	45.0	12.41	68.4	2.81
8	32.3	8.03	79.4	2.34
9	29.6	2.32	76.8	2.25
10	29.2	3.25	76.6	3.45

表中空白の處は夫に相當する處理を行はなかつたことを示す。

第 3 表

蒸 解 番 號	蒸 解 溫 度	水 蒸 解			アルカリ蒸解			未晒 分 析			
		蒸解時間 時間	蒸解壓力 kg/cm <sup>2</sup>	發水の pH 約	風乾藁に 對するア ルカリ使 用量 %	蒸解時間 時間	蒸解壓力 kg/cm <sup>2</sup>	廢液の pH 約	收率 %	灰 分 绝对乾 試料の %	纖維素 绝对乾 試料の %
1	140°				8	2	6	8.6	48.8	13.10	70.7
4	"	2	6	4.8	8	2	5	9.0	46.6	11.78	76.7
7	150°				8	2	7	8.4	31.0	4.62	80.8
8	"	2	8	4.4	8	2	6	9.0	32.3	8.03	79.4
11	"	2	8	4.4	10	2	6	9.6以上	31.2	3.05	79.8
12	"	2	8	4.4	6	2	6.2	8.2	31.8	12.90	67.8
13	"	2	8	4.4	4	2	6.5	8.0	34.6	13.42	66.7
14	"	2	8	4.4	8	1	6	8.6	33.2	12.70	69.2
15	"	2	8	4.4	8	4	6	8.4	32.4	10.90	74.1
16	160°				8	2	7.5	8.8	44.5	12.48	68.3
17	"	2	9.5	3.6	8	2	6.5	9.6	23.3	10.43	80.5
18	"				5	2	7.5	8.4	46.7	11.91	71.4
19	"	1	9	3.6	5	2	7	8.6	29.2	16.68	66.8
20	"	2	9.5	3.6	5	2	7	8.6	28.5	16.23	72.3
21	"	4	9.5	3.4	5	2	7	8.8	28.1	14.56	67.4
22	170°				8	2	9.5	8.6	37.0	11.72	68.1
23	"	2	10	3.4	8	2	9	9.0	25.2	10.97	80.7
24	"	2	10	3.4	5	2	9	8.6	23.3	18.35	69.7.

表中空白の處は夫に相當する處理を行はなかつたことを示す。

原稻藁の分析 { 灰 分 11.60%  
纖維素 38.2%

### (1) ソーダ蒸解の温度の影響 (第1圖)

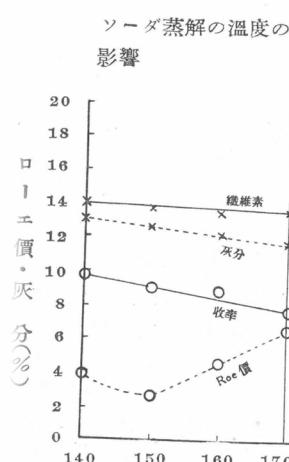
木村氏の研究に於ては蒸解温度の影響について報告がない。ソーダ蒸解に於いて温度は著しい影響を及ぼすと考へられるので先づ之を試験した。實驗は 140~170°C の範圍に於て行つた。第1圖には其の結果を纏めて圖示した。

温度上昇と共に收率の低下、灰分の低下が認められるが纖維素量は上昇せずむしろ低下し、ローイエ價は上昇する。收率と共に纖維素の低下することは温度上昇と共に纖維素の崩壊現象が起ると考へられ、ローイエ價の上昇には炭水化物のフミン化現象が考へられる。

木材のアルカリ蒸解に於ては 160°C 附近の温度が適當であると云はれ

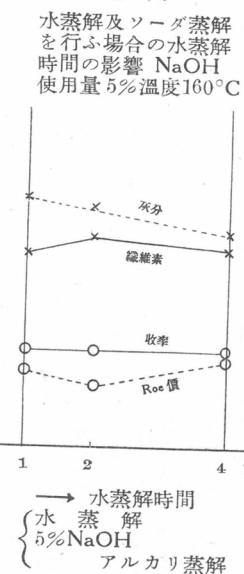
てゐるが稻藁の蒸解に於ては此の程度のアルカリ使用量では溫度の上昇はむしろ惡影響を及ぼすことを注意しなければならぬ。これは木材と藁のソーダ蒸解に於て根本的に異なる點であると考へられる。

第1圖



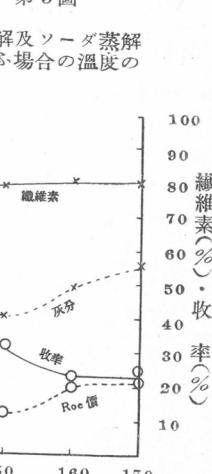
第2圖

水蒸解及ソーダ蒸解を行ふ場合の水蒸解時間の影響  
NaOH 使用量 5% 溫度 160°C



第3圖

水蒸解及ソーダ蒸解を行ふ場合の溫度の影響  
NaOH 使用量 5% 溫度 160°C



第1, 2, 3圖は互の比較の便宜のため縦軸は同一の尺度で示した。

## (2) 水蒸解及ソーダ蒸解

### (a) アルカリ使用量減少の可能性 (5% NaOH) (160°C)

水蒸解を行つて酸性成分を除去するとアルカリ使用量が節約されはしないかと考へて 5% に減少した。茲に水蒸解の時間を 1, 2, 4 時間としたが第 2 圖に示すごとく時間の影響は著しくはなかつた。第 1 圖の 160°C のものと比較すると纖維素、ローエ値に於て大差なく、之に反して收率は著しく減少し灰分はむしろ増大してゐる。之は後述する如く 160°C の如き高溫の水蒸解が惡影響を及ぼしたものと考へられる。

豫め水蒸解を行へば NaOH の使用量を 8% から 5% に低下しても充分解纖される生成物が得られる。但し NaOH の節約と共に收率の減少をも考慮せねばならぬから水蒸解が一概に有利であるか又不利であるかを断定することは出来ない。

### (b) 溫度の影響 (8% NaOH)

水蒸解とソーダ蒸解とを組合して行つた場合の溫度の影響を試験した。即ち豫め 2 時間水蒸解したもの同一溫度で 8 % の NaOH で處理した。その結果は第 3 圖に示した。之を第 1 圖と比較すると各溫度に於ける水蒸解の影響がわかる。

即ち收率は溫度上昇と共に低下し、纖維素は稍上昇した後一定となる。之に反して灰分、ローエ價は  $150^{\circ}\text{C}$  迄は低下し、以後はむしろ上昇する。  
(1.) と比較して收率が甚しく低下してゐるから、高溫に於ける水蒸解は恐らく激しい纖維素の崩壊を起すものであらうと想像される。此場合も炭水化物のフミン化現象が考へられる。

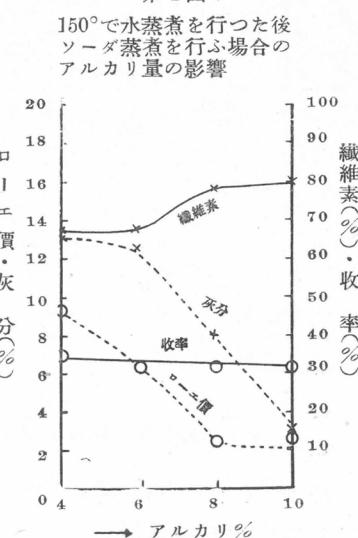
此等の実験から假令水蒸解を行ふとしても  $160^{\circ}\text{C}$  以上を選ぶことは意味のない事がわかる。

### (c) アルカリ量の影響 ( $150^{\circ}\text{C}$ )

水蒸解の後でソーダ蒸解を行つた場合、前述の如く  $150^{\circ}\text{C}$  の場合にはパルプの分析數値が比較的良好であつたので、此の溫度に於てアルカリ使用量の影響を試験した。第 4 圖は其の結果を示す。

アルカリ使用量が増大すると共に收率は僅かに低下し、之に反して灰分、ローエ價は急激に減少し纖維素は上昇する。前蒸解を行はず單にソーダ蒸解のみを行ふ場合、灰分を 2 % 前後に減少せしめるにはかなり多量の NaOH を必要とする。パルプの收率を考へず分析値のみを考へると水蒸解は若干の意味があるかもしだれない。しかし此程度では化學用精製パルプとするには尙遙に遠く、化學用パルプを得るには更に多量の NaOH を要するか、もつと複雑な

第 4 圖

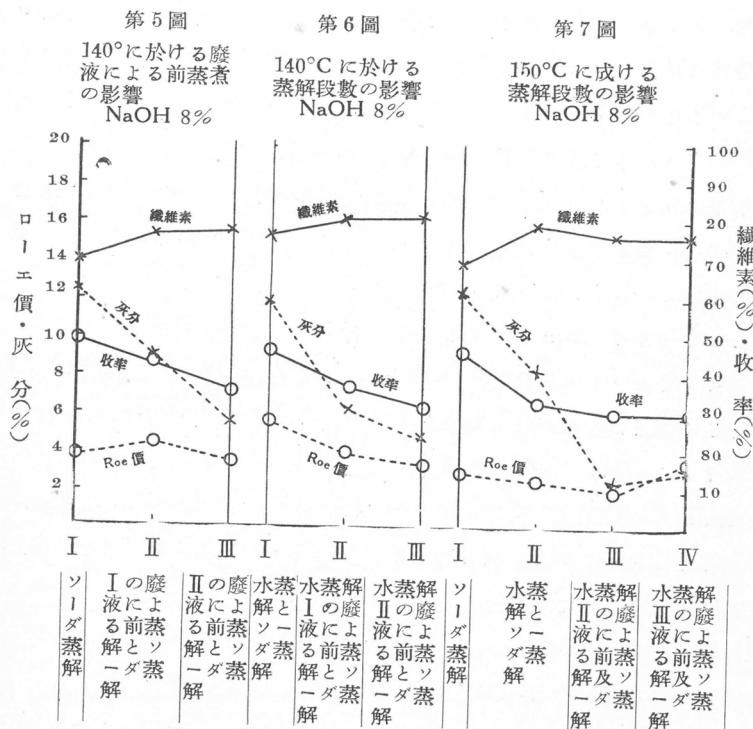


工程を必要とするであらう。

### (3) 廃液蒸解とソーダ蒸解の組合せ

之は既に木村氏に依つて行はれた方法である。

酸性又は酸性に近い液にて蒸解を行ふ時は高溫を避けねばならない事は前述の如くである。アルカリ廃液は第2表に示す如く pH 9 の附近であり、且その中に蒸解によつて溶解した物質を多量に含んでゐるので、高溫に於ては好結果は望まれない。それでこの實驗は 140° で行つた。實驗結果は第5圖に示した。茲にも亦廃液による前蒸解が極めて有効なことが知られる。



### (4) 水蒸解、廃液蒸解及ソーダ蒸解の組合せ

(3) の場合よりも段數を更に一段増加し特に水蒸解の影響を調べてみた。實驗は 140° 及び 150° で行つた。

### (a) 140° の 場 合

實驗結果は第6圖に示した。段數增加の影響を比較し易いために第5圖と並列に掲げた。第5圖と第6圖を比較した場合水蒸解は殆ど無用であることが察知される。寧ろ收率を低下して結果はよくないと言はねばならぬ。

### (b) 150° の 場 合

水蒸解を加へる事により收率は著しく減少するがその反面他の點に著しい變化はみられない。纖維素は水蒸解を行ふ事により若干上昇するが、3段になるとむしろ低下する。灰分は段數と共に急に低下し3段に於ては2%近くに達する。ローエ價には大した影響はない。

150°Cに於て3段蒸解を行つたものは同溫度で水蒸解のを行つた後10%NaOHを用ひて蒸解した場合(第4圖)と收率及分析値に於て匹敵する。

以上をまとめると140°C, 150°Cに於ける廢液蒸解はパルプ分析數値に對して好い影響をたらす。之は廢液中に存在するアルカリの利用法として有効であると考へられる。水蒸解は140°Cに於てはさしたる影響はないが150°Cになると、收率は減少するが分析値は稍良好になる。しかしそれ以上の溫度では收率のみならず分析値にも悪影響を及ぼす。

扱て前蒸解を行ふ爲には加熱用蒸氣を必要とする。實際問題としてはこの蒸氣の費用と節約したアルカリの量とを比較検討し更にパルプの收率及品質をも考慮して條件を定めなければならぬ。以上の研究は此等の點に參考試料となり得るであらうと思ふ。

製紙用パルプにとつてはパルプ分析數値よりも、むしろ漂白の難易、製品の強度及パルプの收率が重大である。今回得られたパルプを更に漂白する實驗及抄紙した紙の強度については別の機會に發表したい。

只今の所は蒸解の方法がパルプ分析數値及收率に及ぼす影響にのみ止め製紙用パルプとして立ち入つた議論は今後の機會に譲りたいと思ふ。

本實驗に於ては堀尾博士の御懇篤なる御指導を賜りました。此の機會に厚く謝意を表する次第であります。尙蒸解操作及分析の一部を擔當された矢田正彦君に厚く感謝の意を表したいと思ひます。

# 人造纖維用硫酸鹽パルプ

堀 尾 正 雄

福 田 祐 作

化學パルプに於ける亞硫酸法の壓倒的に優勢な地位は過去數十年來恰も不變の事實であるかの様な外觀を呈して來た。特にヴィスコース式人造纖維工業の興隆は亞硫酸法の價値と地位とを一段と高めた。人造纖維用パルプは事實上全部亞硫酸パルプであると言ふ事が出來る。而して人造纖維用として世界で1年に生産される亞硫酸パルプは約百萬噸に達して居る。此の數量は化學パルプの世界全製產量12百萬噸（1938年）の中僅か1割を占めて居るに過ぎないが、人纖パルプを獨占して居ると言ふ意味に於て亞硫酸法の價値に對して與へてゐる意義は極めて大きい。

扱て亞硫酸法の對象となつて居る樹材は周知の如く大部分唐檜、樅及梅材であるが此等の場合は亞硫酸法が適當な蒸解方法であることは過去長年の経験が示す如く恐らく否定出來ない事實であらう。

併し昨今に於けるパルプ資源不足の原因は一にかかる特殊樹材にのみ依存出來ない點に存在する。此の意味で特に重要性を擔ふものは松、落葉松、杉、藁及闊葉樹であるが、前4者に對しては亞硫酸法は唐檜及樅材に對する様に適切ではない。寧ろ蒸解が容易である點に於てはアルカリ法、特に硫酸鹽法が遙かに勝れてゐる。

今其の顯著な一例として内地產落葉松の場合を擧げて見よう。内地落葉松の蓄積量は2800萬石と見積られ、パルプ資源としても重要なものの1に數へられる。併し此の樹材は立地條件にも依るとは言へ亞硫酸法に依る蒸解は極めて困難で、或種のものに向つては酸液の濃度、蒸解溫度を高めても、亦蒸煮時間を長くしても全く蒸解されない。此の蒸解の困難が一に心材の特異の性質に原因することが我々の一人（福田）により初めて明らかにされたが其の後種々な研究者の結果も亦よく之に一致した。<sup>1)</sup>

第1表には内地產落葉松の心材と邊材とを分離し、夫々を別々に分析し

た數値と、原木切斷面全面から得た試料の分析數値を互に比較した。而して第2表には心材、邊材及切斷面全般からの試料を夫々同一條件で別々に亞硫酸法で蒸解して得られた未晒パルプの分析數値を示す。

第1表 内地産落葉松原木の分析

分析 樹材	年 輪 直 径 mm	水分 灰分 輪 1:1	アルコ ールペ ンゾー ル		纖維素 ン	リグニ ン	フル フロ トザ ール	マン ナン 生成 量	ガラ クタ ン	
			脱脂 乾燥試料 抽出物	に對する % に對する %						
邊材	—	8.54	0.256	1.981	55.22	28.52	7.84	4.74	8.45	11.43
心材	—	9.43	0.176	5.578	47.89	28.93	12.42	7.54	6.70	4.808
全般試料	40 170	10.33	0.115	4.08	53.8	28.6	5.55	4.22	7.78	4.17

第2表 未晒パルプの分析

分析 パルプ 種類	收率	水分 灰分 輪 1:1	アルコ ールペ ンゾー ル		纖維素 ン	リグニ ン	フル フロ トザ ール	生成 率	Roe 價
			脱脂 乾燥試料 抽出物	に對する % に對する %					
邊材パルプ	33.8	8.59	1.06	0.341	95.66	1.30	0.834	1.83	
心材パルプ	30.1	9.54	1.13	0.665	82.86	13.6	0.504	18.5	
混合パルプ	36.3	8.61	0.65	0.387	94.98	5.32	0.895	5.78	

心材と邊材との特徴的な相異點は、アルコール・ベンゾール抽出分及ペントザンが心材に多く逆に纖維素が若干少いことで夫を除いてはリグニン量其の他には甚しい相異はない。しかし兩者を同一條件で蒸解すると第2表のリグニン量及ローエ價の數値から分る如く心材のみが未蒸解の儘で殘留する。

樹脂材に對する亞硫酸法の蒸解結果は樹材の僅かの相異によつて銳敏に支配される。心材が肉眼的に比較的顯著に認められたものに於ては亞硫酸法に依つては、假令條件を廣い範圍に變更しても充分蒸解されなかつた。今1例として第3, 4表に於けるA及B材を比較してみる。A材は生長率が大きいこと、アルコール・ベンゾール抽出分が比較的多い點を除いてはB材と殆ど相異しない。(第3表)。しかし之を可成強烈な條件の下で亞硫酸法に依つて蒸解するとA材は辛じて蒸解されるがB材はチップの儘で黒變してパルプが得られない(第4表)。

此の様に亞硫酸法によつては極めて蒸解され難いか、或は全々蒸解不可

能の原本を硫酸鹽法で蒸解すると兩材の區別は殆ど認められず共に圓滑に蒸解されて優秀な分析數値を有する未晒パルプが得られる(第4表)。また此等のパルプを5段漂白法で精製すると亞硫酸法に比べて遙かに優れた分析數値を有する漂白パルプが得られる(第5表)。

第3表 内地落葉松分析

樹材	分析	直徑 cm	年輪 數	水分	灰分	アルコ ール・ベン ゾール (1:1) 抽出物	纖維素 リグニン		脱脂乾燥試料 に對する%に て示す	ペ ン トザ ン	クル フル ーポ ーラ ン	マン マン 生成 率	ガラ クタ ン
							%	%					
A		19	30	9.12	0.315	3.27	56.5	30.7	11.95	7.4	6.43	0.26	
B		16	50	9.48	0.219	7.74	55.7	29.7	10.01	5.42	6.71	—	

第4表 内地落葉松亞硫酸及硫酸鹽法未晒パルプ分析

蒸解	分析	收水率	灰分	アルコ ール・ベン ゾール (1:1) 抽出物	纖維素 リグニン	脱脂乾燥試 料に對する% に示す	ペ ン トザ ン	フル フル ーポ ーラ ン	生成 率	Roe. 價	白度
亞硫酸法	A	36.6	7.02	0.64	0.61	95.14	5.01	フル生成	1.13	4.59	27.0
	B	チップ硬きまゝ黒變す ため換算 不正確				量小なる ため換算 不正確					
硫酸鹽法 (蒸解4時間)	A	46.2	8.00	0.59	0.29	88.12	12.00	7.24	4.24	13.0	19.0
	B	45.0	8.02	0.62	0.36	89.43	10.63	7.70	4.83	11.15	14.2
硫酸鹽法 (蒸解5時間)	A	42.9	7.41	0.35	0.17	98.57	2.43	6.75	3.96	2.1	28.6
	B	37.1	7.84	0.34	0.37	97.45	3.03	5.84	3.51	3.3	23.5

第5表 内地産落葉松亞硫酸及硫酸鹽法晒パルプ分析\*

蒸解	分析	未晒 パル プに 對す る收 率	原料 材に 對す る收 率	水分	灰分	$\alpha$ - 纖 維 素	$\beta$ - 纖 維 素	$\gamma$ - 纖 維 素	ペ ン トザ ン	フル フル ーポ ーラ ン	リグ ニン	粘度	銅價	白度
亞硫酸法	A	80	28.8	7.04	0.19	81.6	11.0	6.25	率小なる ため換算 不正確	1.04	0.297	2.5	2.41	85.0
硫酸鹽法 No. 1	A	80	37.	6.04	0.44	85.0	7.99	6.42	10.6	6.2	0.63	3.46	0.92	73.6
	B	83	37.2	6.49	0.25	87.0	6.40	6.7	10.34	6.12	0.67	3.7	0.88	76.4

硫酸鹽法 { A 94 40.3 6.18 0.18 87.7 6.41 3.79 8.35 4.93 0.51 3.9 0.90 75.1  
 No. 2 { B 93 34.6 6.6 0.25 87.6 7.09 2.61 7.35 4.49 0.54 3.9 0.87 76.3

\* 亞硫酸パルプは3段漂白法によつて漂白した。亞硫酸法Bはパルプを生成しないので漂白しなかつた。

第6表 種々な條件で得られた内地産落葉松硫酸鹽法漂白  
パルプの分析數値

蒸煮溫度 及 時 間	150°C			160°C				170°C		
	6	7	10	4	5	7	5	5	4	6
未晒パルプに對する晒パルプの收率	95.0	95.0	93.5	81.0	98.0	98.5	97.5	97.0	96.6	97.7
原本に對する收率	38.6	39.2	34.3	37.1	36.3	34.4	36.4	35.1	31.1	30.3
水 分	8.10	9.59	7.86	6.27	9.01	7.60	7.75	7.48	7.50	7.63
灰 分	0.35	0.28	0.34	0.34	0.28	0.30	0.23	0.26	0.36	0.19
$\alpha$ -纖維素	92.0	93.8	92.6	86.0	91.8	91.5	92.4	93.2	92.8	91.6
$\beta$ -纖維素	6.25	8.4	7.58	7.19	7.0	6.43	6.42	5.33	6.95	6.73
$\gamma$ -纖維素	3.55	2.40	1.12	6.56	1.37	1.86	1.73	3.12	1.23	1.69
リグニン	0.30	0.35	0.35	0.65	0.46	0.40	0.56	0.12	0.45	0.37
フロフロール生成率	5.28	5.40	5.03	6.11	3.71	4.07	4.10	2.69	3.69	3.49
粘 度	4.97	6.13	6.99	3.58	3.0	5.25	5.82	2.6	2.98	2.67
平均重合度	718	919	910	832	703	739	768	579	594	553
白 度	87.4	82.5	86.0	85.0	76.0	87.9	87.4	90.5	87.9	89.0
銅 價	0.69	0.69	1.0	0.89	—	1.73	0.86	1.66	1.03	0.61

そこで我々は硫酸鹽法に於ける種々な蒸解條件の影響を詳しく觀察した。其の結果適當な條件が選ばれるならば良好な分析數値を持つ漂白パルプを確實に得ることを確めた。第6表は種々な條件で得られた内地産落葉松硫酸鹽パルプの分析値を示す。其後東洋紡績株式會社の好意により原本200kgを用ひて硫酸鹽法蒸解の中間工業規模試験を行つたが矢張り豫期した如く良好な結果が得られた。

亞硫酸法に依つては蒸解困難な樹材でも硫酸鹽法では困難なしにパルプを作り得ることが分る。しかし硫酸鹽パルプは木材等をアルカリ液で處理して得られるものであるから酸性蒸解液を以て作られた亞硫酸パルプと其の性質に於て必ずしも等しくないと考へられる。そこで硫酸鹽パルプの用途を開拓する上に之がヴィスコース式人造纖維の製造に適するや否やを知ることは重大な點である。此の意味で私達は上記の硫酸鹽パルプからヴィ

スコースを作る實驗を數多く繰返し行つた。其の結果硫酸鹽パルプは分析數値の上では人纖用亞硫酸パルプに劣るところなく  $\alpha$  纖維素量其の他に於ては遙かに優れてゐると看做れるにも拘らず良好なヴィスコースを作り得ないことを知つた。即ちいづれの場合にもヴィスコース中に可成り多くの遊離纖維を混入し、現行のヴィスコース工業に於て根本的の支障となる濾過困難を惹起した。そこで我々はアルカリ浸漬及壓搾の條件、粉碎、硫化及溶解の條件等ヴィスコース製造の諸條件を種々に變更してみたがいづれも良好な結果が得られなかつた。硫酸鹽パルプからヴィスコースを作成することに關する學術的な研究報文は全々見出されない。しかし此場合の困難を想起せしめる様な特許が散見せられる。私達が此研究を行つてゐる間にも一二この様な記載の發表されるのを見た。夫等はパルプを濃厚アルカリで處理したり、硝酸と共に加熱したり、またアルカリ液を以て加壓下で<sup>4)</sup> 110~120° に加熱する等の記載があつた。私達は此等の處法を逐一行つて見たがいづれもパルプの重合度を激しく低下し收率も著しく減少し好ましからぬ結果のみを與へたがヴィスコースの溶解度は殆ど改良されるところがなかつた。そこで我々は硫酸鹽パルプの不溶解性に就て更に基準的に調査した。

さて硫酸鹽パルプから得られたヴィスコース中の不溶解部分を顯微鏡的に觀察すると連珠様膨潤を行つた未溶解纖維が多く目撃され、恰もある外皮が纖維の溶解を阻止して居る様に見える。そこで平林氏及近土氏の援助を得て硫酸鹽パルプに關する顯微鏡的研究を行つた。之に依つて硫酸鹽パルプは何れも表皮構造が亞硫酸パルプの場合に比べてより完全に保持されてゐることが觀察された。特にヘマトキシリン染色(Heidenhein 法)を行ふとき硫酸鹽パルプ纖維の外皮部に強い染着が起るが亞硫酸パルプ纖維は殆ど染色されない。

硫酸鹽法は中間層にある皮殼物質を除去する能力は大きいが纖維自身に作用すること少く、爲に強靭な纖維を與へるのに反して、亞硫酸法は中間層への作用は微弱であつても一旦之を溶解すると纖維の表皮組織に對して強く作用し夫を毀損する力が大きいと想像される。硫酸鹽法と亞硫酸法と

の此の特異的な相異を確める爲に一旦硫酸鹽法に依つて蒸解されて作られたパルプを引き續き亞硫酸法で蒸煮することを試みた。其の結果は豫期した如く纖維の外皮組織に著しい變化を齎し、ヘマトキシリソ染色物が除去されることが認められた。また之と呼應してサンテート纖維の溶解性も著しく向上した。併しかゝる二段處理を行ふことによりパルプの收率及重合度を可成り低下した。

亞硫酸處理が此の様な有効な作用を有することを知つたので此の亞硫酸處理の條件を種々研究したが、あまりに過激な條件を選ぶときは纖維素を著しく崩壊し、また微弱に過ぎるときは矢張ヴィスコース中に不溶解纖維を殘留した。實驗の目的は全々同一ではないが最近發表された Jayme の實驗に於ても二段蒸解が製紙パルプとしての品質の點及收率の點からみて多くの困難を伴ふことが示されて居る。以上の實驗を實際工業的に行ふことは決して不可能ではないが高溫加壓の亞硫酸處理を Diffuser 内で行ふとすれば材料の點及操作に於て多くの注意が拂はれねばならぬ。

亞硫酸法に依つては比較的容易に除去されるが、アルカリ法特に硫酸鹽法によつて除去されない成分、或は纖維の溶解を阻害する皮層部分が果して如何様な物質であるかに關して私達は目下研究を續けてゐる。しかし最近釈氏の木材の分別溶解に於て 5% 附近のアルカリが多くのペントザンを溶解することを示し、また Bixler<sup>5)</sup> 及 Harlow<sup>6)</sup> 等は細胞膜の第一次層が膨潤を阻害することを示した。特に Harlow はポリウロニ酸の影響を重大視してゐる。

此等の事實に立脚して私達は硫酸鹽パルプを種々の濃度の苛性曹達溶液で處理し、顯微鏡的にみた變化と、サンテート纖維の溶解状態の變化を観察した。顯微鏡的研究は平林氏、近土氏によつて行はれた。其の結果によると Heidenhein 法に依つてヘマトキシリソで染色される外皮部は 5% 前後の苛性曹達溶液で極めて容易に溶出することが分つた。濃厚アルカリ例へば 15% NaOH は寧ろ溶解力は小である。5% NaOH で溶出する部分は量の上では極めて僅少で處理中の機械的損失を加算しても尙パルプの 2~3% に過ぎない。しかし纖維の着染性が減少するのと平行して、之から

得られるザンテートの溶解性は顯著に増加し、5% NaOH で處理したパルプは殆ど未溶解纖維を含有しない、濾過容易なヴィスコースを與へた。

上記の様に外皮部の皮殼物質が或範圍内の濃度の苛性曹達溶液に對して選擇的な溶解性を示すことは注目すべき點であると思はれる。硫酸鹽法の蒸解液は苛性曹達として約7%の濃度に相當するアルカリ性溶液である。之を以て加壓下で160°にて數時間加熱しても尙取除き得なかつた物質が、鹽素化、漂白、洗滌後に於て5% NaOH で容易に除去されるとすれば、鹽素の作用に基く鹽素化、次亞鹽素酸に基く酸化も亦此皮殼物質の除去に大いに與つて居ると言はねばならぬ。

5% NaON 溶液でパルプを短時間處理することは先づ簡単な操作の一つであると言はねばならぬ。此の簡単な處理が如何様な機構で纖維の溶解性を向上せしめるかに就ては今研究を續行して居る。之等はいづれ別の機會に報告したいと思ふ。

要するに從來漂白することさへ困難であると考へられて居た硫酸鹽パルプも適當な方法に依つてはヴィスコース人造纖維用パルプとして用ひ得る可能性が生ずる。蒸解の點に於て大きい利點をもつ硫酸鹽法に於ける此等の研究は資源活用の上からみて重要であると思ふ。

終りに私は本邦に於ける硫酸鹽パルプの生産状況を話してアメリカに於ける現状と比較してみたいと思ふ。本邦の製法別にみたパルプの生産高を年代順に記すと第7表の如くである。最も多くを占めて居るのは亞硫酸法であり全パルプの53%に當る。硫酸鹽法は僅か7萬噸で全生産額の7%に過ぎない。之はクラフトパルプとして専ら着色紙の製造に用ひられて居る。

之に對して硫酸鹽法の最も進歩して居る米國では其の生産量は亞硫酸パルプを凌駕しつゝある(第8表)。1938には硫酸鹽パルプとして200萬噸以上の生産を示し、本邦全パルプ生産量の2倍を越えてゐる。特に注目すべきことは單にハトロン紙だけではなしに漂白クラフトが追時急増しつゝあることである。數量的にみて亞硫酸法の進歩が遅々として居るのに反し硫酸鹽法の飛躍は極めて顯著である。

第7表 本邦製法別パルプ生産高（単位1000噸）

	亞硫酸法	碎木法	硫酸鹽法	マグネシア法	合計
昭 10	362	321	41	4	757
〃 11	412	334	52	4	802
〃 12	448	353	63	4	870
〃 13	508	380	63	3	955
〃 14	542	402	71	2	1.017

第8表 米国製法別パルプ生産高（単位1000噸）

	亞硫酸法	碎木法	硫酸鹽法 (晒及未晒)	漂白硫酸鹽法
1932	1.040	1.094	936	30
1933	1.207	1.088	1.141	24
1934	1.315	1.179	1.133	49
1935	1.450	1.232	1.334	77
1936	1.663	1.360	1.640	93
1938	~2.000	1.183	~2.000	

アメリカに於けるクラフトパルプの此の著しい盛況は實に樹脂材の南部松 (Southern Pine) の利用に成功したことにある。アメリカに於ける此の莫大な纖維素資源は亞硫酸法によつては消化され難かつたが硫酸鹽法に依つて初めてその重要性を見出した。

惟へば我國に於ても樹脂材及藁類の生産は極めて多い。特に松、落葉松、杉等の樹脂材は重大な纖維素資源である。特に満洲に於ける落葉松の蓄積量は30億石と見積られ本邦えぞまつ、とじまつの合計の尙2倍強に當ると見られてゐる。かゝる樹材に於ても心材の發達したものは亞硫酸法に依つては蒸解され難いことは我々の實驗によつても知られてゐる。かゝる多くの樹脂材資源に對して今後硫酸鹽法に着目し之に關する研究を進めることは極めて重大な事柄であると思ふ。

#### 参考文献

- 1) 福田, 織工, 15, 154 (昭14)
- 2) 福田, 堀尾, 工化, 42, 778 (昭14)
- 3) 堀尾, 福田, 工化, 43, 824 (昭15)
- 4) A. G. Loube, Chem-Abstract 33, 7099 (1939)
- 5) A. L. M. Bixler, Paper Trade J., 107, No. 15, 29 (1938)
- 6) W. H. Harlow, Paper Trade J., 109, No. 18, 38 (1939)

# 合成一號に關するその後の 研究經過

李 升 基  
川 上 博  
人 見 清 志

著者等は昨年10月日本化學纖維研究所第4回講演會に於てポリヴィニル・アルコールを主體とする1つの新しい合成纖維即合成一號を發表した。その時著者等が合成一號を種々の合成纖維と比較した次の如き表を最後に掲げたのである。

第1表 種々の合成纖維の比較

紡 織 法	ナイロン	P. C. 繊維	合成一號
乾燥強度 g/d	熔融 3~6	乾式 1.7	2.5~3.8
乾燥伸度 %	19~30	20	16~30
濕強/乾強×100	93	100	50~65
ヤング率 kg/mm <sup>2</sup>	124~250	350	780
伸長率の彈性度	非常に大	大	大
染 色	難	難	易
軟 化 點 °C	250	105	120~140
比 重	1.15	1.43	1.26
反應性に富む官能基	無	無	有

そして溫水に對する性質は纖維の硬化法に依り相當異なるが、しかし何れの場合に於ても熱湯中に於ては多少なりともゴムの如き彈性を増して来る傾向がある事を述べた。

今この合成一號を紡織纖維として使用し様とする場合にその性質の中如何なる點が優秀であり、如何なる點が不満であるか？ 即ち改良しなければならない點であるか否かを考察して見る時に我々は直ちに次の如き結論を下す事が出来ると思ふ。即

合成一號はこれを紡織纖維として使用し様とする場合に、乾燥及濕潤強伸度、ヤング率、伸長率の彈性度、染色、比重等は何等不足を感じないば

かりか相當優秀であると考へてもよいが軟化點及水中軟化點（水中でゴム様柔軟性を示す溫度）はこれを紡織纖維として使用し様とする場合に決して満足すべき狀態であるとは言ひ得ない。即改良し得るならば是非改良しなければならない點である。

従つて著者等は過去1年間主としてこの2點の改良につき研究を行つたのであるがこれ等に關し以下概略的に述べる。

尙紡絲に關しても種々研究したのでこれについても簡単に結果のみを記載（詳細工業化學雑誌に發表の豫定）し様と思ふが以下次の如き順序で簡単に述べる。

- 1) 紡絲の研究
- 2) 纖維素、チオ尿素～フォルマリン縮合物等の混合紡絲に依る性質改良に關する研究
- 3) ポリヴィニル・アルコール纖維の熱處理に依る性質改良に關する研究
- 4) 混合紡絲纖維の熱處理に依る性質改良に關する研究

### 1) 紡絲の研究

著者等は昨年ポリヴィニル・アルコールの水又は稀アルカリ溶液の濕式紡絲に於ける紡絲浴の1例として次の如き組成のものを示した。

紡絲浴組成 芒硝 388g/l, 硫酸 110g/l の水溶液

しかし上記の紡絲浴組成がポリヴィニル・アルコールの水又は稀アルカリ溶液を濕式紡絲し得る唯一無二の紡絲浴でもなく且又最適紡絲浴とも言ひ得ないのである。なぜならばポリヴィニル・アルコールの水又は稀アルカリ溶液の水を主成分とする紡絲浴に依る濕式紡絲の原理が中性鹽類濃厚水溶液又はこれに酸を添加したものよりポリヴィニル・アルコールが凝固脱水される點にある以上、種々の中性鹽類の濃厚水溶液又はこれに酸を添加したものがポリヴィニル・アルコール水溶液の紡絲浴になり得るだらう事は容易に想像される事である。従つて種々の中性鹽及種々の酸を用ふれば種々の紡絲浴が出来るわけであるが以下普通ヴィスコース式人造纖維製造の場合によく使用して居る硫安、芒硝、硫酸を用ひ次の如く紡絲浴組成

を變へて實驗した結果につき述べる。

浴組成：—

A	{	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	380±10g/l
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0~260g/l
B	{	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	450±10g/l
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0~250g/l
C	{	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	190±10g/l
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	240±10g/l
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0~250g/l

即 A, B, C, 何れの場合も中性鹽類の濃度は大體一定にして置き硫酸の濃度を 0 から 260g/l まで變へて紡絲實驗を行つたのである。

浴長 = 70cm, 浴溫 34~35°C

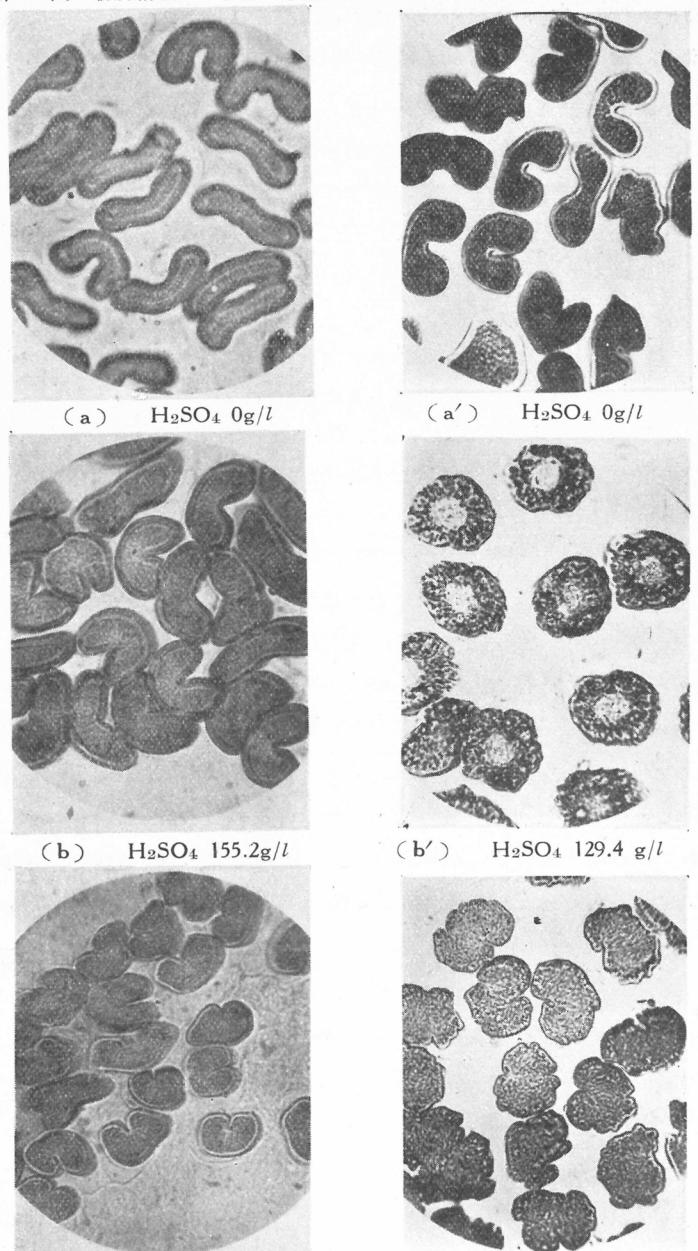
結果紡絲は大體何れの場合も容易であり、且つ何れの紡絲浴組成下で紡絲した纖維も強伸度が昨年發表した數値と大差がない。即相當の緊張をかけて紡絲した纖維は乾燥強度が何れの場合も 3g/d 以上であつて 20% 前後の乾燥伸度を示すのである。

この結果は紡絲が如何に行ひ易いかと云ふ事及實際大量紡絲する場合紡絲浴組成の變化に頭を悩まさなくてもよい事を意味するのであつて大量紡絲の場合非常に好都合な結果と言はなければならぬ。

しかし尙詳細に紡絲の難易を觀察して見る時ポリヴィニル・アルコール水或は稀アルカリ溶液何れの場合も硫酸量が 250g/l の如く濃くなつて來ると紡絲はやゝ困難となる。そしてポリヴィニル・アルコール水溶液の場合は硫酸の存在しない中性鹽類水溶液だけの方が一番紡絲し易く、ポリヴィニル・アルコール稀アルカリ溶液の場合は小量の硫酸が存在する紡絲浴が一番紡絲し易く感ずるのである。

尙紡絲浴の變化に依る纖維の横断面の變化を見ると第 1 圖に見る如くポリヴィニル・アルコール水溶液の場合は紡絲浴中の硫酸の有無により何等根本的の變化を來たさず、たゞ酸の量の增加と共に長い帶状のものが眞中が折れて全體が圓形に近づくだけであるが、ポリヴィニル・アルコール稀アルカリ溶液の場合は紡絲浴中の硫酸の有無が纖維の横断面の形に非常に影響を與へるのであつて酸が全く存在しない場合の帶状が酸の存在により

第1圖 紡絲浴組成と繊維の横断面の形狀との關係(芒硝 + 硫安 + 硫酸系)



(c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  284.0g/l  
a, b, c は紡絲原液が水溶液

(c')  $\text{H}_2\text{SO}_4$  244g/l  
a', b', c' は紡絲原液が稀アルカリ溶液

急に圓形になる。そして酸の濃度に依つては中實纖維とも稱すべき纖維の中心部が緻密になつて居る様な纖維が出来るのである(第1圖 b' 參照)。

## 2) 纖維素、チオ尿素～フォルマリン縮合物等の混合紡絲 に依る性質改良に関する研究

既に述べた如く合成一號の最大缺點は軟化點の低い事及熱水中に於て著しく柔軟化しゴム様性質を呈すると云ふ事である。しかばこの缺點は如何なる方法により改良する事が出来るか? これには普通2つの方法が考へられる。即

- A) 軟化點の高い、そして熱水中に於ても何等柔軟性等を示さない物質を紡絲液に混ぜ混合紡絲する方法。
- B) ポリヴィニル・アルコールのOH基を利用してこれに種々の化學反應を起さしめ軟化點及水中軟化點を高め様とする純有機化學的方法。

である。

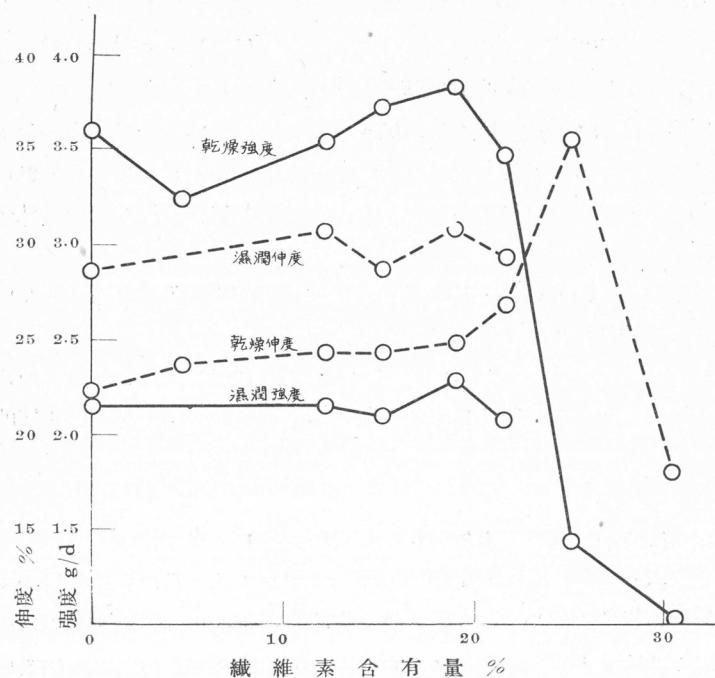
しかば混合紡絲により如何なる結果に到達して居るか?

チオ尿素～フォルマリン縮合物の添加に關しては多數の實驗を行つて居るが煩雑を避ける爲めにこの記述は省略し、ポリヴィニル・アルコール稀アルカリ溶液とヴィスコースとの混合紡絲に關して結果のみを簡単に述べる。

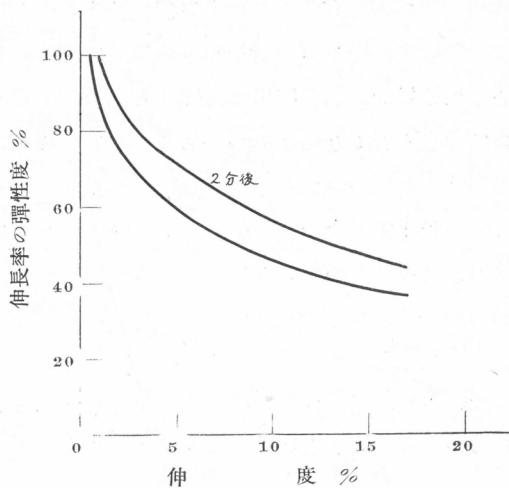
第2圖に纖維中の纖維素含有量と乾燥及濕潤強伸度との關係を示してあるが圖に見る如く纖維中の纖維素含有量20%前後迄は纖維の強伸度は纖維素の含有量に全く無關係である。即纖維は纖維素の混在により何等強度も弱くならなければ伸度も悪くならないのである。そして纖維素含有量が25%以上になると強伸度共に急激に悪くなつて居る。従つて纖維素含有量25%以上の纖維はその軟化點及水中軟化點がいくら改良されて居つても意味をなさないのであつて強伸度の優秀な纖維素含有量20%以下の纖維の軟化點及水中軟化點が如何様に改良されて居るかが重要になつて来るわけである。

纖維素含有量20%以下の纖維は單に強伸度が優秀なばかりでなく第3圖に見る如く伸長率の彈性度も非常に優秀であつて纖維素を全く含有して居

第2圖 繊維素含有量と強伸度との関係



第3圖 繊維素含有量 19.1% 繊維の伸長率の弾性度曲線



ない合成一號に較べて何等遜色がないのである。

しかば斯の如き纖維は軟化點及水中軟化點がどの程度改良されて居るか？

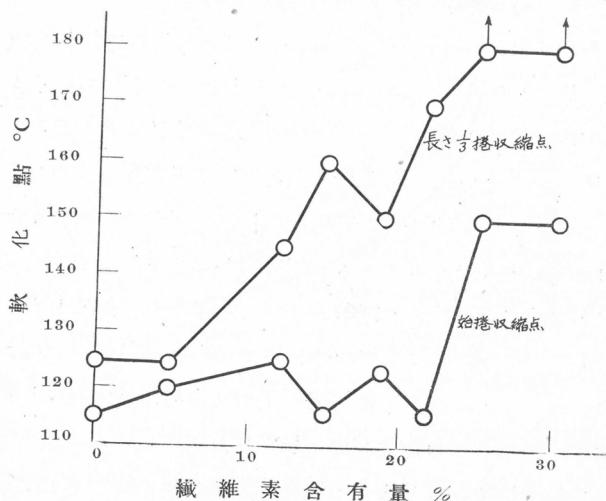
第4圖は軟化點に關する實驗結果であるが纖維素含有量20%前後迄は捲收縮し始める點は纖維素の全く入つて居ないものと殆ど變りがない。しかし捲收縮し始めてから溫度の上昇と共に捲收縮して行く度合は纖維素の含有量により明瞭に異ふのであって例へば纖維素含有量0%のものは125°Cで既に原長の $\frac{1}{3}$ が捲收縮するのに對し、纖維素含有量21%のものに於ては170°Cに於て始めて原長の $\frac{1}{3}$ が捲收縮するのである。

即以上の結果により合成一號の軟化點はヴィスコースを混合紡絲する事に依り相當改良されて居ると言へるわけである。

纖維素含有量が25%以上になれば捲收縮し始める溫度も、原長の $\frac{1}{3}$ が捲收縮する溫度も著しく上昇して居る事は圖により明瞭であるが、上述せる如くこの場合は纖維の強伸度が著しく悪くなるので現在に於ては意味がないがこの點將來研究する必要がある。

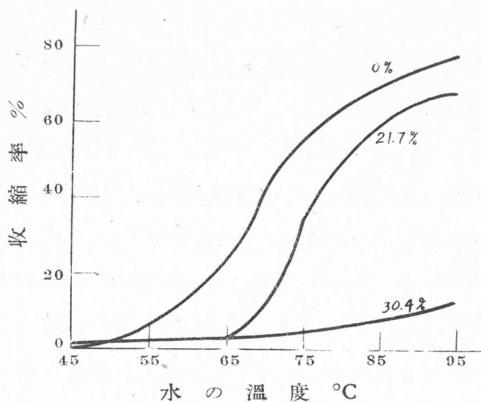
次に熱水中に於ける性質であるが第5圖に見る如く相當程度改良されて居るがしかし70°C前後に於て捲收縮及柔軟化が激しくなり、決して充分

第4圖 纖維素含有量と軟化點との關係



とは言へない。

第5圖 繊維素含有量と温水中の收縮率との關係



以上總括すると合成一號は我々の豫期せる如くこれに纖維素を混合する事により軟化點及水中軟化點を或程度改良する事が出來たのであるが、尙紡織纖維用として充分であるとは言へないのである。

### 3) ポリヴィニル・アルコール纖維の熱處理に依る性質改良に関する研究

合成一號の軟化點及水中軟化點を高める第2の方法として著者等はポリヴィニル・アルコール纖維の熱處理に關する研究を行つた。

既に述べた如くポリヴィニル・アルコールは非常に反應性に富むOH基を多數有して居る爲に若しこれを高い溫度に加熱するとOH同志が反應して脱水し分子内又は分子間エーテルを形成する可能性も考へられるし、又全然化學反應が起らないにしても加熱する事に依り固體ポリヴィニル・アルコールがコロイド化學的の或る變化を起し水又は熱水に對し加熱しないものと行動を異にするだらうことも或程度豫想されるのである。殊にコロイド化學的變化についてはポリ醋酸ヴィニルを鹼化して沈澱したての濕潤ポリヴィニル・アルコールは常溫の水に良く溶けるが沈澱を一度乾燥した乾燥ポリヴィニル・アルコールは常溫の水では容易に溶解せず加熱して始めて溶解する事を考へても相當高溫に加熱したポリヴィニル・アルコールは尙一層水に難溶性になるだらう事は充分想像し得る點である。

ポリヴィニル・アルコールの加熱に関する研究としては Herrmann u. Haehnel (Ber. 1927, 60, 1658) の簡単な實驗があり彼等は壓力30氣壓のもとでポリヴィニル・アルコールを150°C迄加熱しても本質的に何等變化を起さず。200～220°C の間で非常に硬い角質狀の淡褐色乃至濃褐色の塊になり、研磨細工、輶轎細工等をする事が出来る。そして壓搾物の組成はポリヴィニル・アルコールと何等變化なく、たゞ Glyzerine, Glycol 及水に對する溶解性が減じ熱亞麻仁油及蓖麻子油に對する溶解性を増すと述べて居る。

又 E. Sheppard & J. G. McNally (米國特許 1768795 (1930)) は水に不溶性にする爲に 160°C に熱したポリヴィニル・アルコールはフィルムや成型物を造るのに利用されると述べて居るがこれ等の文献は何れも簡単であつて加熱したポリヴィニル・アルコールが熱水中に於てどう云ふ舉動をするかに關しては全然記載がない。

著者等は熱處理に關し次の 3 つの場合に分け系統的に研究を行つたが結果についてのみ簡単に記述する。

- a) フオルマリン處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維の加熱處理。
  - b) ポリヴィニル・アルコール纖維の加熱處理。
  - c) ポリヴィニル・アルコール纖維を加熱後更にこれにフオルマリン處理を施す實驗。
- a) フオルマリン處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維の  
加熱處理

輕度のフオルマリン處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維を煮沸キシロールの中で加熱し (138°C) 後これをエーテル及木精で洗滌後充分水洗乾燥して軟化點及熱水に對する性質を測定したが軟化點は熱處理前後に於て何等變化なく、熱水に對する性質は第 6 圖に見る如く熱處理を施したもののが幾分よくなつて居る傾向を示す。

加熱媒體をキシロールの代りに空氣を使用しても全く同様の結果が得られたのである。即熱水に對する性質が幾分かよくなつて居る様な傾向を示

す程度であつて著しくは改良されて居ない。

尚この纖維はより高い温度で熱處理する時は纖維同志が膠着し始めるので、より高溫處理は出來ない。

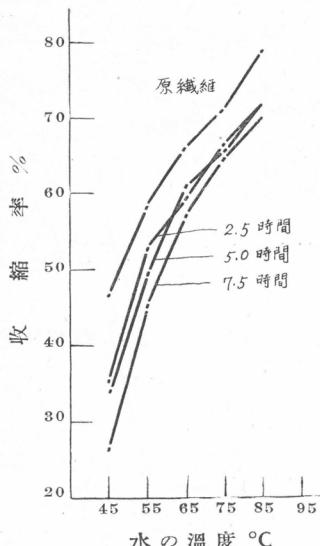
### b) ポリヴィニル・アルコール纖維の加熱處理

そこで著者等は軽度のフォルマリン處理を施した纖維の代りにポリヴィニル・アルコール纖維自身を用ひて加熱處理を行つて見たのである。即

濕式紡絲したポルヴィニル・アルコール纖維を冰水、木精並にエーテルで順次に洗ひ纖維に附着して居る鹽類及酸等を完全に除去した後風乾してこれを煮沸キシロール中にて加熱處理を行ひ、エーテル、木精でキシロールを完全に洗ひ去り風乾後軟化點及熱水に対する性質を調べて見ると次の如く甚だ興味ある結果になつて居る。即

原 繊 維： 軽度のフォルマリン  
處理を施したポリヴィ  
ニル・アルコール  
纖維

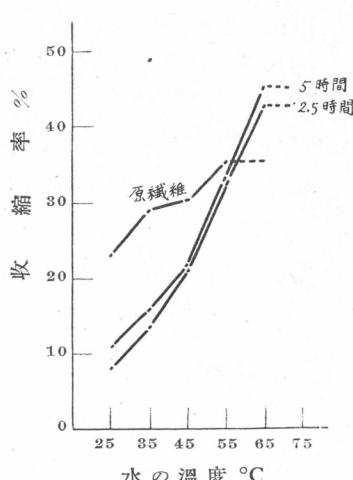
加熱媒體： 沸騰キシロール(138  
 $^{\circ}\text{C}$ )



第6圖 热處理纖維の温水中に  
於ける收縮率

原 繊 維： 冰水、 アルコール、  
エーテルで洗滌風乾  
したポリヴィニル・  
アルコール纖維

加熱媒體： 沸騰キシロール(138  
 $^{\circ}\text{C}$ )



第7圖 热處理ポリヴィニル  
アルコール纖維の温  
水中に於ける收縮率

軟化點は熱處理前後に於て何等變化がないが熱水に對する性質は第7圖に見る如く可なり異つて來るのである。即

原纖維は $65^{\circ}\text{C}$ の熱水中にて溶解するが熱處理後の纖維は $74^{\circ}\text{C}$ の熱水に始めて溶解する。ばかりでなく $55^{\circ}\text{C}$ 以下の溫度に於ける兩纖維の收縮率が非常に異ふのであつて例へば $45^{\circ}\text{C}$ に於ける兩纖維の收縮率を見れば

原 繊 維      30%

熱處理纖維      21%

であつて熱處理纖維の方が遙かに收縮し難いと云ふ極めて重要な結果が得られたのである。

キシロールの代りに空氣を加熱媒體に使用した場合も第8圖に見る如くやはり同じ結果を示すのである。

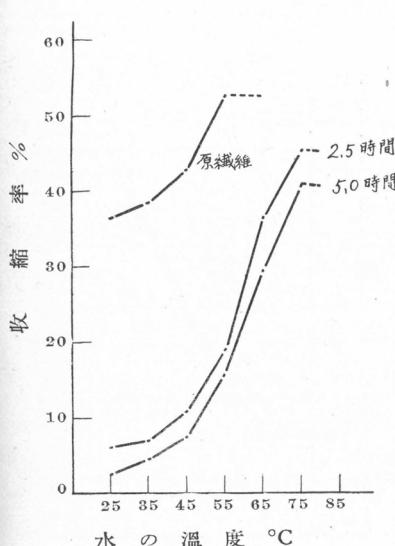
著者等は更に高溫で熱處理を行つたがその結果は第9圖に見る如く熱處

原 繊 維: 氷水, アルコール, エ  
ーテルで洗滌風乾した  
ポリヴィニル・アルコ  
ール纖維

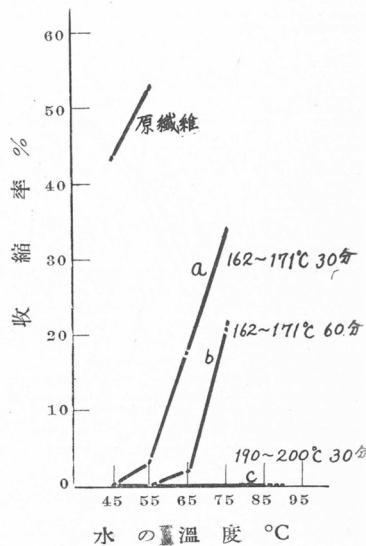
加熱媒體: 空氣( $136\sim140^{\circ}\text{C}$ )

原 繊 維: ポリヴィニル・アルコ  
ール纖維

加熱媒體: 空氣



第8圖 热處理ポリヴィニル・アルコ  
ール纖維の温水中に於ける收  
縮率



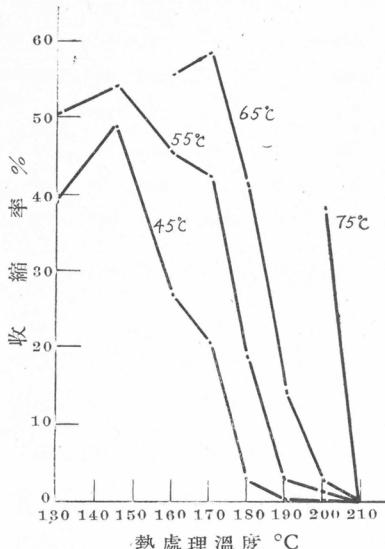
第9圖 種々の溫度で熱處理したポ  
リヴィニル・アルコール纖  
維の温水中に於ける收縮率

理溫度が高ければ高い程、纖維は熱水中に於て收縮し難く且つより高溫度の水中に於て始めて溶解するのである。即

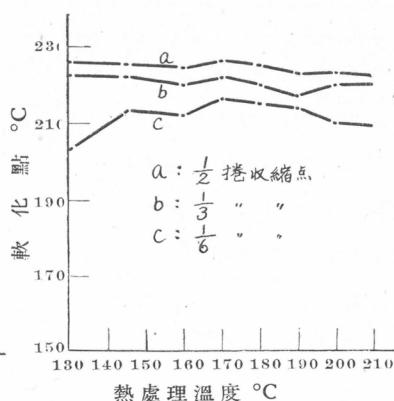
190～200°Cで30分間加熱した纖維は85°Cの熱水中に於ても殆んど收縮せず、熱水の溫度が90°Cになると殆んど收縮を起さないで溶解するのであつて熱水に對する性質が如何に良くなつて居るかわかる。この纖維に於ても軟化點は熱處理前のそれと全く同じであつて何等變化して居ない事は勿論である。

著者等は更に冰水、木精等で洗はない濕式紡絲したまゝの纖維をそのまま風乾して、種々の溫度で系統的に熱處理を行つたのであるがその結果は第2表及第10、11圖に示す如く熱處理効果が極めて明瞭にしかも極めて系統的に現はれて居るのである。

第10圖 ポリヴィニル・アルコール  
纖維の熱處理溫度と温水  
中に於ける收縮率



第11圖 ポリヴィニル・アルコール  
纖維の熱處理溫度と軟化  
點



斯の如くポリヴィニル・アルコール纖維を短時間高溫度で加熱處理する事によりこの纖維が常溫の水中にて溶けない事は勿論、相當高溫の熱水にてもあまり捲收縮しないものを造り得ると云ふ事は非常に注目すべき點であつてポリヴィニル・アルコール系合成纖維の弱點である熱水に對して惡

いと云ふ性質を相當程度改良する事が出來たわけである。

しかしこの纖維は結局 95°C 以上の熱水には溶解すると云ふ大きい缺點を有つて居るのである。

尙第2表に見る如く加熱温度が 200°C 以上になつて來ると纖維は着色して來るが加熱媒體を空氣の代りに不活性瓦斯體例へば窒素、炭酸瓦斯、水素等を使用すれば遙かに着色度を減少さす事が出来る。

第 2 表 濡式紡絲せるまゝ風乾後熱處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維の種々の性質。加熱時間 = 10 分  
加熱媒體 = 空氣

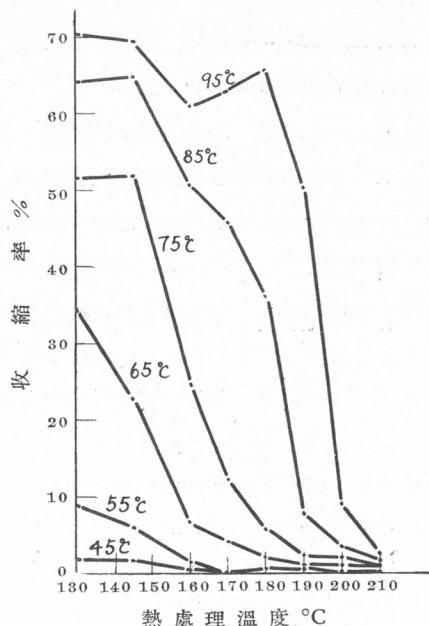
加熱 温度 °C	纖維の状態	各温度の熱水中に於ける捲收縮率%						軟化 點 $\left( \begin{array}{l} \text{原長の } \frac{1}{a} \text{捲} \\ \text{収縮した時} \\ \text{の温度 } ^\circ\text{C} \end{array} \right)$		
		45°C	55°C	65°C	75°C	85°C	95°C	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
130	白 色	39.3	50.1	溶解				203	223	226
145	"	49.1	54.4	溶解				213	222	225
160	"	26.9	45.7	55.8	溶解			212	220	224
170	"	20.9	42.8	58.8	溶解			216	222	226
180	"	3.0	19.2	41.8	溶解			215	220	225
190	幾分着色	0.48	3.35	14.3	溶解			214	217	223
200	着 色	0.49	1.46	2.91	38.7	溶解		210	220	223
210	著しく着色	0.0	0.0	0.0	0.0	溶解		209	220	222

c) ポリヴィニル・アルコール纖維を加熱後更にこれにフォルマリン處理を施す實驗

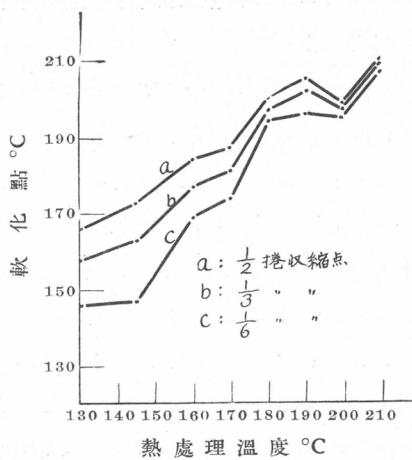
しかば熱處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維にフォルマリン處理を施せば如何なる結果になるか？ 言ふ迄もなくフォルマリン硬化處理を施せば熱水に對する性質は良くなるだらう事は容易に想像し得る事であつて實驗結果は第 12 圖に見る如く明瞭に耐熱水性を増して居るのである。即水中で軟化される溫度は高くなり、且つ煮沸水中に於ても勿論溶解しない。しかも軟化點も左程低下しないと云ふ非常に良い結果を與へて呉れるのである。そして耐熱水性（水中軟化點）及軟化點が共に高溫で熱處理したものの方が非常によく、殊に軟化點の如きは加熱處理溫度 190°C 以上のものはフォルマリン處理前後に於けるその差が非常に少さい。即フォ

ルマリン處理を施した纖維の軟化點が全然フォルマリン處理を施さないボ

第12圖 热處理後軽度フォルマリン處理を施した纖維の熱處理  
温度と温水中に於ける收縮率



第13圖 热處理後軽度のフォルマリン處理を施した纖維の熱處  
理温度と軟化點との関係



リヴィニル・アルコール纖維と大差ないのであつてこれは非常に注目すべき點である(第19圖参照)。

兎角我々はこの方法により纖維が幾らか着色して居るとは言へ 95°C の熱水中に於て 2.3 % の捲收縮しか示さないと同時に軟化點が 207°C ( $\frac{1}{6}$ 捲收縮點) 以上と云ふ纖維を造る事が出來たのである。

#### 4) 混合紡絲纖維の熱處理に依る性質改良に関する研究

以上はポリヴィニル・アルコール單獨で紡絲した纖維に関する研究結果であるが纖維素、蛋白質、樹脂結合物等を混合紡絲した纖維を熱處理すれば如何なる結果になるか？ 混合紡絲する事により軟化點及水中軟化點が上昇するだらう事は種々の點から容易に想像されるわけであり、我々は實験により所期の目的を達したのであるがこゝにはヴィスコースを混合紡絲した纖維素含有ポリヴィニル・アルコール系纖維につき簡単に 1, 2 の實験結果のみを記載する。

第 3 表 纖維素混合纖維の諸性質

纖維素含有量 20%，熱處理：200°C 10分間，輕度のフォルマリン處理を施す。纖維は殆んど着色しない。

	各溫度の熱水中に於ける捲收縮率 %				軟化點 (原長の $\frac{1}{a}$ 捲收縮) した時の溫度 °C	
	65°C	75°C	85°C	95°C	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$
A	2.6	2.0	2.6	2.6	219	221
B	0.0	0.0	1.0	2.0	210	213
B の 強 伸 度						

乾燥強度 3.48g/d, 乾燥伸度 20.7%，濕潤強度 2.52g/d, 濕潤伸度 29.7%，  
濕強/乾強 = 72.4%

上表に見る如く纖維は相當優秀な乾濕強伸度を有すると共に 95°C の熱湯に於ても決して軟化せず、且つ軟化點が纖維素を混合しないものに較べて約 10°C 以上も上昇して居るのである。

蛋白質等の場合も大體同様の結果を得て居るが纖維素、蛋白質等の混合量を増せば軟化點を尙一層上昇し得る事は言ふ迄もない。

#### 5) ポリヴィニル・アルコール纖維の熱處理に依る變化 の機構に関する考察

上述の如く熱處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維は熱處理を施

さないものに比べて種々異つた性質を示すが、しかば一體これ等の性質はポリヴィニル・アルコールが熱處理に依り如何なる變化を起した爲めに生じたものであるか？

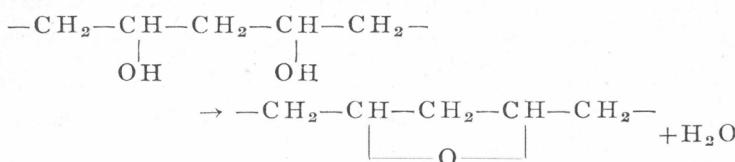
今熱處理によりポリヴィニル・アルコールが炭化すると云ふ事を別問題にすれば（事實炭化は問題にしなくてもよい程度にしか着色して居ない）熱處理によるポリヴィニル・アルコール纖維の變化は次の如き種々の場合が考へられるのである。

- A) 化學反應
- B) 結晶形の相異
- C) 組織の變化（非結晶領域の）
- D) 分子の切斷

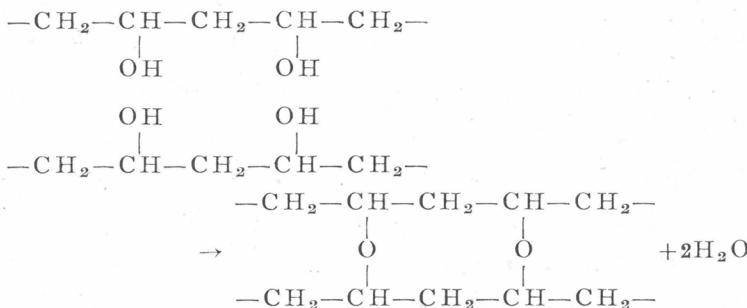
#### A) 化學反應

熱處理に依り化學反応が起るとすれば一番起り易い化學反應は2個のOH基が互に反応し1分子の水を生ずるエーテル化反応である。即次に示す如き分子内或は分子間エーテル化反応であると考へられる。

##### 分子内エーテル化



##### 分子間エーテル化



従つてこの反応が起つて居るか否かは熱處理前後に於ける試料の重量の

變化を測定すれば直ちに解る事であつて著者等の實驗結果は次に示す如く熱處理前後に於ける重量の變化が非常に少くない。即殆んど水が生成して居ない。換言すればエーテル化反應が起つて居ない事が明瞭に解る。

熱處理條件	重量減%
191~194°C 5分	0.17
199°C 5分	0.13
207~208°C 5分 (黃色)	0.36

實際ポリヴィニル・アルコール中のOH基が全部エーテル化反應をしたとすれば計算値の重量減は20.5%になる。従つて上の熱處理前後に於ける重量の差が全部エーテル化反應の爲に起つたとしても計算値の約 $\frac{1}{100}$ 以下になる。即100個エーテル化されるべきものゝ内1個しかエーテル化されて居ない事になるのである。そこで熱處理前後に於ける性質の變化がエーテル化反應に依るものとは考へられないである。

### B) 結晶形の相違

しかば纖維の中の結晶部分が熱處理に依り何等かの變化を來して居るか？即熱處理前後に於ける結晶形の相異に依り斯の如き性質變化を來して居るかと云ふ問題になるのであるが櫻田、淵野兩氏の研究結果に依れば次表に示す如く面間隔が熱處理前後に於て何等の變化も示さない。即熱處理を施したポリヴィニル・アルコール纖維のX線圖は熱處理を施さない純ポリヴィニル・アルコール纖維と殆ど全く同じである。尚表に見る如く熱處理を施した後輕度のフォルマリン處理を施した纖維もポリヴィニル・アルコール纖維と全く同一のX線圖を示すのであつてこの場合はフォルマリンは結晶性の部分には殆んど反應して居ない事が明瞭にわかる。

第4表 種々のポリヴィニル・アルコール系合成纖維の  
X線圖の比較、面間隔 dA°

番號 /	干 涉 點	A <sub>1</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>8</sub>	I <sub>1'</sub>	I <sub>1</sub>	
1.	純ポリヴィニル・アルコール	7.64	4.46	3.79	3.17	2.74	2.38	2.19	
2.	1の高溫處理物		7.82	4.47	3.83	3.17	2.75	2.41	2.19
3.	2の輕度フォルマリン處理物		7.82	4.48	3.84	3.17	2.75	2.41	2.19

即以上の結果から熱處理纖維の性質の變化に對して結晶部は何等重大な役割を演じて居ない事が明らかになつたのである。X線圖には明瞭にあら

はれなくとも水素橋に依る結合が加熱に依り完成されたとも考へられるが、此問題は別の機會に詳論する。

### C) 組織の變化（非結晶領域の）

次に考へられる問題は熱處理前後に於ける纖維組織の變化即纖維中の非結晶領域の結晶化或は結晶化されなくとも非常に緻密化され、これが熱處理ポリヴィニル・アルコール纖維の種々の性質の變化の主要役割を演じて居るのでなからうか？と云ふ點である。

熱處理に依る非結晶部分の結晶化はX線寫真圖に依つて見ても未だ積極的に主張すべき實驗事實が存在しないが熱處理に依る纖維組織の緻密化、換言すれば纖維中の非結晶部分が熱處理に依り非常に緻密になつて居ると云ふ事は顯微鏡的研究結果が非常に明瞭に示して呉れるのである。即

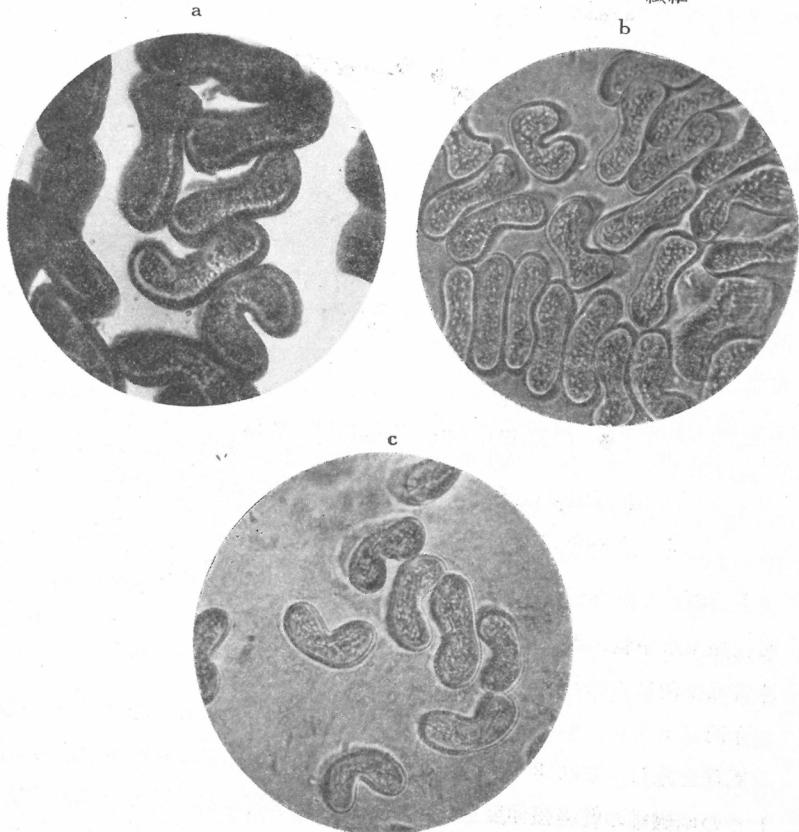
第14圖に見る如く熱處理前の纖維はSkin部は緻密な組織を有して居るが内部は非常に疎な組織を以つて居つてこの事が染色實驗その他に依り明瞭にされて居るがこれに熱處理を施せば纖維は組織が疎であつた内部迄非常に緻密になりSkin部と全く組織學的に區別する事が出來ないのである。即熱處理に依り纖維組織が非常に緻密になつて居ると云ふ事が顯微鏡的に明瞭に觀察されるのであつてこれが熱處理ポリヴィニル・アルコール纖維の種々の特性を支配するものと考へられるのである。そして熱處理纖維の輕度及高度フォルマリン處理物の軟化點及水中軟化點の相關關係及一度熱水中に於て軟化されたものゝ不可逆性等はこの考への正しい事を裏書きして呉れるのである（詳細は工業化學雑誌に發表の豫定）。

### D) 分子の切斷

上述の他に熱處理ポリヴィニル・アルコール分子の崩壊が考へられるのであるが分子が崩壊する事に依り軟化點及水中軟化點が上昇する事は考へられないから分子の崩壊がこれ等の性質に著しい影響を及ぼすとは考へられない。

しかし熱處理を施す事に依りポリヴィニル・アルコール分子が崩壊するかどうかと云ふ問題は興味深い問題であるが著者等の實驗結果に依れば第15圖に見る如く分子は何等崩壊して居ないのである。即熱處理を全く施さ

第14圖 a: 普通フォルマリン處理纖維  
b及c: 热處理ポリヴィニル・アルコール纖維



ない纖維と  $190^{\circ}\text{C}$  で 10 分間熱處理を施した纖維を蒸溜水に溶解して粘度を測定した處兩者  $[\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0}$  の値が全く同じである。即

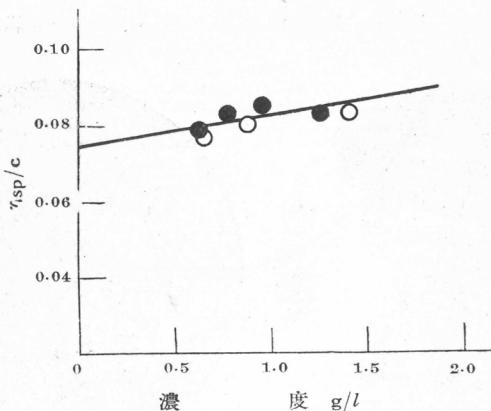
$[\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0} = 0.075$  但し  $C = \text{g/l}$  であつて  $K_m = 0.6 \times 10^{-4}$  を用ひて重度を計算すれば

$$P = 1250$$

になる。

兎角熱處理により分子が全然崩壊されないと云ふ事はポリヴィニル・アルコール分子が如何に熱に安定であるかと云ふ事を非常にはつきり示して呉れたものである。

第15圖 ポリヴィニル・アルコール水溶液の  $\eta_{sp}/c \sim C$  曲線



○：普通のポリヴィニル・アルコール繊維

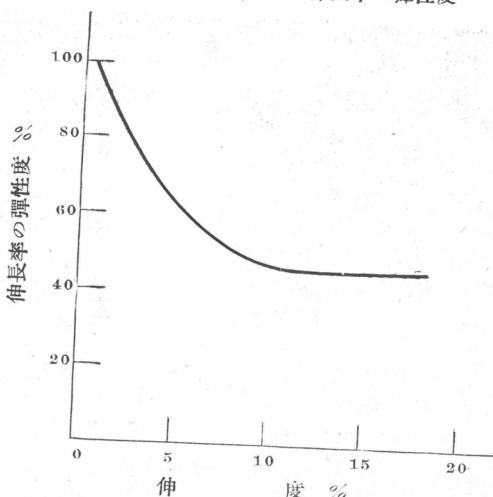
●：○を 190°C 10分間熱処理した繊維

#### 6) 热處理後軽度のフォルマリン處理を施した繊維（合成一號B）の性質

上述の如く熱處理後フォルマリン處理を施した合成一號即合成一號Bは軟化點及水中軟化點が全面的に向上されて居るが強伸度、彈性度、ヤング率等は如何なる結果を示して居るか？

同じじポリヴィニル・アルコール繊維を用ひ一方は普通のフォルマリン處理を施し一方は 200°C で4分間熱處理後軽度のフォルマリン處理を施しこの兩繊維の乾燥強伸度を測定比較すれば次表の如くであつて熱處理を施す事により強度は少しも減少する事なく伸度に於ても大差がない。そして濕潤強度の方は熱處理を施した繊維の方が何れの場合も優れて居つて濕潤強度/乾燥強度が熱處理を施さないものより大きい。伸長率の彈性度も第16圖に見る如く極めて優秀であつて熱處理する事により毫も悪くなつて居ない。猶ヤング率も 870kg/mm<sup>2</sup> で天然絹絲のそれによく似て居る。比重は CCl<sub>4</sub>+Hexan の混合液で浮沈法により測定した處 1.32 位であつて合成一號Aの 1.26 に較べて幾分大きいが尙天然絹絲のそれより低い。尙繊維の吸湿度を簡単に豫備的に測定して見た處醋酸纖維素人造繊維に似た數値を示したのである。

第16圖 合成一號Bの伸長率の彈性度



最後に染色性の問題であるが熱處理を施した纖維は熱處理を施さない纖維に比べて酸性染料には染まり難い。しかし醋酸纖維素染料やナフトール染料により容易に染色出来ると云ふ実験結果を得たのである。

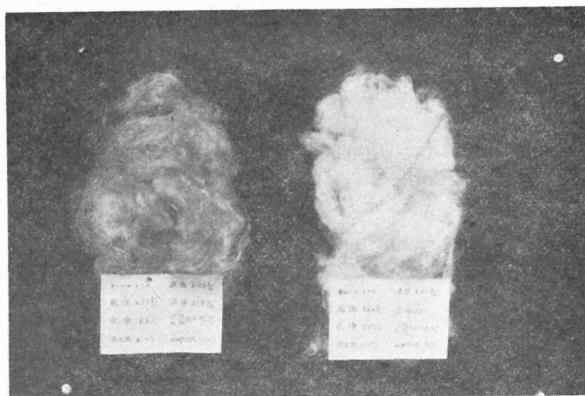
尙上述の如く  $200^{\circ}\text{C}$  と云ふ相當高溫で熱處理を行ふ故にこの纖維はもろくないかと云ふ懸念があるわけであつて著者等は相當激しい熱處理を施した纖維 ( $200^{\circ}\text{C}$  10分間熱處理、纖維は黄褐色に着色) の結節強度、折曲摩擦、屈折強度を測定して見たが次に示す如く結節強度以外には普通の市販のス・フのもつともよく出て居る數値の數倍乃至10數倍大きいのであつて斯の如き試験法の結果は纖維は決してもろくないと云ふ事を示して居る。

	結節強度	折曲摩擦	屈折強度
市販ス・フ	50~70%	600~6,000回	600~1,000回
合成一號B	56.5%	9,600回	6,330回以上

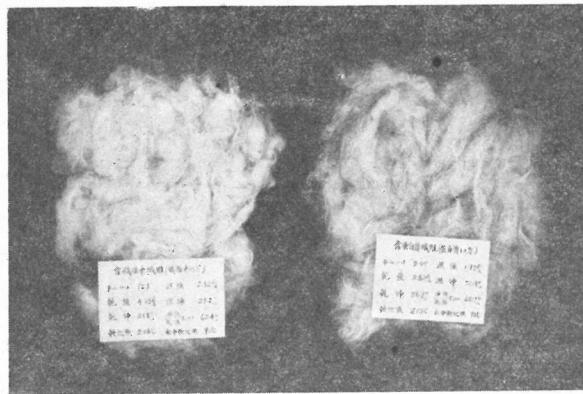
第5表 同一ポリヴィニル・アルコール纖維の普通フォルマリン處理物と  $200^{\circ}\text{C}$  4分間熱處理後フォルマリン處理したものゝ種々の性質の比較

番號		乾強g/d	乾伸%	濕強g/d	濕伸% (濕強/乾強) × 100
1. { 普 熱	通	4.02	27.5	2.43	60.3
	處理	4.13	22.6	2.79	65.5
2. { 普 熱	通	4.53	19.3	3.04	66.9
	處理	4.13	22.1	3.29	79.7

第17圖 合成一號B短纖維



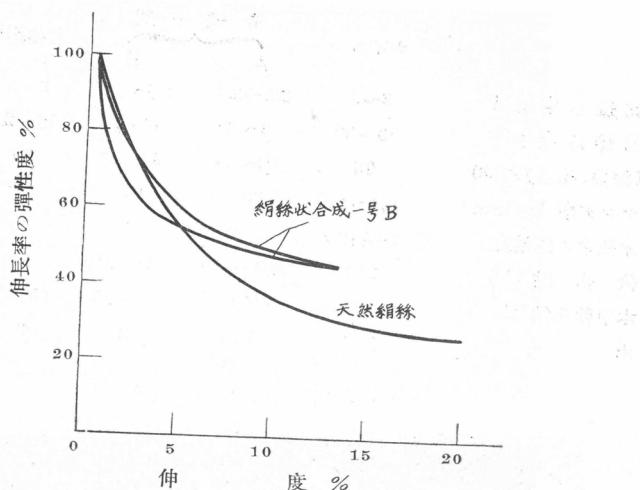
第18圖 混合紡絲せる合成一號B短纖維



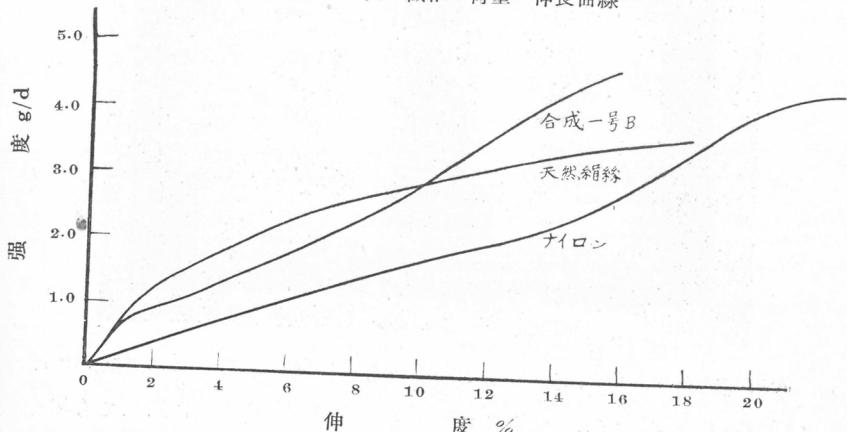
### 7) 絹絲状合成一號

以上は全部短纖維状のものに關する結果であるが著者等は遠心紡絲機を用ひて絹絲状ポリヴィイニル・アルコール纖維を紡絲し、低温伸長機で種々程度低温伸長を行ひ、熱處理及フォルマリン處理を行ひ、絹絲状合成一號Bを造り普通の Shopper を用ひ測定長15cmで強伸度を測定したが第6表に見る如き結果を得たのである。即4種類の中3種類迄が乾燥強度 4g/d 以上、濕潤強度 3g/d 以上を示して居る。(濕強/乾強)×100 も全部75% 以上と云ふ良い成績である。伸長率の彈性度も第19圖に示す如く天然絹絲と大差なく、荷重伸度曲線も第20圖に見る如く初期は天然絹絲のそれと全

第19圖 伸長率の弾性度曲線



第20圖 3種の繊維の荷重～伸長曲線



く同じであつて従つてヤング率も天然絹絲とよく似て居る。即これに依り我々は短纖維でなく絹絲状の合成一號も相當なものを簡単に製り得ると云ふ事を知つたのである。

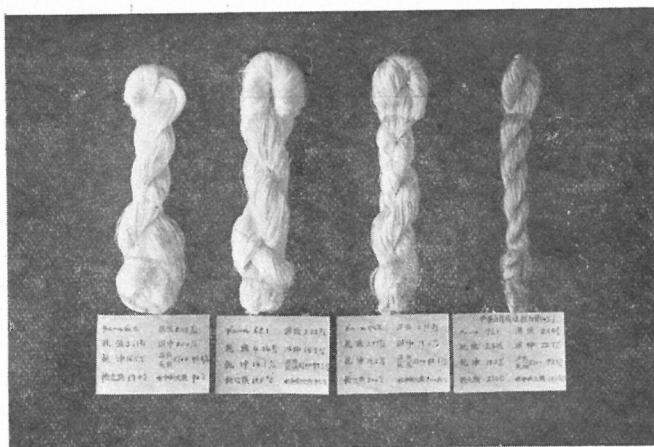
### 總 括

最後に種々の纖維との比較表を掲げて比較考察に便ならしめたいと思ふ。

第6表 諸種繊維の性質の比較

	ナイロン	合 成 一 號		天然絹絲	エ デ ブ ト 棉
	A	B			
乾燥強度 g/d	3~6	2.5~3.8	2.5~4.8	3~5	2.5~4
乾燥伸度 %	19~30	16~30	15~25	16~25	7~10
(湿強/乾強)×100	93	50~65	60~80	80	102
ヤング率 kg/mm <sup>2</sup>	124~400	780	850~1.000	948	980
伸長率の彈性度	非常に大	大	大	大	中
軟化點°C	250	120~140	190~210	—	—
水中軟化點°C	(100)	60	80~95	(100)	(100)
比 重	1.15	1.26	1.32	1.37	1.55

第21圖 絹絲狀合成一號B



本研究は喜多、櫻田兩先生の御指導のもとに行つたのであつて此處に厚く感謝致します。尙實驗に協力した吉増、松岡、中西諸君に對しても深く感謝の意を表する次第であります。

# 特 別 講 演

今 村 奇 男

先程から非常に有益な講演がありましたが、私の講演は先づ餘興のやうな講演でありますて、餘興も餘り面白くないのでありますですが暫らく御清聴を御願ひしたいと思ひます。

大體世界の纖維はどういふやうになつて居るか、天然纖維と人造纖維がどんな割合になつて居るかと申しますと、統計は違ふて居らぬ積りですが昨年度に於ての纖維の割合を申しますと、綿絲が63パーセント、全纖維の中の麻が22 羊毛が6.5 それからして人絹、ス・フ即ち化學纖維が6.5で羊毛と同量であり、天然絹絲が2 パーセントであります。またこの化學纖維の綿に對する割合は10分の1であります。非常に進歩して居ない、又發達もして居ないと云ふことを申上けることが出来るのであつて、何としても現在の世界では、衣服材料と致しまして棉花に勝つものはないであります、それで大體どういふやうにこの綿絲が分布されて居るかといふことを簡単に申上げますと丁度英國は1錘に對して人間が1.4人、フランスは4.2人、アメリカは5人、ドイツは6.1、人イタリーが8.3人、日本は8.5人、印度は33人、支那は96人といふ數字に綿絲紡績の方は分布されて居る、それでこの中英國及び日本は多數輸出をして居る、例へば丁度昨晚の夕刊にありました通り、日本の綿絲布が丁度この今年の1月から9月一杯で輸出された數量が約15億平方ヤール、尤も日本の全盛の時は27億でしたが、併しこの時は圓ブロック、即ち支那満洲に輸出したのも入つて居りますが、この調子で行けば本年は先づ20億平方ヤール位でないかといふのですから世界的には一番大きい數字であります、それですから日本の8.5人といふのはその半分を輸出と見れば1錘に對して17人となる、英國も輸出して居りますから1.4人といふのは3人位になるのでなからうかと思ひます。印度は33人になつて居りますが、これは印度自身の紡績に付いて言つて居るので、日本からも或は又英國からも輸入して居りますからこの33人は半分位の16.5

人位になるのではなからうか，かうしますと支那は96人，印度は半分にして16.5人，印度のやうな暑い着物を着ないでも好い國が16.5人であつて，支那のやうな寒い所が96人，それで段々この日本の休錘して居る機械が支那に移つても尙且足らぬ，日本に現に今千2百萬錘あるとしても，日本は日本で要るし，日本の輸出もしなければならぬから，移轉したところで3百萬か4百萬錘であり，それでも支那には尙新しく千萬錘以上の紡績が必要である，それであるから綿絲紡績もさうさう悲觀したものでない，かういふやうに考へられるのであります。

それから人絹及びス・フに付て，丁度前方私イタリーとドイツに参りましたから，そのイタリーなりドイツに於ける人絹，ス・フに就て少し御話したいと思ふて居りますが，イタリーと日本との通商といふことになりますと向ふに希望するものが此方でない，此方で希望するものが向ふにないといふ譯ですから，僅々1千萬圓位の貿易しかない，併しながら纖維工業になつてもイタリーと非常に關係が多い，綿絲紡績になりますれば日本の半分位しかりませぬが，例へばアフリカに於て日本の綿絲布を英國が阻止した，併し英國の品物は決して殖へない，何處の品物が殖へたかと申しますと，日本と比較的労働狀態が同じであります，又賃金の安いイタリーの綿布がアフリカに入つた，それですから現にこのイタリーの綿布は印度，バルカン，アフリカ，南洋，南米で日本の品物と競走して居る，それですからこの綿絲紡績は英國とイタリーに競走して居るだけで，外の國は何處にも競走がない，又この人絹になりましたならばこれは又極端に關係が深いのでありますて，世界の中で人絹ス・フを輸出し得る國は日本とイタリーしかない，アメリカもドイツも自國で出来る人絹，ス・フで不足である，數量から申しますと，日本の昨年度の人絹が2億4千萬ポンド，ス・フが3億1千萬ポンド，それからしてイタリーでは日本の約半分の人絹が1億2千萬ポンド，ス・フが1億9千萬ポンド，ドイツはと申しますと，ドイツは人絹1億6千萬ポンド，ス・フは4億4千萬ポンド，でス・フは日本より少し多い，これもアメリカなり或は印度なりで非常な競走をして居る，それから又残つて居る纖維即ち生絲になりますと，これは日本とイタリーだ

けが世界に生絲の出来る國であつて、支那にも出来ますが支那を假に日本のプロツクに入れだとしましたならば9對1、日本が9で向ふが1である、併しながらこの1のイタリーの生絲がアメリカに行つて、日本の9の生絲の値を左右して居る、ですから非常に關係が多い、イタリーでもこの絹絲に對しては日本との協定を希望して居る譯ですが現在ではまだ協定が出来ないそれで今申したこの生絲は日本とイタリーだけである、日本は生絲は昨年度の残りが多いと本年は尠いといふので、最も多い時は1億萬ポンド、尠い時でも6千5百萬ポンド、イタリーは10分の1千萬ポンドから6百50萬ポンドが出来る。併しイタリーの生絲は國內使用を一切禁じて居る。全部輸出であるといふ關係上イタリーに生絲はない、ですからイタリーで物を買ひに参りまして、これは人絹か天然の絹かとかう申しますとたゞ向ふの答は絹であると、かういふ譯で、イタリーでは絹といふものは人絹が絹である。かういふことになつて居る、絹の方は今申すやうに數量に於ても日本の10分の1位ですから餘り發達して居らない、併しローマから北へ行けば全部桑の木がある、何處にもある。而も畠は水田である、日本の米と同じであるその水田の畦に桑の木が植つて居る、併しながらこれが幼稚なといふ證據には、日本の20年前位の状態であつて、桑の木と云はんならぬ程大きい木である。20年30年経つた木である、梯子をかけなれば桑の葉が取れない、さうして葉が小さくてこはい、日本のやうに年々新芽でやるのでないといふことに於てもまだ非常に進歩して居らないといふことをはつきり言うことが出来るのであります。

綿絲紡績の方も御關係の方はこれは尠いが、大體日本より幾分遅れて居るのでなからうかと思ひます、併しながらたゞ私共非常に感心致しましたのは、ドイツもイタリーも恐らくはこの1年位の綿が準備されてある、といふことでありまして、倉には綿が一杯である戰争の前でありますましたが既にもう何時戰争があるかも分らぬといふ譯ですから、ドイツもイタリーも恐らくは1年位は綿がエジプトなり、或はアメリカなり印度から來ないでモ辛棒出来る、それでありますからさう云ふ戰争に對する準備も既に出來て居つたのでなからうかと思ひます、昨今日本ではアメリカと事があれば

日本には綿が来る所が何處もないぢやないか，かういふことになつて居りますが，日本の紡績は果してそれに對してドイツ，イタリーのやうに1年の綿を準備して居るかといふと，それは私は疑問にして居る譯ですが，とにかく向ふでは非常に準備されて居る，たゞこのイタリー，ドイツ共通の點はこの綿絲，國內使用の綿絲布はス・フを3割混用せよ，これだけの規定があつて，その外には何の制限もない，たゞこのイタリーのス・フと日本のと比べますと，3割のス・フを混ぜて居りますが，1割5分が日本のス・フと同じであります，併しながら後の1割5分はどう申して好いのか牛乳色の艶消のス・フを使ふて居る。何處の工場へ行きましても綿絲紡績で半分は所謂光綿でありますが，半分は艶消のス・フを使ふて居る，それで勿論オールス・フのものも拵へて居りますが，それは綿絲の代用でなくて，綿絲綿布の代用になるものは3割だけ入つて居る。かういふことになつて居りますから，日本のやうにス・フに對する苦情は何にもないやうであります，人絹會社はイタリーでは現在スニヤ・ヴィスコーザーの外に小さいのが<sup>2</sup>つ程ありますが，これも近々合併されるのですから，イタリーは一國一社かういふことですから政府と人絹會社，或はス・フの會社との關係が非常にうまく行つて居る。例へばイタリーはダンピングして居るそれに對して政府は補助を出して居るといふことであります，例へば今この地中海が通れぬからであります，今までではメキシコの石油と人絹とバーターして居つた，これはイタリー政府がバーターして居つたそれが近頃イタリーからバーターが出来ぬから，或は日本として居るかも知れませぬが，とにかくもそれに對して政府がバーターして居るのであつて，人絹會社は關係ないことでありますから，人絹會社の資本に對しては5分の配當を保證しようと何か言つことがあるのですが，それが一つも外部には洩れない，私共知ることが出來ない，一國一社で政府と一會社との間の問題ですから何にも分らないといふ状態にありまして，人絹の方は先程大原君と御話して居つたのでありますが，日本よりか數等整頓して居る，勿論日本の先生でもあるのでせうが非常に整頓して居るし，全部がボビン式である，殆んど切れて居る絲を見ることが出來ない，工場も整頓して居るからでありま

すが、殊にスニヤヴィスコーザーの新しい工場は御承知のカゼインのラニタルを作つて居る、これも日本の大半カゼインなんかと違つて非常に精巧な良いものが出来ると私共考へて居る。それでこの共通の點で申しますと、ドイツ、イタリー共に絲としては、人絹の絲或はス・フの絲、綿絲の絲には變りがないが、それが編物になり織物になれば非常に變つて来る、殊にこの加工、染色すれば日本とまるで違ふ、例へばオール、ス・フと綿絲とで洋服のやうなものが出来て居るが、それは本當の毛のやうに見へる、勿論ラニタルで織つてあるのが毛と變りがない、今申したやうにイタリーでは天然絹絲を使ふて居りませぬが、併しながら婦人の着て居る着物を人絹とは私共考へることが出来なかつた。又そんな弱いものでながつたといふやうに考へて居るのであります。

ドイツの方は紡績は殆んどイタリーと同じでありますて、日本より遅れて居るといふことをはつきり申すことが出来るが、人絹はやはり日本より進歩して居るのでなからうか、生絲になればこれは現在南ドイツに桑の木が澤山ありますが、ドイツで今試験して居りますがそれは日本の蠶のやうな弱い蠶では面白くない、かういふので蠶のさなぎから取つた蛾と、普通の毛蟲から取つた蛾を交配して、さうして新種を作つて居る、まだ實行までには至つて居りませぬが、ドイツらしい研究をして居る、桑はあるが、まだ養蠶はして居らないのであります。

大體この纖維に關係しましたイタリー、ドイツの状態は今私が申しましたやうな譯であります、丁度イタリー參戰でドイツの方を廻つて來ましてドイツはどんな状態にあるか、又幸にもイタリー、ドイツ、ソヴィエットを廻つて來まして、所謂日本がやらうといふ新體制の三つの國でありますが、日本でどんな新體制が出来るかこれは分りませぬが、現在の状態はドイツ邊りの新體制とは少し變つて居るのでなからうかといふやうな氣分も致す譯ですが、一例を擧げて申しますと、ドイツではこの平和産業でも重工業でも、熟練職工は一切召集して居らない、又學校の先生及び學生は一切召集して居らない、これは前の戦争で學生、先生を召集して一時的に學者が途切れたといふことからして一切召集して居らない、職工も熟練職

工、熟練と申しますか技術に携はつて居る職工は召集して居らない。重工業は勿論でありますか平和産業のものでも、例へば紡績にしても人絹にしても、何にしてもこれはドイツの見方が、つまり平和産業でも生産が減れば物價が高くなる、物價を安くする爲には生産が十分でなくちやならぬといふことからして召集して居らないのであります、それで例へば面白いことは召集されない兵役にある人は3時間賃金なしで居残りの義務を持つて居る、お前は召集されて居ないのであるから3時間只で居残れ、かういふことになつて居りますが、どうも私は事實に就て調べる時間がなかつたものですから今はつきり分りませぬが、とにかくこれは政府の事業なら只で使ふてゐて好いのであるが、會社の仕事で只で使ふて居るのはどうかと不審に思ふて居るのですが、とにかく3時間の居残りを強要されて居る、兵隊に行かぬからかういふことになつて居るのですが、つまり近頃新聞で喧しく公益は私益に先んず、かういふことを日本でも喧しく云はれて居りますが、つまり國の利益の爲には私の利益並に會社の利益は犠牲にするといふことを云はれて居りますが、これは餘程古い話でドイツのヒットラーが出た8年前の話であつて、現在のドイツは公益即私益、公益が直ぐに私益に現はれて來ないといかぬ、さうしないと誰もするものがない、かういふことになつて居りますし、例へばドイツの會社のこの考課状といふのは非常に秘密にされて居りますが、丁度一つの考課状を手に入れたのですが、これは一番ドイツの世界的に喧しいダイムラーベンツ、これは飛行機、自動車其他のエンジンを拵へて居る會社ですが、この資本金が4千萬圓、それから昨年度の利益が1年間の計算ですが7千2百77萬圓で資本金の殆んど倍になつて居ります、さうして償却金が3千10萬圓、それから従業員の福利施設それは後で申上げますが、福利施設が千3百33萬圓、税金が2千6百萬圓それで残つたのが何ぼかといふと、残つたのは2百90萬圓、さうするとまあ4千萬圓、7朱の配當とすれば2百80萬圓で、これは税金の10分の1かういふことになる、公益即私益、即私益はたつた10分の1しかない、つまり税金に皆な取つて仕舞ふ、どういふことが違ふかと云へば、たゞ儲けるのが決して泥棒でも何でもない、會社は儲けるだけ儲けさす、政府は税金で取れ

るだけ取つてやれ、かういふやり方であります、ドイツの人に聞きますと、かういふ産業に從事して居る人は總て鵜見たやうなもので、餘りのどを締ては一寸も喰はないが、少し緩めて置いて、喰はすだけ喰はして置いてさうして、吐出させるといふことが公益即私益と考へて居りますからとにかく儲けさして取る、儲けさゝなければ一寸も取れないから儲けさして取る、これが即ち公益即私益であつて、日本で今考へて居る公益は私益にといふのは昔の話で、ドイツでは現在かういふ状態に於かれて居らぬとい先んずふことを御承知になれば結構であります。尙又ドイツが少しも平時と變りがない、長期の戦争は平日の如くならなくちやならない、私共がドイツに居りましり時にはパリの陥落した時であります、少しも變りない、興奮したやうな状態も何もない、町を歩いてもどうもなく、又戦争のやうな氣分も少しも見られない、日本の新聞を見ると、日本人は怪しからぬ、ドイツ、イタリーのやうに興奮せよと書いてありますが、どうも何を緊張して好いのか少しも譯が分らぬといふやうに私共考へて居つたのであります、この常々の考が違ふ、例へば緊張して居る日本人と、緊張せざる平日の如きドイツ人を比べればドイツの人はもつと緊張して居る、これは私共非常に學ばなければならぬし、努めなければならぬことであります、例へば私がドイツに行く時には4月初めでしたが日本では電力が足らぬとか或は午前中は電氣が來ぬとか非常に電氣の節約をやつて居ましたが、ドイツでも南の方のアルプスの近所には水力電氣がありますが、他は水力電氣はない、全部石炭です、殊に戦争して居るから重工業、平和工業にしても非常に忙しい、電力が餘計に要る、それで隨分節約をして居るのだらう、かういふ譯でドイツ人に聞きましたが、その答が實に僕等の赤面に堪へない譯で、ドイツでは子供が生れて4、5歳になつて少しでも歩けるやうになれば、部屋を出たら電氣を消せとふことを教へる、だから「今村君がドイツの何處に御出でになつても、人の居らぬ部屋に電氣が點いて居つたらどうぞ言うて呉れ」と私にかう云ひましたから、ドイツには人間の居らぬ部屋に灯が點いた部屋はない。かう考へて間違ひはないそれが定量であらうが、メートルであらうが、そんな定量とかメートルとかは考に置

かれて居らない，便所の電氣は便所の位置が分つたら宜しい，梯子段は梯子段を踏外さぬ程度で好いといふのですから，これ以上電力の節約は出来ない，節約すれば死傷が起るといふことを申して居つた，この一例でも分るのであります。

又どんなに質素であるかと申しますと，私が知つて居る重役の人が，日曜日でありましたが動物園に私が行つて居りましたら，動物園のベンチに腰を掛け奥さんと御主人と子供三人が並びまして，奥さんがハンドバツグからパンの中にバタ，ジャムを入れたのを，サンドウイッチのやうなものを出して，檀那様は魔法壘からお茶を汲んで，それだけで晝飯をして居る，親子三人が50銭の入場券で日曜1日を楽しく暮して居る，御互は中の島公園のベンチで辨當を喰ふと大變恥しいやうに思ふ，かういふ氣分になることは少し悪い氣分であつて，こゝらが餘程ドイツの常々から質素であり，又非常に緊張して居るといふことを窺ふことが出来る，尤もヒットラーが政權を取りましてから8年，それから3年間位はヒットラーの思ふやうにならなかつた，さうすると後残りは5年しかない，ポーランドとか或は又フランスに出て居る軍票といふものは皆1昨年度の發行の軍票である。さうすると1昨年度に戦争が起るものとして軍票も出來て居れば何もかも出來て居る，たつた2年餘の間にこれだけの戦争の準備が出來て居るといふことは國民なり，ヒットラーのやり方は勿論であるし非常に緊張し又準備が出來て居つたといふことをはつきりと考へることが出来る，丁度この日，獨，伊の協定が出來た譯ですが，どうせ最後には英國が負けるものと考へるより仕方がないのですが，さうしますと歐洲といふものは獨，伊，それからしてソヴィエット，東洋では日本，それからアメリカ，これが世界の中で將來殘る國である，この間の産業この間の國力，或は資材といふものに付て今後非常に考へるべき必要があらうと思ひます，それですから殘る國はと云へばドイツ，イタリー，ソヴィエット，アメリカ，日本であります，どういふやうに日本がなつて行くか，これは非常に我々の考へなくちやならぬ，又總てに於て或は武力に於てでも，或は資材に於てでも非常に考へなければならぬ時が近く來るのでなからうか，それから

又この新體制に就て申しますれば、これはもう已むを得ないのである、千  
8百25年ですか、つまりウォーターローで英國が勝つた、それから百15年  
間英國が歐洲に霸を唱へた、世界に霸を唱へたから、自由主義であるとか  
個人主義であるとか、或は營利主義であるとか、議會主義であるとかいふ  
ことが世界一般を風靡し、今度獨、伊が勝つとすれば個人主義が、全體主  
義になるか、或は自由主義が統制主義になる、或は營利主義が公益優先主  
義になる、議會主義が翼賛主義になるといふことで、これは否應なく世界  
の風潮がさういふ風に然らしめるのであつて、日本もこの新體制は我々が  
かれこれ言う時代でない、新體制にはなるべく良い新體制であつて貰ひた  
いといふことを皆様と一緒に希望するのであつて新體制になることは逃れ  
得ないといふことを感じて居るのであります、甚だつまらぬことを申上げ  
まして失禮致しました。これで私の話を終ることに致します。



# 人造纖維の耐久性に関する實驗

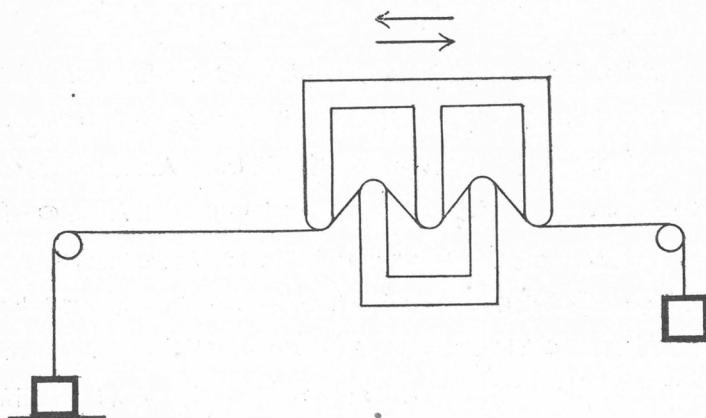
小 西 行 雄

纖維或は其の構成物に其の破壊強力に等しい外力が作用すれば破壊が起る。しかし破壊力より小さい力の下でも破壊することがある。疲労、磨耗の現象が起つてゐる場合がこれである。本講演では、人造纖維或は其の構成物の疲労、磨耗を、耐久性の問題を背景において研究した結果の一部を述べようと思ふ。研究の Schedule は人造纖維が人間の生活に始めて深く關與する形態即ち織られ、或は編まれた様式にあるものに就てより始め其より展開を行ふことにしたのである。このためには織布或は編物類が吾々の生活の中に於て疲労し、磨耗したものに就て、其を解析し、統計的に考察することが、甚だ重要であるが、斯うした試料の蒐集が案外に、殊に経験の明かな多くの試料の入手は絶対に爲し得ないので、勢ひ實驗室的に疲労磨耗の現象を實現して其を取扱ふにとまらなければならぬ。もつとも斯うした事情であるからとて、其に意義がないといふのではない。

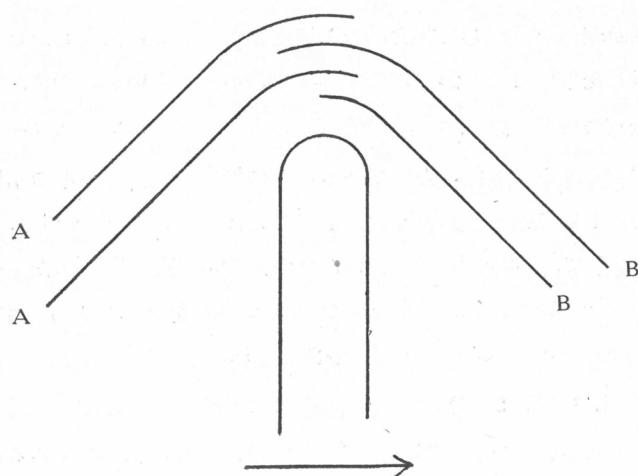
先づ織布の疲労、磨耗の實驗室的實現の方法として、アムスラー型試験機を使用することより始めたのである。この機械は吾國で標準の“摩擦試験機”であるやうな傾きが見られるが、もとはスキスの Alfred J. Amsler が考案して、1926年頃アメリカとカナダとから賣り出されたものであつて、本來 resistance of fabrics to abrasion を試験しようとする practical wear-testing machine であるといふことになつてゐる (Textile World, 1926, 2885)。事實この機械によつて生じる織布の外觀の變化は、少くとも其は、實際に遭遇する織布の傷み方に類似してゐる場合を含んでゐる。

實驗に使用したこの機械の要點は第1圖に示すやうな有様である。上は3枚、下は2枚の角を持たぬクロム鍍金金属齒のある Comb が試料の織布を挟んで往復運動を行ふ。試片には重錘によつて張力がかかるやうになつてゐる。金属齒の運動により起る間歇的な摩擦と曲げ、これに織布の張力

との組合せによる作用を本來は意圖したやうであるが (Textile World, Ibid), 實際には曲げの影響は殆ど考へる必要がないと思はれる。蓋し織



第 1 圖



第 2 圖

布は角のない歯に沿うて曲げられてゐて、且實驗に使用した試験機の歯の厚さは上が約 2.5mm, 下が約 3.0mm もあり、織布を構成してゐる纖維の太さに比して甚だ大きく、しかも纖維は曲線状になつて織布を形成してゐるから、織布の曲げに對しては纖維自身の曲げは銳敏でないから、纖維

は殆ど歪まない筈である。

摩擦は確かに歯のところで起る。この摩擦力の大きさは試料の張力に比例してゐる。

試片が紡績糸より成る場合には歯の運動によつて纖維相互の滑りが起り、糸が切斷しようとする可能性がある。この間の有様を模型的に第2圖に示した。歯の運動が矢の方向にあれば纖維Bは纖維Aより滑り抜ける。この滑り抜けるための力は纖維相互の摩擦抵抗、糸の表面では歯と纖維との摩擦抵抗に比例するわけである。糸の表面には歯による磨耗も起る筈である。これも纖維と歯のクロム鍍金面との間の摩擦抵抗に支配される。

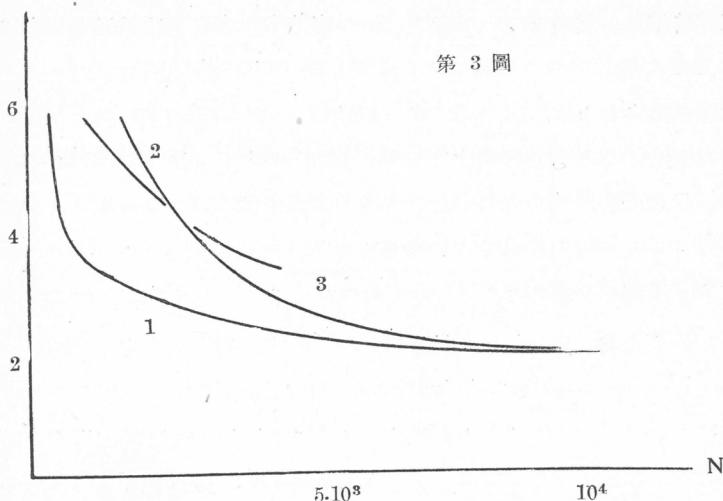
Comb の往復運動は 31/min の割で行はれ運動範囲（長さ15cm）の中部へ向つて速さが大きくなり、最大 14~15m/min になる。織布の破れは、織布にかゝつてゐる重錘の重さが大きくなき限り Comb の最大の速さの場所に當る中部で起る。重錘は Comb の運動と共に、Comb と試片間の摩擦力のために運動する。即ち Comb の運動方向に當る重錘は臺上に下り、他方の重錘は上り、Comb が試片の中部を通過する前は、其場所には張力なく、通過すれば一方だけの重錘だけが利いて來るのである。従つて試片の中部に於て疲労現象に影響のある Tension cycle の範囲の大きさは 1 の重錘で規定せられる。

試料たる織布は構造の最も簡単な平織原組織のもので、一般に用途多く且構成の最も單純な單糸よりなるものを市販品より得て、これに限つた。此處に述べないが双糸よりなる織布では些か有様が變つて來るのである。

試片の幅は 4cm とし、Comb の歯は、實驗の開始に先立つてアルコール、ベンゾール混合液で十分に拭ひ清潔であるやうに務めた。

第3圖の曲線のうち 1 は市販スフモスリンを温湯に浸漬し、水洗せずに其のまゝ常温乾燥したものを試験した場合に當り、縦軸は試片にかゝつてゐる重錘の一方の重さ S(kg) 横軸は試片が擦り切られるまでの回数Nである。この曲線は金属材料の疲労曲線に似てゐる。S には漸近的な最小値が存するやうに見えるが、これは金属材料の場合に做へば疲労の限界と呼ぶべきものであらう。

S kg



このス・フモスリンを構成してゐる單纖維の材料力學的性質の一部を第1表に示す。もつとも今の場合單纖維のこの性質の影響に就て述べる積りはない。

第 1 表 單纖維の性質

織度 2.4 デニール 強力 3.27 g 伸度 18.5%

織布の強力と其織布の、張力のかゝつてゐる方向の斷面積と等しい斷面積の單纖維の強力との比を織布の強力有効率とすれば、この織布では其値は 44.8% である。この値を出すために測定する織布の強力と單纖維の強力とは夫々全然異なる試験機で求められてゐることには注意しておかなければならぬ。

このス・フモスリンをアルコールベンゾール混合液で約 7 時間熱時で脱脂して、其に就て得た S-N 曲線が 2 である。明確な相違が現れて來て、同じ S に對する N は未脱脂物に比して大きくなる傾向がよく分る。

また未脱脂物を樹脂酸 アンモン 0.3% 溶液で處理して乾燥したもの、曲線も脱脂物の曲線に似て來る。何れの場合も單纖維の強力伸度、織布の

有効率には變りがないと云つてよい。樹脂酸アンモン處理は、其の溶液に常溫で浸漬し、過剰液を一定條件でマングルによつて除き残液量が被處理物の重量に等しいやうに圖つた。後でも種々の處理を記すが、すべてこれに準じてゐる。

以上のやうな結果に潜む事情は纖維相互の摩擦抵抗の變化を見れば理解される。記述の簡略のため以下ではこの摩擦抵抗を  $\mu$  としよう。其上に必要なのは試験機の機能より容易に分るやうに、運動してゐるクロム鍍金面に對する纖維の摩擦抵抗  $\mu'_m$  である。

第 2 表

番 號	(1)	(2)	(3)
$\mu$	0.79	1.00	0.96

(2) の  $\mu$  が 1.00 となつてゐるのは脂肪物の其が標準になつてゐる意味である。以下でもすべてこれに準じる。

靜止の摩擦抵抗  $\mu$  の測定は櫻田、辻兩氏の方法（人絹界 6,634）を踏襲し、被摩擦面を跨ぐ糸が動き始める際の、糸の各の側の張力の對數の差を以て目安とした。紡績されてゐる纖維に就ての摩擦抵抗としては、其が短纖維であるがために取扱ひが困難であるから、表面の同様な人絹糸を以て實験を行ひ、其結果を其のまゝ流用するのであるが、(2)或は(3)（また第3, 4表の場合でも）を構成してゐる短纖維、しかも元來何かの不明の物質が附いてゐるために、類似の表面をもつ人絹糸を求め得ない短纖維に就ての摩擦抵抗は次のやうにして知らうとした。(2) を脱脂して、其に種々の物質を附着せしめて變化させた摩擦抵抗の値と、一方脱脂人絹糸を夫々同物質で同一條件で處理して、其によつて變化した摩擦抵抗の値との關係より、推察したのである。運動してゐるクロム鍍金面に對する摩擦抵抗は摩擦面たるクロム鍍金棒を廻轉し、其に跨る糸の一方の張力に釣合ふ他方の張力をスプリングバランスで測り、この 2 の張力の對數の差を目安とする。スプリングバランスはこの際振動し易く、あまり精しいところは判然しない傾向がある。

第 3 圖と第 2 表とを並べてみれば、 $\mu$  の大きい方が一般に N が多いこ

となるが、 $\mu$  が大きければ纖維は滑り抜けにくいであらうからこのことは説明がつく。一方  $\mu'_m$  の変化は測定しても、あまり現れて來ないのであつて、これは一見奇妙であるが、實際は相違があつても、其はあまりに小さくて、測定の方法の性質上出て來なかつたとも思はれる。

脱脂物に樹脂酸アンモン 0.3% を附けても  $\mu$ ,  $\mu'_m$  何れも夫々に近い値となりまた N の大きさも似てゐると云へる。もつともこれは S の高い場合であつて、S が低くなれば意味のある相違が見られる。この議論は別の機會に譲る。

未脱脂物に附着して樹脂酸アンモンのやうに N を高める物質は他にも少くない。次表は其の例である。

第 3 表

附着物質	N の増加 (脱脂物の N = 1.0)	
BaSO <sub>4</sub>		5.8
BaWO <sub>4</sub>		4.1
アンスラキノンモノスルfonyl 酸	3%	
ソーダ + NaCl (ca 20%)		3.0
タンニン		1.9
NaCl	0.6%	1.7
フェナנסレン	3%	1.2
市販防水剤(バラフィン + カゼイン(少量)? )	0.3~1.5%	
醋酸アルミナ	3%	1.0
醋酸バリウム		

これ等の N の増加は S = 5kg の場合の値で、樹脂酸アンモンでは其値は 4.5 になる。フェナنسレンは樹脂酸がヒドロフェナנסレン誘導體であることから調べたのである。次に  $\mu$  が未脱脂物の場合より増加してゐることを示す。

第 4 表

附着物質	$\mu$
BaSO <sub>4</sub>	0.97
BaWO <sub>4</sub>	0.96

アンスラキノンモノスルフオン酸	0.94
ソーダ + NaCl (Ca20%)	
タンニン	0.89
NaCl	0.86
市販防水剤(パラフィン + カゼイン(少量)?)	0.79 0.3~1.5%
原末脱脂物	0.79

$\mu'_m$  にはあまり變化が認められないのは、前に述べたところと等しい。以上のこととは摩擦抵抗をあまり低くしない物質の纖維表面に存する場合であるが、反対に摩擦抵抗を減少させる物質の影響はどうであらうか。このやうな例としてC鎖の長い物質 ( $C_{18} \sim C_{16}$ ) で脱脂ス・フモスリンを處理した結果が次の表である ( $S=5\text{kg}$ の場合)。

第 5 表

Nの減少(脱脂物のN=1.0)

附着物質	附着物質量	
	0.3%	3.0%
マルセル石鹼	0.063	0.065
高級アルコール製品	0.072	0.071
高級アルコール硫酸エステルソーダ鹽	0.069	0.074
高級鹽基製品	0.047	0.042
ヴエランP F	0.065	
パラフィン	0.49	0.45

$\mu$  を観察すれば低下が認められる。

第 6 表

附着物質	附着物質量	
	0.3%	3.0%
マルセル石鹼	0.38	0.41
高級アルコール製品	0.38	0.34
高級アルコール硫酸エステルソーダ鹽	0.34	0.37
高級鹽基製品	0.27	0.24
ヴエランP F	0.28	
パラフィン	0.61	0.59

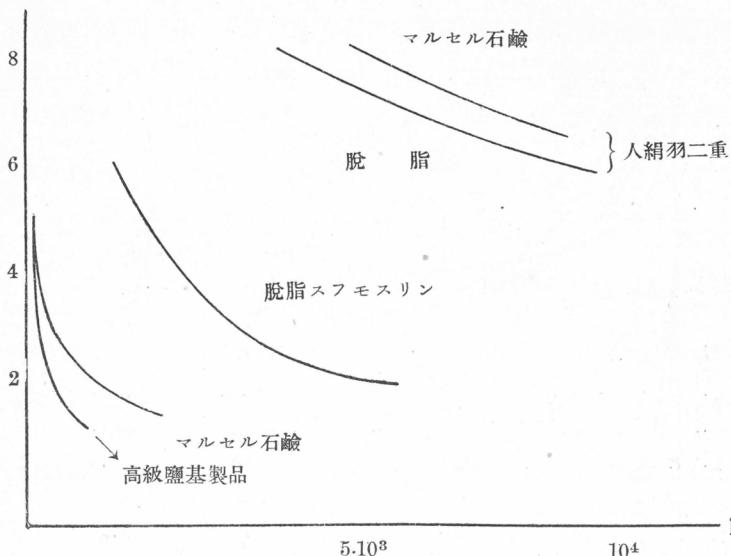
一方  $\mu'_m$  にはやはり前に述べたやうに未處理纖維に比してあまり變化が現れない。またこれ等の場合纖布を形作る單纖維の強伸度には變化はない。

いと云つてよい。織布有効率にもあまり變化がない。

上のやうな減摩的に作用するとされてゐる物質は、織られてゐる紡績單糸の形になつてゐる人造纖維相互間に減摩的に働き、しかも其がNの減少となつて現れる結果になつてゐることとは次の S—N 曲線をみれば更によく分る。

S kg

第 4 圖

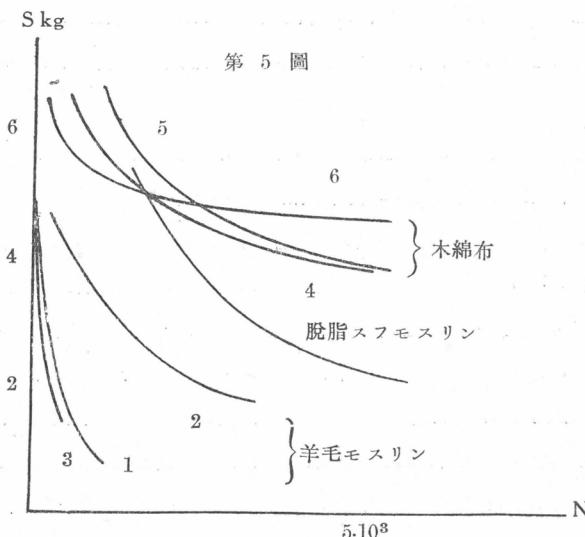


Gurney, Davis (Text. Inst. 23, T 201.) は綿布のアムスラー試験機で擦り切れるまでの回数は、試料の強力のみに支配されるといふ結論を得てゐるが、上の事實はこれに對比すべき事柄であると思はれる。

滑りに對して人造纖維の表面の抵抗の容易に低下し得て、おそらくはこれは纖維が固体であることに起因するのであらうが、假令織布強力にはさして影響するところは少くとも、人造纖維が紡績單糸構成物となる限り、擦れに對して顯著に悪く變化を生じることに就ては留意すべきであらう。紡績單糸より成らない人絹羽二重では減摩的に作用するマルセル石鹼でS—N曲線は右へ移動するのである（第4圖参照）。運動摩擦抵抗の前述の測定方法では減摩剤、今の場合のマルセル石鹼に就ても、其の影響を明ら

かに観察し得なかつたが、有やうは人絹羽二重では疲労と磨耗のみで、繊維相互の滑り抜けは起らないから、この方法で測り得ない程の、マルセル石鹼による運動摩擦抵抗の減少、ひいては磨耗の減少であつても、其が其減摩剤の繊維相互の滑り抜け増進作用に蔽はれないので少いながら現れて來たまでゞあらう。

次に目を轉じて天然纖維紡績單糸製品に就てみる。天然纖維のうち纖維表面に特徴のある羊毛及び木綿の場合を取り上げよう。第5圖は比較的た



めに脱脂ス・モスリンの曲線を描き入れた羊毛モスリン、木綿布のS—N曲線である。この3の織布は糸の太さ、撚、断面積は互に似てゐる。

先づ羊毛モスリンに就てゞあるが、(1)は市販品を温湯に浸し、水洗せず乾燥したもの、(2)は其を熱アルコール、ベンゾール混合液で脱脂したもの、(3)はマルセル石鹼3%をつけたものである。脱脂物は然らざるものより試験機で擦り切れ難い。1, 2, 3を形成してゐる糸に就て相互の摩擦抵抗を調べてみれば、次のやうに脱脂物の(2)が最大である。

番号	(1)	(2)	(3)
$\mu$	0.80	1.00	0.71

この場合ス・フ單糸の際のやうに短纖維間の  $\mu$  測定の間接法もないから、糸に就ての値を示したのである。クロム鍍金面上の運動摩擦の抵抗は 3 の場合を通じてあまり相違がみられない。斯うしたことはこの羊毛モスリンでもス・フモスリンと等しく纖維の滑りの難易がNを支配してゐることになる。このモスリンの羊毛纖維を検鏡すれば典型的な鱗片構造が見られる。しかしこの典型的な鱗片様凹凸構造も纖維の滑りを妨げる程ではないことが明らかになつた。この羊毛纖維の捲縮は其の曲率や捩率が小さく、或は糸を1週する長さに就てみれば其範囲では纖維は直線に近いと云ふ方がより説明的であるかもしれないが、とにかく捲縮の影響を論ずるに足る程でなかつた。

木綿の場合で、これは漂白綿布であるが、市販品を糊抜きを施して温湯で十分に洗ひ乾燥したものを(4)、其を熱アルコール、ベンゾールで脱脂したものを(5)、更にマルセル石鹼3%を附けたのを(6)とする。第6圖のS—N曲線 4, 5, 6 に於て注意すべきことはマルセル石鹼附着試料のNが脱脂物の其より小さくない範囲があることである。しかもこれはSの相當大きいところに起つてゐる。この事は低くない張力の下でも表面の滑りの影響に打勝つ因子が木綿纖維にあることを意味する。この因子は木綿纖維の捩れであらう。この捩れは纖維が糸を1週する長さに比して小さいので纖維相互の滑りに對して、Sの十分に大きくない限り纖維表面の粗滑に關するところが少く、立體的に障害を與へてゐると考へられる。この1證左は苛性ソーダ(18%)で其綿布を處理して、纖維の捩れを取れば、S—N曲線はマルセル石鹼によつて常にNの小なる方へ移されてしまふのである(第6圖)。

なほ木綿の場合でも、羊毛の場合と同じ理由から糸の摩擦抵抗のみを觀察したが、マルセル石鹼で糸相互間の其の減じることは他の場合と等しい。

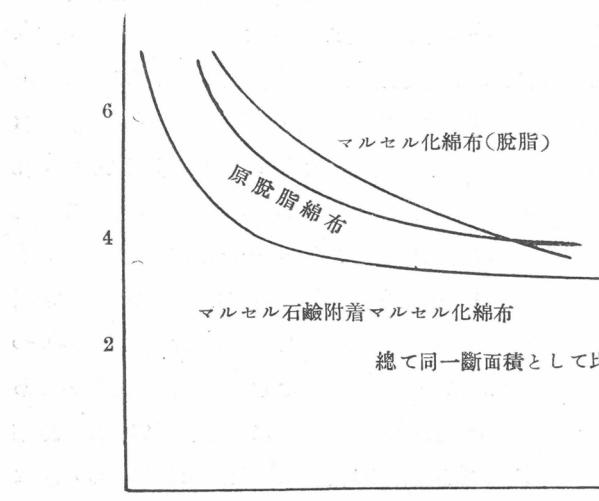
番號	5	6	7	マルセル化 物 (脱脂)	マルセル石鹼附 着マルセル化物
$\mu$	0.74	1.00	0.59	1.00	0.73

運動してゐるクロム鍍金面への摩擦抵抗はやはりマルセル石鹼によつて

あまり變らない。

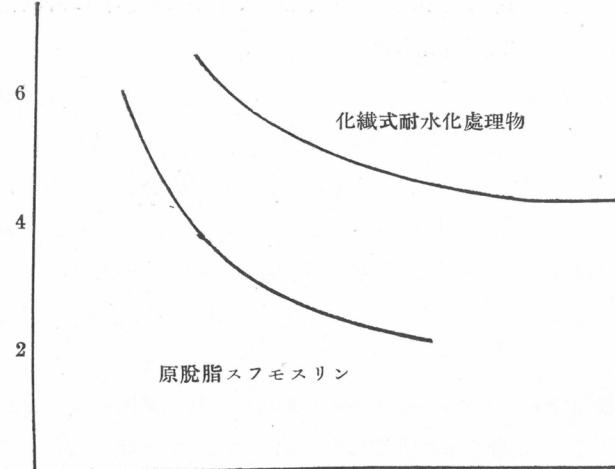
S kg

第 6 圖



S kg

第 7 圖



$5 \cdot 10^3$

$10^4$

化織式耐水化處理による變化

強 力 伸 度

乾 濕 乾 濕

	原	處理	原	處理	原	處理
單纖維	3.27g	4.84	1.38g	3.68	18.5%	23.8%
織 布	13.2kg	20.1	4.5kg	14.1	17.3	23.9

前に實驗に用ひた脱脂スフモスリンに化纖式耐水化處理（これに就ては前に此講演會で述でたことがあるが、今の場合の處理方法は其をいくらか變更したもの）を施せば、S—N 曲線は未處理物より、N の大きい方へ遷る。第 7 圖はこれを示す。この場合纖維間の摩擦抵抗  $\mu$  は第 6 表のマルセル石鹼附着の場合程までに下つてゐるのである。然るに S—N 曲線が右遷したのは何故か。いま處理せられた織布より單纖維を解し取つてみれば、其には糸の構成に與つてゐる形態通りの細かい捲縮が顯れてゐる。しかもこの捲縮は伸び難く、引き伸ばすには 2.4 デニールの單纖維で約 0.3g を要する。この程度は纖度が 3—4 倍もある羊毛の著しい捲縮を伸ばす場合に匹敵してゐる程に極めて大きい。糸を構成してゐる纖維に力がかゝつて、纖維が相互に滑り抜けるには一度直線状にならなければならぬであらうが、化纖式耐水化處理物ではこの抵抗が甚だ大きく、要するに單纖維の小空間形態の崩れに對する抵抗が纖維の滑り抜けを阻止してゐると思はれる。即ちこれも纖維の表面の滑りへの立體的障害の 1 例である。以上の事實よりすれば、製品の耐久性に關聯した立場よりみて、纖維の外的構造には有利なものが有ることが明瞭に分つた。

# ヴィスコース人造纖維の動物質化

化學研究所囁託 吉 武 春 男

曩に本會の講演會に於て、堀尾博士は、ヴィスコース人造纖維の動物質化の重要性を強調し、且それに関する新しい方法を提出した。茲に動物質化とはヴィスコース人造纖維の染色性を羊毛或は絹の如き動物纖維と同様となし、酸性染料に對する着染性を與へることである。又それに關する新しい方法とはヴィスコース人造纖維を豫めアニオン活性に齎した後、更に之をカチオン活性物質で處理して纖維に安定な陽荷電を與へ、酸性染料に對する著染性を高める方法である。

この動物質化の方法がヴィスコース法の階數を増すことなしに、其製造工程中にも施行することが出来るし、又何等特別の加工技術を要することなく、既に出來上つた絲或は布に後處理的に容易に應用出来るし、又斯くて動物質化された纖維は酸性染料に對して優秀な着染性をもつことは既に報告した通りである。

今回は主として動物質化の主要な目的である染色上の問題に就て其後の研究結果の概要を述べたいと思ふ。

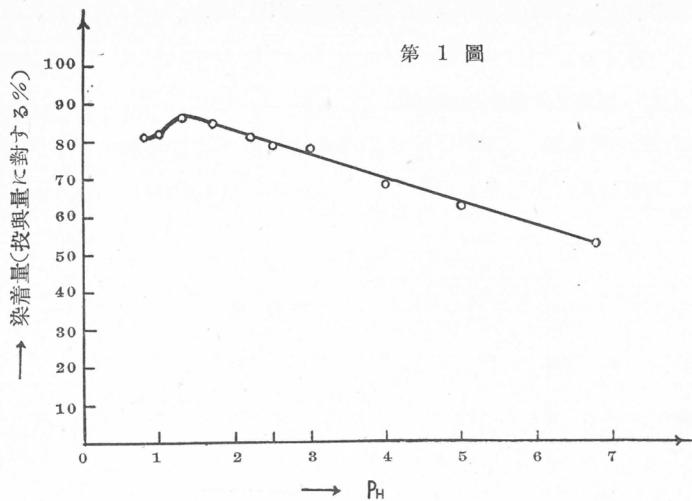
## I. 動物質化纖維の酸性染料に對する染色性

カタノール及臭化ビリヂニウムセチルを使用することにより後處理的に動物質化した人造絹絲の酸性染料に對する染色性に就ては、既に其一部を前回の講演會に於て報告した。今其後の研究結果を之に敷衍して述べると次の如くである。

### (1) 染浴の $P_H$ と染着量との關係

第1圖に示す如く、動物質化纖維の染料吸着量は染浴の $P_H$ の減少と共に增加し、 $P_H 1.3$  に於て最大の値を示す。この關係は羊毛の場合に酷似してゐる。

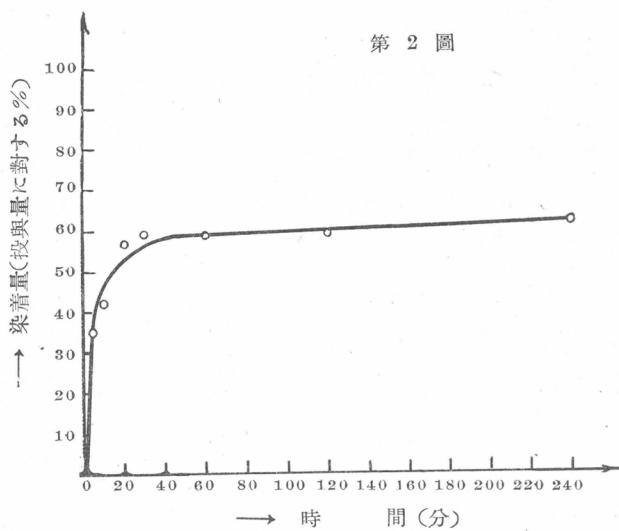
※動物質化纖維 Artilana (Glanzstoff) は  $P_H 2.0 \sim 2.3$  で最大の着染性を示すと記載されてゐる。(P. Eckert; Klepzig's Textil-Zeitschr., 41, 624 [1938])



染料 Ponceau R 7%<sub>100</sub>, 濃度0.1%, 液量50倍, 溫度50°C, 時間30分

#### (2) 染 色 速 度

染色速度は可成り迅速であり, 溫度 50°C, 染浴の  $P_H$  2 の條件では30分で大部の染色は完了する。これは第2圖に示す。この現象は羊毛と稍異なる

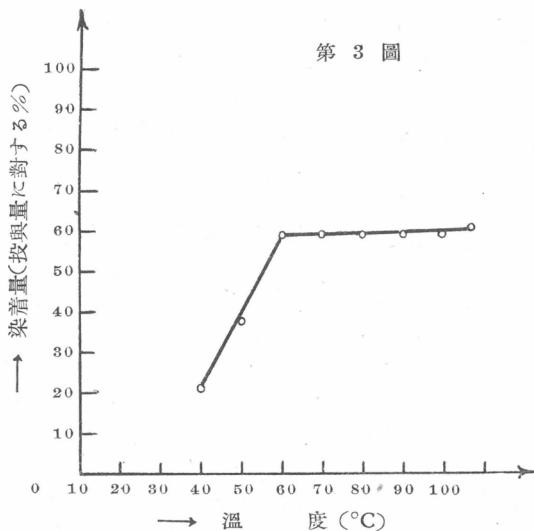


染料 Ponceau R 7%<sub>100</sub>, 濃度0.2%, 液量50倍,  $P_H$  2

ものであるが、Courtauld 社の動物質化纖維 Rayolanda W. D の場合とよく一致する。(H. A. Thomas; J. Textile Inst. 30, P. 181 [1939])

#### (3) 溫度と染着量との関係

第3圖に示す如く、 $50^{\circ}\text{C}$ 迄は染着量は溫度と共に増加するが其以上の溫度では増加も減少もしない。これは羊毛と可成り相違して居る。



染料 Ponceau R 7%<sub>100</sub>, 浓度0.2%, 液量50倍, 時間30分, pH 2

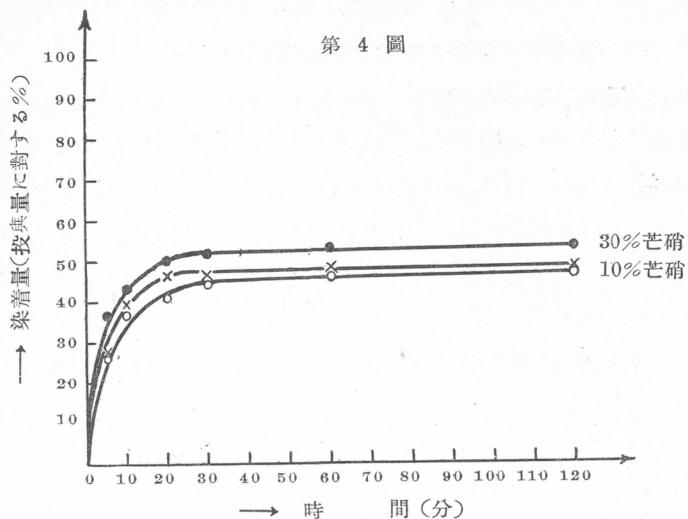
#### (4) 芒硝の添加と染着量との関係

第4圖は芒硝の添加が染着量に及ぼす影響を時間的に調べたものである。即ち芒硝の添加量に応じて染着量は僅に増加する。この關係は羊毛の場合と幾分趣を異なる。

#### (5) 高級アルコール硫酸エステル鹽の添加と染着量との関係

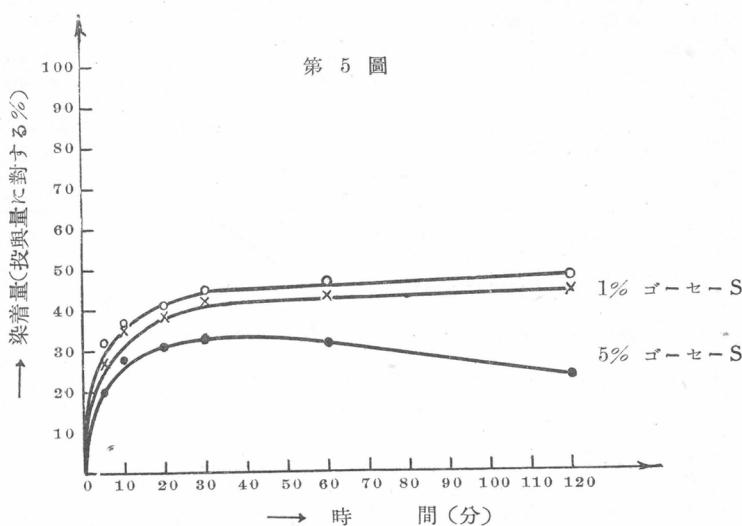
第5圖は高級アルコール硫酸エステル鹽としてゴーセー S (大阪合同製品)を用ひ、この添加が染着量に及ぼす影響を時間的に調べたものである。圖に見られる様に、ゴーセー S の添加量に応じて染着量は減少する。この現象は動物質化の理論より豫想せられるもので、且羊毛の場合と一致する。

第4圖



染料 Ponceau R 7%<sub>100</sub>, 濃度0.2%, 液量50倍, 溫度50°C,  $P_H$  1.8

第5圖



染料 Ponceau R 7%<sub>100</sub>, 濃度0.2%, 液量50倍, 溫度50°C,  $P_H$  1.8

之を要するに動物質化纖維の酸性染料に対する染色的性質は二、三の點即ち染色が速やかに行はれること、比較的低溫度にて染色が完成せられることを除き、羊毛、絹の如き動物纖維の染色性に著しく接近して居ること

が判る。

## II. 動物質化纖維と羊毛混交物の同色染

動物質化纖維と羊毛とを酸性、酸性媒染々料の如き羊毛用染料を以て、同時に同一の色相に染色することは動物質化の主要な目的の一つである。その爲めには染料の選擇、染色條件の吟味等の必要なことは言ふ迄もない。そこで市販酸性染料124種、酸性媒染々料90種（構造類似のものは可及的に重複を避けた）に就て實驗を行い、同色染の目的に適する染料、其染色條件を選択した。

茲に實驗に用ひた動物質化纖維は、市販ス・フ絲を次の如き條件により、後處理的に動物質化したものである。

第 1 表  
市販ス・フ絲の動物質化處理條件

アニオニ化		カチオニ化			
カタノールON	10%				
炭酸曹達	5%				
食鹽	30%				
液量	20倍	液量	20倍		
溫度	80°C	溫度	80°C		
時間	3時間	時間	30分		

この動物質化纖維と羊毛とを等量宛採り、夫々一定の條件の下で同時に染色し、兩纖維の色相を比較した。

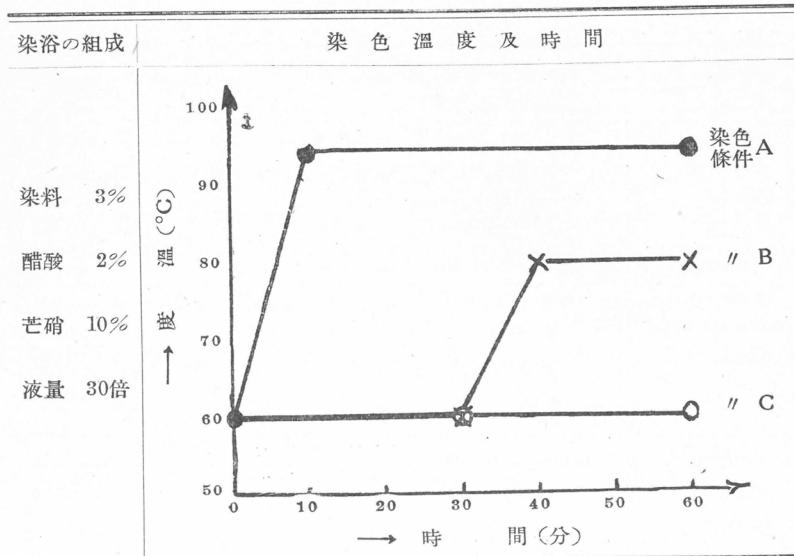
### （1）酸性染料に依る場合

第2表に示す如く、染浴の組成は一定とし、染色の溫度及時間をA, B, Cの如く三種とし染色を行つた。

Palatine Fast 及 Neolan 染料に對しては、其染色法の特殊性を考慮して普通羊毛染色法を其儘採用した。（染色條件Dとす）。即ち 染料3%，硫酸5%，液量30倍の染浴で 60°C に於て染色を初め、同溫度で20分間操作した後、溫度を高め、10分にして 95°C に達せしめ30分間染色を行つた。

以上の如き4種の染色條件によつて、動物質化纖維と羊毛とに同色を與へる染料は夫々次の如くである。

第 2 表  
一般酸性染料染色條件



第 3 表

色 相	染 料 名	Schulz 染料番號
染色條件 A に適する染料		
Yellow	Quinoline Yellow extra Conc.	918
Yellow	Polar Yellow 5G Supra	734
Yellow	Polar Yellow R Supra	—
Yellow	Erio Flavine 3G Supra	732
Orange	Sulphon Orange G 3% <sub>100</sub>	—
Orange	Polar Orange GS Conc.	486
Red	Solar Fast Red 3G	—
Red	Brilliant Scarlet DH Conc.	253
Red	Supranol Scarlet G 7% <sub>100</sub>	—
Red	Erio Fast Purple A	—
Red	Acid Light Scarlet GL	—
Blue	Wool Fast Blue BL 4% <sub>100</sub>	974
Blue	Brilliant Indocyanine 6B	—
Blue	Brilliant Milling Blue B Conc.	—
Blue	Supramine Blue FB 6% <sub>100</sub>	—

Blue	Polar Brilliant Blue GAW Conc.	—
Blue	Polar Blue G Conc.	—
Blue	Wool Blue JB	—
Blue	Pontacyl Fast Blue R	247
Blue	Pontacyl Wool Blue GLK	—
Blue	Wool Blue SS Conc.	—
Blue	Brilliant Wool Blue GR Conc.	—
Violet	Solar Violet 4BN Conc.	806
Violet	Solar Violet 5BN Conc.	"
Violet	Azo Acid Violet ALX	—
Violet	Silk Violet PR 7% <sub>100</sub>	—
Violet	Acid Violet RN	—
Green	Alkali Fast green 3G 2% <sub>100</sub>	—
Green	Pontacyl Dark Green B	—

#### 染色條件Bに適する染料

Yellow	Metanil Yellow	169
Orange	Polar Orange R Conc.	367
Red	Solar Fast Red 6B	110
Red	Solar Red PG	379
Red	Polar Billiant Red B Conc.	—
Red	Erio Fast Floxine BL Supra	—
Red	Ponacyl Light Red BLK	—
Red	Pontacyl Carmine 2BK	—
Blue	Solar Cyanine 5R extra	552
Blue	Erio Fast Blue AB	—
Violet	Pontacyl Fast Violet 10 BK	804
Green	Brilliant Milling Green NS	—
Green	Erio Green B Conc.	777
Green	Erio Virdine B	767
Green	Pontacyl Green SON	836
Brown	Supramine Brown R 80% <sub>100</sub>	—

#### 染色條件Cに適する染料

Yellow	Brilliant Yellow high Conc.	—
Yellow	Tartrazine NS Conc.	737
Orange	Solar Light Orange GX	39
Red	Rocceline NS Conc.	206
Red	Silk Scarlet	224
Red	Solar Scarlet R	—

Red	Solar Scarlet 3XN	—
Red	Solar Rubine extra	208
Red	Ponceau R 7½ <sub>100</sub>	95
Red	Brilliant Croceine BX	539
Red	Brilliant Scarlet 3RJX	—
Red	Supranol Brilliant Red G 6½ <sub>100</sub>	—
Red	Supranol Brilliant Red 3B	—
Red	Anthosine 5B	51
Red	Polar Red RS Conc.	379
Blue	Solar Pure Blue VX	826
Blue	Patent Blue N 5½ <sub>100</sub>	"
Violet	Pontacyl Violet RLK	103
Green	Pontacyl Green BLK	764

染色條件 D に適する染料

Yellow	Palatine Fast Yellow GRNK	—
Yellow	Palatine Fast Yellow R	—
Pink	Palatine Fast Pink G	—
Orange	Palatine Fast Orange GN	—
Red	Palatine Fast Red RN	—
Blue	Palatine Fast Blue BN	—
Green	Palatine Fast Green BLX	—
Grey	Palatine Fast Grey B	—
Yellow	Neolan Yellow GR	—
Pink	Neolan Pink B	—
Pink	Neolan Pink G	—
Orange	Neolan Orange RS Conc.	—
Orange	Neolan Orange G	—
Red	Neolan Red R	—
Blue	Neolan Blue B	—
Blue	Neolan Blue G	—
Blue	Neolan Navy Blue R Conc.	—
Violet	Neolan Violet B 7½ <sub>100</sub>	—
Green	Neolan Green B	—
Green	Neolan Green BL Conc.	—
Black	Palatine Fast Black GOO	—

尙黒色酸性染料 Solar Fast Black 8BK, Sulphon Cyanine Black BB, Palatine Black 4B に對しても、染色條件を適當に採ることに依り動物質化纖維を羊毛と同程度に黒色に染色する事を得た。

以上の如く染色溫度及時間を適當に調節することに依り多數の酸性染料を以て、動物質化纖維と羊毛とを同時に同色に容易に染色する事を得た。

#### (2) 酸性媒染々料に依る場合

酸性媒染々料の場合は、其染色法の特殊性を考慮して、普通羊毛染色法を其儘採用した、即ち染料の種類に應じて、次の3染法を適用して實験を行つた。

##### (a) クロム後處理法（適用した染料は90種）

染料3%，醋酸2%，芒硝10%，液量30倍の染浴を以て、95°Cに於て90分染色した後、一旦纖維を引上げ、染浴に重クロム酸加里1.5%を添加し、再び前の纖維を入れ、95°Cに於て30分クロム處理を行ふ。

##### (b) 媒染法（適用した染料は28種）

重クロム酸加里1.5%，酒石英1.5%液量30倍の媒染浴を以て、60°Cに於て30分、更に溫度を高め、95°Cとし30分間媒染したる後水洗し染色に移す。染色は染料3%，醋酸2%，液量30倍の染浴中にて、95°Cに於て、60分間施行する。

##### (c) クロム浴混染法（適用した染料は14種）

染料3%，重クロム酸加里1.5%，醋酸2%，芒硝10%，液量30倍の染浴に於て60°Cにて染色を初め、30分間操作した後、溫度を高め、10分にして95°Cに達せしめ60分間染色を行ふ。

以上の如き染色法に依り、動物質化纖維と羊毛とを同時に同色に染色する染料は夫々次の如くである。

第 4 表

色 相	染 料 名	Schulz 染料番號
クロム後處理法に適する染料		
Yellow	Sunchromine Yellow MD	—
Yellow	Eriochrome Flavine R Conc.	—
Yellow	Chome Fast Yellow RD	432
Yellow	Anthracene Yellow C	330
Red	Chrome Fast Red 2G	—
Red	Diamond Red C	—
Blue	Chrome Fast Brilliant Cyanine R	—

Blue	Chrome Fast Cyanine B	240
Blue	Chromal Blue G	839
Blue	Alizarine Fast Blue BHG	—
Blue	Alizarine Fast Blue B 7% <sub>100</sub>	—
Blue	Alizarine Cyanol Green Blue B Conc.	—
Violet	Eriochrome Brilliant Violet B Supra	—
Violet	Azol Printing Violet RR extra	—
Violet	Chromoxane Brilliant Violet SB 4% <sub>100</sub>	—
Green	Eriochrome Green SOR Conc.	583
Green	Gallo Virdine FF	—
Green	Alizanine Cyanine Green 5G	—
Brown	Omega Chrome Brown P	—
Grey	Acid Alizarine Grey	—
Black	Chrome Blue Black RC	—
Black	Chrome Black AH	—
Black	Eriochrome Black T Supra	241
Black	Eriochrome Black DG Conc.	—
Black	Diamond Black FOO	614

#### 媒染法に適する染料

Yellow	Eriochrome Yellow 6G	—
Yellow	Anthracene Yellow C	330
Red	Chrome Fast Red 2G	—
Red	Chrome Fast Red B	742
Red	Anthracene Red	429
Violet	Chromoxane Brilliant Violet BD 5% <sub>100</sub>	—
Black	Diamond Black FOO	614

#### クロム浴混染法に適する染料

Yellow	Eriochromo Flavine A Conc.	258
Yellow	Anthracene Yellow C	330
Blue	Chromal Blue G	839
Blue	Alizarine Sky Blue B 7% <sub>100</sub>	1199
Green	Alizarine Cyanine Green 5G	—
Orange	Metachrome Orange 4RL	—
Blue	Metachrome Brilliant Blue BL 5% <sub>100</sub>	—
Black	Metachrome Blue Black BBX	—

以上の内黒色染料は、染料10%，醋酸4%，芒硝20%に夫々増加したのみで他の條件は變へなかつたが動物質化纖維を羊毛と同程度の黒色に染色

することを得た。

斯くして何等特殊の染色法を採用せずに普通羊毛染色法に依り多數の酸性媒染々料を以て所期の目的を達することが出來た。この場合染色溫度及時間を適當に調節すれば尙多くの染料を以て同色染の目的を達することが出来るであらう。

### III. 動物質化纖維染色物の染色堅牢度

前回の講演會で述べた様に、中性或は酸性の水に對する堅牢度は羊毛や絹の場合と殆んど等しい。特に茲に問題となるのは洗濯、日光及摩擦に對する堅牢度である。

之に關して前記した酸性染料 124 種、酸性媒染々料 90 種の各々に就て、同一條件で動物質化した後染色し種々な堅牢度を羊毛及絹と逐一比較検討した。この多くの試験結果の概要を述べたいと思ふ。

#### (1) 洗濯に對する堅牢度

##### 酸性染料の場合:

0.5% 石鹼溶液を用ひ、60°C に於て 15 分間處理して洗滌に對する堅牢度の試験を行つた結果によれば、一般動物質化纖維の染色は概して不堅牢で堅牢度は羊毛よりも低く、絹と同等か或は夫以下である。然し處理溫度の低い場合、例へば 30°～40°C では僅に脱落のある程度であり、實用に堪へるものと考へられる。之に反して 80°C 或は夫以上の溫度では染料は殆んど脱落する。

石鹼の代りに炭酸曹達の如きものを用ひた場合は、其 0.5% 溶液で 60°C に於て 15 分間處理しても、羊毛に餘り遜色のない堅牢性を示した。

Palatine Fast 及 Neolan 染料の如き堅牢染料に對しては、絹或は羊毛と殆んど等しい堅牢性を示した。

##### 酸性媒染々料の場合:

堅牢度試験は、0.5% 石鹼溶液を使用し、80°C で 15 分間處理する方法を採用した。之によれば、一般に動物質化纖維の染色は堅牢であり、羊毛と比べても餘り遜色を示さず、絹と同等である。

石鹼の代りに、炭酸曹達を用ひた場合は、羊毛に匹敵した堅牢性を示した

## (2) 日光に對する堅牢度

日光に對する堅牢度の試験は全染料を通じ、日光に直接曝露し、標準染布 (Methylene Blue B) が規定の程度に褪色する迄行ふ方法を採用した。

酸性染料の場合：

酸性染料に依る動物質化纖維の染色は、羊毛と同等か、或は夫以下であり、絹と殆んど等しい堅牢性を示した。

Palatine Fast, 及 Neolan 染料に依る染色は、絹或は羊毛と殆んど等しく堅牢であつた。

酸性媒染々料の場合：

酸性媒染々料に依る動物質化纖維の染色は、日光に對して充分堅牢であり、羊毛或は絹に匹敵した堅牢性を示した。

## (3) 摩擦に對する堅牢度

摩擦に對する堅牢度は、染色操作に著しく左右されるものであり、未だ詳細には検討して居ないが、低溫度で短時間に染色したものは、概して不堅牢であるが、高溫に於て長時間染色する時は、この缺點は可成り改善されることを認めた。

以上之を要するに、動物質化纖維は、それが Palatine Fast, Neolan 及酸性媒染々料を以て染色せられた場合は石鹼洗濯に對して堅牢であるが酸性染料で染色せられた時は、未だ充分でない。然し酸性染料は元來其使用法が簡単なこと、美麗な色相を與へるといふ事のために賞用せられるもので、特に石鹼洗濯堅牢性の要求せられるものには避けられるのが普通である。この意味に於て如上の缺陷は實用上大して差支へないと思はれる。然しこの缺點の除去に就ては今後尙研究を續けたいと思ふ。

また此の動物質化纖維は直接染料に對する着染性をも若干増大するだけではなく色彩を極めて美麗となし、織物に特別の觸感と優良な風味を與へる利點がある。

終りに實驗に際し終始懇篤なる御指導を賜つた堀尾博士に厚く感謝致します。

# 無老成 ヴィスコース 人造纖維の 製造と性質

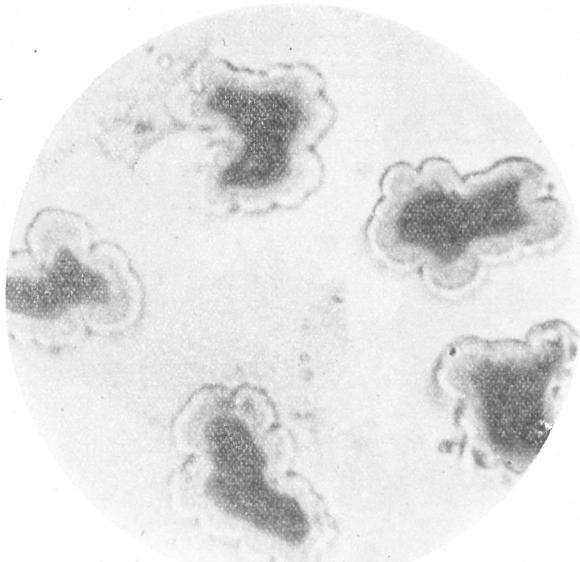
堀 尾 正 雄

於 田 博 之

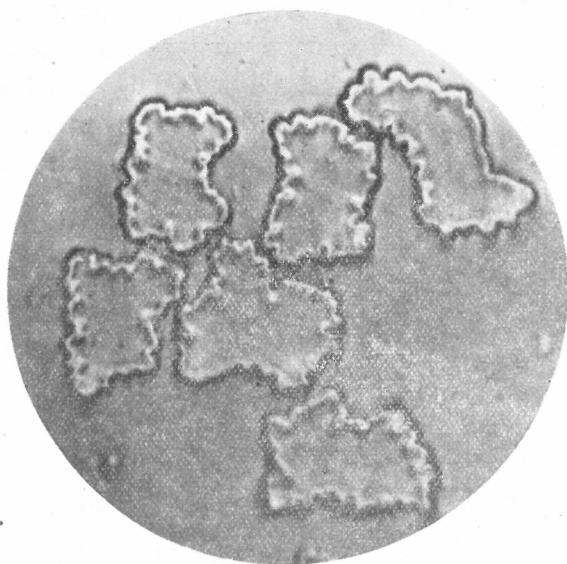
人造纖維の性質は今や日に日に改良されつゝあるが今後尚改良し、解決されねばならぬ點が多く残されてゐる。此の中には紡績及機織に關聯した項目が多く最早フアイバー自身丈の研究に限定することは出來ない。紡績されて絲となり、機織されて織物となり更に一般の用途に使用されて満足な結果を得るために顧慮せねばならぬ性質は極めて多い。其の内でも人造纖維として特に要求される點は所謂強さである。然し強さと稱される言葉の中には種々な實際的な内容が包含されてゐる。即ち或荷重に對する抵抗性も亦強さの一つであるが多くの場合は限界内の使用の條件下に於ける耐久力が重大な意義を持つ。前刻小西氏の報告から分る如く簡単な數字或測定値を以て種々なる内容の強さを表現することは不可能である。所詮最も簡明な切斷強度が代表的數字として選ばれる。互に比較し得べき條件の下では切斷強度の大きい纖維から概して夫に相當する大きい切斷強度を持つた紡績絲及織物が得られるであらうこととは先づ認容してよいであらう。切斷強度、特に濕潤強度に於て木綿より明瞭に劣つてゐた時は現今でも尙若干劣つてゐるところのス・フの強度を少くとも此の水準に高めることの必要さは言ふ迄もない。然らば此意味の強さに關してス・フの品質を改良する方針如何に關しては先程喜多先生から御話があつた如く纖維素分子の配列を整へることゝ、分子量の大きい纖維素を選ぶことゝ後處理法である。後處理法としては小西氏の優秀な方法があるが、一方分子配列と高分子量の2つの目標に向つて私達は可成以前から研究を續行してゐる。昨年の此の講演會に於ては特に分子配列の點に就て實驗と知見を述べた。而して其の際私は單に配列の度合を高める丈ではなく配列されてゐる部分を増加することが重大であることを示した。又分子の配列を熱の作用を以て固定す

ることの有効なことを見出し特に此の効果のことを「緊張固定」と命名した。此の方法によつて伸度を低下することなしに强度特に濕潤强度は數10%<sup>(1)</sup>増加することを示した。第1圖及第2圖は緊張固定を受けた纖維と普通のス・フ纖維の断面寫眞を示す。緊張固定纖維では組織の緻密な皮層部が多い。之は分子配列の固定された部分で、纖維の強さは主として此の部分により負擔される。此の方法は其の後隅田氏により研究が續行され更に捲縮を附與する條件が定められて一段と進歩した。此に就ては後刻同氏から報告される。

次に今回述べ様と思ふ重合度の點に關しては喜多研究室に於ては既に數年前から研究されてゐたが特に纖維の强度に關しては一昨年の第3回講演會に於て永田君により報告され、其後更にヴィスコースの性質及紡糸結果に對しては詳細な研究を行ひ其の結果を工業化學雑誌に發表した。此の可成多くの實驗の系列に於て私達の得た結果は老成してゐないアルカリ纖維素から得られた纖維と老成されたアルカリ纖維素から得られた纖維との間には私達の調べた範圍内では種々な性質の上に顯著な相異が表はれないと言ふことであつた。

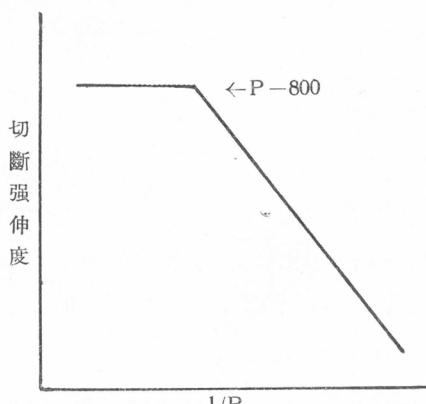


第1圖 緊張固定纖維断面圖  
永田學士紡絲、平林學士撮影



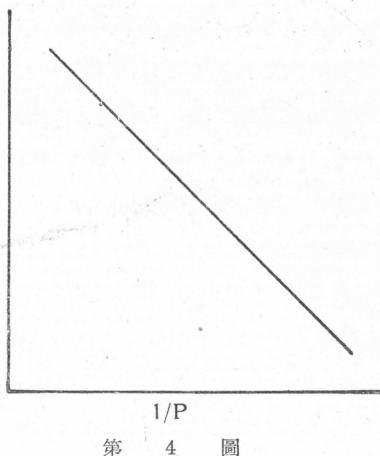
第2圖 普通ス・フ纖維斷面圖  
(永田學士紡絲・平林學士撮影)

しかし重合度を除く其の他の條件が全く同一であるならば重合度の高い纖維程強度其他の性質が勝るのは當然ある。之はとりわけ Staudinger 等によつて示された。重合度と纖維の性質とに關係のある[2, 3]の統計的な事實を列舉すると次の如くである。(第3, 第4圖)



第3圖

log (屈折強度)



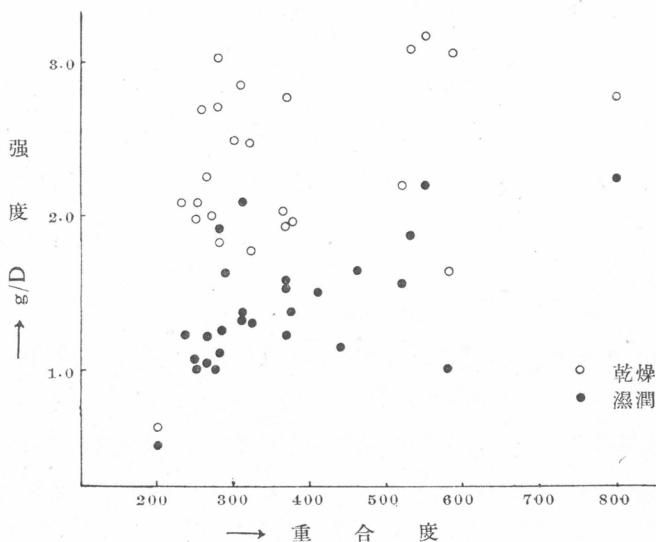
第 4 圖

(4) Staudinger 及 Sorkin<sup>(4)</sup> は酸性溶液で加水分解的に崩壊した木綿の强度及伸度は重合度の低下と共に減少し切斷强度及伸度夫自身或は屈曲强度の對數は Schweizer 溶液粘度から計算される重合度の逆數と直線的關係を示すことを指摘した。又櫻田氏は人造纖維に於て切斷强度及濕強對乾強の比がやはり統計的には  $1/P$  と直線的關係を持つ様に見えると報告した。最近<sup>(5)</sup> Staudinger 及 Sohn<sup>(6)</sup> は酸化崩壊纖維素では乾燥及濕潤强度及伸度、屈折强度は Schweizer 溶液から決定された重合度とは明瞭な關係を示さないが、硝化纖維素のアセトン溶液から決定される重合度とは簡単で比較的に見透し易い關係を示し種々な强度及伸度は重合度と共に増加することを示した。

此の多くの統計的の結果は重合度の大きいことが纖維の性質に惠まれた性質を與へることを實驗的に示唆してゐる。が然し此等は木綿に對して行はれた研究であつて、一旦出來た木綿纖維を纖維状の儘で崩壊して其の者の性質を重合度と關聯せしめて論じられてゐるに過ぎない。重合度の異なる纖維素を一旦溶解し別個の構成をもつ纖維として再生する人造纖維の場合は問題は自ら別である。此の場合には多くの因子が加はり種々な性質の中から疑ひもなく重合度に影響してゐるものを見出することは困難となる。

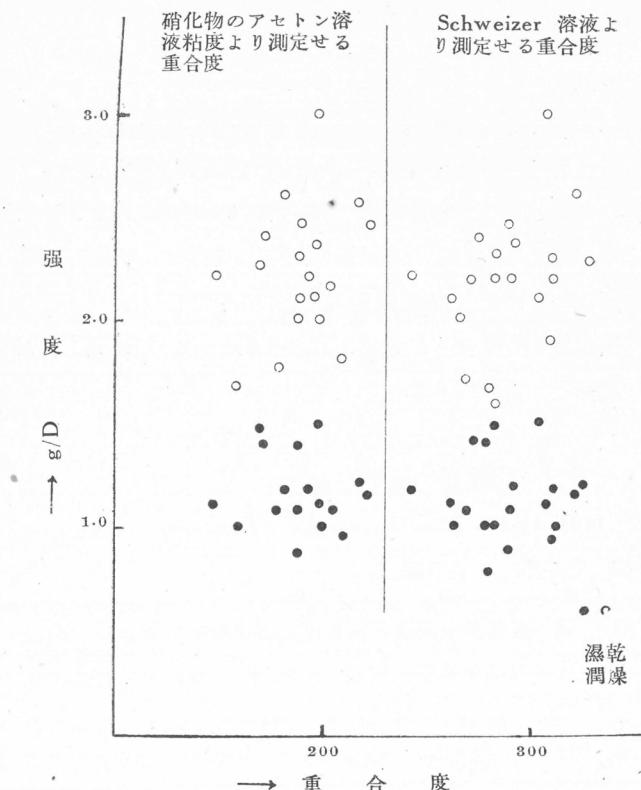
例へば最近 W. Schieber,<sup>(7)</sup> H. Staudinger u Jurisch<sup>(8)</sup> 等により發表された多くの數字に就て重合度と乾濕切斷強度の關係を圖示すると第5圖の如くで決して明確な方向を知ることは出來ない。之は切斷強度丈であるが結節強度、屈折強度、伸度等に就ても明瞭な關係が捕促し難い。又最近矢田、棚橋、川崎君等は本邦最近のス・フ纖維20種に就て強伸度及重合度を夫々一定の條件で測定した。今乾濕の強度と重合度との關係を圖示すると矢張第6圖の如く明瞭な相互關係が捉へ難い。

製造様式及條件の異なる種々な纖維に就て唯重合度だけの影響を分離することは困難な様な印象を與へる。



第5圖 重合度と強度の關係

そこで私達は老成纖維と無老成纖維の性質の比較に當つて私達が之迄に數回報告したのと同一方針のもとに於て今1列の實驗を繰返して見た。特に強伸度の比較が容易である様に人絹を紡糸することをも試みた。即ち實驗方法としては王子の三星パルプを原料となし、粉粹アルカリ纖維を全々老成しない場合と18°Cで48時間老成した場合とを比較した。兩者から得られるヴィスコースの粘度は著しく異なる。取扱の便利の爲ヴィスコースの組



第6圖 本邦ス・フの重合度と強度の関係

成は次の如くした。

$$\begin{array}{ll}
 \text{老成} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Cell. 7.5\%} \\ \text{alk. 6.0} \end{array} \right. \\
 \text{ヴィスコース} & \\
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{ll}
 \text{無老成} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Cell. 5.0\%} \\ \text{Alk. 6.0} \end{array} \right. \\
 \text{ヴィスコース} & \\
 \end{array}$$

此等を種々な條件で、人絹及ス・フとして紡糸し其の性質を互に比較した。人絹の紡絲に當つては酸浴の組成及緊張の程度を種々に變化した。また無老成ヴィスコースは稀薄であるから普通の1浴法では充分な凝固を受け難いとも考へられる。此點を補足するために2浴法を用ひ、第1浴で充分凝固した後第2浴で酸分解を行ふことも試みた。ス・フの紡絲には専ら2浴による「緊張固定紡絲法」を採用した。

實驗結果は次表の如くである。

第 1 表

酸浴  $H_2SO_4$  135.  $Na_2SO_4$  330  $ZnSO_4$  30 (瓦/立)

紡速 75米/分 人 繩

種類	熟成度	重合度	織度	乾燥普通		濕潤普通		乾燥結節		濕潤結節		普強乾度		乾結強度		乾伸普強		摩擦數
				强度	伸度	濕比	普伸	乾伸普強	普伸									
老	12.5	300	134.7	1.33	27.8	0.70	38.9	1.11	22.3	0.62	38.4	52.9	83.0	80.2	—	3,168		
老	9.0	350	126.0	1.34	28.0	0.68	35.4	1.17	22.6	0.64	36.4	50.8	87.3	80.0	—	3,234		
無	15.0	600	117.6	1.75	28.4	0.97	42.0	1.19	19.1	0.91	33.2	55.4	69.6	67.2	—	1,396		
無	10.5	500	117.0	1.52	25.0	0.88	41.0	1.35	23.6	0.70	30.2	57.9	77.1	92.0	—	1,420		

第 2 表

酸浴  $H_2SO_4$  135  $Na_2SO_4$  350  $ZnSO_4$  30 (瓦/立)

紡速 75米/分 人 繩

種類	熟成度	重合度	織度	乾燥普通		濕潤普通		乾燥結節		濕潤結節		普強乾度		乾結強度		乾伸普強		摩擦數
				强度	伸度	濕比	普伸	乾伸普強	普伸									
老	15.0	300	120	1.42	29.6	0.69	35.0	12.8	22.4	0.66	34.5	48.6	90.0	75.7	—	2,585		
無	15.0	550	130	1.52	27.4	0.76	35.3	1.36	22.0	0.76	34.2	50.0	89.4	80.3	—	1,480		

第 3 表

酸浴  $H_2SO_4$  130  $Na_2SO_4$  280  $ZnSO_5$  15 (瓦/立)

紡速 75米/分 人 繩

種類	熟成度	重合度	織度	乾燥普通		濕潤普通		乾燥結節		濕潤結節		普強乾度		乾結強度		乾伸普強		摩擦數
				强度	伸度	濕比	普伸	乾伸普強	普伸									
老	9.5	350	110.4	1.73	23.3	0.87	36.9	1.30	19.8	0.82	35.2	50.3	75.2	70.0	—	782		
老	15.0	300	125.8	1.40	32.9	0.72	46.9	1.17	26.4	0.68	49.1	51.5	83.6	80.2	—	—		
無	15.0	580	83.4	1.71	24.7	0.77	30.0	1.23	17.2	0.75	27.3	45.0	71.9	69.6	—	191		
無	16.0	500	125.7	1.31	30.0	0.62	37.5	1.13	24.6	0.59	40.3	47.3	87.0	82.0	—	—		

第 4 表

酸浴 第一浴  $H_2SO_4$  10  $(NH_4)_2SO_4$  400  $Na_2SO_4$  70(瓦/立) 45°C第二浴  $H_2SO_4$  150  $Na_2SO_4$  280  $ZnSO_4$  15 (瓦/立) 85°C

紡速 60米/分 人 編

種類	熟成度	重合度	織度	乾燥普通		濕潤普通		乾燥結節		濕潤結節		普強乾		乾結強伸		摩擦數
				强度	伸度	强度	伸度	强度	伸度	强度	伸度	强度	伸度	濕比	普強	乾度
老	12.9	300	172.8	2.15	13.8	1.10	14.6	1.33	7.3	0.96	11.8	51.1	61.9	52.9	851	
無	13.0	500	171.0	1.83	11.9	0.97	15.9	1.29	6.5	0.81	18.0	51.6	68.6	55.0	499	
老	15.0	300	136.8	2.33	9.2	1.23	10.5	1.57	5.3	0.94	7.3	52.8	67.1	57.5	184	
無	15.0	500	136.8	2.30	11.4	1.18	12.5	1.50	6.2	0.92	13.5	51.3	65.2	54.3	47	

第 5 表

酸浴 第一浴  $H_2SO_4$  110  $Na_2SO_4$  380  $ZnSO_4$  15第二浴  $H_2SO_4$  5  $Na_2SO_4$  280 (ス・フ)

種類	熟成度	重合度	織度	乾燥普通		濕潤普通		乾燥結節		濕潤結節		普強乾		乾結強伸		摩擦數
				强度	伸度	濕比	普強	乾度								
老	15.0	300	2.90	2.58	19.3	1.60	29.8	1.56	11.1	1.55	30.0	62.0	60.5	57.5	—	
老	15.0	300	3.05	2.14	20.8	1.22	35.7	1.70	18.6	1.25	32.0	57.0	79.4	89.4	5,900	
老	15.0	300	2.88	2.63	27.8	1.34	34.7	1.94	20.5	1.32	34.0	51.0	73.8	73.7	16,170	
無	13.5	500	2.62	2.70	18.4	1.37	30.1	1.50	8.3	1.24	26.3	50.7	55.6	45.1	—	
無	13.5	500	2.80	2.31	22.8	1.20	28.0	1.57	4.4	1.18	27.0	51.9	68.0	19.3	2,058	
無	10.0	500	2.40	2.28	19.7	1.28	28.1	1.41	4.8	1.22	26.5	56.1	61.8	24.3	2,198	
老	15.0	380	2.05	2.90	17.0	1.56	25.9	1.74	13.2	1.45	25.5	53.8	60.0	77.6	—	
老	15.0	280	2.20	2.81	18.2	1.71	27.5	1.40	11.7	—	—	60.9	49.4	64.2	—	
無	15.0	500	2.32	2.43	22.0	1.37	28.9	1.50	9.1	1.30	28.0	56.3	61.7	41.4	—	
無	15.0	500	2.18	2.50	25.2	1.44	33.8	1.56	3.9	—	—	57.6	62.4	16.3	—	

第 6 表

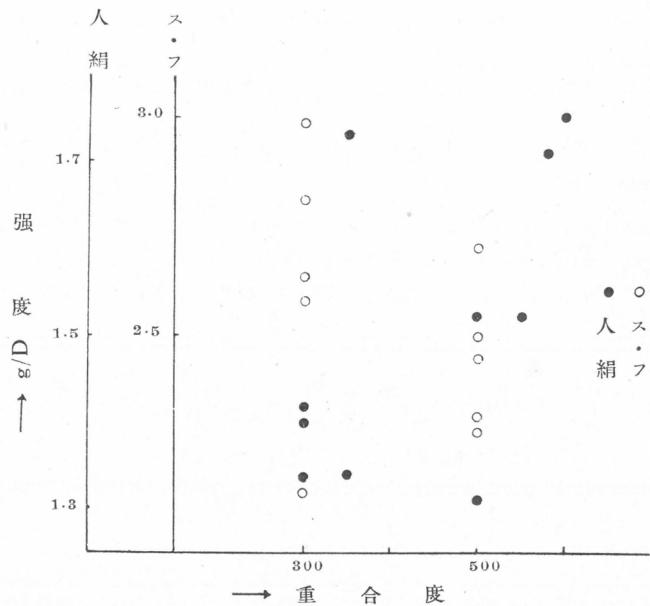
アルカリ溶解度測定

10% NaOH 10°C にて 90 分

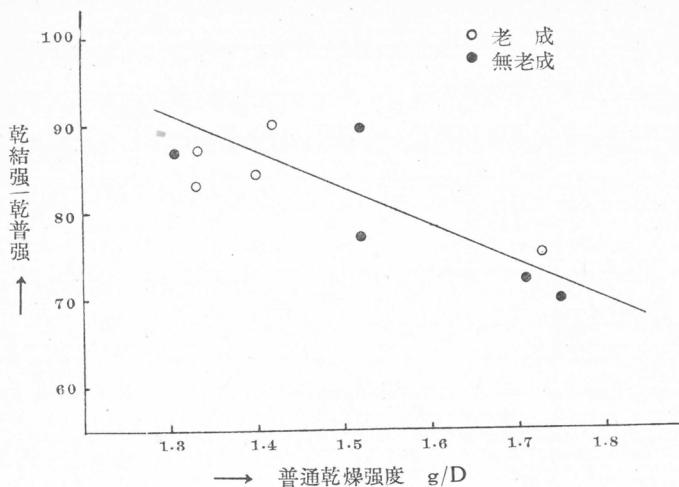
	試料(瓦)	溶解	%
老	0.220	0.140	37.7
無老	0.225	0.167	28.0

此の實驗では人絹の強伸度は Schopper を以て測定しス・フの強度及伸度は K S セニメーターで測定した。乾燥强度の測定は 65% RH, 20° で行つた。濕潤強伸度は人絹の場合は 1 曙夜浸漬後試験し、ス・フの場合は浸水しつゝ測定した。結節強伸度は纖維又は絲を一結びし他は普通の場合と同様に行つた。測定回数は比較的一均一なもののは 10 回の平均値をとり不動の多いものは更に多くの回数の測定を行つた。人絹の强度は極めて均一であつた。摩擦强度は纖維 (20 梗) の先端に一定の荷重を與へ針金と往復摩擦せしめて切斷する迄の回数をとつた。此の値は同一試料に於てでも數 100 % の變動を示すことがあつた。

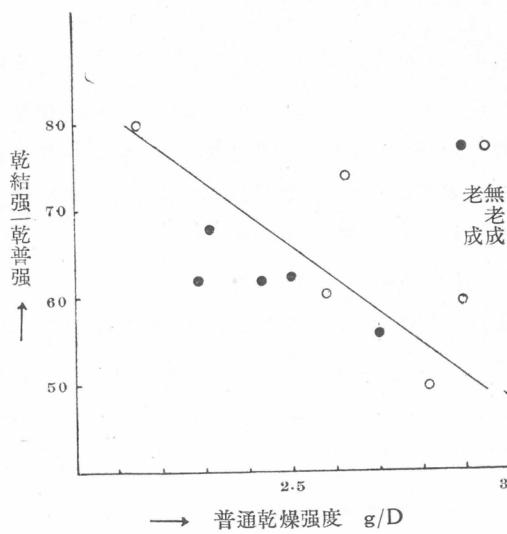
扱て此等若干の比較實驗結果を通覽するとき無老成纖維は老成纖維に比べて何等顯著な相異が見出されない。唯無老成ヴィスコースと老成ヴィスコースの最適の紡糸浴は或は相異するであらう。此點は我々が既に報告



第 7 圖 本實驗に於ける人絹、ス・フの重合度と乾燥强度の關係



第8圖 老成及無老成人絹の乾燥普通強度と乾燥結節強度との關係

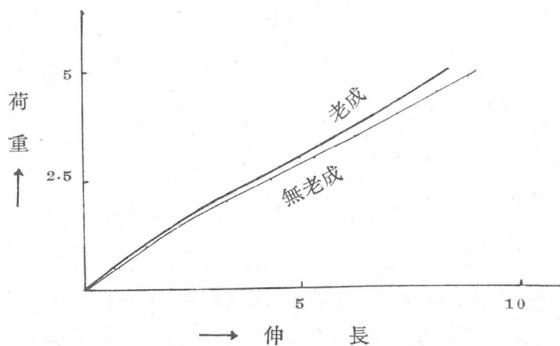


第9圖 老成及無老成ス・フの普通強度と結節強度との關係

したことゝ同一である。然し浴の組成紡絲條件が夫々に適當に選ばれるならば老成、無老成の兩者共種々の性質の上には著しい相異が現はれない。唯摩擦強度丈は明らかに老成絲或は纖維の方が勝つてゐる様に見える。又

アルカリ溶解性は無老成絲の方が小さい。

私達が同一方針のもとに數年間繰返して來た實驗並びに他の研究者により發表された若干の参考數字はヴィスコース人造纖維に關する限り何れも重合度が大きいこと丈に原因した優秀な性質を指摘することは困難な様である。



第10圖 荷重伸長曲線

唯我々の解析し難い性質に關聯ある數字が實は實際問題と本質的の關係がありや否やに關してはもとより此の實驗によつては述べ得ない。但しアルカリ纖維素の老成を僅か少くする程度で其の他に何等本質的の變化なしとすればより高重合度であることの實際的の影響は多くは期待することは出來ないであらう。本邦ス・フ纖維の平均重合度を平均すれば250である。紡糸様式其の他を本質的に變更することなしに重合度を之より多少上昇せしめる程度では纖維の性質の上に直接に影響する様な顯著な効果の見得ないことを明瞭である。永い年月の多くの統計に就て初めて微妙な効果を論じ得る程度に止まるであらう。外觀的影響は寧ろ昨年報告した緊張固定効果の方が遙かに顯著である。然し緊張効果の影響する處は主として切斷強度に關する性質であるかもしれない。

本實驗の結論にも亦昨年工業化學雜誌に發表した報文の結論を再び其の  
儘引用することが出来る。<sup>(9)</sup>

「老成絲及無老成絲の紡絲過程に於ける現象が互に比較し得る程度に兩者等しく行はれたとすれば無老成絲の乾濕強伸度及彈性等が老成絲に優るこ

とは恐らく疑ふ餘地なく考へ得られるであらう。本實驗に於て兩者に著しい懸隔の表はれないことは上に述べた紡絲過程の現象が更に強く支配してゐる爲と考へられる。無老成絲の特徵を充分發揮せしめる爲には紡絲過程の現象を充分に解析し夫に立脚して適當な條件の選ばれることが必要であると考へられる」

無老成或は高重合度纖維に關する限り最早通常の製造條件の下で得られた纖維の性質の比較、或は高重合度の影響の有無を論ずる立場でなくて、目標とすべきは高重合度の影響を如何にして發揮せしむべきかにある。尙此等に關して續行しつゝある研究に俟つて別の機會に報告したいと思ふ。

### 參 考 文 献

- ( 1 ) 堀尾・永田, 本講演集, 第4輯, 109頁 (昭14)
- ( 2 ) 永田, 本講演集, 第3輯, 9頁 (昭13)
- ( 3 ) 堀尾・永田・角田・鈴木, 工化, 42, 752, 755 (昭14)
- ( 4 ) Staudinger u. Sorkin: Textilber. 18. 691 (1937)
- ( 5 ) 櫻田, 化評, 5, 353 (昭14)
- ( 6 ) Staudinger u. Sohn: Mell. Textilber. 21. 205 (1940)
- ( 7 ) W. Schieber: Zellwolle, 10. 266 (1939)  
Mell Textilber. 20. 617 (1939)
- ( 8 ) Staudinger Jurisch: Kunstseide 21. 285 (1939)  
Mell. Textilber 20. 693 (1939)
- ( 9 ) 文獻( 3 ), 758頁參照

# 捲縮を有する高強度人造纖維

隅田武彦  
佐藤英史

昨秋の日本化學纖維研究所第四回講演會に於て、堀尾助教授より熱處理に依る高強度人造纖維の製造に關し興味ある研究の發表があり斯界の注目を惹起した。吾々は此の方法に於て更に一步を進めて適當なる條件を選んで紡糸し、茲に特殊優秀なる捲縮を有する高強度羊毛様人造纖維を製造する事を得た。

ヴィスコース式人造纖維の製造に當り普通は其紡糸液が纖條となつて凝固浴を離れた瞬間に於ては、其の外部は凝固してゐるが内部には尙未分解ザンテートを含有して居り、纖條に附着して居る凝固液が其纖條の進行中に後作用を與へて纖維素の再生を完結せしめるものであるが、かゝる紡糸方法を以てしては纖維に有効なる捲縮を與へる事が難く、又強度殊に濕潤強度の特に大なるを期する事が相當困難と考へられる。

今紡糸後尙適度の未分解ザンテートを含有する纖維を、凝固浴より出た瞬間又は短時間後に於て、之に適當なる緊張を加へつゝ熱處理を施し急激に纖維素を再生せしめる時は、茲に強度殊に濕潤強度大にして而も其伸度に於て比較的高く、著しく安定性、恢復性に富んだ優秀なる捲縮を有する牽いては保溫性、紡績性等に富む人造纖維が得られる。即熱處理に依り纖維素皮膜を透徹して適度に殘れる未分解ザンテートを急激に凝固せしめ、殊に其際纖維が適當なる緊張状態にあるに依り、纖維素ミセルの配列の良好なる儘凝固し、同時に外部皮膜が厚く且密となり茲に厚くして密なる外皮部と急激凝固に依る比較的粗なる内芯部との間に確然たる組織の不均一性を生じ、爲めに熱處理に依る纖維素の再生完了後其緊張を解く時は見事なる捲縮を現すものと考へられる。かく緊張を掛けつゝ凝固再生せしめて纖維に捲縮を起さしめる事は、吾々が昨年本會に於て報告した處の最初緊張下にザンテート糸條を作り之を無緊張下に於て再生せしめて捲縮を起さしめる方法と全然其の方法を異にし、而も其出來た纖維の性質に於て著しい

向上を示してゐる。

即其捲縮の縮數が極めて多くメリノー羊毛の 50~100 %増加する事も容易であり、其捲縮の安定性恢復性が優秀で例へば一度無理に引伸し捲縮を消失せしめても、之に蒸氣又は濕氣を加へ或は水中等に入れる時は、忽にして其捲縮を恢復して所謂永久性を發揮する。此點は前に報告した中性鹽浴使用の方法に依る捲縮纖維に於ては之を水中に浸す時は其捲縮が伸び消失し易いといふ缺點を大に改善した譯である。其捲縮の數及大小等は凝固浴組成等を適當に撰ぶ事に依り自由自在に變化せしめる事が容易であり、且其強度が 3g/d 以上、濕潤強度に於て 2g/d 以上に及び濕潤對乾燥強度比も 60% 以上を示し、而も其伸度が 20% 前後或は以上を保つてゐる點に於て特徴がある。

ヴィスコースは王子製紙の三星パルプを使用、一回に 1.6kg 宛 17.5% の苛性ソーダ溶液中に 2 時間浸漬後パルプの 3.02 倍に壓搾の上アルカリ纖維素粉碎機中で 2.5 時間破碎、老成は無老成の場合もあるが大體 18°C 又は 23°C 恒温槽中で 20~70 時間、硫化は二硫化炭素をパルプに對し 40% を加へて 18°C で 4.5 時間數本の 2l 褐色瓶中で行はしめ後溶解した。ヴィスコースの組成は纖維素含有量 7~7.7%，アルカリ含有量 5~7% にと種々變化したが以下の實例に於ては特別に記載のない限り纖維素 7.7% アルカリ 7% の組成のものである。熟成は 18°C の恒温槽中で行ひ種々の熟成度を以て紡糸試験を行つた。

紡糸にはステーピルファイバー紡糸機を使用、紡糸口金は 500 孔のものを用ひて略中間工業的試験を行つた。凝固浴を出た纖條の緊張は下の緊張ローラーと上の捲取框との間に於て行ひ、同時に此間に於て熱處理を施した。熱固定の方法としては (a) 纖維束を熱水、熱酸液又は熱鹽液中を通過せしめ、(b) 或は之等の液を纖維束上に流下せしめる方法、(c) 纖維束に蒸氣を吹きかけ、(d) 或は電熱又は瓦斯焰に依り加熱する方法等色々考へられるが、本報告に於ては熱液中を通じ又は熱液を流下せしめる方法の結果を述べ度いと思ふ。

熱固定を行ふ際の纖維の緊張は強過ぎても亦弱すぎても結果が良好でな

く、好適條件として 40% 前後 30~50% を使用した。普通のステープルファイバー紡糸法では凝固浴より出た纖維に更に 50% もの緊張を加へる時は糸切れが起り易いに拘らず本熱固定法に於ては熱處理中纖維の可塑性が著しく増大せられ 50% 以上の緊張を加へるとも纖維が切斷する事なく容易に紡糸が出来得、而も出來た纖維の伸度の良好なる點に注目を要する。

### I 紡糸條件が纖維の性質に及す影響

#### (1) 凝固浴の酸濃度の影響

凝固浴 1 l 中	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ \text{ZnSO}_4 \end{array} \right.$	100~160g に變化す
		350g
		16g

固定液:沸騰水, ヴィスコース熟成度…H. Z. 11.

紡糸速度…72m/main 緊張 40%

凝固浴中距離…55 cm

第 1 表

ヴィス コース 番 號	凝 固 浴 中 の 纖 度  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (g/l)	(d)	乾		濕		濕/乾 強度 (%)	全捲縮 強度 (%)	捲縮の 性彈度 (%)	10cm中 の縮敷
			強度	伸度 (g/d)(%)	強度	伸度 (g/d)(%)				
1190(1)	100	1.42	2.53	18.0	1.51	21.0	60.0	18.9	35.8	65
" (2)	120	1.42	2.71	16.5	1.85	26.0	68.3	22.9	35.5	93
" (3)	140	1.42	2.91	20.7	1.87	28.2	64.3	12.5	41.5	57
" (3')	140	2.51	2.58	21.1	1.78	24.6	69.0	13.1	44.2	45
" (4)	160	1.47	2.64	19.2	1.76	28.0	68.9	9.3	46.3	30

凝固浴 1 l 中芒硝 350g, 硫酸亜鉛 16g と一定に保ち硫酸濃度を 100g より 160g 迄變化した場合の結果である。捲縮は硫酸含有量が夫々 100g 及 120g である (1) 及 (2) に於て細かく良好で、就中 (2) が最立派に現れてゐる。140g を含む (3) に於ては捲縮は少し大きく荒く、190g を含む (4) に於ては更に大きく荒くなり、酸の增加と共に遂には捲縮が現れなくなる。硫酸含有量 100g から更に減少せしめると紡糸が順次困難となり捲縮も亦荒く悪くなつて来る。其纖維 10cm 中の縮敷を見るに表の如く (2) に於て 93, (1) で 65, 以下硫酸量の增加と共に減少して来る (メリノ一羊毛に於ては大體 55 度である)。以上の結果から考察するに熱固定の際に尚適當の未分解ザンテートが纖維中に残存してゐる事が本法捲縮人造纖維

の製造に必要條件で、凝固浴中の酸が比較的少なくして凝固不充分で未分解ザンテートの多過ぎる場合、反対に酸の量が多くして未分解ザンテートの減少し過ぎた場合共に捲縮が不良である。即勿論他の諸條件も考慮に入れなければならないが、前述の通りのヴィスコースを使用の際は、大體凝固浴中硫酸含有量は 1l 中細糸の場合は 110~120g、纖維が3デニール程度に於ては 100g 前後が捲縮に好適であり強伸度も亦優れてゐる。即本法に於ては凝固力が相當強いが再生力が比較的弱い凝固浴を使用する點に於て一特徴があり、其結果として酸含有量を普通の凝固浴より少くして、鹽類含有量を特に増大して居る譯である。

## (2) 凝固浴中の硫酸亜鉛の影響

凝固浴名稱	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	ZnSO <sub>4</sub> (g/l)
A	100	350	12.5
B	100	350	16.5
C	100	350	30.0

ヴィスコース熟成度 H. Z. 11. 凝固浴中距離 55cm

紡糸速度 72m/min 緊張 39%

第 2 表

ヴィスコース 番 號	凝固浴 名 称	固 定 液	纖 度 d	乾		湿		湿 / 乾 強 度 (%)
				強 度 (g/d)	伸 度 (%)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	
1187 (1)	A	沸騰水	1.42	2.68	17.6	1.63	20.8	60.8
" (2)	B	沸騰水	1.43	2.72	15.4	1.78	27.3	65.4
1172 (3)	C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100g/l	1.55	2.63	18.1	1.74	23.8	66.2

凝固浴中の硫酸及芒硝含有量を 1l 中夫々 100g 及 350g に保ち硫酸亜鉛の量の影響を見た。硫酸濃度 80~100g/l に於ては硫酸亜鉛を含有せぬ場合に紡糸速度 72m/min で 1.5デニール前後の纖維の紡糸は幾分困難であるが、之に硫酸亜鉛を添加すると表の如く (1) (2) (3) と順次紡糸が容易となる。(1) 及 (2) は捲縮は立派であるが硫酸亜鉛量 30g も使用の (3) に於ては幾分劣る。之は硫酸亜鉛の多量の存在に依りヴィスコース纖維に對する凝固浴の浸透、凝固力を増大せしめて結局酸の量の多い凝固浴を使用したと同様の結果を來した譯で、即硫酸亜鉛を増加せしめる時

は其に應じて酸濃度を低下せしめる必要がある。兎に角硫酸亜鉛を使用する事が紡糸の容易なる點に於て、同時に纖維の捲縮を立派にする上にも必要であるが、多量に使用する事は不經濟であり、一方  $10\text{g/l}$  以内殊に  $8\text{g/l}$  以下になると捲縮が明に劣つて来る恐があり、結局  $15\text{g}$  前後、場合に依りては  $20\text{g}$  位を使用する事が最適當であると思ふ。

### (3) 固定液組成の影響 (其一)

凝固浴組成	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{ZnSO}_4$
1 l 中	115g	340g	36g
固定液名稱	A	B	C
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ g/l} \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ g/l} \\ \text{NaOH g/l} \end{array} \right.$	150	—	80
	300	200	—
	—	—	—
ヴィスコース熟成度 H. Z.	14.	凝固浴中距離 10cm	12~15
紡糸速度 72 m/min	緊張	40%	

第 3 表

ヴィス コース 番 號	固定液 名 称	(a)	乾		濕		濕 / 乾 強度 %
			強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	
1177 (2)	A	1.85	2.61	23.9	1.52	34.2	58.2
" (2)	B	1.69	2.74	19.8	1.66	30.5	60.6
" (3)	C	1.50	2.79	17.8	1.86	29.5	66.7
" (4)	D	1.55	2.80	18.1	1.69	27.8	60.0
" (5)	E	1.69	2.83	17.1	1.78	27.9	62.9

凝固浴を一定に保ち固定液を A—E の 5 種に就て試験を行つた。(但 E浴に於ては熱固定後纖維に附着せるアルカリを酸で洗ひ落した)。捲縮は共に立派で甲乙をつけ難い。而して固定液中芒硝量の多い場合例へば A液に於ては纖維の收縮が大きく此際同時に硫酸量の多い場合は更に甚しい。

### (3) 固定液組成の影響 (其二)

凝固浴組成	$\text{H}_2\text{SO}_4$ g/l	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ g/l	$\text{ZnSO}_4$ g/l
	100	350	28
固定液名稱	A	B	C
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ g/l} \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ "} \\ \text{ZnSO}_4 \text{ "} \\ \text{Am}_2\text{SO}_4 \text{ "} \end{array} \right.$	100	100	100
	200	--	70
	--	200	70
	--	--	200
			70
			200

ヴィスコース熟成度 H. Z. 11.5 凝固浴中距離 55cm  
紡糸速度 69 m/min 緊張 38%

第 4 表

ヴィス コース 番 號	固定液 名 称	織 度 (d)	乾		湿		湿 / 乾 強度 %
			強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	
1162 (1) A		1.72	2.58	18.2	1.65	25.1	64.0
" (2) B		1.82	2.54	19.7	1.58	27.5	62.2
" (3) C		1.80	2.60	19.1	1.65	24.7	63.5
" (4) D		1.85	2.51	19.1	1.64	26.2	65.3
" (5) E		1.86	2.53	18.5	1.63	28.5	64.4

以上 5 種の固定液を使用して試験を行つたが、捲縮は共に良好で優劣をつけ難く、強伸度に於ても亦大同小異である。即諸種の実験の結果より判断して纖維に良好なる捲縮を與へるには凝固浴の組成が相當銳敏に影響を及すが固定液に於ては熱に依り凝固再生が促さるゝ關係上其組成は大した影響を與へない事が明である。實際問題としては 1 l 中硫酸 100g 以内及少量の芒硝を含有せしめた固定液で充分であり、其溫度も 85°C 以上で完全に使用し得られる。

#### (4) ヴィスコース熟成度の影響

凝固浴組成	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	ZnSO <sub>4</sub> g/l
	100	380	13.5
固定液 90°C	100	—	—
ヴィスコース組成: 織維素		7%,	アルカリ 6%
紡糸速度	57m/min	緊張	40%

第 5 表

ヴィス コース 番 號	熟成度	織 度 H. Z. (d)	乾		湿		湿 / 乾 強度 (%)	全捲縮 (%)	捲縮の 彈性度 (%)	10 cm 中の 縮 數
			強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)				
1270	7.0	4.1	2.95	21.4	1.64	27.1	55.6	18.0	52.7	29
1267	10.5	3.2	3.06	19.4	2.14	21.8	29.7	22.3	44.8	59
1273	13.0	4.0	3.09	22.6	2.12	31.6	68.6	22.3	52.2	48
1269	15.0	4.5	3.31	24.0	2.06	26.7	62.2	34.0	38.3	44
1276	16.0	3.7	3.39	20.7	2.23	29.5	65.8	24.4	57.2	40
1274	20.0	3.7	3.53	25.8	2.23	29.3	63.2	31.0	44.0	51

アルカリ纖維素の老成が  $18^{\circ}\text{C}$  で 24 時間と言ふ重合度の比較的高い纖維素よりなるヴィスコースを使用した例である。ヴィスコースの熟成度の影響は其凝固浴の組成にも亦大に關係する處であるが、熟成度 10~20 の間に於ては孰れも容易に紡糸する事を得、其纖維の捲縮或は強伸度に於ては寧ろ熟成度の若い方が良好な結果が現れてゐる。但 H. Z. 10 以内殊に 7, 8 程度迄に進む場合は纖維の強度に於て劣り其捲縮の出来が著しく悪くなり易い。即熟成度としては H. Z. 11~15 が最好適と思はれる。

#### (5) 凝固浴中距離の影響

凝固浴の組成	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ g/l}$	$\text{N}_2\text{SO}_4 \text{ g/l}$	$\text{ZnSO}_4 \text{ g/l}$
	133	360	28
固定液組成 A	190	—	—
B	190	200	—
C	190	400	—

ヴィスコース熟成度 H. Z. 20  
紡糸速度 68m/min 緊張 33.5%

第 6 表

ヴィス コース 番 號	固定液 名 称	凝固浴 中距離 (cm)	纖度 (d)	乾		湿		湿 / 乾 強 度 (%)
				強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	
1143(1)	A	75	1.29	2.80	14.7	1.59	22.8	56.8
" (1')	"	30	1.26	2.70	13.8	1.70	24.5	63.0
" (1'')	"	15	1.23	2.94	14.0	1.82	25.7	61.9
" (2)	B	30	1.26	2.81	16.6	1.87	27.4	66.5
" (2')	"	15	1.29	2.62	20.1	1.65	30.0	63.0
" (3)	C	75	1.30	2.40	19.1	1.38	30.1	57.5
" (3')	"	15	1.30	2.57	20.3	1.62	33.6	63.0

凝固浴としては酸並に硫酸亞鉛含有量の多い凝固再生力の比較的強いものを使用しての例であるが、かかる場合に於ては其纖維の捲縮は浴中距離の 75cm の如く長いものより 30 或は 15cm の如く短いものの方が良好で且紡糸も容易、緊張も良くからり從つて強度も高く現れて来る。之に反して酸及硫酸亞鉛のより低い浴 (1l 中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100g, 芒硝 350g,  $\text{ZnSO}_4$  13g) を用ひて熟成度 H. Z. 10.5 のヴィスコースの紡糸を行つたが、此際には纖維の強伸度に於ては大差が認められないが、其捲縮に於ては凝固

浴中距離 10cm を使用するより 50cm の方が遙かに良好である。即優秀なる捲縮を纖維に與へる爲には、凝固浴中距離は其凝固浴の組成及ヴィスコース纖條が凝固浴を離れて熱固定せられる迄の距離或は時間を考慮に入れて決定せらるべきである。大體 50cm もあれば充分と思ふ。

#### (6) 繊度の影響

凝固浴名稱	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	ZnSO <sub>4</sub> g/l
A	120	350	14.0
B	95	〃	12.5
C	75~80	〃	12.5
固 定 液:	沸 膜 水		
ヴィスコース熟成度 H. Z.	11 凝固浴中距離 55cm		
紡 糸 速 度	62m/min 緊 張 36%		

第 7 表

ヴィス コース 番 號	凝固浴 名 称 (d)	乾		濕		濕 / 乾 強 度 (%)	全捲縮 (%)	捲縮の 彈性度 (%)	10cm 中 の縮數	
		強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)					
1199(1)	A	1.20	3.11	17.0	1.99	19.7	61.4	21.0	54.2	63
" (2)	"	2.32	3.05	17.4	1.86	19.5	61.1	23.6	37.0	65
1208(1)	B	2.82	3.03	15.6	2.09	23.8	69.0	26.0	39.2	69
" (2)	"	2.34	3.02	16.2	2.06	19.8	68.2	—	—	—
1212(1)	C	3.48	3.00	16.8	1.89	20.8	63.0	17.8	43.9	44
1214(1)	"	3.62	3.06	14.0	2.06	19.3	67.3	22.4	39.5	66
1207(1)	自 B	2.83	2.35	17.5	1.49	30.1	63.1	—	—	—
" (2)	試 "	2.90	2.32	19.2	1.47	27.2	63.4	—	—	—

一般に纖度の小なるものを引く方が其纖維の強度に於て比較的高く出易いと考へられる處であるが、本熱處理方法に於ては第 7 表の如く、纖度が 1.5 デニール以内のものと同様に纖度の 4 デニール程度のものに於ても、其強伸度は元より其捲縮に於ても孰れ劣らず立派なものが得られる。之は熱處理中充分に緊張が掛かり纖維素のミセルが良く配列せらるゝが故に纖度の大なるものに於ても良好なる結果を齎す譯である。勿論纖度が大となるに従つて凝固浴の酸濃度も順次低下せしめて行く必要がある。即纖度 4 或は 5 デニール以内に於ては、其強伸度或は捲縮に大差なくして欲する纖度の纖維を作り得る事を確めた。而して別に自試としてヴィスコース番號

1207號を以て1208號と同一凝固浴で紡糸し、之に熱處理を施す事なく捲取框に捲き取り緊張せるまゝ45°Cの普通の凝固浴で残留ザンテートを再生せしめた捲縮の殆んどない纖維を作つて見たが、表の如く熱處理を施した1208號の纖維と其强度及捲縮に於て比較にならない。

#### (7) 纖維素重合度の影響

凝固浴組成	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	ZnSO <sub>4</sub> g/l
	100	380	13.5
固定液 (90°C)	100	—	—
ヴィスコース組成：	纖維素	7%	アルカリ 6%
紡糸速度	57m/min	緊張 40%	
凝固浴中距離	55cm		

第 8 表

ヴィス コース 番 号	粘度 度 (秒)	重合 度	乾		濕		濕/乾 強度 (%)	結節 強度 g/d	結節/普通 強度 (%)	全捲 縮 (%)	捲縮 性度 (%)	10 cm 中の 縮數
			強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)						
A	1271	23	327	3.38	21.2	2.05	30.0	60.6	1.60	47.3	35.9	48.8 68
	1266	28	346	3.49	21.9	2.08	30.1	59.6	1.68	48.1	38.4	39.0 64
	1260	30	324	3.40	19.11	2.18	28.3	64.1	1.39	40.9	26.7	55.9 64
B	1281	59	370	3.33	16.6	2.00	27.8	60.1	1.98	68.5	30.0	39.7 64
	1292	73	418	2.89	18.2	1.93	31.0	66.8	1.50	45.0	32.2	47.7 60
C	1276	130	431	3.39	20.7	2.23	29.5	65.8	1.81	53.4	24.4	57.2 40
	1274	149	432	3.53	25.8	2.23	29.3	63.2	1.92	54.4	31.0	44.0 50
	1273	155	412	3.09	22.6	2.12	31.6	68.6	1.80	58.2	22.3	52.2 48
D	1280	398	516	2.51	16.6	1.48	24.4	58.9	1.72	68.5	51.6	43.8 79

全部同一組成のヴィスコースを用ひ其アルカリ纖維素の老成を種々變化してヴィスコース粘度23秒から約400秒に至る大別して A, B, C, D と四組に就て試験を行つた。AよりDに至るに従つて其粘度が上昇すると同時に平均重合度も上昇してゐる譯であるが、熱處理の方法を以てすれば各の間に於て其強伸度或は捲縮に於て大差なく、先づ同等に近い成績を擧げてゐる。然しその結節強度に於ては表の如く重合度の高いものの方が其の値が高い傾向にある事は注目を要する。重合度が高い程其纖維の强度等に於て良い値が出るであらうと考へられるが重合度或は粘度が高いだけ紡糸の際ミセルを充分に配列せしめる事が困難となり結局却つて其强度を低下せ

しめる様になる場合が多く其一例は無老成のアルカリ纖維素を使用した D. 1280 號に於て見られる、然し其結節強度が比較的高く出てゐる。重合度と纖維の結節或は摩擦強度、彈性、ヤング率等との間の關係は更に小細なる研究を要すると思ふ。

## II 物理的試験

### (1) 捲縮の安定性及恢復性に就て

本纖維は中性鹽浴使用の捲縮人造纖維等と比較して其捲縮が著しく安定で荷重に對する抵抗力も強く、亦其荷重を解く時は捲縮の恢復率も良好で、殊に荷重に依り捲縮を完全に消失せしめても之を水或は湯中に浸し或は蒸氣を加へる時は、忽にして其捲縮を恢復する處に重大なる特徴がある。今假りに  $\text{捲縮率} = \frac{B-A}{B} \times 100$  を以て表すとする。但

A : 捲縮せる儘の纖維長

B : 捲縮を引伸した纖維の實長

即捲縮に依り纖維が其實長に對し何%短くなつてゐるかを現すものである。

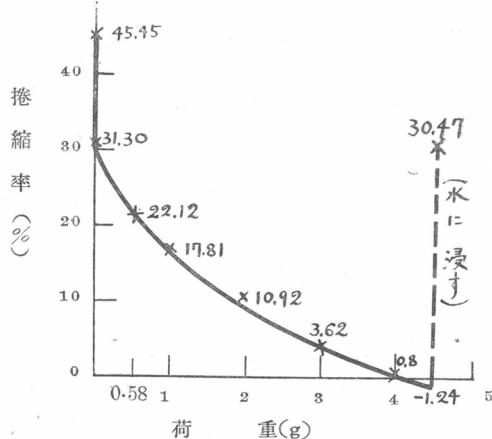
### 第 1 圖

捲縮纖維を取り上記の方法で其最初の捲縮率を求め第 1 圖( a )の如く 45, 45%を得た譯であるが此の纖維に順次 0.58g から 4.5g 迄の荷重を加へ之を弛めて其都度捲縮率を測定して第 1 圖( a )の如き曲線を得た。0.58g の荷重の際纖維の捲縮が伸びて實長を示し其際之を弛めると圖の如く 22.21% の捲縮率を示す。4g の荷重を加へると其荷重を解いても捲縮率が 0.8% となり大體纖條の實長位の長さに伸び、4.5g の荷重に於ては捲縮率は -1.24% となり、纖維の實長より 1.24% 長く伸びてゐる事を示すが、此際之を水中に入れる時は忽にして其捲縮を恢復し乾燥後の捲縮率は 30.47% へと歸り、偉大なる恢復性を發揮する。湯の中へ入れても同一の結果を示す。

次に第 1 圖( b )及( c )に於ては纖維に直接 4g の荷重を加へ夫々 2 分間及 5 分間放置後之を弛めて其捲縮率を測定した。更に之を水中に浸して乾燥後の捲縮率を測定したが( b )( c )共に 30% 以上を示し結果良好である。

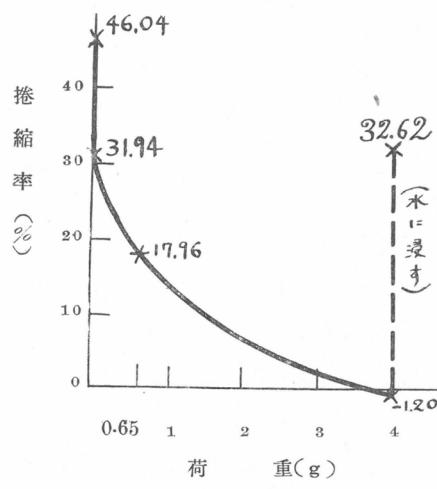
第1圖 捲縮率曲線

(a)



(a) (水浸後捲縮恢復率67.05%)

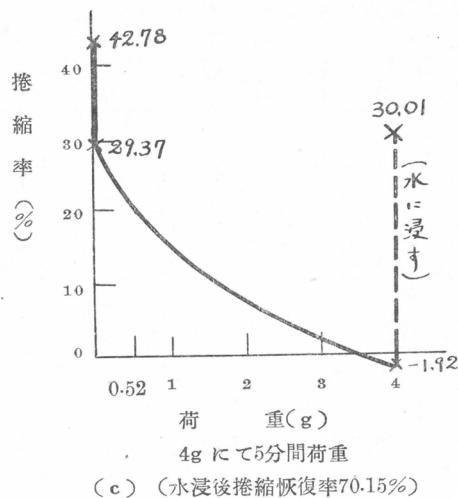
(b)



4g にて2分間荷重

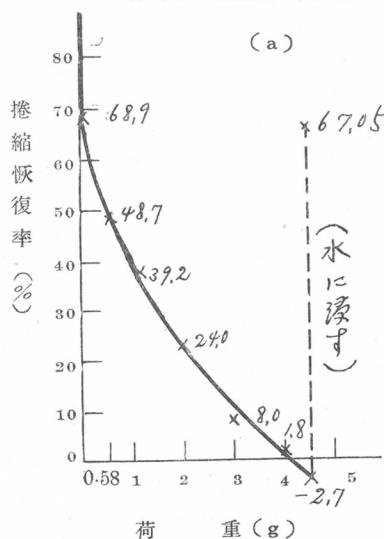
(b) (水浸後捲縮恢復率70.85%)

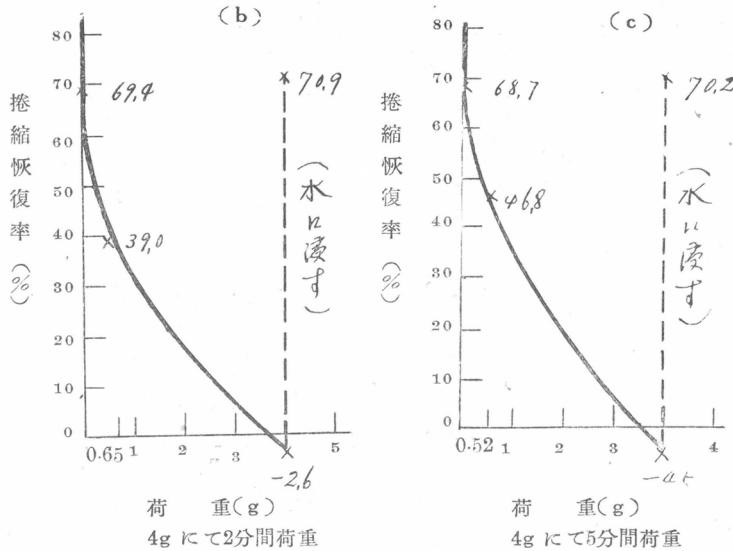
(c)



今第1圖に於ける曲線から纖維に荷重を加へる前の即最初の捲縮率を 100 として各荷重後に於ける捲縮率の100分比を求 めると第2圖の如き捲縮恢復率曲線が得られる。

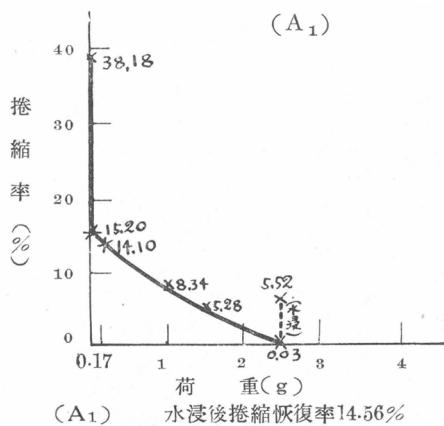
第2圖 捲縮恢復率曲線

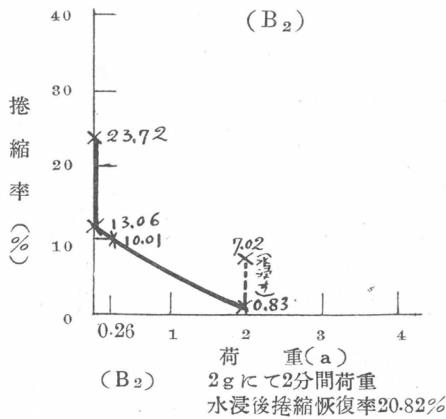
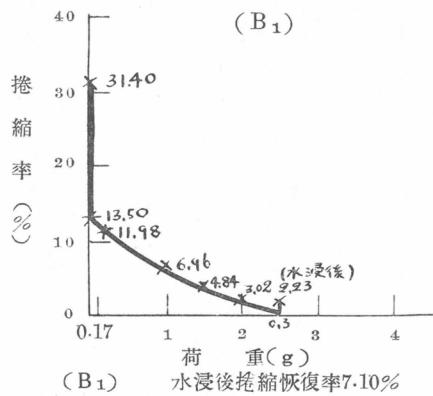
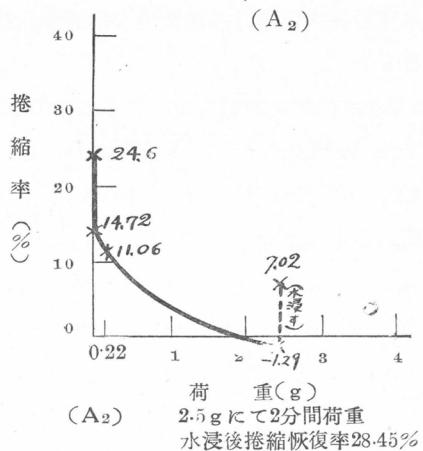




即第2圖(a)に於ては 0.58g の荷重を加へると捲縮が伸びて纖維の實長を示すのであるが、此際荷重を解くと捲縮の恢復率は48.7%となり4.5gの荷重に於ては荷重を解いても實長より長く伸び切り恢復率は -2.7%と現れてゐるが、此のものを水中に浸す時は 67.05%の恢復率を示し、又4gで2分及5分間夫々荷重を加へた際の曲線(b)及(c)に於ては、共に70%以上の水浸後の恢復率を示し優秀なる恢復性を現してゐる。

第3圖 中性鹽浴使用纖維捲縮率曲線



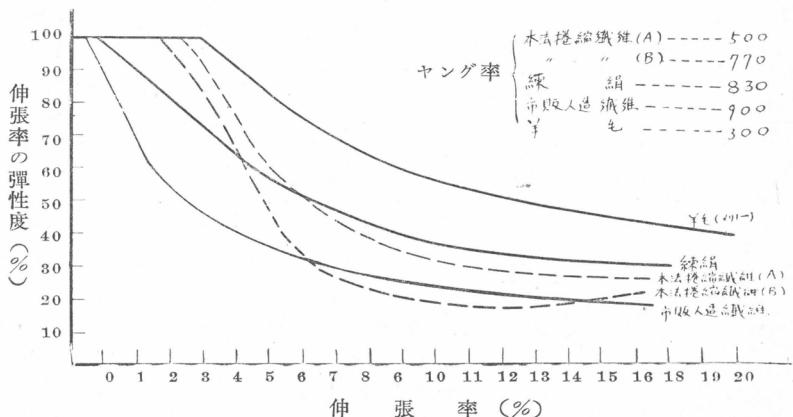


今比較の爲めに中性鹽浴使用の捲縮纖維の捲縮率曲線を作つて見たが、第3圖の通りである。

A<sub>1</sub> 及 B<sub>1</sub> は 2.5g 迄順次荷重を掛けた際の捲縮率曲線であり、及 A<sub>2</sub> B<sub>2</sub> は夫々直接 2.5g 及 2g の荷重で 2 分間放置後の捲縮率曲線である。B 及 A 共に 2~2.5g の荷重に依り纖維は伸び切つて捲縮率は零に近く或は負となり、捲縮の安定性は充分と言ひ難く、此の状態のものを水中に浸し乾燥後の捲縮率を見ても 2~7% 程度であり又、此曲線から捲縮の恢復率を計算しても圖の如く 7~28% 程度である處と比較して、熱處理法に依る本捲縮纖維は、捲縮の安定性及恢復性に於て著しい改良が出來た譯である。

## (2) 伸張率の彈性度に就て

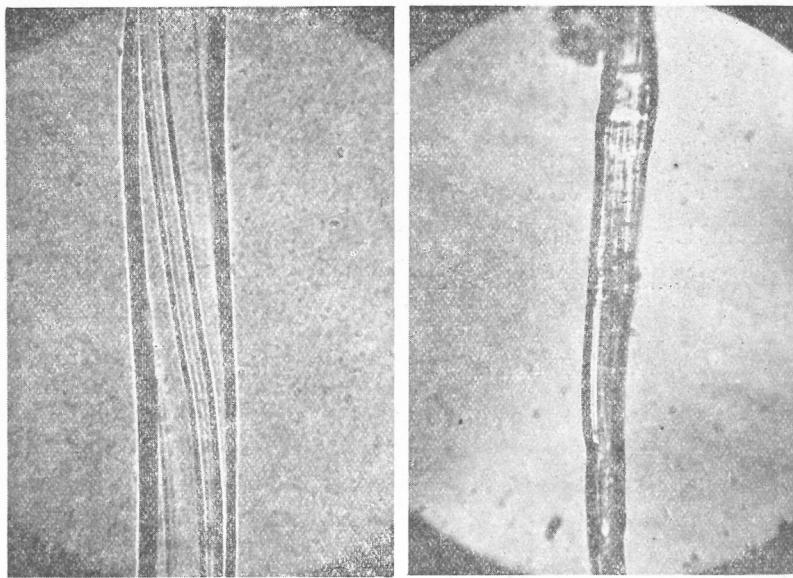
第 4 圖 全伸張率と伸張率の彈性度曲線



本法捲縮纖維と比較の爲め羊毛、絹及市販人造纖維を取り其伸張率と伸長率の彈性度曲線を作つて見た。圖にて明なるが如く、伸張率の 3~4% 迄に於ては本法捲縮纖維及羊毛は共に伸張率の彈性度 100% を保つてゐるが絹或市販人纖に於ては、初より曲線が下つて居る。伸張率の増加に従つて本法捲縮纖維は大體絹と相似通つた曲線を描くが、市販の人纖と比較して相當良好な成績を示して居る。(B)の纖維は特に強く緊張して無理に強力を増加せしめた場合の例であつて、此際は成績はあまり良好ではない。

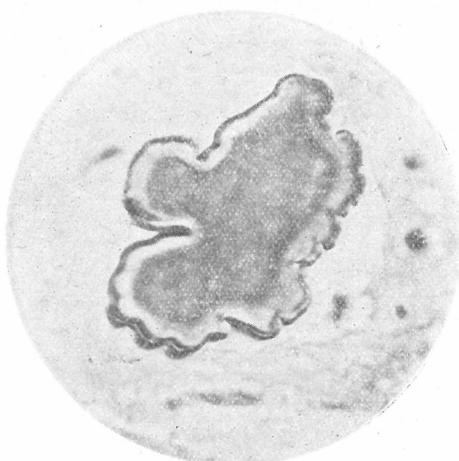
### III 顯微鏡的視察

第 5 圖

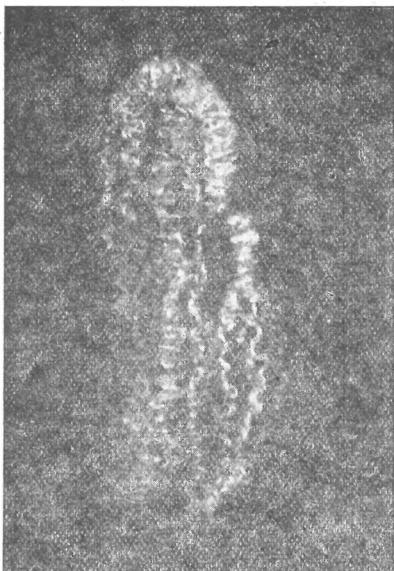


a 表面構造皺れの捲縮

b 表面構造折曲りの捲縮



c 橫 斷 面



d 外見圖



e 外見圖

顯微鏡的試験に依るに、纖維は扭れを持ちながら波状構造を示し羊毛に酷似してゐる。扭れの捲縮が最も多く、之に 20~40% の撓みの捲縮及少量の折曲りの捲縮が伴つてゐる。纖度の大なるものに於ては、折曲りの捲縮が多い様に思はれる。表面構造は二、三の例外を除き、(a)の如く普通のヴィスコース式人造纖維と同様に、其切斷面の凹凸に對應する線状構造を示すものが多く之が扭れてゐる。尙デニールが大となるに従つて圖(b)の如き折曲りの線が多く現れて來る。

切斷面のオキサミンブルーに依るメタクローム染色の結果に依るに、一見組織的な分化が見られない程、表皮部は元より中心部迄よく纖維素ミセルが配列してゐる點で、強度の高い原因が明にせられ、又普通の人造纖維とよく區別せられ得る。其切斷面を見るに(c)の如く大體三層となり、外皮部は特に厚く密であり、次いで粗な部分が、Band 状に現れ次が内部の組織となるが、此の中芯部が必ずしも粗でなく、全體として相當よく配列されてゐるが、小細に觀察すると粗な部分と密な部分とが不規則に入り亂

れてゐる。此の確然たる組織的分化が本法纖維獨得の捲縮を現す原因をして居るものと考へられる。

### 結 論

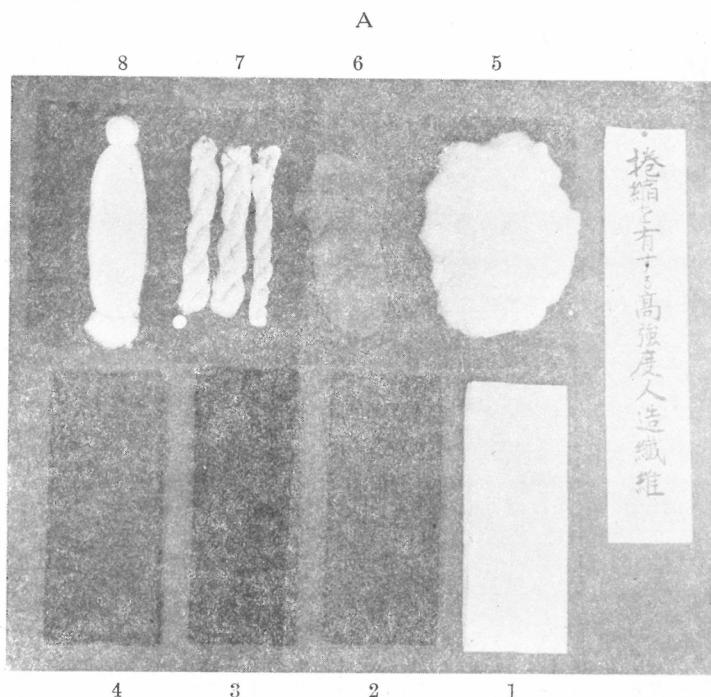
熱固定法に依り捲縮、強度及伸度等に於て優秀な羊毛様人造纖維を製造するに當り

- (1) ヴィスコースの組成は大體通常のものを其儘使用して充分であり纖維素及アルカリ含有量を自由に變化せしめ得るが、纖維素 7.5%，アルカリ 6.5% 程度のものを使用すれば無難である。  
粘度はあまり低いより少し高い方が捲縮に失敗が少い。
- (2) ヴィスコース熱成度は H. Z. 11~15 が適當である。
- (3) 凝固浴は纖度 2 デニール以内の場合は 1 l 中硫酸 110~120g，芒硝 350g，硫酸亜鉛 15~20g，3 デニール以上の際は硫酸を 90~100 g に減少せしむれば良い。
- (4) 凝固浴中距離は先づ 50 cm 前後で良い。
- (5) 固定浴は 1 l 中硫酸 100g 以内、芒硝少量を含有せしめ、溫度は 85°C 以上あれば充分である。
- (6) 热固定中の纖維の緊張は 30~50%
- (7) 成る可く老成の若いアルカリ纖維素を使用する事

之を要するに本法捲縮纖維製造に當り、ヴィスコースは大體普通工業的のものを用ひて良く、凝固浴は中性鹽浴使用の場合の如く高價でなく、大體普通の浴より少しく酸を減少し芒硝を増加したもので充分であり、固定浴の組成も簡単で從來の紡糸装置を極く少しく改造する事に依り其儘使用する事を得べく、工業化は至つて容易であると考へられる。而も其纖維の捲縮は極めて優秀で安定性及恢復性に富み、其強伸度、伸張率の彈性度等に於ても良好であり、殊に紡績性が著しく良く從つて歩留りも高く、糸或は織物として保溫、觸感、耐皺等に獨得の長所を有し、羊毛様人造纖維としては或は之を以て一期を劃するものでないかと思はれる。

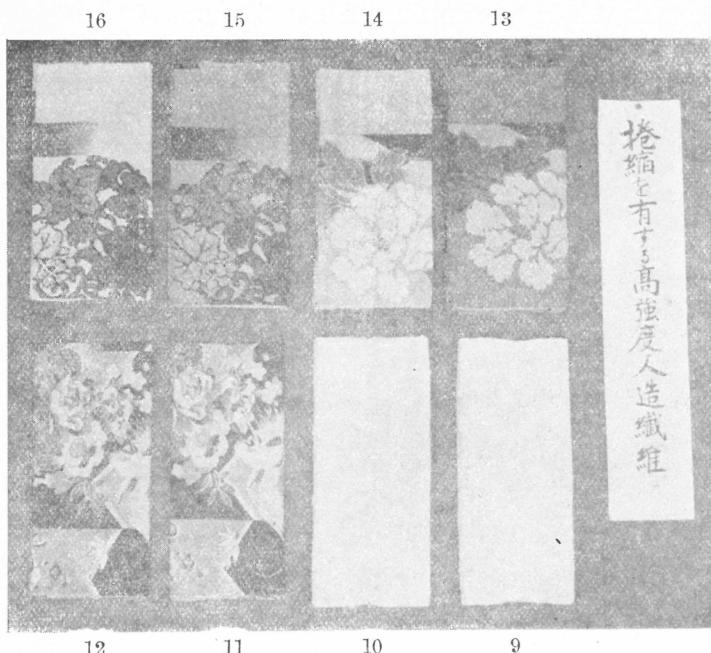
今や東洋に於ても波風高く本邦は英米兩國と微妙なる關係にある際、何時羊毛の輸入が杜絶せらるゝか計り難く、かかる際本法捲縮人造纖維が、更に重要な役割を演ずる事であらうと思料せられる。

第 6 圖 本法捲縮人造纖維及其製品見本寫真



- (1) 捲縮纖維四ツ綾サード 無地
- (2) 同 上 紺
- (3) 同 上 黑
- (4) 同 上 國防色
- (5) 捲縮纖維
- (6) 捲縮纖維靴下
- (7) 捲縮纖維双糸及單糸
- (8) 捲縮纖維(エンドレス)

B



(9) 捲縮纖維モスリン 無地

(10) 絹混紡捲縮纖維モスリン 無地

(11) 機械捺染を施せる捲縮纖維モスリン

(12) 機械捺染を施せる絹混紡捲縮纖維モスリン

(13) 動物質化せる捲縮纖維モスリンに型紙捺染を施す

(14) 市販モスリンに同上型紙捺染を施す

(15) 動物質化せる捲縮纖維モスリン型紙捺染を施す

(16) 市販スプモスリンに同上型紙捺染を施す

# 化纖式醋酸人造纖維製造中間 工業試験報告

櫻田一郎

古川武彥

道堯繁治

横幕之夫

4年前昭和11年に日本化學纖維研究所が設立されたが、其當初の重要な目的は羊毛代用の立派な人造纖維をつくる事にあつた。我々は其一方法として其當時迄喜多研究室で行はれて居た纖維素纖維の纖維状醋酸化に関する基礎的研究を基にして醋酸法の纖維をつくる事を考へ、其計畫を第1回の講演會に於て述べた(化纖講演集第1,2輯、44頁)。

我々は最初は天然の木棉を直接纖維状の儘醋酸化して、是を醋酸纖維素纖維に化成する事を主として考へたが、其後國情が變化して濠洲からの羊毛不買と云ふだけでなく、木棉の輸入も極力防壓しなければならない状態になつた。其處で我々は原料に木棉を使用する事をやめて、ヴィスコース法ステープル・ファイバーを纖維状の儘醋酸化して是を醋酸纖維素人造纖維に變化せしめる事にし、是を化纖式醋酸人造纖維製造法と命名した。

化纖式醋酸人造纖維製造法に關しては其後1,2の機會に研究結果の大要を報告した(光棉混用に關する諸問題、紡織雑誌社、昭和13年、1頁、化纖講演集第3輯、37、87參照)。

其後化學纖維研究所の役員關係の諸會社即大日本紡績株式會社、東洋紡績株式會社、日本化成株式會社及宮川毛織株式會社の御好意に依り研究者の應援を得て詳細に研究を進めた。其研究結果のうち一般性の有る2,3の點に關しては今年度の工業化學會年會の席上で報告した。即それは1、混酸の分析法 2、醋酸纖維素の安定度。3、醋酸化の際に於ける重合度の變化等に就てある。

種々詳細な實驗結果は今迄未發表であり、また此様な席で報告するのは

不適當と思はれるので、本日は我々の所謂中間工業試験の結果の大要を簡単に報告しようと思ふ。

### 1. 化纖式醋酸人造纖維製造法の要點

中間試験に就て述べる前に化纖式醋酸人造纖維製造法の特徴及要點を今一應簡単に述べる。

第1表は化纖式醋酸人造纖維製造法と醋酸人造纖維製造の普通法との比較であり、化纖式には本邦に於てまだ技術の確立して居ない乾式紡絲法を行ふ必要のない事が大きい利點であり、其爲に特別な資材を必要としない事は時局下に於て注目すべき特徴であると云ひ得る。

第1表 化纖式醋酸人造纖維製造法と普通法の比較

#### 化纖式醋酸人造纖維製造法

木材パルプ→ヴィスコース法人纖→水或は含水醋酸に浸漬、壓搾→水醋酸浸漬、壓搾→醋化浴(ベンゾール或は四塩化炭素+無水醋酸+硫酸)浸漬、醋化、壓搾→水洗、水煮沸安定化→醋酸人造纖維

#### 醋酸人造纖維製造普通法

木棉リント→(水醋酸+無水醋酸+硫酸)なる醋化浴に依る醋化→第一次醋酸纖維素→加水熟成→第二次醋酸纖維素→沈殿脱酸、精製、乾燥→アセトン溶解、紡絲液→乾式紡絲→醋酸人纖

次に化纖式の要點を第2表として示したが、是は從來行はれて居る人絹或はス・フの表面醋化でなく、纖維素を完全に三醋酸纖維素に轉化するものである事は注意を要する。

第2表 化纖式醋化法の要點

1. 化纖式醋酸人造纖維は醋酸含有率60%であり、普通法に依る醋酸人造纖維の54%より可なり多い。
2. 1kgのヴィスコース法人纖(水分13%)より理論上 1.57kg(水分5%)の醋酸人造纖維が得られる。
3. 醋酸化に依り原料ヴィスコース法人纖の長さは殆ど變化せず(5%收縮)太さは2倍近くに増加し、纖度は1.65倍となる。
4. 適當に醋化すれば單纖維の強度は約30%上昇する。同時に纖度は65%増加するから結局對デニール強度は原纖維のそれの80%弱となる。しかし普通市販されて居る醋酸人造纖維の強度より可なり大である。

### 2. 中間試験の大要

中間試験の規模の大要是第3表に示した如くである。1回仕込量 2.5kg

程度の試験は既に以前から行つて居たが、今回はそれを連續的に行ひ得るよう設備したわけである。本設備は月産1噸程度であり、現在本邦各社で計畫されて居る醋酸人造纖維製造のパイロットプラントは大體日産1噸程度であるから、パイロットプラントの約 $\frac{1}{30}$ の規模であると云ひ得る。

第3表 醋酸化中間試験の規模並に設備

1回仕込量ヴィスコース人纖 2.5kg, 製品出来高 3.75kg, 1日 8回仕込、30日で製品出来高 900kg 約1噸。

操作

原料ヴィスコース人纖 エンドレスのもの及び10cmに切斷したものを用ふ  
纖度 1.5~3.0d

前處理並に醋化 内容 65l のステインレス或は磁製槽

攪 液 遠心機、硬質ゴム或は木製ロール

洗 滌 安定化 木槽、蒸氣吹込み

廢醋酸並に混酸回收 1回約 200l 仕込みの分溜装置、分溜塔13段

次に醋酸化の代表的實例を示す。第4表は前處理、第5表は醋酸化並に後處理の條件を與へたものである。表中には硫酸の量は與へてないが是は原料ス・フに對して6~8%を用ひた。醋酸化に必要な無水醋酸量は1kgの乾燥纖維素に對し理論上 1.89kg であるが、我々の研究に於ては實際に平均 2.6kg 消費される事になる。是は主として水分の混在及損失に原因して居る。普通醋酸化法に比べると 2.6kg でも可なり少い方である。

第4表 醋酸化前處理代表實驗例

前處理	第1回	第2回	第3回	第4回
處理液	70%醋酸	第3回處理廢液	第4回處理廢液	回收醋酸
醋 酸 %	69.5~70.5	95	96	98~99
水 %	30.5~29.5	2.5	2	1
稀 釋 劑 %	0	2.5	2	0.5~1
處理液倍量	9~10	8~9	8~9	9~10
處理溫度°C	20~30	20~30	20~30	20~30
處理時間(時)	>2	>2	>2	>2
脫液重量(倍)	2.4~2.8	2.4~2.8	2.4~2.8	2.4~2.8

第5表 醋酸化並に後處理

混酸組成	第1回醋化		第2回醋化	
	醋化前	醋化後	醋化前	醋化後
無水醋酸 %	5.47	1.56	19.48	5.47

醋 酸 %	14.43	29.06	2.40	14.43
稀 釋 劑 %	80.10	69.38	78.11	80.10
混 酸 倍 量		12~13		15~20
醋 化 溫 度 (°C)	18~20	25~27	15~19	25~30
醋 化 時 間		30分		2.5~4.0時間
脱 液 重 量(倍)		2.94		4.0(2.8)

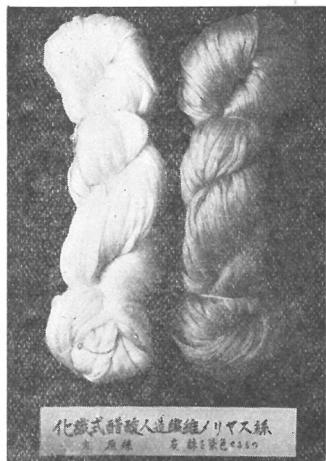
醋酸化に於て消費される無水醋酸は原料 1kg に對し 2.6kg

後 處 理	冷 水(18°C)	1日
	沸騰水	2時間
	冷 水	1日

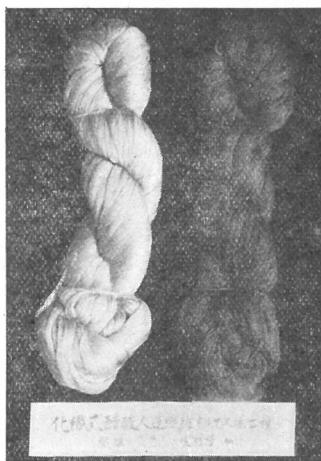
### 3. 中間試験結果

原料のス・フは實驗室の製品でなく、本邦の 23 の工場で普通に製造したもの用ひた。同一原料に依る數回乃至十數回の試験結果をそれぞれ組にして第 6 表～第 11 表に示した。

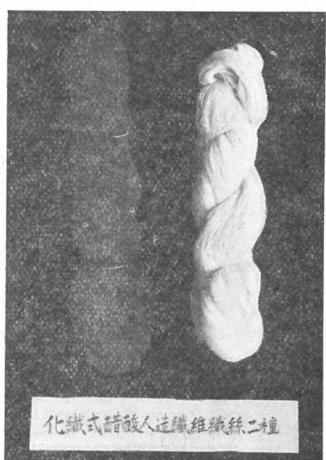
製品に就ては單纖維の乾燥時並に濕潤時の強度、伸度、乾燥時の結節強力、折曲強力、折曲摩擦回数、醋酸含有率、重合度等を測定した。實驗の或組のものに於ては上記の試験のいくつかは省略した。結節強力と呼ぶのは單纖維に簡単な結び目を 1 個與へた時の切斷強力であり、普通の強力の測定の場合と同様にセニメーターで測定した。結節強度と呼ぶのは乾燥時の普通強力との比を 100 分率で示したものである。折曲強力はセニメーターの上端に太さ一定の針金を固定し、其上に單纖維をまたがせ、單纖維の兩端をセニメーターの下端に固定して、測定した切斷強力である。斯くして測定した切斷強力と普通の乾燥時の強力の 2 倍との比を 100 倍したものを折曲強度と命名した。折曲摩擦回数とは單纖維に 0.5g の荷重をかけ一定の太さの針金の上に 90° に折り曲げて往復摩擦運動を行ひ、切斷に至る迄の往複運動の回数を讀んで、是を折曲摩擦回数と呼ぶ。是等の種々の折曲に關係する數値は本日の講演に於ては單に數値を擧げるだけで、他纖維との比較、考察等は行はない事にする。尙單纖維に一定の荷重を加へ前後に 90° 折り曲げ、切斷に至る迄の回数を讀み取る Henning の Knickbruchfestigkeit の測定も數箇の例に就て行つたが其結果は表には示さなかつた。



化織式醋酸人造纖維  
メリヤス絲  
左 原絲 右 絲を染色したもの



化織式醋酸人造纖維メリヤ  
ス絲 2種  
(纖維狀で染色した後紡績)



化織式醋酸人造纖維  
織絲二種



化織式醋酸人造纖維  
手編絲二種

種々屈曲に關係ある強度は勿論普通強伸度の測定値も1種の試料に於て廣範囲に變化し、周知の如く單纖維20本、30本の測定値の平均では殆ど信賴に價する數値は得られない。しかし實驗の進行上一種に就て數百本と云ふ測定は行はずに、結果を全體としてまとめて統計的に眺める事にした。

第6表 中間試験實驗列 No. I.

原 料 UR (3.5デニール 3"カット)

醋化番號 No.	醋酸含有率 %	纖度 d	乾燥時の強、伸度		結節 強力 g	結節 強度 %
			強力 g	伸度 %		
原料	0	3.35	7.10	25.16		
1	46.63	5.24	6.08	11.40	1.14	18.7
2	56.95	4.71	6.55	15.40	3.53	53.9
3	49.26	4.01	5.42	10.30	2.02	37.2
4	40.02	4.20	4.21	10.10	2.87	68.3
平均	48.22	4.54	5.57	11.8	2.39	45.5
平均乾燥強度	1.23g/d				原料合計 10.00kg 製品合計 14.67kg 製品出来高 1.47倍	

實驗列の No. I を第6表に就て見ると、是はいづれも不慣れの爲結果非常に悪く、醋酸含有率は三醋酸纖維素の 62.5% より非常に少く、強力も原料纖維よりいづれも劣り、伸度も半減して居る。不適當に進行した醋化例として見る時には大に示唆するところが有る。

第7表の實驗列 No. II は同一會社の纖度の異なるス・フを用ひて、引き續ぎを行つた實驗である。醋化番號 No. 7 だけは纖度も強力も大で例外であるが、他の例では醋化も大體 57~59% 位迄進行して居る。強力は原料に比べて増加して居ない。實驗列 No. I 程ではないが、やはり醋化が適當に行はれなかつた例であらう。勿論此第2列の實驗に用ひた原料ス・フは強度 8g/den 以上のものであり、市販ス・フとしては強力の大きい方であり、是は重合度は普通で緊張に依り強度を高めたものである。結節強度の平均が後の例より劣るのは此様な點にも關係が有るであらう。

第8表の實驗列 No. III に於ては 1, 2 の例外を除き他はいづれも醋化度は約 60% で殆ど三醋酸纖維素に相當し、乾燥強力も伸度も明瞭に原料のそれよりも増加し、醋化が大體に於て順調に進行した事を示す。結節強度の平均も實驗列 No. I 及 No. II より明瞭に大である。

第7表 中間試験実験列 No. II.

醋化番號	醋酸含有率	織度	原 料 UR (1.5デニール 3"カット)		濕潤強力	濕/乾強力比	結節強力	結節強度	重合度
			乾燥時の強、伸度 強力	伸度					
No.	%	d	g	%	g	%			
原料	0	1.24	3.84	18.0			3.83	99.73	
5	61.09	2.00	1.81	5.42			1.17	64.40	96
6	47.90	1.79	2.08						
7	38.53	3.60	6.42	19.10			1.93	30.08	
10	55.46	2.20	3.02	21.95			1.23	40.60	
11	57.42	2.50	3.50	21.38			2.02	57.53	
12	53.88	2.03	3.50	23.06			2.19	62.63	
13	58.73	2.35	4.23	17.17			1.85	43.83	
14	58.95	2.10	3.61	15.00			1.57	43.41	
41E	57.36	2.03	3.52	15.90	2.10	60.20	1.29	36.65	
42D	57.24	2.10	3.70	20.38	1.74	47.0	1.32	35.80	
43C	59.60	2.80	3.95	16.92	2.56	64.8	1.49	37.70	
平均	55.11	2.32	3.58	17.63	2.13	57.3	1.66	45.26	
	{ 乾燥強度 濕潤強度		1.54g/d		原料合計 製品合計		21.0 kg		
	{ 伸度		0.93g/d		製品出來高 1.43倍		29.95kg		
	{ 20.73 %								

第8表 中間試験実験列 No. III.

醋化番號	醋酸含有率	織度	原 料 U B (1.5デニール フィンドレス)				結節強度	重合度
			乾燥時の強、伸度 強力	伸度	結節強力			
No.	%	d	g	%	g	%		
原料	0	1.57	2.69	17.01	2.20	81.77		
8	60.73	2.92	2.82	33.37	2.84	79.39	140	
9	54.43	2.55	3.74	21.62	1.78	47.59		
15	52.99	2.35	3.40	17.77	2.15	63.17		
16	56.52	2.45	3.97	19.60	1.89	47.73		
17	58.96	2.40	3.19	19.33	2.53	79.39	121	
18	59.46	2.57	4.42	25.76	2.48	56.15	161	
19	58.28	2.55	3.99	22.56	2.83	73.48		
20	60.39	2.58	4.13	27.45	2.64	63.91	159	

21	61.48	2.43	4.55	28.69	2.54	55.91	152
22	59.84	2.50	3.47	24.22	2.00	57.72	
23	51.58	2.50	3.02	24.42	1.65	54.77	
24	61.02	2.54	4.21	17.65	1.21	28.81	141
平均	57.97	2.53	3.74	23.53	2.21	59.0	145.7
平均乾燥強度	1.48g/d			原料合計 25.97kg 製品合計 36.60kg 製品出来高 1.41倍			

實驗列 No. IV は強力は大でないが、伸度の大きい原料ス・フを用ひて實驗した。醋化は殆ど總て三醋酸纖維素程度に迄進行し、強力も酸化に依り顯著に上昇して居る。結節強度も良好であり、化纖式の醋酸人造纖維としては此種のものが適當でないかと思はれる。

第9表 中間試験實驗列 No. IV

醋化番號	醋酸含有率	纖度	乾燥時の強、伸度		濕潤強力	濕/乾強力比	結節強力	結節強度
			強力	伸度				
No.	%	d	g	%	g	%	g	%
原料	0	1.50	2.27	25.03	1.13	49.6	1.94	85.5
25	60.17	2.40	3.15	24.08	1.67	53.0	2.40	76.69
26	60.13	2.20	2.72	20.86	1.54	56.7	2.08	76.55
27	61.19	2.01	2.39	24.49	1.41	59.0	2.04	85.33
28	61.16	2.44	2.68	26.44	1.43	53.4	1.92	71.71
29	61.74	2.41	2.94	28.54	1.42	48.3	2.16	73.37
30	61.65	2.64	3.22	31.82	2.03	63.0	2.35	72.93
31	61.14	2.20	2.11	23.24	1.47	69.7	1.96	92.89
32	61.45	2.01	2.31	19.70	1.43	61.9	1.59	67.9
33	61.23	2.45	2.34	31.96	1.97	84.20	2.21	94.25
34	59.18	2.40	3.30	26.55	2.25	68.2	2.22	67.3
35	56.79	1.90	2.82	18.13	1.40	49.6	1.77	62.7
37	61.59	2.08	2.71	25.98	1.75	64.6	2.78	102.3
38	61.08	2.20	3.46	24.27	2.35	67.8	2.18	62.9
平均	60.65	2.26	2.78	25.08	1.70	61.50	2.13	78.2
平均	乾燥強度 濕潤強度 (濕潤伸度)		1.26g/d 0.75g/d 28.95%	原料合計 33.55kg 製品合計 50.75kg 製品出来高 1.51倍				

實驗列 No. V は第10表に示した如く強度の普通程度の原料ス・フに就

て行つた。醋化は1,2の例外を除いて、三醋酸纖維素程度に迄進行して居る。强力の上昇は顯著でないが、伸度は著しく上昇して居る。結節強度、折曲強度等も悪くない。

第10表 中間試験実験列 No. V

醋化番號	醋酸含有率	纖度	乾燥時の強、伸度 濕潤 濕/乾 結節 結節 折曲 折曲 摩擦 重合																	
			强力		伸度		强力		强力比		强力		强度		强力		强度		回數	
			No.	%	d	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	
原料	0	1.40	3.33	13.92	1.88	56.5	2.12	63.5	5.56	83.4										
44	61.8	1.95	2.52	26.3	1.57	62.4	1.97	78.3	3.74	64.3	10									
45	60.6	2.20	2.99	26.4	1.83	61.1	1.95	64.9	5.04	84.0	57									
46	51.6	2.74	4.31	23.7	2.58	59.8	26.0	63.6	5.41	62.5	50									
47	61.8	2.20	3.49	21.9	2.34	67.1	1.92	55.0	5.08	72.7	10	160.4								
48	60.9	2.57	3.65	24.5	2.39	65.5	2.73	74.7	4.72	64.6	15	169.7								
49	58.9	2.20	2.85	20.8	1.66	58.6	1.79	62.8	3.82	67.0	46									
52	55.2	2.67	4.38	20.9	3.02	69.0	2.91	66.4	5.47	62.5	15									
53	60.7	2.20	3.60	19.9	2.51	69.7	2.49	69.1	5.68	78.9	78									
54	60.9	1.90	2.99	24.5	1.89	62.9	2.11	70.5	3.77	63.0	27	197.4								
55	59.8	2.30	2.74	23.5	2.27	82.7	2.05	71.2	4.99	91.1	57	164.2								
平均	59.22	2.29	3.35	23.2	2.21	65.88	2.25	67.65	4.77	71.6	36.5	172.9								
					乾燥強度	1.46g/d							原料合計	24.65kg						
					平均 濕潤強度	0.97g/d							製品合計	37.44kg						
					平均 濕潤伸度	32.2%							製品出来高	1.52倍						

第11表の実験列 No. VIは実験列 No. IVと同一會社であるが、强度の大きい原料を用ひて実験した。製品の切斷強度はそれにしたがつて大きいが、結節強度は減少して居る。此列のものゝ方が実験列 No. IVより脆くはないかと思はれる。

第11表 中間試験実験列 No. VI

醋化番號	醋酸含有率	纖度	乾燥時の強、伸度 濕潤 濕/乾 結節 結節 折曲 折曲 摩擦 重合																		
			强力		伸度		强力		强力比		强力		强度		强力		强度		回數		
			No.	%	d	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%		
原料	0	1.46	3.65	25.01	2.05	56.2	1.99	54.87													
39	51.13	2.30	3.39	11.2	2.33	69.0	0.87	25.78													

40F	60.5	2.08	3.29	19.35	1.72	52.4	2.16	65.68			
50	60.74	2.41	4.35	21.15	2.89	66.4	2.13	46.6	75	150.7	
51	60.27	2.55	4.35	2	36	2.72	62.5	2.32	53.2	5.94	76.25 46 174.2
56	60.5	2.52	4.00	28.04	2.74	68.5	2.38	56.4			
平均		2.37	3.88	20.22	2.48	63.8	1.97	49.5			
	平均	乾燥强度		1.63g/d			原料合計		39.2kg		
		湿润强度		1.04g/d			製品合計				
		伸度		25.13%			製品出来高				

斯くの如くして得られた纖維は宮川毛織株式會社に依頼して紡績試験を行ひ、得られた絲は更にメリヤスにしたり、織布したりして從來單纖維に就て行はれた試験の結果が、實際に紡績、編機の工程、製品の性質等に如何なる影響を與へるかを調査するつもりである。今迄紡績等に關し、宮川毛織から2,3の具體的報告を得て居り實驗列 No. II の如きに於ても相當好調な様であるが、我々としては缺點の改良に更に萬全の努力を盡したいと思つて居る。

# 閉　　會　　の　　辭

喜　多　源　逸

伊藤萬助氏が閉會の御挨拶される筈でありました處、差支への爲に御見  
へにならぬので、私が代つて御挨拶申上げます。

日本化學纖維研究所の第五回講演會を本日朝から開きました處が、多數  
且又遠方から御來會下さいまして、長時間に亘つて御靜聽を煩はしたこと  
を厚く感謝致します。尙又晩饗會の後で質疑討論等を行ひたいと思ひます  
から、今日の晝の講演に付て色々御質問なり或は御意見のある方はその席  
で申述べて貰ひたいと思ひます。我々としましては研究所で出來た仕事が  
實際の工場で應用されまして、今日國家の窮乏して居る場合に少しでも實  
際的に役立つことが出来れば大變に幸福と思ふのであります。伊藤萬助  
氏も勿論それを希望されることゝ思ふのであります。甚だ簡単であります  
がこれを以て閉會の御挨拶と致します。（拍手）

## 化纖友の會座談會

△喜多氏 理事長の京都大學の總長が差支へで見えませぬので、私が代つて御挨拶を申上げます。

例に依りまして講演會の後で晚餐會を催しました處、御多用の所を多數御出席下さいまして有難く存じます。尙平素この財團が色々お世話になつて居る方々を御招待申上げましたが、誠に粗末な宴會で、折角御招待申上げましたが却て恐縮に存じて居ります。

化學纖維研究所が生れましてから満四ヶ年になるのであります、研究の事業は割合に順調に進んで居ると思つて居るのでありますするが、もしこの中で實用になるやうなものがあれば、出來るだけかういふ戰時狀態でありますからそれを實際化したいといふ強い希望を持つて居ります。さういふ意味に於きまして各工場方から本日の講演に對する質疑或は御意見を聽くことが出來れば大變に幸福であります。そして出來るだけ各工場で使へるものは使つて頂きたいと思ふのであります。尙その外に本日の講演に關係ない事でも我々に注意されることがござりますればどうか遠慮なくお述を願ひたいであります。これから座談會に移るのでありますが、その座長としましてこの財團の理事であられる日本油脂の大島さんに座長を願ひたいと思ひます。(拍手)

△座長(大島氏) 只今喜多先生からの御指名で以て暫く本席の座長を勤めさして頂くことになりましたが、これは私の最も不適任な仕事でありますので、定めし皆様の御不満足を買ふことを思ひます。今日權威ある研究所の各種の御研究を御發表になりまして、又多數の熱心な方々が御聽講になりました。斯の如き非常時の際に誠に愉快に堪へない次第であります。

つらつら思ひますに、ドイツであるとか、或はイタリーであるとか、只今歐洲に於きまして我々の豫て想像もしなかつた如きキビキビした活動をして居るのでありまするが、この最も大いなる原因是、恐らく命令が一と度下るや直ちにそれが行動に移されるといふことではないかと思ふので

あります、今日の如き有益なお話を伺つたならば、これが明日皆様の職場に直ちに何等かの影響を及ぼすといふやうなことでなければ實はこの時勢に適應しないのではないかと思ふのであります、只今喜多先生からお話をありましたやうに、斯の如き御研究を直ちに實用化する爲には少しの疑問もあつてはならないのであると思ひますから、どうかこの席で以て遠慮なく御質問等あらんことを切望する次第であります、先づ二、三の先輩の方にお話を願ひまして、それから皆様の御質疑を願ひたいと思ひます。先づ第一に帝人の秦さんにお願ひしたいと思ひます。

△秦氏 御指名を蒙りまして何かお話をしようと思ふのでありまするが、どうも一向に口下手でございます。只今喜多先生が仰しやつたのは、成るだけ此處で聽いた事を直ぐ利用して呉れといふ御意見があつたやうに考へます。大島さんの仰しやるものやはりかういふ際だから成るだけ早く利用して、さうして日本の工業の爲に利用して呉れといふ御趣意であつたやうに伺ふのであります。勿論今日伺ひました事は直ぐ工場に歸つて利用もし、色々やつて見ようと思ひます。私の方の工場からも技術者が十人ばかり來て伺つて居るのであります。さうして色々の方面から伺つた事は色々工夫して工場へ直ぐ應用するやうに日頃心懸けて居る私でありますから御趣意の點は非常に有難く我々として厚く御禮を申上げなければならぬと思ふのであります。

それに付きまして過去に於きました當研究會で御發表になつた事を工場に應用さして頂いて、そのヒントを色々工夫してやつて居る一つの實例を此處で御紹介して見たいと思ふのであります。堀尾さんの御研究の、ス・フを紡糸する時に引張つて、さうして溫度を上げて強くする方法、これは堀尾さんのお考、さうして我々化學に携はつて居る者はミセルの配列を平行にするオリエンテイションを良くする、さういふ意味でツー・バス・システムとか、或はストレッチ・スピニングとか、さういふ事があると思ふのであります。それで私の所がそのヒントを尊重しまして色々の方面にそれを利用して、かういふ事を申上げるといふと誠に烏鵲がましいかも知れませぬけれども、在來の糸よりも2割乃至3割強いス・フを造り得たの

であります。これは恐らく私の會社のみならず、外の會社でもお氣附になつて居ることゝ思ひます。もしお使ひにならない所があつたならばどしどし御使用になつてさうしてス・フを強くして頂きたい。ス・フが弱い弱いといふ聲は私は常に感じて、例へばゴルフに行つて顔を洗つて居つても、どうもス・フはいかぬ、これではどうもならぬと言はれる聲を聞く、私が其處に居るといふことを意識して言ふのかどうか知りませぬけれどもが（笑聲）併しそれは皆自分の責任であるやうに感ずるのであります。その感ずるのは技術的良心であつてよいことだと思ひます。

家に歸るといふと家内や子供からもス・フが弱い、お父さん、あんなス・フを造つちや駄目だ（笑聲）さう言はれるのであります。如何に日本のス・フを使つた織物が弱いか、なぜ弱いか、さういふ原因をよく検討しないで、日本のス・フそのものが西洋のス・フよりも悪いからそれでこんな不自由をするやうに直接考へる人が百人の中で九十九人だと思ふのであります。

私は今日今村さんのお話を聽いて非常に嬉しく感じた事は、ドイツでは綿の代用になるものは3割以上のス・フを使つてゐないといふことであります隣席に櫻田さんがおいでになるから、どうでせうかと伺ひました處が、それはどうもよく分らぬといふお話ですが（笑聲）結局ドイツの製品は多分日本のやうにオール、ス・フを使つて居るのではないだらうと考へるのであります。この點に關しまして私は先年ス・フを愛國纖維とか色々商工省の方から宣傳がありました時に商工省へ參りました、今ス・フを使ふといふと非常に混亂が来るでせうといふことを申上げておいたのであります。それは私の方の會社で人造絹糸を造つて居つてス・フはまだいけませぬと言ふと、いかにもス・フを使はずに人造絹糸を使へといふ意味に取られるのが心苦しい爲に、わざわざ大學に行きました厚木君と一緒に、来て貰ひまして、さうしてその時的小島纖維工務局長と村瀬次官にその事をよく申上げたのであります。それはまだその時代に日本のス・フといふものがそれ程綿の代用に使はれるだけ進歩してゐないといふことを感じたからさう申上げたのであります。處が時勢が段々急迫して來て外國か

ら綿が來ないことになつた。それで已むを得ずオール、ス・フといふことになつたのであります。それは國策上それが已むを得ないことであつたならばそれは已むを得ないのである。その代りに我々は一日も早くス・フといふものを綿に代用するだけの進歩を遂げなければならぬ、ですけれどもその時のス・フといふものは人造絹糸を造つてそれを「3時半にピツピツ切つたの」をス・フと言つて居つたのであります。それを使つたス・フでありますから今日のやうな不評判を來すであらうといふことは大凡その時から想像が着いたのであります。併しこれをよく考へて見ますといふと、日本の國情がそれでなければいけないのであつたならば、我々を非難攻撃するよりも使ふ人はもう少し我慢して然るべきだと思ふのであります。それが國の爲だと思つて我慢してもう少し進歩するまで待つて居つたらよいと思ふのであります。これはス・フだけではないと思ひます。日本の總ての商品が段々悪くなつて居る。例へば專賣局の造つて居る煙草にしましても、昔の煙草と比べて今日の煙草は餘程品位が下つて居る。マツチにしましても、その他總ての日本の商品は戦前に比べるといふと悪くなつて居る。それに比べてス・フがどの位良くなつたかといふことは、我々は憚りながら皆様には申上げても成る程と御納得が頂けやうと思ひます。2割乃至3割強いス・フを造り得たといふことを我々は此處で斷言し得ると思ふのであります。併しそれにしてもス・フの製品が弱いといふことは、これは或はス・フそのものゝ悪いといふよりも、ス・フから造る糸、その糸を使つて織物にする工程、その織物を加工する染色、捺染等色々の後の仕上げが悪いのではないかといふ懸念を私は持つのであります。どうも勝手な事を言ふやうで誠に相濟みませぬけれどもが、兎に角それが我々の現實なんであります。我々は世間から攻撃を受けやうがどうしようがそれが現實なんであります。何とかして一日も早くこのス・フを良くして、さうして日本全國の人に満足を與へるやうに努力をすることが最も大切と思ふのであります。

私の感じた事を取止めもなく一寸お話しまして御参考に供したいと思ひます。(拍手)

△座長（大島氏）次は倉敷の大原さんにお願ひ致します。

△大原氏 御指名に依りまして私から何か一言申上げなければならぬのであります、先程のお話では諸先輩からといふことでございましたに對しまして、私は秦さん或はその他の方々のやうに、技術者としても、その他どの方面から見ましても皆様の先輩と申上げることは出來ないので、お受けして立つことは甚だ烏鵲がましいと考へる譯であります、強つての御命令でありますので一應感想を述べさせて頂きたいと考へる譯であります。

私はこの夏八月に凡そ二週間ばかり蘭印に旅行しまして特にジャバで過したのでありますが、日本のス・フが日本では非常に評判が悪いのでありますけれども、ジャバに参りますと日本のス・フは非常に評判が好い、日本のス・フ糸の輸出は約 40 パーセント蘭印に輸出されて居ります。蘭印ではそれをオール、ス・フには使はないで大體綿と混用して使つて居ります。ス・フの觸感が土人の嗜好に適したと見えまして非常に土人から歓迎せられ、色んな機屋やなんか廻つて見ましても、ス・フの蘭印に於ける需用は恐らく恒久的なものがあらうといふ言葉を至る所で得まして、内地でス・フの非難の矢表に立つて非常に心苦しかつた我々と致しましては少からぬ喜びを感じた次第であります。特に日本からの織物は蘭印では過半數を占めて居まして、蘭印の土人が單に顔色とか、性質とか、東洋人である處の我々に似て居るといふだけの親しみではなく、その人々が着て居る着物やサロンや上着が大部分が我々日本人の手で造つたものである、さういふものを彼等は毎日着て居る、さうして歐洲の壓迫の下にある彼等の享樂し得る僅かな喜びの中の恐らく非常に大くの部分を占めるであらう處のその衣服に對して我々日本が斯くも深く參與して居るといふごとくに對して土人に對する親しみを一層増す譯であります。又私共の會社で向ふで共同經營をやつて居ります織布工場なんかに行つて見まして、其處で働いて居る數百人の土人を見るに付けましても、我々の經濟に關係する範圍に働くそれ等の土人に對する愛情といふものは何かの關係があるごとに深まつて來る譯であります。さういふ風に土人に對して日本の纖維工場が與へ

て居る恩恵が土人の親しみの氣持を増させねば増させるだけ、彼等の着て居るサロンや上着が一日でも長く持ち、一日でも長く色褪せずにゐて呉れゝばよいといふことを切に願ひたい氣持に驅られた次第であります。我々が蘭印の土人と繋がる縁は唯人種的に東洋民族であるといふだけではなく、この纖維といふ文化を通じて更に深く結ばれてゐるのを感じするに付きまして、技術者である大部分の皆様に取りましても、技術者といふものは決して單なる自然科學者ではなくて、その目的とする所は廣く一般文化に貢献するといふ目標の下に科學の道を通つて進まれる方々である限り、やはりその技術、その仕事を通じてその終局の點に立つ個々の纖維の消費者の人生に付て考へて頂くといふことがその仕事を本當に文化的に本當に人間的な深みに掘り下げる事であり、本當に深い精神に立つた仕事であつて初めて本當に正しい、止むことを知らない進歩の道があるのでないかといふことを特に深く感じた次第であります。新體制の中に於きましても文化の問題は技術や經濟その他百般の問題と共に重大に取扱はれて居りますが、文化といふものは決して經濟とか技術とかいふやうなものと離れて別に存在するものではなくて、本當に經濟なり技術なりがそれが責任を持つて居る處の文化といふものに對する本當に深い理解の上に立ち、本當に深い自覺の上に立つて、その仕事そのものゝ中に文化を創造して行くといふ氣持になつて行くならば、我々の仕事の喜びはこれに勝るものはないであらうと考へる次第であります。

専門家の皆様を前にしまして専門家でない私から勝手な解釋に依る意見を申述べまして甚だ恐縮であります、御示教を仰ぎたいと考へる次第であります。(拍手)

△座長(大島氏) 次に富士紡の木内さんにお願ひ致します。

△木内氏 御指名がありましたから已むなく立ちました、皆様のお許しを得まして簡単に御挨拶を申上げたいと思ひます。

私は子供の時に西洋の本を読んで、造物者といふものがあつてこの世界を造り、人間の生きて行く色々必要な物を與へて呉れたといふことが舊約全書か何かにあるのを読みました。これは全能の神として崇められて居

つたのでございます。それ以來世の中は段々に開けて、土は耕やされ、川や路は整へられ、或は花が咲き鳥が歌つて、地上に樂園といふものが開けて來た、支那に於ては堯舜の世に太陽は照り、雨が降り、風が吹き、さうして五穀が稔つて世の中は太平に鼓腹擊壤したといふ次第であります。それ以來段々年數が経て段々と世の中がせち辛くなつて、戰爭も起り、飢饉もあり段々と地上の樂園は争の場所になつて來た。さうして色々なものが不足して来るやうになつて來た。その結果が近年の如く我々痛切に感じたやうに生活難とか色々人間の世の中は苦難に満ちた争の絶えない状態を現出するやうになつたのであります。それで造物者があればといふことは誰しも念する所であつて、殊にこの日本は土地が狭く、食物に恵まれず、工業の原料は乏しい、どうしてこの年々百萬の増殖人口を支へて行く仕事を與へるか、食糧を調達するかといふやうな譯であつたのであります。偶々數年來支那大陸方面に日本が手足を伸ばしましたけれども、我々關係致しまするこの纖維工業に於ても満洲の棉花の増産は期待に外れて中々抄らない、殆ど十年前の產額と今日相去ること遠からず、朝鮮に於ても同様である、いよいよ支那が勢力範囲になつたら北支那に於て非常な棉花の日本に對する供給があるだらうといふ期待があつたのが、色々な事情がありますがそれが意の如くならず、この時に當つて我々を救ふものは唯この科學の力あるのみといふことは自ら問ふことを待たずして來る處の答ではなからうかと思ふのでございます。さういふ譯で今日は人間の生活を裕かにし、日本の富を増し、さうしてこの東亞の共榮圏を作らうといふ國策に寄與するのは何よりもこの科學者の力に俟つより外はない、日本の徳川時代には青木昆陽といふ人が薩摩芋を琉球から輸入して神様に祀られて居るし、或は又隱元とか澤庵とかいふ僧が明とか宋とかいふ國からあゝいふ物を持って來ては、今日それが未だにその名前を取つて國民生活に寄與して居る、然ならば今日綿の不足を補ひ、毛の不足を補ふ處の熱烈なる科學者が茲に輩出されましたといふことは即ち造物者の再現でもあり、或は又隱元や澤庵和尚、さういふ坊さんの譬では甚だ恐縮ですが、青木昆陽の如きは神様に祀られて居る、造物者にして嘗つて日本に於て神様に祀られた人にたぐふべき

篤學の研究者が茲に喜多先生の學園に於て輩出されるといふことは、誠に喜多先生に於かせられましても御本懐の至りと存じまするし、又日本の現下の國情からしてこの上もない目出たい事であり、且又歴史に遺る事であると深く信ずるのであります、どうかこれは非常に尊い使命であり、又現實的に、先程からのお話のやうに、ス・フがどうとか、或は蘭印方面の國民の文化生活を裕かにするとか、現實の方面に於ても効果が直ぐ覗面に來る問題でありますからして、益々皆様方は自重自愛されまして、お互の間に隔意ない協力、提携をなさいまして、一層完全な、一層自然物を凌駕する、即ち絹、綿、毛といふものに殆どもう一步といふ所まで、先程の御講演を伺ひますと性質が近附いて居るやうですが、それ以上のものを早くお造り出しを願ひまして、眞にこれこそ造物主が造つた自然の物より以上の物だといふ物を今後日本の科學の力に依つて裕かにして頂くといふことを私は切にお願ひする次第であります。東京の方からヒヨツコリ參りまして何も申上げることもなし、唯感想の一端を申上げて御挨拶に代へます。

(拍手)

△座長（大島氏）段々時間も經ちますので、これから皆様の御質問を願ひたいと思ひます、別に題目は區別しない、どういふ問題でも差支ないのでございますからお願ひ致したいと思ひます。

△日本セルロイド（杉田氏）櫻田さんから化纖式醋酸人造纖維製造の中間工業試験報告がございましたが、この前の前の會でしたか、これの工業化の場合に原價がどうかといふやうなお話があまり明確なお答がなかつたやうですが、大分今度理論や又實際化の結果が出たので、キロ當りどの位の御見當か一寸お伺ひ致します。

△ 櫻田氏 いつかもかういふ種類の會で原價のお話をしけましたら、東洋紡の科學研究所の所長の作川さんから、學者のお前達は原價の計算なんかやめておけ、俺達がそれを引受けるからと、さう仰しやいましたので、今日も共同研究者の若い人々が計算をやつて居られて、丁度さういふデーターを出しませうかと言はれましたが、まだ私自身も正確に聞いて居りませぬが、どうせ非常に高く附くだらうと思つて居ります（笑聲）要

領を得ないことです、我々計算しても結局しつかりしたものは出来ない。どうか日本セルロイドあたりからしつかりしたデーターを頂いたら或は出来るかとかう思ひます。

△日本セルロイド（杉田氏）今一つ、李さんの合成一號に關する研究に付きまして加熱試験でございますが緊張程度の具合はどの程度ですか。

△李氏 緊張と申しますと、我々のやつたのは詰りボビンに巻きましてそれをその儘乾燥して、ボビンの儘熱を掛けますから、緊張はボビンが掛けて呉れるだらうと思ひます。それ以上我々は緊張を掛けて居らないのでございます。

△王子製紙（井上親之氏）堀尾さんに一寸伺ひます、今日お話になりましたクラフト・パルプの製造條件を一寸伺ひます。

△堀尾氏 クラフト・パルプ製造の蒸解條件は普通のものと大して變らぬ條件でありまして、アルカリ量は苛性曹達に計算しまして7パーセント程度、その中の70パーセントは苛性曹達で、残りは硫化曹達であります。液比は約4倍で、それから溫度は160度。溫度の影響は講演の時に圖表を掲げましたが、あの圖表は150, 160, 170度等色々試験しました結果であります。160度で4時間位が先づあの原木にはよからうといふことになりましたので、さういふ條件で大規模の實驗を致しております。其後私達の考案の處理を行ふ譯であります。

△喜多氏 この席で一寸質問しにくいといふ御遠慮深い方も澤山あると思ひますから、さういふやうな方がありましたら機會のある度に學校の方へ来て貰ひ、又手紙に依つても御質問或は御意見を伺ふことが出来ましたら大變我々の研究に役立つことだらうと思ひます。

それではもう時間も遅くなりましたからこれで閉會に致したいと思ひます。（拍手）

# 過去一年間に發表した報告の概要

昭和14年（1939）年10月より昭和15年（1939）10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雑誌に報告の掲載されたものゝ内容の概要を抄錄した。各報告は下の如くに分類して配列した。總報告數24である。また過去1年間に發表された講演、綜説、時評等を別に附記した。其總數は32である。

1. ヴィスコースに関する研究	3
2. 醋酸纖維素に関する研究	6
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	3
5. パルプ及纖維素原料に関する研究	1
6. 纖維素及其誘導體に関する基礎的研究	4
7. 纖維素及其他の纖維狀物質に関するX線圖の研究	0
8. 纖維の機械的性質に関する研究	3
9. 合成高分子化合物に関する研究	5
10. 歐文報告	1
學術報文合計	25
講演、綜説、時評等	32

## 1. ヴィスコースに関する研究

### 1. 壱多源逸及其共同研究者のヴィスコースに関する研究

第88報 無老成ヴィスコースの性質

堀尾 正雄、永田 進治

角田 盛次、鈴木 友造

再生纖維素纖維の強度は一面に於て分子或はミセルの配列度に支配され、他面に於ては此等を構成する主原子價鎖の長さに支配されると考へられる。主原子價鎖の切斷は主として老成中に行はれる。そこで特に老成を行はないアルカリ纖維素から得られるヴィスコース式人造纖維の性質を検討するに當つてまず無老成ヴィスコースの種々な性質を詳細に研究した。

粘 度—無老成ヴィスコースの第1の特徴は高粘度の點にある。粘度を低下する

種々な方法を試みたが老成ヴィスコースと近似の粘度を得るために纖維素含有量の少い所謂稀薄ヴィスコースを作る以外に良好な方法はない。

熟成と粘度との関係—熟成の経過中に無老成ヴィスコースの粘度が變化する様式は老成ヴィスコースの場合と殆ど同一である。

ホツテンロート價及食鹽點—熟成時間と共に此等の値が低下して行く模様は老成及無老成ヴィスコースの間に大差は認められない。

要するに無老成ヴィスコースは纖維素含有量を4~5%附近に低下すると老成ヴィスコースに比べて種々な工業的性質の上で殆ど相異を示さなくなる。因に無老成ヴィスコース中の纖維素の重合度は550附近、老成ヴィスコースでは300附近である。

(工化, 1939, 42, 753)

## 2. 喜多源逸及其共同研究者のヴィスコースに関する研究

### 第89報 無老成ヴィスコースの紡絲試験

堀尾 正雄, 永田 進治

角田 盛次, 鈴木 友造

第88報で述べた無老成稀薄ヴィスコースを種々な組成の酸浴を用ひ種々な緊張の下で紡絲した。一方老成ヴィスコースも亦之と同一條件で紡絲し、得られた纖維の種々な性質を詳細に検討した。調査した項目は、(1) 乾燥強度、(2) 乾燥伸度、(3) 濕潤強度、(4) 濕潤伸度、(5) 濕潤強度對乾燥強度比、(6) 結節強度、(7) 彈性仕事率、(8) 捲縮、である。

因に重合度は次の如くであつた。

無老成ヴィスコースよりの纖維	544
----------------	-----

老成ヴィスコースよりの纖維	291
---------------	-----

上記の8項目を通覽するとき無老成或は高重合度であることに直接關聯してゐる様な性質を摘出することは出来なかつた。著者等は多くの結果の後尾に次の結果を附記した。「纖維の強伸度其他の性質が纖維素分子の重合度と密接な關係を有することは Staudinger 等の實驗によつても最早疑のない事實である。けれども人造纖維の場合には紡絲過程に於ける種々なる現象が絲質の上に極めて著しい影響を持つから強伸度其他の性質は重合度だけからは決定されなくなる。若しも老成絲及無老成絲の紡絲過程に於ける現象が大體同じ様に起り、分子或はミセルの配列等が互に比較し得る程度に兩者等しく行はれたとすれば無老成絲の乾濕強伸度或は彈性が老成絲に勝ることは恐らく疑の餘地なく考へられるであらう。本實驗の無老成絲と老成絲に勝ることは恐らく疑の餘地なく考へられるであらう。本實驗の無老成絲と老

成絲の重合度が Staudinger 等の木棉に對する實驗から見て強伸度の上に充分相異を現はし得る値を持つて居るにも拘らず著しい懸隔の現はれない事は上に述べた様に紡絲過程の現象が更に強く支配して居る爲と考へられる。無老成絲の特徴を充分發揮せしめる爲には紡絲過程の現象を充分に解析し夫に立脚して適當な條件の選ばれることが必要であると考へられる。

(工化, 1939, 42, 1755)

### 3. 喜多源逸及其共同研究者のヴィスコースに関する研究

#### 第90報 羊毛様捲縮を有する人造纖維の製造試験

隅田 武彦

羊毛用ステーピル・ファイバーに於ける捲縮の意義を述べヴィスコース法の二浴式紡絲に依つて捲縮を有する纖維を製造する實驗に就て報告して居る。即ち第1浴には 1l 中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  180~250g,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  100~200g,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5~10g を含有するものを用ひ第2浴には

1l 中含有量g	$\text{H}_2\text{SO}_4$	160~170	160~165	160~170	160~165	160~165
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	300	200	200	—	300
	$\text{ZnSO}_4$	40	40	—	—	—

を用ひた。而して

1. 第2浴の組成
2. 紡絲時の緊張程度
3. ヴィスコース熟成度

が纖維の性質に及ぼす影響を觀察した。茲に觀察された性質は乾燥強度, 乾燥伸度, 濕潤強度, 濕潤伸度, 全捲縮, 捲縮の彈性度等である。尙エマルジョン式中空を含むもの, 大豆蛋白を混入する捲縮纖維の製造を行ひ種々な捲縮纖維の顯微鏡的觀察を附した。斷面は圓形に近い特徴があるが特に注意すべきことは強度の小さい纖維は「扭の捲縮」を有するに反し強度の高いものは「折曲り捲縮」を有することであつた。著者は「以上實驗の結果を綜合するにヴィスコースの組成及熟成度, 第1浴及第2浴の組成を適當に選び適度に緊張及ガイドを掛けて紡絲するならば至つて簡単なる操作を以て羊毛程度の捲縮を與へ其の彈性に於ても 50% 以上を有し, 其強度に於て 2.5~3g/d, 濕潤強度に於て 1.5~1.75g/d を有する捲縮を有する人造纖維を製造することが可能である。更にエマルジョン式中空を入れ, 或は蛋白を加へる方法又は他の方法を以て動物質化することにより或は脂肪酸を少量結合せしむる事に依

りその水をはじく性質を附與する等の方法を併用するときは著しい品質向上が出来、實用價値を高め得られる。其の製造に當つて第2浴を後處理的に行はしむれば現下の普通ステーブル・ファイバー用一浴式装置を其の儘利用することを得べく言々」と結んだ。

(工化, 1940, 43, 462)

## 2. 醋酸纖維素に関する研究

### 4. 第1次可溶性醋酸纖維素の2, 3の性質に就て

谷 口 政 勝

先に著者等が纖維素の1次的醋酸化に依り製成することを得たアセトン及クロロフォルム可溶性醋酸纖維素(谷口, 櫻田, 工化, 昭和13, 41, 134)に關し2, 3の性質を検べた所次の如き結果を得た。(1) 製品の溶液は安定で約2週間放置するも膠質的變化は認められず, (2) 其アセトン溶液の粘度( $\eta_{sp}/c$ ) $c \rightarrow 0$ を測定したが市販の第2次アセトン可溶性醋酸纖維素より稍高粘度である, (3) フィルムとして強伸度を測定した所, 強度は 8.43kg/mm<sup>2</sup>, 伸張度は 19.1 %を示し種々の醋酸纖維素フィルムの強伸度に比し優れて居る, (4) フィルムに就て吸濕度の測定を行つた所 23°C の飽和蒸氣壓の下に於て 6.1% の吸濕度を示した。三醋酸纖維素の 1.1% には及ばないが第2次アセトン可溶性醋酸纖維素セリットの 12.2% に比すると遙に吸濕度は小さい。

(工化, 1940, 43, 391)

### 5. 醋酸纖維素に對するアヂビン酸鹽化物の作用(豫報)

櫻田 一郎, 松 本昌一

第2次アセトン可溶性醋酸纖維素をピリデンに溶解し, 是に二鹽基酸鹽化物たるアヂビン酸鹽化物を作用せしめて纖維素分子間にアヂビン酸の架橋結合が或程度生じたと思はれる超巨大分子を得た。このエステルは醋酸纖維素の溶剤たるアセトン, 水酢酸に不溶解であつて試料の多くは非常によく膨潤する。加熱して反應させた物は更により多くの架橋結合が生じた爲か膠潤し難い。又此エステルは半エステルのアヂビン酸も含有する爲酸性を示す。

(工化, 1940, 43, 771)

### 6. 醋酸纖維素の乾式紡絲

#### 第1報 紡絲操作に就て

櫻田 一郎, 鶴田 基弘

第2次醋酸纖維素の乾式紡絲に關し、紡絲速度を 12~71m/min, 紡絲房溫度を

35~65°Cに變更し、濃度は20及25%溶液を用ひ、溶剤は純アセトン、アセトン+ベンゾール(8:2及7:3)、アセトン+酒精(7:3)、アセトン+木精(8:2及7:3)等を使用して紡絲の能、不能並に難易に關し研究した。

一般に高溫の方が廣い速度範圍内に於て紡絲可能である。ベンゾールの添加は低速度に於ける紡絲を容易にするが、高速度の紡絲を不能にする。酒精特に木精の添加は溫度並に速度の點に於て紡絲可能の範圍を非常に擴大し、且之を容易にする。

(工化, 1940, 43, 366)

#### 7. 醋酸纖維素の乾式紡絲

##### 第2報 紡絲した絲の試験

第1報に引續き、得られた醋酸人造纖維の強、伸度を試験した。一般に低温度に於ても紡絲が圓滑に進行するような場合には紡絲溫度が低い程強度が大である。しからざる場合には溫度に關し好適條件がある。アセトンに木精或は酒精を添加する場合は廣い溫度範圍内で大體一樣の強、伸度を有する絲が得られる。

高速度に於ける紡絲操作が困難にならない範圍内に於ては紡絲速度が大きい程、得られる絲の纖度は小で強度は大となる。

本實驗に依り得られた醋酸人造纖維の強、伸度は外國産の醋酸人絹及光棉のそれに匹敵する。

第1表 最高強力を與へる實驗例總括

溶剤 組成	アセトン 添加劑	10	10	10	8	8	7	7	8	7
		0	0	0	ベンゾ ール2	ベンゾ ール2	ベンゾ ール3	酒精3	木精2	木精3
醋酸纖維素濃度 %		25	20	25	25	20	20	25	25	25
紡絲液粘度(秒)		38.2	12.6	55	43.5	24.0	62.5	39.5	25.0	22.8
紡絲房溫度 °C		55	65	65	55	65	45	45	45	35
紡絲速度 m/min		41	71	41	30	71	30	71	71	59
纖度 den		2.49	1.80	5.45	2.14	3.89	3.56	3.22	4.50	3.93
強度 g/den		1.45	1.58	1.35	1.36	1.31	1.30	1.19	1.49	1.55
伸度 %		19.3	20.5	24.5	10.6	21.3	21.4	26.8	20.4	20.2

第2表 種々の醋酸人造纖維の強、伸度比較

種類(會社或は商品名)	強度 g/den	伸度%
本報告實驗	1.19~1.58	19~27
Rhodiaseta 人絹*	1.16~1.61	19~28
Celanese 人絹	1.39	25

Seraceta	人絹	1.17	28
Acel	人絹	1.25	20
商品名不明米國製醋酸人絹		1.29	27
國產 A 社試製人絹		1.04, 1.09	22, 16
國產 B 社試製人絹		1.15	34
Aceta	光棉	1.14	14.9
Rhodia	光棉	1.16	16.1

\* 7種類の Rhodiaseta 人絹に就て測定した範囲を示す。

(工化, 1940, 43, 368)

### 8. 三醋酸纖維素のエチレンクロライド～木精系溶液の粘度

關 厚二

エチレンクロライド～木精なる二成分系に纖維状三醋酸纖維素を 50～60°C の溫度で溶解し, 25°, 30°, 35°C の溫度に放置して時間に依る粘度變化を測定した。濃度は主として紡絲液として用ひられる程度即ち15～20%である。比較的低温に於ては急激な粘度上昇の後速にゲル化する。之を加熱すれば再びゾルになる。ゲル化に依り彈性ゲルの出来る溫度は濃度及び醋酸纖維素重合度が高い程高い。稀薄溶液では連續的なゲル化は起らず。架状凝固體を形成する。また此様な稀薄溶液ではチクソトロピーが認められる。連續的なゲルを形成するのは一定の最低濃度が必要である。

(工化, 1940, 43, 388)

### 9. 三醋酸纖維素人造纖維紡絲の研究(豫報)

關 厚二, 石川 弘夫

纖維状醋化に依り得られた三醋酸纖維素をエチレンクロライド～木精並にクロロフォルム～木精なる2成分系液體に溶解し, 簡單な乾式紡絲を行ひ, 其有望なる事を知つた。

實驗條件及結果の大要は次表の如くである。

第1表 三醋酸纖維素人造纖維紡絲實驗

(番號 1～5 は溶剤主成分としてクロロフォルムを)  
(他はエチレンクロライドを用ふ (其の1))

實驗番號	1	2	3	4	5	6
三醋酸纖維素原料	木綿リ ンター	木綿リ ンター	木綿リ ンター	薄葉紙	薄葉紙	木綿リ ンター
三醋酸纖維素重合度	200	200	200	230	230	155

溶 剤 中 木 精 濃 度 %	10	10	10	10	10	15
三 醋 酸 纖 維 素 濃 度 %	19	19.5	19.5	19	19	18.5
溶 液 溫 度 °C	25	25	25	25	25	33
紡 絲 房 溫 度 °C	90	82	92	86	96	88
纖 維 織 度 den	10.1	10.1	13.1	14.2	13.8	10.6
纖 維 強 度 g/den	0.85	1.32	0.90	0.88	0.88	1.01
纖 維 伸 度 %	25.0	17.2	21.5	29.2	29.8	20.0

(其 の 2)

實 驗 番 號	7	8	9	10	11
三 醋 酸 纖 維 素 原 料	木綿 リンター	木 材 パルプ	木 材 パルプ	木 材 パルプ	木 材 パルプ
三 醋 酸 纖 維 素 重 合 度	155	215	215	215	215
溶 剤 中 木 精 濃 度 %	15	15	15	15	15
三 醋 酸 纖 維 素 濃 度 %	18.5	16.5	16	16	17
溶 液 溫 度 °C	33.5	38	36	36	37
紡 絲 房 溫 度 °C	98	86	85	85	96
纖 維 織 度 den	8.2	11.2	8.1	9.0	10.7
纖 維 強 度 g/den	0.74	0.95	1.20	1.12	0.96
纖 維 伸 度 %	25.4	26.1	20.2	23.1	20.1

(工化, 1940, 43, 390)

### 3. 種々の纖維素誘導體製造に関する研究

研究中なるも發表せる報告なし。

### 4. 種々の化學纖維に関する研究

#### 16. 纖維素グリコール酸人造纖維に関する研究(豫報)

關 厚二, 石川 弘夫

纖維素グリコール酸曹達 Cell-O-CH<sub>2</sub>COONa のアルカリ溶液とヴァイスクース溶液を種々の割合に混合し、纖維素グリコール酸を含有する人造纖維を紡絲する実験を行つた。適當の凝固浴を用ひると纖維素グリコール酸を60%含有する人造纖維も容易に紡絲出来る。出來た纖維の強度は普通のヴァイスクース法の纖維に比べて遜色はないが、伸度は一般に劣る。纖維状でグリコール酸の一部を Na 鹽、Ba 鹽或は NH<sub>4</sub> 鹽に變じる事が出来る。紡絲條件並に結果は第1~4表に示す如くである。

第1表 纖維素グリコール酸ソーダと纖維素キサントゲン酸ソーダのモル比1:4の場合の紡絲實驗

紡絲浴組成 (1l 中) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 130g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200g, ZnSO<sub>4</sub> 15g

紡絲浴 溫  $45^{\circ}\text{C}$

實驗番號 織維種類	IA		IB		IC	
	混合 織維	純 ヴィ ス 織維	混合 織維	純 ヴィ ス 織維	混合 織維	純 ヴィ ス 織維
織度 den	4.4	4.0	4.0	3.3	3.6	3.9
強度 g/den	1.01	1.01	1.04	1.02	1.09	1.09
伸度 %	19.7	17.9	13.2	16.8	12.2	15.2

第 2 表 (1)

織維素グリコール酸ソーダと織維素キサントゲン酸ソーダのモル

比 3.5:6.5 の場合の紡絲實驗

紡絲浴組成 (1l 中)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  300g,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  240g,  $\text{ZnSO}_4$  50g

紡絲浴 溫  $45^{\circ}\text{C}$

實驗番號 織維種類	2A		2B		2C	
	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス
織度 den	3.4	2.8	3.7	3.1	3.3	3.4
強度 g/den	1.57	1.55	1.31	1.38	1.55	1.89
伸度 %	10.3	7.61	2.1	11.7	6.7	7.6

第 2 表 (2)

實驗番號 織維種類	2D		2E		2F	
	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス
織度 den	4.1	3.7	3.1	2.6	3.5	3.8
強度 g/den	1.62	1.66	2.00	1.86	1.73	1.82
伸度 %	11.8	8.8	6.6	5.1	6.6	5.1

第 3 表 織維素グリコール酸ソーダと織維素キサントゲン酸ソーダのモル比 4:5 の場合の紡絲實驗

實驗番號 成 (1l 中 の g 數) の 酒 精 明 礬	3A		3B		4A		5B	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	150	150	300	200	120	80	30
紡絲浴組成 (1l 中 の g 數)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	80	80	0	0	0	0	0
	$\text{ZnSO}_4$	20	20	30	30	0	0	0
	酒 精	150	150	0	0	0	0	0
	明 磬	0	0	0	0	65	65	65

織維種類	混合 ヴィ ス		混合 ヴィ ス		混合 ヴィ ス		混合 ヴィ ス	
	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス	混合	ヴィ ス
織度 den	2.7	3.3	3.3	3.2	4.5	4.0	2.4	紡 絲 困 難
強度 g/den	1.19	1.14	1.21	1.17	1.21	0.69	1.63	
伸度 %	10.9	14.1	19.5	15.5	12.4	12.0	10.8	

第4表 繊維素グリコール酸ソーダと繊維素キサントゲン酸ソーダのモル比3.2の場合の紡糸実験

実験番号	6A	7A	7B	8A
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150	300	300	200
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	120	120	80
ZnSO <sub>4</sub>	20	15	15	30
酒 精	150	0	0	0
明 糜	0	0	0	65
繊維種類	混合	混合	混合	混合
度 den	3.2	3.2	3.5	4.5
度 g/den	1.05	1.10	1.13	1.41
度 %	8.8	10.4	8.6	13.2
	2.9	4.2	4.2	3.8
	1.12	1.10	1.10	1.05
	9.4	10.4	8.8	7.9
	16.3			

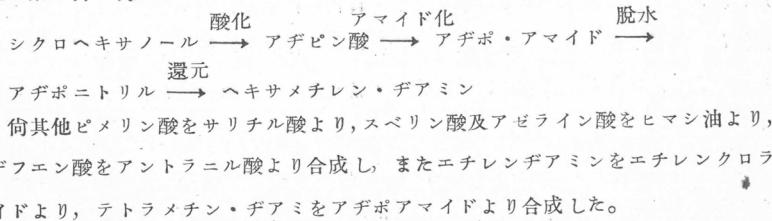
(工化, 1940, 43, 166)

#### 10. ナイロン合成に関する研究

##### 第1報 二塩基酸並にデアミンの製造

櫻田 一郎, 樋澤 格

Du Pont 社製のナイロンに關し, X線並に化學分析を行ひ, 其結果ナイロン製品はアデピン酸とヘキサメチレン・デアミンの縮合的重合物なる事を知り, 次の過程で兩原料を製造した。



(工化, 1940, 43, 765)

#### 11. ナイロン合成に関する研究

##### 第2報 二塩基酸とデアミンの縮合的重合

櫻田 一郎, 樋澤 格

第1報で得た種々の二塩基酸及デアミンの間に縮合的重合反応を行はしめポリアマイド(ナイロン)を製造し, Staudinger の粘度律に依り分子量を算出し, また其粘度及比重を測定した。分子量は20000近くに達し, Du Pont 社のナイロン製品に就て著者等の實測した數値及 Carothers の特許文面より推定される數値に匹敵する。

著者等が本研究に依り得たポリアマイドの最高分子量を原料の二鹽基酸及ジアミンの名稱と共に示すと次の如くである。

二鹽基酸	ジアミン	分子量
アヂビン酸	ヘキサメチレン・ジアミン	17600
スペリン酸	〃	9420
アゼライシン酸	〃	8910
デフエン酸	〃	
アゼライシン酸	エチレン・ジアミン	13000
アヂビン酸	テトラメチレン・ジアミン	10800
スペリン酸+アゼライシン酸	ヘキサメチレン・ジアミン	11400
アヂビン酸+アゼライシン酸	〃	

(工化, 1940, 43, 768)

## 5. パルプ及纖維素原料に関する研究

### 12. 内地落葉松の亞硫酸法並に硫酸鹽法蒸解に就て

福田 祐作, 堀尾 正雄

落葉松は「えぞ松」「とじまつ」等の樅、唐滄屬樹材に亞ぎ重要なパルプ資源と考へることが出来る。内地の蓄積量は約2800萬石と見積られて居る。また満洲產落葉松の蓄積量は32億石と言はれ、えぞまつ・とじまつ總計の2倍強に當る。此の利用は極めて重大な問題である。曩に著者等は内地落葉松は亞硫酸法によつては蒸解が極めて困難である事を指摘し、其の困難の原因は顯著に發達した心材にあることをのべた。之に對して本報では硫酸鹽法が特に優秀な蒸解作用を有することを指摘した。

即ち2種の内地產落葉松A及Bに對して亞硫酸法及硫酸鹽法による蒸解を行ふときA材は亞硫酸法では辛じて蒸解されるに反してB材は全然蒸解不能である。然るに硫酸鹽法に依るときは兩材共に極めて圓滑に蒸解され之を漂白するときは分析數値の上から見て優秀なパルプが得られることを示した。實驗結果の數値は下の如くである。

第1表 内地落葉松分析

分析 樹材	直徑 cm	年輪 數	水分 %	灰分 %	アルコール・ベンズ ゾール (1:1)	纖維素 ン 脱脂乾燥試料 に對する%	リグニン ン トザール ン	ペン プロ ン 生成 ン	ケル ム ン ナシ 率 %	ガラ クタ ン シ %
A	19	30	9.12	0.315	3.27	56.5	30.7	11.95	7.40	6.46
B	16	50	9.48	0.219	7.74	55.7	29.7	10.01	5.42	6.71

第2表 内地落葉松亞硫酸及硫酸鹽未晒パルプ分析

蒸解 原 料 材	分析 收率	水分	灰分	アルコ ール・ ベンゾ ール (1:1)	纖維 素 ベニン 脂乾燥 試料に對 する%	リグ ニン トザ ン	ペン トザ ン	フル フロ ール 生成 率%	Roe. 白度 生成 價 率%	27.0 11.5 19.0 14.2 23.6 23.5
亞硫酸法	A	36.6	7.02	0.64	0.61	95.14	5.01	フル生成 率小なる ため換算 不正確	1.13	4.59
	B					チップ硬きまゝ黒變す				11.5
硫酸鹽法 No. 1 (蒸解4時間)	A	46.2	8.00	0.59	0.29	88.13	12.00	7.24	4.24	13.0
	B	45.0	8.02	0.02	0.36	89.43	10.63	7.70	4.83	11.15
硫酸鹽法 No. 2 (蒸解5時間)	A	42.9	7.41	0.35	0.17	98.57	2.43	6.75	3.96	2.1
	B	37.1	7.84	0.34	0.37	97.45	3.03	5.84	3.51	3.2

第3表 内地産落葉松亞硫酸及硫酸鹽法晒パルプ分析

蒸解 原 料 材	分析 未晒 パル 材に 對す る收 率	原料 材に 對す る收 率	水分	灰分	$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - 纖維素	ペニン トザ ン	フル フロ ール 生成 率%	リグ ニン 度	粘 度	銅 價	白度
亞硫酸法	A	80	28.8	7.04	0.19	81.6	11.0	6.25	1.04	0.30	2.5
硫酸鹽法 No. 1	A	80	37	6.04	0.44	85.0	7.99	6.42	10.60	6.20	0.63
	B	83	37.2	6.49	0.25	87.0	6.40	6.70	10.34	6.12	0.67
硫酸鹽法 No. 2	A	94	40.3	6.18	0.18	87.7	6.41	3.79	8.35	4.93	0.51
	B	93	34.6	6.60	0.25	87.6	7.09	2.61	7.35	4.49	0.54

(工化, 1939, 42, 778)

## 6. 纖維素及其誘導體に関する基礎的研究

### 13. 纖維素及誘導體溶液の透電的研究

第15報 第2次醋酸纖維素デオキサン溶液の透電的研究

李升基, 櫻田一郎

第2次醋酸纖維素アセトン溶液の透電的研究の繼續として同一試料を非極性溶剤であるデオキサンに溶かし透電的研究を行つた。

醋酸纖維素の分子分極は溶液の濃度の増加と共に可なり減少し分子が會合する事を明かに示す。しかし分子分極の減少度はエチル纖維素ベンゾール溶液、ベンジル

纖維素ベンゾール溶液の場合に比べて著しく小さい。之はデオキサンが醋酸纖維素の好溶剤であつて醋酸纖維素に可なり強く溶媒和し、溶質同志の會合がエチル纖維素或はベンジル纖維素のベンゾール溶液の場合の如く容易に起らない爲であると思はれる。

デオキサン溶液中に於ける醋酸纖維素の比分子極はアセトン溶液中に於けるそれより大きく、この比分子極の相異により一定の假定の下に第2次醋酸纖維素に双極子により溶媒和された溶媒和量の最少限界値を計算吟味した。

(工化, 1940, 43, 404)

#### 14. 纖維素誘導體溶液の透電的研究

第16報 エチル纖維素醋酸エチル溶液の透電的研究

李 升 基, 櫻田 一郎

纖維素誘導體溶液の透電的研究により著者等は溶質の會合現象から見て2種の異つた型の溶液が存在する事を明かにした。即ち纖維素誘導體を有極性溶剤に溶かす場合には溶質は溶媒により充分強く溶媒和され、溶質同志の會合は起り難く、無極性溶剤に溶かす場合には溶剤は溶質に充分強く溶媒和し得ない故に溶液の濃度の増加と共に溶質が著しく會合を起すことを明かにした。そして後者の顯著な例の1つにエチル纖維素ベンゾール溶液がある。本實驗は斯の如き會合性の強いエチル纖維素を醋酸エチルの如き極性の強い溶剤に溶した場合にどう云ふ現象を示すかを確める爲に行つたものであつて、他の纖維素誘導體の研究結果から期待される如く、この場合にも溶液中に於て溶質は殆ど會合して居ないのである。之等の研究結果は Staudinger の粘度及滲透壓の測定に依る研究結果と全く一致する。

(工化, 1940, 43, 406)

#### 15. 纖維素誘導體溶液に於ける週期的沈澱現象に就て

平 林 清

纖維其他の凝膠體に於ける顯微鏡的微細構造に關聯ある基礎的研究の1例として纖維素誘導體溶液よりする週期的沈澱現象に就て研究した。

纖維素のような高分子物質の場合に於ても低分子物質の場合と全く同様な Liesegang 現象が美事に認められる。此現象は人造纖維素纖維の構造と必然的な關聯に立つであらうと考へられる。

(人絹界, 1940, 8, 228)

## 7. 纖維素及其他の纖維状物質に關するX線圖的研究

纖維素の種々の變態、合成纖維に關係ある種々の合成高分子化合物に關する研究、長波長X線を用ひる研究等を行ひつゝあり、過去1年間に其等の結果は理化學研究所、工業化學會、日本化學會等の講演會に於て數回報告したが、報文を公表したものは歐文が1個有るだけである。

## 8. 纖維の機械的性質に關する研究

### 16. 纖維の“柔かさ”或は“剛さ”的測定

櫻田 一郎、辻 和一郎

1. 纖維の重要な性質の1つである柔軟性を比較する數値としてE Iを用ひる事が適當である事を述べた。但しEはヤング率、Iは纖維の斷面の慣性モーメントである。

2. 市販のトーションバランスを利用して、長さ 1cm の試料絲の兩端から絲の縱軸の方向に押壓力を加へ、絲が曲り始めるに要する押壓力Pの値を諸種の市販人造絹絲に就て測定した。測定溫度 20°C、比濕度65%。

3. 上に得たPの値から材料力學の長柱に關するオイラーの公式

$$P_{\max} = 4\pi^2 \frac{EI}{l^2}$$

を用ひて纖維の曲げ剛さ E I 及絲の曲げ剛さ  $\Sigma E I$  を求める事が出来る事を述べた。

4. 是に依つて上に得たPの値から諸種の市販人造絹絲のE I 及  $\Sigma E I$  を計算した。

5. 其結果はマルチ絲、超マルチ絲は普通絲に比べて著しく小さい  $\Sigma E I$  の値を示し、艶消に依つては大して變化を受けて居ない。又ヴィスコース法人造絹絲に比べて醋酸人絹セラニーズは稍低い程度の  $\Sigma E I$  を示し、ナイロンは著しく低い値を與へた。

6. 普通絲、マルチ絲、超マルチ絲に就て得た  $\Sigma E I$  の實測値と其理論値とを比較して極めてよく一致する事を認めた。從つて本實驗が理論的に正しい結果を得る事を確めた。

7. 斷面の最小慣性モーメントを知る事に依つてE I の實測値からヤング率を計算し得る事を述べた。

8. 諸種の市販人造絹絲に就て其單纖維の斷面を圓形と假定してヤング率を計算

した。

9. 其結果はヴィスコース法人造絹絲に對しては大部分  $1000 \text{kg/mm}^2$  前後の良く一致した値を示した。醋酸人絹セラニーズは  $912 \text{kg/mm}^2$ , ナイロンは  $380 \text{kg/mm}^2$  の値を與へた。是等の結果は同一試料に就て荷重, 伸長率より線から求めたヤング率  $E_{\text{elong}}$  の値と大體一致する。

10. 次に試料の長さを種々に變化して實験を行ひ, 其測定結果からヤング率を計算した。理論的には  $l$  を變化しても同一のヤング率を與へるべきであり, 實際にも  $l$  を  $0.5, 1, 2, 3 \text{cm}$  と變更して實験したヤング率の測定値は大體良く一致した。

11. 以上は單纖維の斷面の形狀を圓形と假定して計算を行つたのであるが, 實際には種々複雜な形狀を示す。橢圓, 矩形其他實際の斷面の形に近い形を種々假定してヤング率を算出したが, ヴィスコース法人絹の場合には常に大體  $1000 \text{kg/mm}^2$  程度の數値となつた。

12. 本實驗方法を應用して絲の柔軟性に及ぼすオイリングの影響を測定した。其結果オイリングに依つて絲の柔軟性は摩擦係數程には著しい影響を受けない事を確めた。

(人絹界, 1939, 7, 882)

### 17. 纖維の“剛さ”の測定に就て

1. 纖維の剛さは纖維を手で軽く曲げて見た場合に纖維が呈する抵抗の大小に依つて判斷されるのであつて, 此様な場合の抵抗は斷面の形狀, 寸法が同一であればヤング率  $E$  を以て其指標とする事が出来る。

2. 此様な場合の纖維の曲げは纖維を彈性體として取扱つて良い範囲のものであつて, 從つて材料力學上の梁の曲げの式を此場合に適用する事が出来る。

3. 試料の一端を固定し水平に保持して其自由端に荷重を懸け自由端の撓みを測定して, 斷面平等の片持梁の彎曲に關する材料力學の理論式

$$\delta_{\max} = \frac{Wl^3}{3EI} \quad (1)$$

$\delta_{\max}$ : 自由端の撓み

$W$ : 荷重

$l$ : 試料の長さ

$F$ : ヤング率

$L$ : 彎曲軸の周りの断面の慣性モーメント

を適用して試料のヤング率  $E$  を計算した。

4. 天然テグス、ナイロン、ポリスチロール等の太い繊條を試料として使用して実験を行ひ、其ヤング率を計算した。其値は天然テグスは  $582 \text{kg/mm}^2$ 、ナイロンは約  $140 \text{kg/mm}^2$ 、ポリスチロールは  $200 \sim 260 \text{kg/mm}^2$  の結果を與へた。

5. ヤング率の實測値は荷重、試料の長さ或は太さを變化しても、又試料の彎曲方向を  $90^\circ$  宛變化して實験を行つても大體良く一致した結果を示した。

6. 本實験に於て使用したと同一試料に就て強伸度試験を行ひ荷重伸長率曲線を書きその比例部分の傾きから引伸のヤング率を計算した。

7. 本實験から得たヤング率の實測値と同一試料に就て荷重伸長率曲線から得た引伸のヤング率とは大體良く一致した値を示した。

8. 前に示した片持梁の曲げの式（1）は試料のヤング率は引伸及壓縮に對して同一の値であると云ふ假定の下に導かれた式であるから此式を用ひて得たヤング率の値が荷重伸長率曲線から得た引伸のヤング率の値と一致する事から纖維のヤング率は引伸及壓縮に對して同一の値であると考へられる。

9. 従つてヤング率を以て纖維の剛さの指標とする場合に從來の様に引伸のヤング率のみを考へ壓縮の方は考慮に入れなくても充分であると推定される。

（人絹界，1940，8，2）

#### 18. 纖維のヤング率及び剛さの測定に就て

辻 和 一 郎

著者の從來の研究結果の總括。

（人絹界，1940，8，191）

#### 9. 合成高分子化合物に關する研究

##### 19. 合成高分子物質溶液の透電的研究

第1報 Monochloropren 及 Polychloropren-Benzol 溶液の透電的研究

李 升 基

纖維素並に澱粉の透電的研究の繼續として合成高分子物質である Polychloropren 及其單量體の透電的研究を行つた。其結果に依れば基本分子に關する双極子能率の大きさが重合度に無關係に同一であるばかりでなく、單量體の双極子能率と殆ど同じ大きさを示す。之は既に纖維素の場合に結論したと同じく溶液中に於て Polychloropren の絲狀分子は剛い長く延びた形で存在するものでなく、非常に易

く、屈曲し得る柔いものである事を意味する。即溶液中に於ける Polychloropren の絲狀分子は纖維素誘導體並に澱粉誘導體の場合と全く同じ透電的挙動を示す。  
(工化, 1940, 43, 454)

## 20. 合成高分子物質溶液の透電的研究

第2報 Styrol, Polystyrol, Inden, Polyinden 等の Benzol  
溶液の透電的研究

李 升 基

Polychloropren-Benzol 溶液の透電的研究の繼續として種々の重合度の Polystyrol 並に Styrol のベンゾール溶液の研究を行つた。Polystyrol は其化學構造式が示す如く、殆ど双極子能率を示さず、Na のD線で求めた分子分極 RD (基本分子に關す) と透電分極 PG との差が僅か 1.6cc である。之はベンゾールの原子分極 1.5cc と全く一致するのであつて Polystyrol の基本分子に關する原子分極に相當するものと思はれる。從つて原子分極は重合度の變化に依り、變化するものでない事が判つた。

Polyinden (Galley の實驗) は種々の重合度のものが基本分子に關する双極子能率として實驗誤差の範圍内で一致する。是は種々の纖維素誘導體、Polychloropren の場合と全く同一であつて、上述の場合の結論が其儘此處にあてはまる。

(工化, 1940, 43, 456)

## 21. 合成高分子物質溶液の透電的研究

第3報 Monovinylacetat 及 Polyvinylacetat-Benzol 溶  
液の透電的研究

李 升 基

合成高分子物質である Polychloropren, Polystyrol, Polyinden 等の研究の繼續として重合度の異なる 2種の Polyvinylacetat 及其單量體のベンゾール溶液の透電的研究を行つた。其結果基本分子に關する双極子能率は重合度に無關係に同一であり、Monomer 或は Polyvinylacetat の基本分子と化學的構造の最もよく似て居る Aethylacetat の双極子能率と殆ど同じ大きさを示す。之は既に種々の天然並に合成高分子物質の場合に考察吟味したと同じく溶液中に於て Polyvinylacetat の絲狀分子は剛い長く伸びた形で存在するものでなく、非常に屈曲、撓縮し易い柔いものである事を意味する。更に此透電的研究結果と Vinylacetat, Aethylacetat, Polyvinylacetat のアルカリに依る鹼化反應の研究結果並に種々の天然及合成高分子物溶

液の粘度と分子量並に分子の形に關する櫻田の研究結果を併せ綜合考察し、溶液中に於ける絲狀分子の形は何れの方面から見ても非常に屈曲、捲縮し易い柔いものであると云ふ結論に到達した。

(工化, 1940, 43, 457)

## 22. 23. 合成高分子物質の化學反應に關する研究

第1報 Vinylacetat 及び Aethylacetat のアルカリによる鹼化反應に就て

第2報 重合度の異なる2種の Polyvinylacetat のアルカリに依る鹼化反應に就て

李 升 基, 川 上 博

溶液中に於ける高分子物質の反應機構を闡明する事は學術上並に工業上非常に重要な問題である。著者等はこの目的の爲に重合度の異なる2種の Polyvinylacetat～木精、水、NaOH 系の鹼化反應につき研究を行ひ、同時に比較の爲に Monovinylacetat 及 Aethylacetat の鹼化反應をも研究した。其結果反應は重合度に無關係に基本分子に關し2分子反應として進行し、しかも反應速度恒數  $k$  の大きさが4者殆ど全く一致する事を見出した。そればかりでなく溫度を變更して實驗を行ひ

$$-\frac{E}{RT}$$

Arrhenius の式  $K = pZe$

を用ひ活性化エネルギー  $E$ 、確率因子  $p$  及衝突數  $Z$  を算出した處やはり4者全く同一數値を示した。即 Monovinylacetat, Aethylacetat 及重合度の異なる2種の Polyvinylacetat のこの系に於ける鹼化反應機構は4者全く同一であり

$$K = 2.1 \times 10^9 \times e^{-\frac{15.500}{TR}}$$

で現はし得る。

(工化, 1940, 43, 551, 553)

## 10. 歐文報告

### 24. Ueber die Existenz einer vierten Modifikation der Cellulose.

纖維素に天然纖維素(纖維素I)に類似して居るが是と明瞭に異なる新變態(纖維素IV)の存在する事をX線圖的に確認した事を述べた。

(Naturwiss. 1940, 28, 577)

## 講演・綜説・時評等

1. 世界新興纖維出現と日本 喜多源逸  
(工業國策, 1940, 9月)

2. 合成纖維の出現と纖維工業の將來 櫻田一郎

合成纖維と各種人造纖維及天然纖維を比較し、結論として合成纖維にとつて輝しい將來が豫想されるが、それは絹或は羊毛を競争者とし、又獨自の新領域の開拓を意味するものであり、“王座を占める綿”と霸を爭ふものはヴィスコース法の人造纖維であらうと云ふ事を強調した。

(工化, 1940, 43, 134)

3. Nylon と Staudinger 櫻田一郎

(人絹界, 1939, 7, 823)

4. 纖維の分類と合成纖維の定義 櫻田一郎

(人絹界, 1939, 7, 881)

5. 合成纖維と巨大分子工業 櫻田一郎

(人絹界, 1939, 7, 949)

6. 人造纖維の強力の向上 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 1)

7. 3個の具體的問題 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 57)

8. 醋酸人造纖維工業 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 125)

9. 纖維研究法に就て 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8) 183)

10. 合成纖維原料と高重合物 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 271)

11. ス・フ品質改善案の科學的基礎 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 325)

12. 蟻絲業の將來 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 371)

13. 生絲市價安定策の技術的並に科學的基礎 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 483)

14. 創造纖維 櫻田一郎

(人絹界, 1940, 8, 529)

15. 化學纖維の問題 櫻田一郎  
(紡織之日本, 1940, 6, 353)
16. 化學纖維 櫻田一郎  
(紡織之日本, 1940, 6, 218)
17. 大豆蛋白質人造纖維に就て 櫻田一郎  
(纖維, 1940, 6, 561)
18. ドイツに於ける新合成纖維 Perluran の出現と Pe Ce 纖維 櫻田一郎  
(纖維, 1940, 6, 632)
19. 纖維, 石油, ゴム 櫻田一郎  
(帝人タイムス, 1940, 1月號)
20. 生糸の問題に就て 櫻田一郎  
(帝人タイムス, 1940, 10月號)
21. 濕潤強度大なる羊毛様人造纖維 隅田武彦  
(帝人タイムス, 1940, 3月號)
22. 高重合度人造纖維 堀尾正雄  
(帝人タイムス, 1939, 10月號)
23. 高強度人造纖維 堀尾正雄  
(帝人タイムス, 1940, 1月號)
24. 硫酸鹽パルプ(Ⅰ) 堀尾正雄  
(帝人タイムス, 1940, 6月號)
25. 硫酸鹽パルプ(Ⅱ) 堀尾正雄  
(帝人タイムス, 1940, 7月號)
26. 人纖パルプ用新資源利用に關する問題 福田祐作  
(帝人タイムス, 1939, 9月號)
27. 人纖パルプのアルカリ浸漬膨潤時の強度 福田祐作  
(帝人タイムス, 1940, 3月號)
28. パルプ工業と人纖工業 福田祐作  
(帝人タイムス, 1940, 8月號)
29. ナイロンに關するX線圖的研究 櫻田一郎, 渕野桂六  
(應用物理, 1940, 9月號)
30. 纖維雜話 櫻田一郎  
(科學, 1940, 9月號)
31. 合成纖維其後の發達 櫻田一郎  
(被服, 1940, 5月號)
32. スフ製造上の問題 堀尾正雄  
(化學工業時報, 1940, 7月號)



昭和十五年十二月十八日印刷

昭和十五年十二月二十二日發行

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 合資社 日本社印刷所

