京都帝國大學
日本化學纖維研究所
有機合成化學研究所

講　演　集

第 6 輯

過去一年間に發表した報告の概要

(昭和 16 年 12 月)

京 都 帝 國 大 學

日 本 化 學 纖 維 研 究 所

有 機 合 成 化 學 研 究 所

講　　　演　　　集

第　6　輯

過 去 一 年 間 に 發 表 し た 報 告 の 概 要

(昭 和 1 6 年 1 2 月)

有機合成化學研究所設立記念講演會

日本化學纖維研究所・有機合成化學研究所

合同第一回講演會

過去一年間に發表した報告の概要

5, パルプ及纖維素原料に關する研究

6, 纖維素及其誘導體に關する基礎的研究

7, 纖維素及其他の纖維狀物質に關する線圖的研究

8. 纖維の機械的性質に關する研究

9, 合成高分子化合物に關する研究

10. 有機合成化學に關する研究

有機合成化學研究所設立記念講演會

昭 和 16 年 10 月 13 日

會 場　大 阪 綿 業 會 館

有機合成化學研究所設立記念講演會

開會の辭

喜　多　源　逸

理事長の羽田總長が上京中であるので私が代つて開會の挨拶をする。

昨年，東洋紡績株式會社から多額の寄附申出があつた。京都帝國大學の工業化學教室では豫てから有機合成化學の研究振興を計つて居つたから——これは日本の化學工業の將來の發展には今日最も努力しなければならぬ一部面である——此寄附金を以て財團法人の研究所を設立する事が資金利用上最も有効適切と考へ，寄附者の了解の下に本研究所が設立されたのである。

研究所の研究目的は差當り合成纖維，合成樹脂，合成ゴムに主力を注ぐ事になつて居る。

此等の人造物は時局下不足資源の充實に必要な計りでなく，天然物に具備しない優秀な性能を有するものがあり，國防上の見地よりも高性能の製品の製造に必要である。然るに其化學は未開の部分が多く，今後の研究結果に俟つ所が多い。是非工業の確立に必要な基礎を急速に作り上げなければならぬ。尙我々の研究室では以前から此方面の研究に從事して居つたから，其目的には適當と信ずるのである。それで此等の問題を取上げたのである。

將來研究所の發展と共に研究範圍の擴張される可きは勿論である。

我大學には旣に御承知の通り伊藤萬助氏の寄附金で出來た財團法人，日本化學纖維研究所を持つて居る。本研究所は羊毛代用纖維を作る事が主目的として設立されたのであるが，今日では研究の領域が相當廣げられて今回設立された研究所の目的とする問題に就いても旣に取扱つて居る。

此樣な次第で兩研究所は夫々特種の目的を持つて居るが，或部面に於ては又共通の問題も持つてゐる。卽ち兩研究所は純然たる姉妹關係にあり相

提携して成果を擧げる樣努力したい積りである。

大學としては寄附者に對し厚く御好意を感謝し研究所將來の發展を祈つて居る。

研究上責任を持つ我々當事者としては新研究所設立によつて益々研究の便宜を得たのであるから，充分努力して成果を納め寄附者の好意に酬いたいと念じて居る。

本記念講演會は新研究所設立披露の目的で開かれたものであるが，多數の御來會を得，感謝に堪へぬ。何卒研究所發展の爲御後援あらん事を御願ひする。

有機化學特に有機合成化學の發達

喜　多　源　逸

化學は錬金術に初まり，後醫藥を目的とする様になり，近世になつて初めて科學としての意義を持つに至り，確實な基礎の上に眞理の探究，利用厚生に役立つ様になつた。

有機化學發達の初めは動植物の成分の研究であつた。當時に於ては有機化合物は生活力によつてのみ作らるゝものと考へられて居つたが，1828年 Wöhler が尿素を合成して初めて此考へが改訂され今日の如く有機化學は炭素の化合物を取扱ふ化學となつた。

Alizarin, Indigo の合成其他タール色素の合成は新工業を生み，同時に有機化學の發達を促し，染料は固より醫藥，香料等の工業の勃興を來した。

天然物に關しては Emil Fischer によつて糖類，アミノ酸，タンニンの研究が行はれ，有機化學の發達を促し，又 Willstätter, Perkin 門下等により葉綠素，血色素其他多數の動植物色素が研究され，其生理作用と關聯して多大の貢獻をしてゐる。

近年ヴイタミン，ホルモン，酵素の化學の發達は特に注目すべきである。而して此等の研究に微量化學其他物理的新研究法等が多大の効果を與へてゐる。

工業方面に於ては人造燃料，人造ゴム，可塑物，纖維等の大有機合成工業時代が現出せんとするに至つて居る。

一方最近有機化學の理論的方面は著しく進歩して來た。將來合成有機化學方面にも新生面を開くものと考られる。

大體古典物理學は有機化學の對象たる分子構造内の原子的現象まで立入ることが出來なかつたので，由來有機化學理論は近年に至るまでさしあたり，物理的意味の明でない或直觀的な假設若しくは模型を先づ考へ，之に依て化學上の經驗的概則を體系化し複雜な化學現象の理解と豫見の途を開

かうと云ふ方向にのみ進んで來たのである。

Kékulé (1857) より LeBel, van't Hoff (1874) に至る構造化學理論 (Sturukturlehre) の完成は斯る方面に於ける一つの頂點を示すもので，此簡單にして偉大なる體系の範圍内で古典有機化學の周知の如き豐富な內容が原子價の本質に關する物理問題とは何等關係なしに築き上げられて來たのである。然し多くの化學的事實を其根柢にある原子價の性質に觸れずして理解することは元來不可能であるから，經驗結果に適應する樣に原子價を色々に解釋し單純な構造化學記號を修飾する必要が恒に生じて來た。古來多數提唱された有機化學反應理論 (Valenztheorien) は皆斯る單純なる「化學構造式」(Strukturformel) を「化學反應性を示す構造式」(Reaktionsformel) に近づけようとする努力の現れとして樣々な表現法，例へば＋，－の記號や點線，波線或は線の强弱等々を各々任意に作り上げて化學現象を夫々「說明」した (Falk, Nelson, Fry ; Baeyer, Kauffmann ; Werner, Thielé ; Flürscheim ; 及電子說等)。之等の理論は皆物理的意味の明でないものであるが，唯背後に少くとも定性的には動かし難い複雜な然し重要な有機化學經驗の上に立つ眞理を包含してゐる意味に於て夫々價値のあるものである。就中，電子說 (Electronic Theory) は物理的に確實な原子及び電子の概念を基礎として，Kossel, Lewis, Langmuir の卓見に導かれ半經驗的に，而も物理的理論の進步にも對應し得る內容を以て發展し，現在では理論有機化學に於て構造化學諸說と共に除外され得ない學說となつてゐる（電子說に於て特に Lapworth, Robinson, Sidgwick, Ingold の貢獻が著名である)。

近年に於ける量子力學並に波動力學に依つて(Heisenberg, Schrödinger; Heitler, London) 化學の根本問題たる原子間の結合に關する物理法則が明となり，理論化學に於ても化學經驗を物理的基礎から演繹的に說明せんとする所謂「化學物理」(Chemische Physik) の立場が可能となつた。但，さしあたつては方法上の困難のため簡單な有機化學の問題に對しても大膽な假設や近似法を用ひねばならぬ狀態ではあるが，夫でも從來の有機化學的原子價理論では單に定性的にしか指示し得なかつた化學現象に就て定量

的の結論が得られる樣になつた。即ち Lewis 以來の電子對による共有結合の本質や不飽和結合，芳香族核，遊離ラヂカル等の所謂原子價狀態の特性が明にされ (Pauling, Slater ; Hund, Mulliken, Hückel), 叉諸種の化學反應性， 例へばベンゼン核置換反應に於ける定位法則 (Wheland ; Hückel) ; 不飽和結合に對する水素，ハロゲン等の添加反應其他諸種の置換反應等 (Pauling, Hückel, Eyring 等) に就て，或は酸，鹽基の强さと化學構造の關係 (Polanyi, Eyring), 或は色と化學構造の關係 (Sklar, Mulliken, Förster, Lewis) 等有機化學に於ける基礎的問題が量子力學的，定量的に論ぜられて居る。此等の結果は勿論未だ多少 speculative な半經驗的なものであるが，有機化學的經驗理論と新量子力學理論との提携は此方向に於て大に將來を期待されると思はれる。事實前記の有機電子說は新量子理論に依て多くの點に就て支持立證されると同時に定量的意味を新に啓示されつゝあるのである。

新理論の發展に於て有機構造化學理論にとつて最も重大な革新として量子力學的共鳴 resonance の概念の導入があることとは特記しなければならない。之は恰も 1874 年 van't Hoff により構造化學が三次元の立體構造化學へと擴張されて以來最も重要な進步と云はれる (Sidgwick)。此共鳴の概念に依つて上記の原子結合力の問題，諸種有機化學反應性，諸種結合狀態の特性が物理的に明にされるばかりでなく，有機化學分野に將來特に重要性を豫想される水素結合の問題も之に依つてのみ說明されるのである。

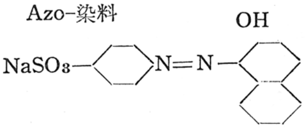
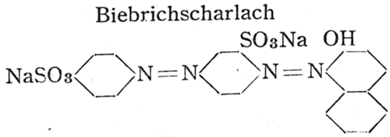
量子力學的理論の發展と共に，之に基礎を置いた新しい物理的實驗研究法が原子，電子，イオン等，化學の直接の對象である分子の內部構造に向つて擴張された事は理論有機化學の進步にとつて注目すべき事柄である。即ち，原子，分子のスペクトル特にラマンスペクトル研究，X 線及び電子廻折による研究，磁氣的及び電氣的研究，其他同位元素叉は放射性元素による化學反應機構の追跡等に依つて有機分子內の原子間結合の種々の特性，原子相互の距離や空間的配置， 更に結合に與る電子の狀態或は結合エネルギー等が實驗的に明にされ，而して一方に於て此等の測定された物理的性質と分子構造との關係が單に經驗的にも擴充されたと共に他方に於ては

諸種の有機化學反應機構及び構造と反應性の關係，從つて例へば諸種特性反應の意義と其適用限界が明にされて來た結果，今日に於ては我々は複雜な有機分子の構造も單に「化學構造」としてでなく，空間的模型をも想像し得る「物理構造」として考へることが出來，また未知物質の構造決定に當ても古典的有機化學者の想到し得ない樣な洞察的方法が之等の物理的研究法及び反應性に關する知識の下に可能となつて居るのである。或は又合成及び天然高分子物質の如き古典的化學法を以ては研究困難な對象に向つても，膠質化學の進步のみならず，新物理測定法による研究が大に貢獻してゐることを見逃してはならない。また原子價狀態に對する新しい解釋，反應理論の新しい見地が合成化學の新方法の發見乃至は其擴張に寄與することも疑のない事である。

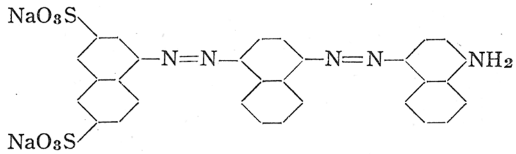
尙，以上に附加へて特記すべきは，特に近年異常の進步を遂げつゝある燃料炭化水素並にアセチレン及び其等の誘導體の合成化學工業に對して，化學熱力學の基礎的數値の充實が一つの重要な根柢を與へて居り，之に對しても新量子力學が新しい寄與をなして居ることである。

以下染料其他の發達に就て簡單に說明したいと思ふ。

染　　料

年代	發見者	染　　料
1856	Perkin	Mauveïn
1859	Verguin	Fuchsin
1960	Calvert 等	Anilinschwarz
1869	Graebe 及 Liebermann	合成 Alizarin
1874	Baeyer	Phthalein 染料
1876		Azo-染料
	Roussin	Orange II 
1889	Nietzki (1879)	Biebrichscharlach 

Weinberg (1888)　　Naphthylaminschwarz



1884	Böttger	Congorot
1893	Vidal 等	硫化染料
1897	B. A. S. F (Baeyer 1874)	合成インヂゴ
1900		インダンスレン染料

1901 年 René Bohn が β-Aminoanthrachinon のアルカリ熔融で Indanthrenblau を發見1890～1900 アンスラキノン系酸性羊毛染料の優秀なものが多數發見された

1905	Friedländer	Thioindigo
1912～14	Griessheim Electron A.-G.	ナフトール染料
1924	M. Bader 及 C. Sündor	Indigosol 染料

Triphenylmethan 系染料は最も古く發見され，其色調美麗で濃色であるが堅牢度が惡く今日に至るも改良されてない。合成アリザリンの出現は當時劃期的の發明であつたが，其染法の六づかしい事と他によい染料が出現した爲に歷史的になりつゝある。

Phthalein 染料は今日殆んど使用されぬ。

Azo 染料の種類は多く，今日複雜な Polyazo 染料へと進み堅牢度も改良されつゝある。

直接木綿染料として Benzidin を用ひた Azo 染料の出現は甚だ有名である。

硫化染料は今日量に於て最多く使用される染料となつて居る。

合成インヂゴの出現もアリザリンの合成と同樣，劃期的發明であるが，チオインヂゴ系染料と共に今日の情勢から見れば將來益々發展すると思はれぬ。

インダンスレン染料は今日最堅牢な染料であり其將來性も大きい。

ナフトール AS 類　下漬劑を使用する所謂ナフトール染料はアリザリン，インヂゴの領域を侵しつゝある。

Indigosol の發明はインヂゴ及インダンスレン系染料の使用上に於ける劃期的發明である。

感光色素 Perkin によつて Mauvein が發見された1856年に既にシアニンは Williams によつて作られてゐるが1920年頃になつて此種染料が寫眞乾板の增感劑として優秀な事が知られ今日に於ては既に百數十種の染料が記載されてゐる。

尙最近ナフトール染料で安定化ヂアゾニウム鹽を使用する Rapidogen 及 Rapidecht 染料が出現し，對光堅牢度の優れた Sirius 染料と呼ばるゝ直接染料が出現し又イスダンスレン染料の缺點の改良等が注目されて居る。

合 成 醫 藥

醫藥には天然の植物又は動物を原料とする重要なものも多數あるが，純合成藥で重要なものも尠くない。其數は多數に上るが重要なるものを例示して見ても次の如きものがある。

年代	發見者	醫 藥	
1883	Knorr	アンチピリン	解熱藥
1886	Cohn u. Hepp	アンチヘブリン	〃
1887	Hinsberg	フンナセチン	〃
1893	Stolz	ピラミドン(アミノピリン)	〃
1899	Dreser	アスピリン	〃
1903	Vamossy	フエノールフタレイン	緩下劑
1904	Stolz u. Dakin	アドレナリン(エピレナミン)	血管收縮劑
1907	Krieger u. Valden	カルモチン，ブロバリン，ブロムラール（α-ブロム・イソワレリアニル尿素）	催眠藥
1910	Ehrlich u. 秦	サルバルサン 606號(アルセノベンゾール)	驅黴藥
1912	Ehrlich	ネオサルバルサン 914號(ネオアルゼノベンゾール)	〃
1912	Ehrlich u. Benda	トリパフラビン(アクリフラビン)	殺菌藥
1919	I. G.	リバノール(アクリトール)	〃
1924	Hoffmann-La Roche	イサツエン(ビサチン)	緩下劑
1933	Reichstein	ヴイタミンC	營養劑

1935	Domagk-Tréfoud	白色プロントジル(スルファミン)消毒殺菌藥
1938	Whitby	スルフアピリヂン 〃

之等のものは既に我國に於ても製造され，醫療の目的に役立つて居る。尙特許關係で本邦で作られてないが次の如きものがある。

1916	Röhl (Bayer)	Bayer 205 (ゲルマニン) 睡眠病
1924	Schmidt (Bayer)	フアウヂン 住血吸虫病
1924	Schulmann, Schönhöfer u. Wingler (Bayer)	プラスモヒン マラリヤ
1925	Schmidt, Uhlenhuth (Bayer)	ネオスチボザン カラザール病
1933	Mietzsch u. Mauss (Bayer)	アテブリン マラリヤ

香　料

香油の研究は有機化學發達の一領域をなして居る。

花の香其他種々の揮發油から種々の成分が單離せられた。又合成的に天然香料を人造し或は新香料を人造する樣になつた。其數は夥しい數に上るが比較的重要と考へられるものを擧げると次の樣である。

年代	發見者	香料
1868	Perkin	クマリン
1869	Fittig u. Mielck	ヘリオトロピン
1874	Tiemann u. Haarmann	ワニリン
1876	Radziszewski	フエニルエチル・アルコール
1888	Baur	人造麝香
1893	Tiemann u. Küger	イオノン
1903	Moureu et Delange	ヘプチンカルボン酸メチル
1928	Rutowski u. Korolew	α-アミルシナミツクアルデヒド
1932	Ruzicka	チベトン
1934	Ziegler u. Weber	ムスコン
1935	Treff u. Werner	ジヤスモン
	Laurien	ヒドロキシシトロネラール

ビ タ ミ ン

1911年(明治44年), 鈴木, 島村, 大岳氏が米糠から抗脚氣有効成分を分離し, オリザニンと命名したが, 少し遅れて英國のFunkも同様な事實を認めVitaminと命名した。夫以後各種の作用を持つビタミンが發見され今日に於ては既に合成せられたものも少くなく, 特にビタミンB_1 Cは合成品を市販品にする程度に進歩して居る。

ビタミン一覽表(鈴木文助　生物化學)

	名	稱	缺乏症	所在	溶解性
○ビタミンA		抗眼疾性因子 抗傳染病性因子 成長促進性因子 脂溶性A	眼及び呼吸系の疾患傳染病に對する抵抗力の減退, 成長の停止	肝油, バター, 卵黄, 人參, ホウレンサウ, トマト	脂溶性
ビタミンB複合體	○ビタミンB_1 (オリザニン) (チアミン) (アノイリン)	抗脚氣因子 抗神經炎因子 水溶性B	脚氣, 多發性神經炎, 消化不良, 食慾減退	酵母, 糠, 胚子卵黄, トマト	水溶性
	○ビタミンB_2 (フラビン)	成長促進性因子	成長の停止	酵母, 牛の肝臟, 牛乳, 卵白, ホウレンサウ	
	ビタミンB_3	(鳩の)成長に必要な熱及びアルカルに弱い因子	(鳩の)成長停止	酵母, 麥, 牛の肝臟, ホウレンサウ	
	ビタミンB_4	(鼠の)同上	(鼠の)同上 體の平衡障碍	酵母	
	ビタミンB_5	鳩の成長に必要な熱及アルカリに安定な因子	鳩の生長停止	酵母	
	○ビタミンB_6 (アデルミン)	鼠の抗皮膚炎性因子	鼠の皮膚炎	酵母, 牛の肝臟, 糠	
	○ニコチン酸	抗ペラグラ因子	ペラグラ, 犬の黒舌病	同上	
	○F因子 (パントテン酸)	雛の皮膚炎豫防因子	雛のペラグラ	酵母, 牛の肝臟	
○ビタミンC (*l*-アスコルビン酸)		抗壞血病因子	壞血病, 皮下出血, 齒及骨の粗鬆化	レモン, 唐辛子大根, 蔬菜類, 果物, 綠茶	水溶性

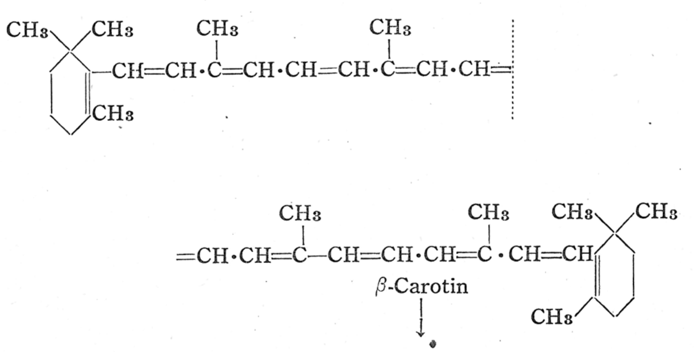
ビタミンD	抗佝僂病性因子	佝僂病，骨及び齒の發育不全	肝油，紫外線照射椎茸，卵黄	脂溶性
○ビタミンE（トコフエロール）	抗不妊性因子 抗無生殖性因子	不姙症，胎兒の吸收及び死亡，男性生殖細胞の破壞	小麥胚子，米胚子，チシヤ，大豆油	脂溶性
ビタミンF（リノール酸）	白鼠の鱗狀尾	白鼠の鱗狀尾	大豆油，玉蜀黍油	脂溶性
ビタミンH	皮膚因子	脂漏性皮膚炎	牛の肝臟，酵母	水溶性
ビタミンJ（ビタミンC_2）	抗肺炎因子	肺炎	レモン	水溶性
○ビタミンK	抗出血性因子 凝血性因子	血液凝固の遲滯	豚肝油，トマト，アルフアルフア，キヤベツ	脂溶性
ビタミンL	催乳因子	乳汁分泌障害	牛の肝臟，酵母	水溶性
ビタミンP	血管不滲透性因子	血管不滲透性增大	レモン汁	水溶性

○印は合成せられたもの。

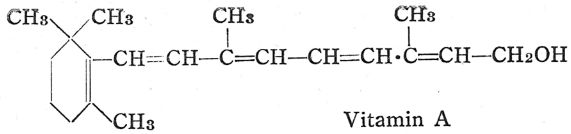
Vitamin A

眼疲特に乾性眼疾の治療に有効にして動物の生長に必要である。

1921年，高橋克已氏が肝油の不鹼化物中より分離した。Karrer，Euler，Kuhn，Heilbron によつて研究され，構造式は Karrer によつて決定されたのであるが，人参の赤色素 Carotin を動物が攝取して Vitamin A にする事が明かとなつた。又この β-Carotin は Jonon 核2個を有する事は興味深い。



β-Carotin



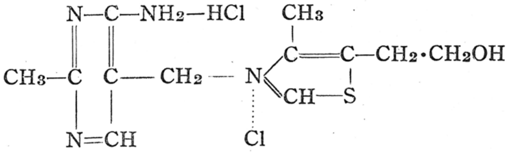
Vitamin A

Vitamin B 複合體

1911年，鈴木梅太郎氏は米糠から抗脚氣有効成分を分離し Oryzanin，後 Funk 氏は同様の成分を發見し Vitamin と命名した。その後 Vitamin B は單一成分でない事が判明し，B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6 等に分離された。

Vitamin B_1 (Oryzanin)

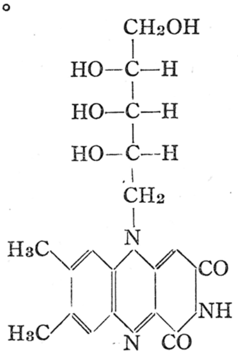
鹽酸鹽は結晶性で Williams (1938), Windaus により其構造が決定された。



大嶽氏は米糠 1t から 3g の結晶を分離した。

Vitamin B_2 (Riboflavin)

成長促進成分で乳漿，卵白，尿から黄色色素として純結晶に取出された。牛乳から取出された Lactoflavin は Kuhn, Karrer によつて合成的にその構造が決定された。

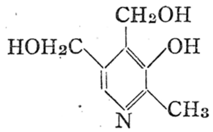


6, 7-Dimethyl-9-d-ribo-flavin

B_2 の抗皮膚炎性は B_6 の夾雜によるものである事が判つた。

Vitamin B_6 (Adermin) Pyridoxine

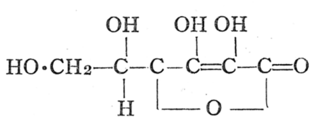
B_2 の複合體の內抗皮膚炎性成分である。Kuhn (1939) により次の構造が合成的に決定された。



Vitamin C (Ascorbic acid)

抗壞血病物質でレモン等生菜にに多く含まれて居る。

Szent-Györgyi により初めて取出され, Haworth, Micheel 等によつて構造が決定された。



この構造中に $\overset{\text{OH}}{\underset{|}{}}\!\!\text{C}=\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CO}$ の原子團を含んで居つて, 水から2個の OH 基を奪つて容易に酸化する。此際遊離した水素原子は强力な還元作用をする。細胞內で順調な呼吸作用を助ける。

Vitamin の內最初に合成されたものであつて, 又今日醫藥として市販のものは合成品である事は注目すべきである。

Vitamin D

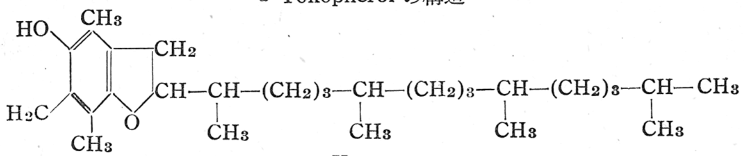
幼兒の佝僂病豫防成分である。照射エルゴステリンから純粹に結晶として抽出された。自然物（肝油等）からの抽出及合成法は未知である。

Vitamin E (Tokopherol)

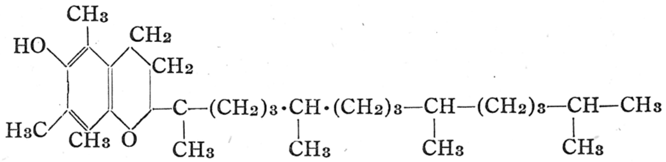
抗不妊因子で植物の胚子油, 特に小麥胚子油中に多い。1936年胚芽米よ

り結晶狀に抽出（鈴木研究室）。

α–Tokopherol の構造



Karrer

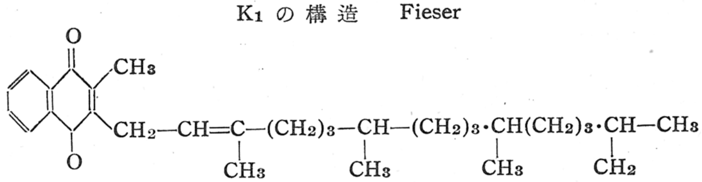


Fernholz

Vitamin K

血液の凝固を司る。

K₁ の 構 造　　Fieser



Vitamin P

壞血病に對し C と共同作用により治療効果がある。

ホ　ル　モ　ン

1901 年，　高峯讓吉氏は副腎より强止血劑を結晶狀に分離し Adrenalin と命名した。之は最初に結晶として分離されたホルモンであつて，其後各種の作用あるものが分離され，動物體のみならず植物體に於ても其重要性が認らめれて居る。

ホ ル モ ン 一 覽 表

名　　稱	主 作 用	所　　在
○Adrenalin	止血劑，强心劑，喘息	副 腎 髓 質
甲狀線ホルモン		

○Thyroxin	成長，代謝機能	甲狀線
膵臟ホルモン		
Insulin	血糖降下	膵臟
男性ホルモン		
○Androsteron		男尿
○Testosteron		睾丸
女性ホルモン		
○Oestron		妊婦尿，胎盤
腦下垂體ホルモン		
前葉ホルモン	生殖機能，乳汁分泌催進	前葉尿
後葉ホルモン	血上昇，催陣	
中葉ホルモン		

肝臟ホルモン

1. 抗貧血成分
2. 血液凝固阻止成分

胃腸ホルモン

膵臟分泌を促す

心臟ホルモン

心臟搏動を亢進せしむる物質

植物ホルモン

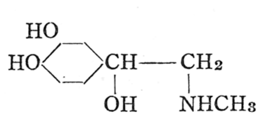
發芽，結實，根の發育を助ける

○Auxin-a　-b

○Hetero-auxin

β-Indolessigsäure

Adrenalin, Epirenamin



副腎髄質から作られる。

1901年，高峯博士結晶として分離し，1904年，合成された (Stolz，長井，Kindler)。

止血劑，強心劑，喘息藥として賞用されて居る。副腎皮質から別に男性

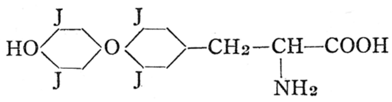
ホルモンの作用ある物質が分離される。

甲狀線ホルモン

動物の成長, 新陳代謝に關係がある。結晶として分離されたものは Thyroxin である (Kendall, 1914)。

Thyroxin

Harrigton (1926) 合成により構造決定



ホルモン分子中 J を結合してゐるのは Thyroxin のみと考られて居る。甲狀線が Thyroxin を生產する爲には食料として沃素を攝取する事が必要である。

膵臟ホルモン

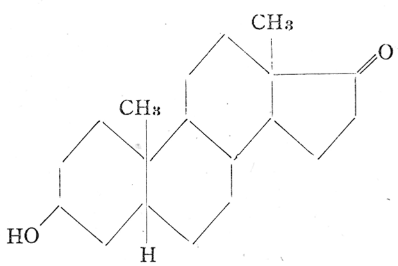
膵臟から血糖降下作用を有するインシユリン及血壓降下作用を有するカリクレイン (Kalikrein) が得られる。

Insulin

化學構造不明であるが Polypeptid 或は 1 種の蛋白である事は確である。Insulin 中の S は Cystin として存在するらしい。

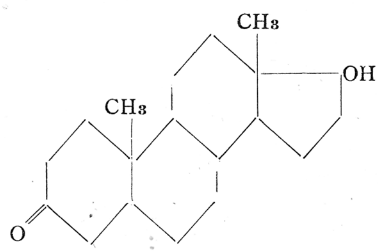
性ホルモン Tokotropine

Androsteron



3-epi-Oxy-ätio-allocholanon
(Ruzicka 1937)

Tertosteron



$\Delta^{4,5}$-Androsten-3-on-17-ol-(1935)

睪丸 (Testosteron ; Lacqueur 1930), 男尿 (Androsteron ; Butenandt 1931) から分離する。同一でない。合成にはコレステリンを原料とする。去勢雞冠に強い効力を呈す。

女性ホルモン

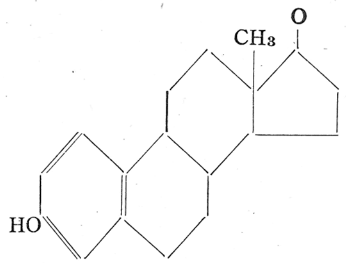
妊婦尿，胎盤から結晶に分離された。

(1) 卵胞ホルモン

(2) 黃體ホルモン， 抑制の作用あり，(1) と相俟つて正常なる性週期を維持調節す。

Oestron

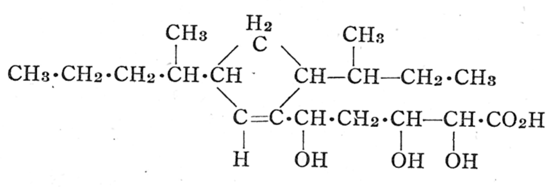
卵胞ホルモン， 子宮の發育， 性感を司る。性ホルモン中最初に見出されたもので 1929 年妊婦尿から取出され， 1932 年 Butenandt が其構造を明にした。



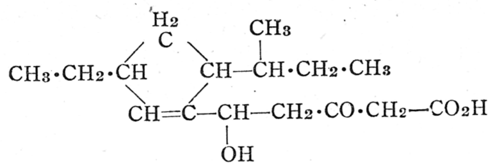
植物ホルモン

發芽，結實，根の發育を助ける。

Auxin-a

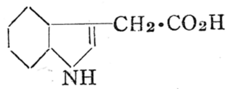


Auxin-b



Hetero-auxin

β-Indolessigsäure



私はこの講演を終るに當り一言所感を申述べ度いと思ふ。

ヴイタミンは鈴木博士により，ホルモンは高峯博士により初めて發見された。今日申上げなかつたが吉田彦六郎先生が漆の研究をされて其乾燥に對し酵素ラツカーゼの作用を認められた。之が今日知られて居る生體內酸化を掌る重要な酵素オキシダーゼの智識の創めである。

世間では日本人に獨創力がありや否やが屢々問題にされて居るが，此等の例から見ても決して日本人に獨創力がないといふ事はいへないと思ふ。

たゞ遺憾な事は折角日本に芽生へた學問が日本で十分發育して居ないで，却て歐米で生長して居るのである。

何が斯の如き事情に至らしめたかを吾々は眞劍に考へなければならぬ。是には種々の原因がある事は確である。日本人が日本の發明，發見を助長する事に努力しないで，却て折角出た芽を摘取る樣な場合もある。最近の事であるが或時局下國家の重要な事業の遂行に就て當事者と相談した事がある。其際其人は他から援助杯希望しない，たゞ妨害をされなければ澤山であるといふ樣な事を話の序に述べられた。私は此言葉が此人の偏見であればよいと心の中で祈つた。

兎も角，其樣な事實も原因の一つである事は確かと思はれる。然し夫れ丈ではない。我國の現在ではよい芽を育てる丈の準備が出來て居ない。換言すると，一般科學の水準が低くて大成せしむる丈の能力がない。

我國に立派な化學者がないではない。東大の朝比奈泰彦博士，阪大の眞嶋博士の如き，叉特種の研究者であつた東京工業試驗所の辻本滿丸博士の如き何れも世界的の大學者の例である。其他若い學者にも立派な方が多々居られる。然し其數は決して充分ではない。各學問別にして見ると如何にも少數である。之を歐米特に獨逸と比較すると如何にも貧弱である。獨逸では獨創的の發見もするが外國で發明された事の實用化を完成する强い力を持つて居る。夫は科學技術者の數の多い事が一大原因をなして居ると考へられる。

日本の學問の水準を高めるには此數を增す事が根本問題であると信ずる。それには大學の擴充を實行しなければならぬが，それ丈では足らぬ。よい研究者を作る研究所を作る事が必要である。研究所は其目的とする事業の成功を計ると同時に研究者の養成に役立たなければならぬ。

近頃政府及び民間からの研究資金が以前に較べると著しく多く與へられる樣になつた事は誠に我國科學技術の進步上結構な事である。然し私は其資金が充分に活用され居るか否やを疑ふ者である。徒らに多方面に分配する丈では効果は薄いと信ずる。今日窮乏の國家に於ては一錢でも有効に使ふ事を考へなければならぬ。能力ある研究者に配分する事が必要である。

本研究所に於て我々は少しでも理想の實現に努力し國家に貢獻したきものと念じて居る。これが亦寄附者の好意に酬ゆる所以と信ずる。

合　成　樹　脂

小　田　良　平

樹脂と云へば樹から分泌せられる所謂“やに”をさして云ふものである。從つて合成樹脂と云へば合成的に造つた樹脂狀物質を云ふ事になる。然し合成樹脂の初期のものは確に所謂樹脂に近いものであつたが化學の進歩と共に樹脂と稱するには餘りに不適當な立派な製品が得られる樣になつた。神祕と云はれる自然現象の生產物その通りのものを化學的に合成することは二三の例を除いては尙不可能の點が多いが一方自然界には全く生成されない而も天然品より遙に性質のすぐれた物質を合成した事は蓋し偉大と云はなければならない。かゝる例は合成樹脂のみならず以下順次話のある合成有機化學のすべての分野に於て認められる處である。

前述の樣に合成樹脂と云ふには餘りに用語の方が舊態である所から現今でも慣例に依つて合成樹脂と云ふ言葉が廣く用ひられてはゐるが他に適當な言葉がないものかと云ふと合成可塑物 (Synthetic plastics) 即ち可塑性を有する合成物質と云ふ言葉や人造物質 (Kunststoffe) と云ふ言葉が往々用ひられる。

可塑性 (Plasticity) とは固體が彈性限界を越へて變形する際に恰も粘性の大きい流體の如き性質を示し力の働く方向に流れを呈し外力を取去つても其の歪が其の儘殘る如き性質を謂ふ。而して一般に歪を受ける時に其の物質內に化學的の變化が認められないものである。硝子の樣に或溫度まで加熱されると始めて可塑性を現す性質を熱可塑性 (Thermoplasticity) と謂ふ。かくの如くかなりの高溫で可塑性が現はれてそれを冷却すると其の歪がその儘殘つて而も其の本質が殆ど變化しないと云ふ事は誠に有用な性質であつて合成樹脂の多くのものは此の熱可塑性を有し此の爲に板狀，フイルム狀，纖維狀等に成型する事が出來重要な多くの用途がある。

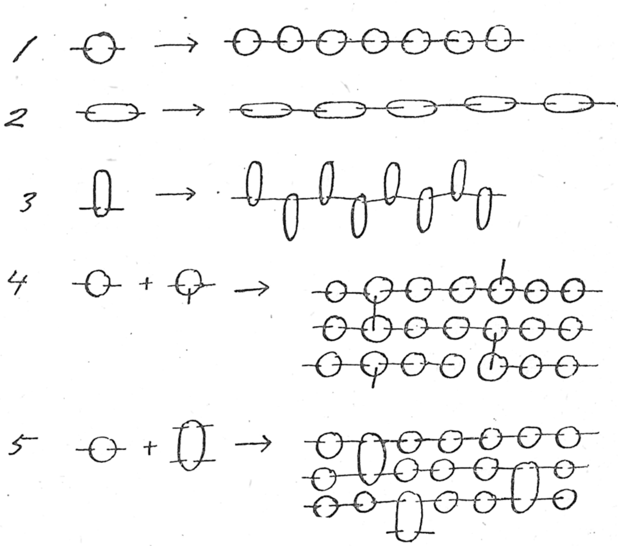
一方合成樹脂の中には加熱するにつれて可塑性の狀態を通つて次第に化

學的變化が進み遂に不溶不融の物質に變化して終ふ種類がある。かゝる樹脂を熱硬化性 (Thermosetting) の樹脂と稱し可塑性を有する狀態で色々の配合劑を添加し所謂コムパウンドとなし加熱成型して遂に硬化せしめるものである。此の代表的な例はベークライトであつて又合成樹脂として廣い應用をもつものである。

合成樹脂は合成ゴムや合成纖維と共に合成高分子量化合物である。高分子量化合物と云へば天然品の纖維素やゴムや羊毛，絹等の動物性纖維の如く其分子量が萬以上數十萬に達すると思はれる樣な物質の事で此等と同じ位大きい分子量を有する物質が合成的に得られたと云ふ事になる。

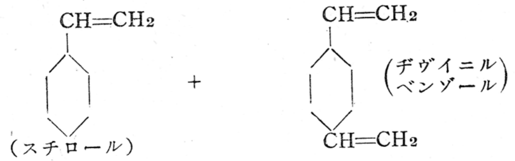
此の合成高分子量化合物を合成する原理は成合樹脂に於ても合成ゴムに於ても又合成纖維に於ても一つに歸着する。卽ち先づ單量體 (Momomer) を合成して此を重合或は縮合的重合によつて多量體 (Polymer) とするのである。極く通俗的に卑近なたとへをとつて此の化學的の用語及現象を說明する。我々人間には手が二本あるが多勢の人間が互に手をとつてつなぎ合つたならば一列の人間の鎖が出來る。かゝる場合に固々の人間が單量體であり出來た長い人間の鎖が多量體でありかくの如く互に手をとりよつて長い列となる事を重合と呼ぶのである。化學的單量體は勿論二本の化學的結合手 (Chemical bond) をひろげ得る化合物である。人間には手が二本しかないが假りに三本手のある者が十人に一人でもあればその三本手の者同志が互に三本目の手によつてつなぎあつて格子狀或は網目狀多量體が出來る。三本の結合手の開く方向如何によつては平面的乃至は立體的（二次元的乃至三次元的）擴がりをもつた多量體が出來る。化學的單量體には更に四本手のものもあるのである。又恰も人間が手に荷物を持つてゐる時は其の荷物を放り出して互に手をつなぎ得ると云つた樣に化學的單量體には其の結合手に他のものが結合してゐて此を放出して始めて多量體になり得ると云ふ場合が多くある。かゝる場合に此を縮合的重合と云ふのである。又一つの多量體を成生する場合にその單量體が全く同一物質である必要はなく異種類の單量體を組合はせて多量體を作る事も可能である。かゝる重合を共重合 (Co-Polymerisation) と云ひ出來た重合體を共重合體 (Co-

Polymer）と云つて化學的に種々に性質の變つたものを合成する事が出來る重要な手段となるのである。而らば二本の化學的結合手を有する單量體なれば如何なるものでも高分子量化合物となるかと云ふとそうではない。人間でも極く少數の者が集つて圓陣を作り得る樣にその二本の化學的結合手の開き方如何によつて圓陣を作つてしまつて高分子量化合物とはならない場合が多いのである。叉其單量體の胴體の大いさ，形に依つて影響される所大なるものあり，叉その胴體の性質によつて出來た高分子量體の性質が左右されるものである事は當然である。此等の關係を簡單に圖示すると次の樣になる。



1.2.3.は種々胴體の形の異つた單量體の重合の樣子を示したものである。下に示す表の中（16）のイソブテンの如きものは1と見る事が出來（1）のナイロン等は2の樣式と見る事が出來る。叉スチロールその他のものは3の樣式とみなす事が出來る。4は三本の結合手を有するものと二本の結合手を有するものとの共重合を示し各列の長さはそう大きくない場合でも圖の如く格子狀の多量體が得られ全體としての分子量は非常に大となり且つ各列相互の自由がきかなくなつて不溶不融の樹脂となるものである。熱硬化性の樹脂では加熱硬化處理によつてその格子狀構造が發達してゆくためであると考へる事が出來る。ベークライト，ポロパス等は此の類であ

る。5 は例へばスチロールとヂヴイニルベンゾールとの共重合の様な場合で,

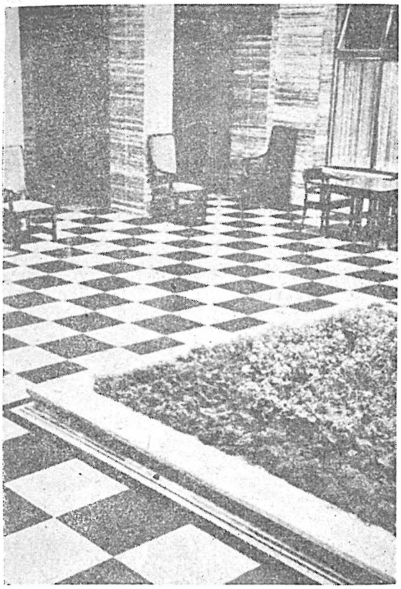


スチロール單獨の重合の場合には線狀重合物が出來るが此に少量のヂヴイニルベンゾールが混合されると圖の様なやはり網目狀の多量體となりやはり不溶不融の合成樹脂が出來本質的にも又應用的にも興味ある現象であり注目されてゐる所である。

いづれにしても立派な多量體を作るには立派な單量體を合成しなければならない。重合或は縮合的重合を起す單量體は誠に多いが立派な多量體となり得る單量體は現在の所では尙決して多數とは言へない。合成樹脂は線狀（一次元的）重合體及二次元的乃至は三次元的重合體に分類して示すと次の表の様になる。前者は主として重合によつて得られるものであり後者は主として縮合的重合によつて得られるものである。又線狀重合體の中には紡絲すれば立派な合成纖維となるものも相當ある。

先づ縮合的重合によつて得られる合成樹脂の中でベークライト(No. 18)は合成樹脂としての歴史最も古く今日すでに種々の用途に供せられてゐる事は周知の通りである。ポロパス（No. 19）は 1924年 F. Pollak に依つて發明せられて以來一時有望視されたが對水性に劣ると云ふ缺點の爲に今日裝飾品として若干使用されてゐる外人絹，スフの加工劑として相當有用に用ひられてゐる程度である。アルキツド樹脂（No. 21）は今日主として塗料用に使用されてゐる。

次に無水マレイン酸とグリセリン或はグリコール等のポリアルコールとの縮合物（No. 22）であるが此は無水マレイン酸が二重結合を有してゐる結果表に示した様な多量體が得られ乾燥性油脂と同じ様な乾燥性の結合物が得られる。卽ち無水マレイン酸と例へばヂエチレングリコールとを大體當量に混合して炭酸瓦斯氣流中で200度に8時間ばかり加熱すると次の様



（1） ミポラムより作られた床敷物

（2） ヴイニライトで作つたバンド，ヅボンつり

（3） ヴイニライトで作つたレインコート，傘

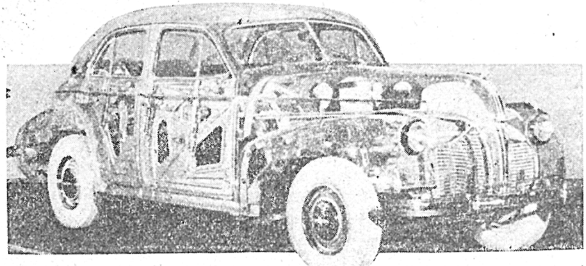
(4) ヴイニライトで作つたエプロン

な直線的の多量體が得られる。

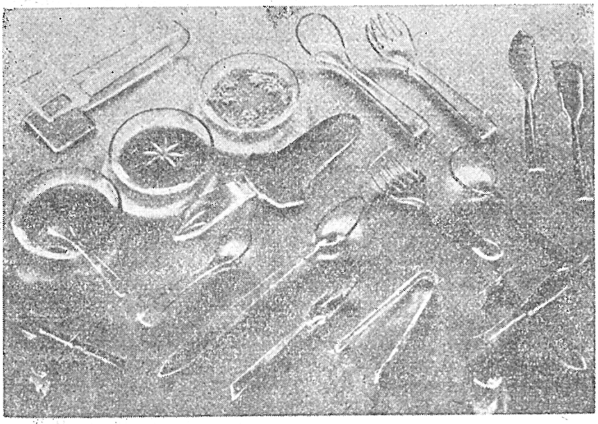
…—M—D—M—D—M—D—M—D—…

但し M はマレイン酸を D はヂエチレングリコールを表はすものとす。此のものは常溫に於ては非常に粘性に富む流動體であるが此にベンツオイルパーオキサイドの如き酸化劑を加へて50度位に長時間程保つとゴム樣ゲルの狀態を經て硬い强靱な固狀樹脂に硬化する。此は酸素によつて次の圖の樣に更に二次的の橋掛け縮合が起つたものと思はれる。

```
                          |
…—M—D—M—D—M—D—M—D—…
        |
…—M—D—M—D—M—D—M—D—…
              |
…—M—D—M—D—M—D—M—D—…
        |             |
```



(5) プレツキシガラス製自動車



(6) プレツキシガラス製食器類

更に面白い事には空氣のない所で得られた直線的多量體が更に他のヴイニル化合物例へば醋酸ヴイニル，スチロール，アクルリ酸等と共重合を起し得る事で此點は他の重合體では認められない甚だ興味ある性質である。

ナイロン(No. 1)に就いては後で詳細な說明が

ある筈である。

次に重合によつて得られる樹脂の特性を述べるとポリスチロール（No. 15）は無色透明の合成樹脂であつて其の電氣絕緣性が特にすぐれてゐる故に電線の被覆材料及特に高周波電氣絕緣材料として無線通信用に非常に要望されてゐるものである。尙此等の目的には今日の處軟化點が低き缺點（マルテンス75度）あり此が改良に萬全の努力が拂はれてゐる。

オツパノール或はヴイスタネツクス（No. 16）と呼ばれるイソブテンの重合物はゴム様彈性に富むもので電氣絕緣性すぐれ又酸化劑，空中酸素，酸，アルカリに對する抵抗性大でケーブルの被覆用として稱用さると聞く。

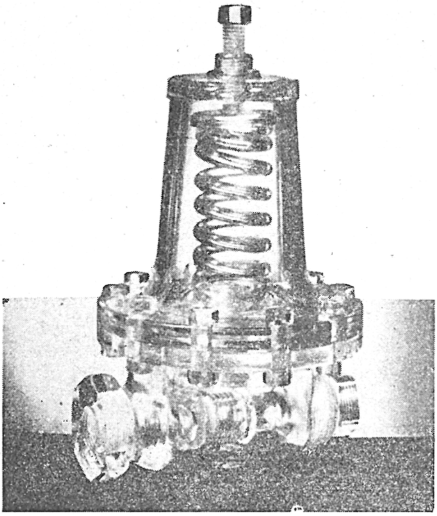
又メチル・メタクリレートの重合物（No. 11）は透明强靱彈性に富む硝子様合成樹脂で有機硝子としての用途冠たるものあり其の他種々の加工細工用として稱用さる。但し尙軟化點低く，硬度の小さい點で改善の餘地が殘されてゐる。

ポリ醋酸ヴイニル（No. 4）は單獨としての用途は比較的少く共重合體として種々有用な用途を見出してゐる。ポリ鹽化ヴイニル（No. 7）についても單獨に使用する事は其の性質が適しておらず共重合體として種々の用途を見出してゐる外に此に適當の可塑劑を加へてフイルム，板狀等の加工品として相當有用に使用されてゐる。例へば鉛蓄電池の分離板その他の材料として優秀とされてゐる。

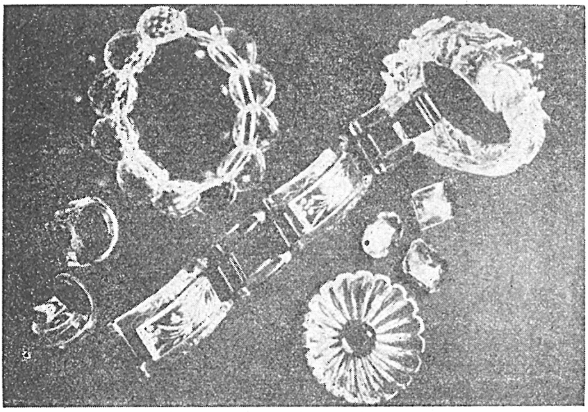
ヴイニリデンクロリツド（No. 14）の重合體はアメリカに於て「サラン」なる名を以て歌はれてゐる新合成樹脂で又此とヴイニルクロリツドとの共重合を行ふ事によつて軟化點70度の有機溶劑可溶性のものから軟化點 180度附近の硬强靱性に至るまで種々なる合成樹脂が得られ化學的抵抗性大であり又屈曲抵抗大と云はれ合成樹脂としての用途以外に合成纖維としても特種の用途を見出してゐる樣である。ヴイニルカルバゾール（No. 17）の重合體は軟化點高く而も高周波電氣絕緣材料としてスチロールに匹敵する合成樹脂として歌はれてゐる。M 150なる記號はマルテンスの軟化點試驗機で150℃までたえ得ると言ふ意味である。

共重合，以上の樣な固々の多量體は其の重合の行ひ方によつて多少其の

性質が變るものであるが大なる變化は大體に於て認められないで其の性質は一定してゐるものと見てよい。然るに實際需要はそれよりも少し性質の變つたものを要求する場合が多い。異種の多量體を機械的に混合して其の性質を變化し得る可能性はないでもないが分子量の大きい多量體を均一に混和する事は技術的に甚だむづかしい。從つて單量體の間に混合して重合卽ち共重を行はせる方が望しいわけである。而してかくの如く異種の單量體を共重合させて出來た多量體は又多量體の機械的混和物とは本質的に異るものでそれ自體一つの性質をもつた單一多量體となり又此の手段に依つて種々變化する性質を而も固々の多量體では得られぬ樣な性質をもつた合成樹脂を造る事が出來るのであつて甚だ重要であり今日用ひられる合成高分子量化合物は殆どすべて異種の單量體の共重合によつて出來たものと云つても過言ではない。

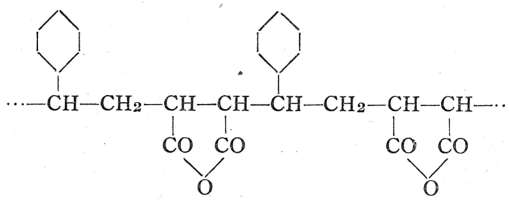


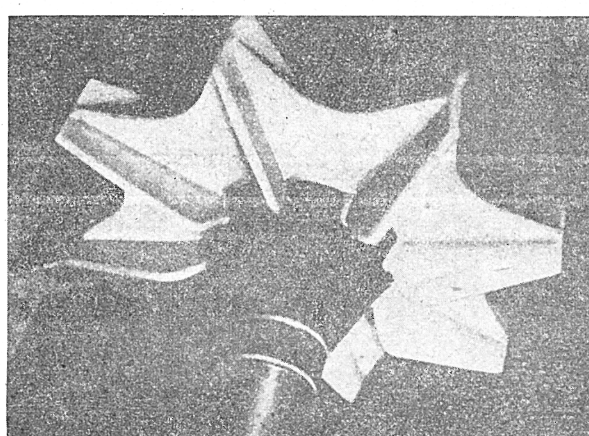
（7） プレツキシガラス製ヴアルブ
（內部の働き具合が見透せる）



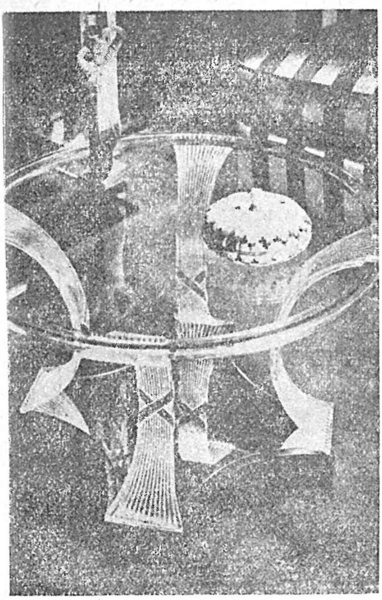
（8） プレツキシガラス製指輪腕輪其の他裝飾品

重合，縮合的重合し得る單量體の數が多くその中任意の二種類又は三種類或はそれ以上を且つ色々の割合に混じて重合，縮合的重合を行はせると共重合體の種類は實に多種多様になるわけであるが然し實際需要に適した製品はどの共重合體によつてでも得られると云つたものではな又く或る決つた二種類の單量體を而も一定の割合に混じて重合せしめた時にのみ得られる場合が多いし又不思議な事には互に單獨には重合し得る單量體を二種混じて共重合せしめても其の一方のみが重合して他は重合しないと云ふ様な現象も起る。然し又逆に一つの單量體に他の單獨では重合しない様な化合物を加へても其間に共重合の起る場合もある。例へばスチロールに無水マレイン酸を加へて重合を行はせる場合の如く，無水マレイン酸はそれ自體で重合はしないがスチロールと混じて（當量以下の割合に）重合を行ふと次の様な重合體が得られると言はれてゐる。

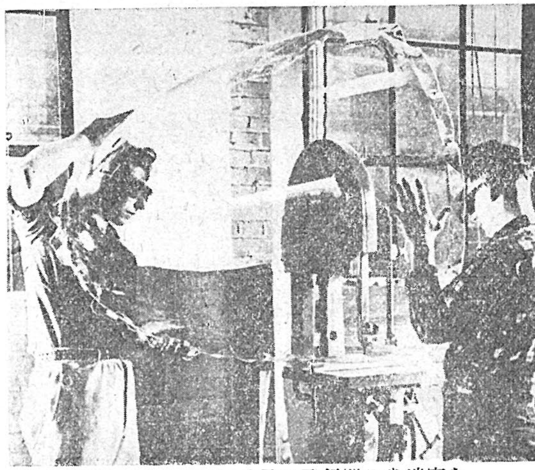




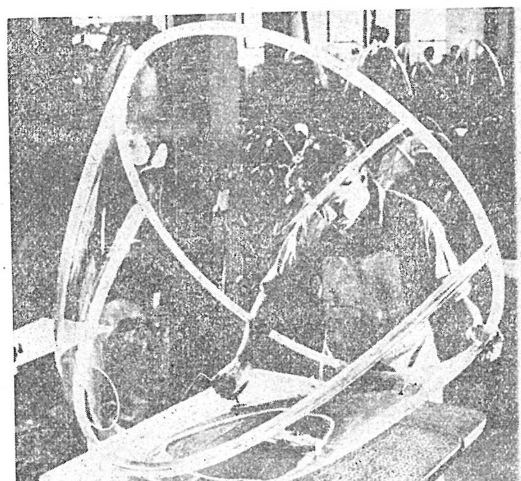
（9） Vinidur 製羽車の羽



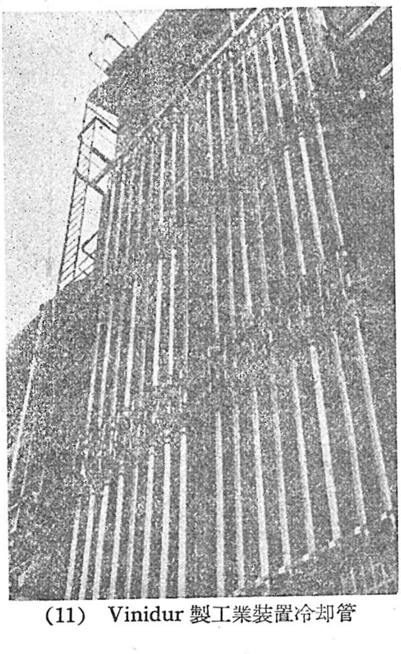
(10) プレツキシガラス製テーブル



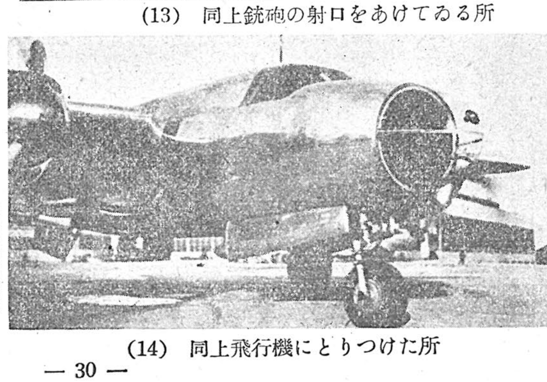
(12) プレツキシ硝子で飛行機の尖端窓を作る處，ふちをけづつてゐる所



(13) 同上銃砲の射口をあけてゐる所



(11) Vinidur 製工業裝置冷却管



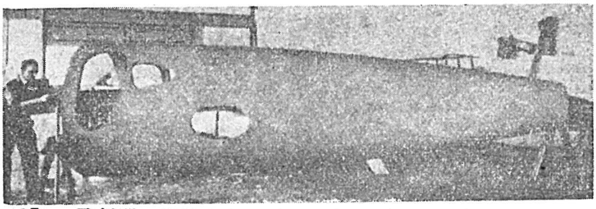
(14) 同上飛行機にとりつけた所

いづれにしても合成樹脂としての將來の發展は立派な新單量體を合成する事と，種々の組合はせの共重合を巧に行つて特性を有する多量體を合成する事に存するものである。

現在實用される多量體は上述の如く共重合によつて得られるものである事は明であるが市販製品はどの單量體とどの單量體とを何パーセント混じて得られたものであるか勿論明示されてゐないものが多いし此を分析的に決定する事も化學的，物理的にも甚だむつかしい所があつて判然としない場合が多いが一つの例を示すと次の樣である。（表C參照）

鹽化ヴイニルと醋酸ヴイニルとの共重によつて得られる多量體。

鹽化ヴイニルのみよりなる多量體は脆く又普通の溶劑には溶解しない，このまゝでは加工もし難い程度のものである。又ポリ醋酸ヴイニルは軟質で常溫で可塑性を有する程度のものであるが此兩者の單量體を適當の割合に混じて共重合せしめると互に其の缺點を補ひ合つた優秀な多量體が得ら



(15)　飛行機の胴體を合成樹脂で作り上げた所 (Duramould と呼ばれるベークライト系の合成樹脂)

(16)　飛行機の內部のテーブル，窓，窓框等すべて合成樹脂で作られてゐる圖，かくして輕い飛行機となる

れる。 例へばアメリカのヴイニライト (Vinylite) と稱せらる合成樹脂は鹽化ヴイニル87% (9モル) と醋酸ヴイニル13% (1モル) とよりなる共重合體であり種々なる用途に供せらる。例へば此を紡絲したものはヴイニヨン (Vinyon) と呼ばるゝ合成纖維であり又フイルム様にして無毒對水性無味無臭の强靱にして可撓性物質が得られる故に食料品の容器のカバー又ビール樽の内張り等その他種々の用途に盛に使用されてゐると聞く。(寫眞參照)

又合成ゴムに於て多くの共重合の例が見受けられる。

多量體の化學的後處理によつて得らるゝ新合成樹脂。

合成樹脂の或ものは重合によつて出來た多量體に更に化學的加工を施して此を變質する事が可能な場合がある。其最も著名な例はポリ醋酸ヴイニルをポリヴイニルアルコール (No. 5) と稱する多量體に變化せしめ更にアルデヒドによるアセタル化 (No.6) を行つて異種の多量體に變へる事が出來る。かゝる手段の實際の例は合成纖維に於て詳しく說明がある筈である。

又ポリ鹽化ヴイニルの後鹽素化 (No. 8) 等も此の類である。

合成樹脂は其他，人絹，ス・フの防水，防皺，强度增進劑として又或るものは染色用助劑として用ひられ又ゼオライト・パームチツトに勝る硬水軟化劑としての利用の道も開拓され又接着劑乃至は木材に滲透せしめて强化木材として實際使用されてゐる。

合成樹脂を原料的に眺めると石炭タールとアセチレンと言ふ事になる。アセチレンも石炭を原料とするとみなす事が出來るから結局合成樹脂の原料は石炭と言ふ事になる。結局殆どすべての有機合成化學工業の資源は石炭に歸すると言ふ事になるが石炭資源に豐富なる東亞共榮圈としては合成樹脂の將來は甚だ有望と言はなければならない。合成樹脂は一般に比重小なる事金屬材料の比ではなく機械的强度及對熱性の二點に於て今日尙金屬材料に及ばない所であるが將來此等の諸點に於ても一路解決に向つて向上される事であらう。又此と共に，透明性，彈性，可塑性，化學的抵抗性，或は電氣絕緣性等の金屬材料にては得られぬ利點を巧に活用して機械器具の材料として，衣住の要素の材料として將又特に航空機の特殊材料として

の獨特の用途を見出し人類の幸福に寄與する所甚だ大なるものがある事期して待つべきである。

	比重	抗張力 kg/cm2	硬度（ブリネル） kg/mm2	軟化點（マルテンス）
Polystyrol	1.05	400	11	75°
Luvican	1.2	—	12	150°
Igelit PCU	1.38	600	10	70°
Vinylite	1.35	—	10—15	50—65°
Plexiglas	1.18	750	20	80°
ベークライト積層布	1.40	850	21	80°
ポロパス	1.50	500	17	—
鑄鐵	7.2～7.8	1000～2000	130—300	—
鋼鐵	7.2～7.8	4000～10500	150—300	—
銅	8.8	1500～2200	60	—
アルミニウーム	2.6	鑄造 980 壓延 1400	45	—

工業の中には原理はすでに一定してゐて其が根本的の改革は殆ど望みなく唯其使用する材料の改革によつて進歩が期せられると言ふ方面が可なりある。例へば蓄電池工業はその顯著な一例である。航空機材料に於ても然りである。かゝる方面に於て優秀なる合成樹脂の出現は待望久しきものがある筈である。

我國の合成樹脂工業の現狀を見るとベークライト工業はすでに盛に活躍の境に入つてゐる。最近は原料の不足から多少なやんでゐる向もあるが我々の種々雜多な日用品に有効に使用されてゐる事は周知の事である。然し此を以てすでに事なれりと安心するは不可にして更に一日一歩の改善に向けれはなばならぬ事は言ふまでもない。他の重合によつて得られる合成樹脂に關してはポリスチロールにしても叉ポリメタクリラート樹脂にしても其製造的研究に於ても叉工業化の規模の小なる點に於ても歐米に比して尙かなりの遜色のある事は何人も此を認める處であろう。

叉別表を見ても合成樹脂に關する限り日本的な換言すれば我々同胞によつて創製された品物は一つもない事がわかる。卒直に言へば我國の合成樹脂工業は外國の模倣である。此點有機合成化學者として甚だ遺憾に思ふ處

であるが我々は深く廣く一致協力して基礎的原理より實用化に向つてこの立ちおくれを挽回し更に進んでは日本的製品の出現に懸命の努力を盡さんとするものである。

合　成　ゴ　ム

——加硫性より見たる合成ゴム製造工程の諸問題に就て——

古　川　淳　二

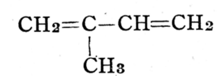
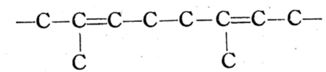
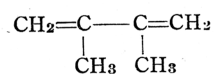
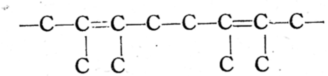
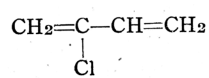
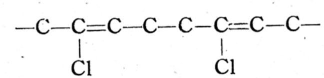
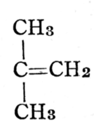
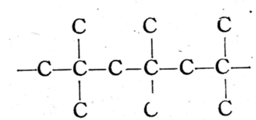
1. 緒　　言

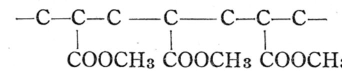
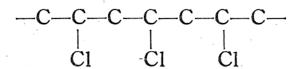
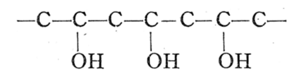
合成ゴムは最早研究の時代でなく，生産の時代と稱せられる今日，改めて一般的紹介を試みる程の事もないので，主として工業的生産に際して取殘された問題について論述する事にする。我國の合成ゴム研究が實驗室的には各所で一應成果を收めてゐながら未だ工業的試驗に難航を續けてゐるのは次の二點に基因すると思はれる。一つは合成ゴムの價格の問題で，合成ゴムには極めて安價な天然ゴムと云ふ大敵があり，これは合成ゴムが有機化學的に見て割合簡單な化學構造を有しながらこの製法が案外簡單でない事と，原料に石炭，石油を用ひてもその操作がガス體，液體，固體の反應にわたり，從つて莫大な創設費を有するためである。第二は合成ゴムの品質の問題で，その品質の優れてゐる事は申すまでもないが，工業的には常に一定の品質のものが得られる技術が必要である。しかるに合成ゴムに於ける重合は甚だ厄介で，一般合成樹脂の重合工程に比して難しい點が多々あるのである。この二つの難點の中，第一の製造工程中の化學機械的の問題については別の機會に述べたので[1]，こゝでは主として第二の點につき考へを進めるつもりである。

しかし合成ゴムと稱しても非常に種類が多く，その製法も多種多様であるので全般的な論述をする術もないが，試みに合成ゴムを第1表の如く分類して見ると，第一の加硫性合成ゴムが天然ゴムの特徴を最も多く有すると云ふ意味で本格的合成ゴムとも稱せられるので，話の中心をこゝに移す事とする。加硫性合成ゴムの特徴は勿論其加硫能力に基因するのであるが，製法上から見るとこの加硫能力を賦與すると云ふ事は非常な困難を伴ふものである事を知らねばならない。從つて本文の主題である合成ゴム製造上

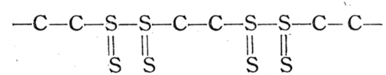
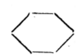
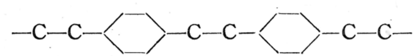
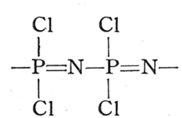
第　1　表

合成ゴム一覧表

單量體名稱	單量體構造式	重合物構造	製品名
加硫性ゴム様物質			
ブタヂエン	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$-C-C{=}C-C-C-C{=}C-C-C$	Buna 85, Buna 115 (獨) SKB (ソ聯)
イソプレン			天然ゴム
ヂメチルブタヂエン			Methylrubber（獨，第一次世界大戰當時）
クロロプレン			Neoprene（米）
非加硫性ゴム様物質			
イソブチレン			Oppanol（獨） Vistanex（米）

アクリル酸メチル	$CH_2{=}CH{-}COOCH_3$		Acronal(獨), Acryloid(獨), Plexigum(獨)
鹽化ヴイニル	$CH_2{=}CH{-}Cl$		Igelit(獨), Koroseal(米)
醋酸ヴイニル	$CH_2{=}CHOCOCH_3$	 (ポリヴイニルアルコール)	PVA(米)

縮合物ゴム様物質

$Cl{\cdot}CH_2CH_2{\cdot}Cl + Na_2Sx \longrightarrow$ 	Thiokol(米)
$Cl{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Cl +$  $\longrightarrow$ 	AXF(米)
$PCl_5 + NH_4Cl \longrightarrow$ 	

の諸問題をこの加硫性と云ふ事と關聯して考へると興味深い事と考へられる。

2. 加　　硫[2)]

ゴムに於て加硫と云ふ事が如何に重要な事柄であるかは，最近百年祭が行はれたグツドイヤー氏の加硫法發見による天然ゴムの劃期的進歩を想起すれば足りる[3)]。

第　2　表

加硫によるゴムの性質の變化

未加硫ゴム(生ゴム)		加硫 →	加硫ゴム(ゴム製品)	
抗張力	小		抗張力	大
彈性範圍	小		彈性範圍	大
回復	小		回復	大
Retentivity	大		Retentivity	小
flow	大		flow	小
彈性溫度範圍	小		溫度範圍	大
可塑性			可塑性	
熱可塑性			非熱可塑性	
溶解性			非溶解性	
粘着性			非粘着性	

加硫に依るゴムの性質の變化は第2表に示す如くであるが[4)]，加硫ゴムが機械的性質，耐熱性，耐油性に於て著しい向上が見られ，これは他の所謂非加硫性合成ゴムの到底及ばざる所である。

しかしゴムが最初からこの加硫狀態で製造されれば可塑性，溶解性，粘着性が全然なく，ロール作業，ゴム糊引，布への擦込等の何れの操作も不可能で全然成型して製品をつくる事が出來ない。ゴムには生ゴムの狀態も必要な事は云ふまでもない。以前にゴムの定義と云ふ事が大分議論されて，その結果大部分はゴムの彈性と云ふ點の表現にあつた樣であるが[1)]，工業的のゴムの定義には彈性と可塑性の二樣の性質に言及する必要がある。この事は次に述べる合成ゴム製造工程を理解するに極めて重要な事柄であつて，合成ゴム製造工程上の困難は主としてこの彈性と可塑性の巧な調整にあるからである。

3. 合成ゴム製造工程

前述の加硫性と云ふ事に着目して合成ゴム製造工程を考へると次の三工程より成る事が判る。

第 3 表

加硫性合成ゴムの製造工程

$CH \equiv CH$ ……………………………………………………原　　料

1. 合成工程……… ↓

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ ………………………………………單　量　體

2. 重合工程……… ↓

$({-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-})_n$ …………………………生　ゴ　ム

3. 加工工程……… ↓

$$\begin{array}{l} {-}CH_2{-}\underset{\displaystyle |}{C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-} \\ \quad\quad\;\; S \\ {-}CH_2{-}\overset{\displaystyle |}{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2{-} \end{array}$$ ……加硫ゴム製品

即ち合成工程で重合單量體が作られ，次の重合工程で第一次の重合が行はれ鎖狀高分子である生ゴムが作られ，次に加工工程で適當に配合成型された後，第二次の重合又は分子間架橋により所謂網狀結合を生じ，此處にゴム製品が完成する。第一の合成工程はかゝる加硫性合成ゴムにてはヂオレフインの製造を意味し，工業上極めて尨大な規模を要し，合成ゴムの價格を決定する重大な工程である。第二の工程はゴムの品質に關係する工程である。第三の工程はゴム加工業者にて行はれる工程であるが，多大の機械的勞力を要し，その加工性の難易は工業上看過出來ぬ所である。反應形式より見ると第一工程はガス體より液體（又は液化ガス）への反應，第二工程は液體より固體への反應，第三工程は固體間の反應と云ふ事が出來，

この中，合成ゴム製造工程の特徴は重合途中にある準安定の生ゴムを得るにあり，工業上の困難もこの點より生ずる。

4. 合 成 工 程

合成ゴムの場合，單量體として合成樹脂の場合と異る所は次の二點である。第一は單量體がモノオレフインでなくヂオレフインである事で，これは加硫性を賦與するために必要な事は云ふ迄もない。第二は單量體がブタヂエンの誘導體としても，側鎖に結合する置換基はゴムの場合は比較的小さいものでなければならない事である。即ち側鎖に大きい置換基が來るとステリツクな影響の爲にゴムの彈性を惡くする。例へばブタヂエンに比し，イソプレン，ヂメチルブタヂエンと進むに從ひゴムの反撥力が減退する。從つてゴムの場合はヂオレフインを取扱ふにかゝはらず側鎖の置換基が小さい爲モノマーの分子量は寧ろ合成樹脂の場合より小さい場合が多い。從つてモノマーの沸點が低く，更に原料に至つては大部分ガス狀であり，こゝに合成ゴムの製造工程が大規模の裝置を必要とする理由があるのである。尤も合成樹脂の場合でもアセチレン，エチレン等のガスを取扱ふが，一方反應物に醋酸，ベンゾール等の液體を用ひ得るからガス反應の部分は合成ゴムの場合ほど尨大となる事は稀である。併しこれは程度の問題であつて，合成工程上の特徴はやはり第一のヂオレフイン結合の合成にあるものと思はれる。ヂオレフイン結合を作る反應は次の第4表に示す如く，炭素4の炭化水素の合成と，共軛二重結合の製造により成立する。

第 4 表

ヂエン製造法反應の大別

反應の種類	反應例	反應溫度 °C	反應熱 Kcal/kg
1. 二分子重合反應			
重合反應	$CH\equiv CH \longrightarrow CH\equiv C-CH=CH_2$	60～100	570
縮合反應	$CH_3CHO \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}H}\cdot CH_2\cdot CHO$	40	368

2. 分解反應			
脱 水 反 應	$CH_3\cdot\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}\cdot CH_2\cdot\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH_2} \longrightarrow$ ブタヂエン $+ H_2O$	300～450	－508
脱水素反應	$CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot CH_3 \longrightarrow$ ブタヂエン $+ H_2$	350～450	－868
脱ハロゲン化水素反應	$\underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH_2}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH_2} \longrightarrow$ ブタヂエン $+ HCl$	200～400	
分 解 反 應	 $\longrightarrow$ ブタヂエン $+ CH_2{=}CH_2$	500～800	－372
3. 添加反應			
水素添加反應	$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow$ ブタヂエン		
水 添 加 反 應	$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$	50～80	742
鹽酸添加反應	$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow$ クロロプレン	常　溫	
4. 脱水脱水素反應	$CH_3CH_2OH \longrightarrow$ ブタヂエン $+ H_2 + H_2O$	400～500	－490

ヂオレフインとモノオレフインとの製造とは根本的差異はある筈はないが，一般にヂオレフインの製造の方が困難な場合は多い様である。例へば添加反應の場合は生成物たるヂオレフインが尙添加能力が大きいため往々反應の行過ぎとなる事がある。

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{\vert}}{C}{=}CH_3 \xrightarrow{HCl} \underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH_2}{-}CH{=}\underset{\underset{Cl}{\vert}}{C}{-}CH_3$$

又脱水反應によるヂオレフインの生成に於ては反應の未完結又は全然異つた副反應物を與へる事もある。

$$\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH_2}{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2O} \left\{\begin{array}{l} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH_2}{-}CH{=}CH{-}CH_3 \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{array}\right.$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\cdot CH=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

即ち脱水，脱水素，脱鹽酸等の分解反應の場合はヂオレフインの場合は恐らく二段の反應經過をとるものと思はれ，從つてこの二つの反應條件に差異あるべく，良結果を得がたい。試みに最近の特許に表はれたブタヂエン系炭化水素の二三の新製法を集めると第５表の如くであるが，大體として反應を二段に分けるか，又は出發物にモノオレフインを用ふ。又アセチレンの附加反應によるにしても最初モノオレフインを作り，第二の不飽和結合は全然別個の方法により作つてゐる事に氣付く。

第　5　表

ヂ オ レ フ イ ン の 二 三 の 新 製 法

(1) $CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{Cr 系觸媒}]{} CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2$　（文献 6）

(2) $CH_2=CH-CH_2-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow$
$CH_2=CH-CH=CH_2 + HCl$　（文献 7）

(3) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + HCHO \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2 \longrightarrow$ (ring: $C-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-C$)

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ CH_3- & \overset{|}{C} & -CH_2 \\ & | & | \\ & O & CH_2 \\ & | & | \\ & CH_2 & -O \end{array}$$

$CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH=CH_2 + H_2O + HCHO$　（文献 8）

(4) $CH\equiv CH + H_2 \xrightarrow[\text{Pd-Fe 觸媒}]{} CH_2=CH-CH=CH_2$　（文献 9）

(5) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=O + CH\equiv CH \xrightarrow[KOH]{} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH \longrightarrow$

$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH=CH_2 \longrightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH=CH_2$　（文献10）

併し又 (3), (4) の如く反應を一段でゆく最も簡單なコースも研究され，もし成功すれば工業上極めて好しい事は申すまでもない。

5. 重　合　工　程

この工程は合成ゴムの加硫性と關聯して最も困難な技術を要求するのであつて，その影響は直接合成ゴムの品質に關係して來る。具體的に云ふと生ゴムと云ふものは未だ二次的の重合能力を有する化學的活性の富んだ狀態であるからであつて，重合を抑制しないと既にこの工程に於て所謂加硫の狀態となり全く無價値なものとなつて了ふ。

重合反應に於ける從來の動力學的の研究は主としてヴイニル化合物に限られ，デオレフインの如き二次的重合に論及せるものは甚だ少い。ヴイニル重合は分子量の高いもの，及び分子量の均一なものが目標となるが，ゴムの場合は更に二次的の重合を如何にして抑制するかが尙大きい問題となつて來る。第一次の重合反應を促進し，第二次の重合反應を抑制すると云ふ事はその機構が類似せるだけ一層難しい事が了解できる。

重合反應中に加硫の狀態となる事は，例へばクロロプレンの場合に於ては次の如くである。クロロプレンを常溫若しくは加溫の下に重合を行ふと最初は可塑性の重合物のみが得られ，遂に重合物が 20～30% に達するとゲル化し溶媒に溶けないものとなる。前者は α-重合體，後者は μ-重合體と云はれてゐる。又時としては最初より顆粒狀の固いものになる事があり，ω-重合體と呼ばれるもので，このものは溶解も膨潤もしない。又 α 重合體を加熱すると短時間に μ 重合體に變化する。これらの現象は他のデオレフイン，例へはブタヂエンの場合でも見られる所で，殊に乳化重合に於て得られるブタヂエン重合物は全く可塑性の無いものである。これらの副反應を抑制するにはその反應の機構を知る必要がある。この二次的重合は生ゴムに於ける加硫と類似の反應とも考へられるが，嚴密に云ふと尙複雜なものであるらしい。例へば筆者の研究に依る[11]と重合中によるゲル化と單に α 重合物の溶液のゲル化と比べると前者は遙かに低濃度で速かに進む。後者の場合は 30% 前後の濃度では殆んどゲル化が起らない。以下は未だ推測であるが重合中に起るゲル化反應は單なるポリマー間の反應でなく生長

しつゝある活性化ポリマーと他のポリマーとの間の結合と考へるべきであり，これは加硫の場合に比し，重合中は活性化ポリマーが極めて多いと思はれるからである。第1圖に於て見ると，一次的の重合とは活性ポリマーとモノマーとの間にて起り，活性化ポリマーが他のポリマーと衝突する際は所謂 μ 重合體となるものと考へられる。又これとは別にデオレフインは官能基が2以上あるから，これらが何らかの形で最初より全部活性化される場合もあり，この時は最初より不溶性の極めてコンパクトな重合物となる。これが恐らくクロロプレンの場合の ω ポリマーであると思はれ，實驗によるとこの反應は分枝反應の如く爆發反應の形式により時間と共にその速度が増々増大してゆく事が判つた。これはクロロプレンの氣相光重合の場合にもかゝる現象が觀察されてゐるが[12)13)]，ω ポリマーと稱するものの本體と同一のものでないかと筆者は考へてゐる。

第　1　圖

重合工程中に起る網狀化（μ-ポリマーの生成）の機構の一考察

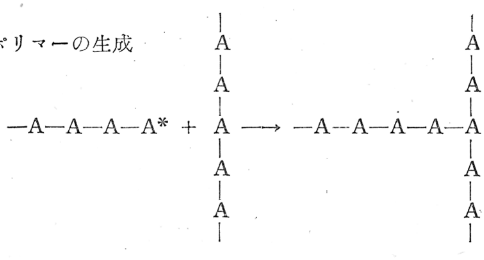
a)　鎖狀ポリマーの生成

$$A \longrightarrow A^* \quad \text{（活性化反應）}$$

$$\left.\begin{array}{l} A^* + A \longrightarrow A\text{—}A^* \\ A\text{—}A^* + A \longrightarrow A\text{—}A\text{—}A^* \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \text{（生長反應）}$$

$$A\text{—}A\text{—}A\text{—}A\cdots\cdots A^* + A \longrightarrow A\text{—}A\text{—}A\text{—}A\cdots\cdots A\text{—}A \quad \text{（停止反應）}$$

b)　μ-ポリマーの生成



（活性化ポリマーとポリマーとの衝突）

以上は未だ推測の域を出でないが，所謂重合工程中に起る網狀化の現象は，生ゴムの加硫とは少しく異り，第一次の重合と極めて密接なる關係に

あるものと考へられ，従つて第一次の重合を損ふ事なく第二次の重合のみを抑制すると云ふ事は仲々難しい事である事を知る。實際には次の様な方法が考案されてゐる。

1）重合中絶法——重合物の濃度が20～30％に達するとゲル化を起しはじめるからそれ以前に重合負觸媒を加へ，非溶劑で沈澱するか，又はモノマーを蒸溜して分ける。

2）稀　釋　法——重合物の濃度がゲル化を起す濃度に達せぬ様に最初から又は重合の途中から溶劑を加へる。

3）重合調整劑——第二次の反應のみを選擇的に抑制する調整劑を加へる。これは可成難しい事であるが，天然ゴム加硫促進劑の或物[14)]，SO_2，H_2S 等がこの目的に叶ふ。

4）共重合法——ブタヂエンにスチロール，アクリルニトリル，メタアクリル酸エステル，メチルヴイニルケトン等のヴイニル化合物又はイソプレン，ヂメチルブタヂエン等のヂオレフインと共重合せしめると重合中に網狀結合を生ずる事が餘程防止出來る。ブナ S，ブナ N はこの例で第2圖の如き構造を有すと考へられる。

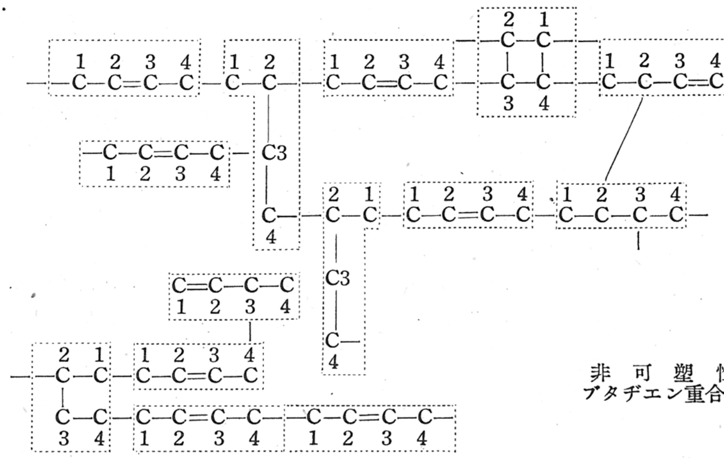
5）ナトリウム重合法——ブタヂエン，イソプレン等では金屬ナトリウム，金屬カリウムを用ひると比較的可塑性の良いものが得られるが，この場合でも1.2附加結合による分枝の可能性があり構造は未だ問題となつてゐる[15)]。然し全體として鎖狀の分子が良可塑性を有する事は疑ひない。

6. 加　工　工　程

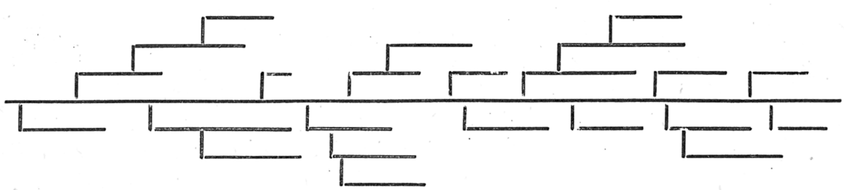
生ゴムを加工してゴム製品とする最後の工程で，これは合成ゴム製造工程と云ふよりも寧ろゴム加工業者の場合であるが，生ゴムの加硫の場合は勿論，その前後に於ても加硫性と關聯した問題が多い。卽ち生ゴムの保存時に於ける劣化と加硫後のゴム製品の硬化，老化の問題である。生ゴムの保存時に自然加硫が起るとゴムは可塑性を失ひ，以後加工する事は出來ないのであつて，適當な方法を講じないと，重合後數日又は數時間にして非可塑性のものになつて了ふ。これは生ゴムが加硫の一歩手前の非常に重合し易い不安定な狀態にあるからである。これは天然ゴムの場合でも見られ

第　2　圖

種々のブタヂエン重合體の構造



非可塑性
ブタヂエン重合體



ブナ 85, ブナ 115（ナトリウム重合體）

$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

$$-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-$$

ブ　ナ　S

$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

$$-CH_2-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

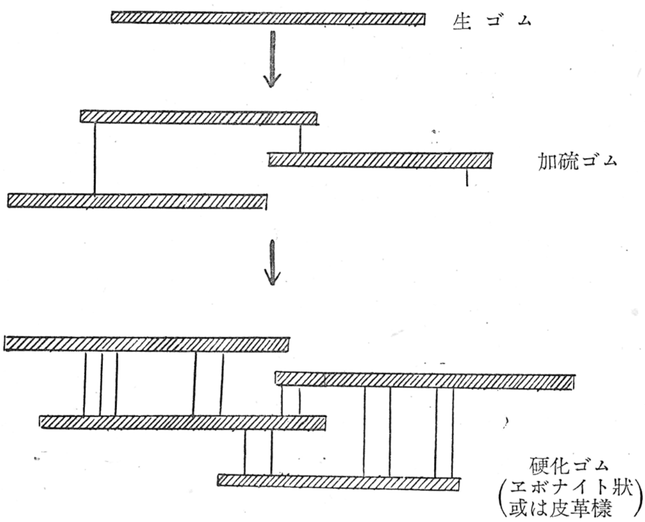
ブ　ナ　N

ない事ではないが，合成ゴム特にブタヂエン，クロロプレン系のものではこの傾向が著しく，種々の安定劑が考究せられ，種々のアミンや硫黄化合物が有效とされてゐる。

又加硫後ゴム製品となつてからの種々の障害としては硬化及老化がある。卽ち生ゴムは加硫によりその不飽和結合は飽和されるが，しかしそれはその一部であつて大部分は不飽和結合として殘存するものである。從つて加硫後と雖も時日と共に尙殘餘の不飽和基の間に架橋が起る事がある。卽ちゴムは硬化し，エボナイト狀又は皮革樣となる。クロロプレンゴムに於てはこの影響が顯著である。これらの關係は第３圖に依つて理解される。

第　３　圖

生ゴムの保存中に於ける可塑性の喪失及び加硫ゴム製品の硬化變質の機構



以上要言すると合成ゴムの加硫は一定限度に止め，それ以上は適當に抑制されねばならない。加硫は必要な時に必要な程度に行はれねばならない。合成樹脂にても加硫と類似のものがあり，加硫の行はれる時期に關しては合成ゴムと同樣の制約があるが加硫の程度に對する問題は非常に緩和されてゐる。これはゴムが合成樹脂に比べて彈性と云ふ點の要件が大きいため

である（尤もこれは程度の問題であつて合成樹脂の場合も彈力に富む樹脂はかゝる點は同様である）。

7. 合成ゴムの品質と加硫性

加硫によりゴム製品の性質は非常に向上するものなる事は前述の通りであるが，それは次の Markの總括した第6表に依りてもよく理解出來る[16]。

第　6　表

高分子重合體の構造と諸性質との關係

構造＼性質	耐熱性	耐油性	耐水性	衝撃耐力	耐磨耗性	彈性
單量體分子の化學的組成	○	+ { —OH, —O— } - { —CH$_3$, —OCH$_3$, —COOR }	+ { —CH$_3$, —C_6H_5, —COOR } - { —OH, —NH$_2$, —OCH$_3$, —HSO$_3$, —COOH }	○	+ { —OH } - { —CH$_3$, —COOR }	○
結鎖の長さ	+	○	○	+	+	+
結鎖の可撓性	○	-	-	○	○	++
網狀結合指數	++	++	+	++	++	--

（註）++ 極めて大，+ 大，○ 影響なし，- 小，-- 極めて小

即ち合成ゴムにて最も要求される性質は耐熱性，耐油性，耐水性及衝撃耐力，耐磨耗性，彈性等の機械的性質等であつて，これは重合體の化學的組成，結鎖の長さ，結鎖の可撓性，網狀結合と大いに關係ある所であつて，例へば化學的組成ではヒドロキシル基，エーテル基，カルボキシル基等の親水基は耐油性はよいが耐水性が悪く，アルキル基，ケトン基，芳香族核の側鎖は水には抵抗大であるが耐油性は悪く，大體水と油の關係と類似である。又結鎖が長い程耐熱性及機械的性質が向上するが耐油性や耐水性は改良されない。又結鎖が曲り易い程彈性に富むが耐油性，耐水性等悪く，溶劑の浸入に耐へない。この様に一條件を良くせんとすると他の性質の犧

牲となる場合が多く，すべての好性質を具備する合成ゴムの製造と云ふ事が困難である事が判るが，これらの因子に比べると加硫による方法は表の如く大體滿足すべき結果を與へるものであると云つてよい。併しこの場合も加硫が進みすぎると彈性は損はれ，硬度の大きい，割れ易いものになるのであつて，その極限はエボナイトになつて了ふ。この表には耐寒性の問題が記入されてないが重要な性質の一つであつて，これは以上の因子の他に分子量の分布狀態，均一性にも關係し，又可塑劑にも影響を受ける複雜な問題であるが，加硫操作は或程度までこの性質を改善する。

又電氣的性質及び化學的抵抗力の問題も同列に加ふべき重要な性質である事は勿論であるが，これらは主として前表の諸因子の中，化學的組成に關聯せる所であると云ひ得る。OH 基，ハロゲン基等は電氣絕緣性の低下及び高周波に對する誘電損失增加の原因となり，この點純炭化水素が最も望しい。クロロプレンゴムや，ブナ N 等に比べてブナ S や，ブナ 85，ブナ 115（後二者はナトリウム重合法による純ブタヂエン重合體）が優れてゐる事を知る。又化學的性質は例へば耐酸，耐アルカリ，耐酸化（耐老化，耐オゾン化）等の問題であるが，大體モノマーの化學的抵抗力と並行した傾向を持つ。併し重合物はモノマーより一般に抵抗力があるものであるが，重合物中の不飽和結合等は極めて悪影響を持ち，耐老化性，耐オゾン性等を著しく悪くするのである。この點ゴムの加硫性を賦與する爲の重合物中の不飽和結合は極めて好ましからざる化學的組成と云ひ得る。生ゴムに比べ加硫ゴムは耐老化，耐酸化性が餘程向上するものとは云へ，加硫ゴムは生ゴムに比べその不飽和度の減少は僅か 2～3% に過ぎず，大部分の不飽和結合は加硫ゴム中に殘つて化學的抵抗力を低下する原因となる。

8. 合成ゴムの進歩と加硫問題の再檢討

以上の記述により，加硫と云ふ事はゴムの品質を向上せしめる重要な方法である事は理解出來るが，一面ゴムにこの加硫性を賦與する爲に合成ゴム製造工程上幾多の苦心が拂れねばならない事を知つた。又加硫性を賦與するための化學構造はゴム製品の化學的性質の見地よりは寧ろ多くの缺點を有する事を記した。合成ゴムの將來の進歩の爲にはこの矛盾の除去に努

力されねばならない。この二つの矛盾，即ち製造工程中に起る自然加硫，及びゴム製品使用中の加硫官能基たる不飽和結合の加硫餘效及び化學的弱點の原因を更に突き進めると次の二點に歸すると思ふ。

1) 第一の製造工程中に於ける自然加硫の問題はゴムの加硫に利用せらるゝ反應（第二次重合）と第一次の重合とが甚だ類似の機構を利用せる事。故に第二次の重合のみを抑制して第一次の重合のみに局限せんとする事の困難なる事。

2) 第二のゴム製品の化學的弱點は加硫方法に重合物中の不飽和基を用ひ，而もその不飽和基も量的には結果より見て加硫に必要以上與へた事。

以上の二點は合成ゴムの研究に如何なる方針を與へるものであらうか。この問題に對して最近の興味ある研究を二三紹介しよう。

a) アメリカで最近發表せられた合成ゴム「ブチルゴム」[17] Butylrubber は著しく耐老化性，耐オゾン性が大きい爲に注目を惹いてゐる。その構造は不明であるが，或はイソブチレン等のモノオレフインに極く小量のヂオレフイン（加硫に必要な量）を共重合したものと云はれ，加硫能力を有するが不飽和度 1～2% で加硫後は殆んど不飽和結合を殘存せず，極めて耐老化性強く，加硫性合成ゴムの缺點が充分改良せられてゐると云はれる。このものは濃硫酸，濃硝酸にも侵されず，また，銅，マンガン，コバルトにも劣化せず，化學的抵抗力は著しく高い。抗張力と伸びの關係も抗張力 3200 lbs/in² で 1000% も伸び，これは天然ゴムが同じ抗張力で 750% に比し非常に良好な事を示し，殊に衝擊吸收能力，耐磨性，電氣的性質に優れてゐる。比重 0.91 で非常に輕い合成ゴムである。以上ブチルゴムには著しい特徵が見られるが缺點としては加硫にあづかる官能基たる不飽和基の量が少いため加硫能力が小さい事は否めず，加硫溫度も天然ゴムの如く 140°C 位では極めて遲く，155°C 位まで上げて行はれる。モノオレフインがヂオレフインに比べて安價に製造出來る事は前述の通りであり，この點もこの合成ゴムの經濟的の利點となるであらう。筆者も前に同種類の研究をやつた事があるが，かゝる共重合は割合難しく如何なる方法を採用したかゞ興味の中心である。この點明かにされてゐず，從つて重合に於ける技

術的批判がなし得ないのが殘念である。

b) 次に加硫に關した改良で，これは合成樹脂に試みられた方法であるが，合成ゴムにも充分考慮されて良いと思はれるのに最近 "Vulcanizable Plasticizer" と稱するものが出た。これは元々加硫能力のない合成樹脂に可塑劑の能力ある多官能基のヴイニル化合物を練り込み加熱して重合せしめると加硫の效果があるのである。卽ち Vulcanizable Plasticizer となるものは，一般式 $H_2C=CR-(A)-CR'=CH_2$ を有す（A はエステル，エーテル，ケトン，炭化水素を表はす）。例へば醋酸ヴイニル樹脂に Diallylsuccinate 24%，過酸化ベンゾイル 5% を加へ加熱すると加硫されて，アセトンに溶解する部分が著しく減少するのである。

Diallylsuccinate によるポリ醋酸ヴイニルの加硫を一般の多官能基モノマーとの共重合による架橋と比べると前者は後者に比し著しく大量を要する點が注意を引く。一般の共重合による架橋は多官能物が 10% 以下で效果があり，例へばヂヴイニルベンゼンとスチロールとの共重合では前者が 1% 存在すれば既に不溶性重合體を與へるのである。然るに Vulcanizable Plasticizer は非常に多量でないと效果なく約 25% も加へられる。これはこの加硫機構が眞の加硫でなく Diallylsuccinate のみがポリマー中で重合し，その Mechanical Bond (chemical Bond に非ず) によつてポリ醋酸ヴイニルの糸狀分子が網で包れる結果となるのであらう。この網を形成するためには相當多量のものが必要である事は理解出來る。かゝる機構はゴムの場合にも應用せられても良いと思はれるが，更に化學的結合による眞の加硫方法が望しい。

c) 筆者等は最近不飽和ケトンとヂオレフインとの共重合による合成ゴムに於ては硫黃を用ひずにフオルマリンで加硫效果を示す事を發見した。共重合物をヘキサメチレンテトラミンとロールで練つて加熱すると硫黃による場合の如く加硫される。この機構は恐らくケトン基とフオルマリンとの縮合によるものと考へられ，かくしてオレフイン結合と硫黃以外による新しい加硫形式が暗示せられる事を知る。目下モノオレフインの場合も研究中であるが，加硫のために選ばれたヂオレフインの使用が避けられれ

ば興味ある方法であると思はれる。

以上考察を進めると加硫には今後色々の形式が考へらるべきであつて，前に述べた現在の加硫法の二つの缺點の改良が充分考へられる。加硫結合部分の化學的の弱點の改良も場合場合によつて可能であるし，又製造工程に於ける加硫類似反應は加硫形式をその第一次重合工程と全然別個の形式に採る事により一つの解決が與へられる。例へば重合物製造の第一次重合と第二次反應の加硫の組合は第7表の如くであるがこの中全く互に影響の及さない機構を採用するとよい。

第　7　表

加硫性物質の製法總括

鎖狀ポリマーの生成	網狀結合體の生成	例（第4圖參照）
縮合反應	縮合反應	（例1）ポリエチレン酒石酸と琥珀酸との結合
重合反應	縮合反應	（例2）ポリ醋酸ヴイニルとヂエチルフタレートの反應
縮合反應	重合反應	（例3）不飽和ポリエステル（ポリエチレンイタコン酸）の加熱 （例4）ポリエチレンマレイン酸と醋酸ヴイニルの反應
重合反應	重合反應	（例5）ポリクロロプレンの加熱によるαポリマーよりμポリマーへの變化 其他一般ポリプレンの加熱
共重合（生ゴムの狀態で取り出せない）		（例6）醋酸ヴイニルとヂアリルサクシネートとの共重合 （例7）スチロールとヂヴニイルベンゼンとの共重合

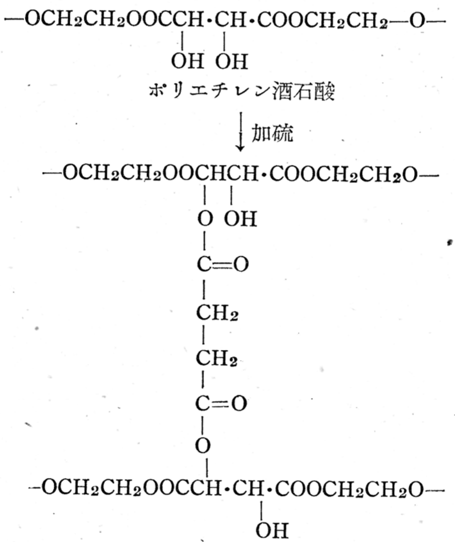
例へば第一次の重合工程にヴイニル重合を採用し，第二次の加硫方法には全然別の縮合反應を採用するのである。又この逆も考へられる。又兩工程とも重合のみ，又は縮合のみを用ふるとしてもその化學反應に全然別のものを選ぶと云ふ方法もある。

これらは合成樹脂の場合既に應用せられる所であつて[18),19)]，第4圖の通りであり，前のケトン系合成ゴムのフオルマリンによる加硫もその一つの

第　4　圖

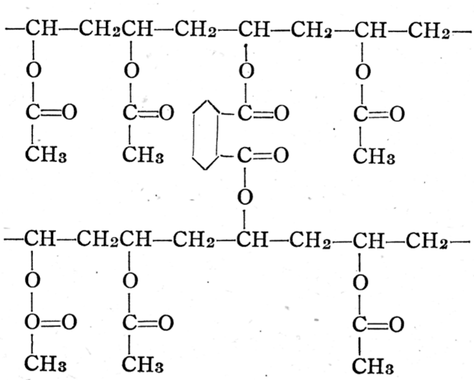
種々の加硫性物質の網狀結合の生成（第7表例參照）

（例 1）

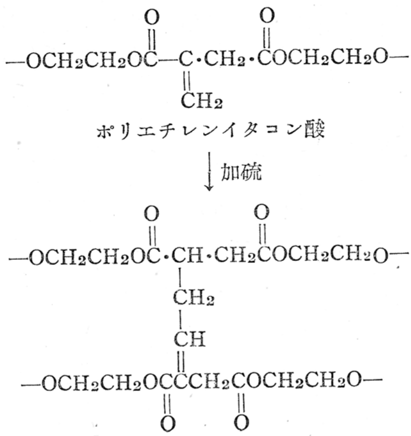


加硫ポリエチレン酒石酸

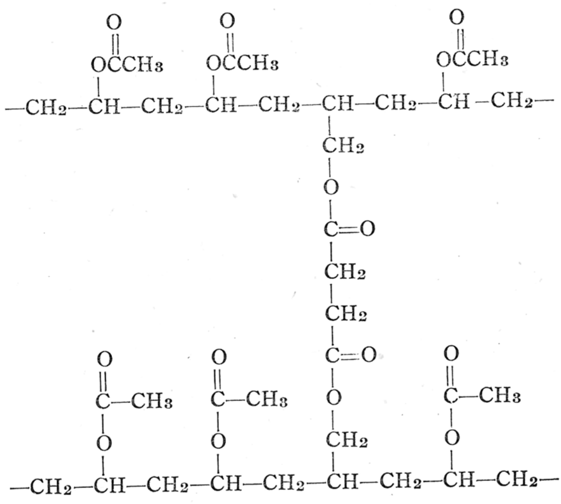
（例 2）ポリ醋酸ヴイニルのヂエチルフタレートによる加硫物



(例 3)



(例 6) 醋酸ヴイニルとヂアリルサクシネートとの共重合



場合と考へられ，合成ゴムの世界にも今後充分考慮せられるべきであらう。かく考へて來ると，我々は加硫と云ふ言葉の不便を一層強く感ぜざるを得ないのであつて，こゝに新しい術語を當然創定する必要がある。

9. 結　　　語

以上加硫と云ふ事の效用を述べた筆者は，一方この加硫の害を製造工程，ゴムの性質の中に述べねばならない羽目に陷つて了つたが，寔に百年の昔 Goodyear 氏の加硫法發見によつて開拓された天然ゴムの世界は今や合成ゴムの世界に入つて加硫問題を中心として再檢討されねばならない時が來た。而して加硫工程と云つても畢竟ゴム製品を作ると云ふ事であるから，更に廣く考へてゴム製品加工技術の根本的改革こそ必要であらう。生ゴムの可塑性に立脚したゴム技術の他に現在既にこれとは全然別にラテツクスゴム製品製造法も行はれて居る。又合成樹脂と同樣にモノマーより重合により直接製品を作る事も考へられてもよい。合成ゴムと合成樹脂の緊密な結合が兩者の發達への鑰となるであらう。

文　　　獻

1) 筆者，化學と機械，7, 319 (昭和16年).

2) 加硫は硫化とも云はれ，歐語の "Vulcanization" の事であるがこの術語の定義は最近著しく變貌しつゝある。100年前に Goodyear 氏により發見された當時はゴムに硫黄を加へる事により生ゴムの性質を向上せしめる加硫なる操作は字義の通りであつたが合成ゴムの發達と共に硫黄を用ひないで同樣の效果を得る事が行はれ，更に樹脂に於ける硬化處理等を含めて，寧ろ網狀結合 (Vernetzung)，分子間架橋をも廣義に加硫と解する樣になり，この言葉は極めて不適當になつた。"Cure" と云ふ術語があるが，これに對する邦語の適譯が考慮されねばならない。

3) Sebrell, Ind. Eng. Chem. 31, 1468 (1939).

4) B. S. Garvey, Jr., C. H. Alexander, F. E. Küng, D. E. Henderson, Ind. Eng. Chem., 33, 1060 (1941).

5) Houwink, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter, 1937, p. 223. 其他 J. S. C. I., 1936, 55, 814; 844; Fischer, Ind. Eng. Chem., 31, 941 (1939).

6) A. V. Grosse, J. C. Morrell 及 J. M. Mavity, Ind. Eng. Chem., 32, 309 (1940).

7) I. G. 日特公告，昭和16, 1638; 同，昭和16年公告，2878.

8) I. G. 日特公告，昭和16, 2877.

9) 東京工業試驗所，日特，141632 (昭16).

10) I. G. 日特，144125 (昭16).

11) 筆者及川田茂，昭和15年12月理研講演會講演，E. Chilikina 及 S. Medbedev,

V.Klimekov. C. 1940, I. 3507.
12) H. W. Melville, Trans. Inst. Rubber Ind. **15**, 209～24 (1939).
13) 參考 H. W. Melville, T. T. Jones 及 R. F. Tubkett, Chem & Ind. **59**, 267 (1940).
14) 筆者及川田茂，昭和15年4月，工業化學會第43年會講演.
15) H. Staudinger 及 Kl. Fischer, J. prakt. Chem., **157**, 158 (1941).
16) H. Mark, Nature, **142**, 937 (1938).
17) R. M. Thomas 等, Ind. Eng. Chem., **32**, 1283 (1940).
18) Garvey, Alexander, Küng 及 Henderson, Ind. Eng. Chem., **33**, 1060 (1941).
19) G. B. Rust, Ind. Eng. Chem., **32**, 64 (1940).

合　成　纖　維

櫻　田　一　郎

1. 合成纖維とは何か？

「合成纖維」と云ふ言葉は此頃可なり普及して，日常我々の讀む新聞紙上にも時々見受けられ，また專問家も此言葉を使用し，「日本合成纖維研究協會」なる有力な研究團體もあり，日本學術振興會には「合成纖維小委員會」なる委員會があり，此方面の基礎的な研究を行つて居る。また私の本日の演題も「合成纖維」である。しかしよく考へて見ると「合成纖維」なる表現はすこしく變である。其處で先づ第一に「合成纖維」なる言葉の意味を考へて見よう。言葉の意味を考へると云ふ事は何も半ば暇つぶしに，色々議論しようと云ふつもりではなく，言葉の意味を考へる事に依つて，合成纖維とは何であるかと云ふ認識を確實にしたいと云ふ意圖に外ならない。

「合成」とは何ぞや？ と云へばそれは化學の常識では「元素或は比較的簡單な化合物を原料に用ひ，一定の組成，構造を有する化合物を化學的な操作に依りつくりあげる事」を意味する。

合成インヂゴとか合成樟腦と云ふものは天然にあるインヂゴ或は樟腦と組成及構造が大體同一のものをつくりあげたのであるから此表現は正しい。合性染料とか合成香料とか云ふ言葉も以前から一般に用ひられて居る。染料や香料はインヂゴ或は樟腦と異り，一定の化學組成，構造を有する一個の化合物でなく，染料は纖維其他を染色し得る能力の有る一群の化合物，香料は芳香を有する一群の化合物を意味する。したがつて其樣な化合物が合成されゝば，其場合に合成染料或は合成香料なる言葉を用ひるのは正しい。しかし乍ら合成纖維に就て考へて見ると纖維とは特定の性質を有する一群の化合物或は物質を意味するのでなく，物質の形を主として呼ぶ言葉である。纖維素なる化合物が棉や人絹のような細くて長い形をして居れば

纖維であるが，薄くて平であれば例へばセロハンと呼ばれる皮膜であり，厚さも厚くなれば例へばヴイスコース・スポンジになる。

私の與へた定義に依れば「纖維とは幅は肉眼で直接正確に測れない程小，即數10ミクロン以下であり，長さは少くも幅の數10倍有ると云ふような細くて長いものである」紡織纖維或は更に狹義に被服纖維としては他に種々の必要條件が有るが一般に纖維とは何ぞやと云へば上の定義で充分であらう。細くて，長いものを化學的に合成すると云ふ事は有り得ない。或もの，或化合物，或物質を化學的に合成し，しかる後是に人工的に纖維の形を與へるわけである。從來の人造纖維は天然に存在する化合物に人工的に希望する形を與へたものである。即それは天然物人造纖維である。したがつて合成纖維は合成物人造纖維であり，合成纖維は其略語と考へるべきである。

2. 合成纖維の出現

現在人類が全世界に於て使用して居る紡織纖維の割合は大體次の如くである。

木棉　69%，　麻類其他の植物纖維　9%，　羊毛　12%，
人造纖維　9%，　絹　1%　以下

是を化學的に見る時には木棉，麻類其他の植物纖維は勿論人造纖維を形成して居る化合物は纖維素 Cellulose である。此意味で Cellulose の事を纖維素と呼ぶのは適當であるが，纖維を形成する化合物は何も必しも纖維素に限つたわけではない。羊毛はケラチンから絹はフイブロインと呼ぶ蛋白質から出來て居る。ケラチンやフイブロインは纖維素と化學的には可なり緣の遠い化合物である。

現在の人造纖維は上にも述べたように纖維素から出來て居る。しかし乍ら最初硝酸纖維素から人造纖維をつくる事が Audemars (1855年)，Ozanam (1862年)，Chardonnet (1884年)，Swan (1883—1885年)等に依り考案せられ，また Weston 及 Crook (1881年—1882年) が纖維素の酸化銅ンアモニア溶液から，Cross Bevan 及 Beadle (1892) が纖維素に苛性曹達と二硫化炭素を作用せしめて製つた物質を水に溶解した所謂ヴイスコ

ース溶液から，人造纖維を製造する事を發明したのは決して纖維素が木棉や麻等の天然纖維を形成して居ると云ふ事實に基くものではない。纖維素から上記のような種々の方法で人造絹絲を得ようとする考案の生れたのはそれが『粘い液』を容易に與へる事にあるのである。

蠶は所謂絹絲腺から粘い液を吐き出し，これが空氣中で適當に凝固して絹を與へるのである。1655年英國人 Hooke は膠のようなもので人工的に絲をつくる考へを發表し，1734 Réamur はゴム汁，樹脂液の如き植物質粘液を細く引き延ばして絹絲樣のものをつくり得るであらうとの考案を述べた。是は單なる考案想像にとゞまつて居たが1846年 Schoenbein が硝酸纖維素の工業的製造法を發明し，1857年 Schweizer が纖維素の酸化銅アンモニア溶液に溶解する事を發見するに及んではじめて上記の如く，相次いで人造絹絲の發明が生れた。

1857年英國人 E. I. Hughes の英國特許67に澱粉，膠，樹脂等の彈性物質から絹絲に似た絲が得られる事が述べられて居るが，其後の人造絹絲或は一般に人造纖維製造の特許，發明等を見ると殆ど大部分は纖維素或は其誘導體を原料とするものである。

纖維素以外の，原料よりする人造絹絲製造の考案を見ると， A. Miller (1894年) のゼラチン絹絲，F. Todtenhaupt (1904年) の牛乳カゼイン絹絲等が有る。これ等はいづれも短期間市場に出たが，纖維素系人造纖維に比べては品質の點で問題にならず，いくばくもなく消滅した。しかし F. Todtenhaupt の研究が1935年の A. Feretti のラニタールの發明の基礎になつた事は忘れる事が出來ない。

最近10數年間に於ける科學的な研究に依り，天然纖維は如何なる分子よりなり，此分子は如何に集合，排列して纖維を形成するか，また纖維素溶液は何故に人造纖維の製造に適當して居るか，等の事情が次第に明になつて來た。是等の研究の結果得られた最も重要な結論の一は纖維を形成する物質は分子量の非常に大きい所謂高分子でなければならず，しかも單に高分子であるだけでなく，分子自身絲のように長い絲狀分子が最も好都合であると云ふ事である。此樣な見地から種々の天然高分子化合物が纖維原

料として登場して來た。それはキチン，アルギン酸，種々の蛋白質等である。

天然に高分子を探し求めても限度が有る。其處で誰しも考へる事は人工的に高分子，絲狀分子を合成し，それで纖維を得ようとする事，即合成纖維の計畫である。人工的な高分子は可なり以前から合成樹脂或は合成ゴムとして米，獨，英，佛其他に於て盛に研究されて居た物質である。人造絹絲の考案の最もはじめに Hooke, Réamur, Hughes 等がゴム汁，樹脂液，樹脂等を此目的に用ひようとした事は既述の如くであるが，合成樹脂，合成ゴム等に關する研究，事業が合成纖維と連繫して來るのは當然である。

1924年頃には纖維素を高分子であるとする考へは現在のように決定的に有力なものではなかつたが，此時代に H. Staudinger はフオルムアルデヒドを重合して製つた高分子のポリオキシメチレンを纖維素の模型であると考へ，また醋酸ヴイニルの重合に依つて人工的につくられたポリ醋酸ヴイニルを醋酸纖維素の模型であると做して研究を行つた。是等は直接合成纖維に關する研究であると云ふ事は出來ないが，學術報告としてあらはれた纖維と合成物の間の最初の具體的な，また適切な連繫であると云ふ事が出來る。

合成物をもつて纖維をこしらへようと云ふ計畫は1928年 Du Pont 社の Carothers に依りたてられ，1929—1932年の間に是に關する多數の系統的な興味深い研究が發表せられた。Carothers の數多い報告の中で將來の纖維原料として特に注目に値したのはポリエステルとポリアマイド或は混合ポリエステル・ポリアマイドであつた。Carothers 等は此時代の報告に於て既に是等の纖維の强力が天然纖維に匹敵し，また彈性的性質に於て絹に勝る事を述べて居る。1932年から數年の間には是等の合成物より纖維を製る事に關しては Carothers 一派から何等の報告も發表されなかつた。1938年夏になつて Du Pont 社は米國特許 2.130.523, 2.130.947 及 2130.948 として Carothers の發明になるポリアマイドより纖維を製造する事に關する廣汎な特許を獲得した。此特許に依る新製品は最初 Fibre 66 と呼ばれたが，後に此樣な纖維形成能を有するポリアマイドは Nylon と稱せら

れるに至り，從つて纎維自身も Nylon と呼ばれるようになつた。Nylon は「石炭と，空氣と，水から全く人工的につくられ，蜘蛛の絲より細く，鋼鐵よりも強く，絹よりも彈性に富む」事を標榜し，多大のセンセーションを捲き起した。

Du Pont 社のナイロンと相前後して，やはり 1938 年の夏，米國の Carbide & Carbon Chemicals Corp. は同社が以前から製造して居る合成樹脂 Vinylite より純合成纎維 Vinyarn（後にヴイニヨンと改稱）を製造する事を發表した。

是等の合成纎維の報告を入手して獨逸の I. G. 社は同社が多年研究しつゝあつた「石炭と石灰から合成された纎維」Pe Ce 纎維を發表した。

ナイロン，ヴイニヨン，ペーツエー纎維等が實際に普通の人造纎維より大きい强力，耐水性，彈性等を有する事は「石炭から製られた」と云ふ事と共に途方もない新事實として世人の耳目を衝動し，殊に本邦に於ては其上に輸出の大宗生絲の大敵として朝野の關心を呼び起した事は當然であるかもしれないが，合成纎維の出現が充分其氣運に在り，各方面に於て是に對し關心が持たれ，研究が進められつゝあつた事は見逃す事の出來ない事實である。

3. 合成纎維，樹脂，ゴム

合成纎維，樹脂，ゴムと併列して是等の相異，關連等を考察して見ようと思ふわけであるが，それはすこし無理な事である。それは丁度机と，硝子と木材との相異，關連等を考察しようと云ふ計畫と同じである。したがつて此問題は更に科學的に具體化して考へる必要がある。

a. 纎維，樹脂，ゴムを形成する化合物の性質

合成纎維の代りに纎維を形成し得る合成化合物，合成樹脂の代りに可塑性を有する合成化合物，合成ゴムの代りにゴムのような彈性を有する合成化合物と考へれば充分比較して取扱ひ得る。たゞ便宜上時には上の樣な意味の場合にも單に合成纎維，合成樹脂，合成ゴムなる言葉を使ふ事にする。

最初に合成纎維と合成樹脂であるが，合成纎維は總て合成樹脂たり得る

性質を有して居る。しかし逆に總ての合成樹脂は合成纖維たり得るかと云へば，是はしからず，纖維を形成し得ない樹脂も多く，殊に被服纖維を形成し得る合成樹脂は極めて僅かである。とも角廣議に於ては合成樹脂の中に合成纖維が包含せられる。

したがつて次には合成樹脂と合成ゴムを比較すればよいわけである。合成樹脂は可塑物と云ふ表現からもわかる如く可塑性を特徴とし，合成ゴムは彈性を特徴とする事は明かである。前者を Plastomer と呼び，後者を Elastomer と呼ぼうと云ふ計畫があり，それは必しも不適當ではないが，誤解を招く恐れは多分にある。合成樹脂は種々に成型する必要上可塑性を有しなければならないが，我々が普通に使用する狀態で可塑性が多分にある事は望ましくなく，其樣な狀態ではむしろ彈性體である事——卽歪を與へても，もとに回復する性質を有する事が必要である。たゞ溫度を上げるとか，可塑劑を加へるとか，或はまた所謂熱硬化前の狀態で可塑性を示す事が望ましい。ゴムと雖も其點は全く同樣で，溫度を上げるとか，添加物を加へるとかしても常溫の普通の常態に於けると同樣に大きい彈性を有するとしたら——卽歪を與へてもそれが殆ど全くもとへ回復するとしたら，ゴムを用ひてもチューブをつくる事も出來無ければタイヤにする事も出來ない。卽合成樹脂も合物ゴムも共に常溫の我々の使用する狀態では彈性體であり，溫度をあげるとか其他特殊の條件の下では可塑性を示す事が必要である。

しからば如何なる點で兩者に相違が有るか？　それは筆者の考へに依れば先第一にヤング率であり，次は大きい切斷伸度である。第1表に示す如く合成樹脂及纖維に於てはヤング率は大體 100—1000 の間に在り，合成ゴム及天然ゴムでは 0.01 から 0.1 附近に在る。ヤング率は曲げ硬さに直接關係の有る數字であるが，樹脂はゴムより 1000 倍も 10000 倍も硬いと云ふ事になる。所謂硬ゴムのヤング率は樹脂類のそれと同じである。ゴムと樹脂との差は上述の如く三桁から四桁も有るが，是に比べると樹脂と鋼鐵の差は二桁以下であり，比較的少い。とも角ヤング率に依り此樣な材料を區別するのは最も合理な一方法に思はれる。

第 1 表

種々の材料のヤング率及切斷伸度

種類	ヤング率 kg/mm²	伸度 %
合成樹脂		
フエノール・フオルマリン	600	0.7
尿素・フオルマリン	350	—
アニリン樹脂	250	—
ポリスチロール	300	1
〃 (纖維狀)	650	5
ポリ・メタクリル酸メチル	280	—
〃 (纖維狀)	500	15
Mipolam	300	40
合成ゴム		
Oppanol B^{200}	0.12	1000
Buna 類		600
ネオプレン		600
チオコール		600
比較物質		
生ゴム	0.01	1000
加硫ゴム	0.1	1000
硬ゴム	250	5
セルロイド	250	40
木棉	1300	10
ラミー	3000	3
絹	900	20
羊毛	300	30
ヴイスコース人纖	700	20
ナイロン	200	20
合成一號	800	20
ガラス	7×10^{3}	—
鋼鐵	2×10^{4}	—

次は切斷伸度であるが合成樹脂に於ては1%から高々數10%であるが，天然ゴム及合成ゴムに於ては少くもこれより一桁大である。此樣に大きい歪を與へ得る事は云ふ迄もなくゴムのゴムたる第二の特徴である。尙表を

見れば明なように天然纖維及人造纖維に於ては伸度は一般に合成樹脂と呼ばれて居るものより幾分大きい。

此外にゴムの性質として大きい歪を與へても外力を取り去ると其歪がよく回復する事が其特性であると考へられて居る。實際に天然ゴムも合成ゴムも歪は70—100% 近くも回復する。しかし是は必ずしもゴムの特性と考へる必要はない。たゞ歪が顯著であるだけに回復も顯著であると考へるべきでは無からうか。羊毛，絹のような天然纖維，合成纖維等に於ては伸度が數%以下では歪は殆ど 100% 回復する。また切斷する直前迄伸長した場合でもナイロンや特殊の合成一號の如き纖維では 60% 程度の回復を示す。また纖維に於ても特定の比較的簡單な條件下に或程度の可塑性を示せば充分なわけで歪の回復と云ふ意味で彈性度は大きい方がむしろ望ましいわけである。また前述の如く合成樹脂や合成纖維に於て切斷伸度はあまり大きく無いが，それは單に事實であり，あまり大きい事が根本的に好ましく無いのでなく，別に切斷伸度が大きいと纖維として不都合なわけではない。此樣に考へると，樹脂或は纖維でありゴムである爲に最も特徴的な性質はヤング率であると云ふ事になる。何故にヤング率がしかく重要であるかと云へばそれは前にも述べたように歪に對する抵抗の大小と直接關係が有るからである。詳しい說明は省略するが，例へばベークライトやセルロイドでつくられた多くの製品がゴムの如く柔く變形しやすくなればどうかと云ふ事を考へただけで，また纖維としては雨にづぶ濡れになつたス・フの被服を考へて見ただけで其意味は了解されるであらう。ス・フは雨に濡れた時ヤング率は 20kg/mm² 程度に低下する。卽乾燥して居る時の數十分の一になるだけである。まだゴムに比べると 100 倍もヤング率は大きいが旣に此樣な大きい差異を示すのである。

此機會に注目すべき點は現在迄一般的に使用されて居る材料にヤング率が 1—100 附近のものが殆どない事である。卽 10 を中心としたヤング率を有する物質，ゴムと樹脂の中間的性質を有する物質に就てである。此樣なヤング率を有する物質は人類の生活に不必要なのであらうか？　或はまた此樣なヤング率を有する物質は室溫附近の或程度廣い溫度範圍に安定に存

在し得ないと云ふ科學の神秘がまだかくされて居るのであらうか? 鹽化ヴイニル或はアクリル酸系重合體特に共重合體に於て幾分此樣な物が製造されようとして居る氣運は既に見受けられる。しかし上の疑問は疑問として今日はそれ以上立入らずに殘して置こう。

b. 微　細　構　造

纖維, 樹脂, ゴム等の性質に關する比較はこれにとゞめて, 此樣な相違は物質の分子其他の微細構造の如何なる差異に基くものであるかを簡單に述べよう。

纖維, 樹脂, ゴム等はいづれも巨大な分子卽所謂高分子からなつて居り, 特に纖維, ゴム等を形成する分子は單に巨大であると云ふだけでなく, 其基本構造は絲のように長い絲狀分子或は言ひかへれば重合が二次元的に起つた線狀重合體である。樹脂の場合には此樣な絲狀分子, 線狀重合體の構造を有するものも有れば分子が所謂三次元的に發達したものも有る。

ゴムに於ては絲狀分子が長い分子の各結合の所謂自由廻轉能, 熱運動に依り非常に屈曲して居り, 是を例へば引きのばす場合には屈曲した分子自身もより長い形に引きのばされ, 引き伸す力をとり去れば再び各結合の自由廻轉能及熱運動に依りもとの屈曲した狀態に戻る。各分子間には相當の牽引力は作用して居るが, 分子が伸びたり縮んだりするのを完全には妨げない。分子が充分引き伸ばされると形は眞直で規則的になり, したがつて分子間の牽引力も充分規則的に作用して, 結晶格子を形成する。しかしこれは外力に依り分子が引き伸ばされてはじめて此樣な結晶格子を形成し得るので, 外力の助けが無ければ上述の如く分子は熱運動で屈曲する。溫度を低下せしめて熱運動を妨げるとゴムはゴムの性質を失ひ樹脂に近づく。ゴムは一定溫度以下では張力なしにも結晶性のX線圖を與へ, ヤング率も大となる。

絲狀分子よりなる樹脂に於ては其分子の屈曲がゴムに比べてより甚しいかどうかは不明であるが, 是等の樹脂の多くは例へばポリスチロール, ポリ醋酸ヴイニルの如くにゴムと同樣の所謂液體のX線圖を與へる。しかし, 恐らく分子間或は分子內の各部分が相當大きい牽引力でひきあつて居る爲

か，分子の延伸はゴムの場合より困難で，ヤング率は大きい。分子間の牽引力が尙大きく，規則的に作用するような樹脂は其儘で別に張力を加へる等の事なしに結晶性のX線圖を與へる。我々の研究に依れば常温でブロック狀の儘で外部からの張力無しに結晶性のX線圖を與へるような樹脂は合成纖維原料として好適である。ナイロン，ポリヴイニルアコール，鹽化ヴイニル等は其好い例である。少くも現在迄はブロック狀に於て非晶質の圖を與へる化合物で纖維にして高性能であると考へられる化合物は知られて居ない。

合成樹脂に於ても溫度が高くなると爲に分子間の牽引力は弱くなり，したがつて性質はゴムに近づくと考へられる。是に關しては我々は詳細な研究を行つたがペーツエー纖維，ヴイニヨン，ポリスチロル纖維，ポリメチルメタクリリル纖維等は100℃以下の溫度に於てヤング率もゴムの如く少となり，伸度も大となる。溫度が高くなるとゴムになる事は合成纖維の共通の大缺點である。

第　2　表

各種合成纖維のヤング率 (kg/mm²) の溫度よ依る變化

溫度 / 合成纖維		20	50	80	100	150	200	220	250
ナイロン		290	270	175	153	116	92	78	熔融
ペーツエー		340	340	150					
ヴイニヨン		293	200	<0.2					
ポリヴイニルアルコール系	純 P. V. Alk.	476	397	—	123	85	46	5	<0.1
	熱硬化處理	504	160	—	80	57	37	4	0.1
	熱處理後フォルマリン處理	855	355	—	213	119	69	3.6	0.6
	フォルマリン處理	690	285	—	4.5	2	0.1		

第2表は當研究室に於ける辻君の實驗にしたがひ合成纖維のヤング率の溫度に依る變化を示したものである。いづれの場合にもヤング率は溫度の上昇と共に低下し，ヴイニヤーンでは既に80℃で，ペー・ツエー纖維では100℃附近で(其後の實驗に依る)，ポリヴイニルアルコール系合成纖維

では後處理法に依り異るが 200—250°C の間でゴムと同様の大さのヤング率を有するに至る。ナイロンの場合には其程度のヤング率を確實に見出す事は困難で，250°C で熔融して液體となる。

切斷伸度もヤング率の變化につれ變化し，ヤング率がゴムのヤング率の大さになる溫度で，いづれも數百%の切斷伸度を示すようになる。尚此樣な大きい歪の回復性に關しても辻君は實驗を行ひ是を實證する事が出來たのであるが，其事に關しては今日は省略する事にする。

第　3　表

各種合成纖維の切斷伸度(%)の溫度に依る變化

溫度 / 合成纖維	20	50	80	100	150	200	220	250
ナイロン	27.93	23.31	29.98	32.50	43.70	41.00	26.00	熔融
ペー・ツエー	33.15	34.44	56.61					
ヴイニヨン	26.05	33.43	74.00					
ポリヴイニルアルコール系 純 P. V. Alk.	35.05	43.10	—	90.35	118.71	114.82	134	7500
ポリヴイニルアルコール系 熱硬化處理	31.52	37.54	—	53.45	81.67	93.52	185	500
ポリヴイニルアルコール系 熱處理後フオルマリン處理	22.94	20.80	—	27.33	20.0	29.89	120	180
ポリヴイニルアルコール系 フオルマリン處理	24.28	27.58	—	88.63	314.6	400		

半合成纖維たる醋酸纖維素人造纖維は多少溫度に鋭敏であるが，普通の天然纖維及人造纖維は上述の多くの合成纖維に比べて遙に溫度に不鋭敏である。合成樹脂を原料とする合成纖維が斯の如く熱に鋭敏であるとすれば，誰しも考へる事は遙に軟化點の高い，或は不熔融性の樹脂が存在しないかどうかと云ふ事である。それは確かに存在して居る。ベークライト，ポロパス，グリプタール等の系統の樹脂が是である。是等は所謂三次元的重合體であり，熱硬化性樹脂と呼ばれる。熱硬化性樹脂に於ては一度硬化して樹脂狀になれば所謂不溶，不融性であり，是を纖維狀にする事は不可能である。纖維を形成する爲には三次元の分子が充分發達する前に卽所謂中間程度の縮合物を用ひ，樹脂の成型と同樣に行ふ必要がある。其樣な中間體は現在迄一般的に纖維の形成に使用されて居る典型的な絲狀分子と異り現在の技術では細い纖維に形成する事が困難である。假りに細い纖維に形成

出來，是を熱硬化して不熔融性に出來たとしても此樣な三次元分子よりなる纖維が紡織纖維として好ましい性質を與へるか否かに關しては多大の疑問がある。纖維に形成しても，第1表にブロックの樹脂で示したように伸度が1%以下しか無いとすれば，一般紡織纖維としては既にそれのみで不充分であると云ふ事になる。現在一般には上のような豫想で此方面の研究は殆ど行はれて居ない。實際的に有用な結果が期待しにくいと云ふ點は筆者の見解も全く同樣である。しかし乍ら學術的には此方面の事情を實驗的に明にする事は緊急の必要事である。また合成纖維の品位の向上特に熱可塑性を減少せしめる爲には一次元的な絲狀分子と三次元的な空間格子狀分子の中間の狀態を後處理的に實現する事が具體的方法として有効であらうと考へられるわけで，ゴムの場合の加硫は其典型的な例であり，當研究室に於ても數年前から纖維に對し此方面の研究を行ひつゝ有る。

一次元的な絲狀分子を三次元的な分子に近づかしめる事は，絲狀分子同

第4表　鹽素を牽引中心として有する種々の絲狀分子

a. Polybutadien　(Buna，ドイツの合成ゴム)

$$-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-$$

b. Polychloropren　(Neopren，アメリカの合成ゴム)

$$-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH-CH_2-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2-$$

c. Polyvinyl chlorid　(Igelit PCU, Mipolam PCU, 合成樹脂)

$$-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-$$

d. 後鹽素化した Polyvinylchlorid　(Igelit PC，ペー・ツエー，樹脂，纖維)

$$-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{CH}}-$$

e, Polyvinyliden chlorid　(Saran，樹脂，纖維)

$$-CH_2-\overset{\textstyle Cl}{\overset{|}{\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\textstyle Cl}{\overset{|}{\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\textstyle Cl}{\overset{|}{\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\textstyle Cl}{\overset{|}{\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\textstyle Cl}{\overset{|}{\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\textstyle Cl}{\overset{|}{\underset{\textstyle Cl}{\underset{|}{C}}}}-$$

志を種々の部分で主原子價に依つて强固に結び合せる事であるが，此處で今一度主原子價に依らない所謂副原子價に依る分子間の牽引力の事に關し實例に就て簡單に說明しよう。

第4表はパラフィンの結鎖に大きい牽引中心たる鹽素が入る事に依り如何に其性質用途が異るかを示す。

第4表より明なように鹽素を全く有しない Polybutadien 及4個の炭素に1個の牽引中心鹽素を有する Polychloropren はそれぞれ典型的な合成ゴムであるが，鹽素が炭素2個に1個，3個に2個，1個に1個と云ふ割合に增加するにしたがひ典型的な樹脂となり，殊に d 及 e の如く鹽素の多いものは纖維としても可なり有用な性質を示す。

同樣の例は天然ゴム系統に於ても示す事が出來る。卽天然ゴムを鹽素化或は鹽酸化して牽引中心を增加せしめると樹脂としての性質を有するに至り，また纖維原料とも考へられる。鹽素化或は鹽酸化の代りに水素化したのでは牽引中心は增加しないから依然としてゴムの性質を有する。

纖維，樹脂，ゴムの關連にはまだまだ興味有る問題が多くあるが，また別の機會に讓る事にする。

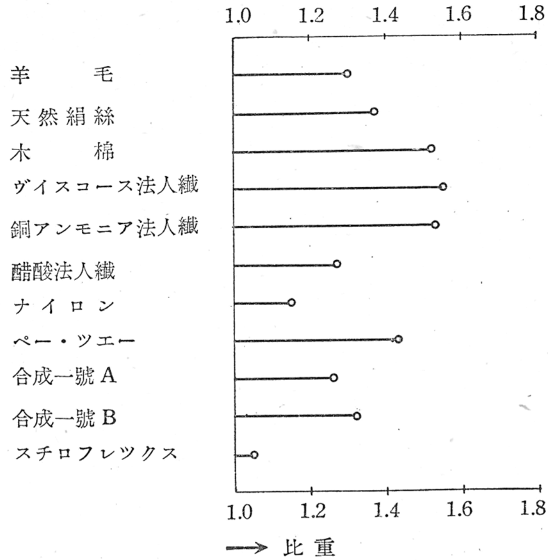
4. 合成纖維と他纖維の性質の比較

合成纖維と他纖維の性質の比較を簡單に述べる事にする。

比重，第4表に人類が現在使用して居る最も普通の纖維と合成纖維の比重を比較した。いづれも1—1.6の間にあり，纖維素系統のものは木棉，ヴィスコース法人纖，銅アンモニア法人纖等最も大で，ペーツエー纖維是につゞき，羊毛，合成1號 A 及 B，天然絹絲等は1.3附近で中位にあり，ナイロンは是より小であり，最も小さいのはポリスチロール纖維たるスチロフレツクスである。合成纖維一般としては現在迄のものは比重は纖維素系のものより低いと云ふ程度であらう。

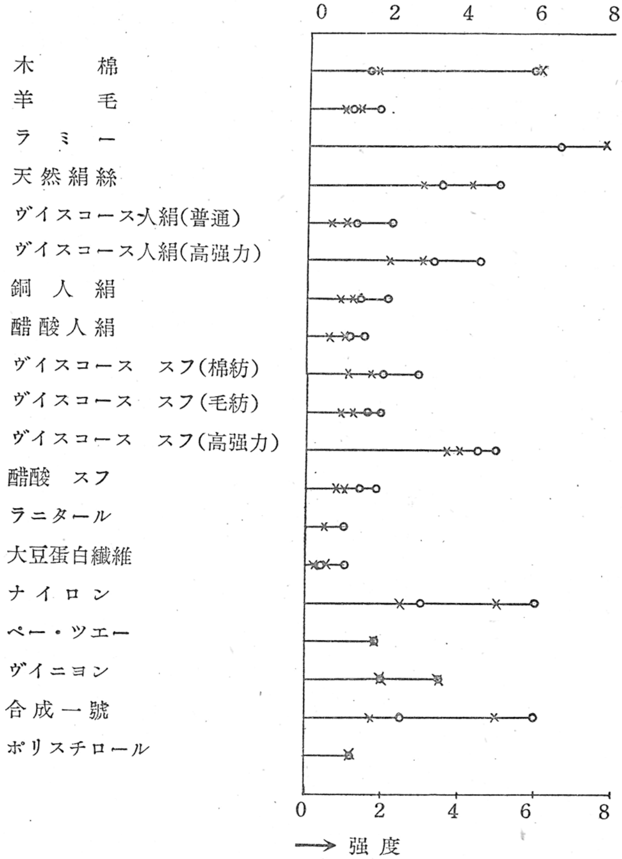
强度，第5表に各種纖維の强度範圍を示した。此處で强度と云ふのは引張り强度である。最初に乾燥時の强度であるが，普通の纖維では木棉や絹が强いが，ナイロンや合成1號は大體是等に匹敵して居る。天然纖維のラミーの最高强力は此表では8 g/den となつて居るが，此樣に强い纖維はま

第4表　纖維の比重



だ人工的にはつくられて居ない。人絹やス・フは弱いと云はれて居るが實際普通の製品は絹や木棉に比べると一般に弱い。しかし高強力ヴイスコース人絹及ス・フとして示したものは絹や木棉の最高値と比べると幾分劣るが，全體として見る時は劣るとは云へない。強いと云はれるナイロンでも是等より弱いものが多數市場に出て居る。羊毛は引張り強度の最も小さい天然纖維であるが，ラニタール，大豆蛋白纖維等は是よりも劣り，辛うじて紡績出來ると云ふ程度である。濕潤強度は纖維素系及蛋白質系の人造纖維の普通のものは殆ど半減するが，天然纖維に於ては木棉及ラミーは增加し，他も著るしくは減少しない。ヴイスコース法の人造纖維に於ても高強力なものは濕潤に依る減少は僅である。合成纖維は一般に疎水性のものが多いから濕潤に依り強度は全く減少しないか，たとへ減少しても僅かである。合成1號は水溶性のポリヴイニルアルコールからつくられ乍ら濕潤強力が乾燥の80％近く迄高められた努力は多としなければならない。尙合成纖維に於ては強度が溫度に對して鋭敏であるが，第7表の各種合成纖維の強度の溫度に依る變化を見ればナイロン及熱處理後フオルマリン處理を

第５表　繊維の强度 g/den (○乾燥，×濕潤)

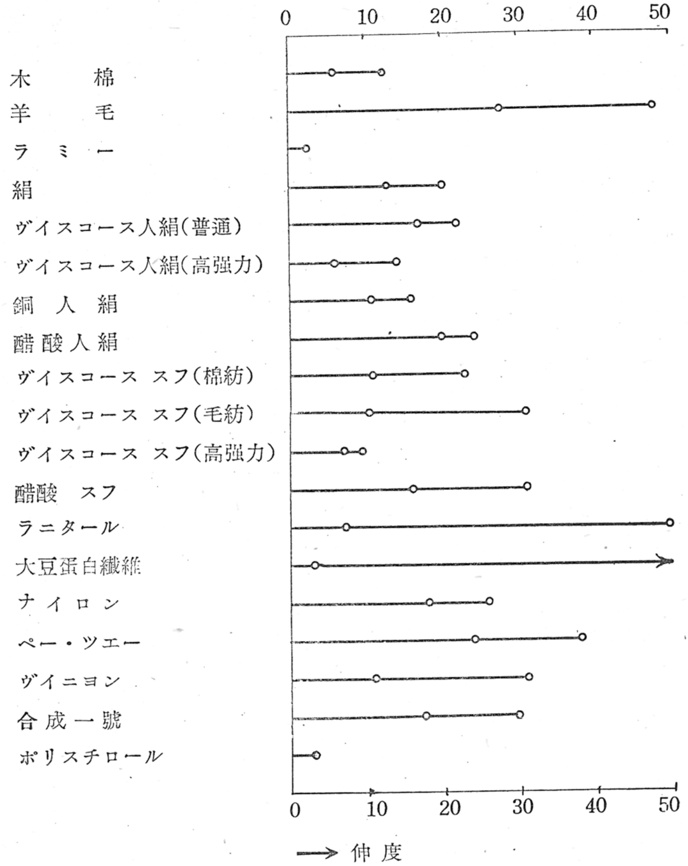


した合成１號の如きは相當優秀である事がわかる。

伸度，絹は高い强力と大きい伸度を有する立派な天然纎維であり，普通の人絹は伸度は絹に劣らないが强力は遙に劣り，强力を大にすると伸度が小となる。纎維素系のスフに於ても同樣である。しかるに第６表に見る如く種々の合成纎維に於て前述の高强力を有し乍ら，大きい伸度を保持したものが製造し得る事はたとへ本質的の相違では無いにしても特筆すべきである。

ヤング率，ヤング率は既に前項に於て詳述したが，合成纎維に於てはこ

第6表　纖維の伸度 %



れの大きいものはつくりにくい。ナイロンでは最高300程度であり，絹や木棉に比べると3分の1である。合成1號では比較的大きいものがつくり易い。最近李，川上君等に依り1100程度のヤング率のものがつくられた。一般に濕潤するとヤング率は小となるが，合成1號に於ては小となり方が木棉よりも少い，これは貴重な性質である。

染色性，合成纖維はどちらかと云へば在來の纖維に對する普通の染色法では染色困難な場合が多いが，條件を多少變更する事に依り可能になり，また纖維を種々加工して染色性を增大する事も出來る。一定の色の纖維が

多量要求されるような場合には紡絲染色が特に容易に行ひ得る。

強度としては抗張力の外に屈折強度を第7表に示した。普通の人造纎維に比べて合成纎維のそれが優秀である事がわかる。

第　7　表

各種合成纎維の強度 (g/den) の溫度に依る變化

溫度 / 合成纎維		20	50	80	100	150	200	220	250
ナイロン		5.38	5.07	4.36	3.95	3.30	2.33	1.50	熔融
ペー・ツエー		1.97	1.56	0.94					
ヴイニヤーン		3.27	2.63	0.20					
ポリヴイニルアルコール系	純 P. V. Alk.	3.00	2.90	—	1.67	1.09	0.54	0.24	0.05
	熱硬化處理	3.66	3.64	—	1.98	1.13	0.54	0.30	0.05
	熱硬化處理後フオルマリン處理	3.85	3.49	—	2.54	1.42	0.49	0.16	0.10
	フオルマリン處理	3.15	2.84	—	1.50	0.15	0.05		

5. 各種合成纎維の製造法並に原料

各種合成纎維の製造法に關しては種々の機會に説明したから簡單に述べる事にする。

第　8　表

纎維の屈折強度

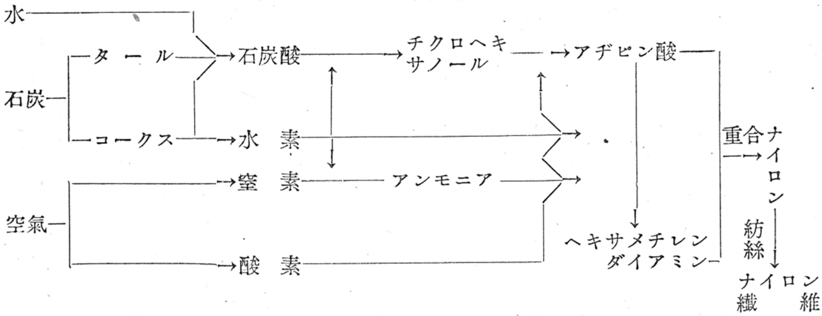
	強度 g/den	伸度 %	屈曲強度
エヂプト棉	3.6	13.1	16000
ラミー	6.7	4.1	3500
普通スフ	—	—	10—1000
特殊スフ	—	—	1000
天然絹絲	5.8	21.5	3000
羊毛	1.5	41.4	40000
ラニタール	0.9	84.2	70
ナイロン	4.25	16.2	40000
ペー・ツエー	1.4	24.0	1200
合成一號	—	—	10000

ナイロンは最初 du Pont 社に依り空氣と石炭と水からつくると發表せられたのであるが，我々は研究の結果ナイロンがアヂピン酸とヘキサメチ

レンダイアミンから成る事を知り，其工業的製法に關して一の推定を與へたが，其後 du Pont 社其他の發表に依り，我々がナイロンの入手直後に下した推定は大體正しい事がわかつた。ナイロンの製造工程を圖式的に示すと第9表の如くである。

第 9 表

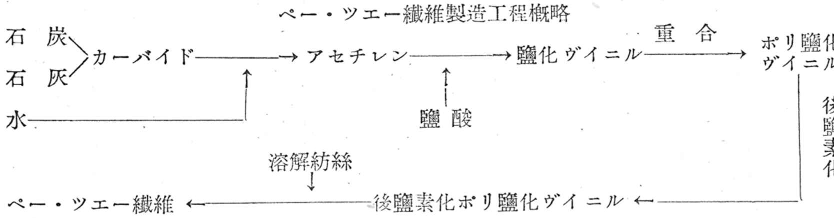
ナイロンの製造工程概略



ペーツエー纖維はポリ鹽化ヴイニルを主體とすると云ふのみで詳細な發表はないが，ポリ鹽化ヴイニルを更に後鹽素化した重合物を適當な溶劑例へばテトロヒドロフランに溶解して紡絲したものである事は確實であるが，溶劑は何かと云ふ事及紡絲法が濕式か乾式かと云ふ點は今日まだ明でない。大體の製造工程を圖式的に示すと第10表の如くである。

第 1 0 表

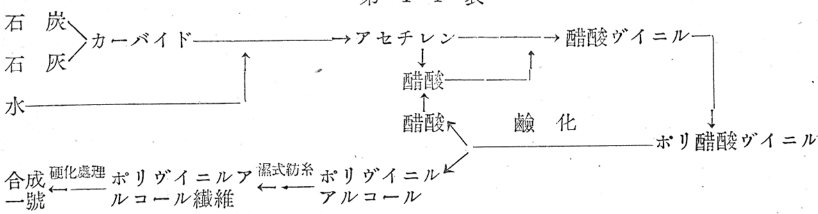
ペー・ツエー纖維製造工程概略



合成1號はポリ醋酸ヴイニルを鹼化してポリヴイニルアルコールをつくり，是を水に溶解して紡絲原液をつくり，硫酸鹽水溶液を用ひて濕式紡絲したものに物理化學的な硬化處理を施して是を水に不溶性に變じたもので

ある。大體の製造工程は第 11 表の如くである。

第 1 1 表



カネヴイアンは最近に至り其製法の大要が公表せられたが，製造工程を上の如くに示すならば合成 1 號と相違點はない。

ヴイニヨンは Pe Ce 纖維の原料たる鹽化ヴイニルと合成 1 號の原料たる醋酸ヴイニルの共重合に依りつくられたものでアセトンを溶劑に用ひ醋酸纖維素の乾式紡絲裝置を用ひて乾式紡絲が行はれて居る。

6. 各種合成纖維現在の問題

各種の合成纖維に關する現在の問題を二，三簡單に論じて見よう。

ナ イ ロ ン

現在のポリアマイド系合成纖維はナイロンが勿論中心であり，ナイロンを狹義に解釋すればそれはポリ・ヘキサメチレンアヂポアマイドであつて，アヂピン酸とヘキサメチレンダイアミンからなつて居る。是は確かに工業的に考へて一組の好適な纖維原料であり，其融點もあまり高くなく好都合である事は事實である。しかしすこしく先の事を考へると酸は何も必しもアヂピン酸でなくとも，魚油，大豆油等を原料としスベリン酸，アゼライン酸，セバシン酸等を用ひようと云ふ考へも本邦では全然問題にならないわけではないと思はれる。其時には相手の鹽基にエチレンダイアミンを用ひる事も可能であると考へられる。是は差當りは酒精を原料とするより仕方ないであらうが，工業原料としてのエチレンも或は本邦で問題になる時期が來るかもしれない。

今一つは I. G. 社及最近には du Pont 社の特許にあるカプロラクタムよりするポリアマイド纖維の製造である。原料はシクロヘキサノンとヒドロオキシルアミンであり，前者はナイロンの原料と共通であるが，製造工

程はより簡單である。是は小田，目代氏等が力をいれて研究中であるが，可なり有望では無からうかと思はれる。また兩氏等の研究に依ればカプロラクタムとアヂピン酸とヘキサメチレンダイアミンの共重合物は融點も低く，したがつて紡絲は簡單で興味有る性質を種々有して居るようである。

是等の纖維原料化合物の合成法はまだいづれも本邦の特許にはなつて居ない。或は既に出願ずみであり，ことにカプロラクタムを原料とする場合は近い將來に特許になるのかもしれないと思はれる。

かりに原料化合物は特許にならないとしても熔融紡絲法の有効と思はれる具體的方法は2個も du Pont 社の特許が最近本邦で許可されて居る。要點は熱分解變質等を受け易いポリアマイドをなるべく少時間加熱熔融して紡絲しようと云ふ點にある。是等の特許に觸れず，それ以上の熔融紡絲法を考案するか，或は長時間加熱してもポリアマイドが變質せず硝子纖維の如くに紡絲出來るような原料，條件を見出す事が急務である。此意味で前記の小田，目代氏等の共重合物は熔融點が比較的低く，熔融狀態で相當安全に操作が出來るであらうと云ふ期待が持てる。しかし乍ら同時に製品の融點も低くなる事は避け得られず，是は缺點として數へ上げねばならないであらう。しかし例へばナイロンの 250℃ の融點が 200℃ に低下すれば操作は非常に簡單化し，其割に品質は實用的には低下しないと考へられる。

ナイロンを中心とした研究としては種々の原料化合物の研究，紡絲法特に du Pont の特許以上の紡絲法の考案が急務であり，それは可能性が絶無でない。

ペー・ツエー纖維・ヴイニヨン

是は被服纖維ではなく，工業用途を主目的として居る。種々の用途の記載はあるが，眞實幾許の量が現在製造使用せられて居り，將來の計畫如何と云ふ事はナイロンと異り全く不明である。原料化合物はナイロンよりも合成が容易であり，東亞共榮圏では資源的にも惠まれて居る。基礎的の研究を行ふと同時に試驗的に少規模の製造を開始し工業的用途，使用價値を實際に試驗し其間本邦で未確立の乾式紡絲の技術を確立する事が急務では

あるまいか，特許に關する問題は此系統の合成纖維ではポリアマイドに於けるよりも容易であらう。

ポリヴイニルアルコール系合成纖維

ポリヴイニルアルコール系合成纖維を一般纖維原料として使用しようと云ふ考案並にそれに對する具體的方法は本邦に於て確立せられたものであり，其點に於て特許の關係は遙に簡單である。原料は共榮圈で充分自給可能であり，原料化合物の製造も，合成醋酸，無水醋酸の工業と關聯して既に實施されて居り，また紡絲法も本邦で非常に發達した水溶液を用ひる濕式紡絲であり其點最も本邦に適した合成纖維である事は何人も疑はないところであらう。

京都大學では最初の計畫は羊毛に代り得べき合成纖維を得る事に重點が置かれて居る。勿論羊毛そつくりのものを製造する必要もなく，また是は不可能でもあるが，羊毛に代るべき纖維として幾多好ましい性質を有して居る。

本邦が現在並に近い將來に於て諸纖維中羊毛に代るべき纖維を最も要求して居る事は說明を要せず，また羊毛は絹につゞく高價な纖維として是に代るべき纖維の工業化は例へば木棉を目標とするのに比べて着手し易い事は明かであらう。

ポリヴイニルアルコール系纖維は其製造法，處理法に依り毛羊以外にも絹，木棉の代用，或は工業用途として種々の適當な具體的方面が考へられる纖維である。纖維原料としてポリヴイニルアルコールを研究すると，研究すればする程未解決の問題が多數殘されて居る事に氣がつく。また是が工業化に當つても技術的に解決すべき問題が多々有る。其樣な意味で本邦に於ける合成纖維の研究は今後一層ポリヴイニルアルコール系に集中すべきではないかと思はれる。

結　　　　論

結論として最後に簡單に主として量的に見た合成纖維の將來とでも稱すべきものを述べる。

木棉，羊毛，絹，人造纖維を合せた纖維の總年產額は大體 1.000 萬瓩見

當であり，年々多少增加の傾向に在る。全額の約8割は木棉が占めて居る。羊毛の年產額は1割で約100萬瓲見當，人造纖維も是と同じく100萬瓲見當，尙興味有る事にゴムの年產額も約100萬瓲見當である。絹の年產額は多少減少しつゝあり3萬5000瓲附近である。

合成纖維がかりに直接絹を目標とすれば日產100瓲の工場1個で充分であると云ふ事になる。したがつて日產10瓲見當の工場は1個や2個は出來てもよいように思はれる。du Pont 社のナイロン工場は是に當る。たゞ本邦に於ても必要であるかどうかは別問題であらう。

合成纖維が本邦に於て羊毛を目標とする時には，事變前の輸入量が絹の世界產額の3倍に達する事實から見て，中間試驗の結果を見て有望であるならば10瓲程度の工場の 2,3 は是非急いで設立すべきであり，其結果確信を得たならば少くも更に數倍の能力の工場が必要であらう。

本邦のゴムの輸入量は世界產額の6% 以上に達するから合成ゴムに關しても事情は合成羊毛と似て居る。殊に此場合には合成ゴムの品質が天然ゴムに勝る幾多の點が既に明になつて居ると云ふ强みが有る。たゞ異る點は天然ゴムは將來共榮圈で自給の可能性が有るに反し，羊毛は其可能性が絕無に近い事である。

次は價格の點であるが、ゴムは事變前 1kg 1圓附近が妥當な價格ではあるまいかと云はれて居るに反し，羊毛は約5圓，絹は12圓である。ゴムはどちらかと云へば棉の價格に等しい。上の價格はゴムは生ゴムの價格であり纖維は纖維に形成した後の價格であり，其間多少の差はあるが，此數字を見ただけで合成ゴムに比べて合成纖維の方が遙に經濟的に惠まれた事情にある事がわかる。將來合成ゴムが天然ゴムより安價になる可能性有りとすれば，合成纖維が木棉より安くなる可能性も絕無でないと云ふ事になる。

合成纖維の必要性に關しては今夏纖維研究聯盟の講演會で詳論したが，事業としても好望ではあるまいかと云ふ事を述べて，此講演を終る。

合成液體燃料

兒玉信次郎

I 緒　　言

液體燃料と稱せられるものの中には，航空機，自動車に使はれる揮發油，トラツク，タンク，潜水艦に使はれるヂーゼル油，艦船の原動力となる重油，その他機械油が含まれてゐるのであつて，此等の燃料は一國の經濟的活動に缺くべからざるものであるのは勿論であるが，一朝事ある時は一國の興廢をも左右する程の重要さを持つてゐるものである。これ等の液體燃料の需要は一國の文化强弱に比例するものであつて，米，露，英，獨，佛，伊等の諸國に於いて特に其の消費量が大きいのは當然であるが，これ等の諸國の國內に於いて產出する石油によつて，其需要を充たし得るのは米，露二國だけであつて，從つてこれ等の國特に獨逸に於いて石炭を原料とする液體燃料を製造する方法が發達して來た。この爲めに石炭の高壓水素添加法，一酸化炭素と水素より炭化水素を合成するフイツシヤー法等の發明が現はれたのであるが，廣い意味に於いては，これ等の方法によつて製造せられた燃料も合成液體燃料と考へることが出來るのであるが，此處には特に近年著しい發達を見た航空燃料に就いて述べ度い。

昔は航空機に使はれる揮發油と云ふものは，自動車に使はれるものよりも幾分輕いものであれば好い位に簡單に考へられてゐたのであるが，其後發動機及び燃料に關する研究が進步した結果，航空燃料にも嚴重な規格が設けられる樣になり，就中燃料のオクタン價が最も重視せられる樣になつた。今日性能の高い航空機を飛ばす爲めには，オクタン價の高い揮發油を使用することが絕對に必要であつて，この爲めに或特定の化合物を合成化學的に合成して燃料として使用せられてゐると云ふ狀態である。即ち燃料工業と云ふものは，最早昔の樣に天然に產出する原料を單に加工すると云ふ樣なもので無く，一つの立派な有機合成化學工業の一部門を爲す迄に至

つたのであつて，さすがの天然石油王國米國に於いてすら，高性能の航空燃料と云ふものは合成によつて製造せられてゐるのである。

II 高オクタン價燃料

高オクタン價燃料を使用することの利益は(1)馬力當りの燃料消費量の少いこと，(2)發動機の最大馬力及び單位重量當りの出馬力の大きいことであつて，航空發動機の性能を向上さす爲めには高オクタン價燃料を使用することが絶對に必要なことになつて來て居る。第1表は米國陸軍航空隊に於ける使用燃料のオクタン價の變遷を示したものであるが，1932年にはオクタン價87のものが86%を占めてゐたのであるが，1938年には100のものが90%に達するものと推定せられてゐる。これを見ても航空機に用ひられる揮發油のオクタン價が向上しつゝある傾向と云ふものが如何に著しいものであるかと云ふことを知ることが出來る。

第 1 表

オクタン價	年次						
	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938*
58～65	14	7	4	3	3	3	3
87	86	40	—	—	—	—	—
92	—	53	96	95	83	68	7
100	—	—	—	2	14	29	96

數字は%，オクタン價は米國陸軍法，*は推定。

然らば如何にして高オクタン價航空燃料を製造するかと云ふ問題になる譯であるが，今日一般に高オクタン價航空燃料はオクタン價92以上のものを云ふのが普通であるが，第一に考へられるのは天然揮發油である。天然揮發油には原油の蒸溜に依つて得られる直溜揮發油と重質油の分解によつて得られる分解揮發油の二種類あるのであるが，そのオクタン價の一二の例を示すと第2表の如くである。

直溜揮發油は航空揮發油としては好い性質を持つてゐるのであるが，オクタン價が割合低く後述する耐爆劑四エチル鉛を0.2%加へても90に上る

第 2 表

揮發油種類	オクタン價		
	單獨	0.1% 加鉛	0.2% 加鉛
直溜揮發油	74.8	90.2	94.1
同	63.5	86.6	90.4
分解揮發油			
ジヤイロ式	76.2	83.1	84.9
クロス式	75.7	85.7	88.2
燃廠式	74.6	83.7	86.3
ダブス式	66.5	79.8	84.0
ジエンキンス式	66.8	77.9	82.0

ものが非常に稀である。又分解揮發油は單獨オクタン價は割合高いのであるが，四エチル鉛を加へた場合のオクタン價の上昇性，即ち所謂加鉛効果が悪く，其他不飽和炭化水素に富む爲めに種々不都合な性質があつて航空燃料としては使用することが出來ない。

斯の樣に今日では天然石油から高オクタン價航空燃料を簡單な加工に依つて得ることは，先づ不可能なのである。それ故に今日に於いては高オクタン價航空燃料なるものは所謂混合法によつて製造せられてゐる。

混合法と云ふのは大體オクタン價70程度の基揮發油にオクタン價の極めて高い配合燃料と云はれてゐる處のものを混合して，更にこれに少量の耐爆劑を添加する方法である。

耐爆劑 極く少量の添加によつて，著しくノツキングを防ぎオクタン價を上昇せしめる物質であつて，この用途には種々の物質が研究されたのであるが，今日使用せられてゐるのは主として四エチル鉛である。四エチル鉛をガソリンに添加した場合添加量の少ない時はオクタン價を著しく上昇することが出來るのであるが，ある量以上になると，その効果は甚だしく少くなる。この理由及び，四エチル鉛の毒性，腐蝕性等の爲に，今日四エチル鉛の添加量は大體0.1%以下に制限せられてゐる。

四エチル鉛を加へた場合の効果は揮發油の性質，即ち揮發油の成分を成してゐる炭化水素の構造によつて異るので，オクタン價の上昇率の大きい

時に加鉛効果が大であると云ふ言ひ現はし方が使はれてゐる。

基揮發油 大體に於いて後述する様に配合燃料としては，一定の構造を持つた單體の化合物である炭化水素が使用せられるので，その沸點の範圍が割合に狹いのであるが，航空燃料としては適當な揮發性を有する必要があるので，この揮發性を與へる爲め，及び成るべく安價で容易に多量に得られるものを出來る丈利用する爲めに，基揮發油と云ふものが使はれてゐるのである。從つて基揮發油として使ひ得るものはオクタン價は餘り高い必要が無く，70位のもので好いのであるが，適當な揮發性を有し，加鉛効果が大であつて，貯藏中に樹脂化する物質，即ち不飽和炭化水素の出來るだけ少ない物である必要がある。其の製造法としては次の様な方法が行はれてゐる。

1） 或る特定の原油の蒸溜によつて得られた直溜揮發油。

2） 適當な原油の燈油溜分を觸媒の存在に於いて加熱分解する所謂接觸分解法。最も有名なのは Houdrey 法であつて，觸媒としては活性化されたアルミナの加水珪酸鹽が用ひられてゐるが，乾點 450℃ 程度の原料油を 470℃ で1回處理しオクタン價 77～81 の揮發油が 45% 程度得られると云はれてゐる。

3） 接觸變質。原理並びに方法は接觸分解と全く同様であるが，原料としてナフサ溜分以下のものを用ひた場合に特に變質 (Reforming) なる言葉が使はれてゐる。乾點 260℃ のナフサ溜分を處理した場合，58.8% の航空揮發油が得られ，オクタン價が原料 57.2 のものが 77.6 になつたと云ふ報告がある。處理溫度は 850°F (454℃) 程度である。

4） 水素添加分解。即ち 200～250 氣壓と云ふ様な高壓水素氣流中で，燈輕油を觸媒を用ひて，430～540℃ の溫度で處理する方法であつて，適當な原料を選ぶ時はオクタン價 75～78 程度のものが高收量で得られると云はれてゐる。

5） 分解揮發油は多量の不飽和炭化水素を含んでゐるので，上にも述べた様に航空揮發油として適當では無いが，これは割合低壓低溫で容易に水素添加することが出來るのであつて，其生成物を基揮發油として使用し得

ることがある。

配合燃料　配合燃料として要求せられる第一の性質はそれ自身オクタン價が高いと云ふことである。炭化水素のオクタン價と構造の關係は相當詳細に研究せられてゐるのであつて，第3表に示した通りである。

この表で判る通り炭化水素のオクタン價は分子量の小さいもの程高いのであるが，ノルマルパラフインに於いては揮發油成分中最も沸點の低いものであるノルマルペンタンに於いてさへ61に過ぎない。オレフインのオクタン價は或溜分に於いてはパラフインより高いのであるが，不安定で樹脂化し易いのと，後述する樣に加鉛効果の小さい缺點がある。ナフテンは矢張り揮發油成分の最も低い部分であるチクロペンタンに於いても，そのオクタン價は83を出ない。芳香族の炭化水素は今日のオクタン價測定法では非常に高いオクタン價を表はすのであるが，實用發動機に用ひた場合

第3表　炭化水素のオクタン價

炭化水素	オクタン價	炭化水素	オクタン價
パラフィン:		2,3,4-トリメチルペンタン	97
メタン	110	3-メチル,3-エチルペンタン	91
エタン	104	2,2,3,3-テトラメチルブダン	103
プロパン	100	ノルマルノナン	-45
ノルマルブタン	92	オレフィン:	
2-メチルプロパン	99	エチレン	81
ノルマルペンタン	61	プロペン	85
2-メチルブタン	89	ノルマルペンテン-2	80
ヂメチルプロパン	83	ノルマルヘクセン-2	78
ノルマルヘクサン	25	2-メチルペンテン-2	78
2-メチルペンタン	73	3-メチルペンテン-2	79
3-メチルペンタン	75	2,2-ヂメチルブテン-3	94
2,2-ヂメチルブタン	96	2,2,3-トリメチルブテン	89
2,3-ヂメチルブタン	95	ノルマルオクテン-2	55
ノルマルヘプタン	0	3-メチルペンテン-2	74
2-メチルヘクサン	45	2,4,4-トリメチルペンテン-1及ビ-2	86
2,2-ヂメチルペンタン	93	ヂオレフィン:	
2,3-ヂメチルペンタン	89	ヘクサヂエン-2,4	77
2,4-ヂメチルペンタン	82	ナフテン:	
3,3-ヂメチルペンタン	84	エチルチクロブタン	68
2,2,3-トリメチルブタン	101	チクロペンタン	83
ノルマルオクタン	-17	チクロヘクサン	82
3-メチルペンタン	35	メチルチクロヘクサン	71
2,3-ヂメチルヘクサン	76	芳香屬:	
2,5-ヂメチルヘクサン	52	ベンゼン	108
3,4-ヂメチルヘクサン	85	トルエン	104
2,2,3-トリメチルペンタン	102		
2,2,4-トリメチルペンタン	100		

は氣筒溫度を上昇せしめて，ノツキングを起し易い。つまり實用發動機に於いてはオクタン價が低いのである。然るに第3表からも明かな樣にパラフイン族炭化水素に於いては炭素鎖の分岐度が大きくなればなる程，その炭化水素のオクタン價は高くなるのであつて，分岐炭素鎖を存するパラフイン卽ちイソパラフインには極めてオクタン價の高いものが多數存在するのである。

次に配合燃料の具備すべき性質として基揮發油に混合した場合のオクタン價上昇性が大きいことが必要である。秋田穰氏は炭化水素のオクタン價上昇性を表はす尺度として，混合オクタン價指數なるものを次の式によつて定義した。

$$N_{50}=\frac{N_A+N_B}{2}+(I_A+I_B)(N_A-N_B)$$

此處に N_{50} はオクタン價 N_A，N_B の二種類の炭化水素を等量に混合した場合のオクタン價であつて，I_A，I_B が夫々の炭化水素の混合オクタン價指數である。此の指數は負の値を取ることもあるが，此の指數が大きい程オクタン價上昇性が大きいと考へて好いのであつて其値は第4表に示した通りである。

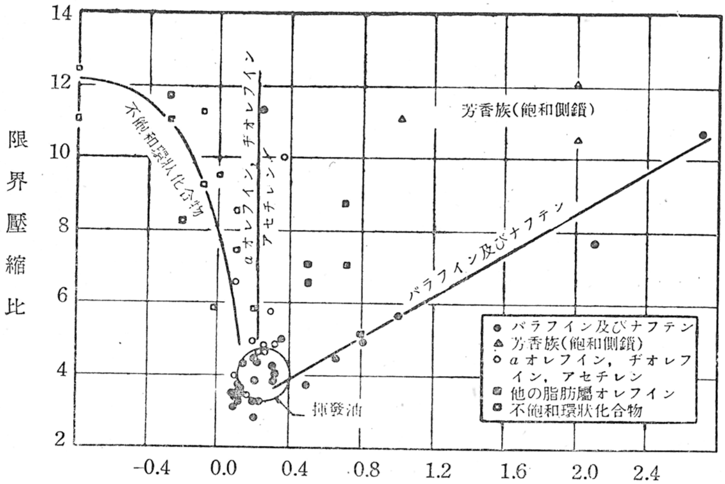
第 4 表　　炭化水素の混合オクタン價指數

炭化水素	混合オクタン價指數
ノルマルヘプタン	+ 0.200
チクロヘクサン	− 0.022
イソオクタン	− 0.200
ベンゾール	− 0.377

この點からはノルマルパラフインが最も好いのであるが，前にも述べたやうにノルマルパラフインはそれ自身のオクタン價が低くて問題とならない。次に混合オクタン價指數の大きいナフテンに就いても同樣なことを云ふことが出來る。芳香族炭化水素はこの點に於いても良好なものとは云ひ難い。

最後に配合燃料は加鉛効果が大でなければならない。第1圖は60餘種の炭化水素に就いて，1ガロン當り1ccの四エチル鉛を添加した場合の限界壓縮比の上昇を示したものである。限界壓縮比とはノッキングを起さない最高の壓縮比であつて，これが高い程オクタン價が高いのである。

第1圖　炭化水素の加鉛効果

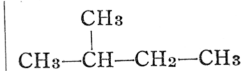
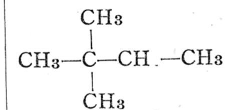
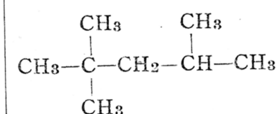
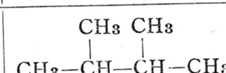
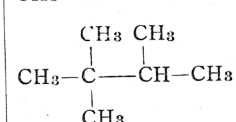
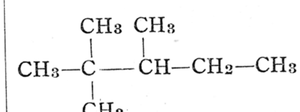


1cc/gallon の四エチル鉛を添加した際の限界壓縮比の上昇

この圖から明かな様に最も鉛効果の大きいのはパラフイン，ナフテンであつて，而もこれ等のものはオクタン價の高いもの程加鉛効果が大きい。αオレフイン及びヂオレフイン，アセチレンはオクタン價の高低に拘らず一定の加鉛効果を示して居り，且その値も餘り大きくない。不飽和環狀化合物に至つては逆に四エチル鉛を添加することによつてオクタン價が低下する現象，即ち負効果を示すものもある。

以上述べた處より明かな様に今日に於いては，配合燃料に要求せられる性質，即ちそれ自身オクタン價の高いこと，オクタン價上昇性の大きいこと，加鉛効果の大さいことの三つの條件を最も滿足するものはイソパラフインであつて，現在航空燃料の配合燃料として實用されてゐるのは，主と

第 5 表　配合燃料として適當な化合物

	炭化水素	構造	比重	沸點	オクタン價
主として現在使用されて居るもの	イソペンタン		0.61972	27.8	89
	ネオヘキサン		0.64919	49.7	96
	イソオクタン		0.69196	99.1	100
將來使用されむとしつゝあるもの	2,2-ヂメチルブタン		0.64919	58.1	96
	トリブタン		0.69007	81.1	101
	2,2,3-トリメチルペンタン		0.71613	110.1	102

してイソパラフィンである所以は此處に存するのである。

今日配合燃料として考へられてゐるイソパラフィンを示すと第5表の如くである。第5表で將來使用されむとしつゝあるものとして擧げた化合物は今日特にこれ等の化合物を純粹に製造する方法が工業化されてゐないと云ふ意味で別にしたのであつて，今日に於いても此等の化合物は工業的に製造せられる配合燃料中には若干含れてゐる場合があり，時には相當多量に含まれてゐることもあるのである。

卽ち今日の航空燃料工業と云ふものは旣に或特定の化合物を合成して燃料として使用すると云ふ域に達してゐるのであつて，燃料工業は從來の様に單に天然に產出するものを簡單に加工すると云ふ様な種類のものではなくなり，染料工業とかアンモニヤ合成工業とかと同様に一つの立派な有機合成化學を基礎とする合成化學工業となつてゐるのである。

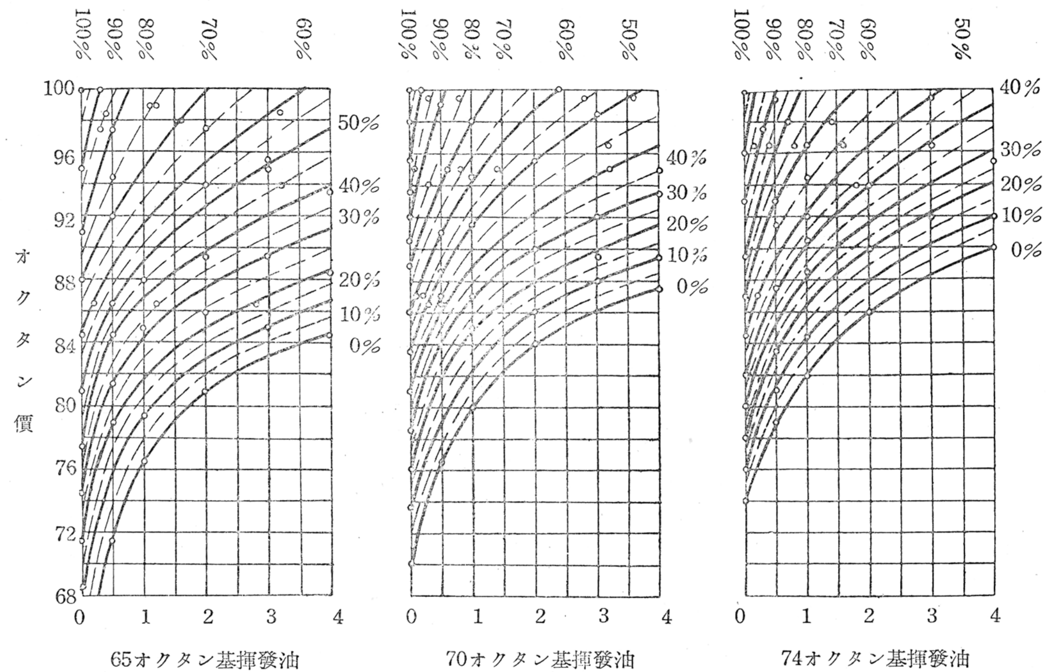
最後に航空燃料と云ふものは，基揮發油，配合燃料，耐爆劑の三者の混合に依り製造せられるのであるが，これ等三者の混合せられる割合は目的とする燃料及び基揮發油，配合燃料の性質によつて一定でないのであつて，この關係を示すと第2圖の如くである。橫軸には1米ガロン當りの四エチル鉛の添加量，縱軸には製品のオクタン價が示されてある。

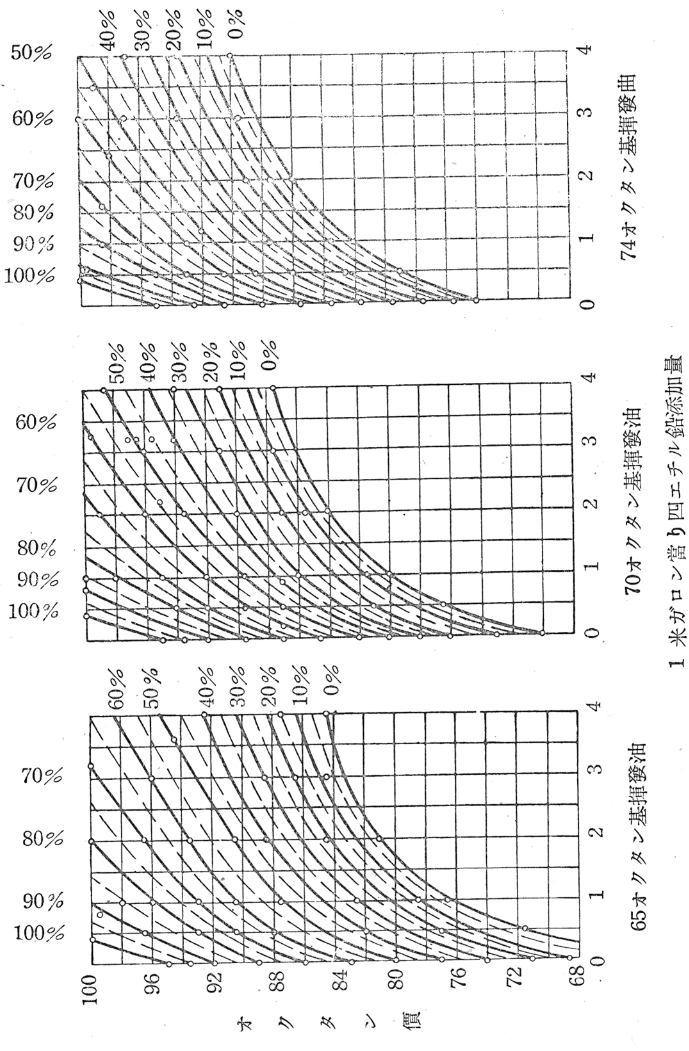
III　配合燃料の工業的製造法

第5表に示した化合物の中，現在イソペンタンは米國で天然瓦斯から回收せられたものが使用されてゐる。その他のものは皆合成されてゐるのであるが，その原料は何れも石油工業の廢瓦斯中に含まれてゐる飽和及び不飽和の瓦斯狀炭化水素である。今種々な石油廢瓦斯の組成を擧げると第6表の如くである。

配合燃料として使用されるイソパラフィンがこれ等の瓦斯狀の飽和不飽和炭化水素から製造される場合の主反應は二つに分けて考へることが出來る。一つはアルキレーションと稱せられるものであつてオレフィンとパラフィンより飽和のイソパラフィンを生ずる反應であつて，例へば次の如きものである。

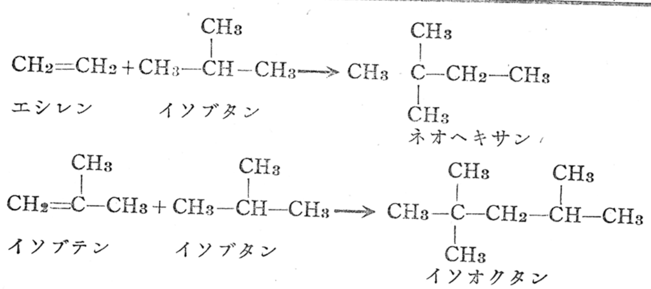
第2圖　航空燃料の配合


100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
オクタン價
100
96
92
88
84
80
76
72
68
0
1
2
3
4
65オクタン基揮發油
70オクタン基揮發油
74オクタン基揮發油
1米ガロン當り四エチル鉛添加量

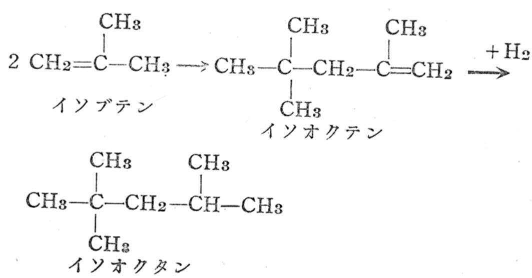

50%
60%
70%
80%
90%
100%
40%
30%
20%
10%
0%
0
1
2
3
4
74オクタン基揮發曲
60%
70%
80%
90%
100%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
70オクタン基揮發油
1米ガロン當り四エチル鉛添加量
70%
80%
90%
100%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
65オクタン基揮發油
100
96
92
88
84
80
76
72
68
オクタン價

第 6 表　石油工業廢瓦斯の一例

		石油蒸溜瓦斯	分解瓦斯 gyro法	天然瓦斯	スタビライザー瓦斯
オレフイン	エシレン		23.9		16.0
	プロピレン		16.8		29.0
	ノルマル及びイソブチレン		6.1		4.9
	ブタヂエン		46.8		2.0
	計	17.3			51.9
パラフイン	メタン		32.5	85.8	3.4
	エタン		13.4	6.5	17.8
	プロパン		4.9	3.6	22.2
	ブタン		2.4	1.2	2.0
	ペンタン			0.5	0.2
	計	76.5	53.2	97.6	45.6



他の一つは重合であつて，二分子のオレフインが反應してイソオレフインを生ずるものである。このイソオレフインに水素添加をしてイソパラフインとして使用せられてゐる。次に示すのはこの一例である。



實際に此等の反應を行はしめる爲めには熱又は觸媒が必要なのであつて、その爲めには各種の方法が研究され工業化されてゐる。

又石油工業の廢瓦斯は色々な炭化水素を含んでゐるのでこれ等の各種の炭化水素がこの場合の反應に入つて來る。又熱又は觸媒を用ひて此等の反應を行はしめる場合，必ずしも上述の主反應のみが起るものでは無く色々の副反應が起るので生成物の組成は極めて複雑であることが多い。

從つて此等の反應を行はしめる工業として色々の方式が存在するのであるが餘りオクタン價の高くない製品，即ちオクタン價86程度のものが得られる様に操業されてゐる場合もある。以下には大體オクタン價95程度以上の配合燃料を製造する場合の主なる方法に就いて述べて見度い。

A. 硫 酸 法

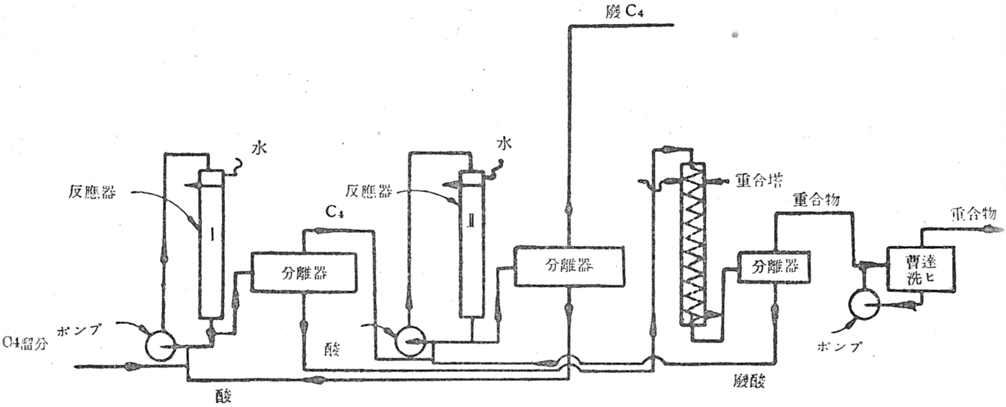
硫酸を觸媒とする炭化水素の反應は，炭化水素の種類，硫酸の濃度，反應溫度によつて極めて複雑であるが，適當な條件を撰ぶ時は希望する反應のみを進行せしめることが出來て，イソパラフイン製造の最も重要な反應として利用することが出來る。

此處に述べるのは米國の Shell Developing Copmany に於いて研究工業化されたものであり，比較的濃くない硫酸を使用してブテンを重合せしめてイソオクタンを製造する方法であつて冷硫酸法と熱硫酸法の二種類がある。冷硫酸法に於いてはイソブテンのみが重合せられるので，製品は割合純粋なイソオクタンであるが，收量が少い。溫度を上昇するとノルマルブテンも重合せられるので製品の收量が大體倍になつて來る。

原料としては分解瓦斯の C_4 溜分が使用せられる。この瓦斯を70% 以下の硫酸に低溫で接觸せしめるとイソブテンが吸收速度が早い爲めに選擇的に吸收せられる。溫度が低い方が吸收は完全に行はれるが或程度の反應速度を得る爲めには 20～40℃ を適當とする。硫酸がイソブテンを吸收すると炭化水素層と酸層とに分れる。これを分離して酸層を一分間100℃に熱するとその中に吸收されてゐたイソブテンは重合してイソオクテンになる。

第3圖は工業的な系統圖を示したものであつて， C_4 溜分は液狀として

第 3 圖　冷硫酸法イソオクタン製造裝置



20～35℃ で 60～70% の硫酸と逆流的に二段に接觸せしめられる。適當な條件に於いてはノルマルブテンを吸收することなしに，90%以上のイソブテンを吸收することが可能である。

酸層はイソブテンの吸收量が適當な量に達した後炭化水素層から分離せられて，コイル中で 100℃ に熱して其中に吸收されてゐるイソブテンを重合せしめる。この反應は非常に速かに進行して一分間で終結する。65%の酸を用ひた場合重合生成物の 75% が二重合體であつて，殘餘は三重合體である。

冷硫酸法では重合せられるイソブテンの量が 67% 以上には達せない爲め，46.5% のオレフインを含む原料を用ひた場合 26.7% のオレフインを利用し得るに過ぎないので，更にオレフインの利用率を高めて，イソオクタンの收量を增す爲めに熱硫酸法が生れた。

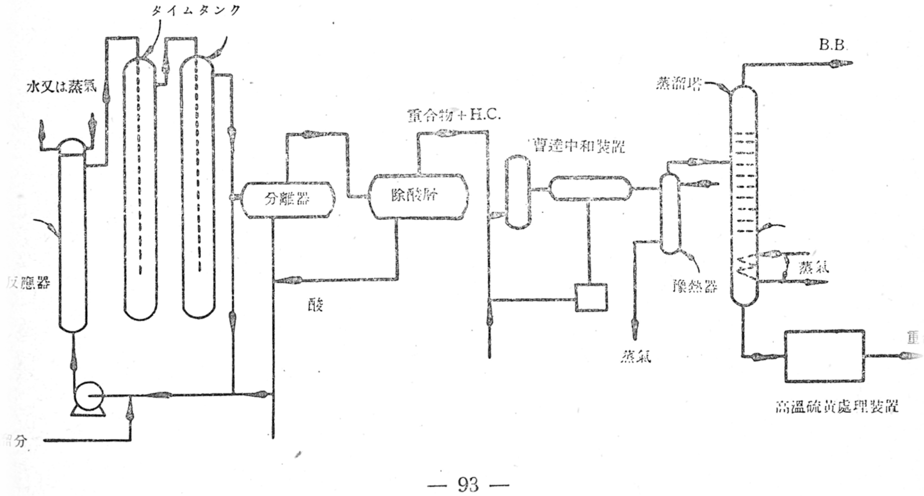
反應溫度を 60℃ 以上に上昇すると吸收されたイソブテンは直ちに重合せられて炭化水素層に移るので，酸層に存在する時間が短かく，酸は眞の觸媒として作用する樣になる。從つて硫酸が常に遊離の狀態に存在するのでイソブテンの全部を重合せしめ得る。ノルマルブテンも亦溫度が高くなると吸收される。ノルマルブテンのみが存在する場合にはこの條件では重合する速度が小さいが，イソブテンが存在すると，その重合速度が速かに

なつてイソブテンと同量のノルマルブテンを重合せしめることが出來る。この際イソブテンとノルマルブテンとの共重合體が生成し，その中には 2.2.3-トリメチルペンテンも含まれて居り，オクタン價は高く，殆んど純イソオクタンと變らぬものが倍量得られる。又熱硫酸法に於いては重合體は生成すると同時に酸層を離れるので，更に重合して三重合體となり，又オクタン價の小さい他の異性體に異性化することが少い。從つて生成物中のオクテンの量が 85～90% に達する。

熱硫酸法の條件としては 75～100°C の反應溫度に於いて 63～72% の硫酸を用ひるのが適當であつて，酸が濃い程反應溫度を低くする必要がある。

第 4 圖はこの方法の工業的系統圖を示したものである。この裝置に於いては新しい原料が，循還してゐる酸とブテンのエムルジョンに混合せられる。そしてその混合物は熱交換器，タイムタンクを通り循還して居り，その間にエムルジョンの一部が常に分離器に送られ，此處で酸層と炭化水素層に分離され，酸層は再び反應器に返される。この裝置に於いては反應溫度は 80°C で 67% の硫酸が用ひられ，硫酸とブテンの接觸時間は 10～15 分である。

第 4 圖　熱硫酸法イソオクタン製造裝置



炭化水素層は曹達で洗はれ，蒸溜塔で未反應炭化水素瓦斯が除かれ，高溫處理裝置でエステルとして存在する硫黄が除かれる。

斯くして得られた生成物のオクテン溜分は水素添加されてオクタンとなる。

第7表は冷硫酸法と熱硫酸法の操業の比較を示したものであり，熱硫酸法ではイソブテンの殆んど全部が反應するのみならず，相當量のノルマルブテンが反應して居り，從つて生成物の收量が倍になつてゐることが判る。第8表は熱硫酸法で得られたオクタンと工業的イソオクタンの性狀を比較したものである。第9表はこの兩者のオクタン價を比較したものであるが，熱硫酸法により得られたオクタンのオクタン價が工業的イソオクタンに比べて遜色の無いことが判る。

第7表　冷硫酸法と熱硫酸法の比較

		冷硫酸 65% 30～35°C	I 65%硫酸 80°C	II 65%硫酸 90°C
原料組成:				
イソブテン,	重量%	18.5	18.5	9.1
ノルマルブテン,	〃	28.0	28.0	20.6
ブタン,	〃	53.5	53.5	70.3
生成物:				
イソブテン,	%	2.4	0	0
ノルマルブテン,	〃	26.6	15.1	11.4
ブタン,	〃	53.5	53.5	70.3
重合物,	〃	17.5	31.4	18.3
重合したイソブテン,	〃	87	100	100
重合したノルマルブテン,	〃	5	46.0	44.5
重合した全オレフイン,	〃	37.5	67.5	61.5
重合物の組成:				
硫黄 (ASTM),	%	0.01	0.03*	0.062*
オクテン,	〃	75	88	92
オクテン水素添加物のオクタン價		100	99.2	98.8

* 痕跡量の硫酸エステルが存在する。

第 8 表　工業的イソオクタンと熱硫酸法オクタンとの比較

		熱硫酸法オクタン	工業的イソオクタン
レイド蒸氣壓,	lb/□″	2.3	2.1
色, セイボルト		30 +	30 +
比重,	API°	66.5	70.9
オレフイン,	%	1.5	1.8
銅皿法ゴム質,	mg/100cc	1	1
促進ゴム試驗,	mg/100cc	1	1
酸加熱價,	°F(ライト法)	24	23
〃	(海軍法)	3	3
蒸溜性狀,	ASTM, °F		
初溜點		208	205
乾點		238	235
10% 溜出溫度		222	210
20% 〃		224	210
30% 〃		225	210
40% 〃		226	211
50% 〃		226	212
60% 〃		227	212
70% 〃		227	212
80% 〃		228	214
90% 〃		229	215
95% 〃		231	216
溜出量	%	99	99
硫黃,	%	0.0001	0.0001

第 9 表　混合オクタン價

航空基揮發油 (%)	熱硫酸法オクタン (%)	工業的イソオクタン (%)	オクタン價
100	—	—	74.3
75	25	—	79.1
75	—	25	79.3
50	50	—	84.8
50	—	50	85.2
25	75	—	90.9
25	—	75	91.0
0	100	—	99.1
0	—	100	99.7

B. 燐酸法

燐酸も亦優秀な不飽和炭化水素重合の觸媒であつて，エシレン，プロペ

ン，ブテンを重合せしめることが出來る。燐酸を觸媒として石油分解装置のスタビライザー，デブタナイザーより得られた瓦斯を原料として，主としてし其中のプロペン，ブテンを重合せしめて，オクタン價 80～84 の重合揮發油を得ることが工業的に行はれてゐる。

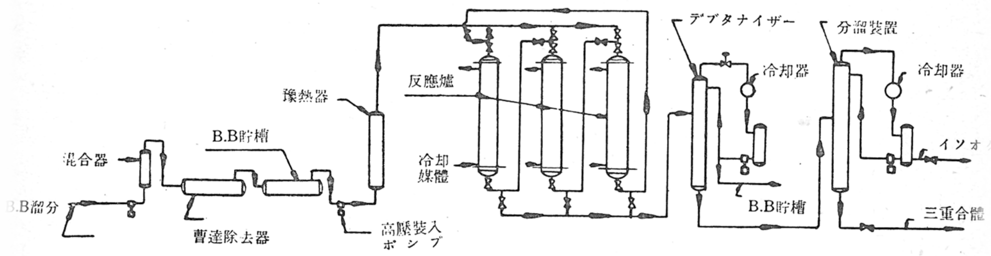
然し此等の瓦斯の C_4 溜分，所謂 B,B 溜分を分離して適當な條件で重合せしめる時は，極めてオクタン價の高いイソオクタンが得られる。

この場合イソブテンもノルマルブテンも共に重合反應に入るのであるが，生成物のオクタン價はイソブテンとノルマルブテンの含有量，接觸時間，反應溫度，壓によつて異るのであるが第10表は此に關する實驗室に於ける結果の一例を示したものである。この場合ブテン−2 とイソブテンが共重

第 10 表　ブテンの重合とオクタンの製造

實驗番號	8～73	10～60	7～24	8～99	10～45	8～83	10～9	10～10	10～21
壓力，atm.	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	42.5
溫度，°C	177	177	95	120	80	120	120	120	149
装入ブテン，g/hr/觸媒cc	0.88	0.77	6.95	5.40	4.75	1.37	0.58	0.32	0.87
イソブテン，モル%	0.0	1.4	96.0	91.4	84.8	46.0	36.5	25.5	27.1
ブテン−1，モル%	20.7	63.0	4.0	8.3	11.6	53.5	63.1	74.0	72.3
ブテン−2，モル%	79.2	29.8							
排出及び溶解ガス，g/hr/觸媒cc	0.25	0.28	0.71	0.70	0.48	0.33	0.27	0.16	0.36
イソブテン，モル%	8.7	6.6	56.0	58.0	64.7	8.8	—	1.6	5.4
ブテン−1，モル%	—	90.8	36.2	39.2	32.3	84.8	—	96.6	91.0
ブテン−2，モル%	91.2								
重合物：装入量の重量%	72.0	64.0	88.0	87.0	91.5	74.0	54.0	49.0	58.0
cc/hr/觸媒cc	0.9	0.6	10.3	6.5	5.6	1.3	0.4	0.2	0.7
C_8H_{16} 含有量，容量%	55.0	59.0	70.0	72.0	71.0	76.0	80.0	74.0	88.0
イソブテンからの重合物，%（計算）	0	0.2	100	97	90	58	64	48	42
正ブテンからの重合物，%（〃）	100	99.8	0	3	10	42	36	52	58
オクタン價：オクテン	81	—	85	—	—	84	—	—	—
オクタン	83	85	100	98	98	97	96	95	95
オクテンの混合オクタン價（オクタン價 43.6 の A-3 燃料に 25 容量%混合）	—	—	136	—	—	119	—	—	—

第 5 圖　燐酸法イソオクタン製造装置 (U.O.P)



合を爲す時は2.2.3-トリメチルペンテンを生じてオクタン價を向上せしめることが出來るが，一般にノルマルブテンを多量に含む時はオクタン價が低い。

第5圖は U.O.P で工業化されたイソオクタン製造装置の系統圖を示したものである。原料としては前にも述べた様に石油分解装置のスタビライザーから得られた瓦斯の B.B. 溜分が用ひられる。其組成の一例を示すとイソブテン15%，ノルマルブテン30%，ノルマル及びイソブタン55%である。原料は先づ苛性曹達で硫黄化合物が除かれる。次に液化せられポンプによつて豫熱器に送られ，此處で42.2氣壓の下で 177°C に熱せられる。

第 11 表　燐酸重合法によるイソオクタンの性狀

		イソオクテン	イソオクタン	三重合物
比　重		0.7351	0.7111	0.7918
蒸溜性狀：	初溜點, °C	99	87	145
	5 %溜出溫度, °C	104	98	156
	10% 〃	107	102	161
	20% 〃	109	106	170
	50% 〃	111	108	187
	90% 〃	118	114	215
	乾　點, °C	131	128	257
臭素價		135	0.6	—
オクタン價		84.5	96	83.3
混合オクタン價(オクタン價41.3の直溜ガソリンに 25% 混合)		131	96	116

次に固體燐酸を充塡した反應爐に入り重合反應が行はれるのであるが，この反應は發熱反應であるから反應溫度を調節する爲めに熱水等で反應熱を除去する樣に工夫せられてある。重合生成物はデブタナイザーで未反應瓦斯を除いた後分溜塔で二重合體と三重合體に分けられる。普通重合生成物中の二重合體は85％であり殘餘は三重合體である。200〜260°F で蒸溜する二重合體は1〜4氣壓，180〜170°C の溫度でニツケルを觸媒として水素添加される。此處で生成したイソオクタンの性狀は第11表に示した通りであつて，オクタン價は96に達してゐる。

C. アルキレーション法

一般にアルキーションレ法と云はれてゐるのは，觸媒として濃硫酸を用ひてオレフイとイソパラフインを結合せしめてイソパラフインを製造する方法であつて，Anglo-Iranian-Company 外四社の共同研究によつて完成されたものである。これ等の會社の共同研究によつて比較的原子數の少いオレフインとイソパラフインより揮發油溜分のオクタン價の高い炭化水素が合成し得ることが發見されたのであつて，今迄比較的安定と考へられてゐたイソパラフインが反應すると云ふことは學術的に興味深いことであるのみならず，重合法では利用し得なかつた飽和パラフインを利用し得ること，及び製品として直ちに飽和イソパラフインが得られるので，重合法の場合の樣に製品を再び水素添加せなければならないと云ふ樣な必要が無い等の點に於いて，工業的にも非常に重要な方法である。

原料のオレフインとしては C_3—C_8 のものは何れも使用することが出來るが，工業的に最も重要なのはブテンである。エシレンもアルキレーションの原料とし利用し得ない事は無いが反應速度が非常に遲いと云はれてゐる。

アルキレーションの相手であるパラフインはイソに限られるのでノルマルパラフインは反應しない。イソパラフインでも分子量の大きいものは揮發油溜分以上の生成物を與へるから，問題になるのはイソブタンとイソペンタンであるが，イソペンタンは夫自身既に有用な配合燃料であるので，實際工業的に問題となるのはイソブタンのみである。

オレフインが濃硫酸に作用した場合先づ起る反應は，硫酸による吸收であつて，エステルを生成する。飽和炭化水素は一般に硫酸に吸收され難いが，イソ構造の物は若干溶解して，オレフインが存在する場合には，これと結合してイソ構造の飽和炭化水素を生成する。この反應の眞の機構は明かで無いが說明的に書けば次の樣である。

$$\underset{\text{ブテン−1}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + \underset{\text{硫酸}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{アルキルエステル}}{CH_3-CH_2-CH(HSO_4)CH_3}$$

$$\underset{\text{アルキルエステル}}{CH_3-CH_2-CH(HSO_4)CH_3} + \underset{\text{イソブタン}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2} \rightarrow \underset{\text{イソオクタン}}{CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}}-CH_3} + \underset{\text{硫酸}}{H_2SO_4}$$

この反應の生成物は上に述べた主反應の外に，異性化，分解等の反應が同時に起る爲めに頗る複雜なものであつて，その一例は第12表に示した通りである。この表の生成物は確定せられたものもあるが，推定に止るものも含まれてゐる。

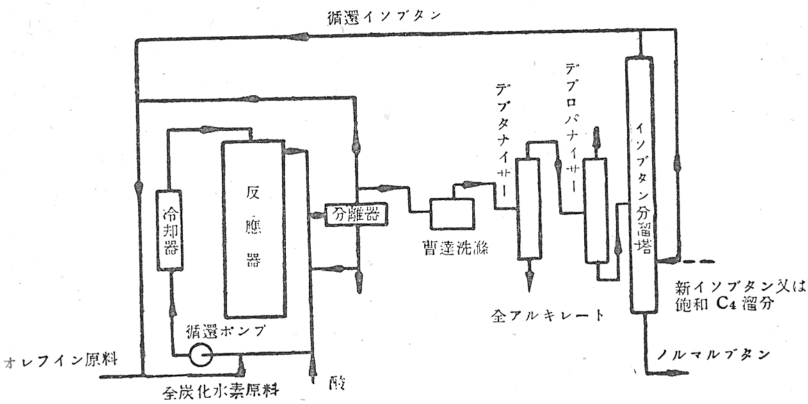
第 12 表　硫酸によるアルキレーションの生成物

原　　料	主　生　成　物	副　生　成　物
プロペン ＋イソブテン	2,4−ヂメチルペンタン 2,3−ヂメチルペンタン	2,3−ヂメチルブタン 2,2,4−トリメチルペンタン
イソブテン ＋ノルマルブテン	2,2,4−トリメチルペンタン 2,4−ヂメチルヘクサン 2,5−ヂメチルヘクサン 2,3,4−トリメチルペンタン 2,3,3−トリメチルペンタン	イソペンタン 2,3−ヂメチルブタン 2,3−ヂメチルペンタン 2,4−ヂメチルペンタン 2,2,5−トリメチルヘクサン 2−メチルペンタン 2,2,6−トリメチルヘプタン

この方法の系統圖は第6圖に示した通りである。工業的操業の條件としては次の如きものが擧げられてゐる。

イソパラフインとオレフインの比に關してはオレフインは吸收される速度が早い爲めにどんどん吸收されるので，硫酸がオレフインに依つて飽和

第 6 圖　アルキレーション法系統圖



されて作用が無くなることを防ぐためには，イソパラフインが非常に過剰に存在する必要がある。C_4 溜分を用ひる場合はイソブタンとブテンの比を 5:1 以上に保つ必要がある。然らざれば製品中の航空燃料溜分を減少すると同時にオクタン價も低下する。

接觸時間は比較的短かくて好く，C_4 溜分を原料とした場合には 5 分で充分である。

硫酸の濃度は最も重要な因子であるが，70°C 以下の溫度では 96～100% の硫酸を補給する。但し反應中の硫酸の濃度は炭化水素其他の生成物を含む爲めに 90% 位になつてゐる。然し濃硫酸を 90% 迄水で稀めたものでは良好な結果が得られない。

溫度は 70°C を越すと硫酸による酸化作用が現はれて來て宜しく無い。C_4 溜分を用ひた場合溫度を低くする程觸媒の壽命が大となり，最も適當なのは 32～50°F で操業することである。

反應層に於ける炭化水素に對する硫酸の比は普通 1:1 であるが 2:1 迄高める場合もある。

攪拌が充分で無いと製品の收量が低下し，硫酸の消費が增加する。今日炭化水素と硫酸を充分に混合して，適當なエムルジョンを作るのには，炭化水素と硫酸の混合物をポンプに依つて循還しヂェットから吹出させるか，

第 13 表　各種のオレフイン原料に依るアルキレーションの成績

オレフイン原料 (オレフインの重量%)	分解ガスの C_3 溜分 (30)[a]	分解ガスの C_4 溜分 (48)[b]	イソオクタン製造に於る殘留 C_4 溜分 (24)[c]	分解ガスの C_5 溜分 (55)	分解ガソリン70～160°F 溜分 (52)	分解ガソリン70～210°F 溜分 (50)
條　件：						
原料　イソパラフイン	イソタブン	イソブタン	イソブタン	イソブタン	イソブタン	イソブタン
オレフインに對するイソパラフインのモル比	8	5	5	8	8	8
酸の濃度，硫酸の重量%	98～100	98～100	98～100	98～100	98～100	98～100
炭化水素に對する酸の容量比	1	1	1	1	1	1
溫　度，°F	85	32～50	32～50	50	50	50
接觸時間，分	20～40	20～40	20～40	20～40	20～40	20～40
排出酸の酸性，硫酸の重量%	88～90	88～90	88～90	88～90	88～90	88～90
全アルキレートの收量，原料中のオレフインに對する重量%	185	190～200	200～215	134[d]	123[d]	115[d]
〃　原料中のオレフインに對する容量%	138	158～166	168～180	125[d]	119[d]	113[d]
全アルキレート中の航空ガソリン溜分(乾點300°F)，%	92～95	88～90	89～91	90	85	77
全アルキレート1ガロンに對する酸の補給量，封度	2.6	1	＜1	1.5	1.7	3.3
全アルキレート(C_4を含有せず)の性質：						
比　重，API°	72.1	69.2	69.2	76.6	72.1	70.6
臭素價，100ml に對する臭素の g	0.1～0.4	0.3～0.5	0.3～0.5	0.5～0.1	0.5～0.1	1～2
硫　黄，%	0.001	＜0.001	＜0.001	＜0.005	＜0.005	＜0.005
レイド蒸氣壓，lb/□″	4	—	3	8	—	—

オクタン價，ASTM-CFR	88.0	91.5	92.5	87.0	83.0	79.0
蒸溜性狀，ASTM，°F：						
初溜點	152	120	117	108	126	128
乾　點	387	403	378	446	455	414
10%溜出溫度	180	182	183	144	158	162
20%　〃	185	199	203	164	169	176
30%　〃	189	209	213	191	183	190
40%　〃	192	217	221	222	201	208
50%　〃	194	222	225	242	220	220
60%　〃	198	230	228	253	236	236
70%　〃	202	235	231	261	250	248
80%　〃	212	242	236	277	270	266
90%　〃	271	267	250	306	316	328
95%　〃	345	340	314	368	374	385
全溜出量，%	98	99	98.5	99	98	98
266°F 迄の溜出量，%	88	89.5	92	79	76	70
乾點300°F の溜分の性質：						
不飽和度，%	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡
硫　黄，%	〃	〃	〃	〃	〃	〃
50%溜出溫度，°F	190	220	221	209	200	205
レイド蒸氣壓，lb/□″	—	3.5	3.0	9.0	11.6	7.4
オクタン價，ASTM-CFR	89	92	93	87	82	78

(a)　C_3 及び C_4 溜分の合計　　(b)　イソブテン約18%　　(c)　主としてブテン—2

(d)　飽和炭化水素を含む全溜分に就ての收量

叉はバツフルの間を通すことが最も好いと云ふことが明かになつてゐる。

アルキレーション法の操業條件及び生成物の性狀を第13表に示した。C_4溜分を原料とした場合は，生成物から大體90%の航空燃料溜分が得られ，そのオクタン價は92である。アルキレーション法によつて得られた製品は一般に硫黃含有量低く，オクタン價高く，加鉛効果も大であると云はれてゐる。

D. 熱重合法

オレフイン及びパラフインは觸媒が存在しなくとも，高溫高壓下に處理する時は，オレフイン間の重合及びオレフインとパラフインのアルキレーションが行はれる。各種の石油工業の廢瓦斯を原料として，此の原理，卽ち熱重合と呼ばれる方法によつて，重合揮發油を製造する方法が工業的にも行はれてゐるが，其製品のオクタン價は槪して割合に低い。其中でも注目すべきはエシレンとイソブタンを原料とするネオヘキサンの製造である。

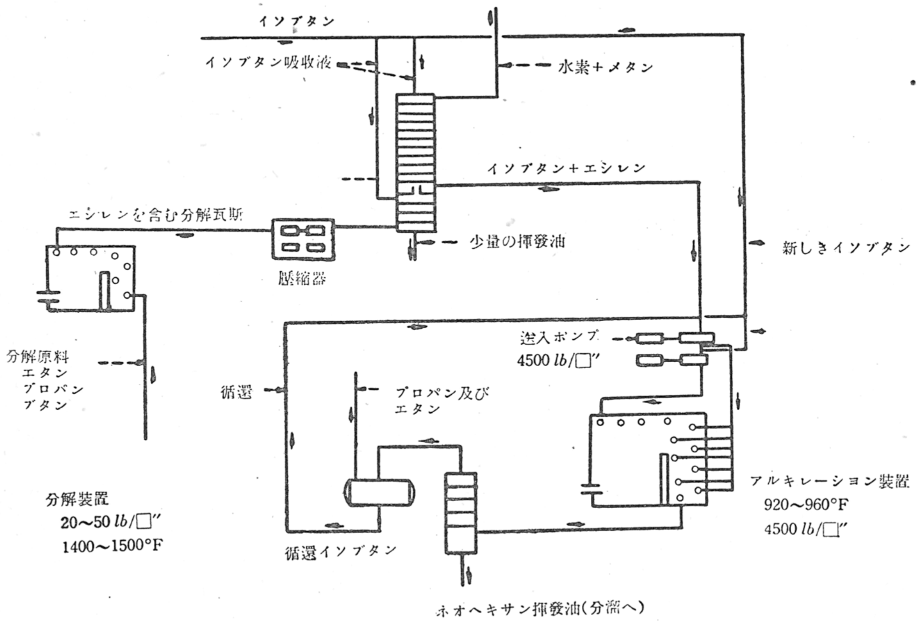
210〜350氣壓の壓力下に於いて，オレフインとパラフインの混合物を516°C附近の溫度で處理すると，オレフインは容易に重合するが，パラフインの濃度が大きくなると，重合反應は阻止されてオレフインとパラフインの結合卽ちアルキレーションが起る樣になる。この反應は大體前に述べた硫酸を觸媒とするアルキレーションの反應に似てゐるのであるが，酸を用ひた場合はオレフインとしてはイソブテン，ノルマルブテン，プロペンが反應し易く，エシレンは反應し難いのに反して，熱によるアルキレーションの場合はエシレンが最も反應し易くノルマルブテン，プロペンも反應するがイソブテンが反應し難い。パラフインに關しても酸によるアルキレーションの場合はノルマルパラフインは反應せず，反應するのはイソパラフインに限られてゐるが，熱によるアルキレーションの場合はノルマルパラフインもイソパラフインと殆んど同樣に反應に與り，ノルマルペンタン，ノルマルブタン，プロパンもイソパラフインと同樣に反應するのであるが，エタンとメタンのみはオレフインと反應せない。種々なるオレフインとパラフインを反應せしめた場合の主生成物を示すと第14表の如くである。

第 14 表　熱によるアルキレーションの生成物

原　　料	主　生　成　物
エシレン ＋ プロパン	イソペンタン，ノルマルペンタン(少量)
エシレン ＋ ノルマルブタン	3—メチルペンタン
エシレン ＋ イソブタン	ネオヘキサン
プロペン ＋ プロパン	2,3—ヂメチルブタン，2—メチルペンタン
エシレン ＋ シクロヘキサン	エシルシクロヘキサン

エシレンとイソブタンのアルキレーションによりネオヘキサンを製造する工場は 1940 年 Phillips Petroleum Company に初めて建設されたのであるが，比較的低い壓力の下に於いて，エタン，プロパンを分解してエシレンを製造する装置と，エシレンとイソブタンを反應せしめる装置とより成つてゐる。この装置の系統圖を示したものが第 7 圖である。

第 7 圖　ネオヘキサン製造装置



先づエシレンを製造する爲めにエタン，プロパン等を含む瓦斯を僅かの

加壓の下に於いて，1425°F (774°C) の溫度に於いて分解する。分解主成物は冷却した後にイソブタンによつてその中に含まれてゐる輕質油が除かれ，次にイソブタンを用ひてエシレンを吸收せしめる。反應層はコイルより成つてゐて常に多量のイソブタンが流れてゐる。ここへエシレンを吸收したイソブタンがポンプによつて送られる。イソブタンは反應層に入る前に豫熱器によつて 950°F (516°C) に熱せられ，反應層は燃燒瓦斯を循還することによつて常にこの溫度に保たれてゐる。反應層の壓力は 3000 (210 氣壓) ～5000 (350 氣壓) lb/□″ である。

生成物は取出した後に蒸溜せられるのであるが，この場合生成物中にはネオヘキサンの外に副反應によつて生成した幾分沸點の高いものが含まれてゐる。エシレンの濃度が低いからタールは生成せない。生成物の性狀を示すと第 15 表の如くである。

第 15 表　エシレンによるイソブタンのアルキレーション化生成物の試驗成績
(Pilot Plant)

試　　料	A デブタナイズしたアルキレート	B ネオヘキサンを除いた殘部	C* ネオヘキサン溜分	D** 輕質溜分を加へたもの
オクタン價(ASTM)	82.5	78.4	100.2	99.6
API比重60°F	73,2	67.7	76.6	75.6
レイド蒸氣壓，lb/ロ″	7.6	6.9	6.9	6.4
蒸溜性狀，ASTM:				
初溜點，°F	118	116	128	129
5%溜出溫度，°F	129	146	134	139
10%　〃	136	149	139	146
20%　〃	142	158	143	150
30%　〃	146	166	146	154
40%　〃	151	175	151	160
50%　〃	157	186	156	164
60%　〃	166	199	166	176
70%　〃	180	215	179	193
80%　〃	206	236	200	209
90%　〃	268	273	217	221
95%　〃	310	325	222	230
乾　點	370	399	258	282
10%及び50%溜出溫度の和			295	310

*　ネオヘキサン溜分の 60 容と酸處理 C_7～C_8 溜分 (165°F～243°F) の 40 容との混合物。オクタン價は 3cc の四エチル鉛/1ガロンを添加したものである。
**　ネオヘキサン溜分の 50 容と酸處理 C_7～C_8 溜分 (165°F～243°F) の 50 容との混合物。オクタン價は 3cc の四エチル鉛/1 ガロンを添加し Army 法によつて測定したものである。

ネオヘキサンは特に加鉛効果が大であると云はれてゐる。

IV　結　　　語

航空燃料に於けるオクタン價の重要性が認識せられたのは比較的新しいことであるのにも拘はらず，高オクタン價燃料を製造する方法は極めて短い期間の間に長足の進歩を遂げて，今日では航空燃料として或特定の化合物が合成せられて使用せられる域に達してゐるのであつて，從來自然に産出する原料に簡單な加工をする程度に止つて居た燃料工業の面目を一新せしめ，燃料工業をして新しく一つの重要な合成化學工業の一部分として登場せしめ來たつたと云ふことが出來る。

而るに何と云ふても，この工業は歴史が新しいのであつて，研究を要すべき問題が非常に多數殘されてゐるのである。

上に述べた各種の方法は既に米國に於いて工業化されてゐるものであるが，この改良法を考へて見ても無數の問題が存在する。

叉更に新しい方面を考へて見ても，直鎖炭化水素を簡單に異性化してイソ構造を有するものに變化せしめる方法は無いものだらうか。叉今日迄餘り使用されてゐない2.3-ヂメチルブタン，トリブタン等を如何にして合成するか。其他航空燃料に關して研究を要する重要な問題は限り無く存在するのであつて，今後の華々しい發達が期待されるのである。

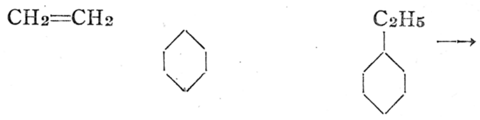
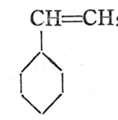
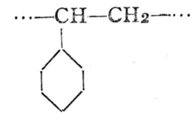
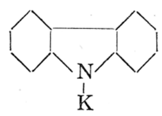
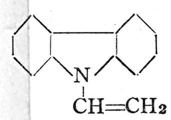
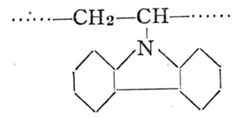
叉今迄述べた方法は主に米國に於いて發達した方法であつて，其原料は何れも石油工業の廢瓦斯より得られてゐる。米國はその大規模な石油工業の爲めに，この資源を極めて豊富に持つてゐるのであつて，オクタン價86の燃料ならば年2700萬瓩を，叉オクタン價100の燃料でさへ300萬瓩を製造するのに困難がないと云はれてゐるのであるが，我國の問題として考る時は，高オクタン價航空燃料の原料を石油工業の廢瓦斯に求めることは望むことが出來ないのであつて，我國で得られる資源より上に述べた様な化合物を合成することが考究されねばならない。これは我國の化學者に課せられた重要な問題であつて，勿論今日の情勢に於いて萬全の方法が講ぜられてゐるのであるが，この方面の進歩は一日として停止する處が無いのであるから，一層の努力を必要とする處である。　　　　（終り）

閉　會　の　辭

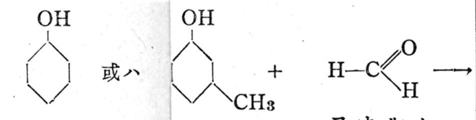
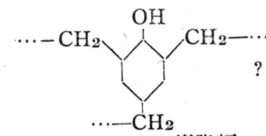
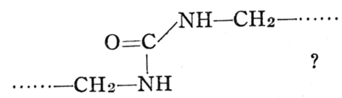
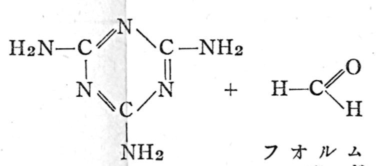
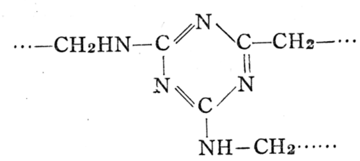
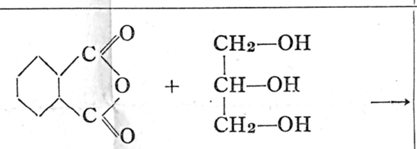
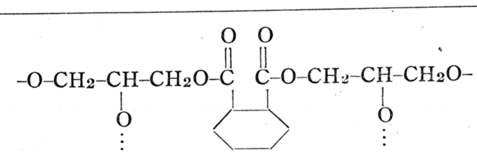
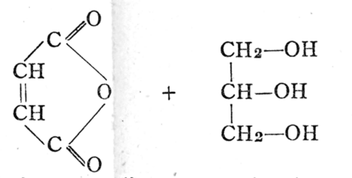
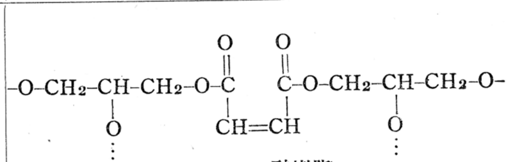
種　田　健　藏

本日は有機合成化學研究所の披露の目的で講演會を開きました所，多數御來會下され且長時間に亙り御静聽を煩はしました事を厚く御禮申上ます。當研究所の將來に對しては東洋紡績株式會社に於きまして是の上とも萬全の力を盡すつもりでありますが各位に於かせられましても何卒御援助をして頂きたいと存じます。では是で閉會と致します。

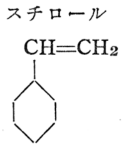
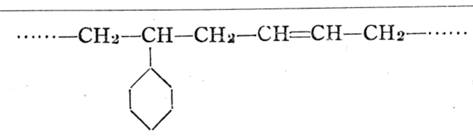
合成樹脂，ゴム，纖維等に關係有る重要高分子化合物

15	エチレン + ベンゾール ⟶ エチルベンゾール  ⟶	スチロール  ⟶	 ポリスチロール (Trolitul, Styron, Styroflex)
16	酸化炭素 + 水素 ⟶ イソブタノール ⟶ 石油ノ瓦斯 ⟶ イソブタン ⟶	$CH_2=C(CH_3)_2$ イソブテン ⟶	……$-CH_2-C(CH_3^{*})(CH_3)-$…… ポリイソブテン (Oppanol, Vistanex)
17	カルバゾール加里 + アセチレン ⟶ カルバゾール加里 + 鹽化ヴイニル ⟶ 	 ヴイニルカルバゾール ⟶	 ポリヴイニルカルバゾール (Luvican M 150)

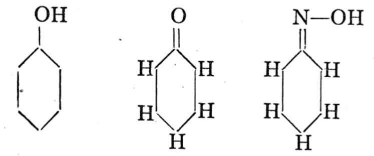
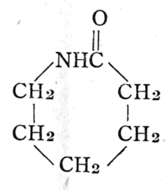
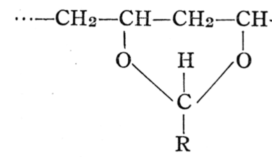
B. 三次元的重合體

18	石炭タール ⟶ ベンゾール ⟶ 石炭酸 酸化炭素 + 水素 ⟶ メタノール ⟶ フォルムアルデヒド	 石炭酸　クレゾール類　フォルムアルデヒド ⟶	 ベークライト樹脂類
19	炭酸瓦斯 + アンモニヤ ⟶ 尿素 フォルムアルデヒド	$CO(NH_2)_2$ 尿素 或ハ $CS(NH_2)_2$ チオ尿素 + $H-CHO$ フォルムアルデヒド ⟶	 ボロパス
20	カーバイド + 窒素 ⟶ 石灰窒素 ⟶ メラミン フォルムアルデヒド	 メラミン　フォルムアルデヒド ⟶	 メラミン樹脂
21	ナフタリン $\xrightarrow{\text{空氣酸化}}$ 無水フタール酸 油脂類 $\xrightarrow{\text{鹼化}}$ グリセリン、	 無水フタール酸　グリセリン ⟶	 グリプタル樹脂，アルキド樹脂
22	ベンゾール $\xrightarrow{\text{空氣酸化}}$ 無水マレイン酸 グリセリン	 無水マレイン酸　グリセリン	 マレイン酸樹脂

C. 共重合體の數例

23	鹽化ヴイニル + 醋酸ヴイニル $CH_2=CHCl$　$CH_2=CH-OC(=O)-CH_3$	⟶	……$-CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH(OOCCH_3)-$…… Vinylite V (Vinyon)
24	スチロール + ブタヂエン 　$CH_2=CH-CH=CH_2$	⟶	 Buna S
25	アクリルニトリル + ブタヂエン $CH_2=CH\cdot CN$　$CH_2=CH-CH=CH_2$	⟶	……$-CH_2-CH(CN)-CH_2-CH=CH-CH_2-$…… Buna N, Perbunan

A. 合 成 線 狀 重 合 體

番號	原 料	單 量 體		重合體の構造單位並に名稱
1	ベンゾール ⟶ フエノール ⟶ シクロヘキサノール ⟶ アヂピン酸 アヂピン酸 ⟶ ヂニトリル ⟶ ヘキサメチレンヂアミン	$HOOC(CH_2)_4COOH$ + $H_2N(CH_2)_6NH_2$ アヂピン酸　ヘキサメチレンヂアミン	⟶	…—$NHCO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NHCO$—… ナ イ ロ ン
2	ベンゾール ⟶ 石炭酸 ⟶ シクロヘキサノン ⟶ オキシム ⟶ 	 カプロラクタム	⟶	…—$CONH$—$(CH_2)_5CONH$—… (Perlan ?)
3	エチレン ⟶ エチレンクロリド等, 多硫化ソーダ	Cl—CH_2—CH_2—Cl + Na_2S_4 エチレンクロリド　多硫化ソーダ	⟶	……—CH_2—CH_2—S—S—……(各 S に =S) チオコール類
4	アセチレン + 醋酸 ⟶	CH_2=CH—O—$C(=O)$—CH_3 醋酸ヴイニル	⟶	……—CH_2—$CH(OOCCH_3)$—…… ポリ醋酸ヴイニル (Gelva, Vinylite A, Mowilithe)
5	ポリ醋酸ヴイニル $\xrightarrow{\text{酸或はアルカリ鹼化}}$			……—CH_2—$CH(OH)$—…… ポリヴイニルアルコール (Polyviol, Vinarol, 合成一號 B)
6	ポリヴイニルアルコール $\xrightarrow{\text{アルデヒド處理}}$ R—$C(=O)H$			 ポリヴイニルアセタール (Formvar, Alvar, Butvar, 合成一號 A)
7	アセチレン + 鹽酸 ⟶	CH_2=$CHCl$ 鹽化ヴイニル	⟶	……—CH_2—$CH(Cl)$—…… ポリ鹽化ヴイニル (Vinidur, Koroseal, Igelit PCU, Mipolam PCU)
8	ポリ鹽化ヴイニル $\xrightarrow[Cl_2]{\text{後鹽素化}}$			…—CH_2—$CH(Cl)$—$CH(Cl)$—$CH(Cl)$—CH_2—$CH(Cl)$—… 後鹽素化ポリ鹽化ヴイニル (Igelit PC, PC 纖維)
9	アセチレン ⟶ モノヴイニルアセチレン $\xrightarrow{\text{鹽酸}}$ $CH{\equiv}CH$　CH_2=CH—$C{\equiv}CH$	CH_2=CH—$C(Cl)$=CH_2 ⟶ クロロプレン		…—CH_2—CH=$C(Cl)$—CH_2—… ネオプレン
10	アセチレン ⟶ モノヴイニルアセチレン $\xrightarrow{\text{水素}}$	CH_2=CH—CH=CH_2 ⟶ ブタヂエン		…—CH_2—CH=CH—CH_2—… ブ ナ
11	アセトン + 青酸 → アセトンシアンヒドリン $\xrightarrow[\text{硫酸}]{\text{メタノール}}$ $(CH_3)_2C$=O　HCN　$(CH_3)_2C(OH)CN$	CH_2=$C(CH_3)COOCH_3$ メチル・メタクリラート	⟶	……—CH_2—$C(CH_3)(COOCH_3)$—…… ポリ・メチル・メタクリラート (Plexiglas, Lucite)
12	エチレン $\xrightarrow{\text{鹽素水}}$ クロルヒドリン $\xrightarrow{\text{青酸ソーダ}}$ シアンヒドリン $\xrightarrow{\text{脫水}}$ CH_2=CH_2　$CH_2(Cl)$—$CH_2(OH)$　$CH_2(CN)$—$CH_2(OH)$	アクリルニトリル CH_2=CH—CN	⟶	……—CH_2—$CH(CN)$—…… ポリアクリルニトリル
13	シアンヒドリン + アルコール ⟶ $CH_2(CN)$—$CH_2(OH)$　ROH	アクリル酸エステル H_2C=CH—$COOR$		…—CH_2—$CH(COOR)$—… ポリアクリル酸エステル (Acryloid, Acronal)
14	エチレン CH_2=CH_2 或は 鹽化ヴイニル CH_2=$CHCl$ + 鹽素 Cl_2 → 1,1,2-三鹽化エタン $CHCl_2$—$CHCl$ ⟶	CH_2=CCl_2 鹽化ヴイニリデン	⟶	…—CH_2—CCl_2—… ポリ鹽化ヴイニリデン (Saran)

日本化學纖維研究所・有機合成化學研究所

合同第一回講演會

昭和 16 年 10 月 14 日

會場　大阪綿業會館

過去一年間の研究成績概要

喜　多　源　逸

日本化學繊維研究所が設立されて滿5ヶ年になり研究事業が順調に進行して居るが，昨年東洋紡績株式會社の寄附金により有機合成化學研究所が新に設立され，兩研究所聯絡の下に纎維工業を中心として合成樹脂，合成ゴム等の重要有機合成化學工業に進出し得る様になり，研究に從事する當事者としては研究上多大の便宜を得，感謝に堪えない所であると共に，其責任の重きを感ずる。幸ひ多年間に蓄積された力によつて所期の目的達成に努力する覺悟であるが相變らず各位の援助を希望する。

本講演會は兩研究所合同講演會の第一回になつて居るが，日本化學繊維研究所としては第6回に當る。例によつて私から過去1ヶ年間の研究成績の概要を報告したいと思ふ。

合成纎維に關する研究

昨年來財團法人有機合成化學研究所が設立せられ，また本年初頭財團法人日本合成纎維研究協會高槻研究室並に高槻中間試驗工場が京都帝國大學内に設置せられ合成纎維に關する研究は一段活潑になつた。

ポリアマイド系合成纎維

昨年度の本會講演會に於て，小田，目代，石原，森下はアジピン酸とヘキサメチレンダイアミンよりするナイロンの合成，並に當研究室の創案になるポリチオ尿素型合成纎維等に關し幾分詳細に報告したが，其後 I. G. 社の請求になる伊太利特許 373977 に依る ε-カプロンラクタムより ポリアマイドの合成並に纎維の製造が興味有る様に思はれたので是に關し實驗を行ひ，實際非常に好望である事を知つた。其の研究結果の一部は本年八月の理化學研究所の講演會に於て報告したが，其後本邦の他の研究機關に於ても是が研究が行はれ，非常に有望視されて居る様である。

當研究室に於てはアヂピン酸，ヘキサメチレンダイアミン及カプロンラクタム三者の混合重合體が興味ある性質を示す事に着目し，此方面に於て幾分詳細な研究を行つた。其結果の大要は本日午前小田，目代，石原，戸倉等の名に依つて報告した。

ポリアマイドに關する研究は原料，中間體其他の合成に關し可なり詳細に行はれて居るが，重合反應に關する物理化學的な事項，例へば重合速度，アミド化平衡成立の有無其他は現在迄殆ど明にされて居ない。櫻田及共同研究者は目下此方面の研究を行つて居る。

合成一號に關する研究

一昨年ポリヴイニルアルコール系合成纖維たる合成1號をはじめて發表した時には，軟化點並に熱水に對する抵抗性の弱いのが缺點であつた。其後1年間の研究に依り軟化點は數十度上昇し熱水に對する抵抗性も増大し，90℃の水中に於ても殆んど軟化性を示さないようになり其結果を昨年度の本講演會に於て發表したのであるが，其時の製品は沸騰水中で長時間耐へる事は出來なかつた。其後間もなく沸騰水に對する抵抗性も充分增大せしめ得るに至り其結果は昨年十二月の化學研究所の講演會に於て報告したが，其當時の製品は褐色に着色して居た。一般被服纖維としては白色の纖維が要求せられるのは當然であり，李，川上等は其後此目的に對し熱心に研究し遂に是に成功した。其結果は本日川上より詳細に報告せられる筈である。其間紡絲法，特に紡絲に於ける緊張，延伸等に關し系統的な研究を開始し，エンドレスの纖維であれば容易に强度 5g/den.， 伸度 17% 以上のものが得られる事を明にする事が出來た。其結果も本日簡單に川上より報告する。

ポリヴイニルアルコール系の合成纖維に關しては多數の研究者を配當し，各方面から之が研究を進めてゐる。

ポリ醋酸ヴイニルのアルカリ鹼化並に酸鹼化の機構に關しては，櫻田，森川，大幡，木下等が研究を行ひ，過去1年間に2.3の機會に是を報告したが，本日はポリヴイニルアルコールの製造に直接關係した部分を道堯より報告する。

ポリヴイニルアルコール水溶液を紡絲液に用ひる時，是は紡絲液成分自

身はヴイスコースと異り化學的には安定であるが，コロイド化學的には不安定であり，紡絲液の放置卽ち所謂熟成に依り顯著な粘度變化を示す。其結果は本日金原より報告する。

紡絲並に氣體中に於ける熱處理に關しては上述の如く川上より報告するが，濃厚鹽類水溶液に依る熱處理も或程度有効と思はれる。（是はカネビヤンの製造に採用されて居る方法であると考へられるが）其結果も本日簡單に人見より報告する。

熱處理後のフオルマリン處理に依るフオルマリン結合量の問題も重要であるが，其定量法，實際の結合量等に關しては長井より報告する。

フオルマリン處理以外の後處理法卽ちエステル化或はアルデヒドに依る處理等も目下各方面より研究中であるが，本日はベンズアルデヒドに依るアセタール化のみに關して報告する。

斯の如く各方面よる詳細なる研究を行ふ一方，中間試驗の方も日本合成纎維研究協會の經費で其計畫は着々進行中で，工場の建築は既に完成し，目下機械の据附中で本講演會が終れば一部の運轉を開始し得る豫定であり，本年度内にはフルに運轉し得ると思ふ。

同中間試驗工場はポリ醋酸ヴイニルの鹼化以後を行ふものであり，醋酸ヴイニルのモノマーの製造重合等に關しては目下小規模に岡村，野間等が研究中である。

其他の合成纎維に關する研究

Pe Ce纎維，及ヴイニヨン等は純ポリ鹽化ヴイニルでなく，所謂廣義の共重合體よりなつて居る。純粋物を用ひず共重合體を用ひる理由は溶解性其他色々あげる事が出來るが單に Pe Ce 纎維やヴイニヨンを模倣するのみではそれが簡單且容易であつても眞の技術の進歩には沿はない。

當研究室に於ては松田，松本等がポリ鹽化ヴイニルの光重合，接觸重合，乳化重合，紡絲等に關し研究中で，其一部は化學研究所の講演會等に於て報告した。

井上はメタクリル酸系の種々の化合物卽メチル，エチル，イソプロピル，ブチル，イソブチルエステル，メタクリルニトリル等の重合並に共

重合に關し系統的な研究を行つて居る。其結果も斷片的に種々の機會を發表したから本日は省略するがメタクリルニトリルは種々の點から見て殊に興味深い。

メタクリル酸メチル重合體の紡絲に關してはさきに塚原が簡單に乾式紡絲に關して研究報告したが，目下引續き森田が同方面の研究を行つて居り，其重點は先づ Polymethylmethakrylat を單獨に用ひ，分子重合度，分子排列變化に依り如何なる程度迄其品質を向上特に脆弱性を克復し得るかと言ふ點に置いて居る。

是と同意味の研究を目下純ポリスチロールを用ひて行ひつつある。

ポリスチロールと關聯あるヴイニル重合物に關しては小田，由良等が種々の重合體を合成して絕緣材料としての外に纖維原料としての適否を檢討して居る。

醋酸纖維に關する研究

化纖式醋酸人造纖維製造に關する準中間試驗は櫻田，古川，道堯，陶山，横幕等に依り行はれたが，連續的な準中間試驗は昨年度の報告をもつて一段落とし，目下横幕が小規模の試驗を續行中で，例へば昨年隅田の報告した捲縮を有する人造纖維を醋化すると捲縮の諸性質は向上し興味ある製品が得られる。

谷口は醋酸纖維素の分析法に關し研究し，重要な結果を得，目下試驗法の制定に關係ある諸種の試驗，醋酸纖維素或は纖維素のフォルマリン化に關する研究を行ひつゝある。

基礎的研究

絲狀分子の溶液に關する研究

櫻田，野間は種々の合成化合物絲狀分子溶液の構造粘度，粘度と濃度の關係等に就て研究し， 其結果の一部は昨年12月の理化學研究所の講演會で報告した。また稀薄溶液の粘度と分子重合度の關係を吟味して，粘度，分子重合度の關係をあらはす一般式を誘導した。其事に就て本日午前櫻田が簡單に報告した。

分子重合度，分子の形狀等を尙明にする目的で谷口は目下擴散に關する

研究を行ひつゝある。

合成高分子化合物のX線圖的研究

天然高分子化合物たる纖維素に關しても淵野，田中はそれに對するヒドラヂンの作用，纖維素 IIIの生成，纖維素 IIIに對するアルカリの作用等に關し研究し其結果は本年6月の理研の講演會で報告した。

合成高分子化合物に關するX線圖的研究は今迄の研究結果を一括して理研彙報に掲載する豫定である。

第1報は纖維狀 Polystyrol, Polyvinylacetat, Polymethylmethakrylat の X線圖に就て，第2報は Polyvinylalkohol の X線圖と其ゴム狀彈性，第3報は纖維狀 Polyvinylacetal の X線圖，第4報は合成纖維 Pe Ce-Faser 並に Vinyon の X線圖に就てと題し櫻田，淵野の名で10月號に發表した。

淵野は之等の研究に於て合成高分子物のX線圖を高溫に於て撮影する必要を感じ，高溫X線カメラを組立て，先づナイロンに關して研究を行ひ，150°附近の溫度に於て變態の轉移に起る重要な事實を發見した。其結果は本日午前に報告せられた如くである。其他高溫カメラを用ひアゼライン酸とヘキサメチレンダイアミンよりのポリアマイド，カプロラクタムのポリアマイド等に關し研究を行つて，特に低溫延伸等に直接關聯して興味有る結果が得られたのであるが時間の關係上別の機會に報告される豫定である。

ポリヴイニルアルコールの熱處理と關聯してX線圖的の研究を行つたが，それは淵野が午後簡單に報告する豫定である。

纖維の彈性的性質に關する研究

此問題は主として辻及共同研究者が擔當して研究を行ひ，昨年度に於ては室溫から100°迄の試驗しか行ひ得なかつたのであるが，現在では300°の高溫迄試驗を行ひ得るに至つた。其結果は理化學研究所並に化學研究所の講演會に於て報告した如く，合成纖維の性能試驗として重要なばかりでなく，其構造に關し有力な資料を提供し，纖維の品質向上に對して具體的な指針を與へる。

辻は同裝置を更に改良して種々の溫度の液體中に於ける纖維の彈性的性

質を測定する事を可能ならしめた。本日はポリヴイニルアルコール纖維の溫水中に於ける諸性質に關し報告するが，純ポリヴイニルアルコール纖維から合成1號Aへ，　合成1號AからBへと如何に其性質が改良されたかが明に知り得られる。

櫻田，辻は纖維の彈性並に可塑性を示す力學的模型に關し研究し，其に關しては本日午前簡單に說明したが，力學的模型より更に分子的模型へと研究を進めたい意向である。

未だ纖維の彈性に關する基礎的研究と十分の連繫を得るに至つて居ないが古川が苦心製作した Hennig 型の屈曲試驗機はやうやく相一致した結果を與へ得るに至つた。それに關しても本日午前簡單に報告したが近い將來に是等の結果と彈性に關する研究結果が，理論的並に實驗的に連絡して來る事が期待される。

小西は昨年度に引續き織布の摩擦試驗を行つたが，それに關しては午前に報告した。

ヴイスコース人造纖維

一昨年及昨年の本講演會に於てヴイスコース二浴式紡絲方法を發表し，高强度纖維及捲縮纖維の得られることを報告した。此方法は其後本邦の諸工場に於ても實用に供せられスフ品質改善上に役立てられて居る。今回は直接此の問題に就ては報告しないが，基礎的及實際的事項に就て尙研究を行つて居るので何れ別の機會に報告出來ると思ふ。

上に述べた二浴式緊張紡絲方法は分子配列の向上に對して大變有効であるが纖維の品質改善の今一つの方面として纖維を構成する分子の大きさを增すことが必要である。此點に關してはパルプ製造上の技術も亦重大である。一方人造纖維の側から言ふと，アルカリ纖維素の老成を廢止するか，或は短縮して所謂高重合度の纖維を作ることが問題となる。無老成ヴイスコースの性質及紡絲に就ては最近の急激な關心に魁けて既に拾數年前（昭和3年頃）から我々の研究室で屢々研究課題として取上げ，其業蹟は數次報告された。また本講演會に於ても堀尾，永田，於田の3名により2回に亙り報告され，また其席で報告しなかつた研究結果は他の機關雜誌に發表

した。而して無老成ヴイスコースの種々な性質が詳しく檢討されると同時に，重合度さへ高めれば夫だけで直ちに纎維の種々な性質が刻明に變化するものでないことが示された。尙今回は堀尾，於田，近土の3名の研究として二浴緊張法をも採用し老成程度が纎維の强伸度其他に及ぼす影響に就き，また隅田により紡絲方法の影響につき報告することになつて居る。

纎維の品質改善は引いては織物の品質向上を齎す所以となるが．一方製品織物自體を加工して品質の改良を計ることが出來れば實際問題として大變能率のよい方法であることは言ふ迄もない。此の點に關して第3回化纎講演會に於て小西により發表せられたチオ尿素を用ゐる合成樹脂加工が極めて有效であることが認められた。卽ち製品の强さが著しく增大するだけでなく，摩擦耐久性も向上する。但し此際に織物の性能試驗として耐久性の評價方が重大であることが昨年も同君によつて說明されたが今回は之に關聯し摩擦試驗の結果に就き報告する。

蛋白人造纎維

纎維素以外の重要な天然高分子物質として蛋白を擧げることが出來る。蛋白人造纎維に關しては當研究室に於て拾數年前から再生絹絲の研究を行つて居つた。然るに其後ラニタールの發表以來蛋白人造纎維に對する世界の關心が急に高まり，本邦でも小規模乍ら之の製造が工業化されるに至つて居る。本講演會に於ては今迄に蛋白人造纎維に就て一度も報告しなかつたが，旣に數年前岡村等により大豆及魚肉蛋白人造纎維製造の研究が行はれ，其結果は他の機關に發表した。今回は隅田から大豆蛋白人造纎維製造に關する同君等の研究結果を槪括して報告することになつてゐる。蛋白人造纎維は製造技術上尙解決を要する點が多く殘されて居るが，纎維資源を廣く求める意味に於て考慮を拂ふべき大事な課題であると思はれる。

パ　ル　プ

ヴイスコース人造纎維の重要性に關聯し，原料パルプ資源の擴充の必要なことは一昨年及昨年の本席に於て述べた所である。今回は此問題に就て講演はしないが力を注いで居る事項の一つである。

落葉松及赤松等の樹脂材から人纎パルプ及製紙パルプを製造する點に關

しては福田，木元等が研究を行ひ，特に落葉松に就ては亜硫酸法で蒸解され難いものも，硫酸鹽等では容易に蒸解され，且つ夫から人纖パルプを製造し得る可能性が示された。其結果は昨年の本會にも發表したが尙研究を續行して居る。

次に稻藁の利用に就ては故木村君の浩瀚な研究が發表されたが其後斂等に依つて更に製紙の實際問題に關し研究が纒められた。昨年の本會に報告した以降の研究と共に近く別の機關に發表する。

濶葉樹の利用はパルプ資源擴充の上に極めて重大である。最近濶葉樹と針葉樹の混合パルプ（但針葉樹の方が大部分を占めて居る由であるが）が工業的に製造される樣になつた。

當研究所に於ても數年前から濶葉樹パルプの製造の研究に着手し，北海道產ブナ，イタヤカヘデ，白樺から人纖パルプを作る研究が斂，福田，橋倉等に依つて行はれ，濶葉樹單獨の人纖パルプの性能に就き種々檢討を加へた。濶葉樹其他代用パルプの研究に於ては人造纖維を作る工程をも共に觀察して初めて意義深いものである。本研究所に於ては特に此點がよく實行されて居る。濶葉樹人纖パルプに於ては纖維の短小，化學的組成の特異性，多量の柔軟細胞の混入及腐蝕等の爲にパルプ及人造纖維製造工程中注意を拂はねばならぬ點を指摘した。此樣な點に就ては之までに殆ど研究が發表されてゐない。

またパルプと人造纖維製造工程との關聯の重大性に鑑みパルプの種々な性能試驗が行はれて居る。尙パルプ製造に關聯した基礎的問題である木材の成分及組織に關し斂及近土等が研究を行つて居る。此等の研究を通じて纖維資源の擴充に貢獻すべく努力して居る次第である。

合成樹脂に關する研究

合成樹脂に關しては古くからベークライトやポロパスに就て研究して居つたが，近年は高周波絕緣體としてスチロールの研究を行つて居つた。無電用の絕緣體として電氣的性質がスチロールは理想的のものであるが軟化點の低い缺點を持つて居る。

小田は先年から此改善に就て努力して居るが，ヴイニル型の新化合物を

數種合成し，其から此目的に適する重合物を得る事を研究して居る。此事に就ては合成纖維の場合にも述べた。

宍戸は先年から AXF と呼ばれて居る新種の合成樹脂の生成機構に就て研究して居るが所期の目的を達成し得るに至つた。

此等に就ては午前に報告せられた通りである。

合成ゴムに關する研究

合成ゴムの研究も有機合成化學研究所の研究の重要な一項目になつて居る。本研究に就ては古川が中心となつて昭和12年頃から着手されて居る。今回の講演會に就ては乳化重合に關し一部のみ報告したが，此機會に之迄の研究結果の概要を述べて置きたいと思ふ。

最初基礎的研究として先づ原料物たるブタヂエンの合成工程の比較檢討を行ひ，その結果アセチレンよりモノヴイニルアチレンを經て次でブタヂエンとする所謂ヴイニルアセチレン法がアセチレンより僅か二工程で且化學反應式より見て最も合理的な方法として工業的に甚だ有望な事を知つた。當時この方法は外國に於ても未だ全然研究がなかつたもので當研究室に於てそれ以來非常に詳細な研究を行つた。例へば主要反應であるブタヂエンの收量は次の如く增力してゐる。

研究時	方法	還元收率	アセチレンよりブタヂエンの收率
昭和13年	氣相接觸還元法	40%	32%
〃 〃	液相接觸還元法	65%	52%
昭邦14年	亞鉛末還元法	95%以上	80%以上
昭和14年—昭和15年	電解還元法	95%以上	80%以上

實驗室的には極めて簡單で好收率の結果を得たので取敢へず日產5kgの製造裝置を設置し以後3ヶ年にわたり十數回の製造試驗を行ひ，更に並行してブタヂエンの精製重合，ガスの捕集，濃縮等の細部にわたり研究がなされた。その中重要な箇所を述べると次の通りである。

1. モノヴイニルアセチレンの製造試驗

アセチレンの重合條件を詳細にわたり檢討し，又これを理論的に解明し副反應物を出來得る限り小ならしめた。又この工程中反應ガスよりモノヴ

イニルアセチレンガスを分離する事が厄介な事であるが深冷法の困難な點あるに鑑み，種々改良を加へ，深冷吸收法を完成した。その他反應器の設計についても研究を進めてゐる。

2. ブタヂエンの精製

本法によるブタヂエンは濃度高く（95%以上）濃縮工程の手數がないが，重合に有害なるアセチレン系炭化水素が殘存するのが工業的に見て障害と考へられてゐたが，ナトリウム精製法，ソーダアミド精製法，ナトリウム合金精製法の完成を見，更に最近はアセタール化法を發見し，極めて容易となつた。即ち他法の如く低溫精密分離，吸收，吸着，追出等の手數もなく簡單な洗滌塔の一回の通過により充分であり，精製に關する限り寧ろ他の方法より有利となつた。

3. 重　合　工　程

乳化重合法，ナトリウム重合法を基礎的に研究し，重合工程中に起る二次的重合の防止によるゴムの品質劣化の原因及防止法を研究中である。例へば重合抑制劑として1,2の優良なものが得られ，又最近は新しい加硫機構を有する合成ゴムの研究に1,2の成果を見た。ナトリウム重合法は操作が危險なため，工業的に困難とされてゐるが，これはナトリウムと鉛の合金を使へば危險少く且粉末狀なるため，極めて均質なる高重合度の生ゴムを得る結果となつた。

以上實驗的の興味ある結果を得るに至つたので昨年より最後の中間試驗として日産50キロの試驗工場を建設する事となり， 化學研究所及有機合成化學研究所の仕事としてこの建設に附屬する種々の設計上の研究を詳細に檢討する事となつた。この機械裝置に關する研究は合成ゴムに於ては極めて廣範圍に渉り，甚だ面倒な仕事であるが，之を精密に行はねば工業的に實施して困る所が頗る多いのは勿論である。設計研究も一應主要部を終り，又建設も進行中である。（終）

纖維の彈性並に可塑性を示す力學的模型

櫻田一郎，辻和一郎

1. 力學的模型の説明

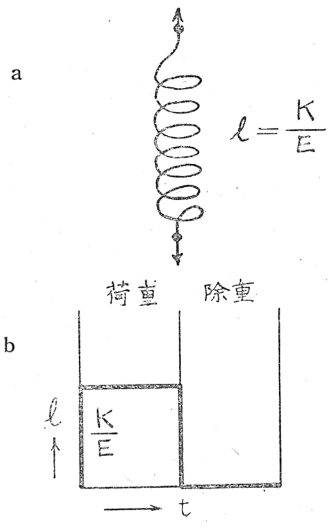
纖維其他是に類似の物質の彈性並に可塑性を示す力學的模型は 1902 年に既に J. H, Poynting 及 J. J. Thomson に依り提出されたが (Properties of Matter, London 1902)，遙か是より後に J. M. Burgers は是に就て數學的な取扱ひを行ひ (First Reports on Plasticity and Elasticity, Amsterdam 1935)，R. Houwink も其著書に於て力學的模型の有効なる事を述べて居る (Elastiz., Plastiz. und Strukt. der Materie, Dresden, 1938)。また最近 W. Holzmüller 及 E. Jenckel も興味有る考察を行つた (Z. Physikal. Chem. A, 1940, 186, 359)。

彈性及可塑性をあらはす爲の力學的模型はバネと多孔性ピストンの組合せよりなるものである。第 1 a 圖に示したようなバネに K なる一定荷重を加へるとバネは瞬間的に

$$l=\frac{K}{E}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

で與へられる長さ l だけ伸びる。但し K は力（荷重）であり E はバネの常數である。此式と Hooke の法則との形式上の類似はまづ注目されるべきである。バネは荷重 K で l だけ伸長すれば，荷重が一定である以上時間が經過しても l には變化がない。荷重を取り去れば其瞬間に伸長は完全にもとに回復し l=0 となる。その關係は第 1 b 圖に示す如く

第 1 圖



である。

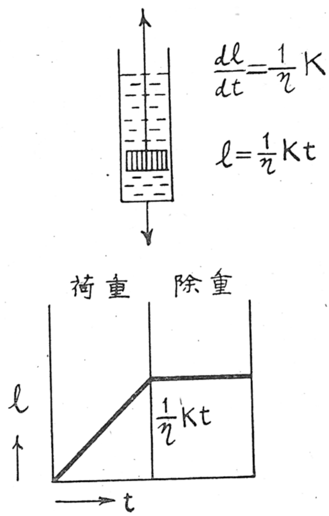
次は第２ａ圖に示す如く，油を滿された圓筒中に置かれた多孔性ピストンである。是にＫなる力を作用せしめるとピストンは次式で與へられる速度で移動する。

$$\frac{dl}{dt}=\frac{1}{\eta}K \cdots\cdots(2)$$

第　2　圖

a

b



ηはピストンの運動に對する抵抗であり，此場合には油の粘度を意味する。Ｋが一定の時は

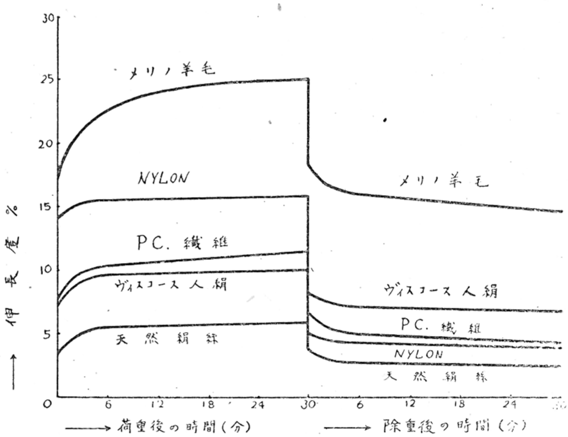
$$l=\frac{1}{\eta}Kt \cdots\cdots(3)$$

で時間の増加につれて，それに比例していくらでも伸長する。力を取り去れば其儘の變形が保たれる。卽第２ｂ圖に示す如くである。

實在の纖維に一定荷重を加へ其纖維の伸長の時間的變化を測定し一定時間後荷重を取り去り其伸長の回復を測定すると第３圖のような曲線が得られる。第３圖は既に以前に發表された根岸氏の報告に依るもので數種の纖維に關する例が示されて居る。荷重は各纖維の切斷荷重の約 60% である。此荷重並に除重の兩曲線の傾向を第１ｂ圖並に第２ｂ圖と比較する迄もなく，單一バネやピストンは是等の實相と隔る事遠いものがある。

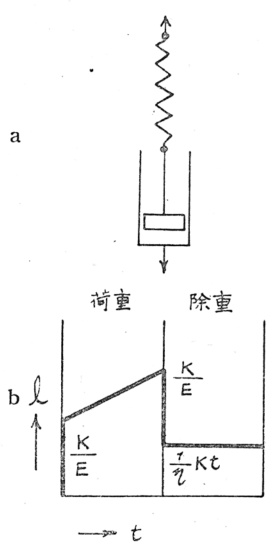
是等の實相をよりよくあらはす爲にバネとピストンの種々の組合せが考へられる。普通に考へられて居るのは直列と並列の場合である。第４ａ圖のような直列の場合にやはり一定荷重Ｋを加へるとするとバネは瞬間的に式(1)で示されるだけ伸長し，ついで(2)或は(3)式で示されるような恒速度の卽直線的な伸長が起る。除重すれば瞬間的にバネはもとへ回復し，最初にバネが伸長したゞけ收縮し，其後は時間が經過しても纖維の長さは一

第 3 圖



定である。これは第4b圖に示す如くである。第4b圖は幾分第3圖に近いが時間的に伸長する部分が直線的である事，除重に際し瞬間的に伸長が或程度回復し，それ以後收縮が全く起らない點に於て實在の場合と異つて居る。此直列の場合は Maxwell の取扱つて居る最も簡單な elasto-viscous な物質の變形の例に相當して居る (J. C. Maxwell, Philos. Mag. IV, 1867, **35**, 134)。

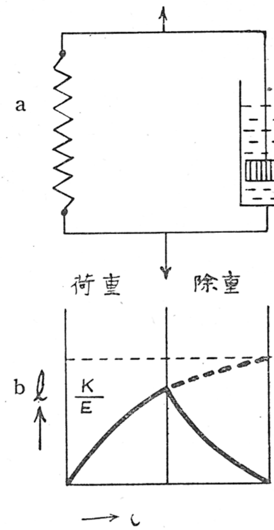
第 4 圖



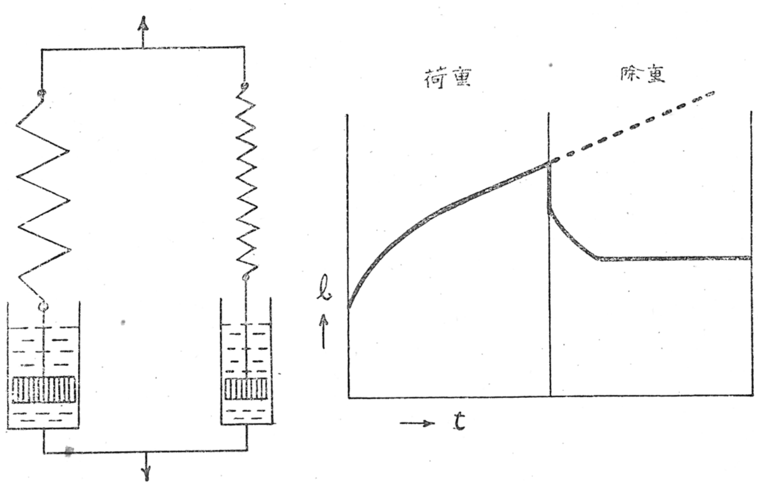
次は第5a圖に示すような並列の場合であるが，此時には運動に對し抵抗性の有るピストンがバネに並列して居るからバネは瞬間的には伸長し得ない。第2式で規定されるピストンの動きに支配されてバネも伸長する。ただ此場合力はバネとピストンの兩者に負擔されるから2式のKはtに無關係な恒數ではなくtと共に變化する。したがつて伸長，時間曲線は第5b圖に示す如く最早直線でなく一つの曲線となる。此點は實際の例と一致するが，實際の場合には瞬間的に可なりの伸長が起るのに此場合はそれが起らないといふ點で根本的に異る。除重の場合は荷重の場合と同樣の形の曲線を逆に傳つて伸長は0に達する。0に達すると云ふ點に於てもまた實際の一般的曲線第3圖と異るわけである。

より實在の場合に近からしめん爲に W. Holzmüller と E. Jenckel は (Z. Physikal. Chem. A, 1940, 186, 359) バネとピストンの直列したものを第 6 a 圖の如く 2 個並列せしめたのである。但し各バネの常數及ピストン圓筒中の油の粘度はそれぞれ異る。此場合の荷重，除重曲線は第 6 b 圖に示す如くである。Holzmüller等は此模型は彼等が以前研究したガラス様ゼレンの場合に大體よく適合する事を示して居る。實在の纖維の場合にも此曲線はよく似て居るが根本的に不都合に思へる點がある。それは長時間後に荷重曲線は直線となり一定の速度で無限に伸長する傾向を示す事である。

第 5 圖



第 6 圖

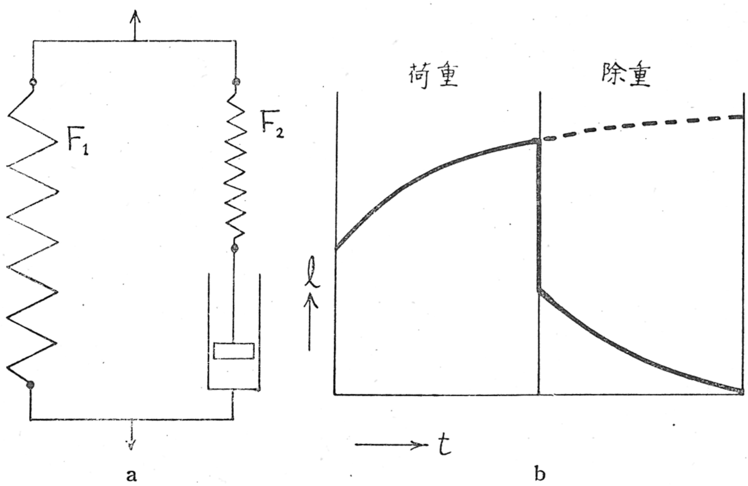


a　　　b

是は兩方のバネにピストンが附いて居るから理論的に考へて當然である。

しかし纖維の多數の例を見ると纖維として使用價値の有る外的條件例へば溫度範圍內では明に一定荷重の下では一定伸長に到達しようとするのが普通である。此樣な狀態に適合せしめる爲には片方のピストンを取り去らねばならない。そうすると荷重に依り伸長は無限には起らず一定値に到達する事實がよく說明出來る。たゞ困る事はそうすれば除重に際してはバネの力で完全に原長迄收縮しなければならない事になる。勿論完全に回復する時もあるが一般には完全に回復しない。其處でバネの一部は伸び切つて，伸び切つたバネは全然回復力が無くなるとか或は部分的に切斷してしまふと云ふ條件を入れる必要が有る。

第 7 圖



a　　　b

是等の事を考慮に入れて，F_1 なるバネが，バネ F_2 とピストンの直列したものと並列した第7圖のような模型を提出する。尙圖に於て F_1, F_2 等で示されたバネは多數の直列並に並列バネの合成されたものであると考へる。

2. 一定荷重下に於ける伸長率の時間的變化

上に提出した模型は 1個のバネ F_1 が第 2のバネ F_2 とピストンの直列したものと並列して居るわけであるから，荷重の瞬間にバネ F_1 も F_2

も同じ長さ l_0 だけ伸長する。

今此系に加へる全張力を K, 張力を與へた瞬間に F_1 に作用する力を K_{10}, F_2に作用する力を K_{20}, 各バネの常數を E_1, E_2 とすれば

$$l_0=\frac{K_{10}}{E_1}=\frac{K_{20}}{E_2}$$

此に $K_{10}+K_{20}=K$ なる關係を入れて荷重直後の伸長 l_0 を求めると次の如くになる。

$$l_0=\frac{K}{E_1+E_2} \cdots\cdots(4)$$

次に時間的に變化する伸びの部分を考へる。

此系全體の伸びは F_1 の伸びに等しく, F_1 の伸びは F_2 の伸びとピストンの伸びの和に等しい。したがつて伸びの速度は

$$\frac{dl}{dt}=\frac{dl_1}{dt}=\frac{dl_2}{dt}+\frac{dl_3}{dt} \cdots\cdots(5)$$

で與へられる。但し l は總伸長, l_1 は F_1 の, l_2 は F_2 の, またl_3はピストンの伸長を意味する。

尙 (1) 式を微分して

$$\frac{dl_2}{dt}=\frac{1}{E_2}\quad\frac{dK_2}{dt}$$

バネ2の張力が減少したゞけバネ1の張力は增加するから

$$\frac{dK_2}{dt}=-\frac{dK_1}{dt}$$

$$\therefore\quad \frac{dl_2}{dt}=-\frac{1}{E_2}\quad\frac{dK_1}{dt} \cdots\cdots(6)$$

次にピストンの動きは (2) 式其儘で

$$\frac{dl_3}{dt}=\frac{1}{\eta}K_2=\frac{1}{\eta}(K-K_1) \cdots\cdots(7)$$

(6) 及 (7) 式を (5) 式に代入すれば

$$\frac{dl}{dt}=-\frac{1}{E_2}\quad\frac{dK_1}{dt}+\frac{1}{\eta}(K-K_1) \cdots\cdots(8)$$

しかるに

$$\frac{dK_1}{dt}=E_1\frac{dl_1}{dt}=E_1\frac{dl}{dt}$$

$$K_1 = l_1 E_1 = l E_1$$

なる關係が存在するから是等の式を (8) 式に代入すれば

$$\frac{dl}{dt} = \frac{E_2}{\eta(E_1+E_2)}(K - lE_1) \quad \cdots\cdots (9)$$

時間に無關係に一定荷重を作用せしめるのであるから K は恒數であり，したがつて $t=o$ の時 $l=o$ なる條件を入れて上式を積分すると

$$t = \frac{\eta(E_1+E_2)}{E_1 E_2} \ln \frac{K}{K - lE_1} \quad \cdots\cdots (10)$$

充分長時間張力の作用した時の伸長を l_∞ とすれば，其時には張力は全部バネ 1 に作用して居るわけであるから

$$K = l_\infty E_1 \quad \cdots\cdots (11)$$

此關係を (10) 式に代入して

$$t = \frac{\eta(E_1+E_2)}{E_1 E_2} \ln \frac{l_\infty}{l_\infty - l} \quad \cdots\cdots (12)$$

或は

$$l = l_\infty \left\{ 1 - e^{-\frac{E_1 E_2}{\eta(E_1+E_2)} t} \right\} \quad \cdots\cdots (13)$$

此式に依り伸長度の時間的變化が與へられる。

3. 除 重 曲 線

充分長時間一定荷重を作用せしめ，是を急激に除重する場合を考へる。除重直前に於て F_1 は $l_0 + l_\infty$ だけ伸長して全張力 K と釣合を保つて居り，F_2 は荷重瞬間には K_{20} なる張力が作用し l_0 だけ伸長したものが，次第にピストンの動きにより張力並に伸長度を減少し，除重直前に於ては F_2 には張力作用せず，したがつてバネの長さは原長に回復して居るわけである。

急激に除重する場合には F_1 は K なる張力に依り收縮しようとし，其爲に F_2 は原長よりも壓縮される事になる。除重後時間が經過するにしたがひ F_1 は張力が 0 になる迄收縮し，F_2 もピストンの動きに依り次第に壓縮が解かれて張力 0 の狀態に至つて長さの變化は停止する。

簡單には壓縮の際のバネの常數は伸長の際のバネの常數と同一と考へるべきであるから，收縮の際にも (4) 式で與へられる如く，瞬間的に伸長し

たゞけ瞬間的に收縮すべきであるといふ事になる。實際の例について見ると瞬間的な收縮の長さは瞬間的な伸長の長さより多少短い。其處で(4)式に依れば收縮の際の E_1 及 E_2 は伸長の際のそれより多少大でなければならないと云ふ事になる。此樣なバネの常數の變化は上記の模型に依り如何に說明されるべきであるか。

前にも述べたように F_1 及 F_2 のバネは多數のバネに依つて合成されたものである。合成バネを形づくる各個のバネ中には張力により引き伸ばされて居るもの，壓力に依り壓縮されたもの等が有る。是等の各バネが平衡を保つて，荷重前には合成バネ全體として無張力の狀態に在る。此樣なバネに荷重が作用すると場合に依り成分バネのいくつかは破壞される。(4)式其他の E_1，E_2 は荷重した瞬間に伸張し，それに依り成分バネが切斷したとすればそれの切斷後のバネの常數と考へればよい。時間的に引伸しの進行する部分に於ても E_1 に尙變化が有るかも知れないが，其變化は無視する事にする。次に除重すると其瞬間に收縮が起り同時にまた成分バネのいくつかは切斷する。卽此切斷によりバネの常數は變化する。其常數を E'_1 及 E'_2 とすれば，除重した直後の收縮 l'_0 は(4)式を參照して

$$l'_0=\frac{K}{E'_1+E'_2}$$

となる。$E'_1+E'_2>E_1+E_2$ であれば $l_0>l'_0$ となる卽荷重に依る瞬間的伸長は除重に依る瞬間的收縮より大である。除重の際の收縮の時間的進行は荷重に依る伸長と全く類似に次式に依り與へられる。

$$\frac{dl'}{dt}=\frac{E'_2}{\eta(E'_1+E'_2)}(K-l'E'_1)$$

積分して

$$t=\frac{\eta(E'_1+E'_2)}{E'_1+E'_2}\ln\frac{l'\infty}{l'\infty-l}$$

或は

$$i'=l'\infty\left\{1-e^{-\frac{E'_1E'_2}{\eta(E'_1+E'_2)}t}\right\}$$

第3圖の各例につき，また其後我々の實驗した多くの例より，荷重，除重の全曲線をもとにして E_1，E_2，E'_1，E'_2，η 等を求め得るのであるが，實際の計算結果は別の機會に述べる。

4. 荷重伸長率曲線に就て

荷重伸長率曲線に關し上述の力學的模型にしたがひ簡單に說明する。

一番簡單な場合は荷重に依り何等バネの破壞の起らない時である。若し伸長率を荷重直後に測定したとすれば(4)式により，伸長率 l_0 は荷重Kに比例して一直線となり，またかなり長時間後に伸長率を測定したとすれば(11)によりやはり伸長率は荷重Kに比例して一直線となる筈である。しかし實際の荷重伸長率曲線は實驗的に此兩方のいづれの場合にも適合しない條件の下に行はれて居る。測定裝置にも依るが1本の荷重伸長率曲線を畫くのに十數秒から數分間を必要とする。したがつて所謂可塑性歪の部分も相當の影響を持つて來る。

强，伸度曲線を求める裝置に荷重速度の一定のもの，伸長速度の一定のもの，是等兩者共一定でないもの等種々有る。

此處では簡單の爲荷重速度一定の場合のみ考へる。

$$\frac{dK}{dt}=P \cdots\cdots\cdots\cdots (14)$$

此關係を(9)式に代入する

$$\frac{dl}{dK}=\frac{E_2}{P\eta(E_1+E_2)}(K-lE_1) \cdots\cdots\cdots\cdots (15)$$

簡單の爲に

$$k=\frac{E_2}{P\eta(E_1+E_2)} \cdots\cdots\cdots\cdots (16)$$

と置けば

$$\frac{dl}{dK}=k(K-lE_1) \cdots\cdots\cdots\cdots (17)$$

上式を積分すれば

$$l=\frac{K}{E_1}-\frac{1}{kE_1^2}\left(1-e^{-kE_1K}\right) \cdots\cdots\cdots\cdots (18)$$

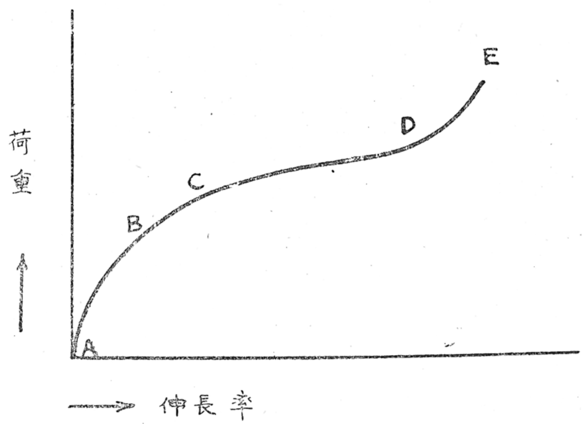
或は

$$l=\frac{K}{E_1}-\frac{P\eta(E_1+E_2)}{E_1{}^2E_2}\left(1-e^{-\frac{E_1\ E_2}{P\eta(E_1+E_2)}K}\right)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(19)$$

(19)式はＫの增加によりE₁，E₂等の數値に變化は無くても荷重，伸長率曲線は必ずしも一直線とならず多少の彎曲を示す事を物語つてゐる。ヴイコース法の人造纎維中には此樣な形の荷重，伸長率曲線を與へるものが有る。

實在の荷重伸長率曲線の多くの場合は是より複雜であり，第８圖のような形の曲線を示す事が多い。此樣な形の曲線は如何に解釋すべきか。ＡＢの部分は大體(19)式であらはし得るが，Ｂ附近迄荷重をかけた時バネが切斷して，E_1，E_2 等が小となれば伸長は今迄の曲線は通らず，新な曲線に沿つて起る筈である。ＣＤは是を示す。バネの切斷に依り E_1 或は E_2 が大となれば曲線は上昇する筈であり，ＤＥは此部分を示して居ると考へられる。最後のDEの部分が明瞭には認められない場合もあるが，ヴイスコース法，銅アンモニア法，醋酸法等の人造纎維，天然絹絲，再生絹絲，羊毛等は大體第８圖のような例に屬する。

第８圖　纎維の荷重伸長率曲線の典型的例



簡單の爲に ＤＥ は部分バネの切斷の爲に バネ常數が大となる事に依つて生じると說明したが，此場合に考へられる可能性は何もバネの切斷のみに依らず，或程度の伸長の起る事に依り，今迄バネとして作用しなかつたバネが新に有効に作用するようになつたと考へても說明出來る。此說明の

うちどちらが正しいかと云ふ事は實驗的に比較的容易に確かめ得るわけであるが，それは別の機會に讓りたい。またABからCDへの轉移についてもバネの切斷で說明を與へたが，必ずしもバネは切斷せずとも，伸長に依りバネの作用を失ひ，無張力の狀態になつたと考へねばならない場合も多いと思はれる。是に關する吟味も同樣に他の機會に讓る。

前記の模型に於てF_1，F_2等のバネは合成バネであり，全體として無張力の狀態に在る時にも成分バネ中に伸長及壓縮張力を有するものが多く，全體として平衡を保つて居り，纖維の伸長，收縮に際し成分バネが切斷し，それによりバネ常數は大にも小にもなると考へたのである。是等の成分バネの常數は種々の溫度係數を有して居る筈であり，一定溫度で平衡を保つて居るバネは必しも他の溫度に於ても平衡を保つて居るとは限らない。さきに示した如く纖維に微少の荷重をかけ溫度を上昇すると纖維が收縮するのは成分バネ中に伸長張力の作用して居つたものが有り，或溫度で其張力が壓縮張力に打ち勝つて作用しはじめたものとして說明出來る。

5. ポリアマイド纖維の低溫延伸

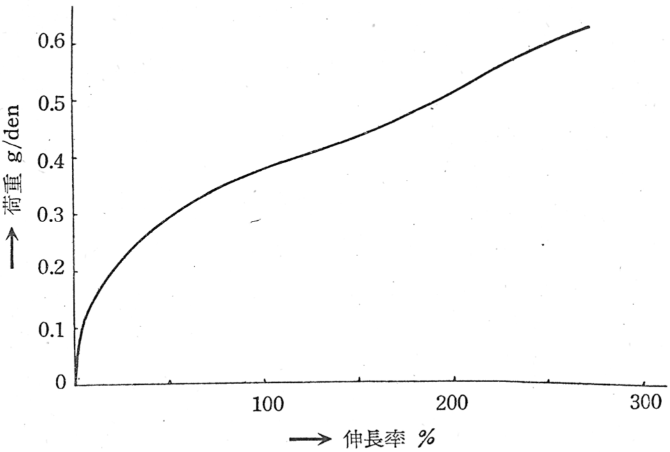
ポリアマイド纖維は低溫で100％から數百％も延伸出來る性質を有して居る。此延伸は少くも常溫に於ては不可逆であり，延伸に依つて分子を纖維の方向に規則正しく排列せしめ，かくする事に依りはじめて纖維としての性質を有するに至る。

低溫延伸前の纖維は從つて普通の纖維とは彈性的性質を異にし，第7圖のような模型は不適當で，或は第6圖，または更に簡單な模型が此場合に適合するのでは無からうかと思はれるので，最初の特殊の例として低溫延伸をしないポリアマイド纖維の彈性的性質を上述の力學的模型に基いて考察する事にした。

試料として用ひたポリアマイド纖維は普通のナイロンと異り，ヘキサメチレンダイアミンとアゼライン酸の縮合的重合反應に依つて得たものであり，低溫延伸前の纖度は約7denである。

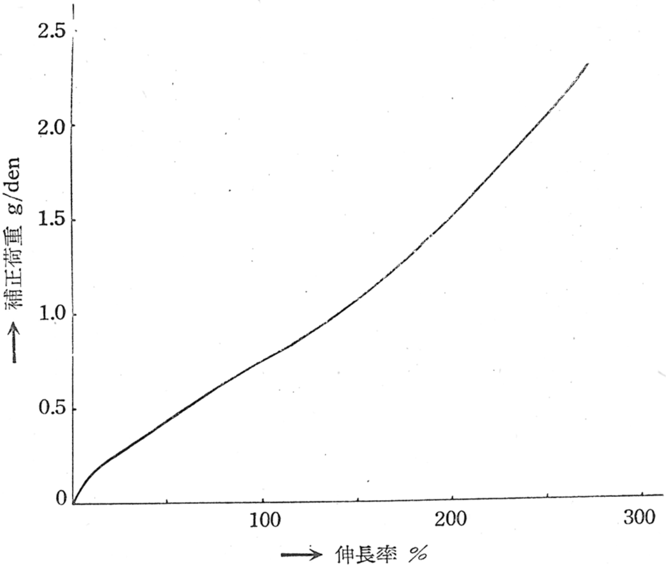
最初に荷重伸長率曲線を示すと第9圖の如くである。是は低溫延伸をしない纖維であるが興味有る事に其曲線の大體の形は第8圖に示した最も普

第9圖　低溫延伸しないポリアマイド繊維の荷重，伸長率曲線(無補正)



通の繊維のそれと大體同じである。是は低溫延伸しない繊維に於ても其力學的模型は大體他と同一であらう事を物語るものである。此場合には伸長

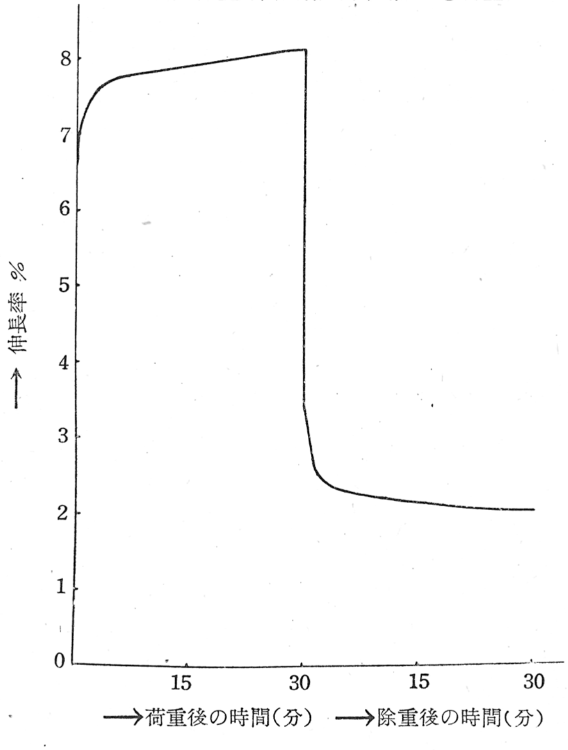
第10圖　低溫延伸しないポリアマイド繊維の荷重伸長率曲線
(比重は變化ないものとして繊度の減少を補正す)



率が300%にも達するから荷重を纖維の最初の斷面積に對してとらずに，延伸に依り比重に變化無いものとして補正斷面積を求めて圖をかきかへると第10圖の如くになる。此樣に畫きかへても曲線の傾向に變化なく，一般的傾向はむしろ顯著になり，最初にバネの常數は大きく，次に一度小さくなり，再び大となる。尙興味ある事にヤング率も製品となつたナイロンと桁は同じで大體100附近であり豫想よりも大きい。是は低溫延伸に可なりの力の必要な事を物語る。

次は一定荷重下に於ける伸長率，時間曲線並にそれに引續いて行つた除重の際の伸長回復，時間曲線である。第1の實驗は單纖維に 1g の荷重をかけて行つた。是は第9或は第10圖の最初の曲線の傾斜の急な部分に相當する。第11圖に示す如く荷重直後に約6.5%の伸長を示し，それ以後30分間に尙1%餘の伸長を示す，此關係も大體普通の纖維の場合と同樣で，特にピストンのみに基く伸長のみが顯著であると云ふような事はない。除重曲線は尙興味が有り，除重瞬間に大部分卽約5%の伸長を回復し，30分間内に更に1.5%回復し，圖には示さなかつたが，尙2.5時

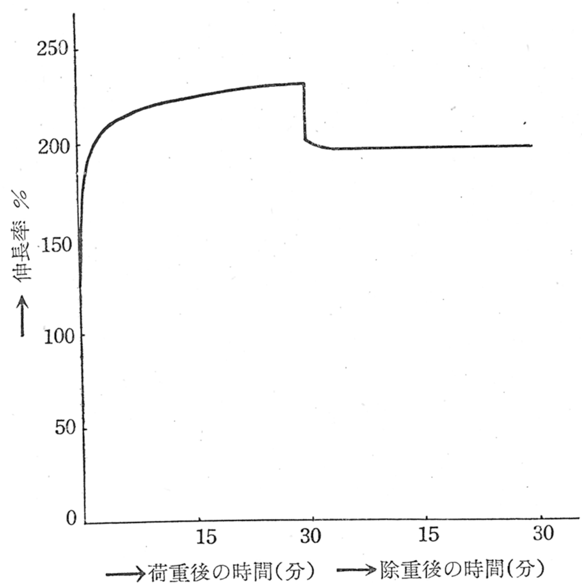
第11圖　低溫延伸しないポリアマイド纖維の荷重並に除重時間曲線（單纖維に 1g 荷重）



間放置すると更に約1%回復し結局全伸長の80%以上を回復する。此實驗結果より低溫延伸しない纎維に於てもバネが重要な役割を演じ，バネと並列しないピストンは存在しないように思はれる。また實際問題としては低溫延伸せずとも彈性度は充分有り，此程度の範圍內では可なり立派な纎維としての性能を有して居る事がわかる。

次は短纎維に 3g の荷重をかけた場合である。第 12 圖に示す如く荷重直後に 125% の伸長を示し，以後 30 分間內に更に 100% 以上の伸長を示す。此領域に於てはピストンが可なり大きい役割を演じて居る事明である。30 分後に於ても尙明瞭に伸長を繼續する傾向に在る。此處で最も興味の有るのは除重曲線である。除重瞬間に約 30% の回復を示し，それ以後の回復は極めて僅かである。低溫延伸しても尙30%回復しようとする强力なバネが存在して居る。所謂 Setting に依り如何に此バネを凍結するかゞ實用的には重大な問題になる。

第12圖　低溫延伸しないポリアマイド纎維の荷重並に除重，時間曲線（單纎維に3g荷重）



最後にバネと並列しないピストンは存在しない，即第6圖のような模型は此場合にも全然不適當であると云ふ事を決定的に明にする爲に，一定荷重を長時間作用せしめる實驗を數回行つた。此處には單纎維に 1.5g の荷重を作用せしめた一例を述べる。便宜上結果を表で示すと次の如くである。

荷重時間	0	15分	30分	1時間	2時間	3時間	6時間	1日	2日	3日	4日	5日
伸長率%	7	20	23	26	28	29.5	32	37	38	39	39	39

荷重2日乃至3日で全く一定の伸長率39%に達し，それ以後は全然伸長しない。第6圖の如き模型では一定時間後には一定速度の伸長が行はれる筈であるが，此場合には第7圖の如く，一定時間後には一定の伸長率に達しそれ以上伸長率は增加しない，即伸長速度は0になる。上記の實驗より低溫延伸しないポリアマイド纖維に於てもやはり第7圖のような力學的模型が有効な事が示されたと思ふ。

本報告は豫報的のものであり，今後此方面の研究を展開して行く考へである。

ポリアマイド系合成纖維のX線圖的研究

淵　野　桂　六

ポリアマイド系合成纖維の結晶構造の代表的なものとしては二鹽基酸とダイアミンからつくられたものに化學的反復單位中に偶數個の鎖原子を有する普通のナイロン，ナイロンのアヂピン酸に代えるにアゼライン酸を以てする鎖員數奇數個のポリアマイド及びアミノ酸系のものとしてラクタムを直接原料とするポリアマイドをあげる事が出來る。

我々は是等の諸ポリアマイドよりなる合成纖維のX線圖的研究を行ひつゝあるが本報告に於ては偶數個の鎖員數を有する普通のナイロンの結晶構造に就て述べ更に溫度によつて如何にその結晶構造が變化するかに關し研究した結果を述べる。

1. ナイロンのX線圖

纖維のX線圖に於てそれが纖維構造を示す場合には纖維周期を求めそれから確實に纖維軸の方向の化學的反復單位の長さが求められる。ナイロンに就ては已に櫻田教授によつて初め少量入手された試料の纖維周期17Åからそれがヘクサメチレンダイアミンとアヂピン酸とから出來たものだとの推定が發表され,[1] 其結果は其後各方面の發表に依り確認せられた。X線圖的研究としては我々がその後應用物理の誌上[2] に豫報的にその結晶構造に就て發表を行つたが其報告に於て考察の不完全であつた次の三點に就て改めて考察する。

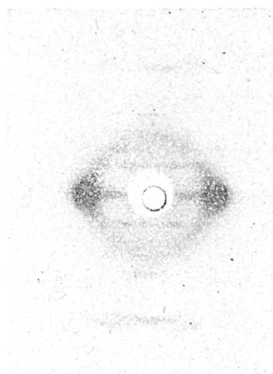
1. ナイロンのX線纖維圖に於て第5次，第7次の子午線上に出現する干涉點から計算される纖維周期が他の層線から得られる纖維周期に比べて實驗誤差以上に相違してゐる。(第1表，第1圖)

第　1　表

ナイロンの纖維周期（Å）

II_1	17.24
III_1	17.10
IV_1	17.22
V_0	16.80
VII_0	16.52
VII_1	17.40
VII_2	17.10

第1圖　ナイロン(歯ブラシ剛毛)



2. 應用物理の誌上に發表した單位胞では第5次第7次の子午線上の强力な干渉を説明出來る分子模型を作り難い。

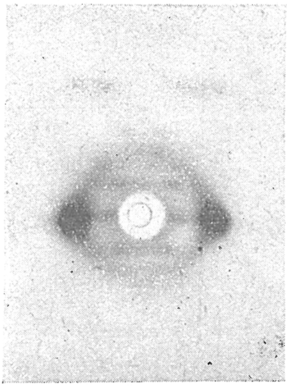
3. Fuller 等に依り研究報告されたポリエステルとの結晶構造と比べて類似性がまだ充分でない。

Fuller[3] はポリエステルが其の化學的反復單位に偶數個の連鎖原子(例へば Polyethylensuberate)を有する場合は大きな面間隔を有する角錐面(纖維軸にある傾きを有する面)よりの反射が存在する點から相隣れる連鎖に於ける反復單位が纖維軸の方向に沿つてお互に或程度づれ，その爲に相隣る分子の C=O 原子團を含む面は上記の角錐面として現はれる様な配置をとると考へた。我々はナイロンの場合にもその鎖狀分子のポリエステルとの類似性から前述の實驗誤差の範圍外に存在する子午線上の V_0，VII_0 の干渉點は實は纖維軸に直角でなく傾いた面でありその傾角が非常に少ない爲一見子午線上の干渉點の如く見えるのではなからうかと考へて傾斜撮影を行つた。其結果第2圖に掲げた如く第5次，第7次の子午線上の干渉は明瞭に傾斜面としての干渉圖を示し，我々の豫想の正しい事がわかつた。そこで我々はナイロンが CH_2 基に富んでゐることとその纖維軸に平行な面の面間隔がパラフィンの場合と類似してゐる事からパラフィンの場合と同じ型の連鎖の Packung がナイロンの場合にも存在してゐると考へて單位胞の計算を試みた。然しなが

ら入射 X 線の極く近くに存在する 13.2Å の干渉點と V_0, VII_0 と以前命名した Vier Punkt ではあるが子午線の極めて近くに出現する干渉點の存在とからパラフインの2倍の單位格子を考へた。

第2表にナイロン(歯ブラシ剛毛)の各 index を有する面に對應する $4/\lambda^2 \sin\theta$ の價の實測値と計算値を揭げた。

第2圖 ナイロン (歯ブラシ剛毛) 傾斜撮影



第 2 表

ナイロン(歯ブラシ剛毛)の種々の結晶面並に $4/\lambda^2\sin^2\theta$ の價の實測値と計算値の比較

干渉點	面間隔	$4/\lambda^2\sin^2\theta$(觀測値)	$4/\lambda^2\sin^2\theta$(計算値)	指數
A_1	7.47	0.0180	0.0180	200
A_2	4.31	0.0538	0.0538	210
A_3	3.72	0.0723	0:0720	400
A_4	2.36	0.180	0.182	430
I_1	13.20	0.00575	0.00572	001
I_2	4.23	0.0575	0.0598	011
II_1	6.64	0.0227	0.0229	002
III_1	4.40	0.0516	{0.0503 0.0514	{213 003
III_2	3.23	0.0938	0.0920	303
IV_1	4.10	0.0592	0.0581	214
V_1	3.32	0.0903	0.0918	115
VII_1	2.33	0.184	0.187	017
VII_2	2.20	0.207	0.206	217
VII_3	2.00	0.240	0.239	427

但し 0=14.9Å b=6.9Å c=17.3Å(纖維周期) $\beta=50°$

ナイロン絲の比重 ρ は我々の實測によれば 1.15 であるから單位胞内に含まれる X 線的反復單位數は以下の如く約4個となる。

単位胞の質量 $a.b.c.\sin\beta.\rho = 6.9 \times 14.9 \times 17.3 \times 10^{-24} \times 0.765 \times 1.15$

$= 15.6 \times 10^{-22}\mathrm{g}.$

基本分子の質量 $\dfrac{\text{分子量}}{\text{ロシュミット數}N_L} = \dfrac{226}{6.06 \times 10^{23}} = 3.73 \times 10^{-22}\mathrm{g}.$

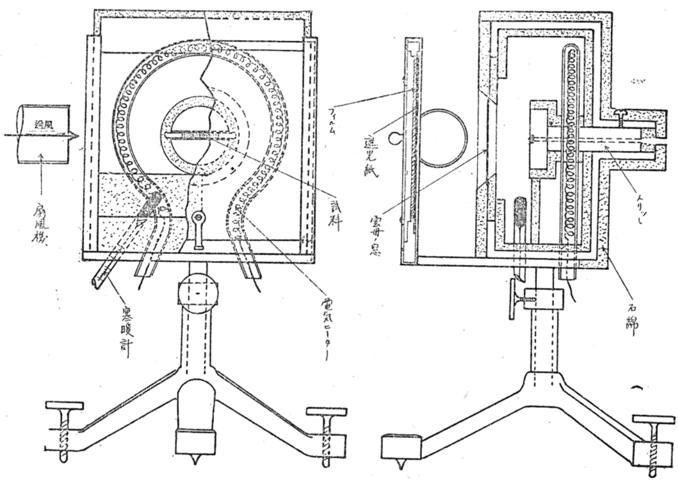
単位胞に含まれる基本分子數 $= \dfrac{15.6 \times 10^{-22}}{3.73 \times 10^{-22}} = 4.18$

最も强力なるナイロンの干渉點は400と210でこれらはパラフインに於て强力に出現する200と110とに相當し，兩者の格子の類似性を示してゐる。

2. ナイロンの結晶の溫度に依る變化に就て

線狀ポリアマイドの熱處理による結晶學的變化は C. S. Fuller, W. O. Baker 及び N. R. Pape[1] によつて研究され燒入れ及び燒戾しの結果生ずる線狀ポリアマイドの結晶性及び彈性的性質の變化を報告してゐる。我々は熱處理中に起る變化を研究するために高溫カメラ（第3圖）を製作してナイロン絲，ナイロン熔融物，ナイロン齒ブラシ剛毛を熔融狀態に至るまでの種々の溫度でX線圖を撮影した。

第3圖　高溫カメラ



第 3 表

高溫に於けるナイロン（糸）の赤道干涉點に相當する面間隔の變化

(數字は面間隔 dÅ を示す)

溫度 (C°) / 干涉點	30°	50°	100°	150°	200°	250°
A_1	7.50	7.50	7.87	7.87	7.64	
A_2	4.29	4.29	4.10	4.10	4.10	4.73
A_3	3.78	3.78				

第 4 表

高溫に於けるナイロン（齒ブラシ剛毛）の面間隔の變化

(數字は面間隔 dÅ を示す)

溫度 (C°) / 干涉點	30°	50°	100°	150°	200°	250°
A_1	7.51	7.50	7.51	7.52	7.46	
A_2	4.33	4.32	4.28	4.30	4.05	4.73
A_3	3.69	3.67	3.65	3.69		
V_1	3.32	3.32	3.31	3.30	不鮮明	
VII_1	2.33	2.33	2.28	2.26	2.22	

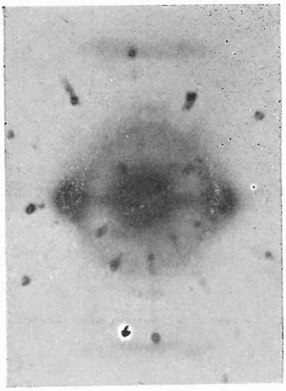
第 5 表

高溫に於けるナイロン（熔融物）の赤道干涉に相當する面間隔の變化

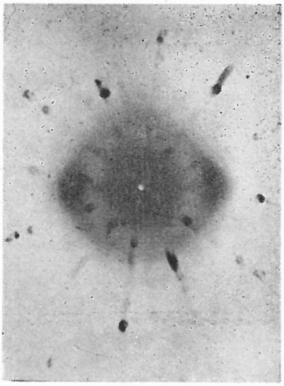
(數字は面間隔 dÅ を示す)

溫度 (C°) / 干涉點	30°	50°	100°	150°	200°	250°
A_2	4.29	4.32	4.27	4.24	4.10	4.73
A_3	3.64	3.69	3.73	3.88		

第4圖　ナイロン(歯ブラシ剛毛)常溫

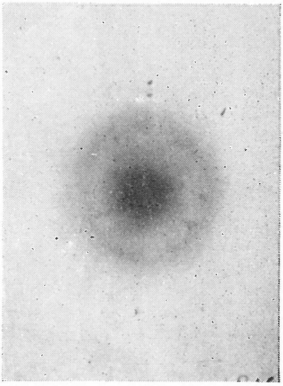


第5圖　ナイロン(歯ブラシ剛毛)150°C



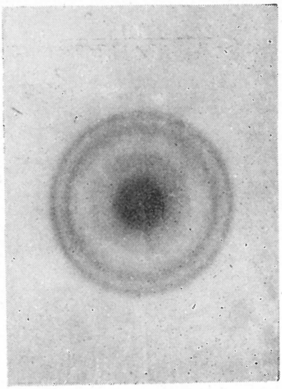
第6圖　ナイロン(歯ブラシ剛毛)200°C

第7圖　ナイロン(歯ブラシ剛毛)250°C熔融



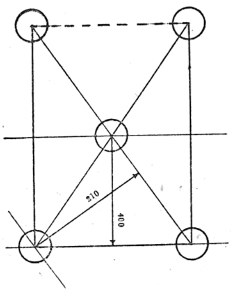
第3, 4, 5表及び第4, 5, 6, 7, 8圖からわかることは熔融點以下の溫度で最も强力な干涉點 A_2 (210) A_3 (400)が消失して1個の干涉點となることである。パラフインに就ては Muller が熔融點近くで六方晶系に轉移の起る事を認めてゐるが，ナイロンの場合は熔融點より可なり低い溫度で上述の變化が起ると考へられる。溫度上昇に依り，210と400が

第8圖　ナイロン(歯ブラシ剛毛)
250°C熔融ヨリ冷却常溫ニテ撮影

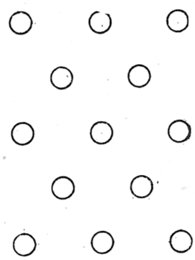


一致して1本の干渉になるとすると第9圖に示す如く當然鎖の排列は此場合にも六方最密集狀態となる樣に思はれる。此際鎖相互の平行のずれが更

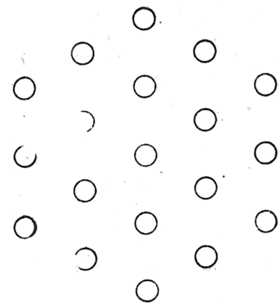
第 9 圖



ナイロンの單位胞のC軸(纖維軸)に直角な横斷面



ナイロン纖維(常溫)の纖維軸に直角な横斷面



ナイロン纖維(150°C以上)の纖維軸に直角な横斷面

に起るか否かは未だ決定に至らない。然しながら此の場合注目に價する事はナイロン絲に於ては剛毛(齒ブラシ)及び熔融物に於けるより，より低い溫度で轉移の起る事である。これは紡絲の際或は後處理の溫度と關係するものと思はれるがこの點に關しては將來の研究に待ちたい。次の問題はこの樣な六方密集狀態を取つたナイロンは常溫に於ても其分子排列が固定されるか否かと云ふ事である。第6表に示す如く現在の所冷却速度の遲速に拘らず六方密集狀態の排列は固定出來ない。

第 6 表

熱操作に依るナイロン(糸)の面間隔の變化

(數字は面間隔 dÅ を示す)

溫度 (C°) ＼ 干渉點	30°	50°↓30°	100°↓30°	150°↓30°	200°↓30°	200°↓30° (徐々)	250°↓30°
A_1	7.46	7.51	7.52	7.50	7.47	7.50	
A_2	4.29	4.29	4.26	4.27	4.34	4.33	4.29
A_3	3.78	3.75	3.88	3.73	3.83	3.75	3.64
II_1	7.28	7.29	7.29	7.12	7.29	6.53	

* これから纖維周期を計算すれば 16.8Å となる。

終りに臨み御指導を賜はつた櫻田教授並びに實驗を援助された田中正也，安井三平兩氏に深く感謝の意を表す。

文　　　獻

1) 「ナイロン」昭和14年6月25日發行. 紡織社.
2) 櫻田. 淵野： 應用物理 1940, 9月號
3) C. S. Fuller u. C. J. Physic. Chem. **43** 323 .(1939)
4) C. S. Fuller, W. O. Baker u. N. R. Pape： J. Amer. Chem. Soc., **62**, 3275 (1940)

乳化重合の研究

古川淳二
川田茂
三井光次

(I) 實驗の目的

チエン類の重合に於ては，可塑性のαポリマーが，非可塑性のμポリマーになる變化を，阻止する必要が屢々有るが，其の方法には大體三通が考へられる。

(i) 適當なる重合狀態に達した時，重合を中斷する方法。例へばクロロプレンを，重合さす場合重合量が，大體30%以上になると，非可塑性のμポリマーとなる故，之以前に於てアルコール等を注加して，重合物の非可塑性を失はぬ樣，取出し又は重合防止劑，例へばフエニールベタナフチルアミンを加へ，減壓蒸溜し，單量體をポリマーより取出す等の操作を，なす方法である。此の方法なれば，收量は多く共，30%以下となる。

(ii) 次に重合調整作用を有する物質，即ち先の機會に於て，吾々が報告したるが如き，ヂニトロフエニル・ヂメチルヂチオカーバーメートを加へ，αポリマーへの重合を著しく遲延せしむること無く，可塑性を有する重合體を作る，方法である。(工業化學第43年會講演)

(iii) αポリマーの濃度が或程度になつた時，溶劑を追加し，αポリマーの濃度が，其の程度を越さぬ樣にする。例へば，クロロプレンの時はポリマーの濃度が，30%以上にならぬ樣に，重合が進むに伴ひ，徐々に溶劑を入れて行くのである。然らば全部重合しても，αポリマーの濃度が30%以下である故，可塑性物質を得る。

此の最後の方法を乳化重合に應用し，溶液重合に於けると同じく，可塑性の重合體が得られるならば，工業上頗る有意義である。此に就ては既に

I. G. の特許が有る。卽ちクロロプレンを乳化重合さす時，鹽素化脂肪族炭化水素，例へば四鹽化炭素，又はトルオール，又は二硫化炭素の如き，水に不溶でクロロプレンを溶かす溶劑の許で，乳化重合さすと云ふのである。乍然吾々が，クロロプレンを乳化重合さす場合，ベンゾールを以てクロロプレンの初濃度が，30% 以下にある樣にして， 重合さすとも重合の初期に於て得られる物質が，既に可塑性を失ひた，μ ポリマーを得た。此の原原因に就ては，乳化重合條件のより詳細な檢討も必要であらうが，乍然他の因を考へるより先に，乳化重合と溶液重合に，根本的差異ありや，否や，と云ふ事を先づ知る事がより必要である。

然るにクロロプレンを乳化重合したものでは，μ ポリマーとなり溶解しないから，此の反應を詳細に檢討するに頗る不便であるので，筆者等は先づ最初に取扱に便利なスチロールの乳化重合を，調べる事とした。元來純スチロール又は， 其の溶液の熱重合に關しては， Schultz (Zeit. für Phys. Chem. B. 39. 246 (1938)) を始め數氏の理論的研究が，仲々盛であるが，乳化重合の理論に關する研究は，極めて尠く，古くは Balandina氏の研究 (Bull. acad. sci u. R. S. S., classe sci. math. nat., ser chim., 1936, 397) の他には，最近 Melville 氏のブタヂエンの氣相と水の界面に於ける．重合研究 (T. F. S. 1298 (1939)) が有るのみで， 一般の重合反應と本質的の比較をした文獻が無い。重合反應がエマルジョン粒子の中で起るか．界面で起るか，又水溶液中で起るかも明でない。

筆者等は乳化重合を先づ，反應速度論的に追述し， 之を Schultz 等の溶液重合と比較檢討せんとした。 殊に乳化重合にて， スチロールに溶劑(水には不溶)を加へて，濃度の變化に由る，反應速度の變化を調べた。勿論乳化重合に於ては乳化の狀態にて界面の表面積も變る事も有るので，此の影響も現はれるから，立入つた議論は出來ないが，實驗の結果，乳化重合に於ても其の重合機構は，溶液重合と全く類似の關係にある事を知つた。

(II) 實 驗 方 法

スチロールは精溜塔を付け，二回減壓蒸溜し，44～44.5℃/17mmのものを用ひた。稀釋劑にはチオフエンの無いベンゾールを用ひ，沸點80～80.5℃

であつた。觸媒は過酸化ベンゾイール 0.1gr (0.0365mol/l) を用ひた。乳化劑はメルク製のオレイン酸ソーダ，で2% 水溶液とした。重合容器は，內徑 10～11mm の硝子管を苛性ソーダ及び，重クロム酸洗滌液にて，洗滌し此に觸媒，0.1g，2% オレイン酸ソーダ 15cc，（スチロール 10cc）（スチロール 9cc，ベンゾール 1cc）（スチロール 8cc ベンゾール 2cc)（スチロール 6cc，ベンゾール 4cc）（スチロール 4cc，ベンゾール 6cc）を入れ，硝子管を封じ 50℃ の恒溫槽中にて，1分間 16 回轉する軸に取付け，一定時間重合したる後，封管を破り，10%鹽化石灰液にて，重合物を分離し，メタノールにて洗滌し，乾燥後ベンゾールにて溶解し，メタノールにて再沈澱し，眞空乾燥後目方を秤つた。重合せるスチロールの濃度薄きものでは，水蒸氣蒸溜し重合物を分離した。

重合度（分子量）を出すにはオストワルド型粘度計にてトルオールを溶媒とし，次の Staudinger の式より比粘度 η_{sp} と濃度 C より求めた。

$$\eta_{sp}/C=Km\cdot M$$

Km は 0.73×10^{-4}

(III) 實驗結果

(A) 純スチロールの乳化重合

重合時間。重合量（%）及重合度を示すと第1表の如くなる。

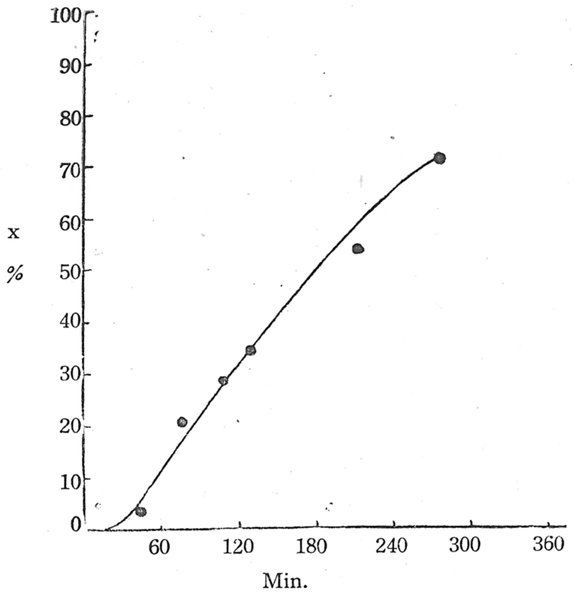
第 1 表

重合時間(分)	重合量(%)	重合度 P.
42	3.77	587
77	20.50	552
107	27.93	669
127	34.55	591
210	54.2	533
270	72.3	538
	平均	582

圖に示すと第1圖の如くなる。

重合度は略々一定で最初より大分子が生じる。則ち生長速度は極めて大で重合速度は大部分活性化反應に由り左右される。此の點は溶液重合の場合と同樣である。

第　1　圖



(B) 溶媒ベンゾールにて薄めた場合

重合時間。重合量。重合度を示すと次の第2表となる。

第　2　表

(1) スチロール 9cc　　ベンゾール 1cc

(スチロール濃度　7.85mol/l)

乳化液 15cc　　過酸化ベンゾイル 0.1gr

重合時間(分)	重合量(%)	重合度
70	11.65	
125	29.35	655
165	47.90	584
210	54.70	507
270	71.70	466
360	82.5	503
		543

(2) スチロール 8cc　ベンゾール 2cc

(スチロール濃度　6.98mol/l)

乳化液 15cc　過酸化ベンゾイル 0.1gr

重合時間(分)	重合量(%)	重合度
60	16.75	602
100	24.65	608
165	44.85	567
210	58.70	504
270	74.20	437
360	80.50	437
		526

(3) スチロール 6cc　ベンゾール 4cc

(スチロール濃度　5.23mol/l)

乳化液 15cc　過酸化ベンゾイル 0.1gr

重合時間(分)	重合量(%)	重合度
60	17.5	312
120	27.7	433
180	32.6	504
240	56.7	504
300	70.3	312
360	75.0	439
		417

(4) スチロール 4cc　ベンゾール 6cc

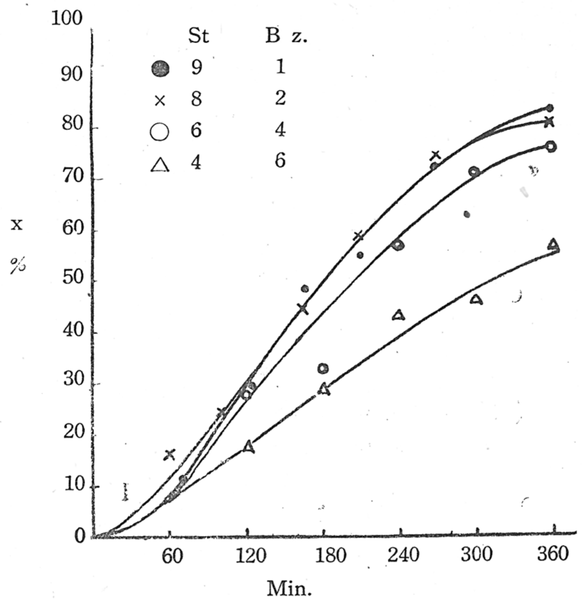
(スチロール濃度　3.49mol/l)

乳化液 15cc　過酸化ベンゾイル 0.1gr

重合時間(分)	重合量(%)	重合度
120	17.59	248
180	28.20	285
240	42.85	271
300	45.50	322
360	56.85	304
420	61.30	312
		290

之を圖にて示すと第2圖の如くなる。

第　2　圖



一つの反應に於ては重合度は重合の初に於ても終りに於ても略々同一であるのは溶液重合の場合と同樣である。然しこれを種々の初濃度に於ける實驗に就き仔細に檢討すると稀釋する事に由り重合度は低下し，重合速度も亦低下する。

見掛の反應次數は第3圖よりすると略々一次反應の樣である。溶液重合の場合と同樣である。又 30～60分の誘導期が見られるが Inhibiter の作用であるか又は他の原因なるかに就ては今後の研究に由らねばならぬ。

(C)

溶液重合の場合スチロールの濃度，重合度，活性化反應の速度の關係に就ては Schultz の計算が有るが，乳化重合の場合，初期反應を調べることが，更に困難なる爲未だ充分比較すべき結果は得られないが，大略の計算では大體同様の傾向を示す。

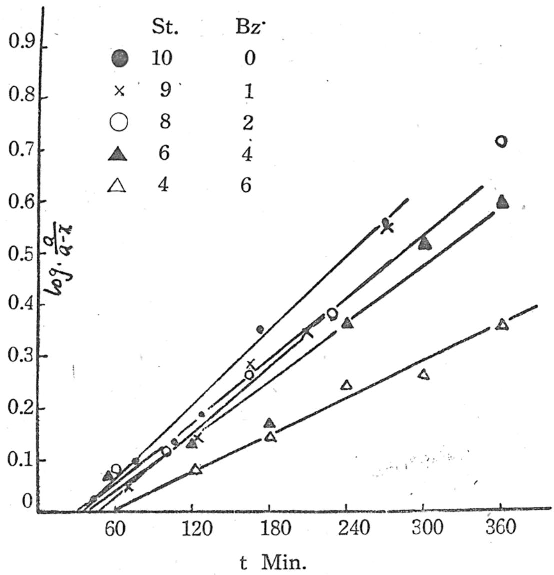
(i) 觸媒の存在の許で溶液重合をなす場合初期反應の速度 V_A と，スチ

ロールの初濃度 Cst の間には次の關係が有る。(Schultz)

$$1/V_A = K_I/Cst + K_{II}$$

誘導期を第3圖より40分とし之を除いたものを重合時間とした。

第　3　圖



(ii) Schultz に由ると觸媒が核生成反應のみに作用し，且つ停止反應が二次反應で進むとすると，重合度Pとの間には，次の關係が有る。

$$P = \mathrm{const} \cdot Cst/\sqrt{V_A}$$

Schulltz は Cst の餘り變化しない所で上式と實驗の一致する事を示して居る。吾々も上に習ひ計算した。第3表にては40% 位反應する迄の平均を取つた。(第2行迄の平均を取り計算した。)

第　3　表

(A)

時間(分)	重合量(%)	重合度(P)	V_A (mol/min)
37	20.50	552	9.75×10^{-5}

67	27.93	669	5.42
87	34.55	591	5.09
170	54.2	552	5.02
230	72.3	538	5.09
	24.2	610	

$$Cst = 8.72 \times \left(1 - \frac{0.242}{2}\right) = 7.59 \ (mol/l)$$

(B)

時間(分)	重合量(%)	重合度(P)	V_A(mol/min)
85	29.35	655	4.14×10^{-5}
125	47.90	584	5.15
170	54.70	507	4.97
230	71.70	466	5.25
320	82.50	503	4.02
	38.6	619.5	4.64×10^{-5}

$$Cst = 7.85 \times \left(1 - \frac{0.386}{2}\right) = 6.31 \ (mol/l)$$

(C)

時間(分)	重合量(%)	重合度(P)	V_A(mol/min)
60	24.65	608	4.72×10^{-5}
105	44.85	567	5.22
170	58.70	504	4.78
230	74.20	437	5.15
320	80.50	437	4.02
	34.75	587.5	4.97(mol/min)

$$Cst = 6.98 \times \left(1 - \frac{0.3475}{2}\right) = 5.77 (mol/l)$$

(D)

時間(分)	重合量(%)	重合度(P)	V_A(mol/min)
80	27.7	433	4.18×10^{-5}
140	32.6	504	2.42
200	56.7	504	2.94
260	70.3	312	4.53
320	75.0	439	2.81
	30.15	468.5	3.30×10^{-5}

$$Cst = 5.23 \times \left(1 - \frac{0.3015}{2}\right) = 4.44 \ (mol/l)$$

(E)

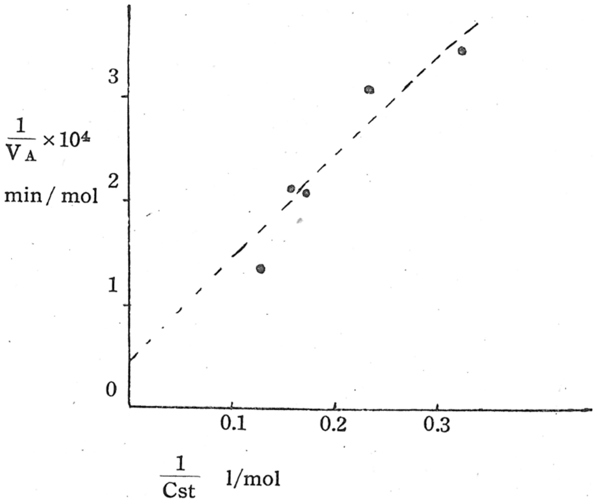
時間(分)	重合量(%)	重合度(P)	V_A(mol/min)
80	17.59	248	3.1×10^{-5}
140	28.20	285	2.47
200	42.85	271	2.76
260	45.50	322	1.89
320	56.85	304	2.04
380	61.30	312	1.49
	22.90	266.5	2.785×10^{-5}

$$Cst=3.49\times\left(1-\frac{0.2290}{2}\right)=3.09\ (\mathrm{mol/l})$$

	V_A mol/min	Cst mol /l	$\frac{1}{V_A}$	$\frac{1}{Cst}$	P	$\sqrt{\frac{1}{V_A}}$	$\frac{Cst}{\sqrt{V_A}}$
(A)	7.58×10^{-5}	7.59	1.32×10^{4}	0.132	610	1.15×10^{2}	8.73×10^{2}
(B)	4.64	6.31	2.15	0.159	619.5	1.47	9.28
(C)	4.97	5.77	2.01	0.173	588	1.42	8.19
(D)	3.30	4.44	3.03	0.225	469	1.74	7.73
(E)	2.79	3.09	3.58	0.324	267	1.89	5.84

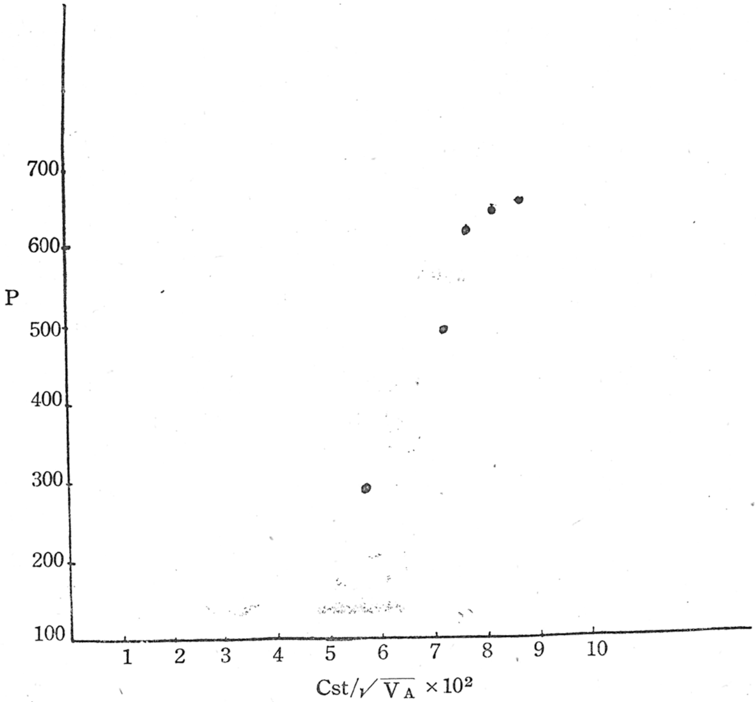
$1/V_A \sim 1/Cst$ は第4圖に示す。

第　4　圖



$Cst/\sqrt{V_A}\sim P$ は第5圖に示す。

第　5　圖



總　　括

大體以上の如く，溶液重合の時と同じ様な傾向が有る。然らば何所で重合が起るかと云ふ事が，問題になる。乳化液にスチロールが溶解し重合すると云ふ考も有るが，先づ可能性が少い様である。又乳化液と分散せるスチロール。ベンゾール。粒子との接觸面で重合が起るか，又は粒子の中で起るかは明でないが，例へ接觸面で起るにしても接觸面のスチロールの濃度は粒子中と同樣に，稀釋に由り變化し速度論的に見て何等特異點を示さない。

以上の事のみよりすれば，クロロプレンの場合も當然 α ポリマーが得られる可きであるが得られないのは，外に原因が有るものと思はれる。尙研究を進めて行き度い。

フリーデル・クラフツ反應に依る合成樹脂縮合重合の機構

宍　戸　圭　一

現今製造せられてゐる合成高分子化合物をその生成化學反應から分類すると，(1) 不飽和，又は不飽和の特殊例とも考へられる環狀化合物の重合に依つて出來るものと，(2) 多價化合物，即ち2つ以上の反應性基を持つた化合物相互の縮合に依つて出來るものとに大別することが出來る。

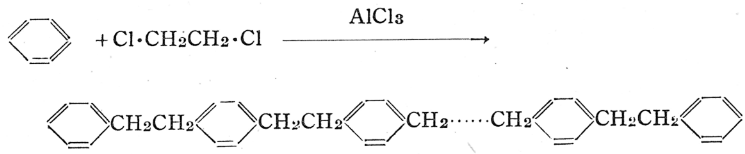
スロロールの重合でポリスチロールが出來るのは前者であり，ホルマリンと石炭酸との縮合でベークライトとなるのは後者の例である。

今述べんとする反應はこの後者に屬し，理論上6個の反應性水素原子を有するベンゾールと，同じく2個の鹽素原子を有するエチレンヂクロリドとが鹽化アルミニウムの作用に依り鹽化水素を放出して縮合するものである。

S. D. Shinkle 氏の米國特許2,016,026號に依ると，$R \cdot C_6H_4 \cdot R'$ (R, R'=H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 等）なる一般式を有する芳香族炭化水素，例へばベンゾール，或ひはエチルベンゾール，ヂエチルベンゾール等とエチレンヂクロリド，即ちヂクロールエタンとを鹽化アルミニウムに依つて縮合させると一般溶劑，酸化劑，酸及びアルカル等に對して非常に安定で彈力性のある新しい可塑物が出來，天然及び合成ゴムの添加物として優れた性質を有するものが得られると云はれてゐる。これは米國に於ては“AXF”なる商品名の下に市販せられてゐるものであるが，從來特許文獻以外に化學的研究はなく，從つてその構造も不明と記載されてゐたものである。

我々はこのものに就いてその生成反應の機構より系統的な研究を行つて，單量體，二量體，三量體の様な寡量體を經て多量體，即ち重合體に至る過程を明らかにし，又抵抗性大なる重合物を種々酸化分解してテレフタール酸

が生成することを見出し，“AXF” 自身の化學構造として次の様な式を提出した。



然るに先般到着したソヴエト聯邦應用化學雜誌ジュルナル・プリクラドノイ・キミイ(14, 618[1941]) の同國參戰直前發行のものでクレバンスキイ及びミロネコン兩氏が報告してゐる處を見ると，同氏等は我々とは無關係に同一問題に就き研究を行ひ，生成物の構造を定めんとして硝酸酸化を行つて『ニトロ化ベンゾールヂカルボン酸に一致する分析値を與へる物質』を得て，もとの “AXF” に於てはベンゾール核は 2 點から側鎖を出して他のベンゾール核に連結してゐると述べてゐる。

彼等はこの二鹽基酸を決定し得なかつたので，ベンゾール核の置換位置を不明のまゝにしてゐるが，我々の考へではこれはニトロ化テレフタール酸であらうと思はれる。何れにせよ幸にして我々の方がソ聯學者に先立つて研究が完成してゐた次第であり，然も彼等は我々の研究が，少なくとも「ベンゾール核は 2 點のみに依り連結してゐる」と云ふ點に於て間違つてゐないと云ふことを裏書きして呉れた譯である。

さて次にこの “AXF” の生成反應機構を研究するため，低度重合物，我々は多量體 (Polymer) に對して之を寡量體 (Oligomer) と命名し，單量體 (Monomer)，二量體 (Dimer)，三量體 Trimer) 等を含ませることにしてゐるが，この低度量重合物を得んと試みた。

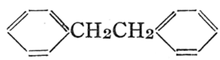
即ち “AXF” 製造の時と同一條件でベンゾールとエチレンヂクロリドとを鹽化アルミニウムの存在下に反應させ，高分子物が出來ない先に反應を中斷して生成物を約 4～5mm の減壓蒸溜に附したのに主溜分として (1) 120～135℃，(2) 210～230℃，(3) 290～310℃ で溜出する 3 部を得た。之等は何れも結晶性であるが，酒精で再結晶して精製し，分子量測定，元素

分析した處次表の様な結果になつた。

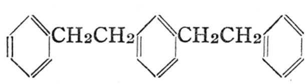
沸　　點	融　　點	分　子　式
120～135°	52°	$C_{14}H_{14}$
210～230°	56～70°	$C_{22}H_{22}$
290～310°	82～3°	$C_{30}H_{30}$

この中間の溜分は殆どなく，然も何れの溜分にも鹽素の反應がないから，反應生成物分子の末端基に鹽素の來ることはないのが明らかとなつた。

第１の溜分は既知のビベンジル

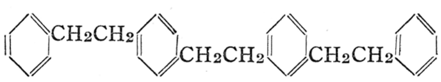


であるが，第２の溜分は未知物質であり，上記の分析，分子量測定の結果を參照して分解研究を行ひ，m-ビス－[β-フエニルエチル] ベンゾール



であることを知つた。これは尙別にウルツ・フイツトイヒ法で合成してその正しいことを確定し，又異性體 p-ビス－[β-フエニルエチル] ベンゾールをも合成して誤りのないのを證明した。

第３の溜分も未知物質であるが，上と同樣にして p, m′-ビス－[β-フエニルエチル] ビベンジル

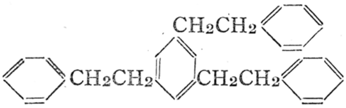


であることを明らかにした。こゝに p, p′-異性體を合成したが，これとは違つた物質である。

さて "AXF" の構造式を見ると，そのベンゾール核はパラに結合してゐるのに，その中間生成物，即ちこの二量體はメタ化合物である。この事實

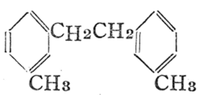
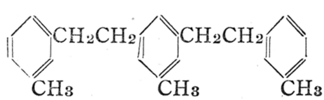
より我々はフリーデル・クラフツ反應の轉位に關して新しい法則を見付けたのであるが，今回はその詳細な說明を省略する。併乍らメタ化合物が次第にパラ化合物に轉位して行く事實はこの二量體の構造と三量體の構造とを比較しても判ると思ふ。

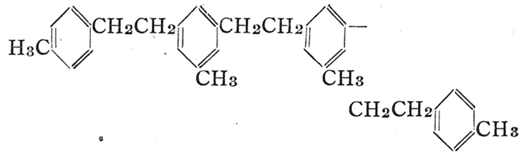
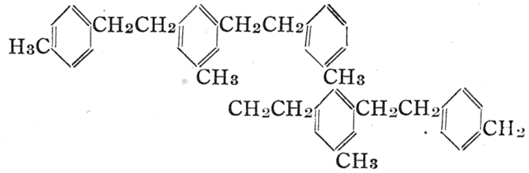
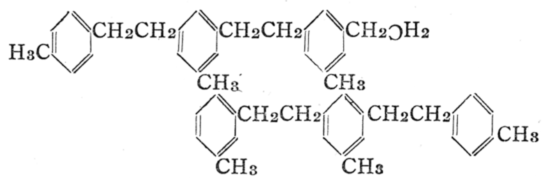
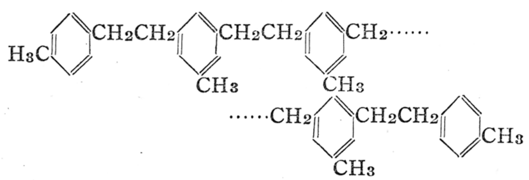
一方，これも說明を省略するがフリーデル・クラフツ反應アルキル化に於てはメタ・デ・置換體，即ち1,3-置換ベンゾール誘導體が更に反應すると對稱的トリ置族體，即ち1, 3, 5-誘導體になり易い傾向がある。故に上の如く二量體がメタ化合物であるならば，それが更に反應すると1, 3, 5-トリス-[β-フエニルエチル] ベンゾール



が出來易いと考へられる。もしこんなものが出來ると，最後に生成する高分子化合物が網狀の構造を持つ樣になるのであるが，實際はこんなものは見出されず，上述の鎖狀化合物のみが生成する。即ちの "AXF" 主成分は長い鎖狀の化合物だと云へるのである。

上と同樣の反應をベンゾールの代りにトルオールで行ふと，上記 Shinkle の記述に反し，その反應條件を適當に選擇すれば次表の樣な化合物が得られる。

炭化水素	融點	構造式
單量體	液體	
二量體	76～77°	

三量體	89～91°	
四量體	101～102°	
五量體	113～115°	
……	……	……
多量體	＞300°	

この二量體以下は何れも新化合物であるが，その構造は分析，分子量測定，酸化分解等に依つて決定した。卽ちトルオールより作つた高分子化合物も曩のものと同様直鎖狀になつた分子から成るものであることを知つた。

“AXF” 類は炭化水素であるから酸，アルカリに侵されず，又酸化劑，溶劑に對しても非常に强い。今斯かる構造が判明したので，ものに依つては合成纖維にもなる可能性があり，目下その方面にも硏究を進めてゐる。

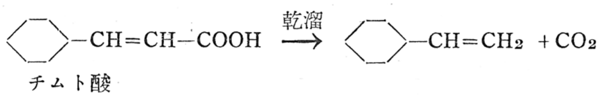
上述の寡量體をなす新炭化水素はこの高分子化合物生成の機構，フリーデル・クラフツ反應の機構硏究上甚だ興味ある化合物であつたが，又一方癌發生物質とも關係があつて醫學的にも面白いものではないかと思はれる。而も斯かる純科學上の興味のみでなく實際工業上に於ても種々の用途が考

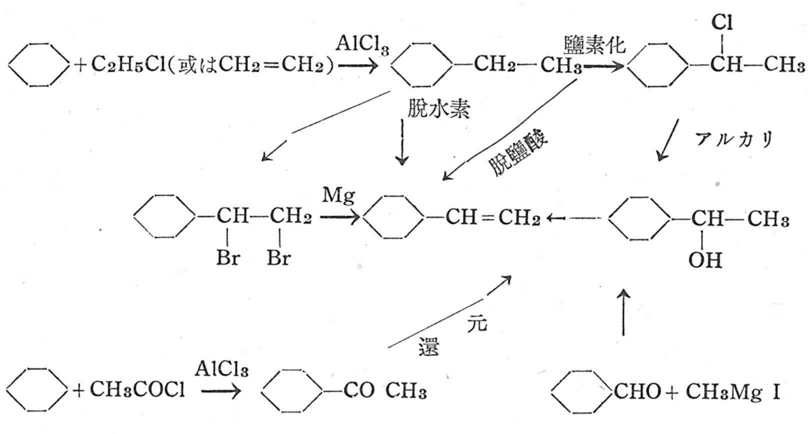
へられるので，目下その方面にも研究の歩を進めんとしつゝあることを附言する。

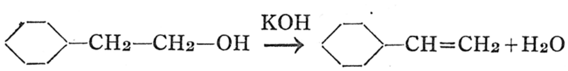
二、三の新合成樹脂

小　田　良　平

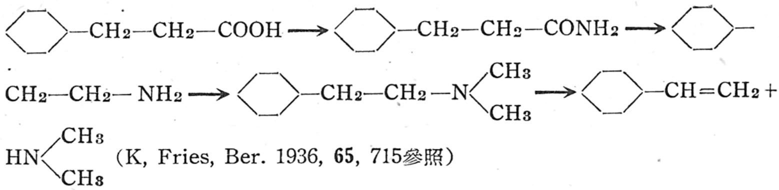
本報告は高周波電氣絶緣體として優れたる性質を具備するポリスチロール樹脂の唯一の缺點である軟化點の向上を目的として種々行つた研究結果の概要である。スチロール卽ちヴイニルベンゾールの合成方法としては次の様な種々なる方法が考へられる。

1. 

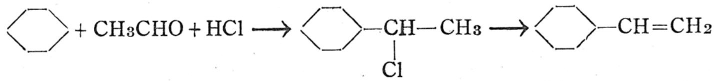
2. 

4. 

以上はスチロールの一般合成法として周知のものであるが稍々特種な方法として次の如き方法が考へられる。

5. 

(K, Fries, Ber. 1936, **65**, 715参照)

6. 

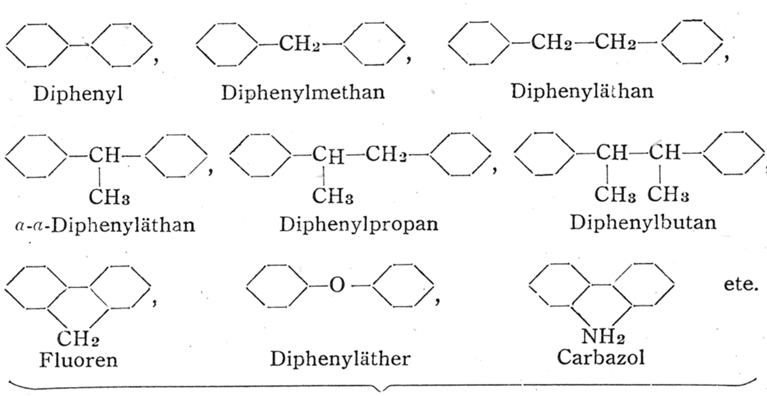
Ouelet, C. r. 1936, **202**, 956 （アニゾールについての文獻）

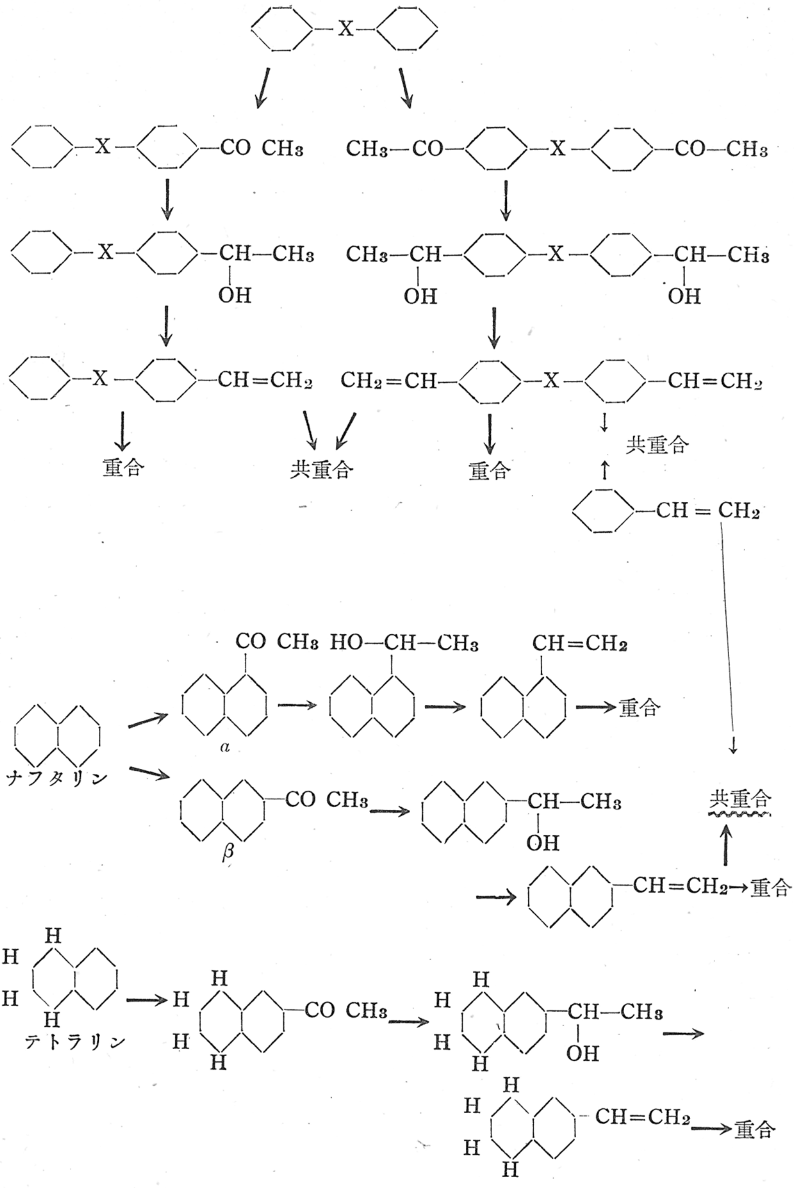
5, の方法はスチロール自身を合成する方法としては迂回な方法であるが類似の不飽和化合物を合成するに便利な場合がある。且つ α-クロルエチルベンゾールよりピリヂン等にて脱鹽酸を行ふのと似てゐる。

6, の方法は今まで殆ど顧みられてゐない方法であるが非常に簡單な方法であり今後の研究に俟つべきもの注目に與する。

以上の諸法の中實驗室的にスチロール並にその類似化合物を合成する簡單にして確實な方法は3の方法であり而もなほ3の方法を以てしても未だ試みられざりし多數の分野が殘されてゐたのである。

我々は茲に3の方法を多くの化合物について行ふ一方他の方法についてもあらゆる點から檢討中である。その結果の概要を茲に報告する次第である。卽ち我々が3の方法によつて新に合成したるヴイニル化合物は次の様なものである。





即ち上圖に示せる如く種々の Diphenyl 誘導體を先づ合成し此等に夫々適當の條件下に於て鹽化アセチルをフリーデル・クラフツ反應によつて

縮合せしめるのである。此時鹽化アセチルの量によつてモノアセチル及ヂアセチル化合物が同時に得られ此等は夫々蒸溜或は再結晶によつて比較的簡單に分離する事が出來る。かくの如くヂアセチル化合物が出來ると言ふ事はベンゾールのアセチル化の場合には全く認められない現象であり，從つて此等ヂフエニール誘導體に於ては容易にヂヴイニール誘導體が合成されるのである。尙かゝるヂフエニール誘導體のアセチル化合物は今までに一，二の例を除いて全く合成された事のないもので（ヂフエニールメタンについては古い文獻あり又ヂフエニールについては最近 Long 及 Henze, J. A. C. S., 1941, 1939 頁に報告あり）他はすべて新合成化合物であり我々は別に此が製造の最適條件を研究し好收量を以て此等アセチル化合物を得てゐる。

次に此等アセチル化合物を Hakon Lund 法 (Ber., **70**, 1520, 1937) によりて還元し又高壓接觸還元法によりて夫々相當するカルビノールに還元し此を加熱脫水してヴイニール化合物となすと同時に重合せしむるのである。一般に此等の化合物に於てモノアセチル化合物から得らるゝモノヴイニール化合物はモノマーの形でとり出し得て此を重合せしめる事が出來るがヂアセチル化合物からのヂヴイニール化合物はモノマーの形では採取し難くカルビノールの脫水と同時に重合して終ふ。而して一般にモノヴイニール化合物の重合體は軟質彈性に富む合成樹脂であるがヂヴイニール化合物の重合體は硬質の不溶不融の重合體である。此は調度ヂヴイニールベンゾールに相當するものである。又モノヴイニール化合物とヂヴイニール化合物とを適當に混合せしむる事により，又スチロールとヂヴイニール化合物を混じて重合せしむる事により軟化點のすぐれた合成樹脂が得られる。

ヴイニールナフタリン樹脂はすでに文獻に若干の記載があるがアセチル化法にて合成した例はない。且つアセチル化法にて合成するが最簡單で α, β 共に殆ど無色のスチロール樣合成樹脂が得られる。α に比し β-樹脂は遙に高い軟化點を有し此とスチロールとを共重合せしむる事により簡單にスチロールの缺點たる軟化點の低きを補ふ事が出來る事は注目すべき現象である。

ヴイニールテトラリンは我々の始めて合成したるものであるがナフタリン

β-誘導體の場合と同樣に或はそれ以上の高收量を以て中間物及び樹脂を得る事が出來，その得られた樹脂はスチロール樣無色透明の合成樹脂であるがスチロール樹脂に比し稍々脆き缺點がある樣である。

ナイロン及其の類似化合物合成に關する研究（續報）

（ラクタムよりポリアミドの製造）

小田良平
目代渉
石原正夫
戸倉仁一郎

緒言

脂肪族ヂアミンとヂカルボン酸よりナイロンの製造並にヂアミンと二硫化炭素よりポリチオ尿素合成に關しては前回に報告した所であるが，其の後ラクタムよりポリアミドを造り，而も優秀な纖維を與へる事を實驗的に證明し得たので此處に成績の概要を述べる。

ラクタム卽ち環狀ケトンのイソオキシムよりポリアミドを合成する方法は我々が直に紹介した樣にイー・ゲー社より特許[1]として提出され，以後デュポン社が競爭的に各種特許を發表してゐるものである。其の要點は環形成原子數6個以上のラクタムを適當の接觸劑の存在で高溫に加熱すると，分子開裂し更に重合してポリアミドを生成するのである。

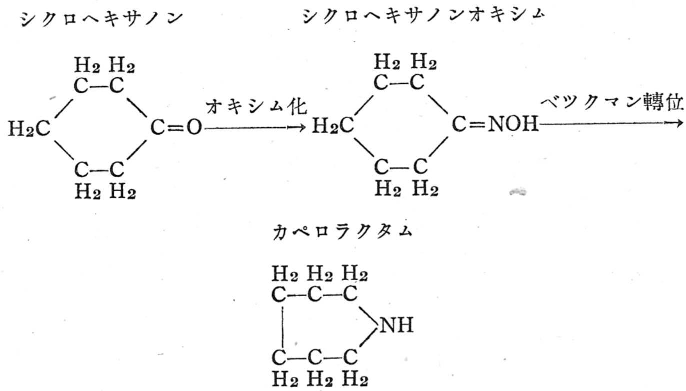
$$\begin{array}{l} (CH_2)_{n-1}\text{—}CO \\ \;| \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \;\text{——}\; NH \end{array} \xrightarrow[\text{重合}]{\text{加熱}} \cdots\cdots CO\text{—}(CH_2)_n\text{—}NH\text{—}CO\text{—}(CH_2)_n\text{—}NH\cdots\cdots$$

$(n \leqq 4)$

然しながら今日まで合成せられたラクタム中n=5の場合卽ちカプロラクタム（シクロヘキサノンイソオキシム）が最も多量に得易く，工業的に意義が深いので專ら該化合物の合成及重合に關し報告する。猶著者等の既に發表した實驗結果[2]は重複するので簡單に記載する。

I. カプロラクタムの合成

ε-カプロラクタムの合成法には ε-アミノカプロン酸の眞空蒸溜シクロヘキサノンに對する N_3H の作用等あるが，我々が採用した方法は

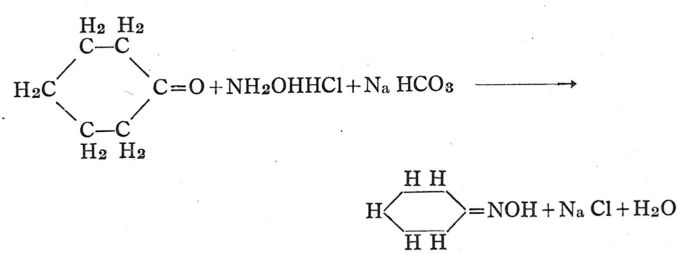


の如き，市販のシクロヘキサノンを原料とし二工程でラクタムを得んとしたのである。

(A) シクロヘキサノンオキシム

オキシムの製造に次の三方法の比較研究した。

(i)

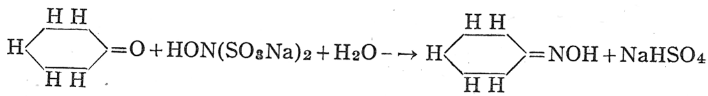


シクロヘキサノン 100g（沸點 154～157°）を 50～70% エチルアルコールに溶解し，ヒドロキシルアミン鹽酸鹽 100g を添加する。水溶上で溶解し，$NaHCO_3$ 130g を少量づつ加へて，終れば 2 時間攪拌を續ける。生成した NaCl を濾別し，濾液を減壓にしてアルコール，水を溜出せしめ，殘液をテーテルにより抽出し，Na_2SO_4 で脱水した後エーテルを除去すれば，粗オキシム 101g を得られる。之も石油ベンヂン（100°C以下）より再結晶す

れば 93g（收量 81%，融點 86～88°）の純オキシムと成る。精製法に於て眞空蒸溜を行へば直に融點 87～88° のオキシム〔沸點 110～115°/9mm Hg〕を得る事が出來る。

(ii) （ヒドロキシルアミンヂスルフオン酸ソーダ）

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HON\ (SO_3Na)_2$$



文獻にはシクロヘキサノンが水溶性でない爲，アルコール溶液を使用してゐるが，我々は後の分離精製の便に，乳化劑を加へてヘキサノンをエムルジョン狀で反應せしめる事を提案した。

亞硝酸ソーダ 34.5g（0.5モル）と無水炭酸ソーダ 26g を水 300g に溶解し，0°C に保ちつゝ SO_2 を通じ Congo red 紙に對し酸性を呈せしめる。次で乳化劑を加へ，劇しく攪拌しながらヘキサノン 39g（0.4モル）を添加する。攪拌終れば 50% NaOH 水溶液で中和し，更に水蒸氣蒸溜してオキシムを溜出せしめる。

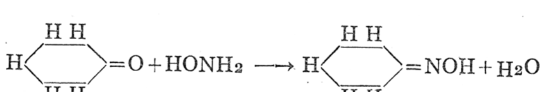
（I 表）

反應溫度(C°)	反應時間(hr)	乾化劑	オキシム(g)	收量(%)
40	9	Leonil	19	43
50	13	I gepon T	27	61
60	10	Leonil	22	50
90	3.5	I gepon T	25	44

〔但し反應溫度 90° の場合はヘキサノン 47g（0.5モル）使用〕

$NaNO_2$ に對し $NaHSO_3$ の量を理論量より增減したが，オキシムの生成量には好結果を認められなかつたし，亞硫酸の多量の殘存はヘキサノンに對し反應してオキシム收量に惡影響がある。

(iii) $NaNO_2 + H_2O + CO_2 + Zn \longrightarrow HONH_2$



アセトオキシムノ合成に於ては好收量を得てゐるが，シクロヘキサノンオキシムに關する實驗は認められない。

$NaNO_2$ を含む 40% エチルアルコール 300cc にシクロヘキサノンを溶解し，キツプの裝置より導入した CO_2 を泡起させる。其の間亜鉛末を徐々に加へたが，Zn と液の混合に普通の攪拌及びフラスコの振盪の兩方法を應用し，反應終了後アルコールを除き，次でエーテルでオキシムを抽出する。抽出液よりエーテルを溜出せしめ，更に眞空蒸溜したが，其の結果は次の如くである。

(II 表)

$NaNO_2$(g)	ヘキサノン (g)	Zn(g)	反應時間 (hr)	攪拌法	オキシム (g)	收量(%)
36	16.7	75	9	攪拌	5.0	26
〃	〃	〃	〃	振盪	7.0	36
72	34	50	13	攪拌	4.2	11

Zn は理論量より非常に多量に使用せられ，而も反應操作に困難を感ずる。

以上の三方法中收量の點ではヒドロキシルアミン鹽酸鹽を使用する方法が最適だが，我國では目下の所高價な藥品で，我々は多量生産に適當な2,3の方法に對し充分檢討する積りであるけれど，現在の所第二方法卽ちヒドロキシルアミンヂスルフオン酸鹽法が工業的に最も有用な方法である。

(B) ε-カプロラクタム

環狀ケトンのオキシムのベツクマン轉位に關しては古くより研究され，而してシクロヘキサノンオキシムよりイソオキシム卽ち ε-カプロラクタムの合成には Wallach, Ruzicka, Marvel 氏等の研究報告がある。ベツクマン轉位の媒體には種々の化合物，高溫度及び觸媒が用ひられるが，Wallach 氏の研究によれば，環狀ケトオキシムには PCl_5, H_2SO_4 が一番適當である。觸媒法[1) 5)]に關しては 2, 3 の研究，特許があるが我々の此の方面の研究は目下實施中に付次回に報告したい。

Wallach 氏法は旣に發表した如くカプロラクタム合成法としては收量悪しく不適當なので，其の硫酸法に於ける副反應を防止し，ラクタムの收量を增加せしめる爲 Hildebrand 氏の簡單な實驗を參照して，我々は適當

な反應溫度及び硫酸強度を下の如く追求した。

(1) 溫度の影響

再結晶したシクロヘキサノンオキシム 20g を 96% H_2SO_4 30cc に 20°C 以下で溶解する。先づ 10cc 96% H_2SO_4 を入れた 100cc 三口フラスコを一定沸點の蒸氣浴で加熱，攪拌しながら，前記硫酸溶液を漏斗より滴下せしめる。反應は發熱反應である。滴下終れば直に室溫に冷却し，60ccの水に 10°C 以下で注ぐ。次に 40% NaOH で，其の ⅔ を 10～15°，⅓ を 20～25° で中和し，微アルカリ性とする。〔此の際 40% KOH 又は 35% NH_4OH で中和すれば有利である〕更に水を加へて 300cc とし，500g のクロロフオルムで抽出する。〔抽出はベンゾールでも可能であるが $CHCl_3$ に劣る〕$CHCl_3$ を溜出せしめた後，ラクタムを眞空蒸溜する。

(III 表)

蒸氣浴	反應溫度(°C)	滴下時間(hr)	ラクタム(g)	收量(%)
クロールベンゾール	132±1	1 ⅔	11.1	55.5
醋酸	118	1 ½	12.2	61.0
トルオール	111	1 ⅔	14 2	71.0
蒸溜水	102	1 ⅚	15.4	77.0

次で油浴で加熱し，滴下時間 1⅔～2hr として試驗したが，

(IV 表)

反應溫度(°C)	115	90	80	70
ラクタム收量(%)	68.0	70.0	55.0	36

の樣で轉位溫度としては 90～110° が適當なる事が知られ，而も 96% H_2SO_4 を使用し此の溫度範圍ではラクタム前にヘキサノンの溜出に殆んど認められない。

(2) 短時間の反應

我々はベツクマン轉位は極めて短時間に終了し，從つてオキシムの硫酸液を適當な加熱圈を通過せしめても (1)の結果と殆んど變化の無い事を豫想し次の如き實驗を行つた。

オキシム 15g を 96% H_2SO_4 30cc に溶解し，內徑 4mm の硝子管をフイ

ルム狀に流下せしめた。加熱は電氣爐を使用し，113～115°の加熱圏14cmを通過した硫酸液は直に冷却器を經て受器に達し，室溫とする。後處理は前と同じである。

(V 表)

溫度(°C)	流下時間(hr)	ラクタム(g)	收量(%)
115±2	1 ¼	10.3	68.6
102	1 7/12	11.7	78.0

上の如く大體我々の豫想と一致してゐる事を知る。此の結果はラクタムの連續的製造に對し，相當參考となるべき成績である。

(3) 濃 度 の 影 響

溫度の次に問題となるのは硫酸濃度の變化に依るラクタムの生成狀態であるが，

(VI 表)　オキシム＝20.0g，使用硫酸量＝40cc

硫酸濃度(%)	反應溫度(°C)	ラクタム(g)	收量(%)	ヘキサノン(g)
90	100	13.6	68	1.0
80	〃	9.9	50	3.4
75	〃	5.9	30	4,7
90	110	13.2	66	—
88	〃	10.4	52	—

(VI) 表の如く硫酸濃度を90% 以下に低下せしめるにつれて，ラクタムの收量を減じ，オキシムの加水分解に原因するヘキサノンの副生を生ずる。然しながら各濃度に於て又適當な轉位溫度[6] があるものと考へられるので，此の方面に關し目下實驗中である。

II. ポリアミドの合成

ラクタムよりポリアミドの合成に關する研究報告は未だ認められないが，特許には適當な酸，鹽基，鹽の存在でラクタムを長時間加熱（例へば225°で64hr）するとか，Na を觸媒とし，減壓で二段加熱により重合[7] せしめる事が記載されてゐる。此の方法は既にカロザース氏等により研究された ω-アミノ酸を原料とするポリアミドの製造法と如何なる相違があるか，其の重合過程はどう解釋すべきか興味ある問題を提供するものである。次に

カプロラクタムを例として重合法より説明する。

(A) ポリカプラミド (Polycapramid)

我々はポリヘキサメチレンアヂパミドの製造の際の經驗に基づき密閉器中の重合法がポリアミドの性質等に有利なるを考へ，先づ高溫加壓法を應用した。

i) 重　　合

カプロラクタムを試驗管に入れ，2立オートクレーブの溫度計挿入管に固定し，内部の空氣を充分水素で置換して後加熱する。

(VII 表)　ラクタム＝10g，初壓＝10atm

加熱時間：t_1………30° より最高溫度に要する時間

t_2………最高溫度

實驗番號	最高溫度 (°C)	加熱時間 (hr) t_1	t_2	ポリアミド (g)	融點 (°C)	可約性	平均分子量
A_3	290	6.5	4	9.68	197～199	長纖維	7420
A_4	300	5	5	9.60	204～205	極めて〃	884[illegible]
A_5	〃	5	7	9.72	205～207	ク	10980
A_7	〃	2.5	10	(16.74)	212～214	〃	10870

〔但し A_7 はラクタム 20g を使用〕

斯くの如く所謂 “Nylon salt” よりポリアミドを合成すると殆んど同一條件で纖維形成能（熔融の際）の優秀なポリカプラミドを得られる事を知つたのである。

ii) 性質及び紡絲

ポリカプラミドの主な性質及び其の紡絲に就て述べる。白色，不透明．角質の樹脂を呈してゐるが，フヰルムとすれば透明となる。濃鹽酸で加水分解すればε-アミノカプロン酸を與へ，溫氷醋酸，蟻酸，濃硫酸，フエノール類に溶解する。(比重は 1.14 附近)。性質の中特に重要なのは其の融點で，ポリヘキサメチレンアヂパミドより 40～50° 低く，熔融紡絲に於て非常に便利である。此の點は直に我々は各方面に公表した所である。

分子量1萬以上のポリカプラミドを前回の報告の如く蟻酸に溶解し，NaOH 浴で濕式紡絲を行つたが，矢張り白色，不透明の弱纖維を與へる

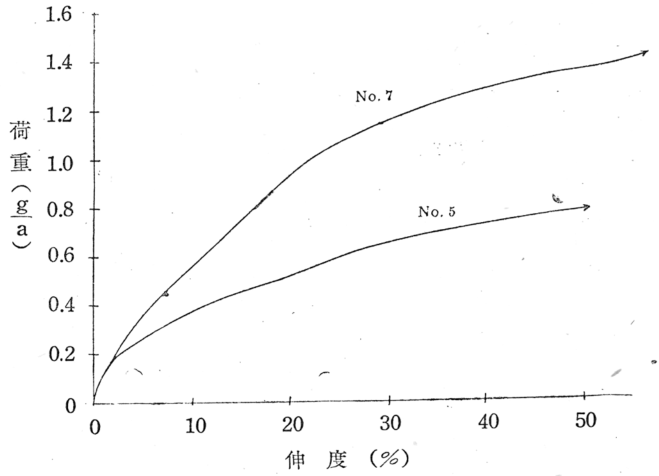
に過ぎないので，專ら熔融紡絲により試驗した。

(VIII 表)

番號	ポリアミドの融點(°C)	紡糸孔(mm)	紡糸速度$\left(\frac{m}{min}\right)$	冷索引(%)	纖度(a)	乾強度$\left(\frac{g}{a}\right)$	乾伸度(%)	切斷時強度$\left(\frac{g}{d}\right)$
No.3	200～201	0.5	22	0	6.13	0.87	265.7	3.17
4	205～207	〃	39	0	4.10	1.49	198.3	4.41
5	〃	0.3	110	0	4.94	1.74	203.8	5.32
6	212～214	〃	130	120	9.25	1.41	226.0	4.59
7	〃	〃	264	0	2.75	2.50	167.4	6.67

荷重一伸長曲線は第1圖の樣であるが，No. 5 よりヤング率を計算すると $153\frac{kg}{mm^2}$ となり， No. 7 のの如く高速度となると曲線の明瞭な變化を示

第1圖　荷重一伸長曲線



すが，何れもポリヘキサメチレンアヂパミドの場合と大體等しい結果となつてゐる。此れはポリカプラミドの構造（X線及び加水分解法により既に決定）より推定せられるが，此の性質の類似は應用に於て將來重大な結果を齎すであらう。

(B)　ラクタムの重合機構に就て

我々は先にカプロラクタムよりポリカプラミドの合成に於ける重合反應

は，前記の實驗結果及特許の實施例より推察し，

$$\begin{array}{l}(CH_2)_4\text{—}CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\text{——}NH\end{array} \xrightarrow{\text{高温}} \begin{array}{l}(CH_2)_4\text{—}CO\text{—} \\ | \\ CH_2\text{—}NH\text{—}\end{array} \xrightarrow{\text{附加重合}} \cdots\cdots CO\text{—}(CH_2)_5\text{—}NH\text{—}CO\text{—}(CH_2)_5\text{—}NH\cdots\cdots$$

の如く，高温で加壓又は觸媒の作用により最も弱い結合であるアミド結合—CO—NH— の開裂を生じ，次で附加重合反應に基づきポリアミドを形成して行くものとした。然るにポリカプラミドとポリヘキサメチレンアヂパミドの生成條件の類似，分子開裂を生ぜしめるには他例と比較して温度の低い事及 ε-アミノカプロン酸より合成せられたポリアミドと性質が殆んど一致する點等より，上述の重合機構に疑問を抱き，此れを解明すべく 2.3 の實驗を行つた所大體所期の目的を達したので報告する次第である。

(a) 加 壓 重 合

カプロラクタム 5.0g（非常に吸濕性である事を承知せられたい）を鹽化カルシウム乾燥器より取り出して普通天秤で秤量した後，試驗管に入れ從前の通り 2l オートクレーブ内に固定した。

(IX 表)　　水素初壓＝10atm

番號	最高温度 (°C)	時間 (hr)	ポリアミド (g)	融 點 (°C)	η/C	分子量
A_{11}	270	5	4.8	207～210	0.407	6140
A_{12}	265	〃	4.6	202～204	0.412	6[illegible]0[illegible]
A_{13}	260	〃	4.0	195～197	0.366	5520

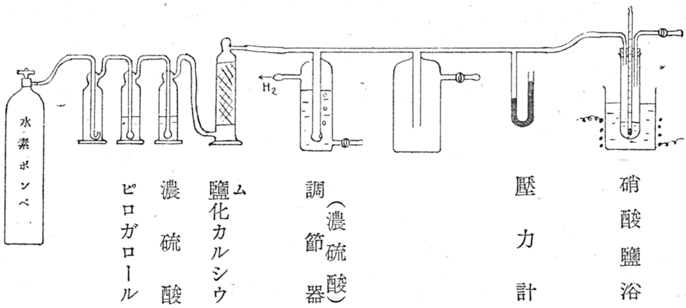
〔粘度はメタクレゾール溶液で測定；A_{13} は 0.4g のラクタムを回收〕

此の結果より，もし分子開裂が行はれたとすれば 260°C 附近以下に於ても惹起する事が想像されるのであるが，次の常壓重合に於て全く異なる結果を示されたのである。

(b) 常 壓 重 合

約 1.5g のラクタムを素早く蓋付試驗管に化學天秤を用ひて秤量し，之れに温度計を附したゴム栓をはめ，第2圖の如き氣泡法を應用した壓力調節裝置に連結する。先づ裝置全體の空氣を充分水素で置換した後，ラクタムを入れた試驗管を温め約 75° 附近で熔融しながら更に H_2 を約 1 時間通じる。

第2圖　常壓重合裝置



終れば圖の最右端コツクを閉めると，調節器の所より濃硫酸の高さに應じて一定壓力を示しつゝ H_2 は泡となつて上昇し，外部に逃げる。一定壓となれば試驗管を硝酸鹽浴に入れ，加熱するのである。

壓力 759～760mm Hg，時間 60min でラクタム溫度 230, 240, 250, 258°C に加熱したが，250, 258° で痕跡のエーテル不溶の沈澱を得たのみであつた。加熱浴を 295～300° とすると沸騰するが，壓力と沸點の關係を見ると次の如くである。

沸　點 (°C)	262	264	267
壓　力 (mm Hg)	759	766	774

ラクタム 1.683g を 766mm Hg の壓力卽ち 264° で沸騰さしながら5時間加熱後，冷却すればエーテルより 0.018g (ラクタムの約1%) のポリアミド (融點 188～191°) を得られた。ラクタム 5.0g を壓力 774mm Hg で實驗しても同樣の結果を見た。斯くの如く加壓，常壓法の同一溫度範圍に於て全く相反した結果が示された原因を考へてみるに，第1は加壓に基づく反應條件の相違で，第2は密閉器中では作用の大きい，何か重合に接觸的に働く少量物質の存在卽ち此所では試料，容器内に考へられる水分の活動である。故に我々は此の水分の影響に關して種々實驗を實施した。カプロラクタムに水を添加するか，濕り水素氣流中で前述の常壓重合法を應用すれば，10～15%のポリアミドを生じ，大體水分の存在が重合に役立つ事は了解せられたのであるが，然らば水分を除去すればラクタムの重合は全然生じな

いかどうか，これこそ此の問題を解決する第1の方法であるので次の如く試みた。

ラクタム 3.0g を秤量して試験管に入れ，P_2O_5 約 150g を分けた試験管3本と共にオートクレーブ中で一日放置する。次で水素初壓 10atm，最高溫度290°，時間 5hr で重合せしめた所 2.5g 卽ち約 80% のポリアミドを生成した。更に乾燥を充分に行ふ爲，眞空乾燥法を應用した所，遂に我々の豫想を的中すべき結果が得られたのである。

(X 表)

番號	ラクタム (g)	減壓吸引時間 (hr)	重合溫度 (°C)	時間 (hr)	ポリアミド (g)	融點 (°C)	分子量
No.1	1.5	1	270	5	1.4	291～204	5650
No.2	1.028	3.5	270	〃	0.056	204～207	—
No.3	1.012	6	290	〃	0.056	200～203	—

〔カプロラクタム融點：66～68°；減壓度：5mm Hg〕

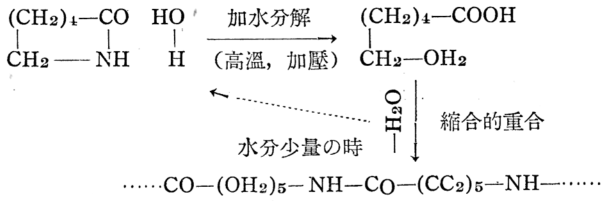
(No.1)……再蒸溜したラクタムを脱水エーテルより再結晶し，結晶を濾別，附着したエーテルを直に濾紙で吸ひ取り，之を試験管に入れる。次で眞空ポンプに連結し，5mm Hg の減壓を保ちつゝ封管する。封管を 1立オートクレーブの溫度計挿入管に固定し，オートクレーブの壓力はゲーヂを常に $0\frac{kg}{cm^2}$ に保ちながら加熱した。終れば重合物を水に入れ，沈澱をグラスフヰルターで取り，乾燥，秤量する。

(No.2)，(No.3)……No.1 の濾紙でエーテルを除去したラクタムをアドソール入減壓乾燥器に 3 日間放置し，蓋付試験管に秤量した後 No.1 と同様に封管した。後處理も勿論同じくし，No.2, 3 に於て大部分のラクタム $CHCl_3$ は抽出法により回收せられたのである。

斯くの如く No.1 の程度では未だ試料又は硝子試験管壁に頑固に吸着して殘存する微量水分の爲矢張り重合は充分行はれるが，一層乾燥法を徹底した No.2，No.3 では殆んど重合が阻止せられた事が知られ，減壓度を更に下げ，充分な方法で微量の水分を全部除去できればラクタムの重合は全部生起しない事が分る。

故に微量の水分が存在すれば，紫外線等に依りアミド基を有する化合物

が加水分解したり，蛋白質のアミノ酸が增加する樣に，先づ重合前にラクタムの加水分解反應が考へられる。卽ち



の如く，カプロラクタムは途中一度アミノカプロン酸となり，次で高溫なるため脫水縮合してポリアミドを形成するであらう。カロザース氏がアミノカプロン酸より合成したポリカプラミドと同一性質を示したのは當然である事が知られる。而してラクタム重合に水が不可缺のものとなれば適當な水の使用[8]はラクタムの重合を促進し，過度の添加は重合反應を妨害してポリアミドの收量を減じ，重合度を低下すべし。目下我々の實驗は此の方面及び我々の提案になる，"Nylon salt"とラクタムの共重合（鹽の縮合の際生成する水の利用）に向けられ，豫期の成績を見つゝあるが，適當な機會に發表する積りである。

文　　　獻

1) It: P. 373, 977 (1939); U. S. P. ,2,241, 321 (1941)
2) 小田，目代：理研彙報，昭16, 6號
3) Ogata: J. Pharm. Soc., Japan **50**, 555 (1930)
4) 山口：Bull, Chem. Soc., Japan **1**. 54 (1926)
5) F. P. 857714 (1940)
6) Belg. P. 436, 765 (1939)
7) Schwed. P. 99037 (1940)
8) U. S. P. 2,241,322 (1941)

絲狀分子の粘度式

櫻　田　一　郎

緒　　言

昨年の10月初旬行はれた本會講演會に於て著者は絲狀分子の粘度と分子量の關係は一般的に次式で示し得る事を報告した。

$$[\eta]=K\cdot P^{n} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

但し $[\eta]$ は $[\eta_{sp}/c]_{c\to 0}$, P は絲狀分子の分子重合度を示し, K 及 n は恒數で n は 0 と 1 の間に在る。

n=1 の場合は (1) 式は Staudinger の粘度式に他ならないが, 此場合 Staudinger 等は絲狀分子は眞直な棒狀であると考へて居るに反し, 可なり屈曲して居るであらう事は著者が種々の機會に指摘したところである。

n=½ であれば上式は W. Kuhn が純理論的に求めた全く自由に屈曲して絲毬體をつくる絲狀分子の粘度と分子重合度の關係を示す式に一致する。高重合度のポリ鹽化ヴイニルのテトラヒドロフラン溶液, Polymethylmethakrylatのクロヽホルム或はアセトン溶液の場合にnはほゞ½に等しく, 7番目或は8番目の炭素毎に最初に對して全く自由に動き得ると考へられる事は著者が昨年の講演會に於てはじめて指摘したところである。

n=o となれば粘度 $[\eta]$ は分子重合度 P に無關係になり, それは Einstein の有名な球狀粒子に對する粘度式となる。高分子に於てはグリコーゲン及其誘導體の溶液が, n=o の場合にあてはまるわけで, これは Staudinger 一派の見出した貴重な實驗事實である。所謂絲狀分子に於てはまだn=oの例は見出されて居ないが, ポリ鹽化ヴイニルの Dioxan 溶液に於ては n=0.15—0.2 であり, 可なり oに近く, これは Dioxan が非極性に近く, 溶解力弱く, したがつて分子內會合現象に依つて, より緻密な球狀

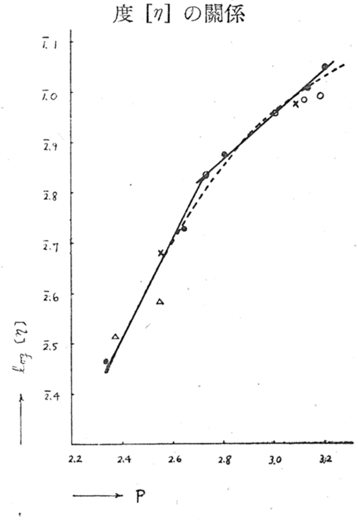
粒子に近づく事に依るものであらう事は著者が昨年指摘したところである。

其他ポリ醋酸ヴイニル，ポリヴイニルアルコール，Polymethylakrylat，後鹽素化したポリ鹽化ヴイニル等の場合には n は大體 0.3 から 0.7 の間に在る。

著者の此報告後間もなく J.Prakt. Chem. の 1940年度の 12 月號に於て R. Houwink は著者が上に取扱つたと同様絲狀分子の場合に（1）式が成立し，しかも一般に n＝0.6 である事を指摘して居る。R.Houwink はポリ鹽化ヴイニルの例には觸れて居ないのであるから著者の發表した n の數字に基いても近似的に一般に n＝0.6 と考へられない事はない。したがつて (1) 式が絲狀分子の粘度式として，Kuhn の理論式とも關係が有り，有効である事は二方面から獨立に相前後して指摘せられた事になる。

此處で我々はポリ鹽化ヴイニルのテトラヒドロフラン溶液に就て少しく詳細に考へて見よう。此場合の P，[η] の兩對數曲線は昨年の講演會に於ても示したが第1圖の如くであり，其關係は到底1個の n をもつてしてはあらはす事を得ず，低重合度の部分に於ては n＝1 であり，高重合度の部分に於て n＝0.5 となる。現在に於て此樣な2個の n を必要とする例は他には知られて居ないが，それは必しもポリ鹽化ヴイニルの特異の性質でなく，たまたま此場合にのみ低重合度の部分迄測定値が存在した事に依るものではないかと思はれる。したがつて或重合度範圍で n の値を求め得ても，それを外抽して考へる事は危險である。また一方 K. H. Meyer 及 Van der Wyk に依り比較的低級なパラフインに就て，また Hibbert 等に依

第1圖　ポリ鹽化ヴイニル分別物の Tetrahydrofuran 溶液に於ける分子重合度 P と粘度 [η] の關係



り段階的に合成した一列のポリオキシエチレン・グライコールに就て，Flory 等に依りポリエステルに就て，また最近星野氏に依りナイロンに就て(1)式で n=1 と置いた Staudinger の粘度式は事實に適合せず，

$$[\eta]=A+KP \quad \cdots\cdots (2)$$

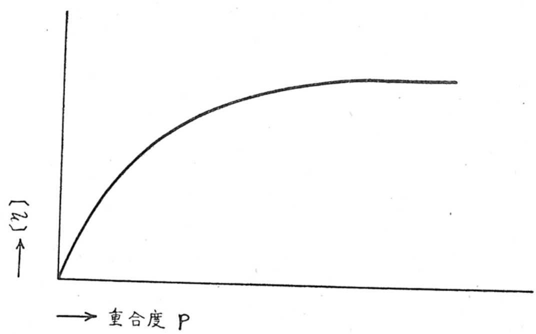
なる形の式がよく事實に適合する事が指摘せられて居る。此處にあげた例はいづれも上に述べたヴイニル系或はアクリル系重合體たる絲狀分子に比べると遙に長さの短い絲狀分子である。(1) 式の n<1 とすればそれは(2)式の近似式と强ひて考へられないではないが，分子量の測定が正確に行はれて居るだけに幾分無理に思はれる。

其處で純實驗式でもよいから，より一般性の有りまたより廣範圍に適用出來る絲狀分子の分子重合度と粘度の關係式を見出す目的で多少の考察を行ひ，或程度希望に沿ふ結果が得られたから，それに關して簡單に報告しようと云ふのが，本講演の目的である。

理論的考察

分子重合度の廣い範圍內に於て粘度 $[\eta]$ と重合度 P の關係は大體第 2 圖

第 2 圖　絲狀分子溶液に於ける分子重合度と粘度の一般關係



のような傾向をもつて居る。卽低重合度の部分に於ては $[\eta]$ は大體 P に比例して上昇し，重合度が高くなるにつれ，一定量の重合度の上昇に依る粘度の上昇は僅になる。其關係を試みに式であらはして見ると次の如くになる。

$$\frac{d[\eta]}{dP}=k\frac{1}{a+P} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

但しk及aはそれぞれの重合同屬列に特有の恒數であり，aは1より大きく大體普通問題にする重合度程度の數字である。したがつて1から10.000附近の間に在ると考へられる。(3) 式を積分すれば

$$[\eta]=k\,ln\,(P+a)+C$$

此處で積分恒數の求め方が問題になる。今重合度0なる場合を考へる。重合度0なる物質は考へにくいが，重合度と $[\eta]$ の關係を圖に畫き其曲線を重合度0迄延長した場合を考へると是は具體的になる。第2圖は非常に重合度の高いところ迄を圖に畫いたからP=0の時の $[\eta]$ は0の如く思はれるが，上述の K. H. Meyer 及 Van der Wyk の C_{17} から C_{34} のノルマルパラフインに關する實驗例を示す圖を見れば明なようにP=0の時の $[\eta]$ は小であるが0でない一定の價をもつて居る。此數値をbと置けば，$C=b-k\,ln\,a$ であり上式は次の如くである。

$$[\eta]=b+k\,ln(1+P/a) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (4)$$

bは一般に0に近い數であり，極端な低重合度の範圍を取り扱ふ以外は無視出來るから

$$[\eta]=k\,ln(1+P/a) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (4')$$

(4) 或は (4′) 式が求める一般式である筈であるが，未知數aを對數の中に含んで居り，一般には幾分扱ひにくい式である。aが求められてはじめて適否が檢討出來る。

(4) 式の括弧の中を展開すれば

$$[\eta]=b+k\left\{\frac{P}{a}-\frac{1}{2}\left(\frac{P}{a}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{P}{a}\right)^3-\cdots\cdots\cdots\right\}$$

$a\gg P$ なる場合，即重合度の充分低い場合のみを考へると，P/a の二乘及それ以上の項は無視出來るから

$$[\eta]=b+\frac{k}{a}P \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (5)$$

$b=A$, $\frac{k}{a}=K$ と考へれば是は上述の比較的低重合度の部分に適合する粘度式 (2) に他ならない。即 (4) 式は (2) 式を包含する事になる。

b は 0 に等しいか或は 0 に近いから是を無視すれば (5) 式は

$$[\eta]=\frac{k}{a}P \cdots\cdots (6)$$

となる。$k/a=K_m$ と置けば，是は Polystyrol 或は纖維素等の場合によく適合する Staudinger の粘度式に他ならない。Polystyrol の場合も重合度 4 と云ふような低い範圍迄考慮に入れる時は (6) 式より (5) 式の方が事實によく適合する。

P が相當大で二次の項迄考慮に入れる必要の有る場合には

$$[\eta]=\frac{k}{a}P-\frac{k}{2a^2}P^2$$

となる。變形すれば

$$\frac{[\eta]}{P}=\frac{k}{a}-\frac{k}{2a^2}P \cdots\cdots (7)$$

$[\eta]/P$, P－曲線が直線になるか否かを檢討すれば (7) 式が事實に適合するか否かを知り得る。

非常に高重合度の部分のみを取扱ふ場合には，即 $P \gg a$ なる範圍に於ては (4) 式の 1 は P/a に對し無視出來るから

$$[\eta]=k\,ln\frac{P}{a} \cdots\cdots (8)$$

(7)式及 (8)式を用ひる時には k 及 a の價を個々に知り得るが (5)式或は (6) 式を利用する時には k/a しか知り得ない。

また上述の展開式から (4) 式が近似式として (1) 式の $n<1$ を含んで居る事が知り得られる。

此處に得られた新しい粘度式即一般式 (4)並に或範圍に成立すべき (7) 式及 (8)式が事實と如何なる程度に一致するかは次に檢討する。

實驗結果に對する式の適用

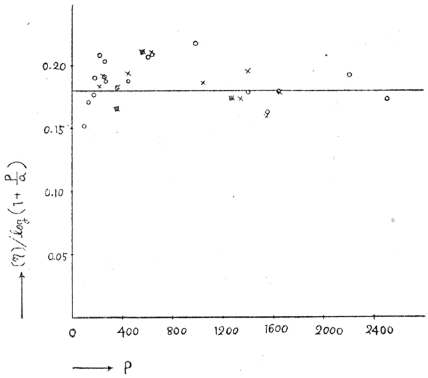
a. ポリ鹽化ヴイニルの Tetrahydrofuran 溶液

H. Staudinger 及 J. Schneider 等の實驗結果は重合度 100 から 2500 の範圍に渡つて居る。ヴイニル系重合體としては範圍は廣いが，最低重合度 100 に於ても鎖原子數は 200 個有り，(4) 式の b は無視しても差支へないと思はれるから (4′) に就て適否を見る事にする。

二，三の簡單な試算に依り a は大體 500 附近である事を知り得る。a=500 と置き，(4′) 式に從ひ恒數 k を求める。$[\eta]/log\,(1+P/a)$ は第 3 圖に示す如く，全重合度範圍内に於て大體恒數となる。卽ポリ鹽化ヴイニルに對する，粘度，分子重合の關係式は次の如くである。

$$[\eta]=0.718\ log\,(1+P/500)$$

第 3 圖 Polyvinylchlorid の Tetrahydrofuran 溶液 (a=500)



b. ポリ醋酸ヴイニルのアセトン溶液

H. Staudinger 等の實驗數値は重合度 870 から 7500 の範圍に亙り，a=2000 と置けば第 4 圖に示す如く k は大體恒數となる。(4) 式は性質上其展開式からもわかる如く a 單獨の數値には不鋭敏で a=1000 と置いても k はほゞ恒數となる。k/a が前述の如く Staudinger の K_m－恒數に相當し，重合同族列をより特徴づける。

c. ポリヴイニルアルコールの水溶液

實驗數値は重合度 700 から 2450 の範圍に在り，第 5 圖に示す如く a=500 と置けば k はほゞ恒數となる。

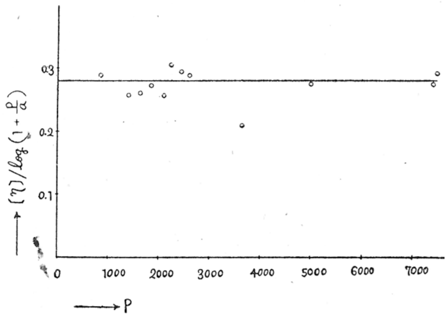
d. Polymethylakrylat のアセトン溶液

第 6 圖に示す如く a=2000 と置けば k は大體恒數となる。

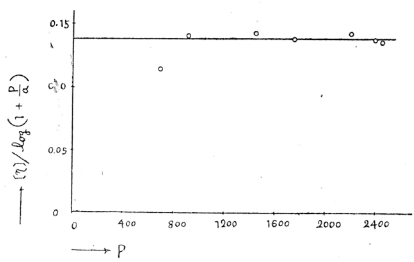
e. Polymethylmethakrylat のクロヽホルム並にアセトン溶液

重合度は250から2500の間に在り，クロヽホルム溶液では a＝500 ア

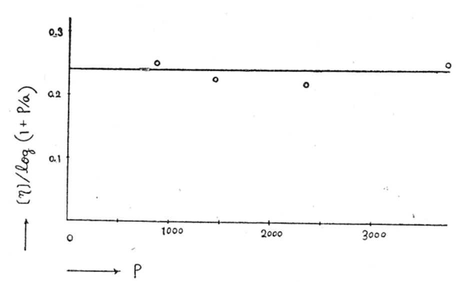
第4圖 Polyvinylacetat の Aceton 溶液 (a=2000)



第5圖 Polyvinylalkohol の水溶液 (a=500)



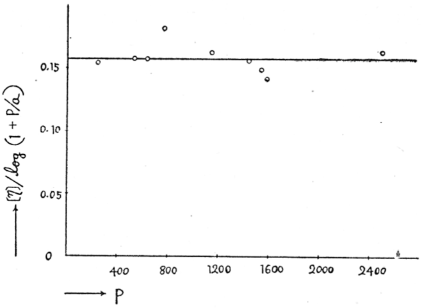
第6圖 Polymethylakrylat のアセトン溶液 (a=2000)



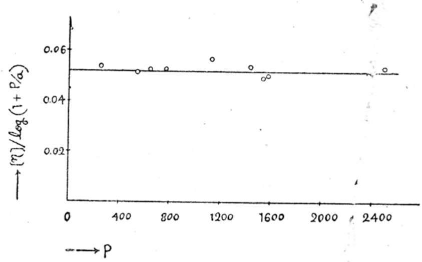
セトン溶液では a=300 と置けば k は大體恒數となる（第7,8圖參照)。

f. 種々の絲狀分子に對する實驗結果の總括

第7圖　Polymethylmethakrylat の Chloroform 溶液(a=500)



第8圖　Polymethylmethakrylat の Aceton 溶液 (a=300)



上に述べた諸結果を總括して恒數 a 及 k 並に k/a の數値を示すと次表の如くである。此表には昨年報告した (1) 式に依る恒數 k 及 n も比較の爲に掲げた。

第7表　種々の絲狀分子の溶液の粘度，分子重合度關係式の恒數

		(1) 式に依る恒數		(4′) 式に依る恒數		
絲狀分子	溶劑	n	$K \times 10^4$	a	$k \times 10^2$	$a/k \times 10^4$
Polyvinylchlorid 低重合度	Tetra-hydrofuran	1		500	7.8	1.56
高重合度		0.5	28.4			
Polyvinylacetat	Aceton	0.666	4.3	2000	12.2	0.61
Polyvinylalkohol	水	0.666	5.9	500	6.0	1.20
Polymethylakrylat	Aceton	0.666	5.0	2000	10.4	0.52
Polymethylmethakrylat	Chloroform	0.5	10.5	500	6.8	1.36
〃	Aceton	0.5	23.4	300	2.26	0.75

單纖維の屈曲試驗について

古　川　武　彦

I. 緒　　論

纖維國策の下にスフが愛國纖維として從來の天然纖維の分野に廣く使用され世人の注目をひいたが，忽ちスフが惡品質の代名詞となつた事は我々纖維を科學するものにとつて遺憾至極な事である。何故にスフが惡評を被つたかと云ふ原因としては色々擧げられてゐるが，スフそのものの品質が天然纖維に比べて劣つてゐる事は當然我々も認めなければならない。從つてスフが天然纖維に比較してどんな點で劣つてゐるか，其の原因は何かと云ふ事を一刻も早く明確にする事が我々纖維研究者の責務であると考へられる。

從來の試驗法では卽ち引張りの强度ではスフは天然纖維に比較して大して劣つてゐない，かへつて勝つたものも出來てゐるのである。夫にも拘らずスフが天然纖維に比べて耐久性に於て遙かに劣つてゐるのであるから，單なる引張り强度だけでは耐久性と云ふものは判斷出來ない。何か他の因子がある事が分る。外に何かがあると云ふ事は誰も認めてゐるのであるが，夫が何であるかと云ふ事は誰も明瞭に摑んではゐない。纖維の强さが主原子價によるものか或は van der Waals の力によるものかと云ふ事もまだ明確にされてゐない今日强さ以外の性質は勿論原因不明のまゝ取扱はれてゐるのであつて耐久性の問題も同樣である。

從つて今日までの耐久性に對する試驗法は總て實際使用の場合に起るであらうと思はれる條件を單纖維或は絲條にあてはめて行つてゐたのであつて，例へば結節試驗，折曲試驗等がある。耐久性を見るには織物にして着用試驗をするのが一番明瞭ではあらうが，一つ一つの試料に就いて之を行ふ

事は出來ないので上記の樣な試驗法が用ひられるのである。

此等の試驗は日本に於ても屢々用ひられてゐるのであるが，夫がどの程度まで實際の耐久性を代表してゐるかと云ふ事は，まだ夫が試驗の程度に止まり規格などに入れられない所を見ても分る樣にはつきりしてゐないのである。即ち實際に起るであらうと思はれる條件で試驗されてゐるに拘はらず夫が實際のものを代表してゐるとは信じられてゐないのである。その原因としては先に述べた樣にその機構が明瞭になつてゐないからであり又他方では十分澤山の試料に就いて實際耐久試驗と其他の試驗とが並行に行なはれてゐないからであると想像されるのである。

我々は斯かる試驗法の中からまづ屈曲試驗を取上げて纖維の切斷機構，ひいては纖維の微細構造の究明の一助ともなればと考へてゐるのである，そして出來れば實際試驗と比較研究したいと思つてゐる。

我々の取上げた屈曲試驗は Franz 及び Henning[1] によつて最初行はれたものであつて，Staudinger 及 Reinecke[2] や Schieber[3] によつて種々の比較に用ひられてゐる。此等は種々の纖維に就いて比較してゐるだけであつて， 例へばスフとしてどんな方法で紡絲すれば屈曲强度 (Knickbruchfestigkeit 或は Knickfestigkeit) が上るかと云つた樣な試驗結果は報告されてゐない。唯 Lohmann[4] は醋酸纖維素纖維を膨潤狀態で伸張し，その時の引張り强度と屈曲强度，結節强度との變化の模樣を報告してゐるが，之は我々にとつて興味深いものがある。

本邦に於てはどうであるかといふに立川氏[5] が光棉研究に斯かる裝置で試驗した data を示してゐるがどの程度研究されたものか明瞭でない。

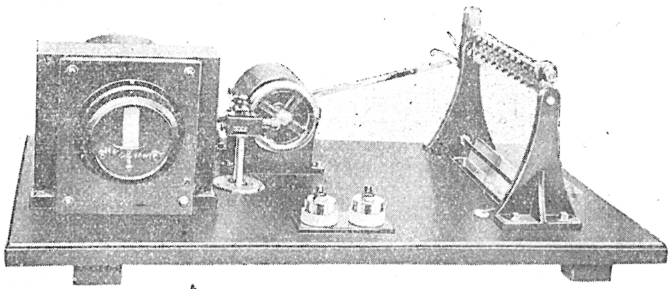
此の樣に色々と測定結果は報告されてゐるが，此の屈曲强度即ち一定荷重下に於て一定角度繰返して屈曲して切斷する迄の回數が何を意味するか，どうして差異が生じて來るかに就いては精しく研究されてゐない。我々は之を極める爲に本實驗に着手したのである。

II. 裝置及び使用法

我々は Henning の報告[1)6)] を參考として製作・使用に便利な樣に設計し，製作に着手し昨夏第1回試作品を得，其後數回の改良を加へほぼ滿足

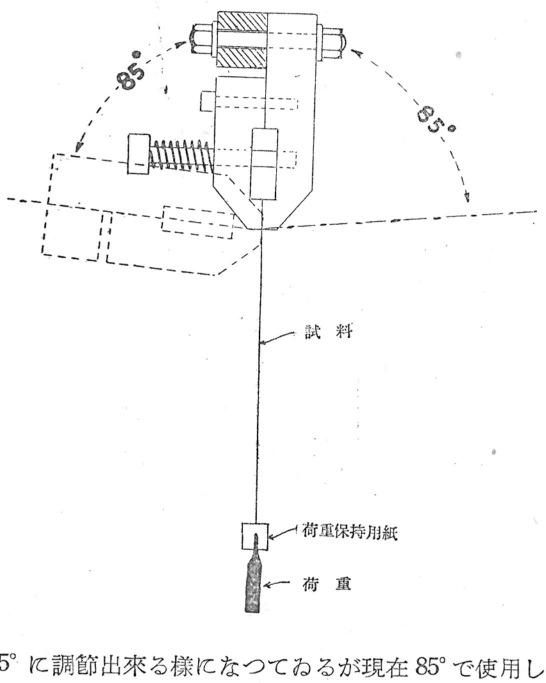
すべきものを得た。

第　1　圖



第1圖にその装置を示す。モーターの回轉を減速装置で 66r. p. m に落し，之をクランクで往復運動にかへてある。保持器（第2圖）の左右動は

第　2　圖



85°，80°，75° に調節出來る様になつてゐるが現在 85° で使用してゐる。

本装置の生命は保持器にあつてこの製作に最も苦心した。之は極僅かの丸みを有するステンレスを先端に附けた2片をスプリングで一定壓で合せたもので，少しのガタツキもゆるさない様に製作されてゐる。

この保持器を10個並べて一度に10本の單纖維を試驗出來る樣になつてゐる。

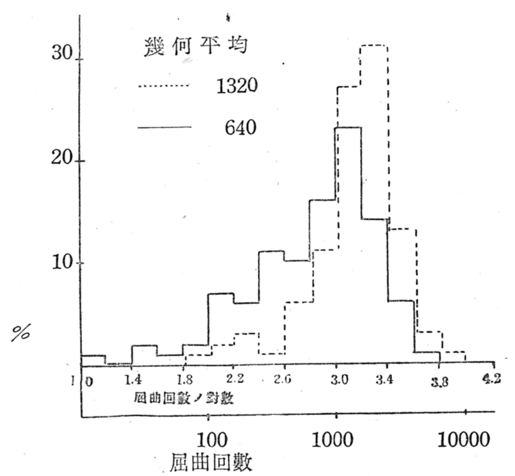
試料纖維の一端に荷重保持用紙（一定荷重とする爲に方眼紙を 50×10 mm に切つたものを常に使用した。一枚の平均重量は 0.0054gr で我々が普通使用する荷重に對してはこの重量は無視出來ると考へられる）を貼附し，屈曲される部分に觸れない様にして保持器に他端を挾み荷重をかける。

纖維が切斷すると機械は停止し得る樣にはなつてゐるが疲勞試驗中の中休みがどれだけ測定値に影響を及ぼすか不明なので出來得る限り停止裝置の使用を避けた。

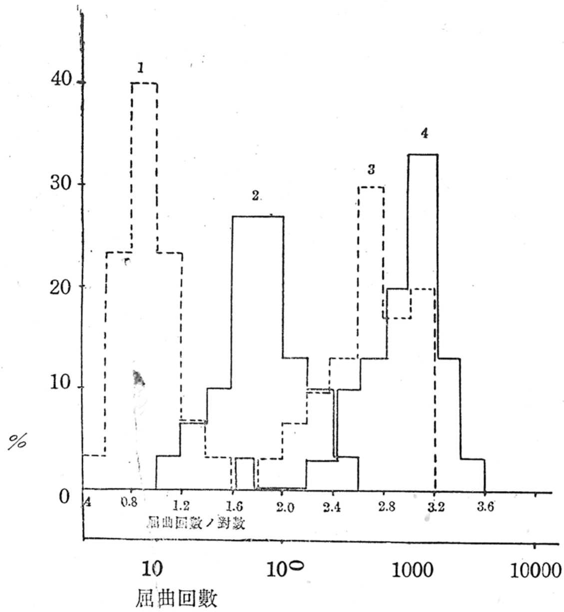
III. 測定値の取扱ひ

第3圖は Henning[1] の100本の測定結果である。之から分る様に屈曲回數强度は相當區々である。第1表は我々の測定の例を示す。此等の値を Henning と同樣に取扱ふと第4圖の樣になる。我々の方が幾分擴がりが少ない樣に思はれる。斯かる分散した値の平均を求めるのに如何なる方法を用ひればよいかが問題である。Henning は幾何平均を取つてゐる。我々は各測定結果に就いて算術平均，幾何平均及び中間値を取つて見た。算術平均は一般に高く出，而も一二の離れた大値によつて著しく影響されてあまり適當とは思はれない。幾何平均は稍低く出るが大體正當であると考

第 3 圖



第 4 圖



第 1 表

例 1			例 2			例 3			例 4		
8	10	6	49	173	55	170	671	697	193	1004	1015
6	10	3	27	131	50	112	342	562	1559	852	966
4	8	5	83	12	218	304	940	473	607	1443	284
10	5	8	72	57	72	1536	101	751	2120	355	1648
9	11	14	43	308	101	1210	670	76	1163	1352	471
8	9	7	187	28	68	290	455	507	48	713	810
13	27	10	111	54	106	1502	1009	464	3227	629	696
11	22	21	50	69	25	549	1493	201	617	2229	369
15	14	11	59	75	32	1256	193	514	1542	1255	967
8	4	6	17	79	69	410	386	605	1144	1378	1790

	例 1	例 2	例 3	例 4
幾何平均	8.9	64.2	471	843
算術平均	10.1	82.7	614	1082
中間の算術平均	9.3	71.4	568	1014
第15,16番目の値	9－9	68－69	514－549	967－1015

(―せるものは中間の算術平均のときに除外するもの)

へられる。中間値は算術平均と幾何平均の中間をゆき測定値が多數の場合は之が最適ではないかと考へられる。我々は算術平均の場合に測定値の中最低値最高値各一割宛を切捨て殘りを平均してみたところ多くの實驗で中間値に非常に近い値を示す事が分つた(第1表參照)。中間値はそれ以外の値を全部考慮に入れてゐないが，この値は或程度それを算に入れてゐて中間値に近い値を示すので便宜上（計算が簡單であり，場合によつては時間短縮が可能である）この値を採用する事とした[註]。

IV. 實 驗 結 果

1） 各種纎維の屈曲强度

我々はまづ種々の纎維に就いて今迄行なはれたと同樣一定荷重で比較した。試驗は 20℃, 65% で行つた。

a) 外國產スフの屈曲强度

0.5g 荷重で行つて第2表に示す結果を得た。

第 2 表

	屈曲回數	デニール	强度		伸度	
			乾	濕	乾	濕
Cuprama SK	193	3.74	1.41	1.13	23.6	51.0
Lanusa	61.4	3.37	2.03	1.55	15.8	30.0
Fibro	28.2	1.50	2.09	1.23	18.3	23.0
Vistra XT	25.5	3.90	1.93	1.13	16.3	24.4
Vistra XT-h	17.8	3.74	1.74	1.03	16.9	23.8
Vistra	7.8	1.32	2.17	1.07	10.5	13.6
Lanital	7.8	5.45	0.81	0.26	12.1	25.6
Sniafil	6.0	1.40	2.26	1.19	13.3	15.8

(20°C, 65%　　荷重=0.5g)

b) 國產スフの屈曲强度

0.5g 荷重で行つて第3表に示す結果を得た。

註）其後の實驗でこの中間の算術平均値は乾燥スフに用ひられるが濕潤スフや變質纎維等には適應し得ない事が分つた。從つて今後は中間値を採用する事とした。中間値を採用しても直線的關係は勿論成立する。

第 3 表

	屈曲回数	デニール	強度 g/d 乾	強度 g/d 濕	伸度 % 乾	伸度 % 濕	重合度
A 社	48.1	1.43	3.20	1.57	16.6	25.9	370
B 〃	45.6	1.75	2.83	1.59	15.9	23.1	301
C 〃	26.5	1.51	2.90	1.70	16.7	21.0	309
D 〃	21.0	1.26	3.07	1.60	16.2	25.3	281
E 〃	21.0	1.37	2.38	1.23	17.4	26.7	239
F 〃	20.6	1.42	2.94	1.51	15.2	25.7	356
G 〃	18.6	1.38	3.05	1.47	13.7	22.5	301
H 〃	12.9	1.28	2.73	1.40	14.3	21.5	280
I 〃	12.6	1.46	2.75	1.19	12.6	21.3	230
J 〃	12.5	1.42	2.74	1.64	15.5	23.5	252
K 〃	11.4	1.41	2.86	1.53	13.4	19.4	255
L 〃	8.3	1.40	3.30	1.60	15.6	24.3	301
M 〃	6.7	1.62	2.41	1.19	12.4	19.0	279
N 〃	6.2	1.49	2.39	1.26	15.1	21.3	309

(20°C, 65%　荷重=0.5g)

c) 天然纖維の屈曲強度

天然纖維は一般に屈曲強度大であつて荷重を大にしなければ我々の裝置の1日の測定可能範圍内に入らず，又羊毛等はデニール斑が多いといつた樣な原因からスフと對比し得る樣な結果を得る事が出來なかつたが參考までに測定結果を第4表に示す。

第 4 表

	荷重(g) 0.5	1.0	1.2	1.5	2.0
米　　棉	—	—	1500	1100	600
メリノ羊毛	—	—	—	4000	(但し幾何平均では1000)
ラミー	—	—	—	1400	—
絹（市販眞綿）	208	67	—	27.5	—

(20°C, 65%)

天然纖維中絹は比較的低い値を示してゐるが之は纖度の小なる事にも依存してゐるのであらう。

以上の結果を比較してみると人造纖維は總て天然纖維より遙かに低い値を示してゐる。又人造纖維中でも製造方法により相當の差異を生ずる事が分る。

第5表は紡絲時に於ける緊張度によりどの程度の差異を生ずるかを示す實驗例である。卽ち緊張度の增加に伴つてまず屈曲回數は增すが或程度を越えると逆に減少する事を示してゐる。

第 5 表

紡糸時に於ける緊張度		屈曲回數	デニール	强度 乾	强度 濕	伸度 乾	伸度 濕
A	增大 ↓	14.3	1.40	2.33	1.20	18.4	17.4
B		23.6	1.46	2.81	1.53	15.4	14.7
C		41.8	1.41	3.04	1.74	16.4	17.6
D		37.1	1.37	3.32	1.88	18.9	19.4

(20°C, 70% 荷重=0.5g)

2) 屈曲回數と荷重との關係

上記天然纖維の例で分る樣に屈曲回數は荷重によつて異つて來る。從つて屈曲回數をそのまゝ屈曲强度と稱するときは測定時の荷重を併記する必要がある。

荷重による變化が種々の纖維でどうなるかを實驗した試料及び結果を第6表及び第5圖に示す。

第 6 表

荷重(g)	屈曲回數 0.1	0.15	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	デニール	强度g/d 乾	强度g/d 濕	伸度% 乾	伸度% 濕
A	—	—	—	1444	246	43.7	10.8	—	1.58	2.73	1.46	18.1	22.9
B	1700	—	—	235	71.2	37.8	26.2	12.8	4.89	2.96	1.98	18.6	23.1
C	—	--	583	158	29.0	9.8	—	—	1.41	3.04	1.74	16.4	17.6
D	1500	903	292	95.5	21.6	8.4	3.7	—	1.76	1.91	0.95	27.9	40.4

最初我々は片對數で直線になると思つたのであるが結果は兩對數で美事な直線となつた。從つて我々の測定範圍内に於て

$$y \cdot x^n = K$$ 註)

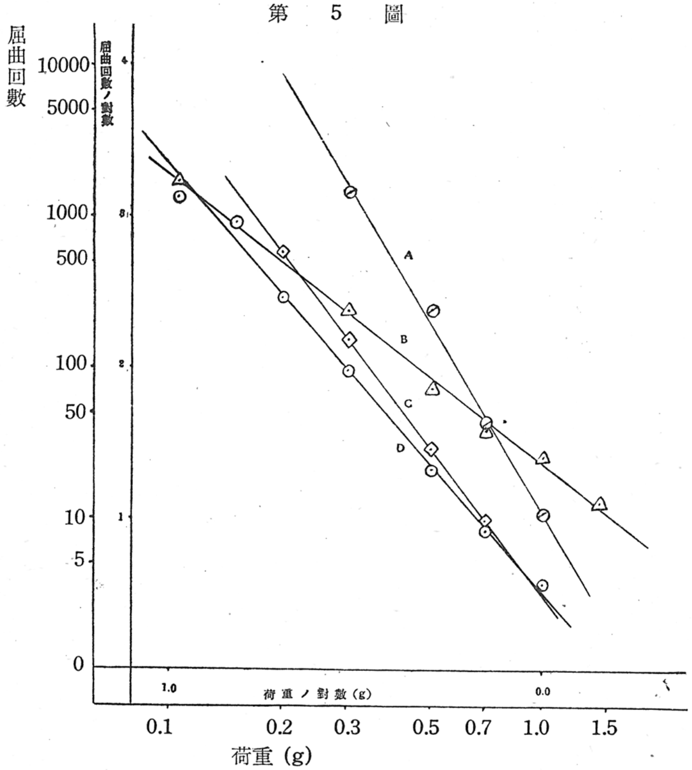
なる式が成立する事になる。但し y は屈曲回數，x は荷重，n, K は恒數である。

この n，k の値が如何なる意味を持つか又纖維により如何に變化するかは今後の研究にまたねばならないが，かゝる直線的關係が成立する事は興味ある事である。

3) 屈曲回數と濕度との關係

最初我々は普通の實驗室で試驗を開始したが測定値が天候によつて甚しく左右される事を知つた。それで濕度の影響を種々の纖維で試驗した。

第 5 圖

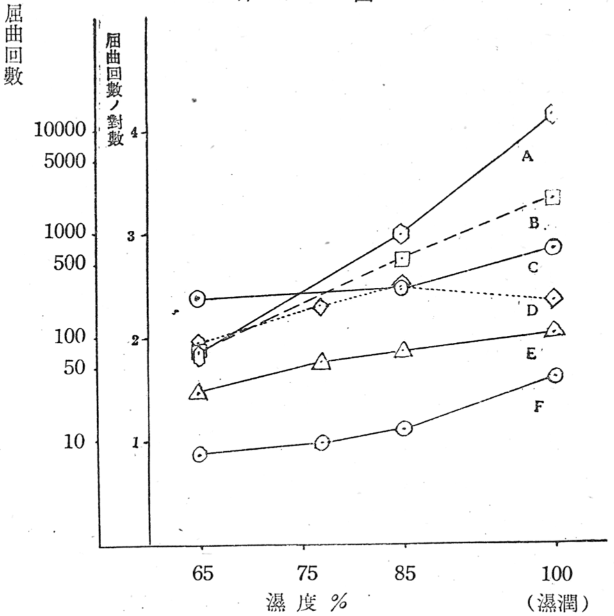


註）logy＝alogx＋b に於て a＝tan α の α が 90〜180° であるから a は負の値である。[tanα]＝n とすれば上式は logy＋nlogx＝b となり，y·xⁿ＝K となる。

第 7 表

	屈曲回數				デニール	強度g/d		伸度 %	
	65%	77%	85%	濕潤		乾	濕	乾	濕
A	71.2	—	1014	15000	4.89	2.96	1.98	18.6	23.1
B	73.6	—	568	2290	5.19	2.76	1.79	20.4	22.6
C	246.	288	—	751	1.58	2.73	1.46	18.1	22.9
D	91.8	201	297	239	2.40	2.47	1.25	21.5	30.0
E	29.0	58.	71	111	1.41	3.07	1.74	16.4	17.6
F	7.5	9.3	12.8	41.8	1.47	2.09	1.10	16.9	21.0

第 6 圖



結果は第7表及び第6圖に示す。即ち試料により著しく濕度の影響を受けるものと，それ程ひどくないものとがあるが一般に濕度が高い程屈曲回數は大となる。

V. 綜 括

1, Henning 型の屈曲試驗機を作成し下記の試驗を行つた。

2, 種々の人造纖維天然纖維に就いて一定條件で比較した。 一般に天然

纖維に比し人造纖維は著しく低い値を示す。人造纖維間にも相當差異のある事が判つた。

3, 荷重と屈曲回數との關係は次式で示される事を見出した。卽ち

$$y \cdot x^n = K$$

4, 濕度により屈曲回數が著しく變化する事を見出した。而もその程度は纖維により異なる事を見出した。

装置作成を最初より種々御指導を給はつた櫻田教授に厚く感謝の意を表します。

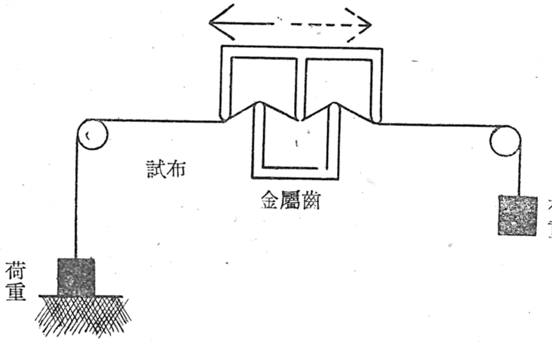
織布の摩擦試驗

小　西　行　雄

纖維が織布となれば吾々の生活に直接に關係して耐久性の問題が起る。これは特に人造纖維に關して重要な問題であるが，其の現象は甚だ複雜である。此處に述べようとするのはこの複雜な現象の解析の一部であつて，前回の講演でも斯うした研究の一部としてアムスラー型摩擦試驗機の試驗結果への纖維表面の性質の影響を叙べたが，今回は第1に織布摩擦試驗の結果へ及ぼす單纖維强力の影響を，第2に再び纖維表面の性質の影響を，種類の異る2の摩擦試驗機を用ひて論じて行かうと思ふ。

一體織布が摩擦せられて傷む様子を實驗室的に調べるには試驗機によらなければならない。この試驗機による結果と吾々の生活經驗に現れる結果との比較に就てはまた述べる機會があらう。此の實驗室的に使用する摩擦試驗機の種類の選擇は愼重を要する事柄であつて，現在吾國で廣く用ひられるやうになつてゐるのはアムスラー型試驗機である。この機械は或る荷重の下に緊張した試布を上3枚，下2枚のクロム鍍金した幅 3mmの角のない金屬齒で挾み，試布の方向に往復に摩擦するのである。試布の兩端に附けられてゐる荷重のうち，金屬齒の進む方向に當らないものが有効荷重として作

第　1　圖



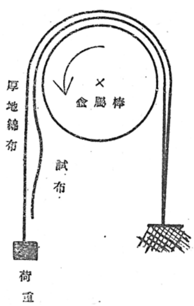
用する。

この型の試験機では織布と金屬齒との間に起る摩擦力は可なり大きい。この摩擦力に起因して，試布が紡績糸よりなる場合には纖維相互の滑りが起り，試布は破壊する可能性がある。この有様を模型的に第2圖に示す。圖の金屬齒の運動が矢の方向にあれば纖維Bは纖維Aより滑り抜けるわけである。斯うした事柄に關しては前回の講演に於て指摘したところである。

第　2　圖

このアムスラー型試驗機に對して新しく次のやうな試驗機を考案した。直徑3cmで表面の滑かな眞鍮棒を廻轉させ，其に一端が固定され他端に荷重（300g）をかけた脫脂綿布（幅3cm）を跨らせ，この綿布と金屬棒との間に一端のみを固定した試布を挾み摩擦する。この試驗機では試布を緊張するために特別に荷重を試布にかけない特徵がある。またアムスラー型試驗機と異り，紡績糸よりなる試布に於て糸を構成してゐる纖維相互間の滑りを起さすことが殆どなく，試布の表面の纖維と金屬面との摩擦のみが重要視せられるべく，また大きい摩擦力も發生しない。これをB型試驗機とし，これに對してアムスラー型試驗機をA型と名付けよう。

第　3　圖



脫脂後鹽酸で強力を低めた試布をA型試驗機で試驗し，金屬齒の往復回數をNとして鹽酸處理物と原の脫脂物とに關するN～（有効荷重）曲線を畫けば第4,5圖のやうになる。また其等の織布を構成してゐる單纖維強力は第1表に示すやうである。

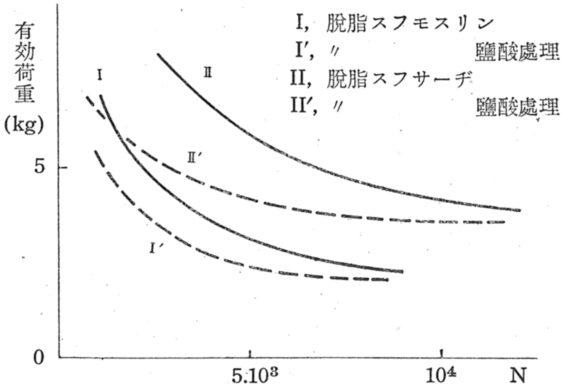
第　1　表

	單纖維強力 (g)	
	經	緯
脫脂人絹羽二重	4.84	5.28

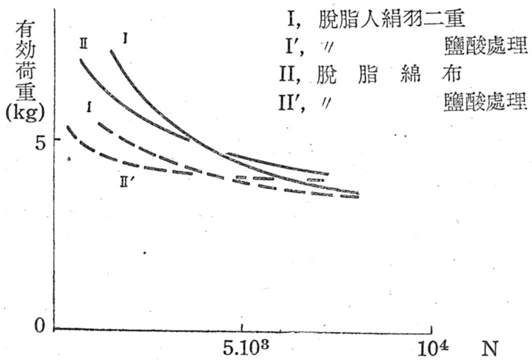
脫脂人絹羽二重鹽酸處理	3.04	3.03
脫脂スフモスリン	3.27	2.78
〃　鹽酸處理	2.06	1.65
脫脂スフサーヂ	3.14	3.04
〃　鹽酸處理	2.17	2.06
脫　脂　綿　布	3.42	2.35
〃　鹽酸處理	1.25	0.86

第4,5圖で注目すべきことは有効荷重が小さい方へ向つて，即ち摩擦力の小さい方へ向つて，纖維形態，織布構造が同一で單纖維强力の異つてゐる試料が漸近的に同樣の態度を示すことである。略言すれば摩擦力が小さければ纖維强力の影響が少いことである。一方吾々の生活經驗に於て被服に接して起る摩擦力は普通ならば大きくないと考へられるので，摩擦力の小さい範圍の試驗結果は重要な意味をもつと言へよう。

第　4　圖



第　5　圖



紡績糸よりなる試布にあつても，其が脫脂されてゐれば纖維間の摩擦が大きいので，有効荷重が大きく從つて纖維相互の滑りを起すべき力が大きい場合にすら，纖維相互の滑りはよく觀察される程にも起らないから，ま

して有効荷重の小さい場合には纖維相互間の滑りは關係するところが先づないと考へられる。斯うであれば有効荷重の小さい場合の脫脂試布のA型試驗機による結果はB型試驗機の其に似て來るわけである。事實B型試驗機の結果は次のやうになり，單纖維强力の影響が殆ど現れてゐない。

第　2　表

試　　料		B型試驗機の金屬棒の廻轉數
脫脂人絹羽二重		4.1×10^5
〃	鹽酸處理	3.8×10^5
脫脂スフモスリン (1)		5.0×10^4
〃	鹽酸處理	5.2×10^4
脫脂スフモスリン (2)*		5.4×10^4
〃	鹽酸處理	4.8×10^4
脫　脂　綿　布**		3.6×10^5
〃	鹽酸處理	3.0×10^5

* A型試驗機にも用ひられた試料。

** A型試驗機に用ひた綿布と異る　脫脂物單纖維强力 經5.70g，緯6,10g，鹽酸處理物單纖維强力　經2.09g，緯2.08g。

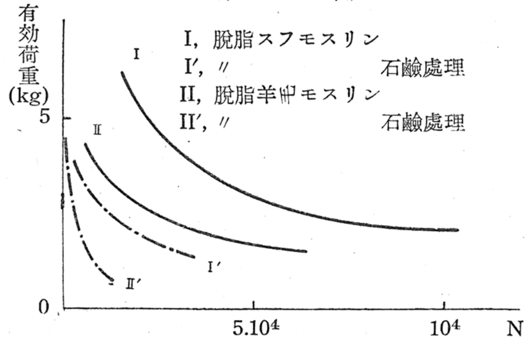
次に第2の問題に觸れる。A型試驗機に於て纖維相互の滑りで試布が壞れることの在りやうは有効荷重の大小に理論的には關係がないのである。換言すれば纖維間の滑りの起るために，滑りが起らない試料より速かに傷む試料は有効荷重の大小に拘らず常に速かに傷むことになり，假令有効荷重が小さい範圍でも，單纖維の强力の影響にみられるやうな，2の場合が同樣の結果に近づくことはないといふのである。

纖維表面の性質を變へるために石鹼で處理した試布の纖維間の摩擦係數は脫脂物間の其より相當に小さく，其のために紡績糸よりなる試布のA型試驗機試驗に於ては纖維相互の滑りで試布が壞れることが觀察せられ，其に至る時間は脫脂物の場合より著しく短い。しかも其の差の存在は嚮に述べたやうに有効荷重の大小に關しないことは第6圖より分る。玆に第6圖は脫脂物，石鹼處理物に關する N～(有効荷重) 曲線である。

しかしB型試驗機で石鹼處理によつて纖維表面の滑かになつた試布を試

驗すれば有樣が違ふ。この試驗機では摩擦面と纖維との間の摩擦が小さい方が試布の壞れるまでの時間が短いと考へなければならないのである。事實實驗結果は左樣である。

第 6 圖



第 3 表

試 料		B 型試驗機の金屬棒の廻轉數
脱脂スフモスリン		5.4×10^4
〃	石鹼處理	3.9×10^5
脱脂羊毛モスリン		2.0×10^4
〃	石鹼處理	5.3×10^4

纖維表面が滑かになることによつて A 型試驗機では試布は傷み難く，B 型試驗機では傷み易くなり，同一試布を用ひながら結果が明かに逆になつてゐる。これは一見矛盾してゐるやうではあるが，しかし其は試料と結果との間のみに因果關係を作り上げ，試驗機に於て作用する力の有樣を論外にしたためであつて，この力の作用の樣子を考慮すれば試驗結果は兩方ともに正しいのである。試驗機に於てのみならず吾々の生活經驗に於ても斯うしたことは起るべきものである。織布の摩擦試驗は近來吾國で人造纖維の問題に特に關して重要視されてゐるが，其の結果を單に數字の大小に拘つて判斷し，試驗機の機構に考慮を拂はないならば，またこれが現今の趨向であるのは遺憾であるが，甚だ危險であることに注意しなければならない。

アルカリ鹼化に依るポリヴイニルアルコールの製造

道　堯　繁　治

ポリ醋酸ヴイニルを鹼化してポリヴイニルアルコールを作る場合に，酸鹼化法とアルカリ鹼化法がある。

アルカリ鹼化法に於てはポリ醋酸ヴイニルをメタノール，エタノール等に溶かして之にアルカリを加へて鹼化するのが普通である。この場合エステル轉化がおこるだらうことは古く Staudinger や Herrmann 等により指摘されて居たが，櫻田，大橋氏等は是を定量的に明にした（理研講演會，昭和 16 年 6 月）。

ポリ醋酸ヴイニルのメタノール，水系に於ける所謂アルカリ鹼化に於ては鹼化とエステル轉化と生成した醋酸メチルの鹼化が同時に起り，したがつてアルカリは消費され反應は全體として非常に複雜になる。

各化合物の構造は下の如くであり

Polyvinylacetat

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ OAc}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OAc}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OAc}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OAc}}{CH}-$$

Polyvinylalcohol

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-$$

中間化合物

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OAc}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ OAc}}{CH}-$$

反應形式は

$$V.OAc+NaOH \longrightarrow V.OH+NaOAc \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

$$V.OAc+MeOH \xrightarrow{NaOH} V.OH+MeOAc \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

$$MeOAc + NaOH \longrightarrow MeOH + NaOHc \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

(1)は直接鹼化，(2)はエステル轉化，(3)は副反應を示す。水が存在すれば（1)，(2)，(3)の反應が同時に起り反應は全體として非常に複雜になる。アルカリの消費は（1)（3）に依つて起る。故にポリ醋酸ヴイニルを少量のアルカリに依つて鹼化するには（2）の反應をすゝめ，(1)(3)の反應の起り難い樣にすればよい。反應系の水分含有量少い場合殆ど（2)の反應のみのおこることが櫻田，大橋氏等に依り明にされておるので實際工業的生産に使用さるべきポリ醋酸ヴイニルの濃厚溶液に就いては如何かを明にする目的で次の實驗を行つた。

實 驗 方 法

反應系中のポリ醋酸ヴイニルの濃度21.5%

反應系の溶媒組成

1.	メタノール	90%	水	10%
2.	メタノール	95%	水	5%

反應溫度　15°C　30°C　45°C

アルカリ量（理論量に對する）

1，1/2，1/3，1/4，1/6，1/8，1/10，1/12，1/15，1/20，1/30，1/50，1/100

ポリ醋酸ヴイニルは99.9%のメタノールに溶解し，その濃度を21.5%とし，これにアルカリ溶液を加へて反應さすのであるが反應系の溶媒組成は用ひるアルカリの濃度を變へて調節し，反應溫度は恒溫槽に入れその溫度に保つてから反應を開始したもので何れの場合も反應と共に溫度が上昇したのは勿論である。

反應さした時間はアルカリ量が理論量の場合以外は何れもアルカリ性が完全に消失するまで行つた。アルカリ量が理論量の場合は何れも2時間後洗滌を始めた。又洗滌は一日一回とし計4回行ひ各回とも使用ポリ醋酸ヴイニルの約10倍量を以て行ひ上等の綿布にて各回毎に絞り上げ次の洗滌にうつした。洗滌完了後は十分に乾燥し收量を秤り次に一部を以て殘存して居る醋酸基の量を分析した。尚使用アルカリ量が少量の場合で鹼化によつても沈澱を起さないものはそのまゝ蒸發乾固して分析し含まれて居る醋

酸ソーダの量を差引いて殘存して居る醋酸基の割合を調べた。この結果はアリカリ量のより多いものと傾向は同じであつたので省略する。

實 驗 結 果

鹼化後殘存して居る醋酸ヴイニルのモル百分率の二つの例を示すと

反應溫度　30℃

反應系の溶媒組成

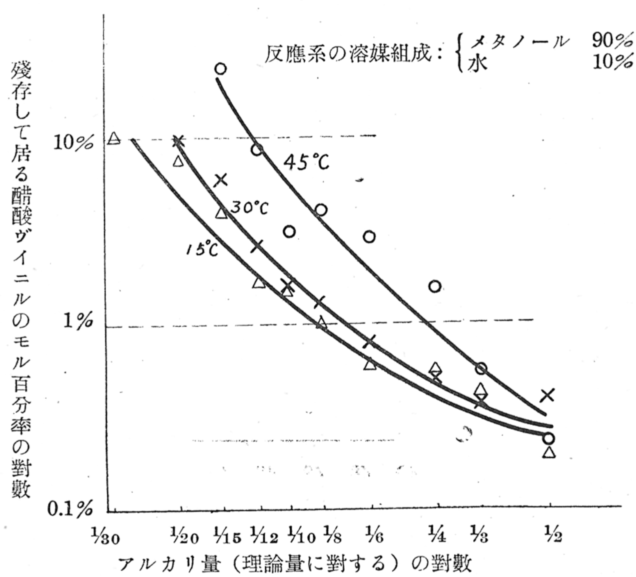
1. メタノール　90%　　水　10%
2. メタノール　95%　　水　5%

アルカリ量(理論量に對する)		1	½	⅓	¼	1/6	1/8	1/10	1/12	1/15	1/20	1/30	1/50	1/100
殘存醋酸ヴイニルのモル100分率	溶媒組成 1.	0.06	0.37	0.36	0.49	0.79	1.35	1.63	2.62	6.0	10.3	(21.6)	(40.1)	(63.2)
	溶媒組成 2.	0.09	0.15	0.35	0.44	0.69	0.98	1.17	1.20	1.46	2.50	5.01	(13.9)	(40.1)

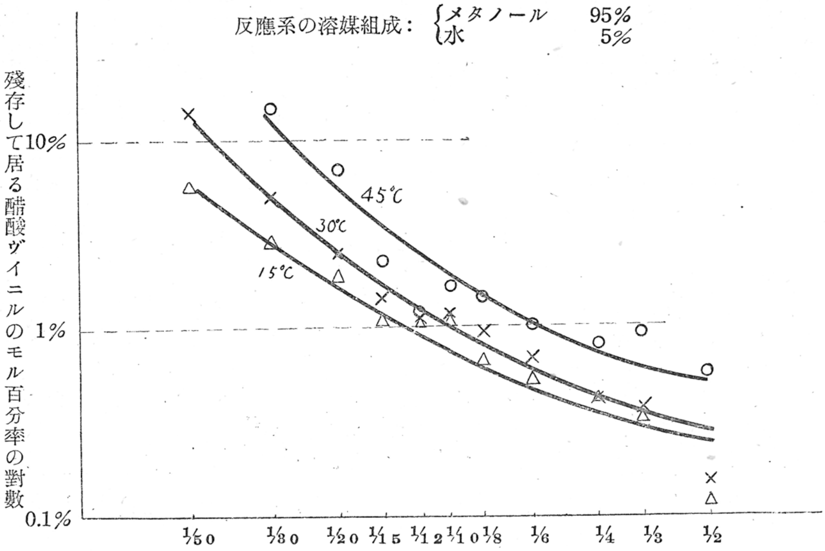
(括弧内の數値は洗滌を行はずして分析したもの)

この様になりアルカリの量が減ると順次醋酸ヴイニルが多く殘存して來る。次に之等を圖示すれば第1圖，第2圖となる。

第　1　圖



第 2 圖



この圖からアルカリ量が比較的多い場合は何れの場合も殆ど全部が鹼化されて居り，アルカリ量が減少しても反應溫度を低くするか又は反應系の水分含有量を減じてやれば鹼化がよく進み醋酸ヴイニルを餘り殘さないでよくヴイニルアルコールへ變化さし得る事が判る。こゝで洗滌の際等に於ける幾分かの收量損失が考へられるのであるが收率を見ると第1表及第2表の如くなる。

第1表　ポリ醋酸ヴイニルよりポリヴイニルアルコールの收率

製品の原料に對する重量百分率

アルカリ量（理論量に對する）		1	1/2	1/3	1/4	1/6	1/8	1/10	1/12	1/15	1/20	1/30
反應系の溶媒組成 1.	溫度 45°C	47	48	49	49	49	46	48	—	—	—	—
	30°C	46	49	48	48	48	49	49	50	52	53	—
	15°C	48	49	49	49	50	49	49	51	52	53	—

反應系の溶媒組成 2.	溫度 45°C	46	48	48	48	48	48	49	48	49	50	—
	30°C	47	49	48	49	49	48	48	49	49	50	51
	15°C	46	49	49	49	49	50	50	51	51	—	—

第 2 表　ポリ醋酸ヴイニルよりポリヴイニルアルコールの收率

生成ポリヴイニルアルコール（殘存して居るポリ醋酸ヴイニルをポリヴイニルアルコールに換算す）の原料ポリ醋酸ヴイニルに對するモル百分率

アルカリ量（理論量に對する）		1	1/2	1/3	1/4	1/6	1/8	1/10	1/12	1/15	1/20	1/30
反應系の溶媒組成 1.	溫度 45°C	91.6	94.4	94.8	94.7	93.7	86.4	91.4	—	—	—	—
	30°C	90.6	94.7	94.1	93.6	93.0	94.7	93.6	95.6	96.0	93.6	—
	15°C	94.3	95.5	95.2	94.4	96.7	94.8	95.0	97.5	97.9	96.7	—
反應系の溶媒組成 2.	溫度 45°C	86.9	92.8	92.0	92.5	92.6	92.8	93.3	92.6	93.3	93.0	—
	30°C	91.6	94.7	93.5	95.1	94.5	93.0	93.1	94.8	94.4	95.0	94.8
	15°C	89.4	95.3	95.2	95.7	94.9	96.3	97.6	98.9	99.2	—	—

結　　び

この樣にポリ醋酸ヴイニルの濃厚溶液に就いて行つた實驗の結果は低濃卽ち濃厚度溶液に就いて行はれた櫻田，大橋氏等の實驗の結果と略同樣であつた。ポリ醋酸ヴイニル溶液のメタノール，水系でのアルカリ鹼化法によるポリヴイニルアルコール製造法は反應系の溶媒中の水分量を減じ同時に低溫度に於て行ふならば鹼化率のよい製品を得る事が出來る。

より低溫度，より低含水量溶媒での鹼化に就いては現在實驗續行中である。

ポリヴイニルアルコール水溶液の粘度

金　原　康　助

ポリヴイニルアルコール水溶液の稀薄溶液の粘度に關する研究は Staudinger 及共同研究者 (H. Staudinger und H. Warth. J. Prakt. Chem, 1940, **155**, 261) の可なり詳細なる最近の研究發表があり，これ等に關する櫻田氏（櫻田，日本化學纖維研究所講演集第5輯第33頁參照）の理論的考察等もあるが紡絲に使用し得る程度の高濃度溶液に關する粘度的研究は現在の所殆んど發表されて居ない。

ポリヴイニルアルコール水溶液がポリヴイニルアルコール系合成纖維の紡絲原液として使用されて居る以上これに關する詳細な粘度的研究が是非必要である事は言ふ迄もない。

卽種々の濃度に依る粘度の變化，粘度の時間的變化，粘度の溫度に依る變化等廣範圍の研究が必要なわけである。例へば低度メチル化されたメチル纖維素は冷水には溶解するが溫水には反つて難溶であつて沈澱して來ると云ふ現象があり，これは低度メチル化されたメチル纖維素と水とがオキソニウム化合物を作る事によりメチル纖維素が水に溶解すると云ふ考へに依り說明されて居るが，一見低度メチル化されたメチル纖維素と水中に於て非常によく似て居る行動をしさうなこのポリヴイニルアルコールはどう云ふ行動をするか？　卽メチル纖維素の場合と同じく低溫の水溶液は安定であり，高溫の水溶液は不安定であつて例へばポリヴイニルアルコールが沈澱する様な事があるかどうか？

斯の如き研究解明すべき種々の點が多數存在するのであり，紡絲原液の粘度的性質の解明が出來た纖維の品質改良上にどれだけ重要な役割を演じて居るかはヴイスコース法人造絹絲に於て我々が常に目擊する所である。著者はかゝる意味に於てポリヴイニルアルコール水溶液の粘度に關し可な

り詳細な研究を行つたのであるがこゝには一部をごく簡單に發表する。

先づ試料であるがポリ醋酸ヴイニルをアルカリ鹼化後精製したものであつて一般紡絲用原料をその儘使用したのであり特別に精製は行はなかつた。重合度は櫻田氏提案（文獻前出）の

$$[\eta_{sp}/c]_{c \to 0} = K \cdot P^n \qquad \text{に於て } K = 6.1 \times 10^{-4},\ n = \frac{2}{3}$$

を用ひ算出した。

各試料の平均重合度は次の如くである。

試料	I	II	III	IV
P	1610	1472	1189	794

試料 I は現在我々が取扱つて居るものゝうちもつとも重合度の高い部類に屬するものであり，試料IV は重合度が低くて普通のヴイスコース人絹用の 500 孔の紡絲口金では凝固不充分の爲紡絲困難な低重合物である。試料 II及 III が現在我々が取扱つて居る一般普通のものである。

實驗並結果

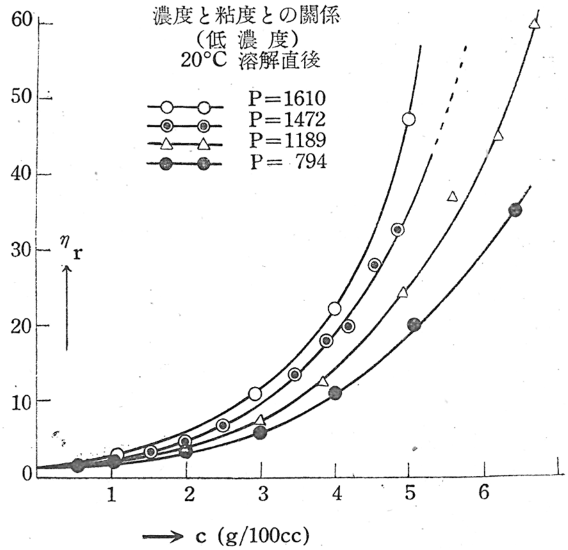
粘度は濃度 0～8% 迄は Ostwald 粘度計を用ひ，8～20% 迄は内徑 2.1 cm±0.1cm の落球式粘度管を用ひ 1/8 インチ鋼球が 20cm 落下する時間を以つて測定した。

先づ濃度と粘度との關係であるが，これは第1,2圖の如き結果であつて普通一般の高分子物質の場合と全く同じく重合度の高い方が濃度に依る粘度上昇率がより大きい。圖中溶解直後なる言葉はポリヴイニルアルコールに水を添加して加熱溶解後直ちに濾過して粘度を測定すべき溫度に放置し溶液が所定の溫度になつた時に直ちに粘度測定を行つた事を意味する。第1,2 圖の如き傾向は測定溫度，測定時間に無關係に現はれるがこゝには省略する。

次に溫度に依る粘度の變化を見ると第3圖に示す如く落球秒數が溫度の上昇と共に漸次減少し，外觀上もメチル纖維素の場合の如き混濁，沈澱等を生ずる事がないのであつて，これは明らかにポリヴイニルアルコールが

水に溶解する機構はメチル纖維素が水に溶解する場合の如く水とオキソニウム化合物を作るのでなく單なる溶媒和に基くものである事が考へられる。そしてこの事はポリヴイニルアルコールを水に溶解する場合に加熱が必要である事と共にポリヴイニルアルコール水溶液は高溫でより安定である事を示すものである。從つて後に述べる如くポリヴイニルアルコール水溶液を放置する場合溫度の高い方が溫度の低い方より，より安定な爲，よりゲル化傾向を示さないだらう事が容易に想像され實驗結果も全く此見解と一致する。

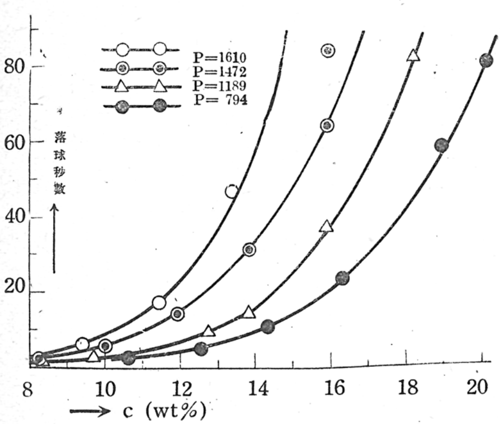
第　1　圖



第　2　圖

濃度と溫度との關係（高濃度）

20°C（溶解直後）

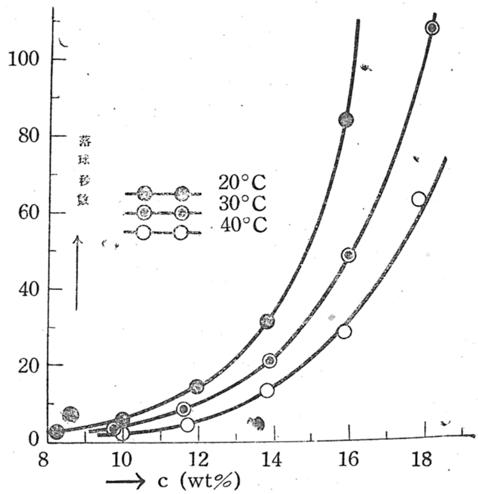


即ポリヴイニルアルコール水溶液（低濃度の場合は省略す）はこれを長時間放置することに依り明瞭に粘度上昇を示すがその上昇の割合は放置溫度低い程

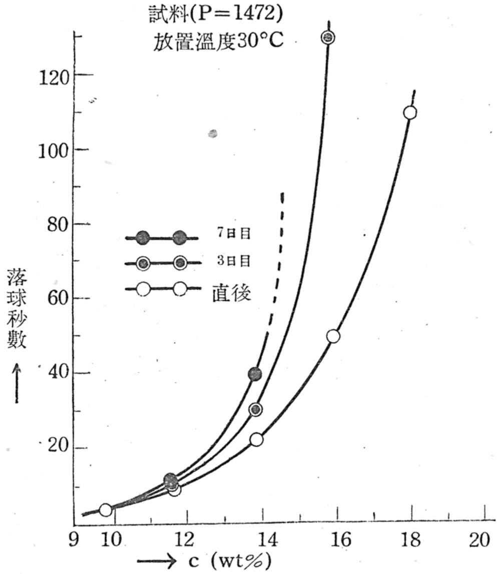
大きい。卽ゲル化傾向が激しいのである。第4,5圖は實驗結果を示すものであつて放置溫度30℃のものが 40℃ のものより明らかに激しい粘度上昇を示す事がわかる。そして濃度が高ければ高い程粘度の變化が激しい卽ゲル化傾向が著しい事はこの圖を見れば一目瞭然である。

このゲル化現象は紡絲の難易に直接影響して來るのであつて，ポリヴイニルアルコールを溶解直後全然ゲル化の起つて居ない間は紡絲が非常に容易であるが時間の經過と共にゲル化が或程度進めば紡絲の際に紡絲孔がつまり紡絲は著しく困難となる。従つて如何なる濃度の紡絲原液を使用する場合，如何なる溫度で放置（貯藏）すべきか？　卽如何なる溫度で放置すれば 2~3 日間の放置中粘度は左

第 3 圖　溫度に依る粘度の變化
試料 II (P=1472)
溶解直後

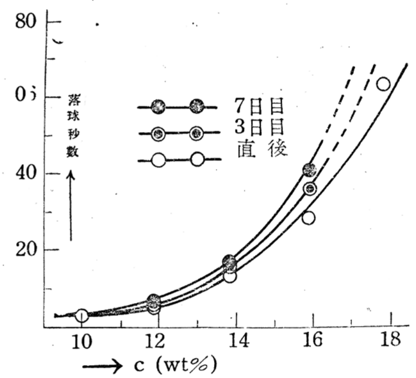


第4圖　時間に依る粘度變化
試料(P=1472)
放置溫度30°C

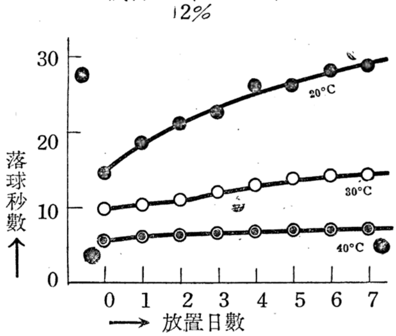


程上昇しないか換言すればゲル化があまり起らないかと云ふ事が直接問題になつて來るわけであり，事實適當な溫度で放置してゲル化を防止すればポリヴイニルアルコール水溶液は 2〜3 日放置する事により紡絲し難くなるものでない事は實驗により確める事が出來るのである。著者等は種々の濃度のポリヴイニルアルコール水溶液を種々の溫度で1週間以上放置しながらその粘度變化を詳細に測定したが今此所には普通紡絲原液に使用する濃度 12%，13% の二つを取り上げ重合度の異なる二つの試料につき實驗結果を圖示するに止める。

第5圖　時間に依る粘度變化
(P=1472)
放置溫度 40°C



第6圖　時間に依る粘度變化
試料 II (P=1472)
12%



先づ第6圖であるが放置時間の粘度に及ぼす影響を見ると放置溫度 30°C 及 40°C では粘度上昇が殆んどないか或は極く少なく，放置溫度 20°C に於ては明らかに著しい粘度上昇を示して居る。卽相當ゲル化が起るのである。

第7圖は第6圖の場合と同一試料の濃度を 1% 高めたものであつて，この場合には放置溫度 40°C のものだけ粘度變化を來さないで放置溫度 30°C のものも 2 日後は可なりの上昇を示す。20°C のものが著しく粘度上昇を示す事は圖に依つて見れば明瞭である。

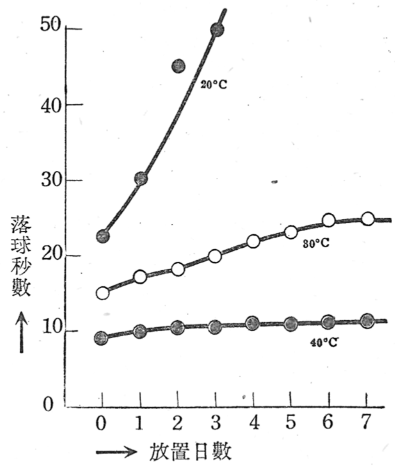
第8圖は重合度の高い試料の 12% 溶液であるが圖に見る如く 20°C のも

のだけ著しい粘度上昇を示して居る。

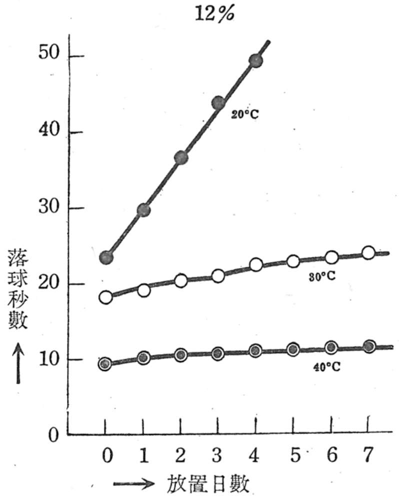
第9圖は 13% 溶液の場合であるがこの場合は 30℃ に於ても粘度は可なり明瞭に上昇する。

以上第6,7,8,9圖を總括して見る場合紡絲原液を製造して1～2日間放置後紡絲し様とする場合放置溫度 20℃ で放置する事は何れの場合も紡絲原液のゲル化現象を來たし紡絲困難を來す恐れがある。これは逆に放置溫度 40℃ の場合は何れも殆んど粘度上昇を示さないのであつて卽ゲル化が起つて居ない事が明瞭である。從つて 40℃ で放置する場合は放置する事により紡絲困難となる事は考へられないわけである。

第7圖　時間に依る粘度變化
試料 II (P=1472)
13%



第8圖　時間に依る粘度變化
試料 I (P=1610)
12%



放置溫度 30℃ の場合は丁度兩者の中間であつて濃度13%のもののみ可なり粘度上昇を示す。

以上の實驗結果より紡絲原液の粘度上昇の點のみより考へる場合紡絲原液はこれを30～40℃で放置すればよいと云ふ事になる。

最後にしからば斯の如く 0～20% に亘る廣範圍の濃度に於て測定された

粘度はこれが如何なる粘度式に依つて表現され得るかの問題である。

一般に高分子物質溶液の濃度と粘度との關係に於て廣範圍の濃度變化に亘りよく適合する式は種々の粘度式中 Baker の式が一番よいと云ふ事は周知の事實である。(櫻田一郎，工化，1932，**35**, 1103 參照)。

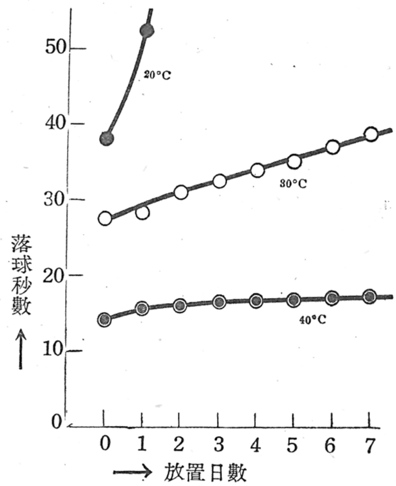
そこで著者等は

Bakerの式　$\eta_c = \eta_o(1 + ac)^k$

式中　η_c：濃度 c の溶液の粘度，η_o：溶媒の粘度，c：濃度 (g/100cc) a 及 k：恒數

を用ひて常法により圖上で ak の積を求め種々の K の値を代入し a が恒數になるか否かを調べたが第 1 表に一例を示す如く非常によく適合する事がわかつたのである (落球法の場合器壁の粘度に及ぼす影響等は勿論補正してあるが詳細は略する)。

第 9 圖　時間に依る粘度變化
試料 I (P=1610)
13%



第　1　表

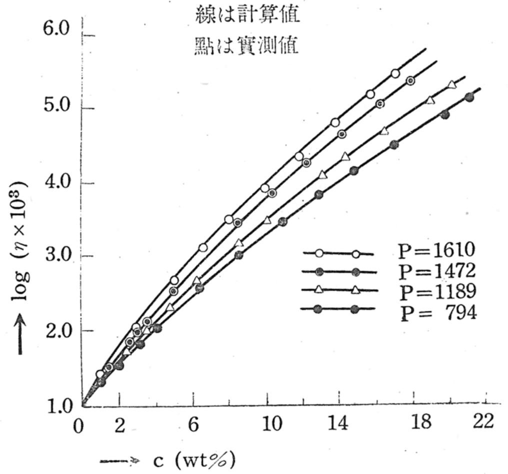
試料 II (P－1472) 水溶液の K=14 とした場合の濃度に依る a の變化。20°C

c g/100cc	η_r	log η_r	a
0.0535	1.0436	0.01849	0.0570
0.1105	1.0922	0.03830	0.0570
0.2155	1.1895	0.05538	0.0581
0.2667	1.239	0.0932	0.0578
1.53	3.28	0.5159	0.0579
2.01	4.65	0.6675	0.0578
3.03	9.62	0.98318	0.0582
4.21	19.45	1.2889	0.0565
4.85	32.58	1.5130	0.0585

8.41	280.24	2.4475	0.0590
10.24	712.93	2.8531	0.0584
12.26	1781.0	3.2507	0.0575
14.11	3966.0	3.5984	0.0572
16.33	10670.0	4.0282	0.0575
17.99	22953.0	4.3608	0.0582

k =14 の恒數は或る一つの重合度の試料にのみ適合するものでなく第10圖に示す如く種々の重合度のものに可なりよく適合する樣である。第10圖は k =14 と置いた場合實測値と計算値との一致を示すものであつて圖に見る如く兩者は非常によく一致する。 測定温度が 30℃, 40℃に變化しても k=14 と置いた Baker の式が可なりよく適合するが詳細は省略し別の機會に吟味考察し樣と思ふ。

第10圖 log ($\eta\times10^3$), c曲線
20°C 溶解直後



本研究に就て終始御懇篤なる御指導を賜りました李先生に厚く御禮申上げます。

紡絲に關する研究

川　上　　博

ポリヴイニルアルコール水溶液の濕式紡絲に關しては既に二，三の機會に於て發表して居り，殊に紡絲浴中の酸濃度の影響に就いては可なり詳細な實驗結果を工業化學會誌上に發表した。

今回は紡絲原液，紡絲浴組成を共に一定にしておき，紡絲時の緊張度或は延伸度が纖維の强伸度に如何なる影響を及ぼすかを調べると共に適當なる條件下で紡絲した纖維はどれ位の强伸度を有するかを調べたのである。これ等の結果に就き簡單に述べる。

纖維の製造條件；——

紡絲原液；ポリヴイニルアルコール 13% 水溶液

紡絲浴；芒硝 300g/l 及び硫酸亞鉛 100g/l

紡絲浴溫；45°C

紡絲口金；50 孔，0.09mm

硬化處理；

熱處理——ボビン巻の儘 220～225°C 7～12 分間

フオルマリン處理——75～80°C にて 40～60 分間（無緊張）

浴組成——芒硝 25%，硫酸 20%，フオルマリン 10%

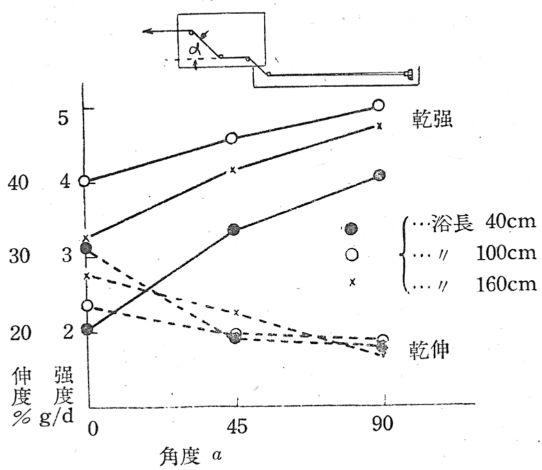
1） ガイドに依る緊張度の變化

第 1 圖の如くガイドの角度を 0, 45, 90 度に變化させ，浴長も 40, 100, 160cm と變化させ紡絲した。實驗結果は圖に示す如く浴長の如何に拘らず緊張効果が明瞭に現はれ，强度は增大し伸度は減少するのである。浴長は，長短何れも不適當にしてこの場合は 100cm が最良の結果を與へ，そして最高强度は 5.01g/d，其の時の伸度は 18.6% である。

2） ガイドの位置の影響

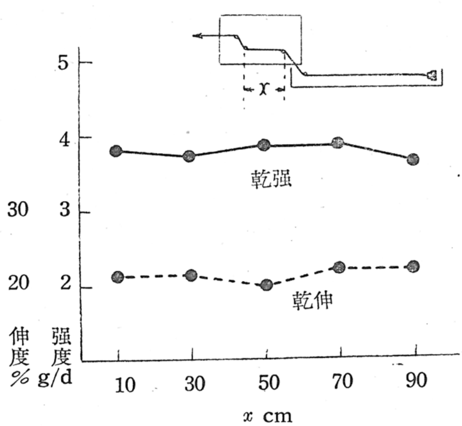
他の條件を總て同一にしガイドの位置のみを變更し紡絲した。實驗結果は第2圖に示す如くであり1m位の變化では纖維の强伸度は左程影響されない。卽ガイドの位置を微妙に云謂しなくてもよい譯であり調節が容易である。

第 1 圖



3) 速度の異なる2個のボビンに依る延伸紡絲

第 2 圖



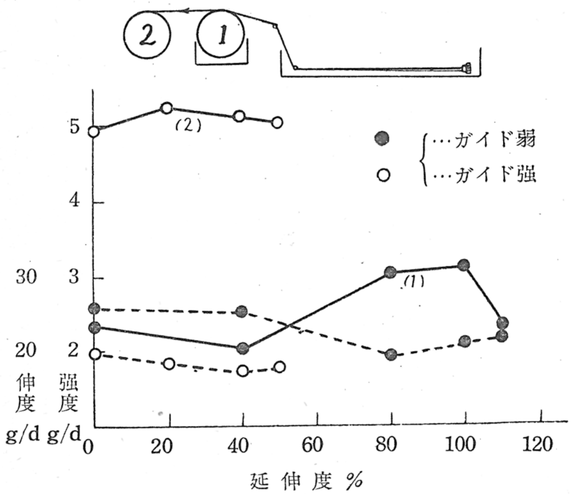
次に我々は第3圖に示す如き實驗室用低溫延伸紡絲機を用ひて實驗せり。卽ボビン1.2の速度を任意に變へ，種々の延伸度で紡絲實驗を行つた。

a) 第2ボビンの速度を一定になし緊張度及延伸度を變へた場合であるが，第2ボビンの速度を60m/分に一定となしガイドに依る緊張度を强弱2種に分ち第1ボビンの速度を種々に變化させ紡絲した。(但し浴長 100cm) 實驗結果は第3圖に示す如くであり，こゝに最も注意すべき點はガイドに依る緊張度の强弱が纖維の强度を決定的に支配してゐる事である。ガイドに依る緊張度を弱くした時はボビンに依る延伸度を變へる事により纖維は幾分强くなるが (曲線 1) 延伸度の全範圍を通じてその

強度はガイドによる緊張を強くした纖維のこれに遙かに及ばないのである。

ガイドに依る緊張度を強くしたものは曲線2に見る如く延伸度 50% 迄しか延伸出來ないのであるが延伸効果は纖維の強度の上に殆んど現はれて來ないのである。

第　3　圖



b)　そこで我々は第2浴に第1浴の半分の濃度の浴を用ひ，纖維がこゝを通る際に幾分膨潤する様にし，次にこれを延伸したのである。

その結果は第4圖に於て示す如く，第3圖に於てガイドに依る緊張度を弱くした場合と同一の傾向を示し延伸度の增加と共に纖維の強度は可なり上昇するのである。そして我々はこの場合最強 5.89g/d，伸度 18.0% の纖維を得たのである。

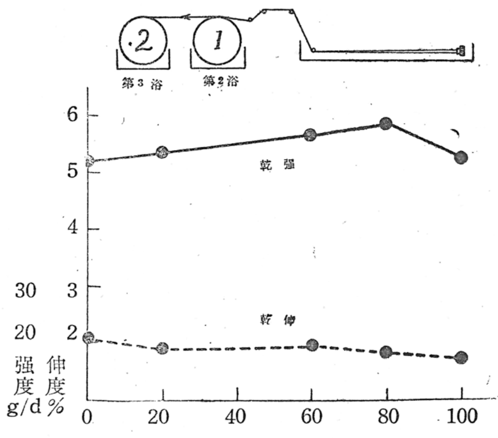
これは現在迄に我々が得たポリヴイニルアルコール系合成纖維中最大強度を有するものであるが，こゝに注意すべき事はこの纖維の伸度が尙18%もあると云ふ事である。

我々は更に第1ボビンの速度を一定になし第2ボビンの速度を變更する事により 5.5g/d 位の強度を有する纖維を得たのであるが此處には省略する。

次に5.5g/d以上の強度を有する纖維の性質を二，三述べる。

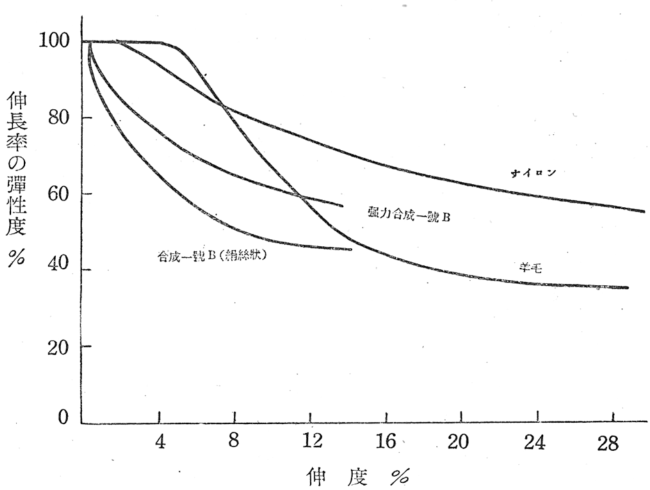
ヤング率は960～1140kg/mm²であり從來の纖維より相當程度上昇するのである。伸長率の彈性度は第5圖に示す如くであり非常に良好であり切斷時のそれは55%を示して居りナイロンのそれと殆んど同一である。

第 4 圖



以上我々は緊張及延伸紡絲に依り上述の如く非常に強い纖維を製造する事が出來たのである。然も纖維の伸度が17%

第 5 圖



以上あると云ふ事は確かに注目すべき事實であると思ふ。

最後に本研究は櫻田，李兩先生の御指導の下に行つたものでありこゝに厚く感謝致します。

熱處理に關する研究

川　上　博

著者等は昨年10月本講演會に於てポリヴイニルアルコール纖維の熱處理を行ひ後輕度のフオルマリン處理を施した合成纖維，即「合成1號B」を發表し熱處理の影響及その機構に關して詳細に報告したのである。その時「合成1號B」を種々の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　諸種纖維の性質の比較

	ナイロン	合成1號 A	合成1號 B	天然絹絲	エヂプト棉
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
(濕強/乾強)×100	93	50～65	60～80	80	102
ヤング率kg/mm²	124～400	780	850～1000	948	980
伸度率の彈性度	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1表に於て見られる如く「合成1號B」はポリヴイニルアルコール系合成纖維に於て最も缺點とされてゐた軟化點並に水中軟化點が共に相當程度高められ「合成1號A」に比べては非常に改良されてゐるのである。然し乍ら水中軟化點に於ては未だ100℃の沸騰水に耐へる事が出來なかつたのである。

其の後昨年12月京大化學研究所講演會に於て發表した如く水中軟化點は沸騰水中に長時間堪へ得る樣になり，軟化點もやゝ向上したのである。又熱處理を行ふ場合緊張乾燥後之れを無緊張下で熱處理する時は羊毛樣の可なり優秀な捲縮を有する所謂「羊毛樣合成1號B」が得られるのである。

然して熱處理の重點がその反應溫度に支配せられ，反應時間には餘り影響されず5分間前後の短時間で熱處理は充分である事が解つたのである。

卽昨年10月本會に於て發表した以後このポリヴイニルアルコール系合成纖維は水中軟化點の改良，捲縮の賦與等により更に改善され紡織纖維として相當に使用に堪へ得るだらうと思はれる處迄に到達したのであるが，これ迄の硏究に於ては熱處理する事により纖維が著しく着色し，着色する程度に熱處理しなければ纖維は沸騰水中に於て堪へなかつたのである。纖維が着色して居ると云ふ事はやはり一般の紡織纖維として好ましい點ではなく，出來れば白色にして水中軟化點 100℃ 以上の纖維を製造する事が望ましい事は云ふ迄もないのである。

本硏究は斯かる目的の爲に行はれ大體に於て所期の目的を達したのである。

着色防止法として考へられる諸方法は次の如くである。

1）熱處理溫度を下げるか，熱處理時間を短縮さす方法。

2）加熱媒體を變へる方法。例へば

窒素，水素，炭酸瓦斯等の不活性氣體，眞空。

3）酸化防止劑を添加する方法。

4）着色機構を吟味考察しポリヴイニルアルコールの最安定狀態に於て熱處理を行ふ方法。

以上の内 1）は現在の後處理法では全然不可能であり 2）3）は何れも實驗室的には或程度成功するかも知れないが實際左程の意義を有しないのである。

次に 4）の場合であるが着色は種々の點から見て熱處理によるポリヴイニルアルコールの酸化分解に原因すると考へられるのである。

然らば (a) ポリヴイニルアルコールは非常に純粹にされた場合に於ても上述程度の熱處理に依り著しく着色するであらうか？ (b) 我々の使用してゐる試料は純粹であるか？

否決して純粹ではなく相當量の灰分（無機物）を含んで居る。この灰分の原因は主として苛性曹達に依る鹼化の際にポリヴイニルアルコールに吸

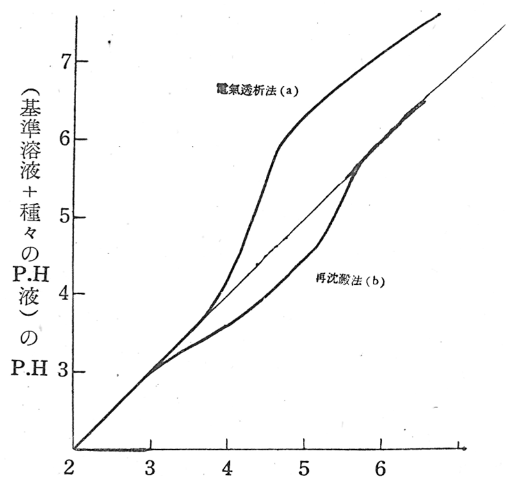
着されたアルカリにあると考へられ，後に述べる如くP.H 測定に依りてもこれを確める事が出來たのである。

又 Herrmann 等の實驗からもポリヴイニルアルコールが無機鹽類を強固に吸着する事が解つて居るのである。

然らばこの吸着されたアルカリが觸媒作用をなし，高溫に於てポリヴイニルアルコールの酸化崩壞を促進させ著しく著色さす原因を爲すものではないだらうか？

此の問題を解決する爲には非常によく精製し，吸着されて居るアルカリを完全に除去したポリヴイニルアルコールを用ひて紡絲，熱處理を行ひ着色の度合を觀察すればよいわけであるが實際問題としてこれは相當に困難な問題である。何んとなればポリヴイニルアルコールの斯の如き精製物は左程簡單には得られないのであり，再沈澱法に依る精製法では決して得られなく，長い間の電氣透析に依らなければならないのである。これは以下の實驗が明瞭に示して吳れるのである。而して又電氣透析法により多量の試料を作ると云ふ事は再沈澱法に較べて遙かに面倒であるからである。

第1圖



(ポリヴイニルアルコール溶液+種々のP.H液)のP.H

第1圖に於て基準溶液はポリヴイニルアルコール水溶液と同一のP.H を示す様調製した溶液であり，もしポリヴイニルアルコールが何等電荷吸着，脫着現象等を呈しないとすれば原點から45度の線上にのる筈である。それはともかくとして圖によつて見ると電氣透析法（1週間)に依り非常によく精製した試料(a 曲線)とポリヴイニルアリコール水溶液をアセ

トン中に流出，數回再沈澱精製した試料（b 曲線）とはその P.H に關する行動が全く異ふのであつて再沈澱法により精製した試料は明らかにアルカリを吸着して居る事が解るのである。この P.H 測定に依り我々が使用して居るポリヴイニールアルコールは紡絲原液としては決してアルカリ性ではないが明らかにアルカリを吸着して居る事が明瞭である。從つてアルカリが有機化合物の酸化觸媒の作用をなす事は多くの場合知られて居るのであつて，この場合も愈々その疑ひが生じて來るわけである。

然らば如何なる實驗に依りこれを確める事が出來るか。これには種々の方法が考へられるのであつて，紡絲原液製造の場合酸を添加して吸着アルカリを中和さすとか，極く微酸性浴で紡絲するとか，或又一段紡絲した纖維を酸性媒體中に浸漬して纖維中の吸着アルカリを中和さす等の方法に依り吸着アルカリを中和した纖維を作り，これを熱處理してその着色程度を觀察すればよいわけである。

事實我々はこれ等の方法に依つて相當白色なる纖維を作り得たのであつて我々の考へが正しかつた事を知つたのであり以下逐次述べる事にする。

1，紡絲原液の P.H の影響

先づ紡絲原液の P.H を種々變化させ，ポリヴイニールアルコールに吸着されてゐるアルカリを中和させて後普通行つて居る芒硝水溶液で紡絲，熱處理して見たのであるが次表に示す如く原液の P.H が小さくなるにつれて，卽漸次酸性になるに從つて纖維は明らかに着色度を減じ P.H=2.1 に於ては殆んど白色に近い纖維が得られたのである。

第 2 表　原液の着色に及ぼす影響（芒硝浴にて紡絲）

原　液　P.H	9.2以上	7.0	6.2	5.1	4.3	3.0	2.1
着色度	褐色――漸次着色度を減少 ――――――――→ 白色						
白　度　%	52	―	―	60	―	―	76

上表により我々は酸によつて吸着アルカリを中和すれば豫想通りに白色なる纖維が得られる事が解つたのである。唯注意すべきは P.H が相當小さくなければ，卽相當強い酸性でなくては白色なる纖維が得られない點であり，これはポリヴイニールアルコールにアルカリが相當強い力で吸着され

てゐる事を意味する様に思はれる。

以上は紡絲原液のP.Hを苛性曹達と硫酸で調節したのであるが上述の理論より如何なる種類の酸でもよい筈であつて實際次に示す如く硫酸の他，鹽酸，蓚酸，フタール酸，モノクロール醋酸を用ひても全く豫想通りの結果になり又酸の代りに強酸性鹽類，例へば重硫酸加里を用ひても全く同様な結果を與へるのである。(第3表參照)

この場合に於ても注意すべき事は何れの酸を用ひても紡絲原液のP.H≒2.5以下に於て白色の纖維が得られる點である。

第3表　種々の酸性物質にて原液のP.Hを調節する場合
(芒硝浴にて紡絲)

酸性物質	溶媒の酸濃度(N)	原液 P.H	着色度	白度%
硫　酸	0.01	3.16	黄色	70
	0.05	1.88	白色	79
	0.10	1.71	〃	78
鹽　酸	0.01	2.55	淡黄色	75
	0.05	1.57	白色	85
	0.10	1.37	〃	80
硝　酸	0.01	3.56	褐色	
	0.05	1.67	白色	
	0.10	1.45	淡黄色	
蓚　酸	0.01	3.89	〃	
	0.05	2.04	白色	
	0.10	1.84	〃	
フタール酸	0.01	4.53	淡褐色	
	0.05	2.69	白色	
	0.10	2.41	淡褐色	
モノクロール醋酸	0.01	3.42	〃	
	0.05	2.30	白色	
	0.10	2.12	淡黄色	
重硫酸加里	0.01	3.04	白色	
	0.05	1.79	〃	
	0.10	1.55	淡黄色	

但し熱處理；　220〜225°C 5分間

軟化點；　200°C 前後，水中軟化點 (100°C)

2, 浸漬液の P.H の影響

次に簡單に多數の實驗を行ふために我々は種々の P.H の紡絲浴を用ひて一々紡絲する代りに紡絲した纎維を一定時間種々の P.H の浸漬液に浸漬後熱處理實驗を行つたのである。

方法としては常法に依り製造したポリヴイニルアルコール纎維（勿論熱處理により着色す）をメタノール，氷水中で充分洗滌乾燥後これを種々の酸で酸性度を變化せしめた液中に 2°C で 30分間浸漬後常法にて熱處理したのである。

第 4 表　浸漬液の P.H の影響

硫酸	P.H	4.2	3.6	2.8	2.3
	着色度	褐色	褐色	白色	紫赤色
鹽酸	P.H	4.1	3.8	3.1	2.1
	着色度	褐色	褐色	白色	黑色
醋酸	P.H	4.2	3.8	2.9	
	着色度	褐色	褐色	白色	

上表に依つて見ても P.H＝3 附近の液に浸漬した場合は何れも白色なる纎維が得られて居り，紡絲原液の P.H の變化の場合と全く同じ結果に到着したのである。

これにより我々は熱處理する場合，着色の最大原因が主としてポリヴイニルアルコール中に吸着されてゐるアルカリにある事を確認し得たと云つてもよいと思はれる。

3, 紡絲浴の P.H の影響

浸漬液の代りに紡絲浴の P.H を種々變化させた場合，或 P.H の範圍に於て良好なる結果が得られるだらう事は上述の實驗事實から容易に推知し得るわけであつて第5表はその結果である。（熱處理；220～225°C）.

第 5 表　紡絲浴（芒硝＋硫酸＋水）の P.H の影響

紡絲浴 P.H	4.5	3.9	3.5	3.3
着色度（熱處理 3 分）	褐色	白色	白色	淡黃色
白　度　%	60	87	80	70
着色度（熱處理 7 分）	濃褐色	白色	淡黃色	黃色
白　度　%	51	74	71	61

以上に依りポリヴイニルアルコール纖維の高溫熱處理時に於ける着色現象を，その原因が主としてポリヴイニルアルコールに吸着されて居るアルカリに依るものと考へ實驗を進めた結果實驗室的には大體豫期通りの成績を得たのであるが，これを大量生產の見地から見た場合，1. 2. 3の方法共に勿論不可能事ではないが P.H を何時も狹い範圍內に 調節しなければならない不便がかなりあると思はれる。殊に原液のP.Hを2附近に下げると云ふ事は金屬の腐蝕等相當に問題になるのではないかと思ふ。

そこで我々は左程鋭敏な調節を必要としないで白色の纖維を得る研究を行つた結果，次に述べる樣な最も簡單な方法によつて大體その目的を達する事が出來たのである。

それは硫酸マグネシウム，叉は硫酸亞鉛を含有する紡絲浴を用ひて紡絲する方法であつて，第6表にその結果を總括して揭げる。

第 6 表　紡絲浴組成の着色度に及ぼす影響

a)　芒硝＋硫酸マグネシウム

$MgSO_4$ 濃度 g/l	Na_2SO_4 濃度 g/l	浴 P.H	着色度	
40	340	6.09	白色	紡絲實驗
80	305	6.23	〃	紡絲實驗
120	265	6.26	〃	紡絲實驗
160	230	6.35	〃	紡絲實驗
400	0	5.85	〃	浸漬實驗

b)　芒硝＋硫酸亞鉛

$ZnSO_4$ 濃度 g/l	Na_2SO_4 濃度 g/l	浴 P.H	着色度	
50	340	5.38	白色	紡絲實驗
100	305	4.98	〃	紡絲實驗
150	265	4.76	白色	浸漬實驗
200	230	4.36	〃	浸漬實驗
500	0	2.90	黃褐色	浸漬實驗

第6表に於て纖維の熱處理は全部鹽類の附着した儘行つたのであつて鹽類を完全に洗滌除去してしまへば又元通りに纖維は熱處理に依り着色するのである。

然らば硫酸マグネシウム，硫酸亞鉛を含む紡絲浴で紡絲すれば何故纖維

は熱處理により着色しないか？ これに關する解答は簡單であり，それは之等鹽類が微弱な酸性を有するからである。卽先に述べた如く紡絲原液のP.H を變化さす事も，紡絲浴又は浸漬液の P.H を變化さす事も皆なポリヴイニルアルコールに吸着されて居るアルカリを中和さす爲であり，この場合は强酸性物質を用ひて P.H を變化させて居るから紡絲原液或は紡絲浴中でポリヴイニルアルコールに吸着されて居るアルカリは中和されて居るのであるが，硫酸マグネシウム，硫酸亞鉛等の場合は紡絲浴中てポリヴイニルアルコールに吸着されて居るアルカリを中和さす程强酸性ではないのである。然し之等の鹽類が纖維に附着された儘熱處理される場合を考へる時，熱處理溫度が 200～220℃ と云ふ高溫である爲に，この高溫に於てこれ等の鹽類が相當に酸性を示し，この酸性がポリヴイニルアルコールに吸着されて居るアルカリをして酸化分解の觸媒作用をなし得ない樣にするものと考へられるのである。

卽この場合は高溫に於て示す酸性を利用して居る事になるのであつて硫酸マグネシウム，硫酸亞鉛の特殊作用に依るものでは決してなく，それはこれ等物質と似た樣な酸性度を有するだらうと思はれる硫酸マンガン，硫酸ニツケルを用ひても全く同樣な結果が得られるのである。

然かも之等鹽類の常溫に於ける酸性度の强いものの方は少量の鹽類でその効果を現はし鹽類量が增加すれば寧ろ逆に酸性の影響が現はれ着色度（紫赤色）を增加さすのである。 第6表に於ける實驗結果を見る場合，硫酸マグネシウムの如き非常に微弱なる酸性を有する鹽類にてはそれ自身單獨にても白色なる纖維が得られるのであるが硫酸亞鉛の如き相當强い酸性を有する鹽類にては單獨に使用する場合着色して來るのであり，全く上述の考へ方が正しい事が解ると思ふのである。

上述の如く硫酸マグネシウム及硫酸亞鉛を紡絲浴中に添加使用すると云ふ事は，これを大量生産する場合に就いて考へて見ても何等面倒な調節がなく至極簡單に行ひ得ると思はれる。しかも第6表に見る如く紡絲浴中の硫酸マグネシウム，硫酸亞鉛の含有量が相當廣い範圍に變化しても纖維は依然白色を呈すると云ふ結果を見る時尙更この感が深いのである。

以上アルカリ鹼化に依り製造したポリヴイニルアルコールを原料として紡絲する場合熱處理に依り纖維が着色する現象に就いて，その原因を究明し改良法に關して大略報告したのであるが，上述の事柄から酸鹼化に依つて製造したポリヴイニルアルコールを原料として使用すれば，このポリヴイニルアルコールは全くアルカリを吸着してゐない筈であるから白色なる纖維が得られるはずである。

第7表　酸鹼化ポリヴイニルアルコールの紡絲（芒硝浴にて紡絲）

原液 P.H	2.8	5.2
熱處理條件	220～225°C3分	同5分
着色度	白色	淡黃色

第7表に見る如く紡絲原液の P.H＝2.8 のものは豫想通りに白色なる纖維が得られたのであるが，P.H＝5.2 のものでは淡黃色を呈するのである。これは勿論アルカリ吸着問題ではなく，純粹なポリヴイニルアルコールの熱處理時に於ける酸性度と安定度の問題に原因するのである。卽着色度は主として吸着アルカリに原因されるのであるが，熱處理時に於て纖維が或 P.H 範圍に在る事が必要である。

これ等に關して我々は多數の實驗を行つてゐるのであるが之れに關しては省略する。

要するに以上の實驗に依り簡單な方法で熱處理によつてポリヴイニルアルコール纖維が着色する事を防止する事が出來，しかもその方法は工業的に製造する場合何等不便なしに應用し得ると思ふのである。本報告に於ける熱處理は全て無緊張下で電熱器を用ひて行つた。

最後に本研究は櫻田，李兩先生の御指導の下に行つたものでありこゝに厚く感謝致します。

鹽類水溶液に依る熱處理

人 見 清 志

ポリヴィニルアルコール纎維に乾熱處理を行つた後にフオルマリン處理を施せば，乾熱處理を行はないでフオルマリン處理を施した纎維に較べて，軟化點及び水中軟化點共に非常に改良される事は既に數回に涉り發表されて居る。

我々は乾熱處理に依り上述の如く大體所期の目的を達成したので，濕熱處理の研究を始めたのであるが，此所には極く簡單に報告する。

處理に言ふ，濕熱處理とは濕式紡糸法に依り紡糸したポリヴィニルアルコール纎維を濃厚鹽類水溶液中で加熱する事である。

この鹽類水溶液中でポリヴィニルアルコール纎維を熱處理する事は鐘紡に於て研究され，可なりの成果を收めて居られるとの事であるが，詳しい實驗條件，結果等の發表は未だ行はれて居ない。

我々は最初芒硝，硫安等の飽和水溶液中に於て，ポリヴィニルアルコール纎維を常壓の下で加熱したが，後に述べる如く或る程度の熱處理効果を示すが，何れも 100°C の沸騰水中にもたなかつたのである。そこで溫度を上げて加熱處理を行ひ熱處理効果を高める爲に加壓下で加熱處理を行つた。今その一例を示せば次の如くである。

第 1 表

硫安飽和水溶液中での加壓下熱處理

熱處理溫度	熱處理時間	水中軟化點
120～130°C	1時間	80～83°C
	8	92～93
150～160	1	90～93
	5	100 <
190～200	1	熱處理時に纎維は溶解固着す

本實驗は封管でカリウスの裝置を用ひ，小量の纖維にて行つた。それで溫度は幾分不正確である。水中軟化點は熱處理後フォルマリン處理を施した纖維についての實驗結果であるが，兎角第1表の如く加壓下に於て熱處理溫度を高めれば，濕熱處理に依つても沸騰水中に耐へ得る纖維が出來る事が分つた。

そこで實驗室で紡糸してゐるボビン上に纖維を卷き取り，これを其儘加壓釜中にて熱處理を行ふと言ふ方法を取つて見た。その結果は次の如くである。

第 2 表

1) 熱處理液；硫安飽和水溶液

處理溫度	處理時間	水中軟化點	軟化點(1/5)
120 °C	2時間	100°C(10分間)	199°C
140	2	100 (3 時間)	206

2) 熱處理液；芒硝飽和水溶液

處理溫度	處理時間	水中軟化點	軟化點(1/5)
115 °C	2時間	100°C(3 時間)	197
120	2	100 (3 時間)	213

表の如く硫安なれば 140°C にて2時間，芒硝なれば 115°C～120°C にて2時間程度熱處理すれば，沸騰水中に耐へる纖維が出來る事が分つた。而し此等の場合強く緊張紡糸した纖維は弱く緊張紡糸した纖維に比べて，熱處理効果があり難い事が分つたばかりでなく，硫安水溶液の場合には，140°C に加熱すれば一部分解が起り，アンモニヤガスが發生し，銅で內張りした加壓釜を使用する場合には硫酸銅が生成する故に實際問題としては是等の點が相當に問題になるのではないかと思はれる。

そこで出來れば常壓下で濕熱處理して沸騰水中で耐へる纖維を與へる鹽類はないかと思ひ種々の鹽類を用ひ，その飽和水溶液中で常壓下に於て濕熱處理を行つた。用ひた鹽類は第3表の如くである。

第　3　表

鹽　類	煮沸溫度	水中軟化點	軟化點(⅙)
$(NH_4)_2SO_4$	107°C	84°C	163°C
Na_2SO_4	102	97	180
K_2SO_4	101	90	192
$ZnSO_4$	106	93	192
$CuSO_4$	103	91	179
$FeSO_4$	106	100(10分)	193
$MgSO_4$	106	90	187
$MnSO_4$	100	80	197
$NiSO_4$	106	97	180
$Al_2(SO_4)_3$	110	93	177
$KAl_2(SO_4)_2$	106	92	182
$NH_4Fe(SO_4)_2$	106	95	192
$NaNO_3$	119	100(10分)	186
KNO_3	114	96	194
NaCl	109	100(10分)	185
KCl	108	93	190
$K_2Cr_2O_4$	103	96	189
Na_2HPO_4	105	100(10分)	194
CH_3cooNa	122	100(90分)	193

本實驗は纖維を徑 2cm の小ボビンに緊張を餘りかけずに紡糸して，行はんとする鹽類飽和水溶液にて充分に洗ひ沸騰せる溶液中に投入して3時間熱處理を行つた。煮沸溫度とは常壓下で鹽類飽和水溶液の沸騰點である。

表の如く硫酸鹽中では硫酸第一鐵が一番好結果を與へて居るが，此れは熱處理時に一部分解するのか，黄赤色の水酸化鐵が生成沈着するので，あまり良い方法ではないと思はれる。

次に硝酸曹達，　食鹽，　酸性燐酸曹達等は可なり良い結果を與へておるが，何れも沸騰水中に於て暫時しか耐へない。

我々が實驗した範圍では醋酸曹達が一番良く，これは1時間以上沸騰水中に耐へる纖維が出來て居る。此の溶液を用ひ實驗室で紡糸してゐるボビンにて3時間濕熱處理を行つた結果は第4表の通りである。

第　4　表

鹽　類	煮沸溫度	水中軟化點	軟化點(1/5)
CH_3COONa	122°C	100°C(1時間)	192
デニール	乾燥强度	乾燥伸度	濕强/乾强
1.80	4.21g/d	29.6%	67.%

我々は第5表に示す如き鹽類にて濕熱處理を行つたが，纖維は溶解して仕舞ひ有効な熱處理は行ひ得なかつた。

第　5　表

鹽　類	鹽　類	鹽　類
$Fe_2(SO_4)_3$	NH_4Cl	H_3BO_3
$Cr_2(SO_4)_3$	$CaCl_2$	$Na_2B_4O_7$
$NH_4Al(SO_4)_2$	$FeCl_3$	
NH_4NO_3	$MgCl_2$	$K_2Cr_2O_7$
$Al(NO_3)_3$	$ZnCl_2$	タンニン酸

結　　論

以上を總括して見ると，使用した全鹽類が常壓下濕熱處理の場合には大體水中軟化點 90°C 位を上下すると思はれる。從つて常壓下濕熱處理では沸騰水中に耐へるものが出來難い事が分つたのである。

但醋酸曹達が一番成績が良い事は上述の通りであるが，これは鹽類の溶解度が非常に大きく飽和水溶液の常壓沸騰時に於て 62.8% の溶解度を有し，從つて 122°C の高沸點を有する爲に他の鹽類の加壓加熱處理と大體同一效果を示してゐるものと考へられる。

要するに，この濕熱處理の場合にも熱處理溫度が相當重要な因子である事は略々確實になつたが，それと同時に乾熱處理の場合と異なり，相當長時間熱處理を行はなければならないと言ふ事も或る程度明になつたのである。

此れはボビンに卷きつける纖維の層が厚ければ厚い程熱處理に長時間を要する筈であり，此等の點に關してはもつと研究する必要があると思はれる。

以上の如くして，常壓下で濕熱處理する事に依り大體沸騰水中で1時間程度耐へる纖維を作る事が出來たが，實際種々の操作を考へる場合醋酸曹達の常壓法か，硫安，芒硝等の加壓法かは簡單に決定し難く尙多數の研究を必要とするものと思ふが，我々は常壓下に於ける濕熱處理に關し尙詳細に研究しつゝある最中であり，その結果は別の機會に報告し様と思ふ。

本研究は櫻田，李兩先生の御指導に依り行つた物であり，こゝに厚く感謝の意を表する。

アセタール化纖維の結合ホルムアルデヒドの定量

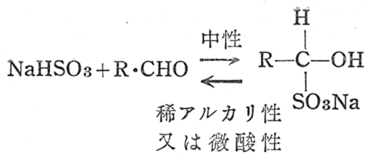
長　井　榮　一
竹　城　富　雄

ポリヴイニルアルコール纖維に硬化處理卽ホルムアルデヒドに依りアセタール化を施したものは“合成1號”である。

アセタール化處理に於て是非とも考慮せねばならない事は，アセタール化が何の程度行はれたか，又幾何の程度迄行ふ必要があるかと云ふ事である。茲に結合ホルムアルデヒドの定量が必要となつて來る。

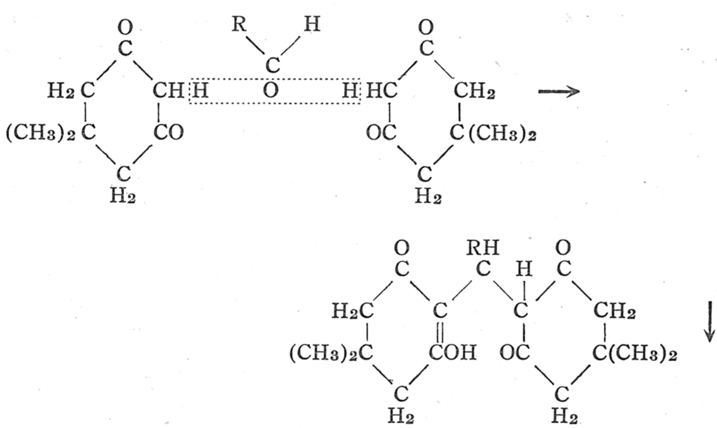
我々研究室に於て此れの定量を行ふに當り，ホルマリン處理を施した纖維素纖維，カゼイン纖維（ラニタール）等の結合ホルムアルデヒドの定量法の2,3に就き，豫備實驗的に本定量に應用して見て最も良好である卽，精確且迅速であると考へられた定量法は Hs. Nitschmann u. H.Hadorn 兩氏がホルマリン處理カゼインに就き行つた方法である[1]。

此の定量法の要旨は無機酸に依るホルムアルデヒドの分解遊離をば水蒸氣蒸溜フラスコ内で行ひ，遊離するホルムアルデヒドを水蒸氣と共に追出し凝縮捕集した溶液に就いて此れの定量を行ふ方法であるが，本實驗に應用する場合分解用の無機酸として遙に高濃度（硫酸では20％位）なる事を要するは勿論である。さて斯く凝縮捕集した溶液に就てのホルムアルデヒドの定量法であるが，彼等の行つた方法は一般にアルデヒドが次式に示す如く酸性亞硫酸ソーダと中性溶液に於て右邊の如き附加化合物を形成するが，微酸性又は稀アルカリ性に變化すると再び定量的に兩成分に分解するといふ性質を應用したものである。



即，過剰の $NaHSO_3$ を含む中性溶液内で上記の如き附加化合物を形成せしめてホルムアルデヒドを固定し然る後殘餘の $NaHSO_3$ をヨード溶液で正確に酸化して後，溶液の稀アルカリ性又は稀酸性にして分解しホルムアルデヒドと一分子的に結合した $NaHSO_3$ を再生さしめる，斯く再生せられた $NaHSO_3$ を規定ヨード溶液で定量を行ふならば所要のホルムアルデヒドの量が求められる譯である。本實驗に於ては試料として 0.2～0.3 瓦を使用し上記濃度附近の硫酸を用ひ， 分解， 水蒸氣蒸溜をば 2～3 時間（凝縮液として約 450cc）行へば先づ充分である。 全凝縮液の何分の一か（例へば 50cc）に就き 1/50 規定ヨード溶液で上記の定量を行ふ事にして居る。

アルデヒドの定量法として此の容量分析法の他に重量法の一種として，dimethylcyclohexandion 1：3 (Dimedon) を用ひそれとアルデヒドとに依り醋酸酸性溶液に於て沈澱を形成せしめる方法がある[2]。



さてホルマリン處理浴のホルムアルデヒドの減少量から間接的に測定せ

られた結果と，此等の分析法を用ひてそれの定量を行つた結果とが如何に一致して居るかを比較する爲め熱處理纎維に就て一例を示せば次表の1～6の如くである。（ホルマリン處理浴の分析は次式の如く中性溶液に於て亜硫酸ソーダを加へ遊離する NaOH を酸滴定する常用の方法で行つた。

$$Na_2SO_3+CH_2O+H_2O \longrightarrow ([NaHSO_3+CH_2O]+NaOH)$$

第 1 表

試料	熱處理 °C	熱處理 分	結合 CH_2O% 減量法	結合 CH_2O% 容量法	結合 CH_2O% 重量法	平均 CH_2O%	アセタール化度 %
1	100°C	乾 燥	16.2	16.98	——	16.59	52.6
2	161～163	5	16.9	18.48	——	17.69	56.4
3	175～181	5	15.3	——	14.90	15.10	47.0
4	200～203	5	11.5	11.28	11.88	11.55	35.8
5	218～220	1.5	10.8	10.17	——	10.49	32.5
6	220～222	5	8.4	10.35	——	9.38	29.0

豫め作成せられた曲線に依り結合ホルムアルデヒドの％からアセタール化度％（ポルヴイニルアルコールの全 OH 基の内何％がアセタール化されたかを示す）を求めた値を示せば表の最右列の如くである。

さて結果を見ると試料2と6のみは他に比して稍々相違が著しい，併し減量法はその方法上大量の試料（約 2g）全部に就て測定せられた結果である許りでなく，熱處理の不均一其他の原因に依り試料が部分的に可成不均一にアセタール化されて居たと考へられるから，先づ此の程度の結果で十分一致して居ると見做され得る。

さて此等の試料は熱處理後ホルマリン處理を施したもので，4, 5, 6と熱處理條件が酷しくなるにつれて，その纎維の諸性質特に軟化點，耐熱水性が非常に向上して來て居る。卽，合成1號 (B)と稱すべきものである。然らば熱處理を施さずに直にホルマリン處理を施した合成一號 (A)では如何

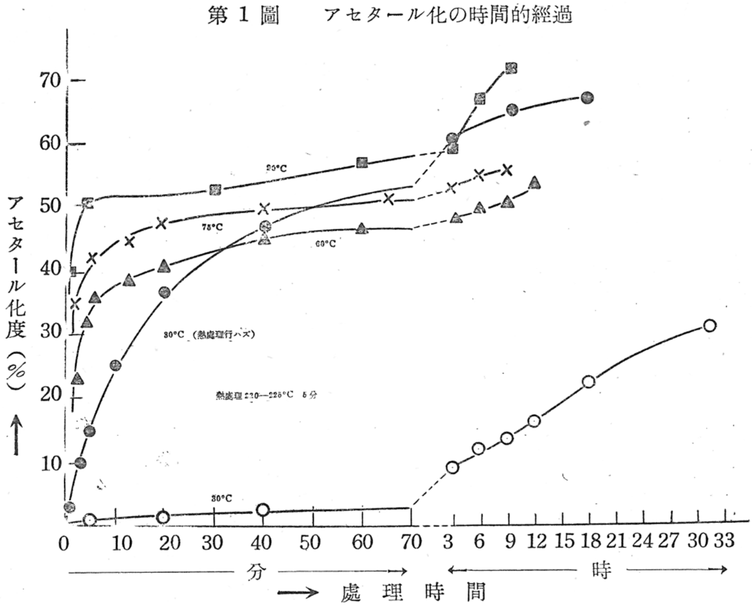
なるアセタール化度を示して居るか，Hs. Nitschmann u. H. Hadorn兩氏の方法に依り行つた結果では次の如きである。

合成1號 (A)	結合 CH_2O%	アセタール化度
イ	22.97	73.6
ロ	22.59	72.4

兩種の結果を比較して明瞭なる如く (A) のアセタール化度は (B) に比し非常に大きい。

以上より (A), (B) 各々の軟化點，耐熱水性に此のアセタール化度の相違及び熱處理の有無が影響して居ることは當然と考へられる。次に考ふべきは此の兩ファクターが如何なる相關々係を以て此等の性質に影響を及ぼして居るかと云ふ事である。此の目的の爲めに種々のアセタール化度のものを作成しその軟化點，耐熱水性を測定して見た。參考の爲，アセタール化の時間的經過を示せば次の圖の如くである。圖中の溫度はホルマリン處理浴の溫度を示し，ホルマリン處理浴としては川上氏の報文中のものを用ひた0定量は全て上記の容量法に依る。

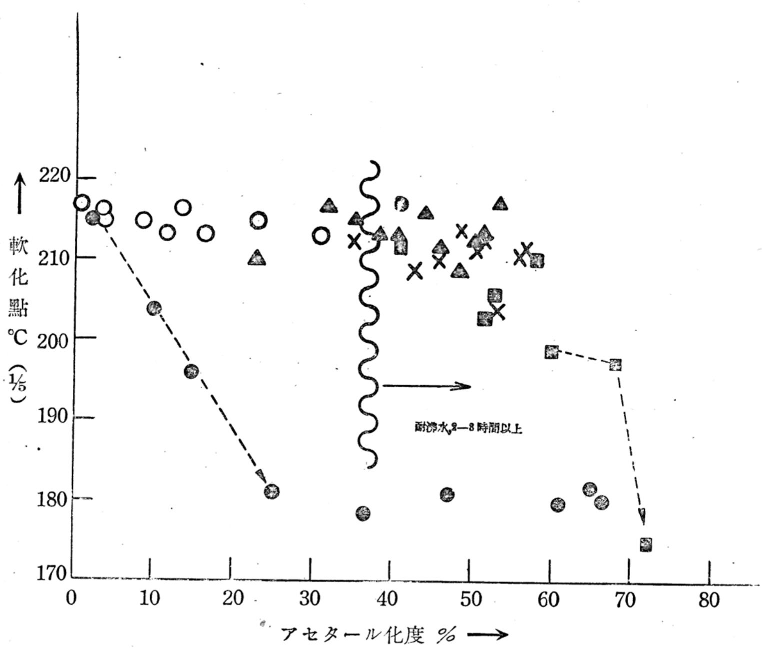
第 1 圖　　アセタール化の時間的經過



熱處理を施さない纖維のアセタール化は 30℃ のもののみである。處理を分程度から十數時間以上に亘つて行つたが爲め時間のスケールを途中で變更してある事圖に見られる如くである。アセタール化の經過を見るに，先づ同一處理溫度の黑丸（無熱處理）と白丸（熱處理）を比較して極めて明かなるやうに熱處理纖維の方が無熱處理のそれに比し極めてアセタール化され難いと云ふ事が判る，しかし大體 1 時間以後は黑丸も餘りアセタール化が進まず極めて緩に進行することである，そして熱處理せる▲，×，■の 3 種に就きても同一の傾向を示して居る，尤もホルマリン處理溫度の高いもの程，高アセタール化度のものが得られて居る。玆に一言すべき事は圖に見られる如く，90℃ ホルマリン處理のものが，3 時間附近（即ちアセタール化度約 60%）から再び，少しではあるが他の二者（▲，×）に比しアセタール化が稍々速に進行し出すやうである，此事に就ては後述する。

さて問題の軟化點はアセタール化度と如何なる關係にあるであらうか，

第 2 圖　アセタール化度と軟化點との關係



上圖の各點に相當する纖維の軟化點とアセタール化度とをプロットした結果は上圖に見られる如くである。軟化點として纖維がその長さの ⅕ を捲收縮した瞬間の溫度を以て示した。

圖に明瞭に示されて居るやうに熱處理を施さずに直接ホルマリン處理を施した纖維の軟化點（●）はアセタール化の進行と共に明瞭に低下してゆく[3] に反し熱處理を施したそれ等は斯くの如き事が認められずアセタール化度 50～60% 附近迄は先づ熱處理の不均一，測定誤差等を考慮すれば殆ど一定であると云ふべきである。卽ち兩種の間に明らかな相違が認められる，然し此の場合に於てもアセタール化が一段と進められると遂にはアセタール化度に依り影響を受け軟化點が降下して行く事は圖に明示せられて居る通りである。

さて合成1號 (B) の耐熱水性が (A) に比し極めて優秀である事は既に前會に於て報告せられた所であるが，此の優秀な耐熱水性がアセタール化度に依つて如何なる影響を蒙るかを本實驗結果に就て見るにアセタール化度の增大と共に耐熱水性が明瞭に向上して行き，遂には沸騰水中で少くも 2～3 時間煮沸しても纖維が膨潤は勿論全然ゴム狀彈性を呈しなくなるに至る事が判明した，本試料に就ては第2圖の波線に示してある如くアセタール化度が 40% 附近から少くも 2～3 時間沸騰水中で煮沸してもゴム狀彈性を呈しないのである。但しアセタール化が更に進行し 70% を突破した右下隅の點に相當する纖維のみ沸騰水中でのみ稍々ゴム狀彈性を呈して來ると云ふ特別の性質が認められた，この事は此れの軟化點が他に比して著しく低いと云ふ事と併せて興味ある事實である。

最後に以上述べた一聯の結果から明かにせられたやうに熱處理の有無が，アセタール化の速度のみならず兩種纖維の軟化點，耐熱水性に甚大な影響を及して居るのは熱處理の如何なる作用に依るものかを考へて見るに，熱處理がアセタール化反應をして纖維の結晶性部分の內部に迄進む事を困難ならしめて居ると云ふ事にその重要原因が存するのではなからうかと推測せられるのである。何となれば若し，アセタール化が纖維の結晶部の內部に迄進むとするならば結晶形がそれに依つて變化せられなければならない，

然るに既に X 線圖的に明かにせられた所では，斯くの如き事は認められず，熱處理に依つてはポリヴイニルアルコール纖維の X 線圖は殆ど變化しない許りではなく輕度アセタール化に依つても依然變化を受けて居ないのである。然るに合成1號 (A) ではその X 線圖が大分不鮮明になり完全に元のポリヴイニルアルコール纖維のそれと同一ではないのである。卽ち熱處理を施さずに直にアセタール化を行ふと結晶部も非結晶部と同時にアセタール化されて行く結果，此れが本結果に於ても示されたが如き軟化點の降下となつて表れる，しかるに熱處理纖維に就ては上述の如くある程度迄抑へられて居る結果軟化點がアセタール化の進行に依り急激に低下して行かない，尤もアセタール化を或程度以上押し進めると遂には結晶内部も侵される結果此れが前述の軟化點の急降下となつて現れるのである。又斯く考へると前述の熱水中でのみ稍々ゴム狀彈性を呈すると云ふ事，軟化點が降下し出す點附近からアセタール化が稍々速に進行し始めると云ふ事も理解せられる譯である。熱處理纖維のアセタール化の速度が無熱處理纖維のそれに比し極めて遲いと云ふ事も，非結晶部の組織的緻密化と云ふ原因の他に此の結晶内部にアセタール化が進む事が困難であると云ふ事がその一つの原因をなして居ると考へられる譯である。

總括：アセタール化纖維の結合ホルムアルデヒドの定量法に就て簡單に報告すると共に，その方法を用ひて熱處理及無熱處理纖維のアセタール化度を測定する事に依つてアセタール化の經過を見，且アセタール化度と軟化點，耐熱水性との關係を論じ，併せて熱處理の効果に就て多少の考察を試みたのである。上述の如く軟化點，耐熱水性等にアセタール化度が重大な影響を及すは勿論ながら他の條件卽ち原料ポリヴイニルアルコール紡絲條件，熱處理條件，ホルマリン處理條件(浴組成，浴溫)等も重大な影響を與へる事は當然と考へられる。此等に關する考察は今後の多くの實驗に俟つものである。

附　　記

1) Hs. Nitschmann u. H. Hadorn;

Helv. Chim. Acta. **24** 237 (1941)

2) 此の反應に於ては溶液の PHが重大な影響を及す
John H. Yoe & Lewis C. Reid;
Ind. Eng. Chem. analy. ed. **13** 238 (1941)

3) アセタール化が更に進行しても軟化點が殆ど低下して行かず，而も從來の經驗よりは大分高い數値を示して居る，しかし此れは次の理由に基く；即ちアセタール化をば本實驗に於ては無緊張下に行つたが爲め無熱處理纖維は可成り收縮した，しかし軟化點の測定は此の收縮した儘の狀態で行はれたのであるから從來の如くボビン捲きの狀態でアセタール化された時に比し高い軟化點を示したのである，實際測定前に相當延伸して後此の測定を行つた結果では圖の結果より可成り低い値を示し（約120°C）從來の經驗と一致したものである。

ベンゾアルデヒドに依るアセタール化に就て

陶 山 英 成
上 月 榮 一

ポリヴイニルアルコールとカーボニル化合物から縮合に依てポリヴイニルアセタールを製造する事に關しては多數の特許が提出されて居るが研究發表は少い。Dr. A. Weihe の論文 (Kunststofb **31**, 53 (1941)) に依るとカーボニル化合物の同屬列に於ては其の分子の大さと共に其のアセタールの熱可塑性は上昇し，軟化點は低下する。又等しいアセタール化度の場合，アルテヒドの同屬列に於て水に對する抵抗性は炭素原子數と共に大となり，芳香族アルデヒドに於ては比較的疎水性である。飽和脂肪族アルデヒドの場合其の分子の大さ並びにアセタール化度と軟化點との關係は第1表及第2表の如くであるが，斯樣なアセタールは軟化點が低く其の儘合成纖維として利用するのは不適當と思はれる。合成1號に就いても ポリヴイニルアルコール纖維に其の儘フオルマリン硬化處理を施せば (合成1號A) 軟化點が低下する事は第1表からも期待される通りであるが，此の點に關

第 1 表

Vicat 法による種々のポリヴイニルアセタールの軟化點

アセタールの種類	軟化點	
Polyvinyl—formaldelydazetal	um	110°C
〃 —acetaldelydazetal	um	88
〃 —propionaldehydazetal	nm	76
〃 —n-butyraldehydazetal	um	65
〃 —n-hexaldehydazetal	um	58
〃 —oleylaldehydazetal	um	40

第　2　表

種々のアセタール化度のブチルアセタールの數Vicat數

アセタール化度(%)	Vicatzahl(°C)
95	65
85	90
75	100
65	108
55	115
45	122
35	130

しては加熱處理に依り（合成1號B）解決された事は既に報告された如くである。

	軟化點	水中軟化點
合成1號A	120～140°C	60°C
合成1號B	190～210°C	100°C以上

ベンゾアルデヒドに依るアセタールに關しては二，三の特許が提出されて居るが，吾々は合成纖維としての立場からポリヴイニルアルコールにベンゾール核を導入せしめたならば疎水性にして比較的軟化點の高いアセタールが得られるのでは無いかと云ふ豫想の下に本年6月以降本研究に着手した。

初め溶解法に依るアセタール化に關して研究し現在迄に或る程度の見透しを得て居るのであるが，之に就ては別の機會に讓り，今回は溶解法に依る研究結果を基礎として最近行つた纖維狀アセタール化に就て簡單に報告する。

アセタール化方法

1. ポリヴイニルアルコールの紡絲

ポリヴイニルアルコール纖維は次の如き條件に依り紡絲した。

原　液	12.5%水溶液，室溫
紡絲浴	Na_2SO_4 300g/L, $ZnSO_4$ 100g/L, 45°C

口　金　　　0.09mm徑，50孔

壓　力　　　10～20cmHg，紡絲速度 42m/min，浴長 1.5m

2. アセタール化

試料としては上記の方法に依り紡絲後濕潤狀態のもの，100～105°Cにて乾燥せるもの及熱處理の影響をも見るために130°C，160°C，200°C にて20分間熱處理を施せるものを使用した。而して熱處理迄はボビンの儘にて行ひ其の後ボビンより取り外し，無緊張狀態に於てアセタール化を行つた。

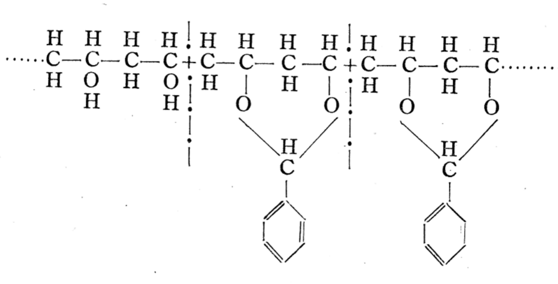
アセタール化液としては比較のため次の如き同一組成の液を選んだ。反應終了後メタノール浸漬，水洗，乾燥

液組成	H_2SO_4	CH_3OH	H_2O	C_6H_5CHO	$ZnSO_4$
%	4.8	59.7	19.9	10	5.6

する。

アセタール化度測定

ベンゾアルデヒトに於ても次の如く分子内エーテル狀結合を作ると見做し，アセタール化度を x% とすれば其の平均基本分子量は次式の如くである。



$$C_4H_6O_2 + C_7H_6x/100 + H_2(1-x/100) = C^4H_8O_2 + C_7H_4x/100$$

從てアセタール化度 x% を有するアセタールの，原料ポリヴイニルアルコールに對する重量比は次式に依て表される。

$$\frac{C_4H_8O_2 + C_7H_4x/100}{C_4H_8O_2} = 1 + \frac{88.102}{88.104} \cdot x/100 = 1 + x/100$$

原料及アセタールを正確に秤量し，其の重量増加より上式に基き其のアセタール化度を求めた。

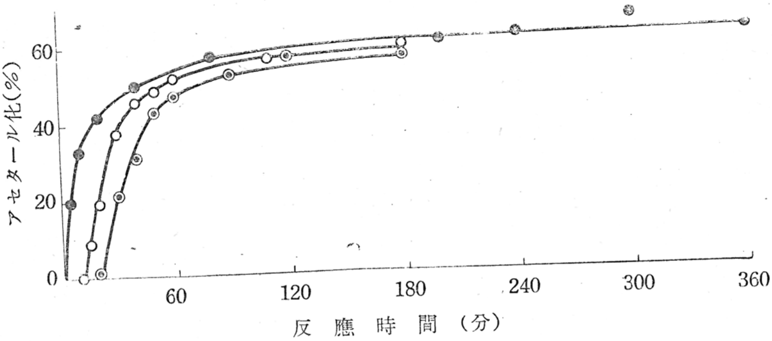
アセタール化反應

前記の如き條件の下に反應溫度を濕潤及乾燥纖維に於ては 30℃及 35℃, 130℃ 及 160℃熱處理纖維に於ては 35℃, 200℃熱處理纖維に於ては 45℃及 55℃ とし，各々に就て反應時間とアセタール化度との關係を求めた。

第 1 圖　反應時間とアセタール化度

原纖維：● 濕潤，○ 130°C，⊙ 160°C 熱處理

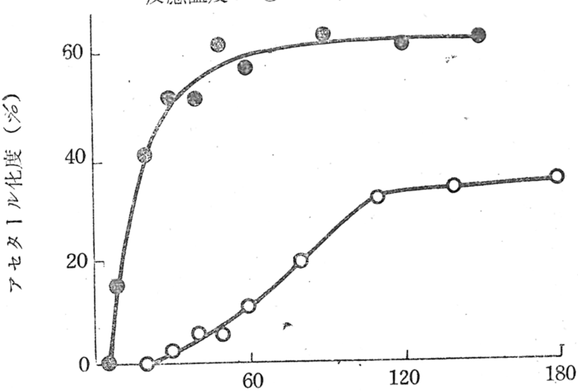
反應溫度：各々 35°C



第 2 圖　反應時間とアセタール化度

原纖維：200°C 熱處理

反應溫度：○ 45°C，● 55°C



例へは第1及2圖の如くである。圖から明かな如く熱處理せるものは纖維が膨潤する期間だけ反應が遲れる。反應溫度を適當にすれば何れの場合に於てもアセタール化度60～70%に達し，それ以上ベンゾアルデヒドは結合し難い樣である。反應の形式に關する考察其の他アセタール化條件に關する詳細な實驗結果は省略する。

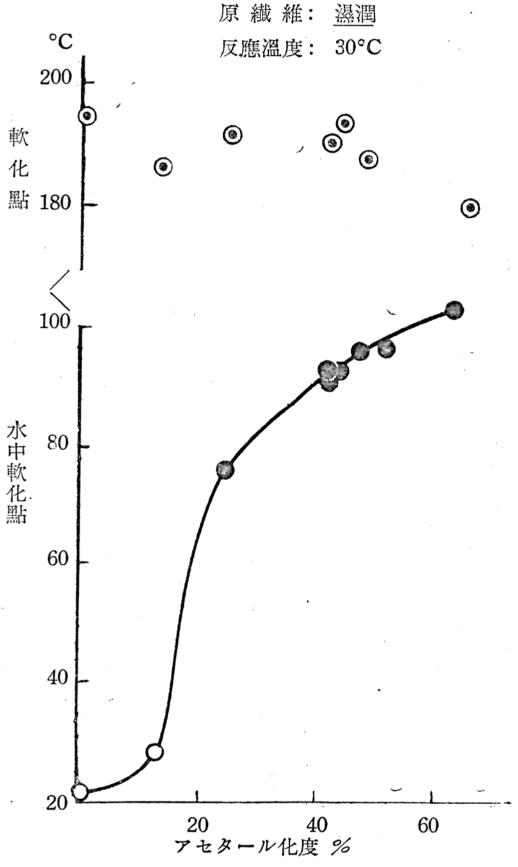
アセタール化度と軟化點及水中較化點との關係

上記の如くして得られた種々のアセタール化纖維就て軟化點及水中軟化點を測定した。但し軟化點は纖維が⅕だけ捲收縮する時の溫度，水中軟化點は水中に於てゴム狀彈性を呈する時の溫度を以て表す。

1. 熱處理を行はざる纖維の場合。第3及4圖の如くである。

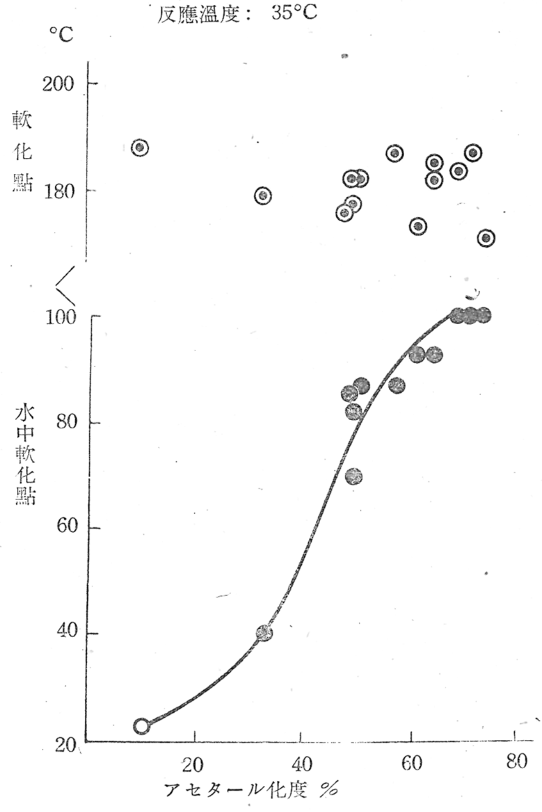
アセタール化度30%以下に於ては水中軟化點低く，普通のゴム狀彈性を示す。（圖には之を○印にて表した）40～50%以上になると90～100°C に至て始めてゴム狀彈性と成り，緊張に依り伸長するが之を空氣中に出すと直ちに其のゴム狀彈性は消失し，再び其の湯中に投じて始めて元の長さに收縮すると云ふ，

第3圖　アセタール化度と軟化點及水中軟化點



Pe Ce纖維に見られる如き特色ある熱可塑性を呈する。（圖には之を◉印にて表した）豫期した如く水中軟化點が相當高く而も PeCe 纖維に比較して軟化點高く大體 180°Cを示す事は注目に値する。より高溫度に於ては熔融する傾向がある。

第4圖　アセタール化度と軟化點及水中軟化點
原 纖 維： 100～105°C 乾燥
反應溫度： 35°C



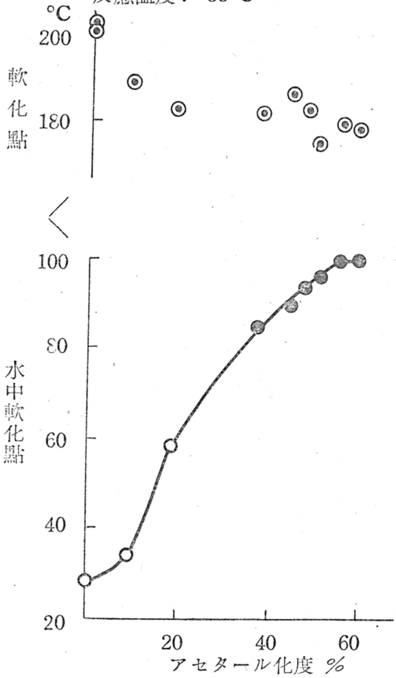
2. 熱處理せる纖維の場合，第 5, 6, 7 及 8 圖の如し。

130°C（第 5 圖）及 160°C（第 6 圖）にて熱處理せる場合には熱處理効果は左程顯著では無いが，200°C（第 7 及 8 圖）の場合はアセタール化度30～40%に於て沸騰水中にて始めて前述の如き特色ある熱可塑性を呈し，軟化點はアセタール化度 60% に達するも 200～190°C を下らず。而して第7圖はアセタール化纖維が殆ど收縮して居らず，第8圖は相當收縮した場合であるが，兩者の軟化點には著しい相違は表れて居ない。

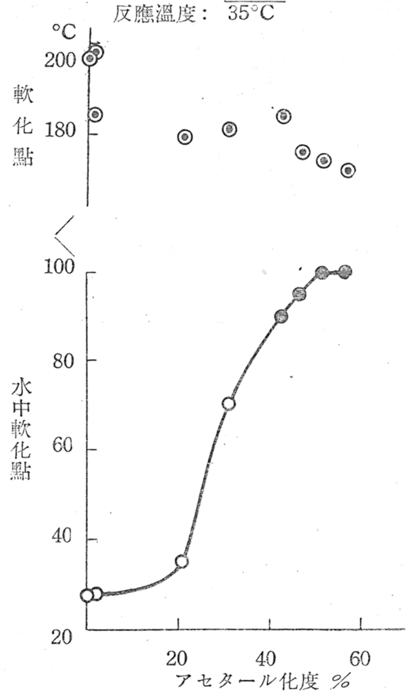
强　　伸　　度

濕潤狀態（實驗 No 83）に於て及び 200°C 熱處理（實驗 No 89 及 94）後，アセタール化せる代表的な纖維に就て其の張伸度を測定した結果は第3表の如くである。比較のため同一條件にて紡絲せる纖維を 200°C にて20

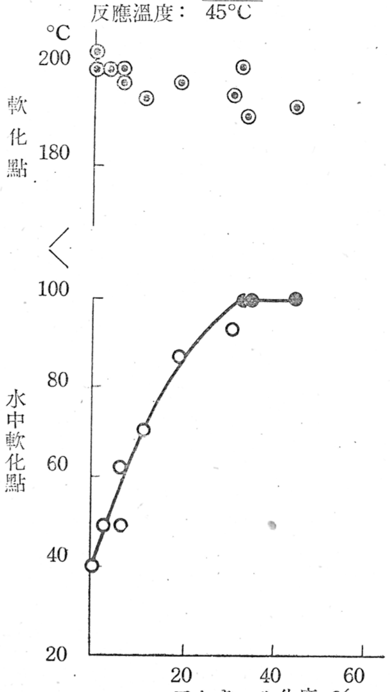
第5圖 アセタール化度と軟化點及水中軟化點
原 纖 維： 130°C 熱處理
反應溫度： 35°C



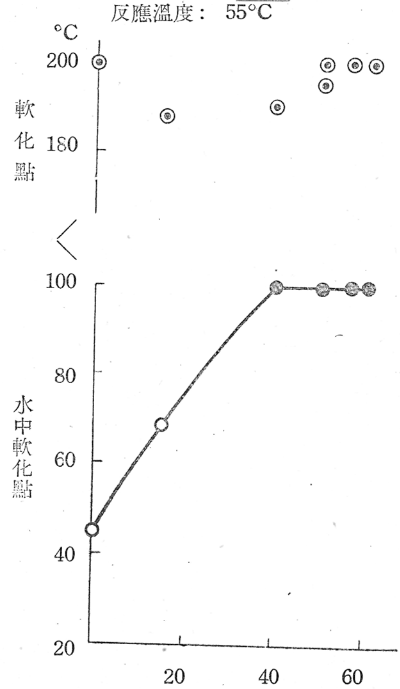
第6圖 アセタール化度と軟化點及水中軟化點
原 纖 維： 160°C 熱處理
反應溫度： 35°C



第7圖 アセタール化度と軟化點及水中軟化點
原 纖 維： 200°C 熱處理
反應溫度： 45°C

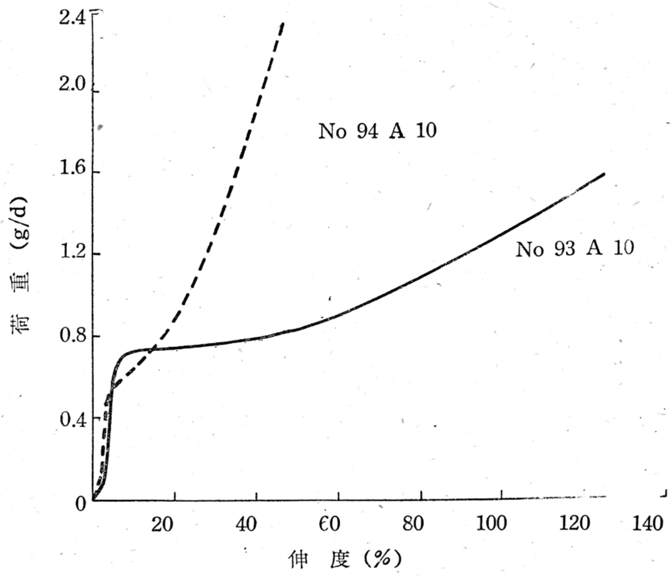


第8圖 アセタール化度と軟化點及水中軟化點
原 纖 維： 200°C 熱處理
反應溫度： 55°C



分熱處理後水洗せる試料に就て同樣に張伸度を測定した。强力は適當條件

第9圖　荷重伸度曲線



に於ては原纖維より寧ろ强く成る傾向が見られるが，纖度が相當太く成る

第　3　表

實驗番號	原纖維	アセタール化溫度	アセタール化度	纖度	强力	强度	伸度	濕/乾强度比
No	種類	°C	%	d	g	g/d	%	%
	200°C	熱處理後水洗		2.69	8.33	3.09	55.0	56.5
93.A 3	濕潤	30	30	7.81	11.80	1.51	124.3	72.5
A 5	〃	〃	42	7.93	13.32	1.67	121.3	74.1
A 8	〃	〃	52	7.90	12.56	1.59	118.2	81.5
A10	〃	〃	68	5.63	12.52	1.43	124.5	84.5
89 (3)	200°C	55	40	5.18	8.30	1.60	57.7	88.0
(4)	熱處理	〃	51	6.52	6.98	1.07	62.5	80.9
(6)	〃	〃	61	8.03	6.76	0.84	42.4	83.5
94 A10	〃	45	31	5.03	11.24	2.23	44.6	90.0
A11	〃	〃	33	6.37	9.14	1.47	63.3	99.4

ため強度 (g/d)としては減少する。特に纖維が收縮せる場合は著しい。熱處理を行はずとも乾濕強度比は相當大である。强伸度的性質には熱處理の有無よりも收縮の原因と成るアセタール化條件が影響を與へる。第9圖には捲收縮せる纖維(實驗 No 93. A 10)と殆ど收縮せざる纖維(實驗 No 94. A 10)に就て其の荷重一伸長率曲線を比較した。捲收縮せる場合は伸度が極めて大と成る。

總　　括

本實驗に於てはアセタール化された纖維が相當收縮した場合が多く，其の factor が軟化點，强伸度等に或る程度の影響を及して居ると考へられる。今後收縮しない樣な條件の下にアセタール化を行ひ，其の軟化點，强伸度其他の性質を更に檢討して見たいと思ふ。

兎も角も本實驗はポリヴイニルアルコールにベンゾール核を導入する事に依り，熱處理を行はずとも乾・濕强度比大にして水中軟化點及軟化點の相當高いものが得られると云ふ事を示した點に於て興味があると思ふ。

以　上

温水中に於ける纎維の彈性的性質

合成纎維の高溫に於ける彈性的性質に關する研究 (3)

辻　　和　一　郎

纎維の温水中に於ける機械的性質は其を紡織纎維として實用する際の使用價値を規定する大きな要素の一つである。ポリヴイニルアルコール纎維を紡絲後種々の處理を行ふ事に依つて溫水に對する性質を改良し，所謂水中軟化點を上昇せしめ熱水に耐へる纎維を作り得るに到つた事は從前屢々研究發表せられた所である。然らば其等は如何なる水溫に於て如何なる彈性的性質を示すか，或は紡絲後の處理に依つて溫水中に於ける性質が如何に改良されたかを知る目的を以て次の實驗を行つた。吾々は前にポリヴイニルアルコール系合成纎維の高溫空氣中に於ける彈性的性質に就て實驗を行ひ，其結果を本年6月の化學研究所春季講演會に於て報告した（詳細は工業化學雜誌に近日發表の豫定)。今回は同一の試料を使用して溫水中に於ける彈性的性質に就て行つた實驗結果を報告する。

實驗試料は高溫空氣中に於ける實驗に使用したものと同一のもので化學研究所李博士，川上氏の御好意に依つて作製されたもので此處に記して謝意を表する次第である。其種類及紡絲條件は次の如くである。

1. 紡　絲　條　件

中粘度ポルヴイニルアルコール水溶液を原液とし，凝固浴は Na_2SO_4 380g/l, 浴溫 45°C, 浴長 70cm, 紡速 50m/min で人絹式にボビンに卷取つて紡絲を行つた。緊張は最大とした。

2. 試料種類及其作製方法

a) 純ポリヴイニルアルコール纎維

紡絲風乾後 2°C の水で 30 分，次に H_2O: $CH_3OH=1$: 1 で

20分，次に CH_3OH で洗滌した。

b) 熱處理ポリヴイニルアルコール纖維

紡絲風乾後 215～220°C で 10分間熱處理を行ひ水洗風乾した。

c) 熱處理後ホルマリン處理せるポリヴイニルアルコール系纖維

（李博士發表の合成1號Bに相當するもの）

紡絲風乾後215～220°Cで10分間熱處理を行ひ，次に芒硝25%，硫酸20%，ホルマリン10%の處理浴で75°Cに於て50分處理後水洗風乾した。

d) 紡絲後三段ホルマリン處理せるポリヴイニルアルコール系纖維

（合成1號Aに相當するもの）

紡絲風乾後次の三つの浴でホルマリン處理を行つた。各反應は60°C に於て6時間行ひ後水洗風乾した。

	芒硝	硫酸亞鉛	硫酸	ホルマリン
第一段	23%	3%	10%	10%
第二段	20%	3%	20%	10%
第三段	3%	——	20%	10%

各試料共總ての操作は緊張下に於て行つた。尙低温伸長は行はなかつた。尙以上の他に比較の爲にヴイスコース人絹及醋酸人絹セラニーズに就て實驗を行つた。

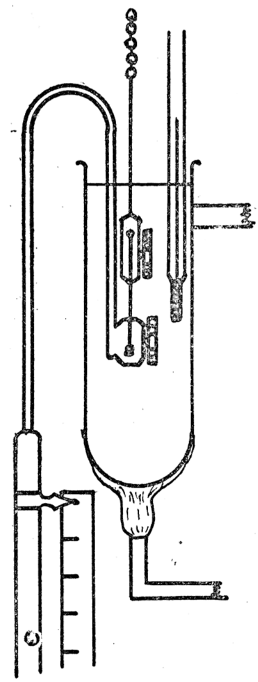
3. 實驗裝置及實驗方法

實驗裝置としては先に京都帝大工業化學教室に於て考案製作された單纖維强伸度並に彈性試驗器K.S.式セニメーター（櫻田，根岸，人絹界，昭和13年，第6卷，833頁）の試料保持部を改良し濕潤試驗に便ならしめたものを使用した。其濕潤用硝子容器を取外し別に外部から內徑約25mmのテレツクス製硝子管を第1圖の樣に取付ける。第1圖は試料保持部附近の略圖及實驗方法を示す。上部及下部の試片挾の間に試料を挿入固定した後硝子管內に室溫の蒸溜水を注入し，硝子管底部を硝子細管に導いた瓦斯火を以て加熱し所要の水溫に達せしめる。加熱速度は約 15°C/min で行つた。試料長は常溫空氣中に於て 1cm とした。

4. 實　驗　結　果

a)　一定荷重（0.01g/den）下に於ける絲長の水溫に依る變化試料絲を試片挾間に挿入固定し室溫の蒸溜水を注入後微小なる荷重（0.01g/den）を負荷し，此の荷重を一定に保つたまゝ水溫を上昇し種々の水溫に於ける試料長を測定した。尙100℃近く迄加熱しても切斷しない試料に對しては更に常溫附近迄冷却しつゝ測定を行つた。試料としては上記の各種ポリヴイニルアルコール系纎維（何れも約50denの絲），C社ヴイスコース人絹絲（120den）及醋酸人絹セラニーズ絲（120den）を使用した。其結果を第2圖に示す。試料長は何れも10mmであるが純ポリヴイニルアルコール纎維のみは室溫の水中に於ても著しく收縮し約4.5mmに縮少するので其長さを基準として伸長率を計算した。縱軸の伸長率の負符號は收縮を表はす。

第　1　圖

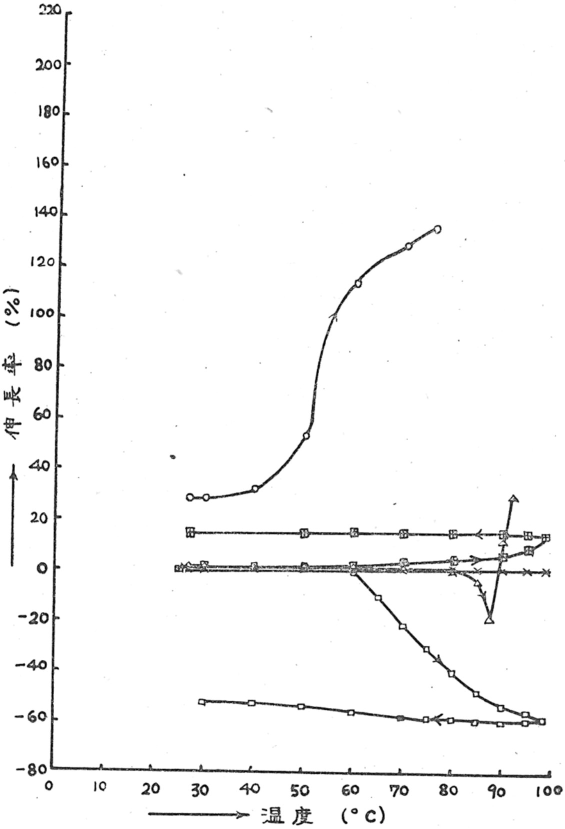


純ポリヴイニルアルコール纎維は上記の如く室溫の水中に於て約50%收縮するが40℃を超えると0.01g/denの荷重に依つて急激に伸長し75℃附近で切斷する。是を熱處理した纎維に於ては熱處理の効果が明瞭に現はれ80℃迄は殆んど絲長を變化しないが80℃を超えると收縮し85°〜90℃に於て最大の收縮を示し其以上の溫度では再び伸長して91°〜93℃で切斷する。紡絲後三段ホルマリン處理を行つた合成1號Aに相當するものに於ては60℃附近から圖の如く著しく收縮する。之に反して熱處理後ホルマリン處理を行つた合成1號Bに相當するものに於ては70℃附近迄に約1%伸長し，其以後99℃に到るも極めて微少なる收縮（約0.5%前後）を示すのみにて殆んど長さの變化を示さない。比較の爲に行つた醋酸人絹セラニーズは圖の如き經過を示し，ヴイスコース人絹は圖には錯雜を避ける爲に示さ

第　2　圖

一定荷重（0.01g/den）下に於ける絲長の水溫に依る變化

○ 純ポリヴィニルアルコール纖維
△ 紡絲後熱處理纖維
× 熱處理後ホルマリン處理纖維
□ 紡絲後三段ホルマリン硬化處理纖維
田 セラニーズ

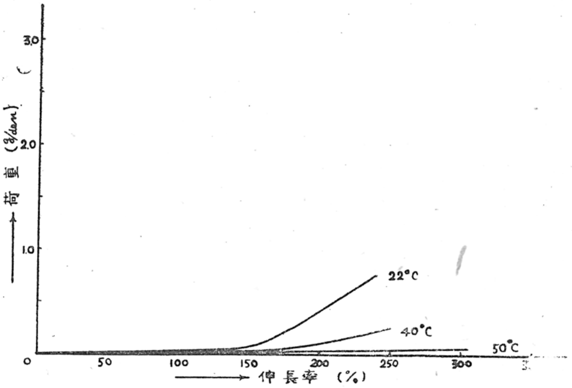


なかつたが 95°Cに到る迄に約 3～4% の伸長を示すに過ぎない。兎に角第2圖に依つて紡絲後の處理の種類に依る差違が明瞭に觀察される。

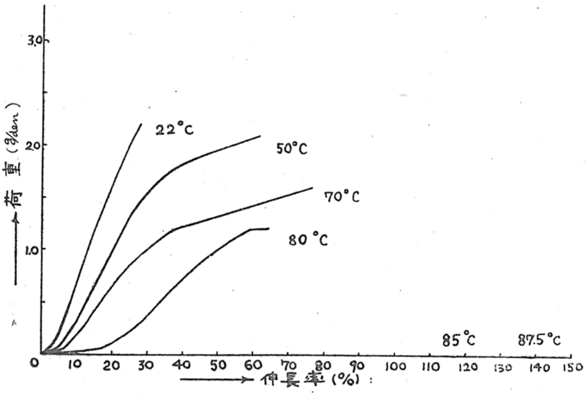
b)　荷重—伸長率曲線，ヤング率及切斷强伸度の水溫に依る變化

次に第2圖を參考にして各種水溫に於ける荷重—伸長率曲線を作成し其形狀及其より計算したヤング率，切斷强伸度が水溫に依り如何に變化するかを觀察した。試料としては上記各試料の單纖維（ポリヴイニルアルコール系纖維は 2den，ヴイスコース人絹は 5den，セラニーズは 3den）を使用した。試料を試片挾間に挿入固定後室溫の蒸溜水を硝子管內に注入し硝子管底部から加熱して所要溫度に到達後1分間其溫度に保持した後實驗を開始した。尙當該水溫に於ける試料の長さを基準として伸長率を計算した。次に其等の測定結果を示す。

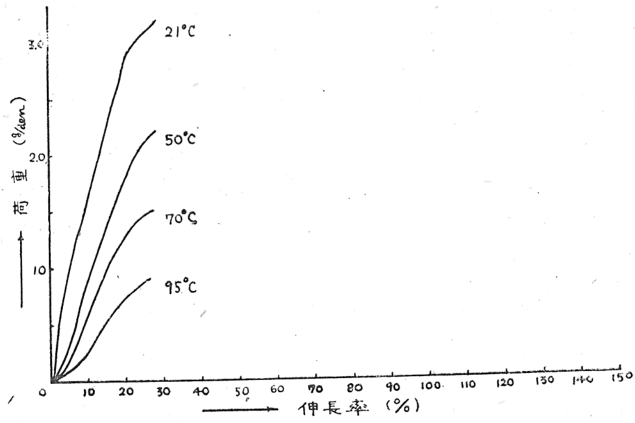
第3圖　純ポリヴイニルアルコール纖維



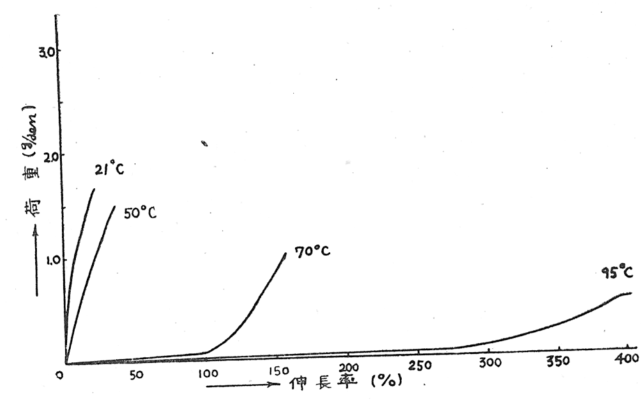
第4圖　紡絲後熱處理纖維



第 5 圖　　熱處理後ホルマリン處理纖維



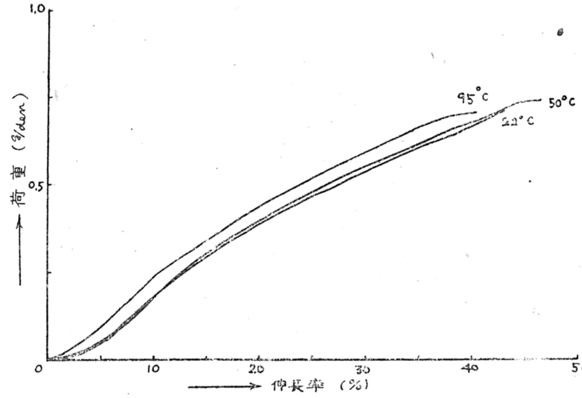
第 6 圖　　紡絲後三段ホルマリン硬化處理纖維



第3, 4, 5及6圖は夫々純ポリヴイニルアルコール纖維, 紡絲後熱處理纖維, 熱處理後ホルマリン處理纖維及紡絲後ホルマリン三段硬化處理纖維の荷重一伸長率曲線の代表的な一例を示す。純ポリヴイニルアルコール纖維は 22°C の水中に於て既に微少な荷重に依つて大なる伸長率を示しゴム狀を呈する。併るに是を熱處理すると第4圖の如く著しく其效果を示すが, 80°C を超えると僅かな荷重で非常に伸び易い狀態になる。熱處理後ホルマリン處理を行つたものは第5圖に見られる様に 95°C の熱水中に於ても

其切斷伸度は常溫と變化なく强度も尙 1g/den を示し優秀なる耐熱水性を有する事が明確に知られる。尙其荷重—伸長率曲線は第5圖に於ては明瞭でないが，常溫（21℃）に於ては 0.4～0.5g/den，50℃ に於ては 0.1～0.2 g/den の附近に存在する降伏點が 70℃ に到ると消失し曲線の形狀が本質的に變化する事が明瞭に觀察された。兎に角試料が 95℃ の熱水中に於ても切斷伸度が常溫と變らない事實は，同試料が 200℃に到る高溫空氣中に於ても其切斷伸度が常溫と大差無く 30% 附近に留る事實と照合して同試料の耐熱性の優秀なる事を知り得ると共に，學術的にも興味有る現象を示すものと考へられる。紡絲後ホルマリン三段硬化處理を行つた合成1號A に相當するものは第6圖に示す如く 50℃ 位迄の溫水中に於ては優秀であるが， 70℃ 以上の熱水中では其優秀性を失ひ， 第5，6圖を比較する事に依つて合成1號A，Bの耐熱水性の差違を明確に知る事が出來る。第7圖はヴイスコース人絹に對するもので 22°～95℃ の溫水中で其荷重—伸長

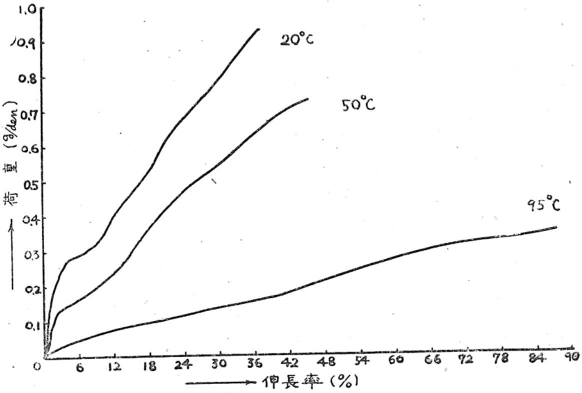
第7圖　　ヴイスコース人絹



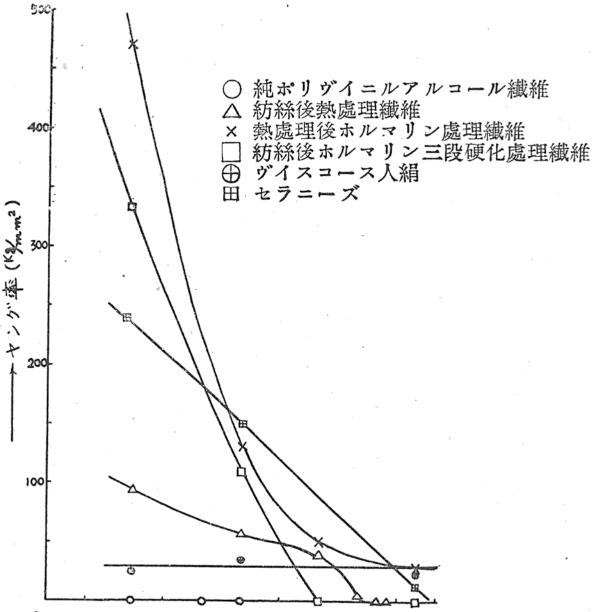
率曲線には殆ど變化が認められない。第8圖は醋酸人絹セラニーズに對するもので耐熱水性に於てヴイスコース人絹と明瞭な差違のある事が知られる。

第9，10，11圖は以上の測定結果から得た各試料のヤング率，切斷强伸度の水溫に依る變化を示す。各圖を通觀して熱處理後ホルマリン處理を行

第 8 圖　セラニーズ

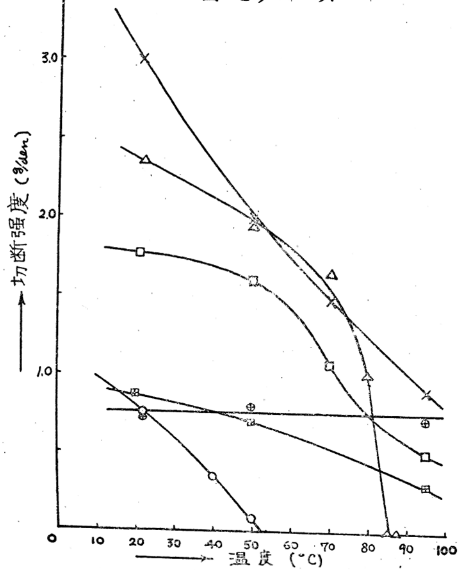


第 9 圖　ヤング率の水溫に依る變化



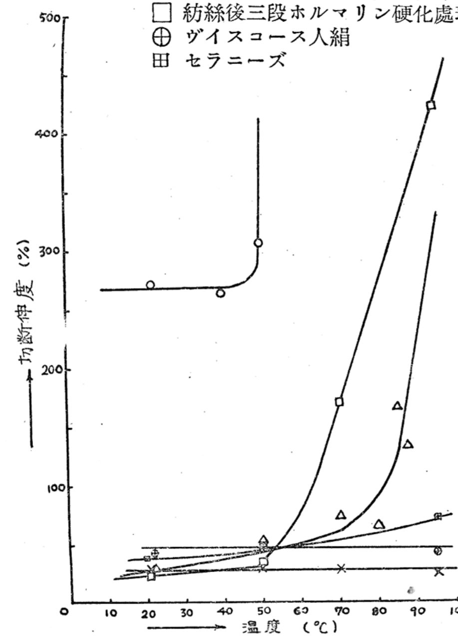
第 10 圖　　切斷强度の水溫に依る變化

○ 純ポリヴイニルアルコール纖維
△ 紡絲後熱處理纖維
× 熱處理後ホルマリン處理纖維
□ 紡絲後三段ホルマリン硬化處理纖維
⊕ ヴイスコース人絹
田 セラニース



第 11 圖　　切斷伸度の水溫に依る變化

○ 純ポリヴイニルアルコール纖維
△ 紡絲後熱處理纖維
× 熱處理後ホルマリン處理纖維
□ 紡絲後三段ホルマリン硬化處理纖維
⊕ ヴイスコース人絹
田 セラニーズ



つたものゝ耐熱水性の優秀なる事が知られる。特に同試料の常溫水中に於けるヤング率が 470kg/mm² に達しヴイスコース人絹はもとより，醋酸人絹，木綿（約 300kg/mm²）をも凌駕する數値を示す事は注目に値すると考へられる。

尙次の第1及2表は各試料の水中に於けるヤング率及切斷强伸度の各水溫に於ける平均値を示す。括弧内の數値は水中に於ける數値と前に測定した同溫度の乾燥空氣中に於ける數値との比を％にて表したものである。其比が溫度の上昇と共に減少する事が知られる。

第1表　ヤング率 [kg/mm²] の水溫に依る變化

〔括弧内は同一溫度に於ける濕潤/乾燥(％)〕

水溫 °C / 試料種類	22°	50°	70°	95°
純ポリヴイニルアルコール纖維	0.38 (0.08)	0.02 (0.005)		
紡絲後熱處理纖維	94.2 (18.69)	57.6 (36.00)	39.3 (34.17)	
熱理處後ホルマリン處理纖維	471 (55.09)	131 (36.90)	50.6 (18.07)	28.2 (12.94)
紡絲後ホリマリン三段硬化處理纖維	332 (48.12)	109 (38.25)	0.78 (0.52)	0.2 (1.00)
セラニーズ	239 (61.44)	150 (41.44)		12 (6.00)
ヴイスコース人絹	24 (3.36)	35 (6.03)		23 (4.00)

第2表　切斷强度 [g/den] の水溫に依る變化

〔括弧内は同一溫度に於ける濕潤/乾燥(％)〕

水溫 °C / 試料種類	22°	50°	70°	95°
純ポリヴイニルアルコール纖維	0.76 (25.33)	0.08 (2.76)		
紡絲後熱處理纖維	2.36 (64.48)	1.95 (53.57)	1.65 (57.89)	
熱處理後ホルマリン處理纖維	3.00 (77.92)	2.00 (57.31)	1.48 (46.69)	0.91 (34.08)

紡絲後ホルマリン三段硬化處理纖維	1.77 (56.19)	1.61 (56.69)	1.07 (42.80)	0.51 (30.91)
セラニーズ	0.87 (66.41)	0.70 (46.36)		0.30 (25.00)
ヴイスコース人絹	0.74 (41.11)	0.80 (42.11)		0.72 (36.00)

以上の實驗結果からポリヴイニルアルコール纖維紡絲後の處理に依る耐熱水性の向上の狀態が明確に知られる。而して前に行つた高溫空氣中に於ける實驗結果と相俟つて，熱處理後ホルマリン處理を行つた合成1號Bに相當する纖維が空氣中及水中に於て共に優秀なる耐熱性を有する事が知られた譯である。

終りに實驗を御指導下さつた櫻田教授並に實驗を擔當された田中源喜氏に感謝の意を表する次第である。

X 線 圖 的 研 究

淵 野 桂 六

ポリヴィニルアルコールのX線圖的研究としては其纖維圖に關するHalleの簡單な報告があるが，其他に關しては研究結果の公表されたものはあまりないようである。

本報告に於ては種々のポリヴィニルアルコールのX線圖に關し簡單に報告し，ポリヴィニルアルコール纖維の熱處理に關し研究した部分を幾分詳細に述べる事にする。

I. 種々の狀態に於けるポリヴイニルアルコールのX線圖

(1) 粉末のX線圖

P. V. A.（以下 Polyvinylalkohol の略字として用ひる）の水溶液を芒硝の飽和した水溶液に注入して沈澱を作り，該沈澱をメタノールで數回抽出して鹽類を除去し常溫で乾燥してX線圖を撮影した。其X線圖は，Polystyrol, Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylatのそれと異つて明瞭な結晶性の1個の干涉輪を與へる。この干涉點の面間隔は代表的なP. V. A. 纖維のX線圖の最强力の干涉點である（第1表）。

第1表　種々の狀態に於ける P. V. A. の X 線圖

干涉點(强度) ＼ 試料	A_1(弱)	A_4(最强)	A_5(弱)	A_6(弱)	A_8(弱)	I_0(弱)	I_1(强)
纖維伸長物	7.64	4.46	3.79	3.16	2.74	2.38	2.19
粉末		4.48					
熔融物（風乾，常溫）	7.69	4.50	3.88				
纖維（紡絲浴附著の儘乾燥）	7.75	4.48				2.38	2.18
纖維（200°C熱處理後水洗風乾）	7.80	4.47	3.83	3.16	2.75	2.41	2.19

纖維(200°C 熱處理, フオルマリン處理, 水洗, 風乾)	7.82	4.48	3.84	3.16	2.75	2.41	2.19
纖 維 (水濕潤狀)		4.54		水 の 干 渉			

(2) 熔融物の X 線圖

次に粉末を約 300℃ で熔融すると 3 個の干渉輪 7.69Å, 4.50Å, 3.88Åが得られる。これは何れも前述の纖維伸長物の X線圖に强力に出現するものであり, かゝる點より見れば熔融に依り結晶性は增加してゐる樣に見える。

(3) 纖維 (紡絲浴附着の儘乾燥)

そこで我々は紡絲浴附着の儘乾燥した場合 P. V. A. の粉末に見られる樣な干渉點 1 個しか見出されないか否かを試驗した。結果は排列度のよい X 線圖を與へ, P. V. A. 纖維の干渉點と考へられるものを測定すれば殆んど强力な干渉點は出現してゐる。

(4) 纖維 (200℃ 熱處理後水洗常溫乾燥)

更にかゝる纖維を熱處理する場合は著しく軟化點を增大するものであるが熱處理前後に於ける面間隔は第 1 表に示す如く全く變化なく, 此の點は 200℃ 熱處理後輕度にフオルマリン處理したものも結晶形の變化も單なる面間隔の變化も認められない。

(5) 纖維 (水濕潤狀)

P. V. A. 纖維は其の特徵ある性質として冷水中にてゴム狀彈性を示すがゴムの場合と異つて引き延ばさない狀態に於ても P. V. A. の最强力な干渉點を示す。以上種々の狀態に於ける P. V. A. に於ては間隔の變化はなく總ての場合に結晶性を示ししかも極めて安定であると云ふ感を與へる。P. V. A. 纖維の熱處理前後に於ける, しかく顯著な性質の變化は X 線圖にはあらはれない。

II. 高溫に於ける P.V.A. 纖維の X 線圖

我々は Nylon の X 線圖は高溫に於て特異な變化を示し特に Nylon 絲に於ては 100℃ 附近に已にかゝる變化が認められるがそれを常溫に持つて來れば根本的な變化は見出し得ないと報告した。P. V. A. 纖維も又Nylon

の場合の如く，熱處理後は變化はないが高溫に於ては興味ある變化があるのではあるまいかと考へて高溫カメラを用ひて實驗を行つた（ポリアマイド系合成纖維のX線圖的研究參照）。第2表に其結果を示したがX線圖は高溫に至るまで變化せず250℃附近で纖維圖は熔融物のX線圖を示し常溫に戻しても其の面間隔は前述の如く變化は認められなかつた（此の場合微量の水分の爲溶解が起つたのではあるまいかと考へられる。猶紡絲浴から附着して來た。鹽卽芒硝のX線圖は高溫中でも變化なく初めから纖維中に無水の狀態で存在してゐるものではなからうかと考へられる。

第　2　表

P. V. A. 纖維（紡絲浴附着の儘乾燥）の加熱操作中のX線圖の變化
（數字は面間隔 dA° を示す）

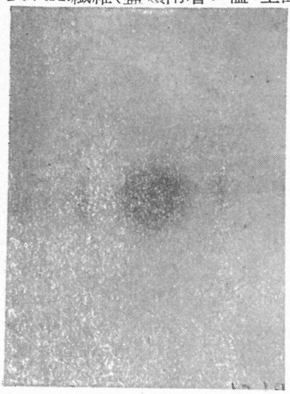
干涉點＼溫度	室溫	100°C	150°C	200°C	250°C	250°C→室溫	（無水芒硝）
A_4	4.48	4.48	4.48	4.53		4.40	
A_5	不鮮明	3.76	3.76	3.76	4.75	3.76	
I_1	2.76	2.73	2.73	2.74	2.78	2.73	
S_1	3.76	3.75	3.77	3.74		3.76	(3.82)
S_2	3.06	3.06	3.06	3.03		3.06	(3.07)
S_3	2.75	2.73	2.73	2.73		2.73	(2.78)
S_4	2.58	2.58	2.55	2.56	2.64	2.58	(2.64)

III. P. V. A. 纖維の熱處理前後に於けるX線圖の變化に就いて

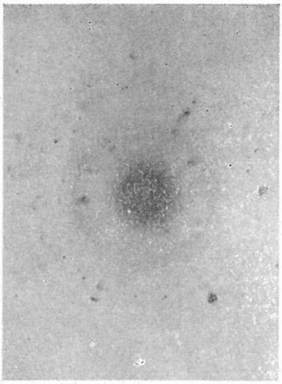
上述の事實から面間隔の變化のみに着目する場合には常溫に於ても高溫に於ても，或はまた高溫處理物を常溫まで冷却しても凡ての場合に何等特別な變化は認められない。そこで我々は豫備的に面間隔以外の變化を驗す爲に紡絲浴附着の儘の纖維のX線圖を撮影し，これと同一試料を長さが變化しない樣にして3℃の水で水洗乾燥後200℃で10分間熱處理してX線圖を撮影した。第6圖，第7圖，第8圖にこれらのX線圖を示したが熱處理によつて干涉點の鮮銳度は增加し結晶性が著るしく向上したとの結論が得られた。此の點に關しては詳細な研究を續行中である。

終りに臨み御指導を賜つた櫻田教授並に實驗を援助された田中正也，安井三平兩氏に厚く感謝する。

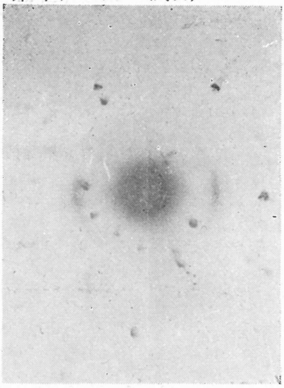
第 1 圖
P.V.A.纖維(鹽類附着ノ儘)室溫



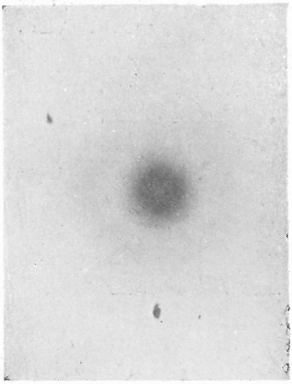
第 2 圖
第1圖ヲ與ヘル試料，150°C



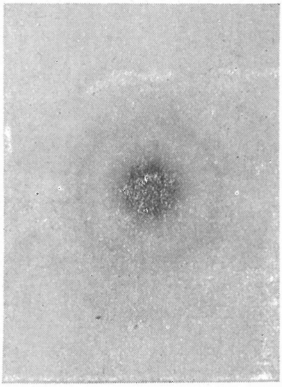
第 3 圖
第1圖ヲ與ヘル試料，200°C



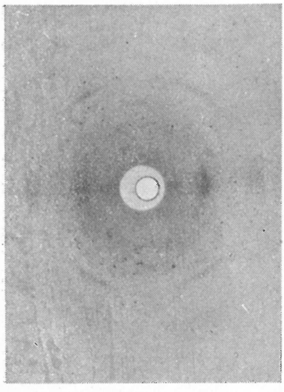
第 4 圖
第1圖ヲ與ヘル試料，250°C



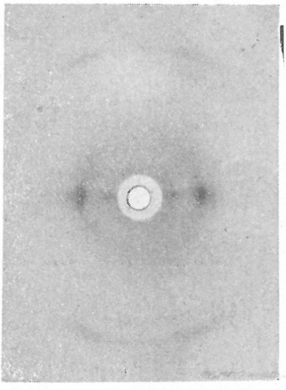
第 5 圖
第4圖ヲ與ヘル試料ヲ冷却常溫ニテ撮影



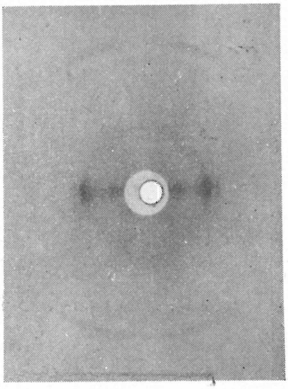
第 6 圖
鹽類附着ノ儘ノモノ



第 7 圖
3°Cノ氷水ニテ鹽類ヲ除去シタモノ
(但シ原長ノ儘)



第 8 圖
第7圖ヲ與ヘル試料ヲ
200°C.5分熱處理シタモノ



合成一號の諸性質

李　　升　　基

如何なる纖維でもこれを紡織纖維として使用し樣とする場合そこには自らその纖維に對する種々の要求があることは周知の事實である。例ば相當の强伸度が欲しいとか，ヤング率が欲しいとか或は彈性が欲しいとか等々現今我々が種々の方法で測定し得る性質は相當多數あるわけである。

そしてこれ等種々の方法で測定した數値を他の天然或は人造纖維のそれと比較考察する場合その纖維の性格は相當明瞭になり，紡織維維としての適否等が可なり明確に解るわけである。以下合成一號に關する種々の性質を調べた結果を報告する。

第 1 表　　合成一號の諸性質

	合成一號 A 一般	合成一號 A 測定試料(無捲縮)	合成一號 B 一般(無捲縮)	合成一號 B 測定試料(無捲縮 330)	合成一號 B 測定試料(捲縮 317)	ナイロン	メリノ羊毛(トップ)
乾燥强度 g/d	2.5～3.8	3.82	2.5～5.9	3.92	2.88	4.75	1.66
乾燥伸度 %	16～30	19.1	15～25	18.6	24.3	37.8	53.3
(濕强/乾强)×100	50～65	47.6	65～85	81.4	80.4	80.1	63
ヤング率 kg/mm^2	780	782	850～1140	900	238	233	264
軟化點 °C	120～140	140	190～210	205	210	250	—
水中軟化點 °C	50～60	55	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)

表中“一般”と書いたものは範圍を示すものであり，測測試料と書いたものは以下述べる種々の性質をこの試料を用ひて測定したものである。ナイロン，メリノ羊毛共に著者等の測定數値であつて以下述べるナイロン或はメリノ羊毛の諸性質はこの試料の測定結果である。

先づ乾燥强度であるが表に見る如く A, B 何れも無捲縮に於ては 4g/d 位の數値は容易に得られるし，B に於て著者等は 5.9g/d と云ふ天然絹絲

を凌駕し，ナイロンの最も強いものに匹敵する纖維を製造し得たのであつて無捲縮合成一號の場合に於て乾燥強度に關する限り種々の天然並に人造纖維の內非常に優秀な部類に伍し得るのである。捲縮纖維の場合は捲縮の爲に纖維の强度が幾分減少して居るが普通 2.5g/d 程度の乾燥强度を示し紡織纖維として使用し樣とする場合決して不便を感じない數値である。殊にこの纖維を羊毛の代りにし樣とする場合羊毛の乾燥强度と比較して見る場合一層その感を深くするものであつて羊毛の乾燥强度は最高 1.7g/d 位である。

次に乾燥伸度であるがこれも表に見る如く如何なる場合にも全部15%以上であつて先づ紡織纖維用として充分であると思はれる。

濕潤强度/乾燥强度は合成一號 A に於て 50～65% 程度であつて非常に優秀であるとは言へないが普通のヴイスコース式人造絹絲等に較べて決して損色なく合成一號 B に於ては 65～85% であつて普通 75% 以上である。これは相當優秀な數値であつて木綿の場合は別問題として他の天然並に人造纖維に比較して決して劣つて居ない。表中合成一號 B の濕潤强度/乾燥强度は無捲縮，捲縮纖維共に 80% 以上であつて著者等の測定した羊毛の 63% よりは遙かに優れて居り，ナイロンの 80.1% と大體同一程度である。

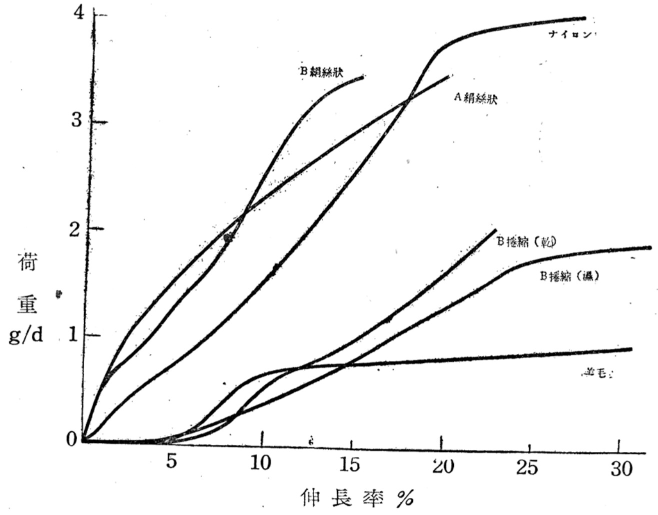
ヤング率は無捲縮の場合は合成一號 A, B 共に 800～1100kg/mm² を示しヤング率の小さい事が缺點とされて居るナイロンに比べてこの合成纖維は完全に克服して居る。捲縮纖維の場合はヤング率が相當低下して居り大體羊毛と同程度である事は表に依つて明らかである。

合成纖維に於て何時も問題になつて居る軟化點は合成一號 A の場合は 120～140°C であつて確かに致命傷である。合成一號 B に於てはこの點相當に改良され大體200°C位である。この200°Cと云ふ軟化點は紡織纖維の軟化點として充分高いものであるとは言へないが少しの注意さへ拂へば左程不便を感じないだらうと思はれる。しかしナイロンの 250°C に比べて今尙損色がある。しかしナイロンは此溫度で熔融するが合成一號 B は依然纖維狀である。

水中軟化點も合成一號 A は 50～60°C であつて確かに不充分であるが，B

に於ては沸騰水中で 3〜4 時間煮沸しても大體大丈夫であるから先づ左程の不便なしに使用し得ると思ふ。

第 1 圖　種々の纖維の荷重一伸長曲線



（第1, 2及3圖に於て絹絲狀とあるのは本文及表に於ける無捲縮と同一の意味である。）

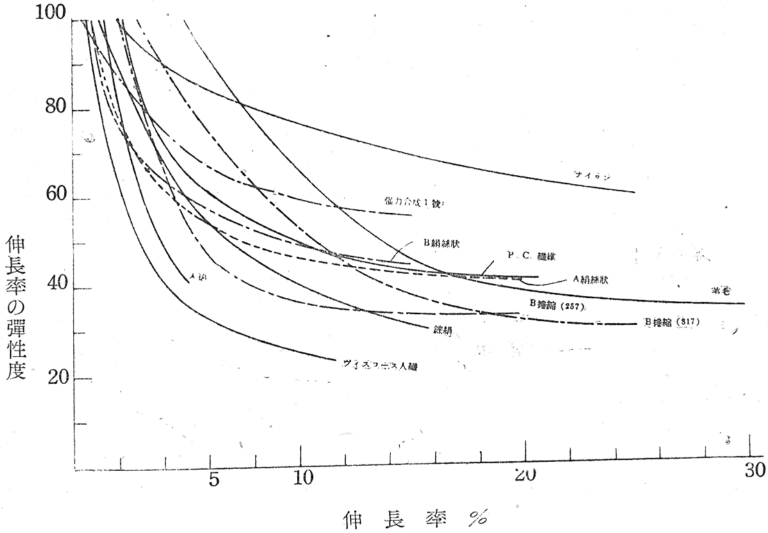
次に荷重伸長曲線であるが第 1 圖に示す如く合成一號 Aの方は天然絹絲のそれと殆んど全く同じである。 B の方は少し形が異ふが A, B 共にその形がナイロンの荷重一伸長曲線とは根本的に異ふのであつてヤング率の相異の原因がこゝにあるのである。

捲縮纖維の場合は捲縮の爲に絹絲狀の場合と異つた曲線を示し圖に見る如く羊毛のそれと初期(荷重の小さい部分)に於て非常に似て居るのである。從つてヤング率も大體羊毛程度を示す。

濕潤狀態（水中）に於ける荷重一伸長曲線であるが絹絲狀合成一號の場合は A, B 共に乾燥時のそれと形が左程異はないのでこゝには省略したが捲縮纖維の場合は圖に見る如く乾燥狀態のものに比べて著しく異なり寧ろナイロンの荷重一伸長曲線に似て居る。從つて後に述べる如く濕潤時のヤング率は相當小さくなつて居る。

纖維の彈性的性質であるが伸長率の彈性度は第 2 圖に示す如き結果を得

第 2 圖　種々の纖維の伸長率の彈性度

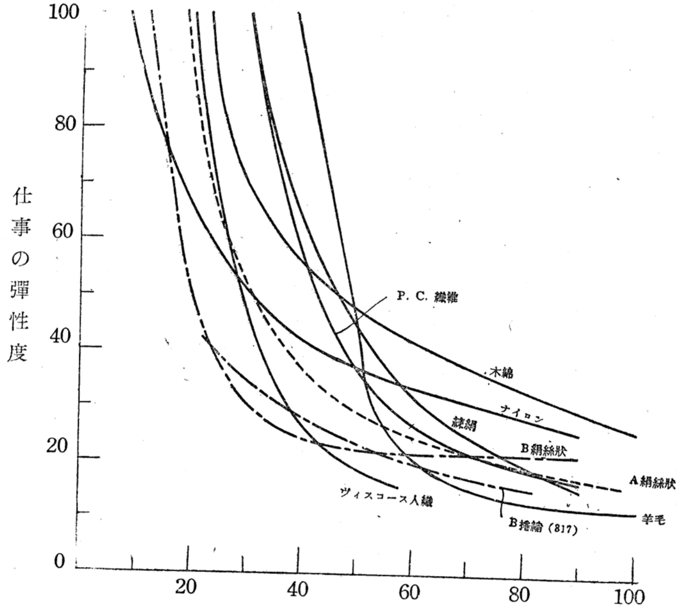


たのである。先づ全般的に見た場合，合成一號の伸長率の彈性度は相當優秀である事が解るのであつて彈性が有り過ぎて寧ろ不便を感ずるナイロンと天然纖維の內で一番彈性の大きい羊毛には幾分劣るが其の他の纖維例へば P.C. 纖維や天然絹絲と比較する時何等の損色を認めないばかりか棉やス・フと比較する場合には遙かに優つて居るのである。殊に强力合成一號の場合には特に優れた彈性度を示し切斷時に於ける伸長率の彈性度が55%もあつてナイロンに較べても左程損色のないものが出來るのである。捲縮纖維に於て見る場合 317 の如く優れたものもあり 257 の如き幾分劣るものもあるが，これは製造條件並に全捲縮率等の影響に依るものである。

斯の如く伸長率の彈性度は他の纖維に比べた場合相當優秀であるが，しからば伸長仕事の彈性度は如何。この仕事の彈性度の優劣がこの纖維の實用性と如何なる關係があるか卽仕事の彈性度の優れたものは惡いものに較べてその纖維を實際使用に供する場合どの點がよりよいと云ふ明確な結論は現在の所ない樣であるが，これを諸種の纖維のそれと比較考察することは必要であると思はれる。

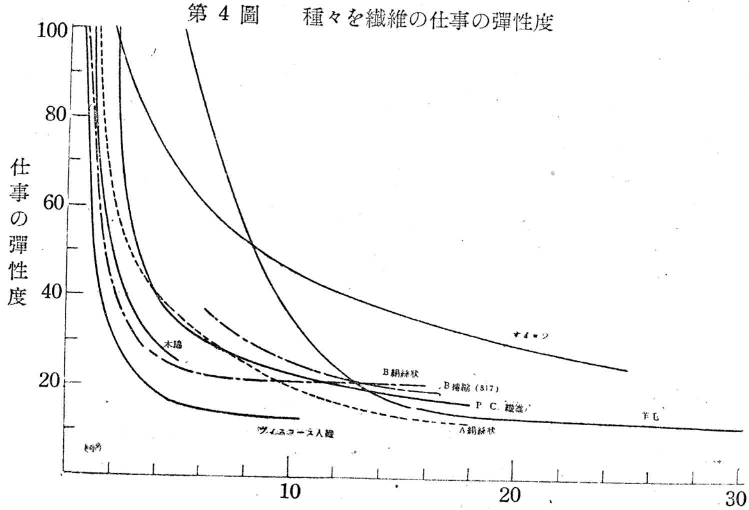
第3圖は仕事の彈性度を切斷荷重に對する荷重比に對して畫いたもので

第 3 圖　　種々の纖維の仕事の彈性度と切斷荷重に對する荷重比との關係



切斷荷重に對する荷重比

第 4 圖　　種々を纖維の仕事の彈性度



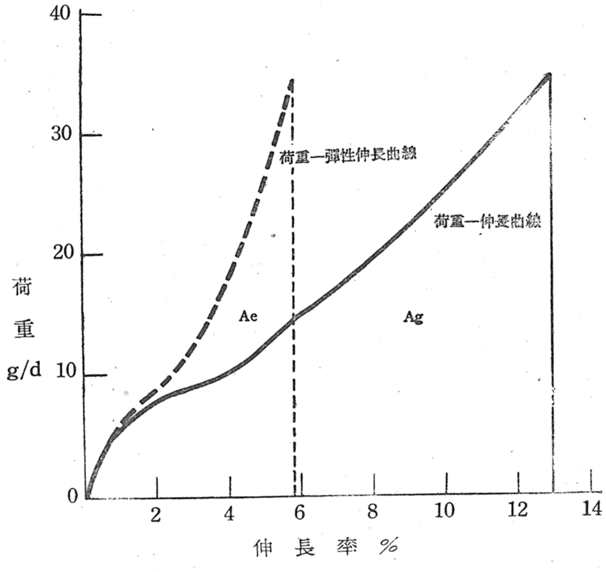
伸　長　率　%

あつて圖に見る如く伸長率の彈性度の場合とは反對に種々の纖維に比べて決して優れて居るとは言へなく寧ろ相當に悪いのである。しかしこれを第4圖の如く伸長率に對して畫けば第3圖の場合よりは幾分よくなり，第3圖に於ては棉に遙かに及ばなかつたものが第4圖に於ては棉よりよい結果を示すものである。斯の如く切斷仕事に對する荷重比を取るか或は又伸長率を取るかに依り著しく異つて來るが全體として見る場合伸長仕事の彈性度は伸長率の彈性度の如く優れて居ない様である。

次に全切斷仕事並に彈性的切斷仕事であるが第5圖に示す如く面積 Ag から全切斷仕事を，面積 Ae から彈性的切斷仕事を算出すると大體第2表の如くである。

第　5　圖

無捲縮合成一號 B の全切斷仕事並に彈性的切斷仕事測定の一例



第2表　合成一號及ナイロンの切斷仕事の諸數値

種類	全切斷仕事 kg.m/g		彈性的切斷仕事 kg.m/g	
	乾燥	濕潤	乾燥	濕潤
合成一號 A（無捲縮）	4.24	2.54	1.54	1.89
〃　B（〃）	2.32	2.61	0.89	1.30

〃	B（捲縮,317）	1.28	2.36	0.29	0.86
〃	B（捲縮,257）	2.35	2.46	0.67	0.73
ナイロン		6.8	7.54	2.62	3.31

表に見る如く無捲縮合成一號に於てAの方がBより乾濕共に全切斷仕事も彈性的切斷仕事も幾分大きい。又捲縮纖維は一般に無捲縮に比べて低い數値を示して居るが，これは捲縮纖維の强度が無捲縮に比べて弱い所に起因する。又これ等の數値をナイロンのそれと比較する場合一般にナイロンの方が大きいがそれは我々が測定したナイロンが强伸度共に優れて居る事に起因する(第1表參照)。

今彈性的切斷仕事を種々の纖維と比較して見ると第3表の如くである。

第3表　種々の纖維の彈性的切斷仕事並にヤング率

種類		彈性的切斷仕事kg.m/g	ヤング率kg.m/g	
		乾燥	乾燥	濕潤
合成一號	A(無捲縮)	1.54	782	96
同	B(〃)	0.89	900	536
同	B(捲縮,317)	0.29	238	108
同	B(捲縮,257)	0.67	327	160
ナイロン		2.62	233	114
P.C纖維		0.84	350	—
メリノ羊毛(トップ)		0.39(1.47)	264	89
天然絹絲		0.65	948	—
木綿		0.2	800	300
ラミー		0.3	3430	—
ヴスイコース人絹		0.04～0.17	800～1000	20～30
ラニタール		0.13	288	—

表に見る如く彈性的切斷仕事に關する限り合成一號はA, B共に木綿，ラミー，人絹，ラニタール，天然絹絲等に比べて決して損色なく寧ろ優秀である事がわかる。

次にヤング率であるが乾燥の場合は既に屢々述べられて居るからこゝには述べない事にし濕潤時のヤング率卽水中で測定したヤング率を見ると第3表の第4欄に示す如くである。

先づ合成一號Aを見るとヤング率が96であつて乾燥時の約1/8に減少して居る。しかるに合成一號 Bの場合は無捲縮, 捲縮纖維共に乾燥時の約1/2位にしか減少して居ない。そして無捲縮の場合は 536 と云ふ木綿よりも大きい濕潤時のヤング率を有して居る。更にヴイスコース式人絹を見る場合乾燥時に 800～1000 のヤング率が 20～30 と濕潤する事に依り實に乾燥時の 40～50 分の 1 に減少して居る。 周知の如く人絹が潤れた時に非常にべたつくと云ふ事は全くこのヤング率の減少に依るものであつて, これより考へた場合絹絲狀合成一號Bは潤れた場合決して人絹の如くべたつかずさらつとした感じを與へるだらう事が容易に想像される。これは濕潤時の保溫力の點からも好ましい性質であると思へる。

捲縮合成一號 Bの場合も同樣の事が言へるのであつて濕潤時のヤング率が總て 100 以上であつてメリノ羊毛の 89 より尙大きいのである。

兎角この纖維は濕潤する事によりヤング率が左程著しく下らないでヴイスコース人絹等に比べて遙かは大きい數値を示すのであつて, これは實用上大いに意義があるわけである。

最近纖維の屈曲强度が被服の耐久性と關聯するものとして相當注目を引く樣になつて居るが然らば合成一號の屈曲强度は如何。第 4 表にその結果を揭げる。表中合成一號以外は全部 Standinger の値であつて直接比較には幾らか無理があるかも知らないが傾向は完全に解るのである。殊に合成一號の場合は非常にひかへめの數値を揭げたのであつて過大評價する心配は先づない樣に思ふ。兎もあれ表に見る如く合成一號はス・フ, ラニタールは勿論天然絹絲, ラミーも凌駕し棉, 羊毛と同一程度の數値を示すものである。これはこの纖維を被服にした場合必ず優れた耐久力を有するだらう事がこれからでも想像されるのである。

第 4 表　　種々の纖維の屈曲强度（回數）

種　　類	强度g/d	伸度%	屈曲强度
エヂプト棉	3.6	13.1	16,000
ラ　ミ　ー	6.7	4.1	3,500
普　通　ス・フ	—	—	10～100

特殊ス・フ	—	—	1,000
天然絹絲	5.8	21.5	3,000
羊毛	1.5	41.4	40,000
ラニタール	0.9	84.2	70
ナイロン	4.25	16.2	40,000
P.C 纎維	1.4	24.0	1,200
合成一號	—	—	10,000

更に針金摩擦試驗を行つた結果は第5表の如くである。

第5表　種々の纎維の針金摩擦試驗（回數）

ス・フ	メリノ羊毛	絹	合成一號
500～800	966	4,917	50,000以上

この針金摩擦試驗は針金と纎維の摩擦係數により非常に影響を蒙るのでその數値の大小を以つて直ちにその纎維の耐久性を云謂する事は勿論出來ないわけであるが（例へば羊毛は被服纎維中耐久力の一番强い纎維の一つであるが表に見る如く絹よりも惡い數値を示す）合成一號の場合は兎角非常に優れた結果を示すのであつてこれもこの纎維の耐久力が相當優れて居るだらう事を示す一の目安になると思はれる。

既に第1表に合成一號A及Bの軟化點を掲げ簡單にその說明をなしたが今少しく溫度と强度との關係を示せば第6表の如くである。

第　6　表

各種合成纎維の切斷强度（g/d）の溫度に依る變化（辻氏測定）

測定溫度°C / 纎維の種類	20	50	80	100	150	200	220	250
ナイロン	5.38	5.07	4.36	3.95	3.30	2.33	1.5	熔融
P. C 纎維	1.97	1.56	0.94	—	—	—	—	—
ヴイニヤーン	3.27	2.63	0.20	—	—	—	—	—
純ポリヴイニルアルコール纎維	3.00	2.90	—	1.67	1.09	0.54	0.24	0.05
熱處理ポリヴイニルアルコール纎維	3.66	3.64	—	1.98	1.13	0.54	0.30	0.05
合成一號A	3.15	2.85	—	1.50	0.15	0.05	—	—
合成一號B	3.85	3.49	—	2.54	1.42	0.49	0.16	0.10
セラニーズ	—	1.50	—	1.30	1.00	0.60	0:40	0.10

第6表に於て明らかな如くP.C繊維やヴィニヤーンは軟化點が低く100℃で既に測定不能である。合成一號は軟化點の低いAの方でも100℃で1.5g/dの强度を有し200℃迄測定可能である。先きに第1表に於て合成一號Aの軟化點が120～140℃であると示してあるがこれはこの温度で纖維が著しく捲收縮すると云ふ意味であつて決して熔融して仕舞ふと云ふ意味ではないのである。これは第6表に依つて見ても明らかであつて合成一號Aに於ても200℃迄强度が測定可能なのである。即合成一號Aは200℃に於ては實際は尙完全に熔融して居ないのである。

更に合成一號Bを見る場合この纖維は100℃に於ては2.54g/dと云ふ强い强度を示して居り150℃に於てはセラニーズより强く200℃に於て大體セラニーズと同程度の强さを示す。そして兎角250℃迄纖維の形を保つて居る事は表を見れば一目瞭然である。現在セラニーズは諸外國で紡織纖維として實際盛んに利用されて居る纖維である事を考へる時に合成一號Bが軟化點が低い爲紡織纖維として使用し得ないと云ふ事にはならない様に思はれるわけである。

尙紫外線照射を簡單に行つたのであるが合成一號は紫外線に對して左程强い纖維とは言へないらしいのである。この點尙詳細に硏究し様と思ふ。

以上で大體無捲縮及捲縮纖維に共通の性質を調べた結果を述べたが最後に捲縮合成一號の捲縮の諸性質について簡單に述べる。

合成一號を羊毛化し様とする場合我々は合成一號の總ての性質を羊毛と比較検討し長所を取り短所を改良しなければならないのであるが合成一號の羊毛化の場合是非共必要な問題の一つは纖維に捲縮を與へる事であると思ふ。そして出來れば與へた捲縮が羊毛のそれと同程度に安定であつて，しかも一段引伸したものでも羊毛と同じく蒸熱に依つて捲縮がよく回復して與れる事が望ましいわけである。

合成一號に羊毛様維縮を與へる事はポリヴイニルアルコール纖維を無緊張狀態で熱處理する事により簡單に成功したのであるが，しからばこの捲縮は如何なる性質を有するか？

我々は大體塚原氏の方法（櫻田，塚原，人絹界第7卷1號及9號，昭和

14年）に從つて捲縮の性質を調べたのである。

先づ全捲縮であるが一般に

$$全縮捲=\frac{B-A}{B}\times 100$$

を以つて表せばよいわけである。

但し　A：捲縮せる儘の纖維長

B：捲縮を引伸した纖維の實長

然るにこの A, B を如何にして測定する法がよいかと言ふ問題であつて例へば捲縮は極めて僅の力で伸びる故に A の測定は非常に不正確になり，B に於ても捲縮が全部引伸ばされたと云ふ點を如何に定めるかと云ふ問題があつて A, B の測定法が問題になるわけである。我々は前述の塚原氏の提案に從つて次の様に定義測定したのである。卽捲縮せる儘の纖維長Aは纖維に 1mg/d の荷重をかけた時の長さを取り，捲縮を引伸した纖維の實長 B は纖維に 50mg/d の荷重をかけた時の長さを取つたのである。塚原氏の言ふ如く羊毛も合成一號も荷重 50mg/d程度に於て捲縮は殆んど完全に引伸ばされるのである。斯くして求めた全捲縮が

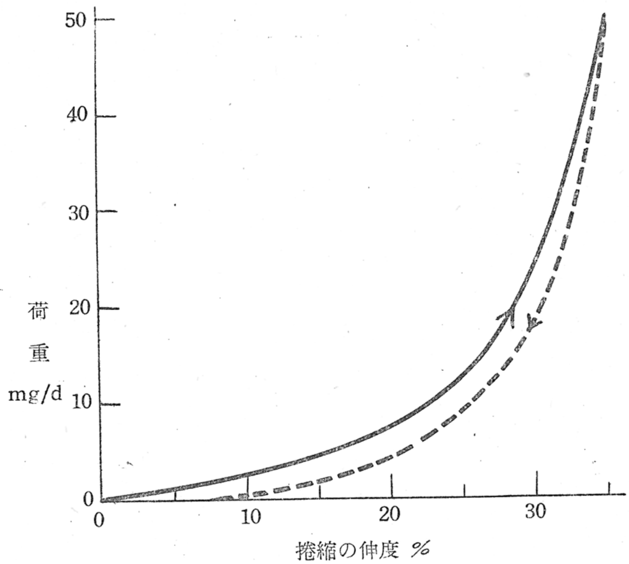
メリノ羊毛	22.4%
合成一號（捲縮，317）	17.0%

であつて我々はこの纖維を試驗した。

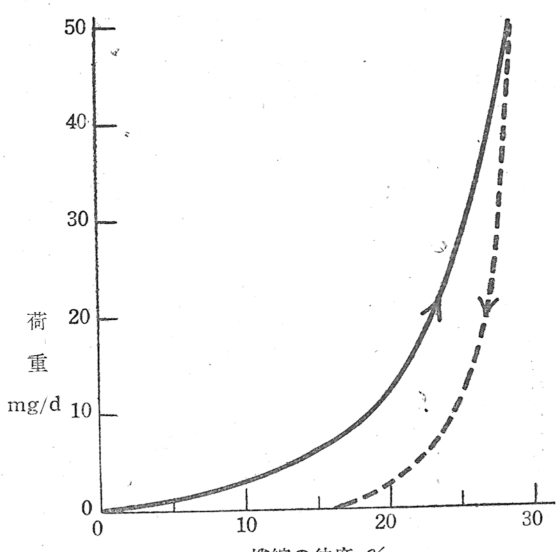
先づ低荷重の場合の捲縮の伸長並に回復であるが前述の塚原氏のトーションバランスを利用する方法を用ひ荷重 0～50mg/d 迄の範圍の實驗を行つた。第6圖 aはメリノ羊毛の，b は合成一號（捲縮，317）の捲縮の伸長並に回復曲線の典型的な一例である。この圖に依つて我々は捲縮がどの程度の外力に依つてどの程度に引きのばされるかと云ふ事（安定度）及 50mg/d と云ふ一定の外力をかけた後更に外力を順次に除去する場合捲縮がどれ位回復するか（回復性）と云ふ重要な性質を定性的に比較することが出來るが定量的には比較困難である。塚原氏はこれを定量的に取扱ふ一つの方法として普通化學反應に於ける２分子反應型の式を應用して恒數Kの大小に依つてこれを定量的に吟味したのである。我々もこの塚原氏の方法を用ひ

第 6 圖　　捲縮の伸長並回復曲線

(a)　メ リ ノ 羊 毛

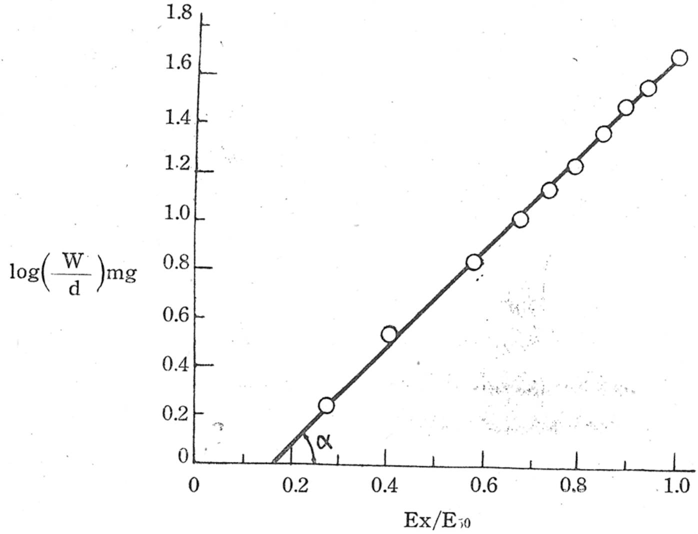


(b)　合成一號 B（捲縮, 317）

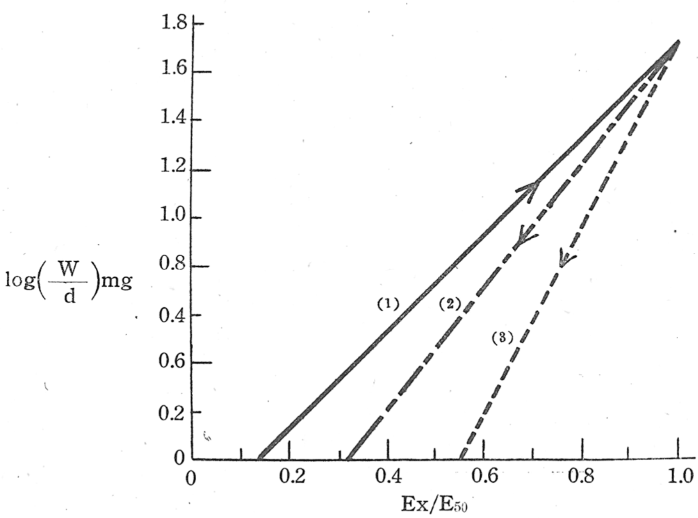


第 7 圖

合成一號（捲縮, 317）荷重の場合の $\log\left(\frac{W}{d}\right)$mg—Ex/E50直線の一例



第 8 圖　　羊毛及合成一號の捲縮の安定性

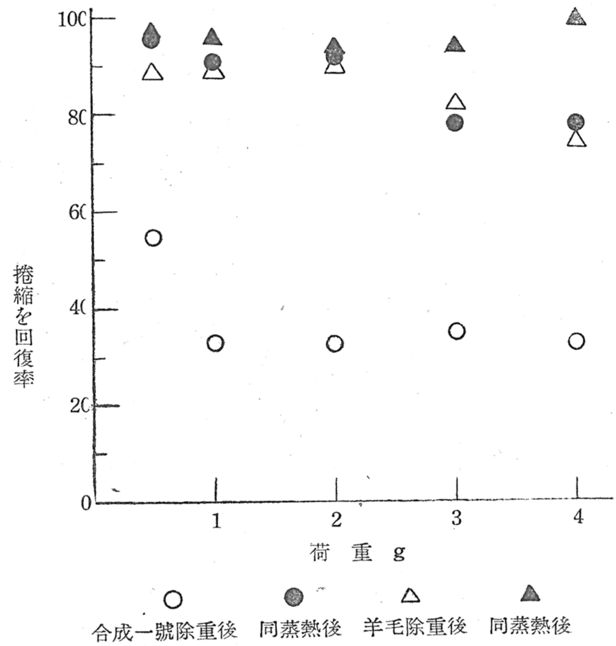


(1)　羊毛及合成一號の荷重曲線
(2)　羊毛の除重曲線
(3)　合成一號の除重曲線

て大體恒數 K を求め得たのであるがこゝでは省略し，次に述べる方法で捲縮の伸長及回復を定量的に取扱つて見た。即縦軸に纖維にデニール當りに加へた荷重 (mg) の對數を取り，横軸にデニール當り x mg かけた場合の捲縮の伸びの 50mg/d かけた場合の捲縮の伸びと比を取ると第6圖に示す曲線は第7圖の如く奇麗な一直線になるのである。これは荷重の場合ばかりでなく除重の場合も全く同様の奇麗な $\log\left(\frac{W}{d}\right)$ mg—Ex/E_0 の直線が得られる。そしてこの直線の傾き tanα に依り捲縮の伸長並に回復を定量的に取扱ふ事が出來るのである。そして tanα が小さければ小さい程捲縮はより安定又は回復し易いわけである。第8圖はメリノ羊毛並に合成一號を各10本づつ測定平均した結果であつて，圖に依り我々は合成一號の安定度（伸長の場合）はメリノ羊毛と殆んど同程度に良好であるが回復性（除重の場合）は遺憾ながら羊毛の方が遙かに優れて居る事がわかる。

我々は更に高荷重の場合をセニメータを用ひて實驗したのであるがその

第 9 圖　羊毛及合成一號の捲縮の回復率



結果は第9圖の如くである。第9圖中除重後は1本の捲縮纖維に一定荷重を1分間加へ除重1分間放置後その全捲縮を計りこれが最初の全捲縮に對して幾%回復したかの回復率を示すものであり，蒸熱後は除重後全捲縮を測つた試料に更に1分間蒸熱を作用させ10分間乾燥後更に全捲縮を測定し最初の全捲縮に對して幾%回復したかの回復率を示すものである。

今圖に依り見ると羊毛は荷重後除重しただけで捲縮は非常によく回復するが合成一號は回復が悪い。即荷重1g位で既に回復率が35～36%に低下する。この點遙かに羊毛に及ばない。しかしこれに蒸熱を作用さすと捲縮は非常によく回復し荷重 4g に於ても合成一號は 80% の回復率を示すのである。蒸熱により羊毛の捲縮が更によく回復する事は云ふ迄もなく圖に依つて見ても明瞭であるが，荷重 4g で 80% も回復すれば羊毛と左程大差なくこの點は捲縮合成一號の優れた性質の一つと思はれるのである。

以上に依り被服を目的とした紡織纖維としての合成一號の諸性質を大體述べたが次に硫酸，苛性曹達に對する合成一號の行動を簡單に述べその工業用としても相當重要な意義があることを注意して置く。

實驗は合成一號 B を 5時間種々の濃度の硫酸及苛性曹達中に 25°C 及 50°C で浸漬後水洗乾燥して强伸度を測定し，未處理試料と比較したのである。第7表にその結果を示す。(浸漬溫度 25°Cの場合は全然變化なき故に省略す。)

第 7 表

合成一號 B の耐硫酸並耐アルカリ性，浸漬溫度50°C 浸漬時間5時間

耐硫酸性

硫酸濃度 %	合成一號B (無捲縮) 强度g/d	合成一號B (無捲縮) 伸度%	合成一號B (捲縮) 强度g/d	合成一號B (捲縮) 伸度%	ナイロン 强度g/d	ナイロン 伸度%
0	3.92	18.7	2.75	21.8	4.75	37.8
1	4.21	17.9	2.87	23.6	4.10	40.0
5	4.20	17.5	2.71	20.3	4.54	39.2
10	3.86	19.0	2.54	21.3	4.60	37.3
15	3.72	19.6	2.74	23.4	4.27	42.1
20	3.86	17.7	2.86	23.3	4.27	40.0
10 (2時間煮沸)	×	×	2.44	29.6	3.37	24.9

			耐アルカリ性			
0	3.92	18.7	2.75	21.8	4.75	37.8
1	3.76	17.1	2.73	16.9	4.48	39.5
5	3.67	17.2	2.60	22.7	4.56	36.2
10	3.62	16.9	2.61	22.5	4.48	39.7
15	4.13	17.2	2.65	23.1	4.51	33.4
20	3.80	18.7	2.75	21.5	4.73	40.7
10（2時間煮沸）	4.00	18.9	2.74	26.3	4.59	34.3

表に見る如く硫酸浸漬の場合溫度 50℃ の場合は硫酸濃度20%迄纎維は全然犯されない。煮沸の場合のみ無捲縮のものは膨潤膠着し捲縮纎維は幾分强度が減少して居る。比較の爲ナイロンも同時に實驗したのであるが合成一號と全く同じく浸漬溫度 50℃ では殆んど犯されなく煮沸の時のみ可なり强度が減少し伸度も低下して居る。アルカリ浸漬の場合は硫酸の場合より更に犯され難く，無捲縮捲縮纎維共に 50℃ のものも煮沸のものも全然强伸度に變化を示さない。ナイロンも大體同様の結果を示して居る。斯の如く合成一號 B は耐硫酸性，耐アルカリ性が非常に優れて居り普通の天然纎維や人造纎維は到底追隨を許さないものがあるのであつて，この纎維が更に廣く工業上にその用途を見出すだらう事を力强く暗示するものである。

以上に依り合成一號 A 及 B の諸性質を大體述べたがこれを通覽する時我々は特に合成一號 B は被服纎維としても將又工業用としても相當優秀であるだらう事がこれに依り明瞭になつたと思ふ。

大豆蛋白質人造纖維に關する研究

隅　田　武　彦

抑々大豆蛋質の如き球狀分子より成る原料を以て人造纖維を紡絲するといふ事は，過去に於ては恐らく問題にもされてゐなかつたであらうと思はれるが，1906年牛乳カゼインを使用するトツテンハウプトの人造纖維製法に關する特許の出現より，更に進んで伊太利に於てフエレチ法に依るラニタールが工業化せられるに至つた事は實に晴天の霹靂と稱すべく，本邦に於ても此事實が重大なる刺激となり遠因となり，一方時しも昭和11年の日濠通商問題より更に越へて12年支那事變の勃發以來，當時尚優良なる羊毛樣ステープルフアイバーの未完成の處へ，羊毛輸入の激減を來した事等が近因となつて，茲に羊毛を目標とする大豆蛋白質人造纖維の研究熱が頓に加つた譯であるが，然し其の蛋白質の分子構造或は化學的諸性質に於ても尚幾多の不明瞭なる點があり，且其熱或は化學藥品に對し極めて不安定で，而も球狀分子であるといふ本質的の難關が存在してゐる關係上，其人造纖維としての製造上或は性質上に於て諸種の困難缺點が現れ，兎も角も纖維には充分なつてゐるが遺憾ながら目下の處尚紡織纖維としては其價値に於て疑問の點多く，曩に某社が敢然と工業化された勇氣は之を壯とするも他社之に倣はず，今尚二の足を踏んでゐるといふ始末で，優良なる製品が甚以て得難いと言はれてゐる。

吾々も數年來大豆蛋白質人造纖維に關する研究を行つて來たが，今回は其大豆の脫脂，蛋白質の抽出，紡絲並に後處理方法が出來た纖維の性質の上に如何に影響するか，或は蛋白質の熱變性の効果等に就て大略報告致し度いと思ふ。

I　大豆蛋白質人造纖維の紡絲に就て

紡絲浴の組成及溫度等が紡絲の難易及出來た纖維の强伸度等に如何なる

關係があるかに就て試驗を行つた。蛋白質は某社の寄贈になるベンヂン抽出大豆粕より製造した乾燥物を使用，紡絲原液組成は蛋白質17%，苛性ソーン1.5%，グルコース0.5%とし，粘度は10cmに付5～15秒を以て紡絲を行つた。硬化浴の組成はフオルマリン7～8%，食鹽10叉は15%水溶液とし1夜硬化せしめた。紡絲浴の組成は種々變化して使用した故に，今其結果に就て記載し度いと思ふ。

（1）硫酸アンモニア，芒硝混合紡絲浴による紡絲

第1表　硫酸アンモニア及芒硝浴に依る紡糸

實驗番號		紡糸浴組成（各飽和溶液として）	P.H.	浴溫度 C	纖度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)
159	A		3.4	45°	8.9	0.51	59.3
	B	Am_2SO_4	6.4	〃	8.4	0.50	37.1
160	A	Am_2SO_4 3容	2.6	50°	13.0	0.46	35.3
	B	Na_2SO_4 1容	7.0	〃	10.9	0.55	29.2
	C		6.2	〃	10.9	0.49	32.5
161	A	Am_2SO_4 2容	4.4	〃	13.4	0.36	32.9
	B	Na_2SO_4 2容	2.2	〃	11.7	0.55	18.9
	C		6.4	〃	10.7	0.46	37.3
162	A	Am_2SO_4 1容 Na_2SO_4 3容	1.4	〃	12.7	0.45	27.7
163	A	Am_2SO_4 容	4.2	48°	5.9	0.49	41.5
	B		6.6	〃	15.0	0.42	27.5

硫酸アンモニア及芒硝の飽和溶液を使用し其P.H.及溫度の影響を見た。芒硝單獨では紡絲困難である事は申す迄もない。硫酸アンモニアの飽和溶液單獨に或は之に芒硝飽和溶液を加へて種々の混合比の紡絲浴を作り，更に酸叉はアルカリを添加して表の如く諸種のP.H.に於て紡絲を行つた。硫酸アンモニア單獨の場合はP.H. 4.2を示し紡絲可能であるが，之に段々アルカリを加へて行きP.H. 6.5前後になつても略同様の容易さを以て紡絲が出來，且出來た纖維の强度に於ても亦大差がない。反對に硫酸アンモニア浴へ硫酸を加へて行く時P.H. 2～3に於て纖維が切れ易くなり强度が低下する。而して此際溫度25°～35℃程度に於ては紡絲困難であるが，溫度を上昇して43℃附近から容易となる。一般に溫度45°～50℃に於て紡絲が著しく容易になる事が認められる。

(2) 硫酸アンモニア及醋酸を含む浴に依る紡絲

飽和硫酸アンモニア液に醋酸を添加した浴に依る紡絲の結果，醋酸量が 1l 中 10～30g 程度に於ては 30℃ 前後の浴溫度では紡絲が容易と言ひ難く纖維も弱いが， 45℃ 迄上昇せしめると醋酸量の大小に關せず紡絲が容易となり，而も其纖維の强伸度に於ても大差なく出て來る。但醋酸量の增加と共に紡絲操作が益々容易となる事が認められた故に，醋酸量を 10g宛追加して行く試験を行つた。

（イ） 硫酸アンモニア及醋酸浴に依る紡絲（其 1）

第 2 表　硫安及醋酸浴に依る紡糸

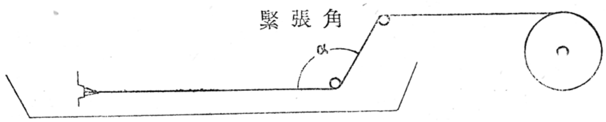
實驗番號	紡糸浴組成 Am_2SO_4	紡糸浴組成 HAC g/l	紡糸口金	紡糸速度 (m/min)	浴溫度	纖度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)
165 A	飽和	—	6孔	45	45°C	13.1	0.39	43.9
165 B	〃	20	〃	〃	〃	18.5	0.50	44.6
165 C	〃	30	〃	〃	〃	8.1	0.48	39.0
166 D	〃	40	〃	〃	〃	7.9	0.46	46.7
166 E	〃	50	〃	〃	〃	7.6	0.46	28 8
166 F	〃	60	〃	〃	〃	7.8	0.51	35.3
167 G	〃	70	〃	〃	〃	7.9	0.51	31.3
167 H	〃	80	〃	〃	〃	8.7	0.56	28.8
167 I	〃	90	〃	〃	〃	7.6	0.59	48.4
168 J	〃	100	〃	〃	〃	8.2	0.50	43.4
168 K	〃	120	〃	〃	〃	6.9	0.49	63.1

即醋酸量の增加と共に纖維の强度上昇の傾向が現れ， 80～90g/1 に於て大體最高の價を示して居るが， 浴溫度 45℃ の場合醋酸量が 100～120g/1 に於ては，幾分酸に依る纖維の脆弱化が認められる。而して浴溫度が35℃ 附近に於ては醋酸量 70～80g/1 では醋に依る纖維の脆弱化が著しく現れ，殆んど紡絲が不可能であるが，溫度の上昇と共に紡絲が容易となり纖維の强度が上昇する。即浴溫度さへ上昇して行くならば醋酸量を相當多くしても紡絲可能で，且纖維の性質が良くなるであらうといふ見通しの下に次の試驗を行つた。

（ロ） 硫酸アンモニア及醋酸浴に依る紡絲（其 2）

第　3　表

實驗番號		Am₂SO₄	HAC g/l	紡糸口金	浴温度	紡糸速度	纖度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)	糸道に依る緊張角
170	A	飽和	100	6孔	52°C	45m/min	8.1	0.48	64.0	130°
	B	〃	150	〃	56	〃	10.0	0.62	54.6	〃
	C	〃	200	〃	52	〃	10.5	0.57	49.4	〃
	D	〃	200	〃	52	〃	9.1	0.62	44.7	95°
171	A	〃	100	28孔	52	〃	4.9	0.70	60.3	〃
	B	〃	150	〃	54	〃	6.5	0.68	52.1	〃
	C	〃	200	〃	60	〃	7.3	0.66	46.6	〃
	D	〃	200	〃	54	〃	6.7	0.68	51.0	〃



卽浴溫度を 50～60℃ に上昇せしめる時は，醋酸量が 100～200g/l に於ても纖維の脆弱化の傾向なく紡絲が著しく容易となり緊張に良く堪へるに至る。 卽醋酸量が 100～200g/l に於ては纖維の强度が相當增大せられてゐるが，醋酸量の大小には大差がない事が認められる。かくして紡絲の際今迄普通の浴では困難であつた緊張を纖條に掛ける事が出來，而も蛋白質纖維の缺點とする紡絲口金からの絲放れも容易な紡絲浴を見出した譯で，之に依り纖維の强度に於て相當な向上を促し得た。

（ハ） 硫酸アンモニア及醋酸浴に依る紡絲と緊張効果

第 4 表　硫酸アンモニア及醋酸浴に依る紡糸と緊張効果

實驗番號		糸道に依る緊張角	紡糸浴 Am₂SO₄	紡糸浴 HAC	浴溫度	紡糸速度	紡糸口金	纖度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)
172	A	95°	飽和	136	53～55°C	45m/min	28孔	5.0	0.78	54.2
	B	130	〃	〃	〃	〃	〃	4.9	0.74	56.9
	C	150	〃	〃	〃	〃	〃	4.5	0.68	54.1
173	A	95	〃	〃	〃	〃	〃	4.7	0.75	47.2
	B	130	〃	〃	〃	〃	〃	5.4	0.79	53.5
	C	150	〃	〃	〃	〃	〃	4.2	0.71	57.6
175	A	95	〃	〃	〃	〃	〃	5.4	0.39	49.2
	B	130	〃	〃	〃	〃	〃	5.9	0.81	54.8
	C	150	〃	〃	〃	〃	〃	5.4	0.69	58.1

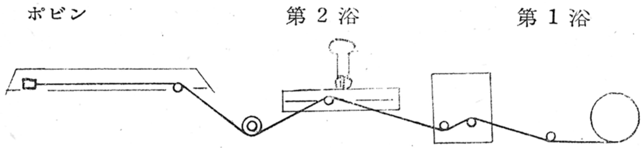
以上の紡絲浴を使用し絲道に依る緊張を加へた纎維に就て其緊張効果を試驗した。即大豆蛋白質の如き球狀分子に於ては其緊張効果が著しく現れないが，α の 150° のものより 95° 或は 135° のもの丶方が强度が高く出てゐる。但全體として本紡絲浴使用の爲め强度は先づ良好と申すべきであらう。但此際緊張を掛け過ぎる時は却つて强度の低下を來す事も吾々の屢經驗する處である。

其他 Zn, Mg 或は Al 等の多價イオンの硫酸鹽を本硫酸アンモニア醋酸系の紡絲浴へ 5～30g/l 添加紡絲試驗を行つたが，Zn に於ては幾分良好かと思はれる結果を出し，Mg の場合は良好でなく，Al に於ても亦 Zn 程度の成績であつた。即結局は硫酸アンモニアの飽和溶液に 100～150g/l の醋酸を添加し，50～56°C に於て紡絲する事が最適當で，普通の紡絲不可能の如き原液を以て尙且紡絲出來得た實例多く，相當優秀な浴と稱すべく，Zn, Mg 又は Al 鹽は先づ使用する必要がなからうと思はれる。

（3）第 2 浴併用に依る緊張紡絲

第 5 表　第 2 浴併用に依る紡絲

	第 1 浴			第 2 浴						
	Am_2SO_4	HAC	溫度	Am_2SO_4	HAC	溫度	紡絲速度 m/min	纎度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)
185	飽和	110	55°	飽和	150	55°	43	5.1	0.84	45.3
186	〃	110	55	〃	150	65	〃	3.4	0.87	40.2
187	〃	150	〃	〃	200	55	〃	4.5	0.81	45.4
188	〃	150	〃	〃	180	60	〃	3.7	0.82	44.8
189	〃	150	53	〃	100	65	〃	4.4	0.91	50.4



紡絲浴とボビンとの中間に第 2 浴を設け，第 1 浴に於て適當に緊張のかかつた纎條を更に第 1浴と略同樣の組成の第 2 浴中を通し，溫度 60°C前後（場合に依つては 100°C にもする事が出來得る）に於て緊張を掛けつ丶ボ

ビンに捲き取り其儘硬化せしめる方法に就て試験を行つた。表の如く其緊張効果は充分認められるが，球狀分子たる蛋白質に於ては依然として大した期待が持てない。然し今迄のものより更に强度の上昇した事は事實である。

II 大豆蛋白質人造纖維の强度增進法に就て

以上述べた通り大豆蛋白質人造纖維は，相當好條件を以て紡絲するも蛋白質が球狀分子であるといふ根本的難關の爲め，紡絲時の緊張効果も充分でなく，其儘では强度に於て大體 1g/d が山であらうと思はれる。吾々は茲に於て種々な後處理的增强方法に關する研究を行つたが，今回は主として蛋白質單獨の場合に就て一部を報告致し度いと思ふ。

(1) 纖 維 の 伸 張

本實驗に使用した蛋白質は前記の通りベンヂン軸出粕使用の乾燥物である關係上，已に脫脂の場合或は低溫乾燥の際に於て或程度の熱處理を受けて居る事は定性試驗に依り明であるが，此の蛋白質を以て紡絲を行ひ1度乾燥した纖維を更に水中或はパンソフター液等に浸して膨潤せしめ，之に 5～40% の伸張を加へた。即2個の周速度の異るボビン間に於て適當な緊張を與へる樣に工夫した。

第 6 表

記號番號	伸張率	伸張前或後	纖度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)	纖度減少率 (%)	强度增加率 (%)	伸度減少率 (%)
200A	32%	前	7.2	0.90	51.1	29.2	33.5	24.5
		後	5.1	1.21	38.5			
B	26%	前	7.1	0.89	56.3	18.3	23.6	36.4
		後	5.8	1.10	35.8			
201A	32%	前	10.4	0.66	52.8	11.0	55.5	34.0
		後	9.3	1.02	34.8			
B	26%	前	13.9	0.63	46.6	12.2	41.3	16.4
		後	12.2	0.89	40.5			
203A	23%	前	7.8	0.69	59.5	43.1	43.7	48.9
		後	4.5	0.99	30.4			
B	13%	前	4.30	0.85	43.1	18.5	20.9	28.6
		後	3.50	1.03	30.7			

即伸張に依り强度の上昇が促され，反對に纖度及伸度の減少が認められ

る。而して纖維の强力（纖度×强度）に於ては伸張の前後に於て相當な差異を生ずる場合もあるが，大體に於て先づ大差がなく，卽纖維が小さくなつただけ其强度が向上したと言つて差支ないであらう。玆にも蛋白質の球狀分子の特性が現れてゐると思はれる。

更に紡絲後フオルマリン及食鹽の硬化浴へ纖維を5分，30分及3時間放置後之を取り出し伸長を加へた後再び硬化浴中に入れて硬化せしめたが，此際は良好な結果が現れなかつた。硬化途中に於てあまり伸張を掛ける事が不適當で，結局は一度硬化乾燥せしめた後適當に膨潤せしめた上伸張を施す方が好結果を齎すと思はれる。

（2）纖維の伸張後クロム處理併用の場合

第　7　表

記號番號	伸張率（%）	クロムアラム %	伸張前或後	纖度(d)	强度(g/d)	伸度（%）	纖度減少率(%)	强度增加率(%)	伸度減少率(%)
215	25	5	前 後	7.5 5.5	0.55 0.86	51.6 32.2	26	56	38
216	25	10	前 後	5.8 4.8	0.62 0·92	47.8 29.5	17	48	38
217(A)	42	10	前 後	9.9 6.8	0.79 1.14	44.2 22.8	31	44	49
(B)	35	10	前 後	7.4 5.0	0.80 1.17	50.8 30.4	32	46	40

纖維に伸張を施した場合に之を充分硬化固定せしめる事が極めて必要である。卽伸張後5%及10%のクロムアラム溶液に60°Cに於て15分間浸漬した場合の結果である。215番及216番は伸張を加へた纖維にのみクロム處理を施した故に，原纖維と比較の際其クロムに依る纖維の增强或は纖度の增大も含まれてゐる事を考慮に入れて置く必要もあるが，217番の價は伸張前後双方の纖維へ同様のクロム處理を施した例であるから，其强度の增加はクロム處理と言ふより主として伸張の結果と見るべきであらう。伸張クロム處理に依り强度に於て44～56%增加してゐる事が認められる。

伸張を施した纖維は之を水中に入れる時其收縮が著しく，其一例を擧げると28%伸張の纖維に於て21.5%收縮したに反し，10%クロムアラム液

で15分間處理する場合溫度 50°C では 10.3% の收縮, 70°C で處理の場合は 2～3% の收縮率に止る事は注目を要する。

3) 纖維に熱變性を施した後の伸張

アルブミン或はグロブリンの如き所謂球狀蛋白質は其變性に依り其分子が變形せられ, 球狀より順次棒狀へ進むと言はれ, H. Neurath and A. M. Saum (J. Biol. Chem. **128** 347. 1937) は Serum Albuminの尿素に依る變性に於て, 蛋白質分子の長軸と短軸の比が最高約 20 に至る事を擴散恒數及粘度變化の測定から證明してゐる。大豆蛋白質に於ても其熱或は尿素其他に依る變性が纖維の性質に如何に現れて來るかを研究する必要がある。

第 8 表

實驗番號	伸張率 (%)	伸張前或後	纖度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)	纖度減少率	强度增加率	伸度減少率	備考
229A	25	前 後	5.8 4.4	0.77 0.87	73.4 47.4	24	13	35	95°にて3分間變性
B	25	前 後	7.8 4.6	0.69 0.99	59.5 30.4	43	44	49	變性せず他はAと同一條件
230C	23	前 後	5.6 4.4	0.68 0.90	51.9 29.0	21	32	44	55°～70°Cにて5分間變性
D	23	前 後	5.6 4.1	0.64 0.85	42.9 34.9	27	33	18	80°～90°Cにて5分間變性
235E	35	前 後	7.9 4.0	0.76 1.16	46.1 39.7	49	52	14	55°～65°C中にて15分間放置
F	23	前 後	2.9 2.0	0.81 1.29	54.4 44.9	31	59	17	45°～50°C中にて15分間放置

前記の乾燥蛋白質を使用して先づ紡絲を行ひ, 其硬化處理を施す前に硫酸アンモニア飽和溶液中で纖條の儘 55～95°C に於て變性を行つた後硬化處理を經て今迄通りの伸張を行つた。

卽 229 番に於ては熱變性を施した方 (A) が, 施さないもの (B) より却つて成績が幾分劣り, 230 番に於ては普通變性を施さない場合と大差がない。最後 235 番では紡絲, 硬化及乾燥を施した後伸張を加へる際に, ボビンを 45～50°C のパンソフター中に 15分間浸し溫めつゝ其儘伸張を行つたのであるが, 其强度增加率が最高く 59% を示し, 强度 1.29g/d 迄向上

してゐる。卽かくの如く纖條の乾燥後溫和な熱を與へつゝ膨潤伸張を行ふ時，其强度の增加率も良く而も纖度の減少率が小さく出てゐる點に注意を拂ふべきである。

(4) 熱變性せる蛋白質を以て紡絲せる纖維の伸張

第 9 表

實驗番號	伸張率(%)	伸張前或後	纖度(d)	强度(g/d)	伸度(%)	纖度減少率(%)	强度增加率(%)	伸度減少率(%)	變性の程度
259	20	前 後	4.02 3.14	0.52 0.99	62.44 36.48	21.9	90.4	41.6	變性を特に行はず
250	20	前 後	5.98 5.03	0.53 0.92	75.07 33.09	15.9	73.6	55.9	蛋白質ペーストを100°Cで1時間變性
249	20	前 後	8.11 5.02	0.65 0.95	51.95 35.13	38.1	37.7	20.1	同上を100°Cにて1.5時間變性
251	20	前 後	6.28 3.51	0.61 0.85	60.91 48.47	44.1	39.3	20.4	同上を100°Cにて2時間變性

本第9表の試驗に使用した乾燥蛋白質は今迄使用のものより其品質に於て劣つて居り，爲めに纖維の强度に於ても之迄のものより低い事を附加へて置く。

表の如く蛋白質ペーストに 100°C に於て 1～2 時間といふ樣に相當激しい變性を施した場合に於ては，變性を行はない纖維の方が却つて結果が良好で，變性に於ても其時間の短いものゝ方が長いものより成績が良く現れてゐる。

吾々は更に大豆より出發してエーテルで油分を抽出後亞硫酸ソーダを以て蛋白を抽出し，硫酸を以て沈澱せしめた略無變性に近い蛋白質ペーストを，60°C に於て 2 時間及 4 時間加熱し，之を原料として紡絲を行ひ伸張を常の通り施した試驗をも行つたが，熱變性の効果も著しく現れず，球狀分子の變形は相當困難である事を思はしめられた。

吾々は更に蛋白質纖維の合成樹脂處理其他諸種の研究を行ひ，其强度等に於て今日發表したものより著しく優良な結果に到達してゐるが，之等の發表は次の機會に讓り度いと思ふ。

III 原料蛋白質の純度と纖維の性質に就て

脱脂大豆中に殘存する油脂分が或一定以上に及ぶ時は，自然蛋白質中に含有せられる油脂分も多くなり，纎維の紡絲に不適當である事は研究者の常に經驗する處である。然らば此の油分が結局何％位迄許容せらるべきか，脱脂溶劑或は蛋白抽出劑の種類に依り之から取れる蛋白質の良否或は收率にも影響があり，殊に沈澱蛋白質の洗滌程度如何等も亦大に紡絲の難易，纎維の性質にも關係する事が認められる。

脱脂溶劑として主としてエーテル，ツリクロールエチレン，及ガソリンを使用し，諸種の程度に脱脂した原料粕を，亞硫酸ソーダ或は更に苛性ソーダをも含有する溶液を以て抽出して得た蛋白質を以て紡絲試験を行つた。但原料大豆は某社寄贈になる低溫壓延に依る半脱脂滿洲大豆で成分は次の通りである。

第10表　半脱脂大豆成分表

水分　12.23％　　無水物　87..77％

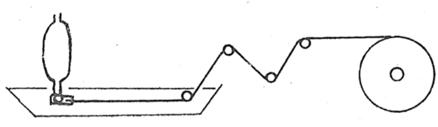
無水物として

成分	油分	蛋白質	灰分	其他
含有量％	14.85	50.81	5.7	28.64

(1) エーテルに依る脱脂の場合

第11表　エーテルに依る脱脂の場合

實驗番號	脱脂粕中殘留油分（％）	蛋白質抽出劑（％） Na_2SO_3	全抽出蛋白質中沈澱せざる蛋白質（％）	原料に對し沈澱蛋白質	蛋白質中油分	纎度 (d)	强度 (g/d)	伸度（％）	備考
362	2.13	2.5	29.4	33.1	0.16	7.63	0.8	44.94	（特にHClにて蛋白質沈澱）
361	1.85	2.5	31.2	25.45	0.16	7.40	0.69	58.79	
360	0.46	2.5	29.5	—	0.07	4.22	0.78	40.1	
	0.39	2.5	30.1	25.3	0.064	6.39	0.76	59.18	
357	1.22	2.5	30.08	25.4	0.081	8.27	0.78	39.91	（伸張20％）
						6.88	0.90	26.57	
356	1.22	2.5	30.2	24.9	0.09	7.04	0.77	54.63	
						5.17	0.93	63.22	



紡絲浴 硫安——飽和
醋酸——100g/l
溫度　50°C

此の實驗に於ては蛋白質は沈澱後ペーストの儘紡絲液としたから變性があまり起つてゐないと考へられる。而して蛋白質抽出劑として亞硫酸ソーダを使用の際には，表の如く脫脂粕中の殘留油脂分が2％或は少しく以上であつても，其蛋白質沈澱の洗滌に注意して水を用ひず40℃位の湯を以てする時は，油分及含水炭素等の洗滌も充分に行ばれ，第11表の如く殘留油分の大小に拘らず略相似通つた成績が出てゐる。但油脂分の多い方が紡絲液が幾分不透明である。本實驗に於ては紡絲の際相當緊張を加へた故殊に大體無變性の蛋白質である關係上，紡絲の儘で相當な强度が出て居るが，後での伸張が幾分困難で357番及356番に於て漸く20％の伸張を行ひ得たが，其他は20％以下の伸張でないと絲切れが起つた。

(2) トリクロールエチレン及ガソリンに依る脫脂の場合

第12表　トリクロールエチレン及ガソリンに依る脫脂

實驗番號	脫脂溶濟	脫脂粕中殘留油分	蛋白質抽出劑 Na_2SO_3(％)	全抽出蛋白質中沈澱せざる蛋白質（％）	原料に對し沈澱蛋白質	沈澱のP.H.(H_2SO_4使用)	纖度(d)	强度(g/d)	伸度(％)	備考
345	トリクロールエチレン	1.71	2.5	30.29	22.34	5.4	7.93	0.55	57.98	
347	トリクロールエチレン	1.13	2.5	25.03	24.64	〃	4.53	0.45	57.16	——
							3.96	0.70	31.46	25％伸張
346	トリクロールエチレン	0.327	2.5	30.32	22.61	〃	7.38	0.51	55.77	——
							6.65	0.99	36.92	25％伸張
333	ガソリン	0.221	2.5	31.70	29.4	〃	6.67	0.50	45.92	
334	ガソリン	0.76	2.5	31.2	28.0	〃	5.19	0.61	53.00	——
							4.37	0.88	38.04	20％伸張

沈澱した蛋白質の洗滌に18℃の水を使用した故に洗滌効果が幾分充分でなく，從つて蛋白質中の殘留油分も若干多く且共存する含水炭素の量も少し多いと考へられる。自然紡絲の結果もあまり良好でない。即前第11表の場合と異り其脫脂粕中の殘留油脂分の多いものと少いものとの間の强度上に於ける差が明に現れ，殘留油分が多い程强度が低下する。即蛋白質中の殘留油分にも充分注意を拂ふ必要があるが，殊に蛋白質中に殘存する含水炭素の量が紡絲及纖維の性質にも重大なる影響を來すのではないかと

考へられる。沈澱蛋白質の洗滌には 40～50°C の湯を使用する事が適當と思はれる。殊に硫酸を蛋白の沈澱に使用の場合は此洗滌に一層の注意を要する。表中原料に對し沈澱蛋白質量の過少に出て居る所があるが，之は亞硫酸ソーダでの蛋白質の抽出が不充分であつた爲めと思はれる。

(3) 蛋白質抽出に苛性ソーダ混用の場合

第13表　蛋白質抽出に苛性ソーダ混用の場合

實驗番號	脱脂溶劑	脱脂粕中殘留油分	蛋白質抽出液組成 Na₂SO₃ %	NaOH %	蛋白質抽出時のP.H.	蛋白質沈澱時のP.H.	纎度 (d)	强度 (g/d)	伸度 (%)	備考
329	エーテル	1.89	2.5	0.5	12.7	5.3	5.02	0.52	83.29	
318	〃	0.80	〃	〃	12.9	5.1	5.57	0.66	53.77	
319	〃	0.28	〃	〃	12.9	5.2	7.03 5.28	0.70 0.93	71.00 48.58	40%伸張
321	トリクロールエチレン	1.87	〃	〃	12.8	5.2	4.82	0.52	77.48	
325	〃	1.28	〃	〃	12.9	5;2	6.71	0.51	77.08	
322	〃	0.69	〃	〃	〃	〃	4.47	0.77	67.18	
323	〃	0.53	〃	〃	〃	〃	3.54	0.68	63.99	
327	ガソリン	3,16	〃	〃	12.7	5.3	8.20 5.90	0.43 0.63	65.94 41.14	30%伸張
328	〃	0.78	〃	〃	12.8	5.2	9.98 5.52	0.63 0.87	81.34 37.63	60%伸張

最後に諸種の溶劑を使用し且蛋白質の抽出に亞硫酸ソーダ及苛性ソーダを混用した場合の成績である。抽出劑として苛性ソーダを使用の場合は他のものより其蛋白質の收率が最多く，紡絲に不適當な蛋白質が多く溶出される關係上，本實驗の如く亞硫酸ソーダと混合使用しても，前實驗第11表の如く亞硫酸ソーダ單獨使用の場合と異り，其脱脂粕中の殘留油分が 2% 以下の時でも，其纎維の强度が油分の增加と共に顯著に低下して來る事が認められる。此傾向は脱脂溶劑としてエーテル，トリクロールエチレン或はガソリンの孰れを使用しても同様である。かく苛性ソーダを蛋白質抽出に使用の場合は，紡絲に不適當な蛋白質が多く入り易いから，及油脂分と苛性ソーダの作用で石鹼が成生せられる事等の影響を考慮に入れて，脱脂

粕中の殘留油分が1% 或は以內の方が結果が良い。卽纖維用蛋白質としては其中に含有せられる油分，含水炭素の量にも注意を要するが，夫以上に重大な事は蛋白質抽出劑の撰定であると思はれる。實驗の結果アルカリ性抽出劑としては亞硫酸ソーダ，酸性のものとしては亞硫酸が最適當のものと考へられる。

結　　論

以上を以て蛋白質單獨使用の纖維に就て，其紡絲或は補强試驗の一部及原液製造に至る迄の研究の發表をした譯であるが，衆知の通り幾分の引張り强度が出たとしても尙紡織纖維として幾多の缺點があり，卽其强度殊に濕潤强度問題を如何にして解決するか，其脆さ卽折曲げ或は摩擦に對する抵抗力を如何にして增大せしめるか，等々纖維として研究すべき幾多の問題が殘されて居り，之等の解決には蛋白質に關する根本的の研究を必要とし，例へば分子構造，構成アミノ酸の諸性質を究め，更に其最大の難關たる球狀分子の棒狀への轉換等あまりにも問題が大きく複雜で一寸簡單に解決せられるべき性質のものではない。かく考へ來る時今尙大豆蛋白質纖維は研究時期に屬すべきものと稱すべく，其工業化は時期尙早ではなからうか。而も今や羊毛棉花を充分代用出來得るヴイスコース式捲縮性人造纖維も完成せられてゐる時であり，宜敷關係者一同小成に安んぜず倦まず焦らず忍耐力ある研究を續け將來の大成を期する事の必要を痛感する。（終）

高重合度人造纖維製造に關する研究

紡絲方法に就て

隅　田　武　彦

昨秋日本化學纖維研究所の講演會に於て，吾々は緊張熱固定法を應用する捲縮を有する高强度人造纖維の製造に關する研究を發表した。かくして人造纖維に羊毛樣の或程度安定性及恢復性に富む捲縮を與へ，以て人造纖維最大の缺點である濕潤强度及搦合性に於ける重大なる改善を促し得た譯であるが，此上更に其品質の改良目標を捲縮の荷重に對する抵抗性，安定性を羊毛程度迄向上せしめる事，及其彈性，或は伸張率叉は捲縮の彈性度の上昇，折曲げ或は摩擦强度の增大を促す事に置き，眞實耐久力に富み羊毛棉花に匹敵すべき人造纖維の完成に向つて研究を進めた。其第一歩として今迄は主として平均重合度300～350程度の纖維素を取扱つて來たが，今回は更に高くして無老成のアルカリ纖維素を使用する大體重合度500～600程度のもの（場合に依つては400臺のもの）を使用して紡絲を行つた際，以上の缺點改良と關聯して纖維の性質に如何なる好影響が現れるかを試驗した。

重合度の高い纖維素を使用する時は勢ひ其ヴイスコースの粘度の上昇を招き，工業的操作上例へばフイルター或は紡絲の上に於て種々の困難を來たすを常とする故，先づ此の粘度的難關を如何にして克服するかが問題になつて來る。卽ヴイスコースの纖維素含有量を低下せしめる事が最手取り早い方法と考へられるが，然しかくする事に依り其効果を現はさしめるには，現在の工業的ヴイスコース粘度常識から推して5％或は場合には夫以下にする必要も生じ，而もアルカリ含有量を低下せしめる譯に行かず却つて增加を要し，纖維素含有量の減少と相俟つてアルカリ消費量を著しく增

大せしめ，且ヴイスコース纖維素含量の低下に伴ふ紡絲上の困難をも惹き起し，更に高重合度纖維素のミセルを適當に配列せしめる事の至難な事等を合せ考へる時，結局原液の製造及紡絲方面に於て一大改革を要するのではないかと思はしめる。而して之には是非高重合度の纖維素をヴイスコースに使用する場合に事實上斯く斯くの著い長所が現れ，本當の意味に於て人造纖維の完成には是非高重合度の纖維素でなければならないといふ事を確認する事が先決問題でなければならない。

吾々は以上の見地から大體纖維素含有量 6～7%，アルカリ含有量 7～8.5%の無老成のヴイスコースを調製し，而して此際其ヴイスコースの粘度が2～7 分位になるに依り，かくては工業的には取扱ひ困難の爲め， 將來は大體無老成無フイルターのヴイスコースを使用するといふ前提の下に，紡絲口金の穴の直徑の大なるものを撰び，即現今一般に使用せられてゐるものは 0.08mm 前後であるが，吾々は 0.12, 0.15, 0.2 及 0.3mm と順次口徑の大なる口金を使用し，紡絲が可能であるか，或は如何なる紡絲方法を撰ぶべきか，其纖維の諸性質と此の穴の徑の增大との關係は如何であるか，普通一般の紡絲口金使用のものと紡絲狀態及纖維の性質に於ての優劣を比較し，更に以上の諸實驗の中から高重合度の纖維素使用の場合捲縮性人造纖維を容易に製造し得るか，其纖維の性質が吾々の最後の目標たる捲縮の安定性，荷重に對する抵抗性，彈性性質向上の上に於て改良せられてゐるであらうかを検討して見たいと思ふ。

I 紡　　　絲

使用したパルプは王子製紙の三星パルプ，アルカリは大阪曹達株式會社の御好意に依る液體ソーダを用ひた。 無老成纖維素の重合度は 520～590で 550 前後が多く，ヴイスコースの組成は種々變化をしたが大體纖維素 6%，アルカリ 7% を主として使用し， 其粘度は場合に依つて異るが 2～7分に達した。

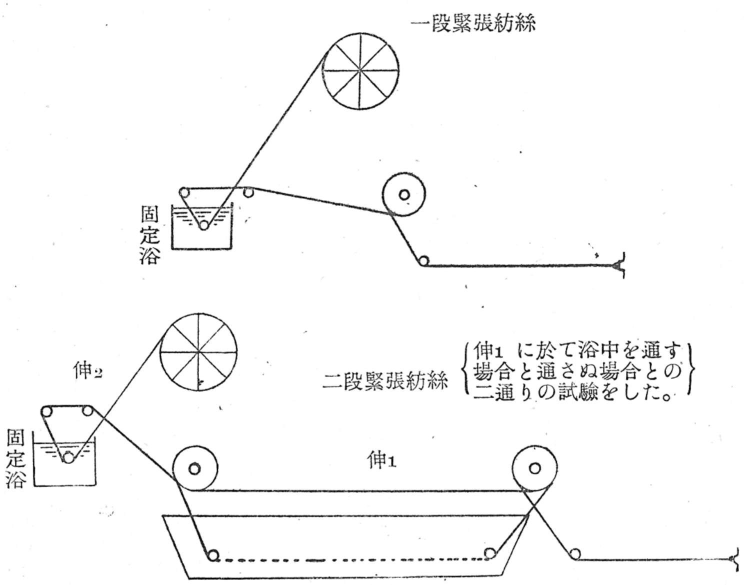
かゝるヴイスコースを 500～400 孔の紡絲口金，（其口徑 0.12～0.3mm）を以て紡絲を試た。紡絲機は捲取式のステープルフアイバーの紡絲機で，一錘に對し 2 個のゴデツドローラーと 1 個の捲取框を使用出來得る様に出

來てゐる。1回浸漬量はパルプ 750g～1.500g である。

(1) 硫酸アンモニア法に依る紡絲

硫酸アンモニア浴を以て所謂ザンテート纖維を作り之に緊張熱固定の方法を施したが，0.08mm 前後の紡絲口金使用の場合に於ては紡絲は至極容易であるが，其口徑の大なるものに於ては，其凝固浴中の硫酸アンモニア含有量を 1l 中 180，230，250g より飽和に至る迄種々變化をし，更に紡絲を容易ならしめる爲め浴溫度を 50～60℃ 迄上昇せしめて紡絲を行つたが，穴の大きくなるに從つて紡絲が困難となり穴つまり絲切れが起り易く，殊に速度を少し早めると一層の悪傾向を增大せしめ，結局紡絲速度も第 1 圖の如き一段緊張紡絲法に於ては 25～30m/min 以上が困難で，遂に圖の如く周速度の異る2個のゴデツドローラを使用して紡絲口金よりの纖維に最初伸$_1$なる適度の伸張を與へ，更に此のローラーと捲取框との間に於て伸$_2$なる緊張熱固定の方法を施し，即二段緊張紡絲法を用ひて紡絲を行つた場合は，紡絲速度及緊張の上に於て相當の改良を促し得たが，口徑の大

第 1 圖



なる口金の場合には期待した程の結果も得られず，大體強度 2g/d，濕潤強度 1g/d 程度であつた。吾々は凝固浴として硫酸アンモニアを使用する事の工業的經濟的に不得策な事を思ひ，之以上の試驗を中止した。

(2) 硫酸芒硝等を含む浴に依る紡絲

次に硫酸芒硝及硫酸亞鉛を含む，特に普通より凝固力が強いが再生力の弱い凝固浴を 使用して， 1 段及 2 段緊張紡を行ひ 其紡絲速度も 50～60 m/min 迄上昇せしめる事を得たが，其結果は次の通りである。

(イ) 1段緊張紡絲の場合

第 1 表　一 段 緊 張 紡 絲

實驗番號	重合度	粘度(秒)	紡絲口金徑(mm)	纖度(d)	乾 強度(g/d)	乾 伸度(%)	濕 強度(g/d)	濕 伸度(%)	濕/乾(%)	結節強度(g/d)	結/普(%)	摩擦強度(回數)	屈曲強度(回數)
1444.A	552	244	0.2	5.05	2.17	23.7	1.31	32.8	60.4	1.36	62.7	13204	89
B	〃	〃	0.15	5,04	2.55	23.0	1.32	38.9	51.7	1.19	46.8	34155	135
1445.A	311	37	0.15	2.47	2.84	16.6	1.66	25.8	57.6	1.31	46.2	1655	49
B	〃	〃	0.2	3.77	2.59	18.1	1.49	27.5	57.7	1.16	44.8	2807	32
1450.A	445	62	0.15	2.80	2.82	25.2	1.49	35.2	61.6	1.68	66.0	5117	341
B	〃	〃	0.2	4.32	2.55	24.2	1.45	31.2	56.7	1.39	54.7	3936	167

凝固浴		H_2SO_4	Na_2SO_4	$ZnSO_4$
	1444, 1445	100 g/l	370	15
	1450	134	〃	〃

紡絲速度		捲取框	ゴテツドローラー	緊張
	1444(A.B)	28m/min	19.6m/min	38.3
	1445 A	37	22.7	63.3
	1445 B	38	24.8	53.2
	1450 A	51	32.6	55.6
	1450 B	51	34.7	47.0

無老成の纖維素に對し比較の爲め，1445 番の 18℃で 2 日間老成を行つたものを共に擧げた。紡絲口金の口徑 0.15mmでは尚大體紡絲も行ひ得るが，0.2，0.3mm と大きくなるに從つて順次紡絲困難となり， 第一浴中で絲切れが現れて來る。1444 番の如く無老成のものに於ては其粘度も高く，

第 2 表　二段緊張紡絲

實驗番號	重合度	粘度 (秒)	紡絲速度	伸張 第一 (%)	伸張 第二 (%)	紡絲口金徑 (mm)	纖度 (d)	乾 強度 (g/d)	乾 伸度 (%)	濕 強度 (g/d)	濕 伸度 (%)	濕/乾 (%)	結節強度 (g/d)	結/普 (%)	摩擦強度 (回數)	屈曲強度 (回數)
1486 A	543	175″	54	33	35	0.09	1.51	3.01	20.4	1.70	18.0	56.6	1.47	48.9	3023	122
B	(纖維素 アルカリ	5.8% 7%)	52	33	30	0.12	1.80	2.80	25.0	1.54	22.6	54.8	1.40	50.0	2698	148
C	HZ	13	43	30	22.8	0.12	1.85	2.85	23.2	1.62	20.9	56.7	1.68	59.0	2949	59
D			43	30	22.8	0.15	2.24	2.45	21.5	1.33	22.8	53.8	1.47	59.4	4124	63
1507 A	546	116″	52	33	30	0.09	2.06	2.95	27.2	1.75	25.6	59.3	1.54	52.3	6241	315
B	(纖維素 アルカリ	6.5% 8.0%)	52	33	30	0.09	2.25	2.89	17.9	1.72	26.8	59.5	1.44	50.0	4054	124
C	HZ	13.5	52	33	30	0.12	2.31	2.78	21.4	1.64	28.1	59.0	1.43	51.4	4744	303

1段緊張紡絲法では充分其ミセルを配列せしめる事が困難で結局强度に於ては上記老成をした1445番より相當劣つてゐる。其浴中の硫酸含有量を1450番の如く1l中134gに上昇せしめると其紡絲速度も51m/minへと進めるを得，其熱固定の時の伸長を表の如く55.6%及47%とすると，其强度，或は屈曲强度も良く出てゐる。

（ロ） 2段緊張紡絲の場合

無老成の纖維素を使用のヴイスコースを以て紡絲を行ひ，最初伸$_1$に於て20～33%の伸張を，次に伸$_2$として23～35%の緊張熱固定を施す時は，表の如く高粘度に拘らずミセルの配列も相當良くなり，無老成で以て3g/dの强度を出し結果良好である。但口金の口徑が0.09mmに於てより0.12或は0.15mmへと増大すると共に其强度が低下する傾向が窺はれる。浴の酸濃度も口徑の大きくなるに從つて增加せしめる必要があり，即同一の凝固浴では紡絲出來ないから，各の口金に應じ最適當と思はれる酸濃度を撰び紡絲を行つた。

II 紡絲條件と纖維の性質

(1) ヴイスコース組成と纖維の性質

ヴイスコースの纖維素含量とアルカリ含量及其各の割合が特に高重合度の纖維素を取扱ふ場合に於て，紡絲の難易及纖維の性質にも重大なる影響を及すもので，第3表は全部無老の例であるが，其ヴイスコースの纖維素含量が5.5%以下になると，穴の徑の大なる口金では紡絲が困難の場合多く5.5%以上の方が良く，表の如く5.8, 6.5, 7%へと増加せしめる方が特に此際同時に其アルカリ含量を適當に增加せしめて粘度を適度に保つならば結果が愈々良好である。之れに反し1498番の如く其ヴイスコース粘度が400秒以上にも高くしたものは其强度或は摩擦又は屈曲强度に於て結果が悪い。1507, 1499番の如く纖維素含量も相當高く且之に對し比較的アルカリ量の多いヴイスコースの方が成績が良く出てゐる。

(2) 重合度と纖維の性質

重合度の種々異るヴイスコースを以て紡絲を行つた結果であるが，勿論

第 3 表　　ヴイスコース組成と纖維の性質

實驗番號		ヴイスコース 纖維素	ヴイスコース アルカリ	重合度	粘度 (秒)	紡絲口金徑 (mm)	纖度 (d)	乾 強度 (g/d)	乾 伸度 (%)	濕 強度 (g/d)	濕 伸度 (%)	濕/乾 (%)	結節強度 (g/d)	結/普 (%)	摩擦強度 (回數)	屈曲強度 (回數)
1485	A	5.5%	7.0%	583	181	0.09	1.43	2.78	16.9	1.55	17.1	55.8	1.45	52.2	2980	72
	B	〃	〃	〃	〃	0.12	1.71	2.58	19.8	1.56	22.3	60.5	1.35	52.1	3999	300
	C	〃	〃	〃	〃	0.15	2.80	2.76	20.3	1.59	24.5	57.6	1.24	44.7	5674	136
1486	A	5.8	7.0	543	175	0.09	1.51	3.01	20.4	1.70	18.0	56.6	1.47	48.9	3023	122
	B	〃	〃	〃	〃	0.12	1.80	2.85	23.2	1.62	20.9	56.7	1.68	59.0	2949	59
	C	〃	〃	〃	〃	0.15	2.24	2.45	21.5	1.33	22.8	53.8	1.47	59.4	4124	63
1503	A	6.0	7.0	563	200	0.09	2.49	2.84	24.3	1.81	22.4	63.7	1.21	42.6	15131	191
	B	〃	〃	〃	〃	0.12	2.63	2.51	20.2	1.48	30.8	59.0	1.41	56.3	8717	145
1498	A	6.5	7.5	569	424	0.09	1.70	2.63	16.6	1.66	14.5	63.1	1.30	49.5	970	26
	B	〃	〃	〃	〃	0.12	1.99	2.57	21.3	1.38	24.3	51.8	1.47	57.3	1157	45
1507	A	6.5	8.0	548	116	0.09	2.06	2.95	27.2	1.75	25.6	59.3	1.54	52.3	6241	315
	B	〃	〃	〃	〃	0.12	2.31	2.78	21.4	1.64	28.1	59.0	1.43	51.4	4744	303
1499	A	7.0	8.5	571	414	0.09	1.94	3.05	26.2	1.74	23.3	57.0	1.50	49.0	6871	132
	B	〃	〃	〃	〃	0.12	2.08	2.63	22.2	1.57	21.9	59.7	1.53	58.0	6604	85

第 4 表　　重合度と繊維の性質

實驗番號		重合度	粘度 (秒)	紡絲口金徑 (mm)	繊度 (d)	乾 強度 (g d)	乾 伸度 (%)	濕 強度 (g/d)	濕 伸度 (%)	濕/乾 (%)	結節強度 (g/d)	結普 (%)	摩擦強度 (回數)	屈曲強度 (回數)
1507	A	548	116	0.09	2.06	2.95	27.2	1.75	25.6	59.3	1.54	52.3	6241	315
	B	(繊維素 アルカリ	6.0% 7.0%)	0.12	2.31	2.78	21,4	1.64	28.1	59.0	1.43	51.4	4744	303
1472	A	442	180	0.09	2.04	2.87	23.9	1.66	29.0	57.8	1.69	58.9	8260	188
	B	(繊維素 アルカリ	7.0% 6.0%)	0.12	2.01	2.92	25.4	1.56	25.0	53.4	1.48	50.4	5743	11 1
	C			0.15	2.55	2.87	24.6	1.55	28.3	54.0	1.43	49.7	6570	75
1505	A	489	64	0.09	2.03	2.71	25.0	1.53	30.9	56.5	1.35	49.9	8722	449
	B	(繊維素 アルカリ	6.0% 7.0%)	0,12	2.17	2.46	21.4	1.62	27.0	65.9	1.19	48.3	7932	269
	C			0.15	2.54	2.33	22.4	1.32	27.9	56.6	1.67	45.9	9158	238
1491	A	341	90	0.09	1.76	2.72	23.7	1.60	24.1	59.0	1.65	61.7	3781	85
	B	(繊維素 アルカリ	7.0% 6.0%)	0.12	1.78	2.61	21.2	1.53	22.5	55.1	1.54	59.0	4928	156
	C			0.15	1.97	2.53	21.1	1.30	21.8	51.5	1.45	57.1	2187	77
1490	A	279	33	0.09	1.64	2.83	21.4	1.54	22.7	54.4	1.87	66.1	3876	51
	B	(繊維素 アルカリ	7.0% 6.0%)	0.15	1.73	2.83	24.1	1.49	25.0	52.4	1.72	60.8	8335	52
1488	A	262	22	0.09	1.68	2.93	23.9	1.75	25.0	59.8	1.63	55.8	4330	73
	B	(繊維素 アルカリ	7.0% 6.0%)	0.12	1.62	2.86	19.8	1.60	22.4	55.9	1.70	59.3	2282	70
	C			0.15	3.00	2.79	20.4	1.58	27.5	56.5	1.35	48.2	4921	127

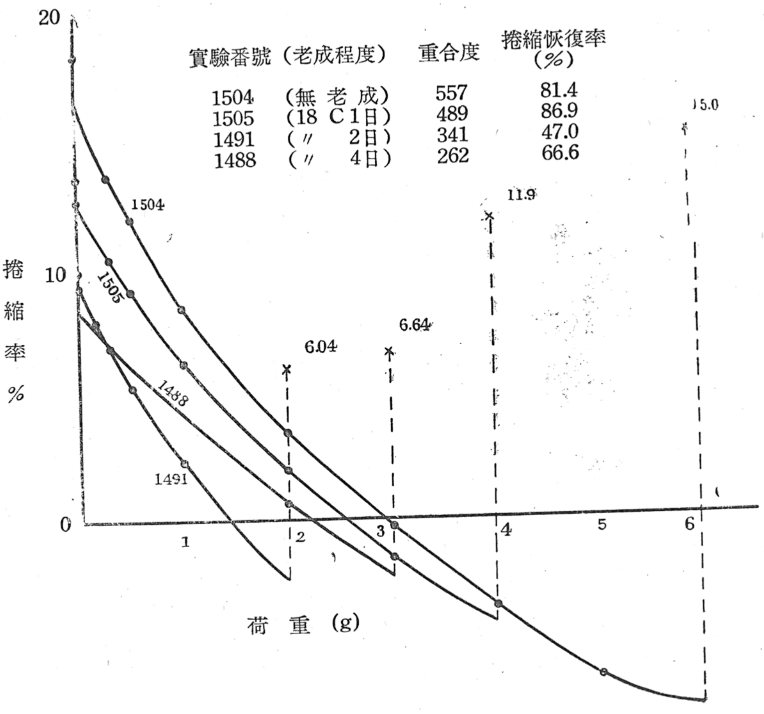
第 5 表　重合度と捲縮纖維の性質

實驗番號		重合度	粘度 (秒)	紡絲口金徑 (mm)	纖度 (d)	乾 強度 (g/d)	乾 伸度 (%)	濕 強度 (g/d)	濕 伸度 (%)	濕/乾 (%)	全捲縮 (%)	捲縮彈性度 (%)	10cm中縮數	摩擦強度 (回數)	屈曲強度 (回數)
1499	A	571	414	0.09	1.94	3.05	26.2	1.74	23.3	57.0	16.4	53.6	86	6871	132
	B	〃	〃	0.12	2.20	2.81	16.8	1.54	30.3	54.8	18.7	48.4	69	6935	117
1503	A	563	200	0.09	2.49	2.84	24.3	1.81	32.4	63.5	23.8	36.2	91	15131	191
	B	〃	〃	0.12	2.68	2.57	28.2	1.61	29.1	62.6	22.6	34.4	87	9825	361
1505	A	489	64	0.09	2.03	2.71	25.0	1.53	30.8	56.5	20.4	27.1	83	8722	449
	B	〃	〃	0.12	2.17	2.46	21.4	1.62	27.0	65.9	17.7	35.2	90	7932	269
	C	〃	〃	0.15	2.54	2.33	22.4	1.32	27.9	56.6	18.9	40.9	70	9158	238
1492	A	451	185	0.09	1.87	2.94	20.3	1.60	25.5	54.4	15.9	45.0	63	5973	94
	B	〃	〃	0.12	1.97	2.78	22.4	1.44	25.5	51.9	8.6	47.6	44	4714	93
	C	〃	〃	0.15	2.06	2.68	25.0	1.43	23.4	53.3	7.5	43.7	47	5061	49
1491	A	341	90	0.09	1.76	2.72	23.7	1.60	24.1	59.0	14.5	49.1	83	3781	156
	B	〃	〃	0.09	1.78	2.61	21.2	1.53	22.5	55.1	12.8	51.6	93	4928	77
1490	A	279	33	0.09	1.64	2,83	21.4	1.54	22.7	54.4	10.3	39.8	75	3876	51
1488	A	262	22	0.09	1.68	2.93	23.9	1.75	25.0	59.8	11.1	41.7	78	4330	73
	B	〃	〃	0.12	1.62	2.86	19.8	1.60	22.4	55.9	5.7	54.2	47	2282	70

其纖度に於て幾分の差があるが先づ問題でなく同一口徑の口金を使用の纖維同志を比較すれば良いと思ふ。全體の傾向としては重合度の高いものゝ方が其摩擦及屈曲强度が比較的高く出てゐる。老生も 18℃ で 1 日或は 2 日程度のものに於ては卽重合度が 400 以上或は 350 以上では相當成績も良好であるが, 300 或は以下のものに於ては殊に緊張紡絲を行つて强力を出さしめたものは屈曲或は摩擦强度に於て概して不良である。此點は現下一般ヴイスコースの重合度から考へて殊に緊張熱固定法を以て充分强力を出さしめてゐる纖維に於ては, 其耐久力增大の爲め其重合度を今少しく高める必要がないか, 之に關する檢査規格を如何にするかに對し示唆を與へるものと思はれる。

(3) 重合度と捲縮纖維の性質

第 2 圖　捲縮率荷重曲線

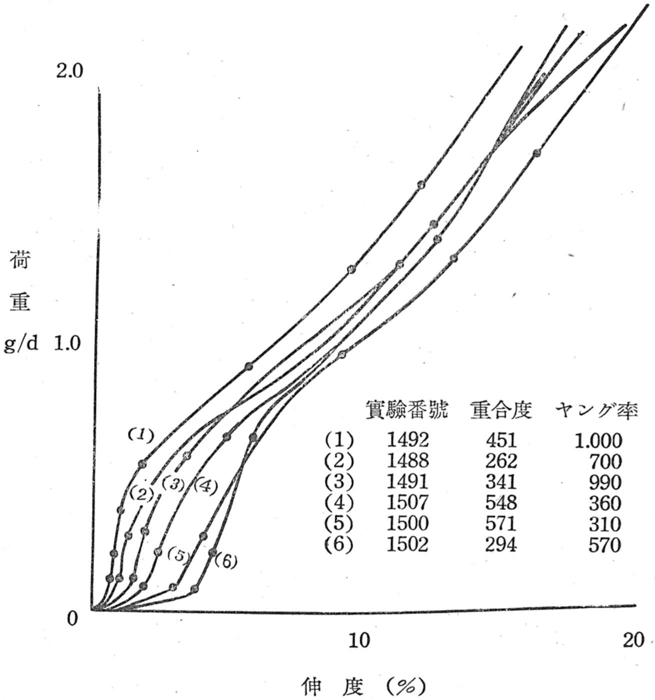


ヴイスコース纖維素含量の少いもの或は其粘度が低くて20又は30秒程度のものに於ては，立派な捲縮を纖維に與へる事が可能ではあるが相當困難である。第5表のものは全體良好な捲縮を有する纖維の比較である。卽其全捲縮，捲縮の彈性度或は其縮數に於ては重合度の如何に關せず大體相似た成績を出し得るが，第2圖の如く捲縮率と荷重曲線を描いて見ると，（日本化學纖維硏究所講演集第5輯，捲縮を有する高强度人造纖維194頁參照）

其捲縮率に於て或は荷重を加へて一度捲縮を消失せしめた後水中に浸した場合の快復率に於ては，重合度の高いものの方が大きく出てゐる。摩擦及屈曲試驗に於ても同樣の傾向が窺はれる。然し孰れにしても 0.5g 位の荷重で捲縮が伸び切り羊毛程の抵抗力が現れてゐない。

更に諸種の重合度の捲縮纖維の荷重伸度曲線を見るに

第3圖　荷重伸度曲線



實驗番號		重合度	ヤング率
(1)	1492	451	1.000
(2)	1488	262	700
(3)	1491	341	990
(4)	1507	548	360
(5)	1500	571	310
(6)	1502	294	570

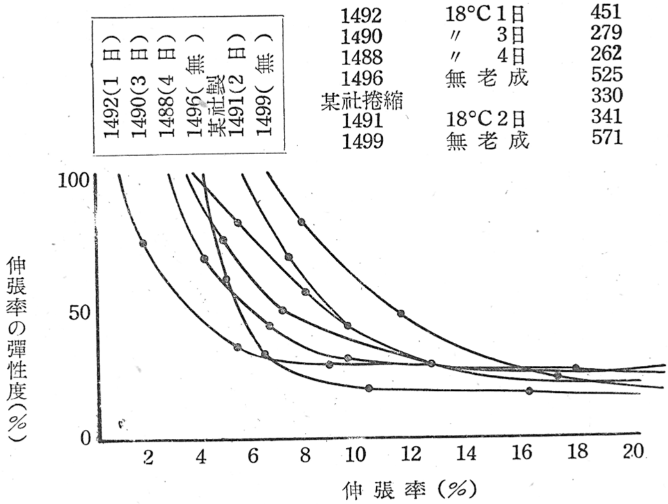
一般に高重合度の纖維の方が其曲線の傾きが緩かであるが，重合度の低いものゝ方が鋭く，其ヤング率を計算しても高重合度のものに於ては 300 或は以下の場合も多く，羊毛と同樣程度のヤング率を得る確信を得たが，低重合度の纖維に於ては 1000 とか 700 とか大きく出てゐる。勿論其紡絲方法に於て二段緊張紡絲と一段緊張紡絲との差があるが，大體同等の强度を出さしめた捲縮纖維に就ての比較である。

次に重合度の異る捲纖纖維の伸張率の彈性度に就て比較檢討するに

第 4 圖　伸張率と伸張率の彈性度曲線

（捲縮纖維）

實驗番號	老成程度	重 合 度
1492	18°C 1日	451
1490	〃 3日	279
1488	〃 4日	262
1496	無 老 成	525
某社捲縮		330
1491	18°C 2日	341
1499	無 老 成	571



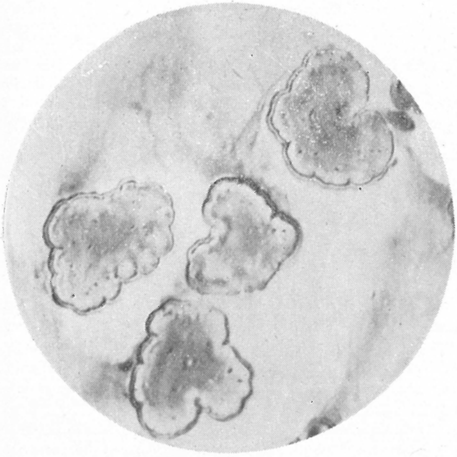
大體に於て第 4 圖の如く高重合度のものゝ方が其彈性度が良好で曲線が緩かな傾きを見せてゐるが，低重合度のものに於ては急に低下する傾きが見受けられる。全部が捲縮纖維である爲め其伸張率の 4～5% 位迄に於ては 100% の彈性度がある事は普通の纖維と異る處である。

III　顯微鏡的觀察

圖に於て A 及 B は無老成，C は 18°C で 1 日老成の纖維素より成る纖維の橫斷面で，オキサミンブラウに依る染色を施したものである。一般に

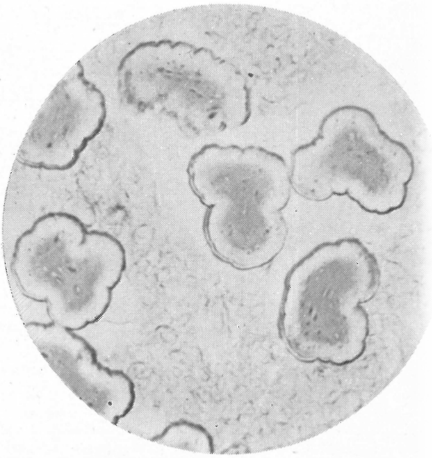
第 5 圖　顯微鏡寫眞（横斷面）

A_1



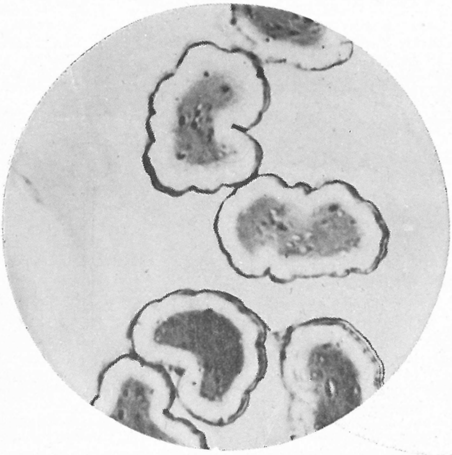
紡絲口金徑 0.09mm

A_2



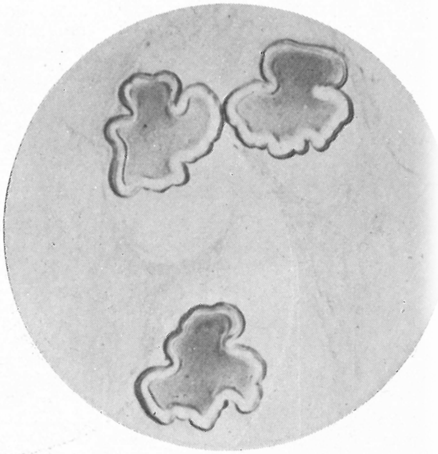
紡絲口金徑 0.12mm

A_3



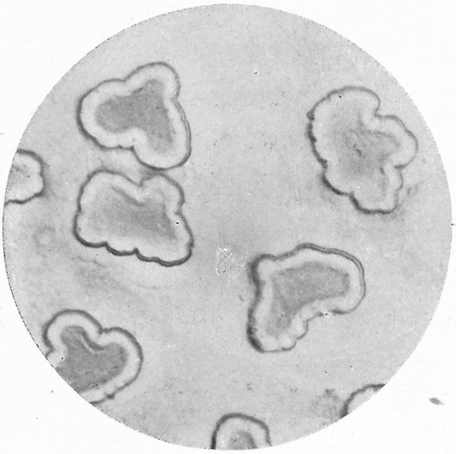
紡絲口金徑 0.15mm

B



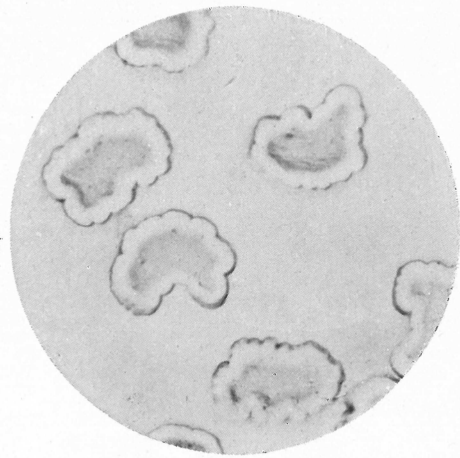
紡絲口金徑 0.09mm

C1



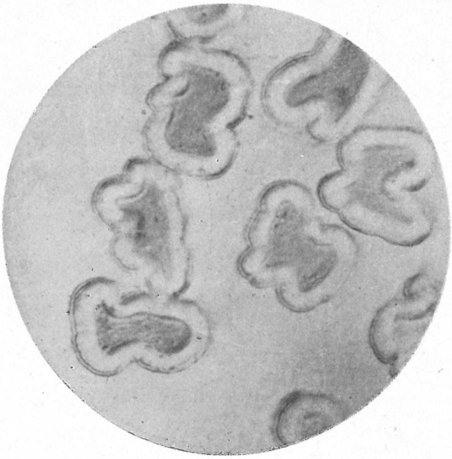
紡絲口金徑 0.09mm

C2



紡絲口金徑 0.12mm

C3



紡絲口金徑 0.15mm

無老成の纖維素より製造した纖維の横斷面は，A_1 の如く確然たる表皮組織が現れず，大體中心部迄一見一枚の如く表皮組織といふより稍粗な組織からなつてゐるのが常であるが，其紡絲口金の口徑の大となるに從つて，A_2 及 A_3 の如く順次表皮組織が現れ中心には粗な部分が段々明に認められて來る。而して無老成のものに於ては，B の如く表皮部のない頭が突出した樣な部分が屢々見受けられる。

老成を行つた纖維素を使用の場合は，C の如く紡絲口金の如何を問はず孰れも表皮組織分が明瞭に認められる。

IV 結　　　論

(1) 重合度の大なるものも其原液製造及紡絲方法を適當に行へば，比較的低重合度のものと同等な强度を與へる事が可能である。

(2) 其摩擦及屈曲强度は大體に於て重合度の高いものゝ方が成績が良好な傾向が窺はれる。重合度が 300 以内のものに充分緊張を加へて强度を相當出さしめた場合には特に結果不良である。

(3) 捲縮纖維に就ては，其全捲縮及縮數に於て大體重合度の高い方が幾分良好に現はれて居るが，捲縮の彈性度に於ては重合度の影響が明に現れてゐない。捲縮率荷重曲線を見るに重合度の高いものゝ方が大體良好で，且荷重後水或は蒸氣中での捲縮の恢復率が概して優れてゐる。

(4) 捲縮纖維の荷重伸度曲線より考察して，勿論其紡絲方法も同一ではないが大體同等の强度を出さしめた時の比較をすれば，重合度の高いものゝ方が其ヤング率が小さく羊毛の如く 300 程度のものも得られたが，低重合度のものに於ては概して其値が大きさく出てゐる。

(5) 捲縮纖維の伸張率の彈性度を見るに，之亦重合度の高い方が良い結果を示してゐる。

(6) ヴイスコースの組成に於ては纖維素含量のあまり低いものは紡絲に不適當で，同時にアルカリ量を適度に增加して粘度を極端に高からしめない事が必要で先づ纖維素 6～7%，アルカリ 7～8.5% とし其粘度も 3 分以内位にする方が成績が良好である。

(7) 無老成ヴイスコースの紡絲には緊張熱固定の方法を撰ぶ事が効果的で

あるが，二段緊張紡絲法が最適當で一段緊張法では優良な結果が得難い。紡絲口金口徑も 0.2～0.3mm の如く大きいものは相當紡絲困難で絲切れ穴つまりが起り易く，且纖維の中心部も粗になり勝で强度に於て口徑の小いものより比較的低い結局口徑 0.15mm以上の紡絲口金を使用する事は萬事に於て不得策で，高粘度のヴイスコースの紡絲には或は銅アンモニア式人造纖維に使用せられてゐる特殊漏斗を用ふる緊張紡絲法を應用する紡絲方法等を檢討して見る價値は充分あらう。

以上の結果から綜合考察するに紡絲の方法さへ適當に撰べば無老成或は比較的高重合度の纖維素使用の纖維が，諸種の點に於て低重合度のものより纖維の性質に於て良好である事は認められるが，此程度では今直に無理をして無老成に改める必要も無からう。但現下の如く緊張熱固定方法に依る紡絲で充分强度を出さしめて居る際に於ては，其纖維の耐久力を充分發揮せしめる爲め 350～400 程度，場合には 450 位迄重合度を上昇せしめ，ヴイスコースの粘度を 2 分位以內迄に止め得るならば，纖維の性質に於て各方面に亘り相當なる改良が促されるであらう。

吾々は更に重合度の纖維素を以て著しく耐久力に富む强力なる捲縮纖維の紡絲方法に向つて研究を進め，同時に纖維の彈性性質の向上，捲縮の荷重に對する抵抗性或は恢復性方面に亘つて引續き研究を重ね度いと思ふ。

（終）

高重合度人造纖維製造に關する研究

老成程度の影響に就て

堀尾正雄
於田博之
近土隆

纖維を構成する纖維素分子の配列と同時に分子の大きさが纖維の性質に大きい影響を持つことは容易に想像される。この分子の配列に就ては比較的古くから多くの注意が注がれ，最近は二浴緊張固定法により分子配列狀態を從來以上に向上せしめることが出來る樣になつた。之に對して比較的忽にせられてゐたのは分子の大きさである。人造纖維製造の側から言へば分子の崩壞はアルカリ纖維素の老成の過程中に起る。玆に於て今から拾數年前（昭和3年頃）旣に喜多研究室に於て水素氣流中にて酸化崩壞を妨止したアルカリ纖維素或は無老成アルカリ纖維素から得られるヴイスコースの性質及紡絲に就て研究が行はれた[1]。また最近は昭和13年の化纖第3回講演會に於て永田助教授[2]により無老成ヴイスコースの性質及紡絲結果が報告され，私達は其の後の研究結果を詳細に報告した[3]。然るに其後まもなく1939年から1940年にかけてSchieber[4]，Dolmetsch[5]，Eisenhut[6]，Staudinger 及 Juriesch 等の人々が相ついで高重合度人造纖維の性質の優超を強調するに及んで異常な注意を引いた。此間に於ても私達は高重合度纖維の製造の研究を行つていたのであつて本講演會に於て再び高重合度人造纖維の製造及性質に就て報告した。その結果は重合度300～550の範圍内に於ては纖維のアルカリ溶解性は明瞭に相異したが切斷強度，伸度，摩擦強度等單纖維に對する試驗結果は重合度の上昇と共に刻明に變化しないことを示した。纖維の眞の實用價値に就ては尙檢討すべき點は多いにしても單纖維の上に表れたる重合度の影響はさほど甚大なものではない。し

かし纖維素分子の大さが性質に對して全く無關係である筈はない。出來るだけ同じ様な條件で分子量が廣い範圍に相異する纖維，特に強く崩壊した纖維をも製造するとき纖維の性質がどの程度の影響を蒙るかを知ることは重大である。高重合度が高く叫ばれているにも拘らず低重合度の影響に就ては未だ研究がない。高重合度の價値を見出し，高重合度の効果を發揮せしめるためには比較的廣い重合度の範圍に亘つて強度，伸度の外觀的特徴を調べまた分子崩壊の影響をも併せ知ることが必要である。今回は此の意味に於て行つた研究結果を報告する。

扨て本實驗は王子三星パルプを一回仕込 200g を用ひてヴイスコースを作成した。而してアルカリ纖維素の老成は無老成から 18℃ で 7 日間の老成及 23℃ で 6 日間の老成の範圍に變化した。重合度で云へば最高 550 最低 120 であつた。而して各種ヴイスコースを遠心紡絲機にて人絹を，2 浴緊張固定法によつてスフを紡絲し老成の影響を強度及伸度等の單纖維の性質に就て觀察した。

實驗結果は次の如くである。

老成の程度に應じてヴイスコースの粘度は甚しく相違する。今日茲に報告する人絹及二浴緊張スフの紡絲方法に於ては極端に粘度の相違したヴイスコースを其儘用ひることは出來ない。夫故に此實驗に於てはヴイスコースの組成を夫々重合度に應じて適當に變化し極度の粘度相異がない様にした。卽ち次の如くである。

第　1　表

18° 老成日數	重合度	23° 老成日數	重合度	熟成度	ヴイスコース組成 纖維素	アルカリ	粘度
0	550	0	550	11	5.0	6.0	135
1	420	1	410	11	7.5	6.5	90—110
2	350						
3	290	2	280	11	7.5	6.5	30—45
4	240						
5	200	3	200	11	10	8.5	60
6	170	4	160	11	10	8.5	55 60
7	150	5	120	11	10	8.5	40

まず人絹紡絲に對する實驗結果をのべる。卽ち 18°C 及 23°C で種々な日數老成し得られた維維の强伸度を測定した。强伸度はガイドによる緊張程度によつて著しく影響されるからあまり極端な緊張度の變化を避け 2 種類のガイド位置に就て實驗を行つた。而して乾燥强伸度の測定は溫度20°C, 關係濕度 65% の狀態で行はれた。而して各々の數字は 10 本の絲に對する測定値の平均である。實驗結果は第 2 表及第 3 表の如くである。

第 2 表　人 絹 老 成 18°C

H_2SO_4 130,　Na_2SO_4 280,　$ZnSO_3$ 15,　45°C　H.Z. 10—11

紡速 75米/分

老成日數	重合度	纖度	乾燥強度	乾燥伸度	濕潤强度	濕潤伸度
0	550	133	1.50	27.6	0.83	36.1
0	550	130	1.64	17.4	0.79	27.6
1	420	146	1.46	28.3	0.70	42.3
1	420	133	1.37	30.5	0.71	43.5
1	420	135	1.60	25.7	0.84	37.7
1	420	131	1.90	21.5	1 05	30.3
1	420	126	1.60	26.4	0.89	37.6
2	350	144	1.93	24.0	1.19	33.0
2	350	133	1.41	31.7	0.75	45.7
2	350	132	1.49	26.8	0.76	43.1
2	350	140	1.45	25.2	0.73	38.9
3	290	124	1.62	27.7	0.96	40.4
3	290	129	1.89	25.2	1.06	37.3
3	290	130	1.89	24.2	1.05	39.8
4	240	151	1.49	28.5	0.83	42.6
4	240	135	1.68	27.4	0.93	44.4
4	240	130	1.71	26.2	0.93	39.7
5	190	153	1.52	23.8	0.78	25.8
6	170	134	1.42	24.3	0.70	33.2
7	150	143	1.26	24.0	0.66	37.5

第3表　人 絹 老 成 23°C

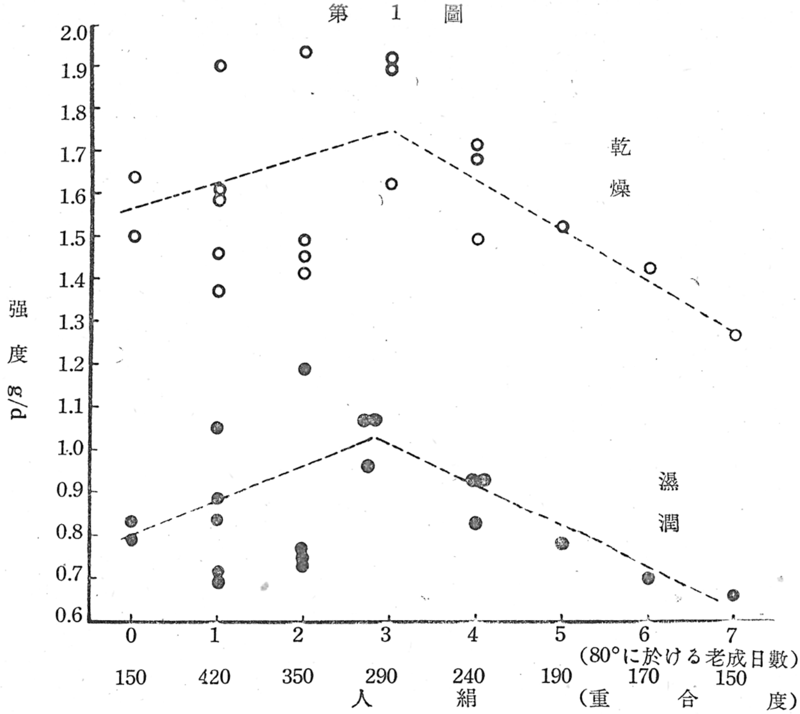
$H_2SO_4$130, $Na_2SO_4$280, $ZnSO_4$15, 45°C H.Z.10～11 75米/分

老成日數	重合度	纖度	乾燥強度	乾燥伸度	濕潤強度	濕潤伸度
0	550	133	1.50	27.6	0.83	36.1
0	550	130	1.64	17.4	0.79	27.6
1	410	127	1.33	21.6	0.66	31.4
1	410	141	1.58	24.4	0.89	31.7
2	280	136	1.76	26.2	0.96	38.9
2	280	145	1.79	26.8	0.93	36.2
3	200	133	1.55	30.4	0.79	48.7
3	200	133	1.52	27.0	0.81	45.7
3	200	136	1.65	26.3	0.83	35.2
3	200	135	1.53	25.3	0.82	34.1
4	165	137	1.66	22.3	0.88	31.6
4	165	136	1.56	31.9	0.83	31.3
5	125	117	1.62	24.5	0.65	28.3

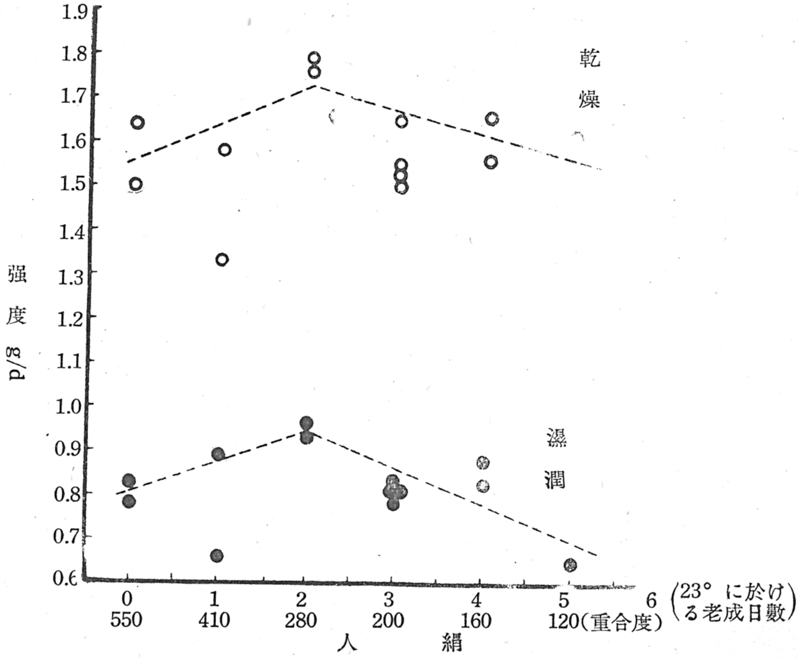
此の結果をみると，強度の上では無老成ヴイスコース纖維は前回の結果と同様に老成纖維に對して刻明に相異してゐる様には見へない。しかし重合度 550 から 120 に至る極めて廣い範圍に亘つて觀察すると何等か一つの傾向を見出し得る様にも考へられる。第1圖は第2表の結果を圖示したもので縱軸には乾燥及濕潤強度をとり橫軸には 18°C に於ける老成日數をとつた。之でみると此實驗條件下に於ては重合度 300 附近が乾燥及濕潤強度に對して最適なる條件であるかの様にみえる。偶然にも此の 300 なる重合度は當研究室に於て測定し前回に報告した本邦 20 工場のスフ重合度平均値 280 と殆んど一致する。

更に 23°C で老成した實驗に就てみると第2圖の様である。こゝでもあまり明瞭でないが目下の紡絲條件では重合度 300 附近に最適點がある様な

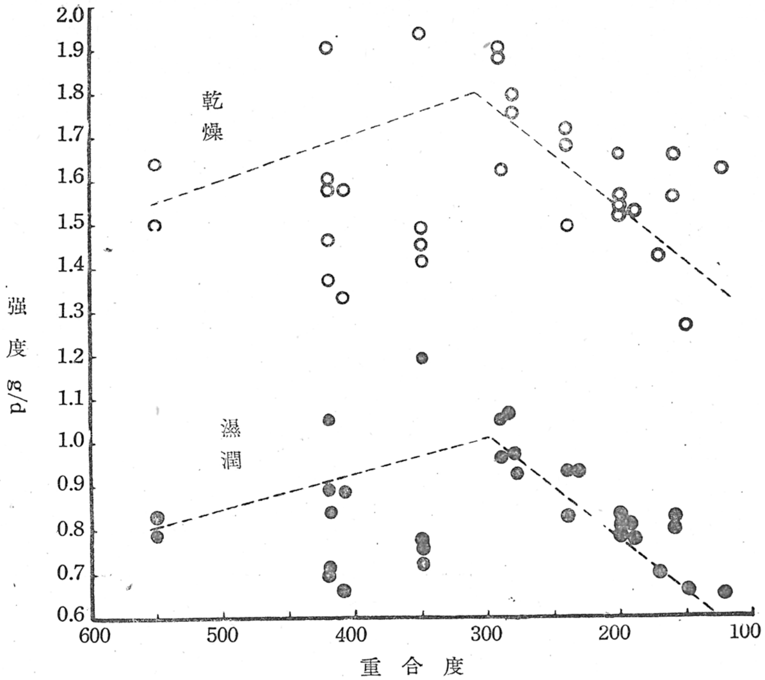
第　1　圖


2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
強度 g/d
乾燥
濕潤
0 1 2 3 4 5 6 7
(80°に於ける老成日數)
150 420 350 290 240 190 170 150
人絹
(重合度)

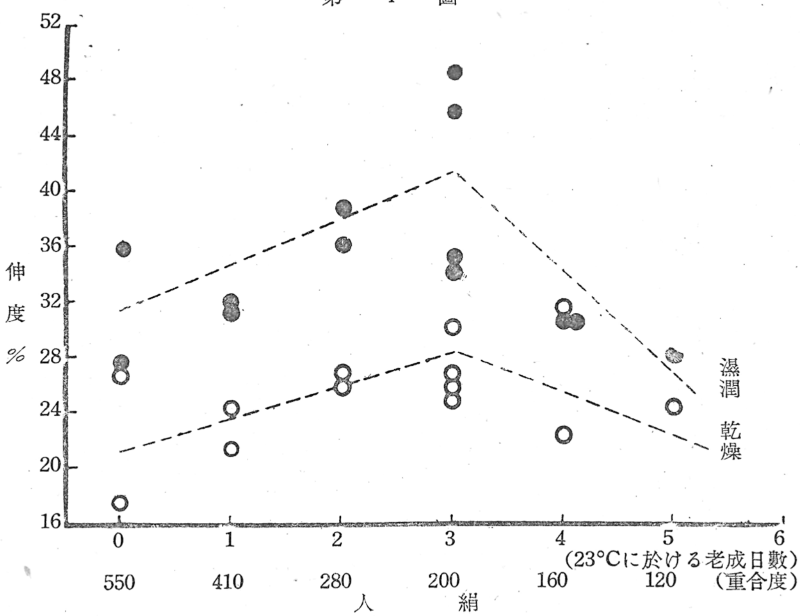
第　2　圖


1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
強度 g/d
乾燥
濕潤
0 1 2 3 4 5 6
(23° に於ける老成日數)
550 410 280 200 160 120(重合度)
人絹

第 3 圖


2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
強度 g/d
乾燥
濕潤
600
500
400
300
200
100
重合度

第 4 圖


52
48
44
40
36
32
28
24
20
16
伸度 %
濕潤
乾燥
0
1
2
3
4
5
6
(23°Cに於ける老成日數)
550
410
280
200
160
120
(重合度)
人絹

印象を受ける。しかし此の傾向は決して刻明なものでないことは此等の圖からも分るが，更に方式を更へて横軸に重合度をとり縦軸に乾燥及濕潤強度をとり，測定された全部の値をプロットしてみた。第3圖は夫である。重合度と強度との關係は全範圍を通じてあまり明確なものではない。但し重合度300以下に低下するとき乾燥及濕潤強度の低下して行く様な印象を受ける。此様な紡絲條件では重合度300附近が強度の上からみて最も良好な點である様に思はれる。此の様な傾向は伸度の上にも認めることが出來る。23℃老成の實驗に於ける老成日數と伸度との關係は第4圖の様である。同じ條件で紡絲された場合無老成纖維は必ずしも大きい伸度を示すものではない。之も強度と平行した關係のあることを印象附けることは興味あると思ふ。次にスフに關する實驗結果について述べやうと思ふ。第4表は夫である。前に述べた様に此場合二浴緊紡絲方法により紡絲した。紡絲浴組成は私達の常に述べる如く凝固力は大きいが分解力の少ない第一浴を用ひ第二浴には85℃の熱水を用ひた。強度，伸度の測定はセニメーターを用ひた。乾燥強伸度は溫度20℃，關係濕度65%の下で測定し單纖維10本の平均値を以て示した。

第4表　スフ 老成 23°C

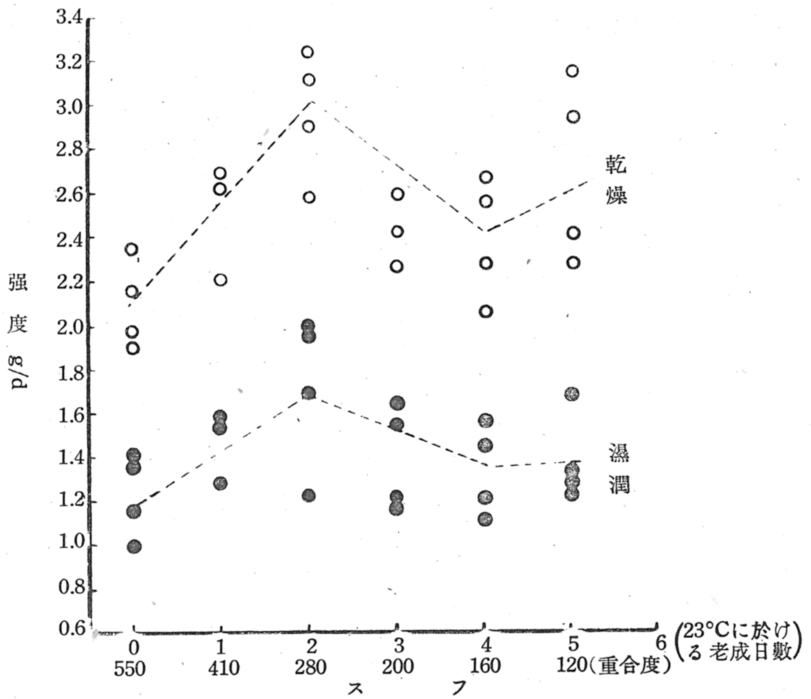
第一浴　$H_2SO_4$100，$Na_2SO_4$380，$ZnSO_4$ 15.45°C
第二浴　沸騰水，緊張30%　H.Z.11～12. 60米/分

老成日數	重合度	ガイド緊張	纖度	乾燥強度	乾燥伸度	濕潤強度	濕潤伸度
0	550	A	1.52	1.98	22.2	1.00	31.7
0	550	B	1.42	1.90	21.1	1.16	27.7
0	550	C	1.50	2.16	21.6	1.41	26.8
0	550	D	1.52	2.35	24.4	1.39	25.8
1	420	A	1.60	2.69	25.0	1.57	29.9
1	420	B	1.60	2.69	25.0	1.57	29.9
1	420	C	1.65	2.21	23.7	1 28	27.4
2	280	A	1.40	2.90	18.6	1.69	31.1
2	280	B	1.71	2.58	22.2	1.22	34.4
2	280	C	1.45	3.23	27.3	1.97	26.7

2	280	D	1.44	3.11	23.6	1.98	24.0
3	200	A	1.65	2.38	28.2	1.21	41.3
3	200	B	1.70	2.26	24.3	1.19	32.5
3	200	C	1.56	2.59	24.5	1.54	22.5
3	200	D	1.49	2.42	18.4	1.64	24.0
4	160	A	1.70	3.05	28.4	1.12	40.0
4	160	B	1.76	2.27	25.2	1.21	31.2
4	160	C	1.58	2.73	24.4	1.56	26.4
4	160	D	1.70	2.55	27.5	1.45	23.1
5	120	A	1.51	2.33	22.0	1.28	20.8
5	120	B	1.50	2.41	21.4	1.33	25.5
5	120	C	1.55	2.93	20.5	1.24	26.3
5	120	D	1.53	3.14	18.9	1.68	17.7

本實驗では第一浴を出た纎維のガイドによる緊張の種類を A. B. C. D の4種類とした。得られ實驗結果を圖で示すと第5圖の如くである。

第　5　圖



此場合も高重合度は强伸度の上だけでは刻明な特徴を示さない。寧ろ重合度300附近のものが乾燥及濕潤强度に於て最適な様な印象の方がより大きい様である。重合度100附近の極度に崩壞した纖維素分子でも概して良好な强伸度を示すことは注目に値する。但し之は纖維素含有量 10% の濃厚なる纖維素溶液であるが，粘度は普通のヴイスコースよりは低い。之よりも更に崩壞すると最早普通の紡絲方法では操作を圓滑の缺ぐに至る。

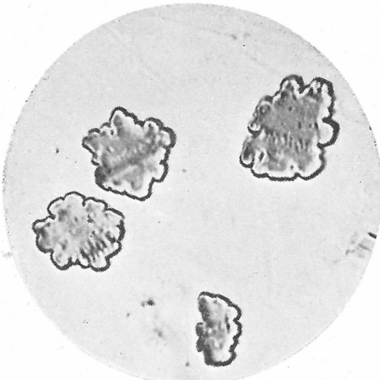
以上人絹及スフに關して行つた種々の實驗の結果から次の様なる事實を或程度の確實さを以て言ふことが出來る。卽ち纖維素の重合度を550から最低120に亘り廣範圍に變化してみたが强伸度に表れる影響は概して刻明なものではない。而してその間に傾向を見出そうとするならばいずれの實驗例に於ても現今實際に行はれてゐる紡絲方法では現今工業的に實施されている老成程度卽重合度300附近が最も優れている様に見へる。而して間違のない事實は前回に於て決論した如く通常の紡絲方法では無老成纖維の强伸度は適當老成纖維に比べて決して優れて居ないと言ふことである。また今回は報告しないが結節强度並に乾燥濕潤の强度の比も無老成纖維に對して明瞭に優れてゐるとは言へないことである。

扨て一昨年二浴緊張紡絲法の研究と同時に纖維の構成組織が紡絲條件によつて著しく影響され，之が纖維の强伸度と密接な關係のあることを報告した。舊來の一浴紡絲方法と比較して二浴緊張固定法に於ては分子配列の整へられた部分が非常に多くなり纖維の構成組織が大變變化することが知られる。

この組織の變化の起る原因に就ては之まで一つの推定を與へて來た。夫は纖維が緊張される瞬間に於ける凝固及分解の狀態が重大な意義を持つものである。我々は無老成ヴイスコースと老成ヴイスコースとを外面的に出來るだけ同一の條件で紡絲して來た。併し乍ら夫にも拘らず夫々ヴイスコースは紡絲過程に於て全く等しい經過をたどるとは考へられない。卽ち粘度は等しくとも纖維素濃度は著しく相異しアルカリ含有量も亦異る。更に分子量の大小がゾル或はゲルのコロイド化學的擧動並に化學分解の速度に對して必ずしも同一であるか否かも不明である。從つて老成程度或は分子

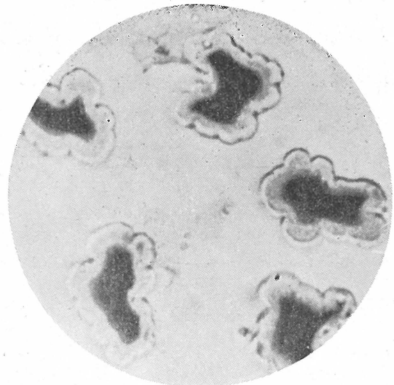
眞 寫　1.

舊 來 の 人 絹



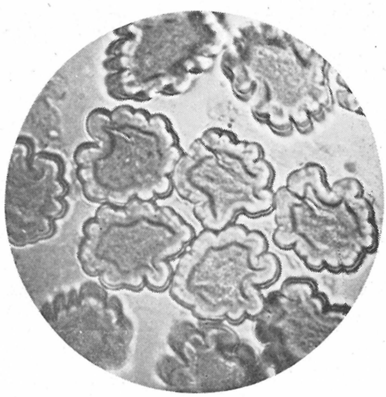
寫 眞　2.

二浴緊張ス・フ(昭14.7永田學士紡絲)



寫 眞　3.

最 近 の 市 販 ス・フ

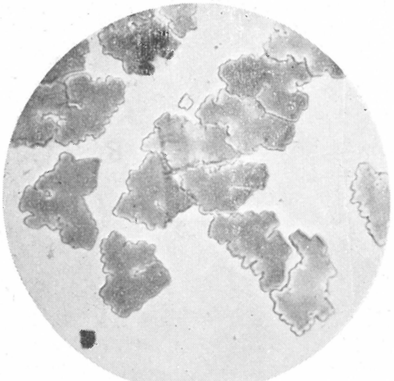


量の異る纖維素溶液の擧動に對しては尙基礎的に檢討せねばならぬ點が多い様に思はれる。之は上の方法で得られた纖維の斷面を見ることによつても想像される。私達は上に紡絲した約70數種類の纖維の全部に就て斷面を作成し其組織を顯微鏡的に調べて見た。その結果一つの規則的な傾向のあることを知つた。玆には代表的な數種に就て之を說明しようと思ふ。

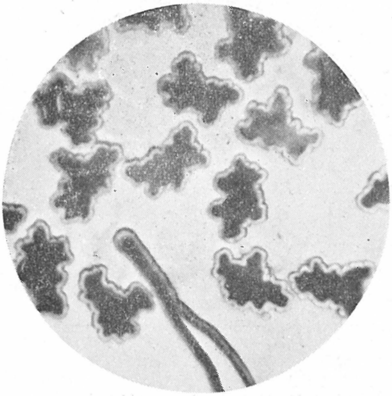
寫眞4は種々な程度に老成されたヴイスコースから得られた人絹の斷面

寫眞 4.

種々な程度に老成されたアルカリ纖維素から得られたヴイスコースを紡絲して作つた人造絹絲の斷面寫眞

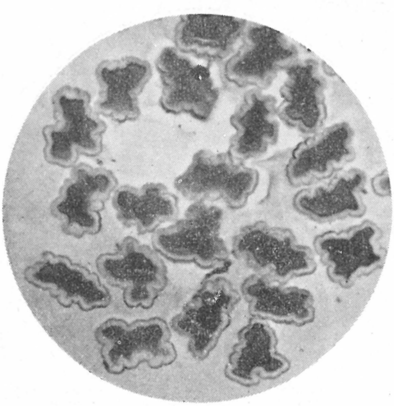


a. 無老成 重合度550 皮層は極めて薄い

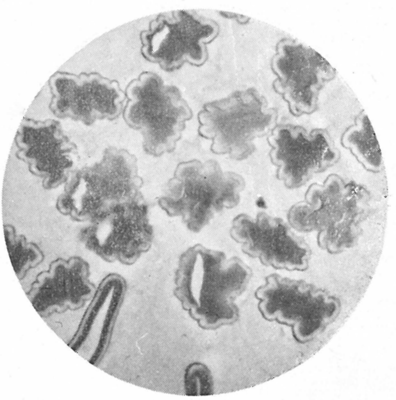


b. 老成1日 重合度410

c. 老成2日 重合度280 皮層厚し



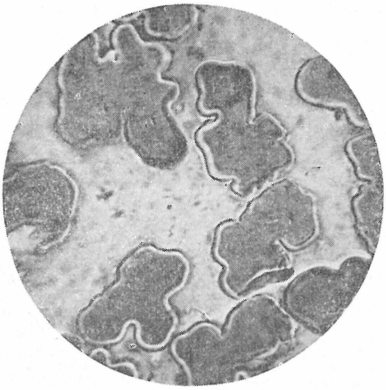
d. 老成3日 重合度200



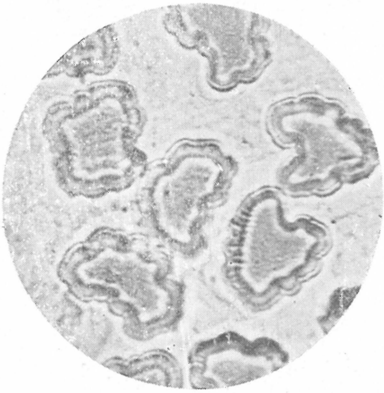
e. 老成4日 重合度160 裂孔現る

寫 眞　5.

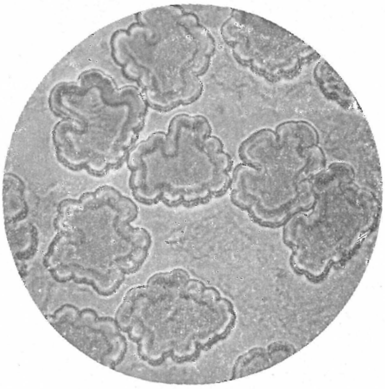
種々な程度老成したアルカリ纎維素から得られたヴイスコースを二浴緊張固定法で紡絲して作つた纎維の斷面



無老成 重合度500 皮層薄し



老成 1 日 重合度410



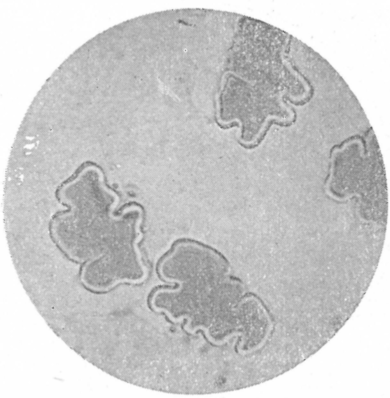
老成 2 日 重合度280 皮層極めて厚し

老成 3 日 重合度200

老成 4 日 重合度160 裂孔現る

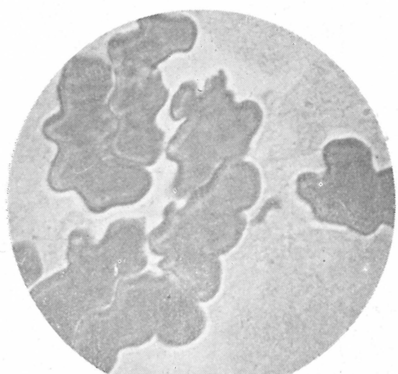
寫 眞　6.

緊張を異にする無老成ス・フの横斷面
緊張の度は A＜B＜C＜D である



A

B

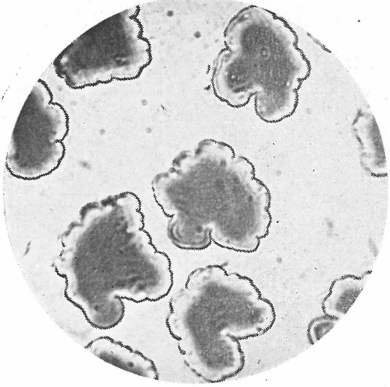


C

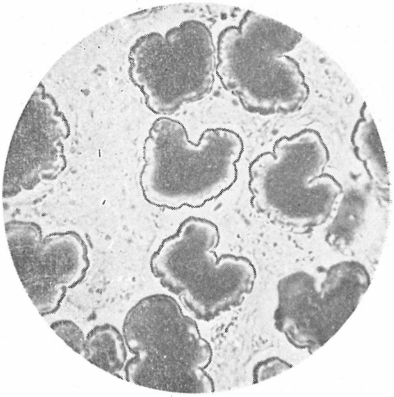
D

寫眞　7.

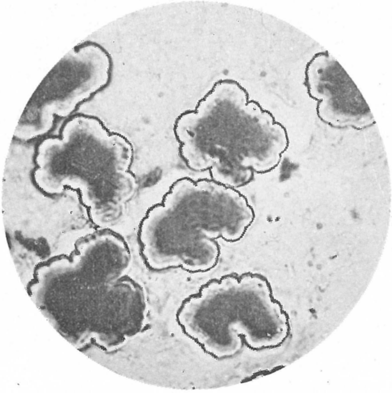
緊張度を異にする老成ス・フ（23°C2日）の横斷面
緊張の度は A＜B＜C である



A



B



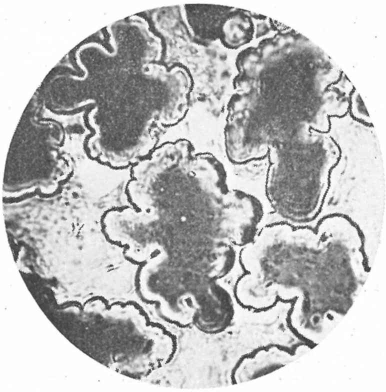
C

寫 眞　8.

二重緊張紡絲纖維に於ける皮層の偏在

無 老 成

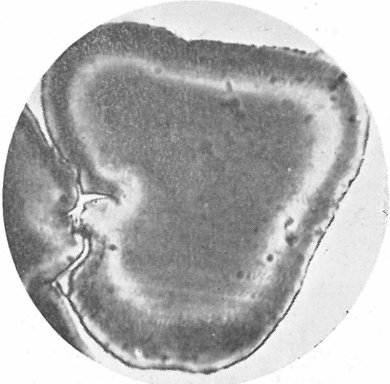
ヴイスコース組成 纖 維 素 5.0 アルカリ 6.0



老成23°C2日

ヴイスコース組成 纖 維 素 6.0 アルカリ 6.0

寫 眞　9.



無老成　重合度550

ヴイスコース組成 纖 維 素 8.5 アルカリ 6.0

特殊紡絲方法によりて紡絲する。

寫眞である。無老成絲の組織は特に顯著に相異し皮層は薄い。

寫眞5はスフに於ける結果である。此の場合二浴緊張固定を行つてゐるので纖維の外皮は人絹の一浴紡絲の場合より厚いが，無老成ヴイスコースから得られたものは皮層の生成が薄弱である。

寫眞6及7に示す様に皮層の生成狀態は緊張の程度によつて相違しない。また第8圖 a及 bの様に二浴緊張法で行はれた無老成及老成纖維では或特別の條件の下に皮層の偏在することが認められる。

寫眞9は特殊紡絲法（銅アンモニア絹絲類似紡絲法）に依る無老成絲の橫斷面であるが，この場合皮層の生成狀態が全く趣を異にしてゐるのは興味あることである。此の研究に就てはいずれ別に報告する豫定である。

扨て上に報告したところから老成の程度が纖維の性質に如何なる影響を及ぼすか，また通常の紡絲方法に於ては老成度の異つたヴイスコースがどの様な擧動を示すかに就て推定し得る材料が與へられると思ふ。無老成の效果を出來るだけ充分に發揮せしめることは何れにしても重大である。我々は無老成ヴイスコースの實際の取扱ひに就て種々な研究を行つて居る。之は別の機會に報告したひと思ふ。

本研究をすゝめるにあたり種々御援助を賜つた化學研究所平林學士に感謝の意を表する。

1) 喜多，富久，斧原，理研彙，**5**, 423（昭3）纖工，**4**, 113, 235（昭3）其他
2) 永田，本講演集第3輯9（昭14）
3) 堀尾，永田，工化，**42**, 752, 755（昭14）
4) W. Schieber, Zellwolle, **10**, 266 (1939), Mell. Textilber. **20**, 617 (1939)
5) H. Dolmetsch, Zellwolle, **10**, 219, H. Dolmetsch u. Fr. Reinecke, ibid, 299 (1939)
6) O. Eisenhut, Mell. Textilber. **20**, 625 (1939), Zellwolle, **10**, 261 (1939)
7) H. Staudinger u. I. Jurisch, Mell. Textilber., **20**, 693 (1939), H. Staudinger u. Fr. Reinecke, Kunstseide **21**, 280 (1939), H. Staudinger u. A. W.Sohn, Mell. Textilber., **21**, 205 (1940)

所　　感

小　寺　源　吾

私が斯ういふ席でお話を致しますことは，甚だ不釣合の様に存じますが，こゝへ私が引ツ張り出されました譯は，喜多先生，櫻田先生其他學問ある人々のお話と，無學な商人の話と，どれ位違ひがあるか，それを實驗されようとのお考へからと存じます。本日は防空演習の最中であるにも拘らず，皆様が斯様に多數お集りになつたことは，私は心中驚いてゐる次第でございます。本日の講演會は第一回となつて居りますが，これは日本化學纖維研究所と有機合成化學研究所との共同主催の講演會が第一回であるといふ意味で，日本化學纖維研究所の講演會としてはこれ迄既に數回開かれてゐるのでありまして，私はいつも拜聽致すのであります。しかし，どうも私には解らん話が多々あるのでありますが，却々深切な御研究を克くされてゐるものであると喜んでゐる次第であります。私は前年も慥か此處で申し上げたことと思ひますが，無學な自分達が斯ういふ席に出てはいけないのではないか，と思ひも致しますが，しかし例へば本願寺の說教に致しましても聽く人は全部解る人が來るかといふと，そうではなく，解らん人も來る，解らんが聽くといふのは，やはりこれも信心があるからで，聽こうとすることは卽ち信者の證であります。私も解らない乍ら信者であるとお考へ願ひまして，此の席に出ることをお許し願ひ度いと思ひます。

勿論私が申し上げるまでもなく，此の度の防空演習は非常に眞劍にやつてゐられる，念を入れてやつてゐられると云ふことは，時局の重大さを物語るものでありまして，佛印進駐と云ふ様な事から，日本は有力なる國々と容易ならぬ關係に立ち至つてゐる。暗雲が低迷してゐるといふ様な狀態で御座居ます，此の雲を取り除こうと努力が續けられてゐるのでありますが，却々巧く行かず，或は近く其の責任者が身を引くと云ふ様な噂もある

次第で，兎に角開闢以來の國難に逢着してゐると思ふのであります。斯様な情勢の中にありまして，纎維産業は非常な場面に遭遇しております。

綿紡績に致しましても，大變な命令を受けて居りまして，五割位は休んでくれ，休むのですから寄宿舎を提供してくれ，工場を軍需産業に貸してくれ，或は2.3割を閉めてくれ，等と云はれております。人絹，ス・フ工業は綿紡績の様に，うまく行くか否か，疑問でありますが，同様に大きな問題にぶつかつてゐるのであります。勿論是は時局が要請するものでありまして，我々と致しましても高度國防國家建設の爲には，出來るだけの努力はして見たいと考へて居るのであります。此の様な時代になりまして，棉が來ない，毛が來ない，となりますと，人造纎維，合成纎維等で，不足纎維を補つて行くと云ふ譯でありますが，却々非常な事であると思ひます。で，化學纎維は斯様な時局になつて此の方，政府も民間も非常に力を入れて參りました。尤も伊藤萬さんのお力で日本化學纎維研究所が出來ましたのは，事變前でありますが，事變後になりましては，東洋紡のお力に依るこの有機合成化學研究所，更に中央には政府の力添で日本合成纎維研究協會と云ふ様な立派な機關が出來たのであります。誠に研究の態容は揺ぎ無く出來ております。そして外は空襲訓練を行はねばならんと云ふ，荒んだ天地であるにも拘らず，此處は研究報告を靜かに聽くと云ふ平和な世界であります。しかし此の別世界で研究されました纎維は，必ずしも平和時ののものでは無く，國を救ひ民を救ふと云ふ底のものでなければならぬと存じます。

繰り返し申し上げる様ですが時局は正に緊迫しております。何んでも近衛さんはラヴレターを海の彼方の人に送つたさうでありますが，戀文もあまり遠くに持つて行つては熱を喪ふのか，どうも返事はハツキリしない様であります。然らばどうなるか，その結果は解りきつてゐると思ひます。第三國よりは資材が全然入つて來ない，こう云ふ具合だと所謂「ジリ貧」の狀態です。これを救ふには大きな外科手術をしなければなりません。此の手術を行ふには，今日はちよつと具合が悪い，明日はちよつと風邪引いたと云つて，ずるずる延ばしておりますと，これから冬に向つて益々病狀

は悪化するのは解りきつております。

殊に衣食住の問題はうかうか出來ない程切迫して居ります。就中『衣』の問題は萬人の生活上深刻な問題でありますから之が生產供給に當る者は特に衣に對する一般巷の聲を注意し不斷に硏究を進め，萬人の滿足するやうな物を製つて出す事が必要かと存じます。

現に私も此間散髪屋の若い者が話してゐるのを聽いたのでありますが，其話によると子供が三人あるが其れに着せるものが悪くてかなはん。其内の小學生の子供の爲めにスフのパンツを買つてやつた處が忽ち二三日にして破損してしまつたので，家內が繕つてはかせはかせしたが結局十日とは持たなかつた。又運動會で半足袋が要ると云ふのでさがし求めて買つてやつたが練習中に破れて了ひ肝腎の運動會の日には裸足で走つたと云ふ事です。又散髪屋の主人もタオルの品質が實にひどい上，年に數本しか貰えない。あの樣に糸數が少く豆の洩る樣なタオルを年に數本しか配給されないのではとても商賣がやつ行けないと愚痴をこぼしてゐました。

又先日驛で見たのですが或人の穿いてゐる靴下がぼろぼろになつてゐる，縞目の所が皆んな破れてゐる。どう云ふ編方をしたのか知りませんがあんなひどい靴下を見たのは始めてです。

此樣に現在巷には相當ひどいものが尙出て居る樣で一般消費者の不平も度々耳に致します。現在の臨戰體制が何時まで續くか又何處まで强化されるか存じませんがかうした纎維品に對する巷の不滿を放つて置くと大變な事になりませう。 かうした悪い狀態を一日でも早く匡し， 一般の人達の『衣』に對する不安を消してやる事が我々の責務なのでありますが， 此爲には學理的硏究や實驗も結構ですが同時に巷間に存する不平不滿の聲をも充分聽いて品質改善に努力せねばならぬものと存じます。

此重大時局は到底一年や二年では終熄するとは存じませんが，さうなればなるほど一層民衆生活の安定を計る事が必要でありますから我々も深く被服原料改善の重大責務を自覺し，今後共益々努力致し度いと存じます。

私には解らん點も多いのですが，何分硏究の方も御進捗せられる樣にお願ひ致したいと存じます。私共も出來るだけは及ばず乍ら御協力致したい

と存じてゐます。そして少くとも「衣」の問題については國内に不安なきに致し度いと存じます。

とりとめもない話を致しましたが，此の邊で打ち切ることが，皆様の御研究に御協力致す所以と存じますので，私の話はこれで終ります。（了）

過去一年間に發表した報告の概要

昭和15年 (1940) 11 月より昭和 16 年 12 月迄

過去一年間に發表した報告の概要

昭和15年(1940)11月より昭和16年12月迄

過去一年間に日本化學纖維研究所及有機合成化學研究所關係の仕事として種々の學術雜誌に報告の掲載されたものゝ内容の概要を抄錄した。各報告は下の如く分類して配列した。報告總數 52 である。また過去一年間に發表された講演，綜說，時評を別に附記した。

1, ヴイスコースに關する研究
2, 醋酸纖維素に關する研究
3, 種々の纖維素誘導體製造に關する研究
4, 種々の化學纖維に關する研究
5, パルプ及纖維素原料に關する研究
6, 纖維素及其誘導體に關する基礎的研究
7, 纖維素及其他の纖維狀物質に關する X 線圖的研究
8, 纖維の機械的性質に關する研究
9, 合成高分子化合物に關する研究
10, 有機合成化學に關する研究
11, 歐 文 報 告
學術報告合計
附, 講演，綜說，時評等

1, ヴイスコースに關する研究

1, 人造纖維の濕潤强度の溫度による變化に就て

小 西 行 雄

人造纖維に就て吾々の經驗し得る材料力學的變化は纖維の構造に影響された見掛けのものに過ぎないこと，及び吾々は纖維の構造を離れた人造纖維の性質に關しては材料力學的に經驗するところがなく，從つて假令夫が模型的には完全彈性を持つとしてもいけない理由はないと言ふ見解を主な基礎とした假說をたて，之によつて說明し得られる多くの事實の集積によつて此の假說の證明を試みたことがある。(工化，昭 13, 41, 897, 899, 902, 纖工，6, 14)。此處で述べ樣とするのは，やはりその假定で說明せられる一現象で，人造纖維の濕潤强度の溫度變化を扱つた。人造纖維の濕潤强度は溫度

の上昇と共に減少する。此の結果より再生纖維素型人造纖維の融解點が求められる。（工化，1941，44，455）

2，喜多源逸及その共同研究者のヴイスコースに關する研究，第 91 報

小　西　行　雄

人造纖維の濕潤强力の增進を目的として，チオ尿素フオルムアルデヒド初期縮合物で處理する際の處理液の常溫に於ける pHと處理物の濕潤强力との關係を調べた。この關係は美しく成立するが，處理液への添加物の種類によつて顯著に違背する場合がある。

オレイン酸アンモン添加の場合はこれに屬し得て，處理物の濕潤强力はその處理液の pH から期待されるより遙に高い。

チオ尿素フオルムアルデヒド縮合物によつて人造纖維を處理して，その濕潤强力を著しく高め得ることに就ては曾て報じた。（工化，昭和 13，41，226，515）。此處に述べたのはそれに續くものである。一體尿素フオルムアルデヒド型の縮合は一般に pH に影響されるから，人造纖維をチオ尿素フオルムアルデヒド縮合物で處理して顯れる濕潤强力の變化も亦恐らくは處理液の pH に影響せられる所があらうと思はれる。こうした考へから實驗を行つた。

實驗結果は次表の如くである。

pH の調節劑			pH	F(kg/2cm)
鹽化アンモニウム溶液	(20%)	1.3cc	3.7	17.5
〃	〃	1.0cc	3.8	17.7
〃	〃	0.5cc	4.1	17.9
添加物なし			5.8	14.1
苛性カリ溶液	(5 %)	0.04cc	6.8	10.8
〃	〃	0.08cc	8.2	10.2
〃	〃	0.12cc	9.3	10.6
〃	〃	0.30cc	10.1	13.0
〃	(20%)	0.3cc	10.7	14.4
〃	〃	0.6cc	11.1	14.9
〃	〃	1.2cc	11.6	15.6
〃	〃	1.8cc	11.8	16.5
グリココル		0.1g	4.5	17.1
燐酸アンモニウム	(20%)	0.5cc	4.8	15.2
燐酸ソーダ		0.2g	7.4	10.1
〃		0.4g	7.8	10.1

三エタノールアミラン (60%)	1.2cc	8.8	11.1

(工化，昭 16，44，457)

3，喜多源逸及その共同研究者のヴイスコースに關する研究，第 92 報

小　西　行　雄

本報では綛の狀態にある人造絹糸にチオ尿素フオルムアルデヒド縮合物處理を施した結果に就て述べそれに關聯しこの處理の實施條件に觸れた。處理物は强力，彈性率に於て增加してゐるのは豫想通りであるが，また水による膨潤性が殆ど完全に失はれてゐることは注目すべきである。これ等の結果の數値を用ひ，チオ尿素フオルムアルデヒド縮合物處理による人造纖維の濕潤時の材料力學的性質の向上の機構を論じた。

結果は次表の如くである。但し表中符號 Ft は被處理物として 120 デニールの糸を用ひた時の處理糸の乾燥時（關係濕度 70%）の强力，Fn は水中に於ける糸の强力，εt は目盛 1cm が 19.6g，伸度 2% に當る方眼紙上に描いた乾燥糸の强力～歪曲線の原點に於ける tan の値，εn は濕潤時のそれである。また a は無水纖維に對して表した水分含有量である。

初期縮合物溶液の pH	pH の調節劑	Ft (g)	Fn (g)	εt	εn	a (%)
4.1	NH_4Cl	232.0	182.5	6.28	2.18	8.6
4.8	$(CH_4)_2HPO_4$	220.6	148.8	6.14	1.31	10.0
5.8	なし	212.8	140.0	5.85	0.76	10.7
7.8	Na_2HPO_4	194.2	110.2	5.24	0.46	11.8
9.1	KOH	204.2	119.7	5.65	0.50	11.1
10.7	〃	223.0	147.1	6.49	0.97	10.0
11.8	〃	230.0	166.0	6.61	1.80	9.0
オレイン酸アンモニウム添加		225.2	182.1	6.22	1.74	8.7
未處理物		170.2	85.1	5.76	0.21	15.0

(工化，1941，44，458)

2，醋酸纖維素に關する研究

4，有機液體に依る醋酸纖維素の安定化處理に就て

谷　口　政　勝

(1) 醋酸纖維素を諸種の有機液體中に浸漬，或は溶解處理を行ふ事に依り，或は醋化浴を沈澱に先立ち，豫め有機液體で稀釋して置く事に依り其結合硫酸量を減少し得

る事を實驗に依り確めた。尙この安定化効果は處理溫度の高い程大きい。(2) かゝる有機液體に依る處理に於ては通常の安定化方法，例へば稀酸煮沸或は加壓蒸煮處理等と異なり，結合硫酸の多い醋酸纖維素に就ても處理中醋酸基の離脱は殆ど起らない。(3) 有機液體處理に依る安定化機構に關しては，醋酸纖維素中の遊離の硫酸が重要な役割を演じ，これを洗滌に依り完全に除いたものに就ては安定化効果は殆ど認められない。(工化 1941，44，157)

5，スルフオ醋酸を接觸劑とせる纖維素の均一系醋化實驗

櫻田一郎・谷口政勝

纖維素の通常の醋化浴，無水醋酸―醋酸―硫酸―浴に於て豫め硫酸を無水醋酸と加熱反應せしめて全部これをスルフオ醋酸に變ぜしめた後，卽ち無水醋酸―醋酸―スルフオ醋酸―浴に依り醋化實驗を行つた。斯くすることに依り浴中に遊離の硫酸は全く存在せず，從て醋化反應の過程中纖維素の崩壞は可及的防止し得るであらう。又得られた醋酸纖維素の結合硫酸量は僅少であらうとの豫想の下に本實驗を試みた譯であるが，大體所期通りの結果を得た。又稀釋劑として醋酸の代りにクロロフオルムを用ひると著しく反應速度を高め得ることを認めた。尙纖維素試料としてはチツシユ紙及び工業漂白程度のラミー纖維を使用した。(工化，1941，44，163)

6，高濃度硫酸の醋化浴に依る第 1 次アセトン可溶性醋酸纖維素の製成

谷　口　政　勝

本報告を“第 1 次アセトン可溶性醋酸纖維素の製成に關する研究”の第 3 報とする。

通常の纖維素の醋化浴たる無水醋酸，醋酸，硫酸浴に於て硫酸を可及的高濃度に用ひて適當な時間醋化を行ひ，得たる醋酸纖維素を有機液體にて安定化處理を行ふ事に依り簡單にアセトン可溶性醋酸纖維素を製成し得た。之は高濃度硫酸の醋化浴に依り，先づ醋酸硫酸纖維素を生成し後安定化に依り硫酸基のみ除けば通常の三醋酸纖維素の加水熟成と等しい効果が得られるであらうと云ふ考へから出發したものである。尙製品のアセトン溶液に關し其粘度を測定した所通常のアセトン可溶性醋酸纖維素より遙に高粘度を示し，高濃度硫酸の使用に依る重合度低下の憂ひは全然無かつた。(工化，1941，44，165)

7，醋酸纖維素の乾燥中に生成する遊離硫酸の問題

谷　口　政　勝

結合硫酸を有する醋酸纖維素は單なる乾燥に依り多量の遊離硫酸を生成する。その生成の程度は，「(1) 原試料の結合硫酸量の多寡には殆ど關係なく，(2) 乾燥溫度が最も著しい影響を與へる。例へば常溫 (20°C) で眞空乾燥したものは微量の遊離硫酸を生成するに過ぎぬが，これを 80°C で乾燥すると結合硫酸の半ば以上は遊離する。(3) 又乾燥の際試料の最初の水分含有量が少い程遊離硫酸の生成の程度は小さい。」尙斯かる乾燥中に生成する遊離硫酸の量から見れば，爾後の常溫貯藏中に生成する遊離硫酸の量は殆ど問題にならぬ程僅少である。尙遊離硫酸と同時に遊離醋酸も生成するがその量は比較的僅少である。次にかゝる遊離硫酸の生成の醋酸纖維素の性質に及ぼす影響を調べ次の事實を認めた。(1) 遊離硫酸が生成すると試料の融點を著しく低下させる。(2) アルカリ鹼化法に依り測定した醋酸價が遊離硫酸の量だけ大きく出る。(3) 有機液體處理に依る醋酸纖維素の安定化効果に遊離硫酸の存在が大きな役割を演ずる。(工化 1941, 44, 953)

8，第一次醋酸纖維素の醋酸價の分析に就て

谷　口　政　勝

醋酸纖維素の醋酸價の分析に關しては，從來數多くの方法が提案されてゐる。しかるにその分析方法の異なるに從ひ，異る結果の得られた場合が屢々報ぜられ，しかもその原因は餘り明かにされてゐない。著者等はこれ等數多くの醋酸價分析法の中，比較的代表的と考へられる酸鹼化水蒸氣蒸溜法，酒精カリに依る鹼化，KOH 水溶液に依る鹼化，アセトン溶液のアルカリ鹼化に依る 4 方法を用ひ，第一次醋酸纖維素及びその安定化試料に關し醋酸價の測定實驗を行ひ，各分析法の檢討考察を行つた。その結果を要約すると次の如くである。

1 安定化處理に依り結合硫酸を除去した醋酸纖維素に就ては各方法に依りよく一致した醋酸價測定値を示すが安定化しない試料の醋酸價は分析方法に依り一定の特徵ある異常性を示す。2 從て醋酸纖維素中の含有硫酸が醋酸價の分析値に異常性を與へることは明かである。これは，(i)酸鹼化に依ては (結合醋酸)，(ii) 酒精カリ及びKOH水溶液の鹼化に依ては (結合醋酸＋遊離硫酸)，(iii) アセトン溶液のアルカリ鹼化に依ては (結合醋酸＋遊離硫酸＋結合硫酸の大部分) が醋酸價として定量されるからであり，從てその順序に醋酸價は異常に大きく得られる。3 結合硫酸はアルカリに依り鹼化されない。從て安定化に依り結合硫酸を除いた試料の醋酸價は安定しないもののそれより大きい。上述の結果より第一次醋酸纖維素の醋酸價を正確に求めるには，酸鹼化法に依るか或は試料を充分水洗して遊離硫酸を除去した後にアルカリ鹼化法に依りて分析を行へばよい。アセトン溶解法は結合硫酸を多かれ少かれ遊離し，これがアルカリを消費するから不適當である。(工化 1941, 44, 956)

9，纖維狀第一次アセトン可溶性醋酸纖維素の製成

櫻田一郎・谷口政勝・森田武雄

従來系統的研究を續けて來た著者等の纖維素の不均一系醋化實驗は，總て無水醋酸—ベンゾール—硫酸—浴を豫め加熱處理に依り無水醋酸—ベンゾール—スルフオ醋酸—浴に變へた後これを行つた。今回はかゝる加熱處理を行はないで，即ち無水醋酸—ベンゾール｜硫酸—浴に依り纖維素の不均一系醋酸化實驗を行ひ，從來の結果と比較考察した。それを要約すると次の如くである。

1，醋化反應速度： スルフオ醋酸を接觸劑に用ひた場合は大體その濃度に比例して反應は增大したが，本實驗に於てはかゝる傾向は認められず，寧ろ最後の醋化生成物に到達する速度は硫酸濃度の低い浴に依る方が大であつた。これは硫酸はスルフオ醋酸と異なり，それ自身もエステル化反應に參加するためと考へられる。

2，アセトン溶解度： スルフオ醋酸を接觸劑に用ひた場合は，生成物のアセトン溶解度は接觸劑の濃度には殆ど無關係に，單に生成物の醋酸價と共に順次增大し結局三醋酸纖維素に於て最大の値を示し， 即ちアセトンに 100% 可溶の生成物は得られなかつた。所が本實驗に於ては，醋化浴中の硫酸濃度の增大と共に生成物のアセトン溶解度は順次增大し， 硫酸濃度が纖維素 10g に對し 1.2cc以上の醋化浴に依てはアセトンに大體 100% 可溶性の醋酸纖維素が得られた。 且その溶解度—反應時間曲線は常に極大曲線を示す。かゝる兩者の大きな差異は，スルフオ醋酸浴に依る醋化反應生成物は，（三醋酸纖維素＋纖維素）→ 三醋酸纖維素なる過程を辿るのに對し硫酸浴に依ては，（醋酸，硫酸纖維素＋纖維素）→ 醋酸硫酸纖維素 →（三醋酸纖維素＋醋酸硫酸纖維素）→ 三醋酸纖維素なる過程を辿るのに基因すると思はれる。 即ちその中間過程に均一に部分醋化された生成物に近いものが得られ，この傾向は硫酸濃度の大なる程著しいから上述の現象が生ずるのであらう。（工化 1941，44，958）

10～14，化纖式醋酸人造纖維製造に關する研究

櫻田一郎・古川武彥・道堯繁治・陶山英成・橫幕之夫

I， 醋酸人造纖維製造の種々の方法と化纖式の特徴（人絹界，1941，9，53）
II，醋酸化前處理の重要性（人絹界，1941，9，110）
III，前處理，醋酸化並に試驗法の大要
第一段前處理に關する研究（人絹界，1941，9，168）
IV，第二段前處理に關する研究（人絹界，1941，9，341）
V， 第三段前處理に關する研究（人絹界，1941，9，400）

3，種々の纖維素誘導體製造に關する研究

研究中なるも發表せる報告なし。

4，種々の化學纖維に關する研究

15, ポリヴイニルアルコール系合成纖維製造に關する研究（第 1 報）
ポリヴイニルアルコール水溶液の濕式紡糸に關する研究

李升基・川上博・吉増欽太

ポリヴイニルアルコール水溶液の濕式紡糸を行ひ，これに適當な硬化處理を施せば强伸度の非常に優れたしかも濕潤强力/乾燥强力 60% 以上の合成纖維を簡單に製造し得る事は既報の如くである。(本會講演集第，4輯，51)。

本實驗に於ては紡糸浴組成を種々變更し，ポリヴイニルアルコールの水又は稀アルカリ溶液の紡糸の難易，出來た纖維の强伸度等を調べたが，ポリヴイニルアルコール水溶液の場合は中性鹽水溶液の紡糸浴が最も紡糸し易く，硫酸 150g/l 位に於てやゝ紡糸し難く，250g/l になれば明瞭に紡糸困難になる。

ポリヴイニルアルコール稀アルカリ溶液の場合は紡糸浴中の硫酸 250g/l 位に於て始めてやゝ紡糸困難となるが，しかも水溶液の場合に較べると遙に容易である。

ポリヴイニルアルコール水溶液或は稀アルカリ溶液何れの場合に於ても好適條件に於て紡糸した纖維は 3g/d 以上の乾燥强度，20% 以上の乾燥伸度を示す。紡糸の際に强く緊張した纖維は弱い緊張しか與へて居ない纖維に較べて强度が大きく，明瞭に緊張効果を示す。尙硫安＋硫酸の紡糸浴の場合は他の何れの浴よりも纖維の伸度が著しく大きい。(工化 1941, 44, 227)

16, ポリヴイニルアルコール系合成纖維製造に關する研究（第 2 報）
ポリヴイニルアルコール水溶液とヴイスコースとの混合紡糸に關する研究

李升基・川上博・吉増欽太

ポリヴイニルアルコール系合成纖維の軟化點を高め，溫水に對する性質を改良する爲にポリヴイニルアルコールの稀アルカリ溶液とヴイスコースとの混合紡糸を行つた。その結果出來た纖維中の纖維素量が約 20% 位迄はポリヴイニルアルコール稀アルカリ溶液の單獨紡糸したものに比べて，纖維の强度を少しも弱める事なく簡單に混合紡糸する事が出來た。出來た纖維は纖維素量の增加と共に軟化點が可なり高くなる。溫水に對する性質も幾分はよくなつて居るが，著しくは改良されて居ない。纖維中の纖維素含量が 30% 以上になると纖維の强度は急激に減少する。しかしこの場合軟化點や，溫水に對する性質は著しくよくなる。(工化 1941, 44, 231)

17, ポリヴイニルアルコール系合成纖維製造に關する研究（第 3 報）
ポリヴイニルアルコールとアセトアルデヒドの縮合物の乾式紡糸に關する研究（豫報）

李 升 基・川 上 博

ポリヴイニルアルコールとアセトアルデヒドとを硫酸又は過鹽素酸を觸媒として縮合反應を起さしめ，出來たポリヴイニルアセトアセタールをアセトン又はクロロホルムに溶解して乾式紡糸を行つた。纎維は强度約 1.0g/d が最高であつて，伸度は 120～130% にも達する。この纎維を低温伸長すると强度が最高 1.8g/d 位になり，伸度も 30% 前後になる。そして低温伸長した纎維は伸長率の彈性度，ヤング率等が低温伸長を行はない纎維に比べて遙によい。しかし乾式紡糸法に依り作つたポリヴイニルアセタール纎維は現在の處ポリヴイニルアルコールを濕式紡糸してフオルマリン處理を行つたポリヴイニルアルコール系合成纎維に比べて强度その他に於て遙に劣つてゐる。(工化 1941, 44, 234)

18, ナイロン並に其類似化合物の合成に關する研究 (第1報)ナイロンの合成

目代渉・石原正夫・森下長左衛門・小田良平

アメリカのデュポン會社より發表されたる新合成纎維ナイロンの原料たるヂカルボン酸主としてアヂピン酸及びヘキサメチレンヂアミン主としてヘキサメチレンヂアミンを夫々シクロヘキサノールより合成する方法を詳細に檢討し更にナイロンと同等の合成纎維を製造せり。(理研彙報 1940, 19, 1448)

19, ナイロン並に其類似化合物の合成に關する研究(第2報) 脂肪屬ヂアミンと二硫化炭素との反應

目代渉・石原正夫・森下長左衛門・小田良平

ヘキサメチレンヂアミンと二硫化炭素とを縮合せしめてポリチオ尿素型の新合成纎維の得らるる事を發見せり。(理研彙報 1940, 19, 1466)

20, ナイロン並に其類似化合物の合成に關する研究(第3報) アヂピン酸ヂニトリルの合成

目代渉・石原正夫・森下長左衛門・小田良平

アヂピン酸にシリカゲルを觸媒として氣相に於てアンモニヤを作用せしめて 70～75% の收量にてアヂピン酸ヂニトリルの得られる事を證明せり。(理研彙報 1941, 20, 137)

21, ナイロン並に其類似化合物の合成に關する研究(第4報) 環狀ケトンよりポリアミドの合成

目 代 渉・小 田 良 平

ドイツ I. G. の特許發表により C_6 以上の炭素よりなる環狀ケトン主としてシクロヘキサノンよりオキシムを作り此をベツクマン轉位によりてカプロラクタムとなし此を加熱縮合せしめてナイロンと同樣に優秀なるポリアミド系新合成纖維の得らるる事を見出したり。(理研彙報 1941, 20, 346)

5, パルプ及纖維素原料に關する研究

22, 內地落葉松パルプに關する研究

種々な蒸解條件の影響

堀尾正雄・福田祐作

本報は「喜多研究室パルプに關する研究第 17 報」である。前報（第 16 報，工化昭和 14, 42, 778）に於ては內地落葉松の亞硫酸及硫酸鹽法蒸解試驗の結果を比較し，硫酸鹽法に依つて極めて圓滑な蒸解が行はれる事を示した。本報に於ては硫酸鹽法で蒸解する場合の種々な條件の影響を述べた。結果は表の如くである。

第 1 表　未晒パルプ及漂白パルプの分析

	實驗番號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
蒸解條件	最高蒸解溫度°C	150	150	150	160	160	160	160	160	170	170
	最高蒸解壓力 kg/cm^2	5.5	5.5	5 5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.5	7.5
	全蒸解時間(時)	6	7	10	4	5	7	5	5	4	6
	液比	4	4	4	4	4	4	7	10	4	4
未晒パルプ分析値	收率	40.7	41.3	36.7	45.6	37.2	34.9	37.4	36.2	32.2	31.0
	Roe-價	5.6	4.9	3.8	12.7	2.6	2.7	3.7	2.7	2.3	2.2
	水分	8.39	7.55	7.49	8.01	7.47	7.43	8.11	7.50	7.65	7.6
	灰分	0.39	0.36	0.41	0.61	0.39	0.46	0.31	0.47	0.15	0.23
	アルコール•ベンゾール (1：1) 抽出分	0.55	0.36	0.32	0.33	0.46	0.80	0.32	0.29	0.15	0.33
	フルフロール生成率	4.44	4.13	4.17	4.54	3.90	3.40	3.60	2.28	3.06	2.93
	全纖維素	95.4	95.7	98.2	88.8	95.9	97.4	96.7	98.5	97.5	98.4
	リグニン	5.42	3.29	3.85	11.3	2.76	2.94	2.74	1.99	2.09	1.85
	白度	37	35	39	19	35	38	42	47	38	40
	未晒パルプに對する收率	95.0	95.0	93 5	81.5	98.0	98.5	97.5	97.0	96.6	97.7
	原木に對する收率	38.6	39.0	34.3	37.1	36.0	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
	α-纖維素	92.0	93.8	92.6	86.0	91.8	91.5	92.4	93.2	92.8	91.6

漂白パルプ	β-纖維素	6.25	8.40	7.58	7.19	7.00	6.43	6.42	5.33	6.95	6.73
	γ-纖維素	3.55	2.40	1.12	6.56	1.37	1.86	1.73	3.12	1.28	1.69
	グリニン	0.30	0. 5	0.35	0.65	0.46	0.40	0.56	0.12	0.45	0.37
	フルフロール生成率	5.28	5.40	5.03	6.11	3.71	4.07	4.10	2.69	3.69	3.49
	銅アンモニア粘度	4.97	6.13	6.99	3.58	3.00	5.25	5.82	2.60	2.98	2.67
	平均重合度	718	919	910	832	703	739	768	579	594	553
	銅價	0.69	0.69	1.00	0.89	—	1.73	0.86	1.66	1.03	0.61
	白度	87	83	86	85	76	88	87	91	88	89

(工化，1940，**43**，824)

6，纖維素及其誘導體に關する基礎的研究

23，高分子物質の溶解度曲線に就て

谷　口　政　勝

一般に高分子物質は重合度を異にする種々の部分よりの混合物であり，而も各部分は全く均一に入り混つて居ると考へられる。かゝる物質を溶解處理にかけた場合，溶解力の小なる溶劑中に於ては低級な溶解し易い部分が其周圍を取捲く高級な部分に依て溶出が妨げられ，從て其溶解度測定値は異常に低く得られるであらうし又反對に溶解力の大きい溶劑中にあつては高級な溶解し難い部分が其周圍を取捲く低級な部分の溶解に依て其溶解を促進されるであらう。從てかゝる高分子物質の溶解度曲線は正常なるべき場合に比して最初の溶解力の小さい部分で異常に低く走り，終の溶解力の大きい部分で異常に高く走るであらうと考へられる。この考察を實驗的に確める爲には先づその正常な溶解度曲線の作成が必要である。それには試料を構成する各部分の混合形態を改めねばならぬ。高級な部分は高級な部分同志，又低級な部分は低級な部分同志と局部的に偏在集合させた著者等の所謂不均一混合形態に之を變へねばならない。著者等は試料としてアセトン可溶性醋酸纖維素を用ひ，之をアセトンに溶解し適當量のベンゾールを其溶液に加へた後徐々に蒸發乾涸することに依り不均一混合物を作り，一方かゝる處理を施さない原料と平行に溶解實驗を行ひ，夫々溶解度曲線を作成して，上述の考察を實驗に依り確めた。尙溶解度曲線を利用して分別溶解を行つたり，或は重合度分配狀態を調べる場合に對する吟味を行つた。(工化 1941，44，160)

7，纖維素及其他の纖維狀物質に關するX線圖的研究

24，纖維狀 Polystyrol，Polyvinylacetat，Polymethylmethakrylat のＸ線圖に就て

(合成高分子化合物のＸ線圖的研究，第１報)

櫻田一郎・淵野桂六

Polystyrol, Polyvinylacetat, Polymethylmethakrylat より濕式，乾式，熔融式等により纖維を形成し，其の纖維が 10〜20kg/mm² 程度の大きい强度を示すに至つても其の X 線圖は粉末或は熔融物の夫と一致し糸狀分子の結晶狀排列も纖維の長さへの平行排列も X 線圖的に認められなかつた。(理研彙報，1941，20，883)

25，Polyvinylalkohol の X 線圖と其ゴム樣彈性

(合成高分子化合物の X 線圖的研究第 2 報)

櫻田一郎・淵野桂六

Polyvinyialkohol を水溶液より沈澱せしめた粉末並に熔融物について X 線圖の撮影を行つた。いづれも結晶性の干渉圖を與へる。李，川上氏等の方法に依り濕式紡糸をして得た纖維は見事な纖維圖を與へるが結晶構造は前二者と同じである。

純 Polyvinylalkohol 纖維は水で濕潤した狀態でゴム樣彈性を示す，卽ヤング率小さく切斷伸度は數百%に達し，外力をとり去れば伸びはよく回復する。しかし水濕潤狀態に於てもゴムのやうな非晶質の圖は出現しない。また X 線圖にあらはれた面間隔は大した變化は受けない。纖維の引き伸しに依り結晶構造は其儘で，纖維方向への排列のみ向上する。李氏等の方法に依り Polyvinylalkohol 纖維を高溫に加熱した。此試料は親水性を顯著に減少し，水中に於けるゴム樣彈性を失ふに拘らず X 線圖には變化は認められない。(理研彙報 1941，20，890)

26，纖維狀 Polyvinylacetal の X 線圖に就て

(合成高分子化合物の X 線圖的研究第 3 報)

櫻田一郎・淵野桂六

Polyvinylalkohol に Acetaldehyd を作用せしめて Polyvinylacetaldehydacetal を得，是を有機溶劑に溶解し相當高强度の纖維を得，是に就て X 線圖を撮影した。原料の粉末狀アセタールも紡糸後の纖維も是を更に低溫延伸したものもいづれも相一致して一本の非晶質の圓輪よりなる圖を與へ，分子の結晶狀排列も，分子の引き伸し方向への平行排列も殆ど全く認められない。

纖維狀 Polyvinylalkohol に Formaldehyd を作用せしめ，纖維狀の儘高度にアセタール化すると鮮鋭な Polyvinylalkohol の圖はより不鮮鋭なアセタールの圖へ移行する。此圖は纖維圖に近く分子は纖維方向へよく平行に排列して居る。

纖維狀 Polyvinylalkohol に熱處理を施し，後是に輕度に Formaldehyd を作用せしめても其 X 線圖は變化しない。(理研彙報，1941，20，898)

27, 合成纖維 PeCe-Faser 並に Vinyon の X 線圖に就て

(合成高分子化合物の線圖的研究第 4 報)

櫻田一郎・淵野桂六

既に獨逸及米國に於て工業化して居る PeCe-Faser 並に Vinyon 等のヴイニル系合成纖維の X 線圖を Mo の Kα 線を用ひ撮影し，是等の X 線圖は Polyvinylalkohol 纖維の與へる纖維圖程鮮鋭ではないが分子が纖維の長さの方向にかなりよく平行に排列して居る事を知り得た。是等の圖は純ポリ鹽化ヴイニルのそれと比較すると多少面間隔を異にして居る。

PeCe-纖維，Vinyon 及關係物質の X 線圖

(數字は面間隔 dÅ を示す)

干渉番號 / 試料	1	2	3
PeCe-纖維	5.4	3.28	2.29
2倍に伸ばした PeCe-纖維	5.3	3.50	2.32
Vinyon	5.2	4.01	2.30
熔融 PeCe-纖維	5.5	3.50	2.26
純 Polyvinylchlorid	5.3	3.56	2.25

(理研彙報 1941, **20**, 902)

28, ヒドラヂン纖維素より纖維素 III の生成に就て

淵　野　桂　六

纖維素 III はアムモニア纖維素より低い溫度でアムモニアを取り除く際に得られる纖維素の第 3 の變態である。我々はヒドラヂン纖維素 I (天然纖維素とヒドラヂンとの結合物) を作り，これよりヒドラヂンを蒸發せしめるか，或はグリセリン中で熱することによつて纖維素 III を得る事が出來た。此の際溫度は 100°C 以下に保つ事が重要である。然らざれば纖維素 III と纖維素 I との混合圖しか得られない。餘り溫度が高いと纖維素 I のみの X 線圖となる。纖維素 III は又アムモニア纖維素をエタノール常溫洗滌によつても得る事が出來る。(理研彙報，1941，**20**，905)

29, 纖維素 III に對する苛性曹達の作用の X 線圖的研究

田中正也・淵野桂六

纎維素 III に對する種々の濃度の苛性曹達溶液の作用を X 線圖的に試驗した。其結果纎維素 I のマーセル化の起らないアルカリの濃度に於て纎維素 III は纎維素 I へ轉移する事を認めた。マーセル化の起る濃度に於ても最初に纎維素 III の纎維素 I への轉移が起り然る後マーセル化が起る卽纎維素 I への轉移の起る事を確かめた。(理研彙報, 1941, 20, 911)

8, 纎維の機械的性質に關する研究

30, 並列二成分系纎維の荷重, 伸長率曲線並にヤング率に就て

辻　和一郎

1, 相異なる 2 種の纎維を並行に揃へて其兩端を固定した並列二成分系纎維の荷重—伸度率曲線及ヤング率が其系を構成する成分纎維の其と如何なる定量的關係にあるかに就て簡單な實驗考察を行つた。

2, ヴイスコース人絹及ナイロン單纎維を試料とし, K. S. 式セニメーターを使用して兩試料の種々の組合せより成る並列二成分系纎維の伸張試驗を行ひ其荷重—伸長率曲線を作成した。

3, 並列二成分系纎維の荷重—伸張率曲線は成分纎維の混合比に應じて成分纎維の荷重—伸張率曲線の混合された形狀を表はす。

4, 並列二成分系纎維を構成する成分纎維各 1 本を同一伸長度迄伸長するに必要な荷重を加算して得た値を用ひて荷重, 伸長率曲線を作成すると實驗に依つて得られた並列二成分系纎維の曲線と良く一致した曲線が得られる。卽ち並列二成分系纎維を伸長するに要する荷重 P と各成分纎維を夫々獨立に同一伸長度迄伸長するに要する荷重 P_1 及 P_2 の間に $P=P_1+P_2$ なる關係が成立する事が證明される。

5, 並列二成分系纎維のヤング率 E と其を構成する成分纎維のヤング率 E_1, E_2 との關係は次式に依つて與へられる。

$$E=\frac{A_1E_1+A_2E_2}{A_1+A_2}$$

但し A_1, A_2 は各成分纎維の斷面積である。

6, 並列二成分系纎維の荷重—伸長率曲線から計算したヤング率は各成分纎維のヤング率及斷面積から上式に依つて計算したヤング率と一致した値を示す。

7, 並列二成分系纎維の切斷强力及切斷伸度を示した。其切斷强力は成分纎維の切斷强力を加算して得た値と一致した結果を示す。(人絹界, 1941, 9, 58)

9, 合成高分子化合物に關する研究

31, m-アクリル酸樹脂の研究(第 1 報)メタアクリル酸メチルエスルの重合

井　上　良　三

m-アクリル酸メチルエステルをば，アセトン，シアン化水素及びメチルアルコールから合成し，重合促進劑を加へず，常壓の空氣の存在で，日光を遮斷して所定の溫度に加熱して，熱重合を行はしめ，重合速度を測定し，同時に重合物の粘度測定から平均重合度を求めた。その結果の要點は次の如くである。

(1) アセトンよりの m-アクリル酸メチルエステルの收率はアセトンに對し75%前後である。(2) 重合速度曲線には何れも彎曲點がある。(3) 重合物收率 10% の點に於ける重合速度と溫度の關係より活性化熱を計算して 12.5Kcal を得た。(4) 重合物の平均重合度は僅に反應の初期を除けば大體一定である。(5) 1/P (P-は平均重合度) と重合溫度 T°K との關係から，重合の連鎖生長反應と，生長しつゝある連鎖の活性を失ふ反應の活性化熱の差として 5.4Kcal なる數値を得た。(工化，1940，43，947)

32，m-アクリル酸樹脂の研究（第 2 報）トルオール溶液中に於けるm-アクリル酸メチルエステルの重合

井　上　良　三

m-アクリル酸メチルエステルを種々の濃度のトルオール溶液として重合速度及び重合物の平均重合度を測定した。

純 m-アクリル酸メチルエステルの重合の場合は重合量約 40% にてゲル化し，約 80% にて固化す。これに對し m-アクリル酸メチルエステルが溶媒に依て稀釋されるならば重合の全過程を通じて液相に於て反應を行ひ得るであらう。又共に封入された空氣中の O_2 や器壁の影響も純 m-アクリル酸メチルエステルのみを重合せしめる場合に比して輕減し得ると考へられるから，此際の重合反應は幾らかは複雜性を減ずるであらう。それ故に第 1 報に引續きトルオール溶液で重合實驗を行つた。其結果の要點は次の通りである。

(1) 52.21% トルオール溶液に於て m-アクリル酸メチルエステルを 90～70°C の間にて加熱重合せしめ，重合速度曲線を求めたるに，何れも重合物量約 15% の所に於て彎曲點が存在する。彎曲點に當る重合物量 15% の點に於て，重合速度曲線に切線を引き，重合速度 dx/dt (x：重合物量%，t：hr) を求めたるに，重合溫度 70°，80°，90°C の場合に於てそれぞれ 2.70，4.73，7.40 を得，此等の値から活性化熱を計算して 12.2Kcal を得た。

(2) 同じく 17.91% トルオール溶液に於て 90° 及び 100°C の 2 例について重合速度を求め，よく 2 次反應式の適用される事を明かにし，最初の m-アクリル酸メチルエステルの量を 1 として 2 次式によつて速度恒數 K を求め，重合溫度 100° 及び 90°C の場合に於て，それぞれ 0.0841 及び 0.0573 を得，活性化熱を計算して 10.4Kcal を得た。

(3) 52.21% 及び 17.91% トルオール溶液での m-アクリル酸メチルエステルの重合から，得られた重合物の平均重合度の逆數 1/P と重合溫度 $T°_K$との關係から見掛けの活性化熱を計算して，6.5Kcal 內外を得た。此の値の意味は第 1 報所說の如くである。

(4) m-アクリル酸メチルエステルをトルオール溶液として各種の濃度，各種の溫度に於て重合せしめ，得られた重合物の平均重合度を表示し，此等の數値を用ひて著者の實驗して居らない濃度に於ける重合度を圖から求め，更に著者の實驗して居らない高溫度に於ける重合物の平均重合度に換算し，他の研究者の測定値と比較して大體一致する事を示した。(工化 1941, 44, 47)

33, m-アクリル酸樹脂の研究（第 3 報）
m-アクリル酸メチルエステルのベンゾール及びアセトン溶液に於ける重合，並にポリメタアクリル酸メチルの强伸度

井　上　良　三

m-アクリル酸メチルエステルの重合に於ける溶媒の影響を見る爲に第 2 報に報告したトルオール以外の溶劑としてベンゾール及びアセトンの 2 種を選んだ。熱重合の實驗方法は第 1 報に於て述べた通りである。その結果の要點は次の通りである。

1, ベンゾール溶液としてはモノマー濃度 17.91% 及び 35.15% の二例について實驗したが，重合速度は何れも 2 次反應式に従ふ。

2, 17.91% ベンゾール溶液に就て重合溫度 100° 及び 90°C の場合に，初めのモノマー量を 1.とすれば速度恒數としてそれぞれ 0.0596 及び 0.0400 を得た。同濃度のトルオール溶液に於ては 90°C の場合に速度恒數が 0.0573 であり，ベンゾール溶液の 100°Cの場合に殆ど等しい。上の速度恒數から活性化熱を計算すると，10.7Kcal となる。

3, 平均重合度は重合のやゝ初期を除いて殆ど一定であり，同濃度のトルオール溶液の場合に比し重合度はやゝ高い。

4, アセトン溶液について言へば，モノマー濃度 17.91% の場合は重合速度はむしろ 3 次式に従ひ，モノマー濃度 45.00% の場合に於てはベンゾール，トルオール溶液に於ける如く 2 次反應式に従ふものゝ樣である。

5, 17.91% アセトン溶液に於て重合溫度 100° 及び 90°C の二例から重合の速度恒數を求め活性化熱を計算して 10.2Kcal を得た。

6, アセトン溶液より得られる重合物の平均重合度は同濃度のトルオール溶液より得られた重合物のそれよりやゝ低い。

7, 次に平均重合度 1500～85000 の範圍に於て種々のポリメタアクリル酸メチルをばフイルムに調製し，その强伸度を求めたるに殆ど差異はなく，强度 6kg/mm²，伸度 6% 內外を示した。(工化 1941, 44, 116)

34，メタアクリル酸樹脂の研究（第4報）
メタアクリル酸エチルエステルの重合

井　上　良　三

メタアクリル酸エチルエステルをアセトン，シアン化水素及びエチルアルコールより合成し，充分精製した試料について，これを常壓下に試験管に封入し，光を遮つて加熱重合を行はしめ，(a) その重合速度，(b) 重合の各過程に於ける重合物の粘度及び (c) 各種重合度の重合物をフイルムに調製し，この軟化點及び强伸度等を測定した。これをメタアクリル酸メチルエステルの場合と比較して，その結果の要點を述べると次の通りである。

(1) メタアクリル酸エチルエステルをトルオール溶液として濃度 38.73% 及び20.20%の場合につき溫度 100～80°C に加熱重合せしめたるに重合速度はよく 2 次反應式に從ひ，何れも活性化熱として 10.6Kcal を得た。(2) メタアクリル酸エチルエステルの重合速度はメチルエステルのそれより遲く，今速度恒數の差は活性化熱の相違にのみ起因すると假定して，兩エステルの重合の際の活性化熱の差を計算すると，エチルエステルの場合は約 0.3Kcal 多い。(3) 重合の各過程に於ける重合物の平均重合度は殆ど同一である。しかしてエチルエステルとメチルエステルの同一モル濃度溶液の加熱重合により得られる重合物の粘度 (η_{sp}/C) はエチルエステルの方が約 1.7 倍高い。(4) ポリメタアクリル酸エチルのフイルムとしての軟化點，强度，伸度は測定の範圍に於ては大差なく夫々凡そ 65°C，5kg/mm^2 及び11%前後であつた。ポリメタアクリル酸メチルエステルとの，これ等の性質の著しい相違はエチル基なるとメチル基なるとの差に起因するものと考へられる。(工化，1941，44，542)

35，メタアクリル酸樹脂の研究（第5報）
メタアクリル酸イソプロピルエステルの重合

井　上　良　三

メタアクリル酸イソプロピルエステルをアセトン，シアン化水素及びイソプロピルアルコールより合成し，この充分精製した試料に就て種々の條件で重合實驗を行ひ，重合速度，重合物粘度を測定し，併せて各種の重合度の重合物をフイルムに調製し，これが强伸度及び軟化點を測定した。その結果の要點は次の如くである。

(1) メタアクリル酸イソプロピルエステルをトルオール溶液として濃度 30.00% 及び 22.22% の場合に就き，100～90°C の範圍に於て加熱重合せしめたるに重合速度は何れも 2 次反應式に從ひ，この際の活性化熱として 11.0Kcal を得た。(2)重合速度はメタアクリル酸メチルエステルの場合と殆ど相等しい。(3) 重合の各過程に於ける重合物の粘度は殆ど同一である。(4) 重合物のフイルムとしての性質は，軟化點は

凡そ 95°C，強度 5kg/mm^2 前後，伸度4.5% 前後であつて，測定に用ひた試料の範圍 (η_{sp}/C=0.62～2.54) では殆ど差異は認められなかつた。今これをメタアクリル酸メチルエステル及び同エチルエステルの重合物と比較するに，イソプロピルエステルの重合物の性質は上の兩者の中間にあり，大體に於てメチルエステルの重合物の方によく似てゐるが，これよりは更に脆い。(工化 1941，44，604)

36，メタアクリル酸樹脂の研究（第6報）メタアクリル酸ブチルエステルの重合

井 上 良 三

メタアクリル酸ノルマルブチルエステル及び同イソブチルエステルをアセトン，シアン化水素及び夫々のブチルアルコールより合成し，充分これを精製し，種々の條件で重合せしめ，重合速度及び重合物粘度を測定し，同時にこれ等の重合物をフイルムに調製し，これが強伸度及び軟化點を測定した。その結果の要點は次の如くである。

(1) n-ブチルエステルを濃度 25.60% のトルオール溶液として，100° 及び 90°C で重合せしめたるに，重合速度は何れも 2 次反應式に從ひ，その速度恒數としては相當大きな値を得た。活性化熱は 10.5Kcal となる。(2) イソブチルエステルを同じく濃度25.60% トルオール溶液として重合せしめたのに，重合速度は2次反應式に從ひ，活性化熱は 10.6Kcal を得た。(3) 各重合過程中に於ける重合物粘度は略々同一である。(4) 重合物のフイルムとしての強伸度はメタアクリル酸ノルマルブチルエステルの重合物は室溫 17°C で強度 2kg/mm^2，伸度 150～200%，イソブチルエステル重合物は同室溫で強度 4kg/mm^2，伸度 3% 程度であつて，兩者の間に大差が有る。但し n-ブチルエステルの重合物のこの大きな伸度の大部分は切斷荷重の最後の10% の範圍で起る。(5) 重合物の軟化點は n-ブチルエステルは 30～35°C，イソブチルエステルは 70°C であつて，約 35°C の大差がある。(6) ポリメタアクリル酸エステルの性質は n-アルコールエステルは n-アルコールエステルの系列に於てイソアルコールエステルは又その系列に於てのみ互に比較するときには，その性質は低級アルコールエステルより高級アルコールエステルに向ふに從て順次規則的の變化する。(工化，1941，44，607)

37，ポリヴイニルアルコールの膨潤・溶解性に就て

岡村誠三・川崎脩三郎

ポリヴイニルアルコールの水に依る膨潤・溶解性は適當な高溫度熱處理並に硬化處理に依り著しく低下する。ポリヴイニルアルコール水溶液から室溫乾燥に依つて作つ

たフイルムに就て浸漬時間及び浸漬溫度に依る膨潤度の變化を測定した後，フイルムの高溫度熱處理並にアルデヒド處理が水に依る膨潤・溶解性をどの樣に變化せしめるかを見た。「合成一號」の製造に採用されてゐる高溫度熱處理及び硬化處理はフイルムの溫水に依る膨潤・溶解性も著しく低下せしめる事を確かめた。（工化，1941，44，950）

10，有機合成化學に關する研究

38～49，合成樹脂に關する研究（第 1～10 報）

1，フリーデル・クラフツ反應に依るベンゾールとエチレンヂクロリドとの縮合

宍戸圭一・加藤駿次郎

S. D. Shinkle の米國特許に依ると揭題の縮合反應に依り同國市販商品名 "AXF" なる新可塑物が出來るが，之に關しては特許文献のほかには化學的研究なく，勿論その構造等も不明である。我々は先づ同特許の方法に倣つて之を合成し，その生成物を酸化分解してその構造を

$$\cdots\cdots CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdots\cdots$$

であると決定した。但しこのベンゾール核は何れもパラの位置で相互に結合してゐる。(工化，1940，43，565)

2，β-フエニルエチルクロリドに對する鹽化アルミニウムの作用

宍戸圭一・加藤駿次郎

古く J. v. Braun, H. Deutsch は揭題の反應に依りゴム樣物質を合成したが，これに就いてはその後全然研究されてをらず，構造等も不明のまゝに殘されてゐる。我々は之が上記 "AXF" に類似してゐることに氣付き，同氏等の方法で合成したものを酸化分解した結果よりその構造を

$$\cdots\cdots CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdots\cdots$$

(但しベンゾール核はパラの位置に置換）であると決定し，AXF とほゞ同じものであることを明らかにした。(工化，1940，43，952)

3，ベンゾールとエチレンクロリドとの縮合に依て生ずる樹脂樣物質の低度重合物と末端基とに就て

宍戸圭一・加藤駿次郎

第1報に述べた "AXF" の生成機構を研究するため，ベンゾールとエチレンヂクロ

リドとを鹽化アルミニウムの存在下に反應させ，高分子の樹脂樣物質，即ち多量體が出來ない前に反應を止めて，中間生成物として單量體，二量體，三量體を分離した。このうち單量體は既知物質ビベンジルであるが，あとは未知のものであり，そのうち二量體は酸化分解の結果 m-ビス-β-フエニルエチルベンゾール

$$m\text{-}(C_6H_5\cdot CH_2CH_2)_2C_6H_4$$

であることを決定し，AXF の反應機構，末端基の問題に關して有力なる推論を下し，同時に一般のフリーデル・クラフツ反應アルキル化に於て從來の説とは逆に最初にメタ化合物が出來，後之がパラ化合物に轉位して安定化するものであることを説明した。(工化，1941，44，44)

4，m-ビス-β-フエニルエチルベンゾールの合成とその發癌性物質との關係

宍　戸　圭　一

第 3 報で得た二量體は上述の如く高分子物生成反應の機構研究上のみでなく，一般フリーデル・クラフツ反應の研究上にも興味ある化合物であるから，之の構造を確實にするため，別法に依る合成を試みた。即ち m-キシレニルヂブロミドと鹽化ベンジルとをヴルツ・フイツトイヒ法で縮合させた處，正しく第 3 報で取出したものと同一物質が得られた。尙本化合物は發癌性炭化水素 1,2.5,6-ヂベンツアントラセンと密接な關係があることを指摘した。(工化，1941，44，110)

5，フリーデル・クラフツ反應に依るエチルベンゾール製造の際の副生物及び同反應に依るアルキル化の際の置換位置に就て

宍　戸　圭　一

合成樹脂ポリスチロール製造に際して副生するポリエチルベンゾールの構造に關しては從來の文獻が區々であるから之が再檢討を行つた處，常法で得たものはヂエチルベンゾールはパラ，トリエチルベンゾールは 1,3,5-化合物であることが明らかになつた。即ちフリーデル・クラフツ反應に於ては反應は先づメタに起るが，之がヂ置換體に於てはより對稱的なパラ化合物に，トリ置換體に於てはそのまゝ最も對稱的な 1,3,5-化合物になるものと認められる。尙之等に就いて從來の文獻が區々であつたに關して説明を加へた。(工化，1941，44，207)

6，フリーデル・クラフツ反應に依るエチルベンゾールとエチレンヂクロリドとの縮合

宍戸圭一・加藤駿次郎

第 1 報と同じ意味で掲題の反應を行ひ高分子化合物を得，それを酸化分解した結果よりそのものの構造を定めた。即ち常にベンゾール核の 1,3,5 の位置に置換したもののみが出來ることを認め，第 5 報の置換位置に關する考察を支持する結果を得た。(工化，1941，44，312)

7，フリーデル・クラフツ反應に依るトルオールとエチレンヂクロリドとの縮合

宍戸圭一・金成忠雄

掲題の反應を行つた處，Shinkle の特許記載に反し AXF に大差ないものを得たが，之を酸化分解して第 6 報と同様の結果を得，その構造を定めた。尙本多量體の單量體を分離してそれが m, m′-ヂメチルビベンジルであることを決定し，第 5 報のフリーデル・クラフツ反應アルキル化の置換位置に關する考察を支持する新しい實例を得た。(工化，1941，44，381)

8，ベンゾールとエチレンヂクロリドとの縮合に依る低度重合物三量體の構造

宍　戸　圭　一

第 3 報に述べた三量體を純粋に分離し，之の構造を p,m′-ビス-β-フエニルエチルビベンジル

$$p\text{-}(C_6H_5\cdot CH_2CH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_2CH_2\cdot C_6H_4\cdot (CH_2CH_2\cdot C_6H_5)\text{-}m'$$

と決定し，原高分子化合物 AXF 分子中には分枝又は網狀構造の生成しないことを確實にし，又縮合反應に依つて AXF になつて行く機構を說明した。(工化，1941，44，533)

9，p-ビス-β-フエニルエチルベンゾールの合成

宍　戸　圭　一

ビベンジルと鹽化フエニルアセチルとをフリーデル・クラフツ法アシル化反應に依り縮合せしめて p-フエナセチルビベンジルを合成し，この構造を種々の方法で確かめた後，クレメンゼン還元に依り掲題化合物を得た。之を第 3 報のメタ化合物と比較して我々が從來述べ來つた說を確實なものとなし，又第 4 報に述べた樣に本物質も發癌性炭化水素と關係があることを指摘した。(工化，1941，44，665)

10，フリーデル・クラフツ反應に依るエチルベンゾール製造の際の副生物に就て――アンスラセンの生成

宍戸圭一・安藤　滋

合成樹脂ポリスチロール製造の際に副生する所謂ポリエチルベンゾール混合物中にエチルベンゾール同族體ならざる成分があることを見出し，之の一つがアンスラセンであることを明らかにした。この結果ポリスチロールの工業的操作上にも一考を要すべき點があることを指摘した。(工化，1941，44，829)

11，p,p′-ビス-β-フエネチルビベンジルの合成

宍　戸　圭　一

ビベンジル 1 モルに鹽化フエニルアセチル 2 モルをフリーデル・クラフツ反應に依り縮合させて新ヂケトン p,p′-ヂフエナセチルビベンジルを合成し，その構造を種々の方法で確かめた後，クレメンゼン還元に依り揭題の新炭化水素を得た。之を第 8 報の三量體と比較して異なることを知り，從來の研究結果を支持した。(工化，1941，44，937)

12，フリーデル・クラフツ反應に依るクロルベンゾールとエチレンヂクロリドとの縮合

宍　戸　圭　一

AXF と同樣にして揭題の反應に依りゴム樣物質が生成することを認め，その性質も AXF と大差ないことを知つた。單量體 p, p′-ヂクロルビベンジルの單離，多量體の酸化分解等の結果より本物質の構造式を提出したが，尙クロルベンゾールに對するフリーデル・クラフツ反應アルキル化置換位置に關して知見を得た。(工化，1941，44，1060)

50，ヂフエニルエタンの合成樹脂への應用

由良章三・小田良平

ヂフエニルエタンをフリーデル・クラフツ法によりてアセチル化してモノアセチル及ヂアセチル誘導體を作り次に此等を還元，脫水して夫々モノヴイニル及ヂヴイニルヂフエニルエタンとなし夫々重合せしめ又スチロールと共重合せしめて軟化點高き新合成樹脂を製造せり。(工化，1941，44，728)

51，ポリヴイニルテトラリンの合成

由良章三・小田良平

テトラリンを先づアセチル化して β-アセチルテトラリンとなし次に此を還元，脱水して β-ヴイニルテトラリンを好收量を以て得此を熱重合せしめて無色透明の合成樹脂を得た。別に同様の方法で α-及 β-ポリヴイニルナフタリンを合成し夫々の樹脂の性質をポリスチロール樹脂と比較した。卽ち以上三つの合成樹脂はポリスチロールに比し概して脆いがポリヴイニルテトラリン特にポリ-β-ヴイニルナフタリンは其軟化點が著しく高くスチロールに共重合せしめて高軟化點の合成高周波電氣絕緣材料の得られる事を指摘した。（工化，1941，44，963）

52，ヴイニルヂフエニル類の合成樹脂に就て

小田良平・村上眞・生垣義信

ヂフエニル，ヂフエニルメタン，ヂフエニルエタン，不齊ヂフエニルエタン，ヂフエニルプロパン，ヂフエニルブタンをアセチル化して夫々モノアセチル及ヂアセチル誘導體を合成し次に此等を還元，脱水して重合せしめ多くの新合成樹脂を得た。（工化，1941，44，966）

11，歐 文 報 告

Röntgenographische Untersuchungen der synthetischen hochmolekularen Verbindungen in Faserform. (Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. 1941, 39, 78)

附 講演，綜說，時評等

1，合成纖維に關する技術的檢討　櫻田一郎　（人絹界，昭16，9，51）
2，纖維技術に就て　櫻田一郎　（人絹界，昭16，9，109）
3，特殊スフに就て　櫻田一郎　（人絹界，昭16，9，167）
4，疎水性スフに就て　櫻田一郎　（人絹界，昭16，9，223）
5，本邦に於ける合成纖維工業化の可能性に就て　（人絹界，昭16，9，273）
6，スフの試驗と使用價値　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，14）
7，Carothers の論文集　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，140）
8，F. Krczil の新著“重合技術”　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，296）
9，合成纖維の工業化の問題に就て　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，393）
10，ポリ醋酸ヴイニルを原料とする工業　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，460）
11，合成纖維の生誕　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，586）
12，人造物の化學の歷史　櫻田一郎　（纖維，昭16，7，646）
13，化學纖維品質向上の根本問題　櫻田一郎　（帝人タイムス，昭16，16，1號，8）
14，一年間成長した合成一號　李升基　（帝人タイムス，昭16，16，1號，9）

15, 纖維の用途と國民服　櫻田一郎　(帝人タイムス, 昭16, 16, 5號, 6)
16, 合成纖維特に「合成一號」の羊毛化　櫻田一郎　(被服, 昭16, 12, 8號, 17)
17, パルプの識別と價値判斷　堀尾正雄　(纖維, 昭15, 12月)
18, 人纖技術の新體制　堀尾正雄　(纖維, 昭16, 1月)
19, 人造纖維の話　堀尾正雄　(科學人, 昭16, 5月號)
20, 衣の問題と科學　堀尾正雄　(中外商業新聞, 昭16, 11月, 9, 10, 11, 12日)
21, 本邦人纖技術　堀尾正雄　(帝人タイムス, 昭16, 2月號)
22, 亞硫酸パルプ蒸解法の進步 (I)　堀尾正雄　(化學評論, 昭16, 7, 89頁)
23, 亞硫酸パルプ蒸解法の進步 (II)　堀尾正雄　(化學評論, 昭16, 7, 137頁)
24, 亞硫酸パルプ工業の機械的發展　堀尾正雄　(化學と機械, 昭16, 12月)
25, ヴイスコースの濾過率測定法について　福田祐作 (帝人タイムス, 昭16, 10月號)
26, 今後に於けるパルプ工業　福田祐作　(帝人タイムス, 昭16, 1月號)
27, 羊毛樣人造纖維に就て　隅田武彥　(纖維, 昭16, 7, 1, 129)
28, ポリアミド系合成纖維に就て　目代涉　(纖維, 昭16, 7, 193)
29, ポリヴイニルアルコール系合成纖維に關する研究 李升基　(纖維, 昭16, 7, 257)
30, 第一次アセトン可溶性醋酸纖維素製成に關する研究　谷口政勝　(人絹界, 昭16, 9, 113)
31, 植物性細胞膜の顯微鏡的構造に關する二三の問題 平林清 (化評, 昭16, 7, 7)
32, 鎖狀高重合體の强度的性質に就て　上野昭雄　(化評, 昭16, 7, 298)

日本化學纖維研究所・有機合成化學研究所
昭和16年講演集

昭和17年3月30日印刷
昭和17年4月5日發行

（非　賣　品）

編輯者　日本化學纖維研究所（ニツポンカガクセンイケンキユウシヨ）
大阪府泉北郡高石町羽衣五八

發行者　宇野謙一
京都市上椹木町千本東入

印刷所　眞美印刷所

發行所
合資會社　紡織雜誌社
大阪市西區京町堀通一丁目四五番地
電話土佐堀240・468番
振替大阪64670番

文協會員番號（130508）

配給元　日本出版配給株式會社　東京市神田區淡路町二ノ九