

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 8 輯

過去一年間に發表した報告の概要

(昭和17年12月)

日本化學纖維研究所・有機合成化學研究所

## 合 同 第 三 回 講 演 集

(日 時、昭和十七年十月八日)  
場 所 大阪市東區備後町三丁目 織業會館)

### 目 次

- 開 會 の 辭 理事東洋紡績株式會社副社長 關 桂 三……( 1 )
- 過去一ヶ年の研究成績概要 京都帝國大學教授 喜 多 源 逸……( 3 )
- 南方材パルプに關する研究  
京都帝國大學纖維化學教室 大 田 永 勝……( 15 )
- 電子顯微鏡に依る木材組織の研究  
化學研究所 講 師 小 林 惠 之 助 (近 土 隆) ……( 23 )
- 皮膜に於ける分子の排列と複屈折  
化學研究所 講 師 平 林 清……( 71 )
- ポリヴィニルカルバゾールの X 線圖  
京都帝國大學講師 淵 野 桂 六……( 77 )
- 皮膜の硬さの溫度依存性の測定  
化學研究所 曇 託 小 西 行 雄……( 83 )
- ナイロンの崩壊と纖維の力學的模型  
京都帝國大學講師 辻 和 一 郎……( 87 )
- 化纖式醋酸人造纖維とスフとの混紡  
化學研究所研究員 橫 幕 之 夫……( 101 )
- ポリヴィニルアルコール系合成纖維に關する研究  
1. ポリヴィニルアルコール水溶液の構造粘度並に表面張力  
化學研究所研究員 道 堯 繁 治……( 109 )
- ポリメタアクリル酸アマイド 化學研究所研究員 井 上 良 三……( 115 )

ナイロン並に其類似化合物の合成に関する研究

第八報 ラクタムの合成 京都帝國大學教授 小田良平  
化學研究所研究員 小目代涉  
化學研究所研究員 石原正夫} …(121)

第九報 ラクタムの重合及紡絲

京都帝國大學教授 小田良平  
化學研究所研究員 小目代涉  
化學研究所研究員 仲本豊一} …(128)

合成樹脂の可塑剤に関する研究

京都帝國大學教授 小田良平  
化學研究所研究員 久保内良彦} …(137)

モノバイニルアセチレン製造の際の反應ガスの合析に就て

京都帝國大學助教授 古川淳二  
化學研究所合成ゴム研究室 小黒榮式} …(145)

天然ゴム及其分解生成物の新誘導體

京都帝國大學教授 宍戸圭一 ……(153)

ポリバイニルアルコール系合成纖維に関する研究

2. ポリバイニルアルコール纖維製造工程中に於ける醋酸曹達の影響  
化學研究所研究員 陶山英成  
上月榮一} …(157)

3. ポリバイニルアルコール纖維の紡糸  
化學研究所 川上博 ……(167)

4. ポリバイニルアルコールと蛋白質との混合紡糸  
京都帝國大學助教授 隅田武彦  
化學研究所研究員 朝枝孝} …(183)

5. ポリバイニルアルコール纖維の熱處理  
化學研究所研究員 人見清志 ……(197)

6. ポリバイニルアルコール纖維の氣相アセタール化  
化學研究所 竹城富雄 ……(207)

7. 中間試驗場豫備操業報告  
京都帝國大學助教授 李升基 ……(219)

合成ゴム試驗工場報告 京都帝國大學助教授 古川淳二 ……(233)

ヴィスコース式人造纖維の捲縮安定度増進に関する研究 績報

京都帝國大學助教授 隅田武彦  
化學研究所研究員 朝枝孝} …(255)

ヴィスコースの單浴緊張紡絲に就て

京都帝國大學教授 堀尾正雄  
京都帝國大學纖維化學教室 高濱通博} …(269)

## 開　　會　　の　　辭

關　　桂　　三

本日茲に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による第3回聯合講演會を開催するに當り開會の御挨拶を申上ぐることは私の最も光榮とする所で御座います。

本春4月京都に於て開催されました第2回講演會は、多數熱心なる方々の御來會を得まして、非常な盛會で御座りましたが、本日も亦斯く多數皆様の御來會を忝うしましたことは、主催者側と致しまして、誠に感謝に堪えないので御座います。

大東亞戰は愈々長期戦の様相を明らかにして参りまして、之に勝ち抜く爲めにも、亦大東亞經濟建設を完遂する爲めにも、化學の研究が、國家緊急の要務であることが、各方面に痛感せられまして、昨今或は研究機關の設立に、或は其綜合機關の設置に、又は研究の助成、研究員の養成等に、官民一致大いに之に力を注ぐに至りましたことは、國家の爲め誠に慶賀に堪えざる次第で御座います。

而して研究が立派なる成果を擧げ得るか否かは、一つに懸つて、指導者の指導如何と、更に研究員の撓まざる熱意並に努力如何に在るものと信じますが、本研究所の如く、講演會の回を重ねる毎に、立派なる研究が發表せられ、業績が量に於て、質に於て益その偉大さを加へつゝあるのは、實に稀に見る所であります、これは偏へに喜多先生始め研究員各位の絶大なる御努力に負ふものと信じまして、かねがね敬服致して居る所で御座います。

本研究所の研究の對象は、人造纖維、合成纖維、合成ゴム等でありまして、一見戰爭に直接の關係がない様に見えます爲め、例へば航空燃料の如くには華かではありませんのみならず、護謨の如きは最早天然護謨が南方に有り餘つて居つて、合成の必要がないのではないかとさへ考へる人があ

るかとも思はれますが、合成ゴムには、其性能上、天然ゴムとは又別途の用途がありまして、軍事上、工業上必要缺くべからざるものであることは皆様御承知の通りであります。又人造纖維も軍服、毛布始め各種の方面に於て軍需に供せられて居るのみならず、特に纖維資源不足の現況に於きましては、國民生活に缺くべからざる戰時重要資材であることは申すまでもありません。併しながらこれに就きましても、他日大東亞經濟圏が確立し、天然纖維の増産が遂げられた暁には、其必要性を失ふのではないかとの懸念を抱く向も、或はあるかと思はれますが、人造纖維にも亦天然纖維とは別な獨自の境地がありますのみならず、吾々は本研究所の研究によつて人造纖維の品質が、更に更に向上せられ、性能の上に於ても又經濟的にも、寧ろ天然纖維を凌駕し、寧ろ之を驅逐する時期の必ず到來すべきことを期待するものであります。

合成纖維につきましては、吾々はそれを生産する原料の關係から見まして、又此纖維が研究の今日の段階に於て具備して居ります所の各種の性能から見まして、最も將來性に富む纖維として、この纖維による纖維界の革命をすら豫想して居る次第であります。

本研究所の業績が、人造纖維部門に於ては既に工業的に幾多の輝しき成果を擧げて居ることは御承知の通りであります。合成纖維に於きましては「合成一號」が發表せられてより既に四年、今や中間試験も好成績を以て了り、將に工業化せられんとして居るのであります。合成ゴムも亦之と同様の域に達して居ることは誠に御同慶の至りに存する次第で御座ります。併しながら、これ等が一大工業にまで發展致します爲めには、前途尙幾多の困難に遭遇することを覺悟しなければならぬと存じます。従つて研究員各位も後援者各位も共に一丸となり、必ず大成せんば已まぬと云ふ、一大勇猛心を以て、邦家の爲め、更に一段の御協力を賜はりますやう御願ひ申上げまして、私の御挨拶を終ります。

# 過去一年間の研究成果概要

喜 多 源 逸

日本化學纖維研究所及び有機合成化學研究所の過去1ヶ年間の研究成果の概要を報告するに當り、私は先づ絶えざる各方面の援助により人材並に資材の獲得困難なる時機にも拘らず研究事業は比較的順調に進行して居る事を報告し同時に感謝の意を表する次第である。

研究の各方面に就て説明する前特に申上げたいのは李博士が3年前の本講演會の席上發表した合成一號の中間試験は昨年設立された合成纖維研究協會の手で行はれる事になり、高槻の化學研究所内に建設中の工場は略々完成し設備中熱處理機其他一、二未納入のものがあるので全運轉を開始するに至らないのは遺憾であるが、本年2月及び5月に2回の豫備操業を行ひ得るに至つた事と、古川助教授の創意による我國獨自の方法によるモノビニルアセチレン式ブタデエン合成ゴムの中間工業試験工場が本年6月竣工し酷暑中を通じて行はれた運轉が豫期の成績を得た事である。

尙一つ申添へて置きたい事は3年前の本講演會で堀尾教授によりヴィスコースの二浴式緊張紡糸法が發表された。其方法が各ス・フ工場で應用され、我が國のス・フ品質改善に役立つた事は御承知の通りであるが、同教授は更に之に關する研究を進め、一浴法でも高溫を使ひ適當に操作するなれば二浴法以上の効果を擧げ得る事を知つた。其大要は今回發表される事になつて居るが、我々は此新方法が發展して我が國の人絹、ス・フ工業に貢獻し得る時期が1日も早く到達する事を祈つて居る。

## パルプに關する研究

大東亞戰爭の輝く戰果によつて帝國の版圖が著しく擴大されると共に纖維素工業用原料に關する研究は幾重にも其の重要性を加ふるに至つた。我

々は既に大正 14 年纖維工業用原料の基礎的研究に着手し、また昭和 11 年よりパルプの製造及び用途に關する研究を開始した。今日は最近の主な研究業績を各項目に分けて説明致し度いと思ふ。

1) 樹脂材——内地、樺太、滿洲國等に產する落葉松は蓄積量の上から見て莫大な資源であるが、亞硫酸法に依つては蒸解され難い。其の理由を追及し、心材が専ら原因をなす事を初めて明らかにすることが出來た。此の點は他の研究者等に依つても認められ今日では常識と迄なるに至つた。然るに一方我々は硫酸鹽法を適用する事に依つて之等樹脂材を簡単に蒸解し、好收率で良好なパルプを得る事を示し、又全く新しい試みとして之を精製して人造纖維の原料となし得る方法をも提案した。又樹脂材から紙を作る種々な研究を行ひ其の有用な用途を明らかにした。

2) 潤葉樹——我が版圖内には莫大な潤葉樹の蓄積があるが、パルプ工業には極めて僅かしか利用されて居ない。潤葉樹は纖維が短いので一般に紙の原料としては用ひ得られないものと考へられて居たが、我々は種々な潤葉樹を硫酸鹽法を以て處理することに依り意外に強い紙を造り得る事を知つた。

3) 南方材——南方材も主として潤葉樹であるが、その特異性の爲に別に話し度いと思ふ。我々は昭和 12 年より南洋ラワン材の化學的利用の研究に着手したが、今回大東亜戦争の輝く戰果と共に此の研究は一段と其の意義を増した。我々は南洋材の亞硫酸蒸解に關する數多の研究の結果、亞硫酸法による利用の困難であることを示したが、其後樹脂材の場合と同様硫酸鹽蒸解の研究に着手し極めて重大な事實を發見した。即ち南方材の硫酸鹽蒸解に於ては重硬な材でも容易に蒸解されるのみならず、一般に極めて強力な、セメント袋に使用し得る程度の紙が容易に得られる事を知つた。南方森林は世界に冠たるものであり、之の利用は南方開發並に經營の上に最も重要な課題の一つであり、政府も力を致して居る處である。我々の研究を基礎として開發の促進がなされるならば洵に幸甚である。

4) 顯微鏡的研究——木材をチップとして蒸解する代りに薄い顯微鏡試

料の形で蒸解する事を試み蒸解過程を大變明らかにする事が出來た。此の研究は實際問題に對しても有益な示唆を與へるものと信ずる。又我々は夙に電子顯微鏡の設置を急ぎつゝあつたが此程實際に使用出来る様になつた。午前に述べた如く未だ殆んど未知の世界であつて研究せねばならぬ重要な事項が山積して居る。我々は着々之が解明に努力致し度いと思ふ。

5) パルプの精製——之も實際上重要な問題である。我々は木材パルプの成分の分別抽出及び精製の研究に携り、最近二、三の興味ある結果を得てゐる。(之等は又別の機會に發表する。)

### ヴィスコースに関する研究

當研究室最近のヴィスコースの研究としては二浴緊張紡糸法及び捲縮ス・フ製造が擧げられる。之等はス・フ品質改善に貢獻しつゝあり、又最近重要性を増したタイヤコード製造にも役立つて居る。次に捲縮ス・フに於ては捲縮の安定度を増進する方法並にヴィスコースの單浴緊張紡糸法に就き研究を行つて居る。

人造纖維製造工程の中で紡糸は最も重要な過程である。今やヴィスコース以外に種々な紡糸液が問題となつて居る。茲に之等に携る研究者が共同して紡糸過程に關する研究に着手して居る。

又人造纖維の性質は其の微細構造と密接な關係ある事は最早疑のない事實であるが、從來の微細構造の研究は主に光學顯微鏡的觀察が對象となつて居る。然し更に一層微細な領域が重要な意義を有して居る。茲に電子顯微鏡による人造纖維の微細構造の研究が當研究室に於て着手されて居る。之に依つて紡糸過程、纖維の微細構造に對して從來到達出來なかつた觀察を行ひ、更に品質改善にも貢獻するに至り度いと願つて居る次第である。

### 合成纖維に関する研究

1) ポリアマイド系合成纖維——アデピン酸、ヘキサメチレンジアミン、カプロラクタムの3者共重合によるポリアマイド系合成纖維を1回約2kg程度の規模で製造する設備を準備し、その中間物の製造は一部既に着手さ

れた。尙更に工業化の準備としての微細な點に至つて検討を加へつゝある。

2) 合成一號に關する研究——前にも述べた通り高槻に於て中間工業試験を進めて居るが、一方より基礎的な研究も行はれてゐる。

ポリヴィニルアルコールの分子重合度と紡糸操作、纖維性能等の關係を詳細に研究した。

合成一號の製造工程として熱處理の問題も重要である。これはX線圖的研究から示唆を受けて微量の水分の影響と熱處理溫度に關する點に就き吟味を行つた。

合成一號の製造は現在主として液相アセタール化に依つて行はれてゐるが、氣相アセタール化も重要であり、この問題も取上げられ研究せられた。ポリヴィニルアルコール水溶液の構造粘度並に表面張力は中間試験工場に於ける豫備操業の際紡糸液がギヤーポンプ其他の中で幾分自然凝固をする様な傾向が認められたので、其の理由を鮮明し原因を除去する爲に企てられたものである。醋酸ソーダの影響も亦ポリヴィニルアルコールの工業的製造、紡糸、熱處理に關し重要な問題である。

ポリヴィニルアルコールは天然高分子物たる纖維素、蛋白質等と混合紡糸を行ひ得る興味ある特性を有して居る。牛乳カゼイン、大豆蛋白等とポリヴィニルアルコールの混合紡糸に關し研究し、20%程度の蛋白質の混合であれば何等純ポリヴィニルアルコール纖維の性能を低める事なく、染色性其の他を向上し得る事を見出した。混合紡糸に關聯して共重合物に關する研究も行はれてゐる。又ポリヴィニルアルコールのアセトアルデヒド、ベンゾアルデヒド等のアルデヒドに依るアセタール化に關する研究も續行せられて居る。

3) ポリ鹽化ヴィニル系合成纖維に關する研究——此の系統の合成纖維に關する研究としては、何故純ポリ鹽化ヴィニルが用ひられず、PeCe 纖維、ヴィニヨンの如き廣義の共重合體が使用せられるかを明らかにする目的で、鹽化ヴィニル單量體の合成、重合から始めて研究を行ひ、濕式紡糸、後延伸に依り純ポリ鹽化ヴィニルからも相當性能の好い纖維の得られる事

を明らかにした。又ポリ塩化ザイニルを後塩素化し、それを用ひてテトラヒドロフラン溶液の乾式紡糸に依り、強、伸度、軟化點等は PeCe 繊維と同様のものを得た。其後、より高重合度の可溶性ポリ塩化ザイニルを得る爲に研究が續行せられて居る。

塩化ザイニルと醋酸ザイニルの共重合體に就ては高分子體の可塑性に関する基礎的研究と關聯して研究が行はれてゐる。

4) メタアクリル酸系化合物に關する研究——メタアクリル酸のメチル、エチル、イソプロピル、ブチル等のエステル及び遊離酸の合成、重合等に關する研究に引續き、メタアクリル酸ニトリル、アミドに關して同様の研究を行つた。メチルエステルに關しては重合度 500 から 7700 の間を變更して 6 種の重合物を作り、其の皮膜及び乾式紡糸をして得た纖維に就き分子重合度及び得られた皮膜或ひは纖維の後延伸が如何に其の性質に影響するかに關し研究し、此の方面に關しては基礎的に重要な事實を知り得たと信する。同様の實驗はメタアクリル酸エチルエステルに關しても行つた。

メタアクリル酸メチルエステルの乾式紡糸に引續き濕式紡糸を行つた。既に紡糸を終り、強、伸度、ヤング率等の測定を行つて居る。目下メタアクリル酸アミド系纖維の紡糸に關し準備中であり、又此の系統のアミンの合成に關しても研究中である。

5) ポリスチロール系纖維に關する研究——一定溫度でスチロールの重合を行ひ、一列の重合度を異にするポリスチロールを得る實驗を終り、近くメタアクリル酸メチルエステルに於けると同様の實驗を行ひ、重合度の上昇、後延伸等に依り、可塑剤を添加する事なしに如何に其の脆弱性を克服し得るかを明らかにしたいと思つてゐる。

6) 醋酸ザイニルに關する研究——醋酸ザイニルは現在直接にはポリザイニルアルコール系合成纖維の原料として重要であるが、單にそれのみでなく單量體或ひは重合體として、或ひは又ポリザイニルアルコールの形にて種々の高分子物の原料として重要視すべきものである。

單量體の合成法としてはアセトアルデヒドと無水醋酸よりする合成は既

に一段落に達し、目下醋酸とアセチレンとよりする液相法並に氣相法に依る合成實驗が行はれて居る。

重合反應に關しては醋酸ヴァニルの無溶媒單獨重合に關し、特に實驗の再現性に關し研究したが、目下溶液重合並に乳化重合に關して研究中である。

### 醋酸纖維素に關する研究

ヴィスコース法の人造纖維を適當に前處理してベンゾール、トリクロルエチレン、四鹽化炭素等を稀釋剤に用ひ纖維状醋酸化に依り醋酸人造纖維を得る所謂「化纖式醋酸化」に關しては引續き研究を續行して居る。化纖式醋酸人造纖維とヴィスコース法ス・フとの混紡に關する研究は其の一つである。

又纖維素を適當に前處理し無水醋酸に依り氣相法醋酸化に依り可溶性の三醋酸纖維素に到達し得る事を明らかにした。同様に氣相に依る部分的水分解に關しても研究中で、未だ 100% アセトン可溶性のものは得られて居ないが可能性は充分有ると思はれる。

天然及び人造纖維素纖維を氣相法で醋酸化して、醋酸纖維素纖維を得る事に關しても銳意研究中である。

### 高分子化學に關する研究

1) 高分子の化學反應の動力學——此の方面の研究として我々は最初ボリ醋酸ヴァニルの脱醋酸反應を取り上げ、既に數年前に關する報告を發表したが、其の後引續き尙詳細な研究が行はれて居る。又ボリエステルの鹼化、分裂に關する研究を行つたが、其の結果の一部は高分子の化學反應に關する理論と共に既に報告した。目下尙アクリル酸、メタアクリル酸系化合物に就て諸種の反應動力學を研究中である。

2) 高分子の化學反應に依る誘導體の合成——我々は約 20 年前から高分子たる纖維素の種々の誘導體の合成に關する研究を行ひ多數の論文を發表して來たが、同様の知識と経験を用ひ、合成高分子の種々の誘導體の製

造に關する研究を行つて居る。之等の反應の際に於ける分子重合度の低下に關する知識を確實にする爲にポリ醋酸ヴァイニルの脱醋酸並に再醋酸化の際に於ける分子重合度の變化に關し研究が進められて居る。

又高分子の化學反應に依りポリ安息香酸ヴァイニル其の他のポリヴァイニルエステルを合成した。之等の研究は何れも一段落に達してゐる。目下各方面に合成高分子より種々の誘導體を合成する研究を開始して居り、又天然ゴムに就いても同様の意味の研究を近く開始したいと思つて居る。

3) 高分子に關するX線圖的研究——高分子物の軟化の現象をX線圖的に明らかにする目的を以てポリスチロール、ポリ醋酸ヴァイニルを試料とし、室温から200°C附近の溫度でX線圖を撮影し、軟化點附近で非常に顯著な面間隔の擴大の起る事を認めた。此の研究に引續き軟化點の高い熱可塑性樹脂たるポリヴァイニルカルバツオールに關しても同様の研究を行つた。

ポリアミドに關する研究も紡糸實驗と平行に或ひはより基礎的な方面に實驗が行はれて居る。アデビン酸とヘキサメチレンデアミンよりなるポリアミド即ち普通のナイロン及びアゼライン酸とヘキサメチレンデアミンよりなるポリアミドに關しては大體其の結果構造を明らかにする事が出來、又其の結果を基にしてポリアミドの融點に關し一定の規則性を明らかにする事が出來た。

4) 高分子溶液に關する研究——ポリ醋酸ヴァイニル、ポリメタブクリル酸メチル、ポリヴァイニルアルコール等に關し主として粘度的並に擴散的研究を續行して居り、其の一部は既に發表した。

5) 高分子體の彈性的性質に關する研究——前年度の研究に引續き、種々の合成纖維、人造纖維、天然纖維を用ひ、室温から300°Cの高溫に至る迄の範圍に於て之等の抗張力、伸度、ヤング率等の變化に關して研究を行ひ、種々注目すべき事實を見出した。低温は二、三の例に就き -30°C迄實驗した。

又分子重合度と分子配列の難易を明らかにする目的で行つた實驗もある。可塑性に關する基礎的知識を得る目的でポリ鹽化ヴァイニルの薄膜を作り、

之に種々の軟化剤を添加し、或ひは共重合體を形成して實驗を行つて居る。彈性的性質の研究に關聯して纖維試験法を確立すべき研究にも努力して居る。

單纖維の試験法としては衝撃試験、摩擦試験、屈曲試験等の測定装置を考案製作せしめ種々實驗に應用して居る。之等の數字が揃へば綜合的な考索を行ひたいと思つて居る。

力學的模型に基く研究も續行中であり、ナイロンの崩壊に依る彈性的性質の變化を本模型に依り説明する試みを發表した。力學的模型から漸次分子模型へ研究を進めて行く豫定である。

### 合成樹脂に関する研究

スチロールとベータ・ヴィニルナフタリンとの共重合物が高軟化點の電氣絶縁材料としての好適な合成樹脂であることを明らかにしたが、更に此の種合成樹脂に就いて電氣的性質を低下せしめざる可塑剤に就いて研究を行ひ、Dodecahydrotriphenylen, Triphenylbenzol, Triphenylmethan等の炭化水素が相當有効なる事明らかとなつた。

### 其他有機合成等に関する研究

1) フリーデル・クラフツ反応——有機合成化學の基礎的反応の一つであるフリーデル・クラフツ法アルキル化の本質に關しては前年より引續き研究してゐるのであるが、特に同反応が種々の合成樹脂、合成纖維等の製造に關聯してゐる處に重點を置いてゐる。

2) 鳥飼成分の研究——合成樹脂、粘着剤等との化學構造上の關係を知る目的で我國の鳥飼に就き検討を加へたが、明治初年雇外人教師ダイバース氏等に依つて着手せられて以來多くの研究があつたにも拘らず今日まで不明のまゝになつてゐたその主成分がベツリンのパルミチン酸エステルであることを明らかにするを得た。

3) 天然ゴムの新用途開拓——未だその途に就いたばかりの處ではあるが、南方の新過剩資源である天然ゴムに就き、その化學的處理に依る新用

途の開拓を目指して研究を行つてゐる。

4) 天然樹脂の成分研究——或種の天然樹脂の化學構造に就いて研究したものがあるが、今後試料の入手が出来れば南方の天然樹脂に關しても調査、研究したいと考へてゐる。

5) トルオールの合成——デフェニルエタンの熱分解に依つてトルオールを合成する事を研究中であるが、其後も研究を進め、デフェニルエタンの中間工業的製造試験は實驗室的以上の成績を以て行ひ得る事を明らかにし、目下常壓熱分解に關しトルオールの收量向上の研究を續行中である。

### 合成ゴムに關する研究

1. 我國獨自の方法であるモノヴァニルアセチレン式 プタデエン合成ゴムの工業化に對する基礎的研究は本研究室に於いて完成されたものであり、その價値は既に公知の事となつて居り、爾來我が國に於いて本方法の研究も少くない様になつたが、これが工業化へは他の外國の方法より一步遅れてゐる憾が殘されてゐたものである。

我々の研究室は基礎的研究を終了し、昨年以來日產 50kg の最終中間試験工場を建設中である事は昨年述べたが、幸に本年 6 月これが竣工を見るに至つた。その間工場建設及運轉に必要なデータの蒐集にあらゆる努力が拂はれ、特に工場運轉法を出来るだけ簡略化し、且つ安全に操作出来る様に工夫すると共に、一方合成ゴムの品種改善に努力し數種の新種の合成ゴムを發見する事が出來た。

#### 2. モノヴァニルアセチレン製造工程の研究

モノヴァニルアセチレン製造法としては、その反應の機構を研究中、液體觸媒に對するアセチレンの吸收及び生成物の追出が、この反應の決定的條件なる事を理論的に検討し（工業化學會春季講演會）從つて反應器の効率が非常に重要な事に着目し、各種の反應器を試作し検討した結果優秀なる工業的裝置に到達した。これは液滴式横型回轉反應器とも稱すべきもので、横型ドラム中に多孔狀の水車を緩かに回轉し觸媒液を吸上げ液滴と

して落下せしむる方法で、この方法により反応率を著しく大ならしめ、凝縮水による觸媒の汚濁を全くなくする事が出来觸媒は長期の運轉にたへるものである。(昭和16年12月化研講演會) モノヴァイニルアセチレンの捕集としては深冷式吸收法を考案し、-15°Cにて濃縮率85%に達する事が判明し、從來困難とされた-170~80°Cの超低温冷凍器を必要とせず普通の製氷用冷凍器にて足り、且つデヴァイニルアセチレン稀釋により爆發の危険を除く事が出来た(昭和16年12月講演會)。又凍結防止の工夫された冷却式デヴァイニルアセチレンの捕集法を考案し、以上は次に述べる中間工場に早速採用されて好結果を得た。又モノヴァイニルアセチレンの精製法としては從來もと米國所有の特許の方法によつてゐたが、本方法はアルカリが有効なる事判明し、これは次の還元工程にてアミカリを使用するため全然不必要なる事が判明し、省略し得る事が判り工程を簡略化した。

### 3. モノヴァイニルの還元

本研究所にて考案された銅又は鐵鍍金亞鉛とアルカリによる方法は、その後益々良結果を見、全く100%のブタデエンを容易に得られてゐる。尙その他亞鉛と酸とによりても同様な結果を得、更にアルカリを用ひず、特殊處理亞鉛を以つてすれば水でも良結果を得た。又ブタデエンの精製法として銀又は銅の溶液にて洗滌する事により簡単に精製せられる事が判明した(昭和16年12月化研講演會)。

### 4. 重合工程

ニトリル、ステロールが從來共重合に利用せられたが、工業的に高價な上ブタデエン工程と別箇の裝置を必要し不合理であるが、その點苦心したが、メチルヴァイニルケトンが有効なるを認め、今後はモノヴァイニルアセチレンより合成する豫定である。又このものはフォルマリン加硫なる特殊操作が出来る事を前に發見したが、メチルヴァイニルケトンは更にアクリルニトリル、ステロールと共に小量用ひると可塑性良好なる合成ゴムを作る事が出来る事が發見せられ中間試験に實施中である。又重合調整剤として前に發表のニトロ基含有有機硫黃化合物の他に新しく有効なるものが發見出

來、目下中間試験に實施中である。その他特殊處理エステル共重合物等研究中である。

### 5. 中間工業試験

本年6月竣工を見た最終中間試験工場は今夏愈々運転を實施したが、幸ひ所期通り終了した。特に深冷式吸收法の採用により、今夏の酷熱にも何ら障礙なく容易にその優秀性を發揮し、且つ極めて安全である確信を得た。還元工程は工業的に全く容易なる事も確め得た。殊に本工場は全くアセチレンガスよりブタデエンまで一貫操作で製造中間體輸送、貯藏、重合に至るまですべて工業的の設備である點で、極めて重要な設備であると思ふ。本年末を以つて中間工業試験は全く終了するものである。

以上私は日本化學纖維研究所及有機合成化學研究所過去1年間の研究成果の概要を報告致した。

今や我が國は未曾有の大戦争に突進して居る。緒戦に於ける勝利を永遠ならしむるには科學技術者の活動が第一線の將士と同様でなければならぬ。我々は我々の職域に於て國家に盡す事を念じて居る。此れが又兩研究所發展に致す所以と信ずる。幸ひに各位の御援助を願ふ。



# 南方材パルプに関する研究

大田 永勝

南方地方の莫大な森林資源の開発利用は現下我々に課せられた重大問題である。此れがパルプ資源としての活用に就ては、既に前講演會に於て報告した。而して南方材は北方材と異なりその樹木は大部闊葉樹であり、然も材質極めて不均一であるから、かゝる材に對して從來我國で廣く採用されてゐる亞硫酸法を適用するに當り材の比重により蒸解に難易を生じ混合蒸煮は困難であるが、硫酸鹽法による時は（中庸材に對し）極めて蒸解が容易であつて強靭なパルプが得られる事を述べた。

かゝる事實から南方材のアルカリ蒸解に於て硫化曹達が極めて有効に作用してゐる事が推察される。故に今回は硫化曹達が蒸解速度及パルプの強度に及ぼす影響、蒸解好適條件の吟味並に好適條件に於ける各種材及混合材の蒸解速度の比較試験及得られたパルプの強度に就ての實驗結果を報告する。

## I 蒸解速度に及ぼす硫化曹達量の影響

木材のアルカリ蒸煮に於て蒸解液中に適度の硫化曹達を添加する時は蒸解を促進し、且強靭なパルプが得られる事はよく知られた事實である。從つてアルカリ蒸解に於ける硫化曹達の効果乃至作用に就ては工業的並に學術的に研究した多くの報告がある。然し從來世界のパルプ工業が北方に發達し、該地方の森林事情から針葉樹に關する研究が多く、闊葉樹に關しては曹達法の研究に2,3見るべきものがあるのみで、硫酸鹽法に就いての系統的研究は極めて乏しい。最近 Jayme, Wagenbach u. Deloff は獨逸産ブナの硫酸鹽蒸解に就いて報告し、Runkel はアフリカ産熱帶闊葉樹の硫酸鹽パルプから強い紙の得られることを報告してゐる。扱て、從來比較的良く研究された針葉樹に對するアルカリ蒸解に於ける硫化曹達の舉動に就ては Anderzen 及 Holmberg, F. S. Hanson, C. Edward, Ahlm

並に Kullgren 等の研究に依り、リグニンが硫化曹達と反応して所謂チオリグニンを形成し、此の硫化リグニンが無硫化リグニンよりもアルカリに対する溶解性の大きい事が推定された。

而して針葉樹に對する硫酸鹽法の好適蒸解條件は、多くの研究者の報告を總括すれば、次の範圍内にあると考へられる：

全薬品使用量 25~30%， 硫化度 15~35%， 最高溫度 160~175°C， 最高溫度持続時間 2~6 時間。

闊葉樹のアルカリ蒸煮に於ける硫化曹達の影響に就いては最近 Jayme (1939年)はブナに就て針葉樹で好適とされてゐる一條件、即ち全薬品使用量 25%， 170°C に於ける持続時間 3 時間の條件を用ひ、硫化度を 0~30% に變化したが、何れの場合に於ても完全蒸解が行はれ、且リグニンの脫離も略々同一にして硫化曹達の添加による蒸解速度の促進は見られなかつた。然しパルプの收率及品質は硫化曹達を添加した場合は何れも良好にして、硫化度 15% が最適であると報告して居る。

筆者は新たに開拓さるべき南方材のアルカリ蒸煮に於ける硫化曹達量の影響に就て極めて興味ある結果を得たので、先づ夫に就て述べる。

即ち比重 0.63 の中硬材を試料となし、絶乾木材に對し 20 及 25% の總薬品量を用ひ、硫化度を種々變化せしめた場合の蒸解結果を第 1 表に示す。

第 1 表  
蒸解速度に及ぼす硫化曹達量の影響  
蒸解條件 チツプと蒸解液の比 300g : 1200cc  
蒸解最高溫度 160°C

蒸解番號	全薬品使用量 %	硫化度 %	リグニンに對する S の百分率	有効アルカリ %	最高熱持継時間	豫(8カットスクリン通過) %	收率 (8カットスクリン残量 %)	リグニン %	全纖維素 %	ペントザン %	アルコール・ベンゾール抽出分 %	灰分 %	
1	20	0	0	20.0	2	1.5	9.0	40.0	19.11	79.67	11.31	1.25	0.89
2	20	5	0.64	19.5	〃	〃	32.0	23.0	15.33	83.11	11.15	1.03	0.32
3	20	10	1.28	19.0	〃	〃	42.9	2.7	10.08	89.63	10.55	0.79	0.66
4	20	20	2.56	18.0	〃	〃	42.8	0.7	7.16	92.49	10.53	0.80	0.76
5	20	30	3.84	17.0	〃	〃	42.6	0.6	6.90	93.20	10.69	0.64	0.85
6	20	40	5.12	16.0	〃	〃	41.0	0.8	7.50	93.10	10.58	0.70	0.77
7	20	50	6.41	15.0	〃	〃	41.0	3.0	9.10	91.32	10.89	0.64	0.83
8	20	100	12.82	10.0	〃	〃	31.5	20.0	14.54	84.04	9.42	1.16	1.14

I	25	0	0	25.0	1.5	"/"	33.0	15.3	17.75	82.88	10.27	1.01	0.71
II	25	10	1.60	23.8	"/"	"/"	44.8	0.5	6.20	92.80	10.47	0.85	0.58
III	25	20	3.20	22.5	"/"	"/"	43.2	0.3	6.32	92.70	11.25	1.03	0.73
IV	25	30	4.80	21.2	"/"	"/"	43.0	0.2	5.01	93.55	11.50	1.26	0.96
V	25	0	0	25.0	3.0	"/"	42.6	0.9	13.10	90.69	11.64	1.77	0.55
VI	25	0	0	25.0	4.5	"/"	42.0	0.1	8.60	90.69	11.93	1.78	0.58
原木	比重	0.63						35.15	50.97	11.83	2.95	1.09	

$$\text{硫化度} = \frac{\text{Na}_2\text{S(g)}}{\text{NaOH(g)} + \text{Na}_2\text{S(g)}} \times 100$$

先づ薬品使用量 20% の場合 (蒸解番号 1~8) を見ると硫化度の増加に伴ひ收率 (8 カットスクリン通過) は逐次増進し硫化度 10% に於て 略最高値を示し 20, 30, 40, 50% に於て 略同一の 値を示し 50% より逐次低下する。而して硫化度 0 及 100% に於ては 前者の收率 9% に對し 後者は 31.5% である。即ち南方材のアルカリ蒸解に於ては 苛性曹達よりも 硫化曹達の方が有効である。

スクリン残量は前者の場合と全く逆に硫化度の増加に伴ひ其の量遞減し 硫化度 10% に於て著しく減少し 50% より逐次上昇する。即ち硫化度 10~50% に於て完全蒸解が行はれる。リグニンの脱離に對する硫化度の影響はスクリン残量の場合と略同一の關係を示す。完全蒸解が行はれる硫化度即ち 硫化度 10~50% に於ては リグニンの残量 10.08~6.90% を示し 硫化度 30% に於て最小値 6.90 を示す。

次に蒸解番号 I-VI は薬品使用量 25% の場分を示す。硫化度の影響は前記の場合と全く同一である。たゞ薬品使用量が多いだけに蒸解が全般的に増進してゐる。苛性ソーダ 25% で 蒸解した場合に於ては 3 時間で 初めて完全蒸解が行はれる。

上記の結果から明らかなる如く 南方闊葉樹に對するアルカリ蒸解に於ては 硫化度が著しく 蒸解速度に影響し 薬品使用量 20% の場合に於ては 硫化度 10~50% に於て 完全蒸解が行はれる。また 硫化曹達は 苛性曹達よりも 蒸解能力の大きい事が分る。

比較對照のため針葉樹に就て O. Kress 及 H. Mc. Greger 並に Hägglund の唐檜に對する實驗結果を第 2 表に示した。

第 2 表

O. Kress, Mc Greger u. Hägglund の  
唐檜の硫酸鹽蒸解に関する實驗數値

全薬品使用量 %	硫化度 %	蒸解溫度 °C	蒸解溫度に於 ける時間 hr.	收率	スクリン	リグニン
20	0	175	2½	42.1	3.1	5.36
20	33	175	2½	42.7	3.3	2.90
20	40	175	2½	42.7	5.6	5.18
20	60	175	2½	38.2	14.3	5.45
20	100	175	5½	蒸解不能		—
25	0	160	8	51.5		13.7
25	5	160	8	47.9		8.3
25	15.6	160	8	46.9		7.0
25	31	160	8	46.6		4.5

上表の數字を我々の南方闊葉樹の場合と比較すると針葉樹のアルカリ蒸解の速度は南方闊葉樹に比して著しく遅い事が分る。薬品使用量 20%を使用した場合には著しい高溫を必要とする。また薬品量 25%硫化度 30%の場合を例にとって比較すると、針葉樹では 160°C, 8 時間の蒸解に於てリグニンの残量約 5%であるのに對し、南方闊葉樹は同一蒸解度に達するのに僅か 1.5 時間を要するに過ぎない。針葉樹に對し薬品使用量 20%に於ては純苛性曹達は純硫化曹達よりも蒸解速度著しく早く純硫化曹達 20%，即ち有効アルカリ 10%では蒸解不能である。然るに南方闊葉樹に於ては純硫化曹達の方が純苛性曹達よりもリグニン溶解速度が早い。

以上の結果を總括すれば南方闊葉樹の硫酸鹽法による蒸解は針葉樹に比し蒸解速度著しく早く比較的僅少な薬品使用量並に有効アルカリ量を以て完全蒸解が行はれる。此の點は特に注目すべき事實であると考へる。

## II パルプの強度に及ぼす硫化曹達量の影響

第 1 表により得られたパルプを 50°SR に叩解して抄紙した紙の強度を示せば第 3 表の如くである。

第 3 表  
蒸解液中の硫化曹達量がパルプ強度に及ぼす影響  
(强度測定條件: 關係湿度 65%, 溫度 20°C)

蒸解番號	硫化度	叩解度 S. R	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚 サ mm	斷裂長 Km	伸 %	比 破 度	耐 折 度	引 裂 度
1	0	—	—	—	—	—	—	—	—
2	5	—	—	—	—	—	—	—	—
3	10	50	72	0.160	6.25	4.5	5.3	1100	80
4	20	50	72	0.150	6.40	4.5	5.3	1120	96
5	30	50	71	0.150	7.10	4.7	5.7	1430	98
6	40	50	72	0.160	7.22	5.0	5.6	1400	98
7	50	50	72	0.140	7.44	4.6	6.0	1550	98
8	100	50	64	0.180	5.94	4.5	5.0	420	48
I	0	50	76	0.165	3.00	3.5	2.0	38	42
II	10	50	76	0.160	6.60	6.0	5.4	1580	104
III	20	50	74	0.155	6.80	5.5	5.6	1610	108
IV	30	50	77	0.160	7.15	5.5	6.0	1790	114
V	0	50	72	0.160	4.18	4.0	2.1	52	52
VI	0	50	70	0.150	3.43	4.0	1.6	31	40

(6 回測定の平均値)

1—8 は薬品使用量 20% の場合を示す。硫化度の増加に伴ふ各種強度を通覽するに明らかに硫化度の影響を認め、硫化度 30~50% に於て強度が最好である。

I—IV は薬品使用量 25% の場合を示す。此の場合も蒸解液の硫化度とパルプの強度との間には上の場合と同一の関係が成立し 硫化度 30% の結果が最も良好である。

純苛性曹達で蒸解したパルプの強度は何れも極めて低く適宜に硫化曹達を添加された蒸解剤を以て製せられたパルプの強度の半分以下である。特に耐折數が著しく劣る。即ち南方闊葉樹の利用に於て硫酸鹽法は強力な蒸解能力を有するのみならず強靱なパルプが得られる點に於て最も好適であると考へる。而して蒸解液の硫化度は第 1 表及第 3 表の結果から考へて 30~50% が好適であると考へられる。

### III 各種材單獨及混合蒸解

南方闊葉樹は種類多く且つ各樹種が極めて異なつた材質を有するから、

既存森林の利用に當つては各種材を混合した場合の蒸解に就て吟味する必要がある。茲に密度を異にする3種の材を試料となし夫々單獨及混合蒸解を行つた。蒸解條件としては前節で得られた好適條件を選んだ。實驗結果は第4表の如くである。

第 4 表

各種材及混合材の蒸解速度比較試験

蒸解條件 チップと蒸解液の比 300g : 1200cc  
蒸解溫度 160°C 豫熱時間 1.5hr. 蒸解時間 1.5hr.

試 料	全薬品使用量	硫化度	收率	スクリン殘量	リグニン	全纖維素	ペントーン	アルコールベンゾール抽出分	灰分	1m <sup>3</sup> 當收量 Kg	Roe 價
原木	輕軟材	(比重 0.34)			36.74		11.36	3.16	1.97		
	中硬材	(比重 0.60)			35.91	44.78	11.64	3.05	0.41		
	重硬材	(比重 0.90)			39.80	45.10	9.20	2.50	0.30		
パルプ	輕軟材	25	30	45.0	0.52	3.43	94.99	11.83	0.66	0.41	143 4.0
	中硬材	25	30	37.7	0.41	3.15	92.43	10.86	1.63	0.47	226 4.3
	重硬材	25	30	38.0	0.62	3.99	94.65	7.98	1.61	0.44	342 5.1
	三種混合材	25	30	41.2	0.30	3.39	92.29	9.91	1.01	0.29	250 4.5

蒸解試験の結果を通覧するに、本條件に於ては何れも完全蒸解が行はれリグニンの脱離は輕軟、中硬及重硬材何れも略同一で其の價は3~4%を示し亞硫酸法で見られる如き材質及比重に依る蒸解の難易が認められない。3種材を各々同量宛混合して蒸解した場合も豫期の如く均一に蒸解されリグニンの脱離も單獨蒸解の場合と略同一である。かくの如く南方闊葉樹の硫酸鹽蒸解に於て、蒸解速度早く且つ材の比重に關係なく均一に容易に蒸解されることとは大いに注目すべき點である。

此の事實は材質極めて不均一な南方闊葉樹の蒸解に重大な意義があると共に南方闊葉樹から漂白パルプの製造の可能性を示す點に於て特に注目すべき事實であると考へる。而して本實驗に使用した試料に於てはパルプの

重量當りの收率は輕軟材の方が良好であるが、容積當りの收率は比重の大きな材の方が良好である。

上表に示した輕軟材は亞硫酸法により容易に蒸解されるが中硬な材は困難であり重硬材は不能である。

#### IV 各種材及混合材パルプの強度比較試験

第4表の條件に依り得られたパルプを同一叩解度に叩解し略同一の坪量に抄紙し、得られた紙の強度を測定した結果は第5表に示した。

第 5 表  
各種材單獨及混合蒸解により得られたパルプの強度

試 料	叩解度 S. R	坪 量 g/m <sup>2</sup>	厚 サ mm	斷裂長 km	伸 %	比破裂度	耐折度數	引裂强度
輕 軟 材	50	80.3	0.145	7.75	4.5	6.90	2103	124
中 硬 材	50	76.0	0.135	7.40	5.0	6.19	1498	96
重 硬 材	50	80.3	0.150	5.12	5.0	4.12	458	92
三 種 混 合	50	80.1	0.150	6.00	4.8	6.00	1410	120
セメント袋	—	68.0	0.164	6.00	4.4	4.98	1364	145

(6回測定の平均値)

上表の結果を通覧すれば輕軟材は各種強度に於て最高値を示し中硬材は稍劣り重硬材が最低値を示す。

即ち南方闊葉樹のパルプの強度は材質により強弱がある。材質と強度との關係に就ては目下研究中であるが前講演會に於て述べた如く、南方闊葉樹パルプを構成する細胞は木纖維と導管及柔軟細胞の3種類であつて、これを叩解した場合に於ては導管及柔軟細胞は破壊されるが木纖維は殆んど原形を保ち、而して叩解により殆んど破壊された導管及柔軟細胞が膠着物質として作用して紙の強度を形成する事實を示した。

従つて南方闊葉樹のパルプの強度を形成する要素は木纖維の長短及形状並に膠着物質の多寡並に性質である。従つて此の兩者の質と量が紙の強度

の上に重要な役割を演ずるものと推察される。紙の強度を支配する因子としては紙を構成する細胞及化學成分の二面から考察すべきは勿論であるが、以上3種のパルプに就て觀察するに化學成分に略近似の値を示して居るにも拘らず、強度に強弱があるのは恐らく紙の骨格を構成する纖維の長短、形態並に膠着物質の量、換言すればパルプを構成する木纖維の長短形態及木纖維と導管及柔細胞の含有比率特に容量的比率に著しい相違があるためであらうと考へられる。

然し南方闊葉樹は重硬材に於ても斷裂長 5.1km、比破裂度 4.1、耐折度數 460、引裂强度 92 の値を示し尙かなり強靭である。3種の樹材を等量混合した場合に於けるパルプの強度は大體各々値の中間に来る。これを市販セメント袋紙の強度と比較すれば引裂强度は稍々劣るが其の他の強度は決して遜色がないのみか優れてゐる。即ち南方闊葉樹は包裝紙としても充分活用出来ると考へる。

尙南方地方の森林は不均一な材質より構成されてゐる混淆林である實狀から考へて實際問題として種々な材質の混合歩合と強度との關係及坪量と強度との關係は實際的には重要であるから之の問題に就ては目下研究を行ひつゝある。又漂白に就ても研究中であるが既に良結果を得てゐる。更に人纖パルプ製造の問題に就ても研究を行つてゐる。之は別の機會に報告致したいと思ふ。

本研究に當り種々御懇切な御指導を賜つた堀尾教授並に分析に協力下さつた山下末雄君に感謝の意を表する次第であります。

# 電子顯微鏡による木材組織の研究(I)

## その解説と豫備實驗の報告

小林恵之助・近 土 隆

本邦で最初の實用的價値ある靜電型超(電子)顯微鏡が、京都帝國大學工學部纖維化教室に今秋設置された。今後同裝置を應用し、各種天然並びに人造纖維の微細構造が研究されることになつてゐる。その第一着手として、現在他の方法を以てする研究が既に飽和點に達してゐると覺しき、木材組織の sub-mikroskopisch な空間構造を闡明せんとする實驗が開始された。興味ある結果がいづれ引續き發表される筈であるが、それに先立ち、電子顯微鏡によつて如何なる程度迄、殘された問題を解決する可能性があるか、既に得られた吾々の資料を基礎として略論する傍ら、他の著者による觀察との比較、及び種々なる Methodik の批判をも簡単に紹介して置かうと思ふ。これに對する御高見を承給り、後日の参考に供したい。

### 1) 種々な研究手段の限界について

纖維は化學的物質である他面、天然人造たるを問はず特殊な形態をもつてゐる。即ち amorph な塊體ではなく、その構成の諸要素及び生成の諸條件に規定された個有の形態を夫々とつてゐる。しかも多くは肉眼の分解能限界（明視距離にて約  $10^{-1}$  mm）程度或ひはそれ以下の直徑である故に、表面乃至は斷面の如き比較的粗大な外部形態すら顯微鏡によらなければ觀察し得ないし、更に重要な内部形態、即ち所謂 **微細構造** は X 線廻折その他の方法を援用しても猶不分明な點が幾多残されてゐる。斯かる形態或ひは構造は、纖維素纖維に於いて大體第 1 圖の如き段階（大いさの單位を異なる序列）に從ひ、粗大なるものから微細なるものへ移行するとされてゐるが、兩端各々二段階を除く中間のもの、即ち **ミセル** 及び **ファイブリル** の段階に關する諸家の研究結果は區々であつて、殆ど對立的な假説が提出さ

\* メタクロマジー、金屬コロイド沈着、チンダル現象、膨潤度、透過性等。

れ、未だに激しい論争が反復されてゐる始末である。<sup>\*</sup> このやうな不一致は何に原因するか、吾々はそれを einwandfrei な直接研究手段（殊に斯かる微細構造を“可視化する”方法）の缺乏に歸ることが出来ると思ふ。

先づ普通（光學的）顯微鏡に於いては、現在殆ど理論的分解能の極限値に達してゐると稱されるが、Köhler 式の紫外線顯微鏡を<sup>4)</sup>用ひ Cd 弧光に含まれる 2750Å の短波長線を單色的に照らして撮影するも、約 1000Å の間隔を識別するに止まり、可視光線では（最良の條件による時）、約 2000Å の距離にあるものでなければ二點として分解出来ない。しかもその認め得る最小構造の形態を問題とするならば、更に限界は引上げられる筈である。即ち光學の教科書にも載つてゐる如く、顯微鏡像は主光線及び一次（乃至二次）廻折スペクトルの干渉像を結んだもので、それ等の集合として一種の近似像を形成せしめてゐるに過ぎず、μ 單位以上のものに於いては原對象に相當忠實であり得るが、光波長以下の構造に關しては著しい變歪を被る可能性があるからである。殊にこの危険は、大なる開口率を要し、且つ分解能の限界に位する Dimension が問題となる時避け難い。

例へば纖維素纖維（殊に木棉）の顯微鏡的研究に於いて、可視的最小單位構造なるものを捉へようとする試みが多くの學者によつて飽かず繰返されてゐるが、古典的な Wiesner<sup>6)</sup> の Dermatoromen 説はともかく、最近に至つても Hess<sup>7)</sup>, Wergin<sup>8)</sup>, Sisson<sup>10)</sup> 等によつて橢圓粒子<sup>\*\*\*</sup> の存在が熱心に主張され、その“證據寫真” や “模型” も提出されてゐる（第 2 圖 a, b, c）。しかし彼等によつて捕へられた粒子が、膨潤、分裂或ひは崩壊の結果、より微細なるものへ移行する過程中の、顯微鏡分解能なる篩にかかるた部分に過ぎないであらうこと、<sup>\*\*\*\*</sup> 及び大口径レンズの焦點深度が非常に淺く、

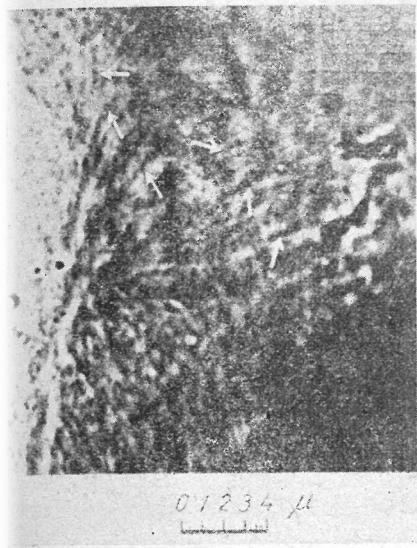
\* ミセル橢圓粒子説：ミセル結晶領域説、フィブリル構造単位説：フィブリル崩壊破片説、異物包被粒子説：異物介在骨格説等。

\*\* Lüdtke<sup>11)</sup> が針葉樹木材について示した單位構造もこのカテゴリーに入るであらう。骰子形 (Wergin, Hess), 煉瓦形 (Lüdtke) 等いろいろの形が主張されてゐても、實際見えるのは橢圓に近い粒子である。

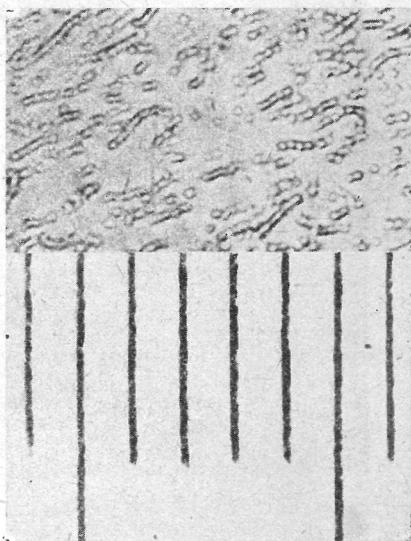
\*\*\* 膨潤した木綿で觀察される薄層、條線、フィブリル、粒子はいづれも約 0.2μ の均一な巾を有すといはれてゐる<sup>12)</sup>。

\*\*\*\* 開口率 1.0, 波長  $2.10^{-4}$  mm の紫外線顯微鏡では分解し得る距離と焦點深度とは凡そ等しい。像の劣化は Becke 線或ひは Fresnel 廻折の出現によつて著しく増されることも注意すべきである。

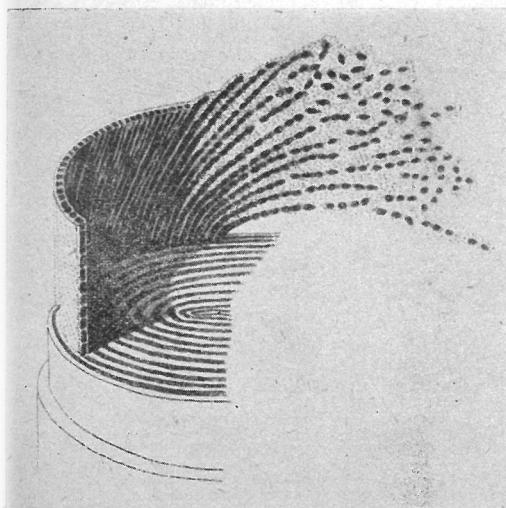




a) 紫外線顯微鏡 ( $\lambda=2750\text{\AA}$ ) で認  
められた橢圓粒子 (ミセル)  
Wergin<sup>8)</sup> による



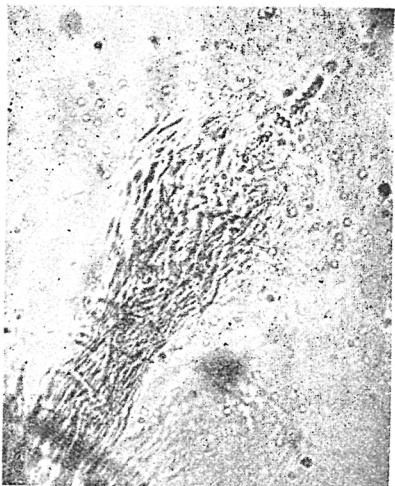
b) 前者に比し數倍大なる橢圓粒子  
(尺度の一目盛は  $\frac{1}{10}\text{mm}$ )  
Farr<sup>9)</sup> による



c) 異質被膜に包まれた粒子の連珠様配列か  
らなるファイブリル及びラメラ  
Wergin<sup>8)</sup> による

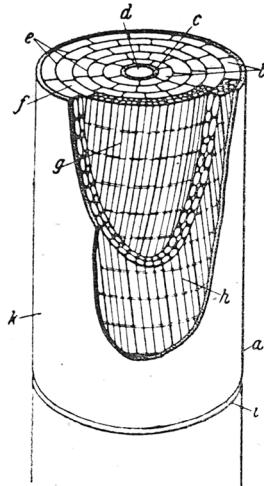
## 第 2 圖

膨潤或ひは溶解處理によつて出  
現せる粒子状ミセル及びその觀  
察より歸結された細胞膜二次層  
の構造模型 (棉)



小桿體(テルマトゾーメン)に崩  
壊中の假導管(松)

第2圖(附)  
Lüdtke<sup>11)</sup>の観察とその模型



- a 第一次層 (Primärlamelle)
- b 第二次層 (Sekundärlamelle)
- c 第三次層 (Tertiärlamelle)
- d 内孔 (Lumen)
- e 層膜 (Schichthäute)
- f 小纖維束 (Streifen) (皮膜にて包まる)
- g 小纖維 (Fibrille) (内膜にて包まる)
- h テルマトゾーメン (Dermatosomen)

視野中正確に焦点と合致する試料の分布濃度が極めて少いこと（焦点ボケのみならず、Becke線による偽像が出現する）等の論理的缺陷があることを顧慮しないとしても、尙分解能限界附近に於ける廻折光波の影響を脱脚するものでないことは明かである。即ち斯くの如き大いさの構造は（粒子自身が膨潤した結果にあらずとも）、その原形態如何に拘らず圓く見える筈である。顯微鏡の發明者 Leuwenhoek<sup>13)</sup>は彼の不完全な裝置により、物質は圓い粒子から成ると觀察したが、Abbe 以後飛躍的に進歩した顯微鏡を用ひても尙且つ彼と同じ誤謬を犯さないとは斷言出來ない。従つてこのやうな粒子がミセルそのものであるとするが如き、擴大された Nägelei 的觀念<sup>14)</sup>の再興には賛成し難い。

又一方、X線解折の方法は、この分野に適用されて以來、微細構造の分

子論的研究に役立つて來た<sup>15)</sup>。その結果、所謂結晶領域に於いては分子の構造及びその排列状態を推定するに成功してゐるが、非結晶の部分に關しては幾多の努力にも拘らず、間接的にその一端を望見するのみで未だ満足すべき結論に達してゐない<sup>16)</sup>。それ故に、より長い波長のX線を使用するとしても、又干渉圖直射點近傍の分析方法が進歩しても、ミセルの段階、即ち  $10^{-6}$  mm 台以上の構造に就いては餘り有効な手段でなく、纖維素の結晶領域(即ち所謂ミセル)についてさへ、Hengstenderg 及び Mark 等によつて測定された巾  $50\text{\AA}$ 、長さ  $600\text{\AA}$  以上といふ數値の如きも、可成り無理な推定を伴ひ、且つ漠然たるものであるが、これに代るべき手段のないため一般に受入れられてゐたに止るのである<sup>16)</sup>。殊に異物質が介在してゐる時(殆ど全ての天然纖維はさうであるが)、廻折像の分析は複雑困難となり、具體的な模型を描くことは出來なくなる。<sup>\*\*</sup> 即ち X 線によつて確實な議論をなし得るのは結晶格子についてであり、その擴がりや亂れかた或ひは amorph な物質との關係については肝腎の點を保留した曖昧なことだけしか言へず、陰極線廻折<sup>19)</sup> Raman 効果<sup>20)</sup> と同様“方法的制約”的故に、これ以上多くを期待することは不可能であらう。

斯かる分子よりは大きい段階に屬する sub-mikroskopisch な構造の解明には、Ambronn<sup>21)</sup>以來偏光顯微鏡が重要な位置を占めて來た。しかし乍ら光學的顯微鏡としての分解能以下の Dimension に關しては、これも又上記の解析的諸方法と同様統計的方法であつて、<sup>\*\*\*</sup> 具體的な空間構造の描出といふ點で“發言権”がない。更に、高分子化合物に於ける残基の分極性に注目するならば、形態廻折の概念に一大修正を加へる必要があり、

\* 1930 以降、超遠心分離、粘度測定等によつて、纖維素分子の長さはこの數値の更に 10 倍以上もあることが示された<sup>17)</sup>。

\*\* 精製の過程を“被り”の減少と廻折圖の明瞭化で追跡することが唯一の方法であらうが、これによつてその幾何的な分布を知ることは不可能であらう<sup>18)</sup>。又重金属コロイドをミセル間に沈着せしめる方法も、介在物質について發言権をもつてゐないやうである<sup>17)</sup>。

\*\*\* 光學的要請(即ちニコル間で明輝を生ぜしめるべき規則的排列の距離)から、光波長以下については論ずることが出來ない。しかも異物質の介在、散亂、重疊等の理由から、異方性を實際の形態と關聯して論じ得る大いさは、この限界に迄達しない。

Wiener<sup>22)</sup>の混合體説は止揚されねばならぬ轉換期に面してゐる<sup>\*23)</sup>。

即ち  $0.1\mu$  ( $10^{-4}$  mm) 至以下  $10\text{\AA}$  ( $10^{-6}$  mm) 至以上の大きさの微細構造は、纖維のみならず一般物質について漠然とした表徴しか持てなかつたのである。しかもこの Dimension の構造が、純結晶、純液體、純氣體を除く、吾々の周圍に普遍な總ての材料物質の成形又は存在の様式を左右してゐることは一驚に値しやう。斯かる構造は材料力學的に極めて重要で<sup>24)</sup>、その闡明が緊急事なるにも拘らず、迂遠な方法による推測以外殆ど空白のまゝ放置されてゐるのは、専ら直接これと吾々の肉眼を結合せしめる手段の貧困によるのであつた。

## 2) 電子(超)顯微鏡の出現とその性能

この段階の構造を直接觀察し、隔靴搔痒の憾みをなくするためには、紫外線より波長の短い輻射を以て擴大像を結ばし得る顯微鏡形式の裝置が要求される。  
X 線は波長の點に於いてこの要求を満足せしめるが、殘念乍らこれを屈曲せしめるレンズが存在しない。それ故、今日 X 線顯微鏡と呼ばれるものは、餘り小ならざる點光源よりの發散を利用した一種の“影法師”像に過ぎず、倍率も光學的顯微鏡に比して著しく劣る。その他の電磁波についても情況は同様で、斯かる希望は熾烈なるにも拘らず單なる空想に終るのでないかとさへ疑はれた。

しかるに量子物理學の勃興、殊に de Broglie<sup>25)</sup>の獨創的な考察により、電子は粒子的存在であると共に或る波動をも伴ふ二重性を有することが明かとなり、  
その波長  $\lambda$  は次式によつて與へられた。

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{但し } h = \text{Planck の常数}, m = \text{電子の靜止質量}, v = \text{電子の速度})$$

これは又殆ど同時に廻折干涉の實驗的證明<sup>26)</sup>を以て確められた(電子波動學)。

斯くの如き比較的新らしい知見とは別個に、電子を粒子として取扱ふと、その電場或ひは磁場中に於ける軌道は幾何光學のそれと類似した法則で規定さるべき

\* ミセルに代つて分子或ひは原子團の段階に問題が移つても、具體的な構造が、より mikro に説明されることにはならない。如何に修正されても複屈折度によつて與へられるものは、平均排列度で空間に於ける個々の配位ではないからである。

\*\* 例へば纖維に於ける彈性、可塑性、強度等の機械的性質は、素材が同一の場合でも微細構造によつて著しく左右される。

\*\*\* 限外(暗視野)顯微鏡は約  $40\text{\AA}$  程度のもの迄その存倣を“認める”ことが出来る。形態を概測することも可能だが、それを個々について論することは困難である。

\*\*\*\* 實用化し得る波長は  $1800\text{\AA}$  以上。

\*\*\*\*\* この式は  $v \ll c$  (但し  $c = \text{光速度}$ ) の範囲、加速電壓にすれば  $100\text{KV}$  以下の場合に妥當する。

ことが一世紀程以前 Hamilton<sup>27)</sup>によりなされた力學的考察の結果からも豫測されてゐた。この兩者は波動光學が幾何光學に結びつけられたと同じく， Fermat (及び Lagrange) の原理を媒介して統一的な綜合に到達し得る。<sup>\*</sup>しかし乍ら電子幾何光學が理論的に體系づけられるためには，更にテレビジョン工學の發展に伴ふ實際的要求と，それに對應する研究技術の相互的高揚を俟たねばならなかつた。Brüche 及び Scherzer 等<sup>28)</sup>の努力により集成されてから未だ十年を経過してゐるのである。<sup>\*\*</sup>

電子に伴ふ物質波の波長は， de Broglie の式に  $\frac{h}{2}mv^2 = eU$  (但し  $e$  = 電子の荷電，  $U$  = 加速電壓) なる關係を入れ， 數値を概算すれば

$$\lambda \approx \frac{12.3}{\sqrt{U}} \quad (\text{但し } \lambda \text{ は } \text{\AA}, U \text{ は Volt であらはす})$$

となり， 加速電壓 1.5V で既に  $10\text{\AA}$ ， 50KV では約  $0.05\text{\AA}$  ( $5 \cdot 10^{-9}$  mm) に減じ Na の D 線の十萬分の一程度の短さとなる。これに軸對稱の電場又は磁場が電子に對してレンズの作用をなすといふ一般的歸結<sup>31)</sup>を組合せ， 電子を以てする擴大映像裝置を作れば光學的顯微鏡に比して桁違ひの高分解能を得るわけである<sup>32)</sup>。

このやうな試み（即ち電子顯微鏡の創造）は， ドイツに於いていち早く着手され， 1934には既に光學的顯微鏡と同程度の分解能を有するものが實現するに至つた<sup>33)</sup>。その後， 研究が細部に亘つて浸透し， これに技術上の進歩が伴ひ， 遂に 1937～1938 には超顯微鏡 (=Übermikroskop)<sup>\*\*\*</sup> の名にふさはしき分解能を得るに成功してゐる<sup>34)</sup>。照明方法等の副次的な點で著しい改善を見たとはいへ， 約50年間本質的には何等の進歩もなかつた光學的顯微鏡の障壁はここに打破され， 自らの導いた限界に早くも窮屈を感じた Abbe<sup>35)</sup> の夢を現實とすることが出來た。

\* これこそ又 Schrödinger<sup>29)</sup>をして， 見事な波動力學を誘導せしめた根據であつた。

\*\* 電子幾何光學が問題となつたのは， Busch による磁氣コイルがレンズ作用をするといふ發見<sup>36)</sup>からであるとしても， 未だ二十年を経てゐない。

\*\*\* sub-mikroskopisch な領域が見られるものは， 磁界型， 電界型の電子顯微鏡のみならず， 總ての裝置にこの名が與へられる筈である。しかし Ultramikron を認め得る暗視野顯微鏡は Ultramikroskop と呼ばれてゐるから（又分解能は普通顯微鏡と同じであるから）， 現在のところ Übermikroskop と稱し得るのは電子顯微鏡のみである。しかし電子顯微鏡にも種々の形式（陰極電子顯微鏡等）があり， 電子顯微鏡=超顯微鏡ではない。

Abbe の理論をそのまま適用出来るとすると、光學的顯微鏡と同程度の開口率 ( $n \sin \alpha = 1$  級) の電子レンズが作製されたと假定した場合、加速電壓 50kV でその分解し得る距離は水素原子の直徑よりも遙かに小となり、今日我々がその姿を見たいと欲してゐる Mikroskop は、殆どその全貌を露呈する筈である。

しかしそれ迄に物質としての對象が制約を與へ、茲にも踏み越えることの出來ない限界が横つてゐる事を注意しなければならぬ。それは斯かる Dimension の構造では電子と物質間の交互作用が顯著に表面化するからである。Heisenberg の不確定性原理はこの際根本的な制約とならないが、彈性衝突による變位、加熱に伴ふ振幅の増加等は、核及び核外電子の Dimension に比して非常に大きく、如何にしても原子以下の構造は直接觀察するを許されない。原子にしても（簡単な分子も事情は同様）、その他にイオン化、勵起等の影響を考へなければならず、einwandfrei に捕捉し得るや否や甚だ疑問である。<sup>\*\*\*</sup> この限界のため電子（超）顯微鏡の對象は、少くとも  $10^{-7}$  mm 以上の大いさのものが適當と見做すべきだらう。それ故、對物レンズの開口率も 50kV (平行照射) の場合、 $5 \cdot 10^{-2}$  程度であれば充分といふことになる。

しかし現在の電子（超）顯微鏡に於いては、他の要請に従ひ  $D/2f \sim 10^{-3}$  級の一桁小さい有効開口率が用ひられてゐる状態であり、理想的條件でも、分解能を  $10^{-6}$  mm 以下にすることは困難である。その要請とは幾何光學上の理由に基くもので、散亂電子の侵入によるコントラストの低下を防ぎ Seidel の五收差、殊に球面收差（開口收差）<sup>\*\*\*\*</sup> を可及的に小ならしめんとする意圖から來てゐる。近軸域に對する收差理論は電子幾何光學でも既に纏つてゐるが、實際に計算するには、それが硝子レンズに於けるよりも複雑であるのと、電場及び磁場の分布は測定し

\* 分解能の限界は  $d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$  で與へられる。但し  $n \sin \alpha$  は開口率で、屈折率  $n$  は電子顯微鏡の場合 1 となる。照射光束が平行であれば、係數 2 はなくなる。

\*\* 気體や液體では分子運動(及びプラウン運動)が甚しいため、試料は固體(薄層)であるを要する。しかも瞬間撮影のため、強い照射電流を用ひれば、それだけ試料を激しく刺戟することになり、ここにも相容れぬ矛盾がある。

\*\*\* この程度及びそれ以下の Dimension には夫々他に適當な研究方法(例へば種々のスペクトル分析等)がある。

\*\*\*\* 磁界型レンズでは電子経路の回轉のため、この他に異方性的コマ、非點及び歪描の三收差があらはれる。色收差は加速電壓が數萬 V であると殆ど單色光(電子速度一定)となるから、試料さへ極めて薄ければ考慮しなくともよい。電子光學に於ける收差理論は文献 28b) 中の Glaser 及び Scherzer の論文を見よ。

\*\*\*\*\* 顯微鏡で觀察される視野は、光軸を中心とする極めて狭い範圍であるから、開口率が充分大ならざる限り他の收差は殆ど問題とならぬ。

て見なければならぬ等の困難があり、その結果を利用してレンズを設計する迄には、尙多くの労力と長い日月を要するだらう。それ故、今日の所では、経験的に比較的よい條件を求め、焦點距離を出来るだけ短かくすると共に、鏡經を“絞る”ことによつて間に合はせてゐるに過ぎぬ。幸ひ  $10^{-2}$  以下に絞ると暈圓は  $10^{-6}$  mm臺になるが、廻折による暈圓もこの程度に増加して来るから、有効開口率を餘り小とすることは無意味になる（即ち Optimum がある）。

斯くの如く開口收差と廻折收差とは相反する條件によつて規定されるのであるから、收差が充分補正された（光學的顯微鏡の對物レンズと同様な形式）電子レンズを構成し得たと假定しても、絞りを適當に小ならしめると合成收差は小となる、即ち分解能の Minimum が存在することになる<sup>36)</sup>。この限界値は電子線の平行照射が成立つとき、Scherzer の概算によると<sup>37)</sup>。

$$d_{\min} \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \cdot 4 \sqrt{\frac{f}{\lambda}}$$

となり（この際、絞りの直徑は  $D \approx 24\sqrt{4\lambda \cdot f^3}$  で與へられる）。50kV で加速し、 $f=4\text{mm}$  とすれば

$$d_{\min} \approx 6.10^{-7}\text{mm} = 6\text{\AA} (\text{但し } D \approx 7 \cdot 10^{-2}\text{mm})$$

となる。今日、電子光學的に實現可能な最良の條件では、焦點距離 1mm としたとき、殆どこれと同じ値に達する可能性がある<sup>38)</sup>。この限界値は電壓をより高めること、レンズの焦點距離を短くすることによつて尚低くすることが出来る筈であるが、 $10^{-7}\text{mm}$  以下に入ることは將來に於いても殆ど不可能と思はれる。それは主として磁界レンズに於いては磁極片の飽和、電界レンズに於いては電極間の放電によつて、即ち決定的な材料關係の障礙に阻止されてゐるからである。しかしここに導かれた光學的見地からする限界値は、電子(超)顯微鏡の存在理由を否定するものでなく、それは對象の(物質としての)性質から劃された限界値に充分届き得る可能性を示すものであり、寧ろ明瞭な目標を與へ、前途を保證するものであらう。

この限界値へ接近せんとする努力は Siemens-Werken (主として H. O. Müller, Borries, E. Ruska)<sup>39)</sup>, A. E. G. (主として Brüche, Boersch, Mahl)<sup>40)</sup> 及び Kaiser Wilhelm 物理化學研究所 (von Ardenne)<sup>41)</sup> によつて競争的に行はれ、磁界型のものでは約  $3 \cdot 10^{-6}\text{mm}$ 、電界型のもので約  $8 \cdot 10^{-6}\text{mm}$  程度に迄到達してゐる。しかし試料を餘り薄くすることの出来ない有機物では、散亂等のため（後述参照）毎時この程度の分解能を示し

\* 理論上球面收差は 0 とならない。

得るのでなく、普通  $10^{-5}$  mm (鮮明な拡大率として三萬倍) 程度であるらしい。それでも光學的顯微鏡の數十倍以上も微細なものが視野に現れることとなり、コロイドの領域に屬するものは殆ど全部 (分子集團に至る迄) その形態を直接觀察することが可能になつたのであるから、その應用範囲も極めて廣汎であるといはれねばならぬ。

近々十年の歴史しか有せざる電子顯微鏡が、早くも斯くの如き性質を與へられるに至つたのは、理論的並びに技術的基礎が極めて高度に確保されてゐたとはいへ、昨今頓に重要性を増したこの大いさの段階にある微細構造を、自由に支配せんとする生産面からの要求が膝詰談判的に激しかつたからであり、普通顯微鏡の進歩が Abbe に至る迄約三百年を閲したことを見れば、理論科學と生産技術の相互滲透とその加速度的發展に驚く他はない。しかして Abbe がその理論を具體化するために Jena 硝子の出現が必要であつた如く、電子顯微鏡も次の飛躍をするためには磁極又は電極材料の革新を俟つ他なき程度に一應の完成を見てゐる。しかもこれを使用して、1939年頃より爆發的に多數の輝かしい業蹟が各方面に舉げられてゐることは茲に喋々とする迄もなからう。しかも文獻の輸入が杜絶してゐる世界大戰の只中に、ドイツは勿論、アメリカに於いても (R. C. A 及び Eastman Kodak 研究所等) 増々この分野の研究が積まれてゐるに相違ないが、その一々の結果が、我々の物質構造に対する認識の間隙を埋めて行く科學の凱歌でなくて何であらうか。とはいへ、この領域の構造に解決の鍵を求むべき問題は多種多様無盡藏であり、電子顯微鏡的研究が未だ探検時代にある今日、それらを知悉し我々のものとして驅使するには、前途尚幾多の困難があることを思ふべきであらう。しかし既に道は拓かれたのである。

喜多源逸教授は夙に電子顯微鏡が有機化學殊に高分子膠質學 (纖維、ゴム、樹脂等) に有効な研究裝置であることに着目され、著者等に示唆される所多かつたが、ドイツよりの輸入はもとより、これを吾々の手で製作するにも資材、機械等の點で實行不可能な状態にあり、本邦に於けるこの方面的研究が立遅れとなることを憂慮してをられた。しかるにドイツに於ける超顯微鏡の成功 (それは十餘年の雌伏期を経て“突如”とやつて來た) に刺戟を受け、我國に於いても學術振興會に委員會が設けられ、各關係方

\* 普通顯微鏡の場合と同様、コントラストの低きを考慮して、肉眼の分解能を4分角にとる。

\*\* 肉眼に較べて僅か數十倍の擴大鏡が、いかに多くの内容を吾々の視野に持ち込むものであるかを思浮べられたい。

面を網羅して銳意追及の努力が拂はれてゐたが、昨年より本年にかけて諸處に試作の完成を見、兎も角も數千倍以上の拡大像が撮影されるに至つた。即ち未だ充分の性能を有してゐないが、更に使用者側と協同して、その目的に合致するやう改造を施せば相當の期待を持てる曙光があらはれたのである。

この情勢に鑑み、京都帝國大學纖維化學教室に於いても、電子(超)顕微鏡を設置する計畫が急速に具體化し、堀尾正雄教授御指導の下に著者等が實驗を擔當することとなり、最近準備を完了、操作を開始するに至つた。斯くの如く電子(超)顕微鏡が應用的方面に率先使用される運びとなつたのは、一に喜多教授の衆に抜んじた御卓見と勞を惜まれざる御奔走の賜であり、又多額の設備費を御援助下さつた谷口工業獎勵會にも負ふ所甚が多い。ここに銘記して感謝の微意を表する次第である。

### 3) 纖維化學教室用裝置の概要

吾々は使用目的による條件から判断して電界型(靜電型)電子顕微鏡を選んだ。それは機構が簡単で、電氣的素養の乏しいものにも容易に取扱へること、故障の少いこと、改造を施すに便利なこと、資材が僅かで済むこと等の特長があるからである。短所としては、加速電壓を餘り高くすること(及びそれと關聯して焦點距離を餘り短かくすること)が出来ないのみといへる。しかし今日、加速電壓を數十萬  $V^{**}$  に高めんとする意味は、波長を短かくして分解能をよくすることよりも、寧ろ電子の原子核および核外電子による散亂及び速度底下(色收差として利く)のため分解能が劣化するを防ぐと共に、 $^{***}$  吸收を少くして透過性を増さうとするにあるから、密度と厚みの大きな試料の内部構造を暫く問題としない限り、數萬 V の電壓でも爲し得る仕事は多い。殊に膠質化學に於いては然りであつて、有機高分

\* 理化學研究所(京都帝國大學醫學部用)、大阪帝國大學工學部、日立製作所、東京芝浦電氣マツダ支社、遞信省電氣試驗所等。それらに關しては科學日本、5月號(昭和17年)及び鈴木重夫著、電子顕微鏡(科學新書40、昭和17年)を參照されたし。

\*\* Siemens 社では既に 225KV のものを完成<sup>44)</sup>、von Ardenne は 300KV のものを試作中である。

\*\*\* 厚い試料の場合では、開口收差よりも、これら散亂及び色收差の方が大となる。

子のコロイドでも、 $2\sim3\text{ \AA}$ （現在の  $\text{\AA}_0$ ）程度の分解能がなければ單量體（従つて主原子價連鎖の巾）について語ることが出来ないし、差當りその集合體（例へばミセル或ひは團塊）個々の Dimension 及び形態を觀察して行く上には、寧ろ試料が極めて薄いことを前提とするから、電壓の點でそれ程不満を感じないのである。

このやうな輪廓（ひいては表面狀態）を問題とする研究が重要性を失はない限り、膠質學は電界型電子顯微鏡の今後の發展に大いに寄與されるであらうと信ずるが、吾々に斯かる希望を抱かしめたのは實に淺尾莊一郎博士（東京芝浦電氣マツダ支社電子工業研究所）の劃期的成功であつた。同氏は我が國に於ける最初の超顯微鏡と呼ばれるに値する分解能を、同氏の試作された靜電型（電界型）電子顯微鏡で得られたのである<sup>42)</sup>。由來、電界型電子顯微鏡は、<sup>\*</sup>ドイツに於いてもそれが：“超”顯微鏡になり得るが否か甚だ疑問視されてゐたが<sup>43)</sup>、漸く 1939 に A. E. G. の H. Mahl<sup>44)</sup>が自分の試作せる裝置で、豫想を裏切る好結果を齎らしたのに端を發し、磁界型のそれと對等の資格をかち得たといふ若い歴史しか有していない。それは専ら高電壓に耐へる電極の材料、設計、及びその仕上げに困難があつたからで、Mahl に遅れること僅か一年有餘にして、あらゆる點で不利な條件下に拘らず、よくこの困難を克服し、彼と比肩する成績を擧げられた淺尾氏の御努力に敬意を表したい。  
\*\*\*

斯くの如く電界型電子（超）顯微鏡は、構造並びに取扱ひが簡単な反面、製作が（殊にレンズの要求する精密度と絶縁の點で）非常に厄介であるため（後段参照）、生みの陣痛は長かつた。しかし少くも研究室的に、製作者の手を離れて實用に供し得る程度のものが、我が國では先づこの型に出來たことは祝福さるべきことであらう。何となれば、翻つて我が國の磁界型電子（超）顯微鏡の現状を見るに、ドイツと異つた事情により、ここにも存在する技術的困難（特に高壓電源の變動を

\* 電界型電子レンズは理論的にも實驗的にも使ひ易い點で早くから研究對象となり、電子幾何光學の體裁が整ひかけた頃には、既に特殊な界浸レンズ（Immersionlinse）の考案とそのプラウン管への應用に迄進んでゐた。この方向は陰極（放射型）電子顯微鏡への發展となり、金相學、電子工學等の新らしき武器として、ここでも超顯微鏡とは又異つた意味で、光學的顯微鏡の企及し得ざる貢獻をなしつつある。しかし分解能は餘りよくなり得ない。反之、高電壓陰極線オシログラフを基礎とする磁界型電子顯微鏡は、鎧裝單レンズを採用することにより、瞬く間に透過型の超顯微鏡へと發達した。

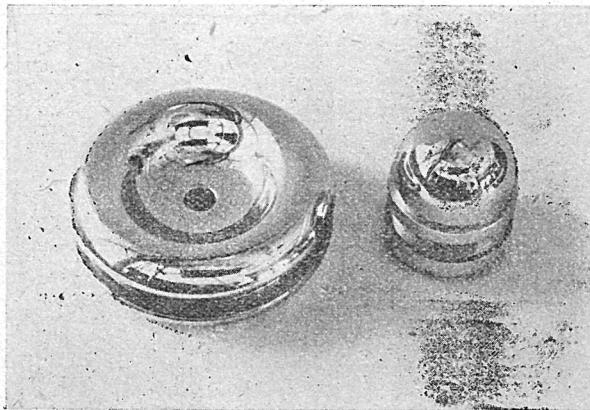
\*\* Mahl は電界型單レンズを選んだが、電極間距離 3mm に對し 60KV 卽ち、200KV/cm の耐電壓を要した。しかも得られた焦點距離は漸く 5.6mm である。

\*\*\* この成功を裏付けるためには幾多の基礎的研究が積重ねられねばならなかつた。それが結果に於いて利潤を齎さないであらうかも知れないに拘らず、積極的意圖をもつて獎勵されたマツダ支社にも讃辭を呈したい。

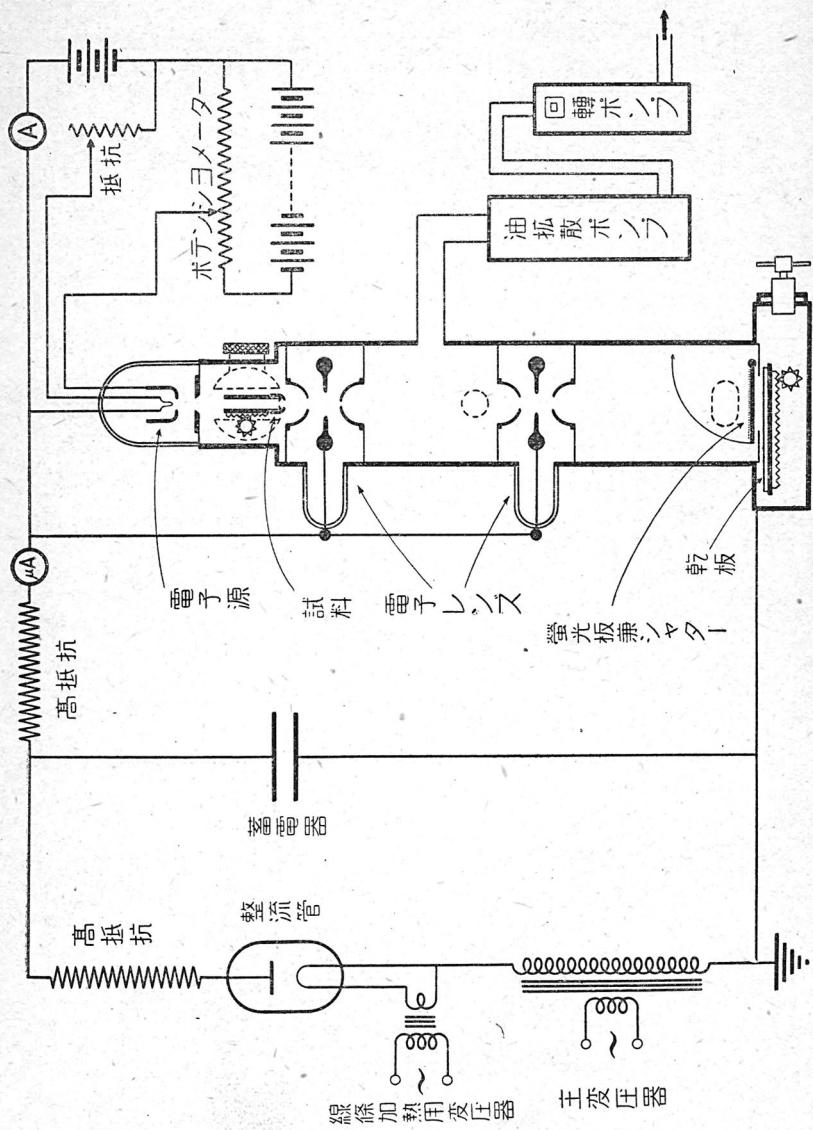
10-2%程度に抑へる安定装置と磁極に用ひる金屬材料の均質性)を充分に克服し得ず、加速電圧は幾らか高くとも、未だ恒常的な確實さが保證されてゐないため性能を知悉し操作に熟練した製作者の手で使用される時、漸くその缺陷を餘りあらはさずにゐるに過ぎないからである。従つて一般はもとより研究室的にも實用の域には尚隔りがあり、それ自體が研究中に屬するものといはなければならぬ。即ち初めに掲げた理由の他に、吾々の要求に今日直ちに應じ得る“唯一のもの”としても、電界型電子顯微鏡が採られねばならなかつたのである。電界型のものも我が國では他に、東京帝國大學工學部と京都帝國大學工學部(電氣工學教室)に於いて夫々計畫されてゐるが、試作或ひは試験中に屬し、その完成を見るに至つてゐないから、吾々の希望は淺尾氏の協力を待つてのみ叶へられるのであつた。

幸ひ吾々は、マツダ支社研究所長不破橋三博士の御斡旋により、實際的使用による評價に兼ねて興味を持たれてゐた淺尾氏の特別な便宜を辱うした。即ち同氏はその試作装置を吾々の許に移し、これに適當な改造を加へて、豫備實驗を開始するに同意されると共に、時局下資材の窮屈なるにも拘らず、より優秀な性能を有し、且つ吾々の目的に合致した機能を有する電界型超顯復鏡の製作を引受けられたのである。吾々は兩氏の御厚情に對し、處女地に近い應用方面的豊富な收穫を以て酬いたいと思ふ。

現在吾々が使用してゐる裝置は、第3圖の如き結線方式に基くもので、A. E. G. の Mahl が 1939 に發表したものと原理に於いても性能に於いても略等しい<sup>4)</sup>。その特徴は電源電壓に多少の變動があつても、像の鮮明



第3圖 (b) 電子レンズの電極  
(左は中間、右は外側のそれである)



第3圖 電界型(超)電子顕微鏡の構造並びに結線の概略

さは損はないことで、これは白熱線條（電子源）と中間電極とが短絡してあるため、加速電圧と電極電圧の比が常に一定で、焦點距離が變動しないからである。故に電圧安定装置を要しない。レンズは所謂電界型單レンズ (=Einzellinse)<sup>47)</sup>であつて、第一段（對物）レンズに於いては収差を除くとともにコントラストを與へる絞りとして、下部の外側電極に 0.1 mm (又は 0.05mm) の穿孔が施してある。それ故、像は多少暗くなるが磁界型レンズの如く絞りを實際上の光軸に合致せしめることの困難<sup>\*\*</sup> 及びそのずれから由來する諸収差（殊にコマ収差及び偏向色収差）を免れ得る。レンズ材料は中間電極として特殊なステインレス鋼、外側電極には穿孔の點から真鍮にクローム鍍金したものを用ひたが、約 40kV 程度迄しか電圧が上げられない。放電(不測の真空漏洩やガス發散で起る)は主として陽極（この場合は外側電極）の材料で規定されるから<sup>48)</sup>、第一段外側レンズの穿孔の仕上（最高の機械的技術で真直に貫通したる後顯微鏡下で銳利な縫針を以て角を丸める）が不満足なのと、鍍金が穿孔内に行渡らぬ缺點があるためであらう。絶縁にはテレツクス硝子が用ひられてゐるが、これも距離が僅かであるため充分でなく、近日これらの改善を見れば約 60kV 位に加速電圧を高められる豫定である。光軸は、嚴密に中心を調節した鑽物顯微鏡（新方法で張換へられた Fadenkreuz とポールベアリング回轉臺を有する）で回轉對稱性を吟味しながら、 $10^{-2}$  mm 以内の誤差で一致せしめた。この手段は吾々の考案になるもので、最も正確を期することが出来ると言ず

\* 加速電圧運動による色収差も同時に避けられる。色収差は電界型レンズの分解能を著しく悪くするものであるから、これによる利益は極めて大きい。

\*\* 實測困難な磁場の中心線上に誤差  $10^{-2}$  mm 以下の正確さで持來することは非常に困難である。

\*\*\* 放電が起らなければ、表面仕上げのよい限り真鍮でも 200KV/cm 程度の耐電圧がある。しかし一度放電が起ると、耐電圧は半減し、同時に Emission が急激に増す。これは陽極物質が陰極上に蒸着し、表面状態が悪化するためと見られてゐる。

\*\*\*\* 0.1mm 及び 0.05mm の穿孔に關しては、島津解作所研究部及びスピネット製造部の非常な好意的御協力を得たことを、同所島津新一博士に厚く感謝する。

\*\*\*\*\* 沿面放電が起り易い。これも金属及び油の蒸着によるものであることが吾々により明かにされた。

\*\*\*\*\* 彈性の著しい合成纖維を延伸し、極めて細くしたるもの用ふ。

るが、實施には相當忍耐を要する。使用者としての立場から言へば A. E. G. 社の如く  $10^{-3}$  mm ゲージで工作され、調整の煩を省いたレンズの出現が望ましい。しかして第一段で 60~90 倍（これは電極によつて定まり連續的に可變ではない），第二段で 100 倍、綜合して約 6000~9000 倍の擴大像を、螢光板上に觀察し、或ひは乾板（大名刺版）上に撮影出来る。電子源の光束は、構造の簡潔さを否定するごとき磁界型コンデンサーを用ひず、Wehnelt 圓筒に適當な負電位を與へて、開きを  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  (radian 単位) に絞る。

有機物を試料として得られた分解能は約  $15m\mu$  ( $150\text{\AA}$ ) に達する。この値は普通顯微鏡に比し約二十分の一大、紫外線顯微鏡(最良條件に於ける)に比し十分の一大のもの迄認めることが可能なるを示す。<sup>\*</sup> 更に有利なのは焦點深度が極めて大きく、光學的顯微鏡のそれに較べ、分解能との比が二桁以上も大であることである。計算によれば分解能  $15m\mu$  の時、試料が約  $3\mu$  前後しても全面的に鮮銳な像を得る筈である（但し  $\sin \alpha = 5 \cdot 10^{-3}$  とす）。

電源は X 線用變壓器 (60kV) より得た高壓交流を Kenotron 管で整流し、著電器 ( $0.5\mu\text{F}$ ) と高抵抗 ( $50 \text{ meg } \Omega$ ) で平滑化してゐる。裝置の排氣は、新設計の活性炭トラップを備へた Leybold 型油擴散ポンプと Cenco 型迴轉ポンプにより、 $10^{-5}$  mm 水銀柱以下に眞空度を維持するやう最も苦心してゐるが、近く大容量の Hickman 型油分溜ポンプ<sup>49)</sup>を用ひ、よりよくせんと計畫してゐる。

以上の諸元からして、電界型(超)電子顯微鏡は試作鏡基たる吾々の裝置ですら、も早やコロイド等の研究には充分役立つ性能を持つてゐるといへやう。

しかしして吾々の武器を一層精銳ならしむべき、纖維化學教室用新鏡基は、電壓

\* 有機物の如くコントラストの小なるものでは、寫真撮影の際は勿論、肉眼觀察の場合でも、普通顯微鏡のコンデンサーを相當絞らなければならぬ。それ故、ここに示した光學的顯微鏡の分解能の値はもつと大きいかも知れない。

\*\* 真空度は  $10^{-5}$  mm 水銀柱臺でよいのだが、逆流した油蒸氣が電極表面に凝着するのを避けなければならぬ

80kV, 終局擴大率1000倍及び10000倍(切換へ可能)の新設計下に、淺尾氏の許で製作が順調に進みつつある。それに於いては、加速電圧の著しい増加の他に試料の挿入並びに微動装置、シャター、観測窓等の機械的改良が施されることになつてゐる。既に試作され試験中の1000倍レンズは約10倍擴大可能の分解能を有することが證明されてゐるから、10000倍のレンズも同様10倍擴大し得たら、吾々は1000倍から100000倍迄連續的に微細構造の移り行きを見ることが出来、光學的顯微鏡像と連結して、吾々の觀察は正に完璧とならう。

更に吾々は近き將來 200kV 程度の電圧を以て作動する磁界型の超顯微鏡(それは斯かる方法の實用的限界に位するであらう)を設置せんとする計畫を樹ててゐる。收差の少い電子レンズの計算も、本大學工學部電氣工學教室の加藤信義教授の下で熱心に行はれてゐるから、これが實現された際には、分子構造論の段階に於ける問題の解決に、一大偉力を發揮するであらう。

電子顯微鏡は生誕して未だ日が浅い。それは完成へ向つて年々長足の進歩をして行く。それ故、吾々は吾々の裝置の性能を向上せしめるため不斷の注意が必要である。しかし乍ら現在得られてゐる性能を以てしてさへ、新らしく恬然と展げられた視野は廣大で、そこになすべき仕事が山積してゐることを忘れてはならない。

しかも戰時下、肝腎の資材(特に磁氣遮蔽用パーマロイ)が入手困難で、電子(超)顯微鏡の普及は急速に望めないのみならず、超顯微鏡として現在(昭和17年10月)實用化され得たのは僅かに吾々が實驗を開始せんとしてゐる裝置一基のみであることを省察するとき、吾々の研究は新視野に幻惑された單なる“あれも見えた、これも見えた”の探検に終つてはならない責任を感じる。

#### 4) 纖維研究のための豫備實驗について

纖維にあつては、その天然人造たるるを問はず、 $10m\mu$ 臺の構造に解決を要すべき問題が極めて多い。これはその生成の條件が規定するところであり、斯かる構造は又本質的に重要な位置を占めてゐると見做される<sup>5)</sup>。例へば纖維物質に特有な所謂ミセル構造もこの範圍に亘つてゐる。誠に纖維こそ電子顯微鏡の對象として、豊富なる様相を呈する好試料といへやう。

吾々は先づ第一着手として、それらの中で工業的に最も重要であるにも

\* 寫真引伸しによる擴大を意味する。

\*\* 磁界型では色收差が加速電圧  $U$  に逆比例、電界型では  $\sqrt{U}$  に逆比例するから、高電圧を使用する場合前者の方が有利となる。

拘らず、構造が複雑なため、異論紛糾せる天然纖維素纖維、殊に木材組織（假導管細胞膜）について、電子顯微鏡的研究の歩を進めることにした。

即ちそれに立脚せる製紙及びパルプ工業が、長年の歴史と膨大な規模を有するにも拘らず、未だ理由不明の曖昧な経験的方法に依存する處多く、眞に物質構造の根本的知識に基づく科學的法則に統轄されてゐるとはいへず、從つて今日尙近代化學工業に變貌し了せてゐるとは考へられないからである。これは専ら木材組織の微細構造に関する知識が缺陥（假令その意慾はあつても方法の缺陥）してゐたからである。吾々の研究室に於いては、この點を特に注目して、木材を單なる塊體として扱はず、その形態的要素の意義を重視することによつて、極めて興味あり、且つ工業上の問題を直接解決し得る成果を擧げつつある。一方に化學的分析、他方に顯微鏡的觀察とが無關係に羅列されてゐるに過ぎなかつたこの方面的現象論的研究方法も、對象の構造に適した特殊な方法、例へば分別抽出法<sup>51)</sup>、切片蒸解法<sup>52)</sup>等の導入によつて結合され、吾々の手でより本質的な知識を得る方向が示されるに至つた。然るに、吾々が到達した結論としての見通しは、木材纖維は Amorph な物質も亦單に混合してゐるのではなく、或る大いさ（暗視野顯微鏡的に證明される大いさ）を以て介在してゐるらしいといふことである。これは又他の材料又は方法で得られた諸結果とも一致する<sup>53)</sup>。しかし乍らこれを確實化するにも、又その存在様式を具體的な模型として描き、これに對處する工業的技術を検討するにも、今迄の手段では方法的に行詰りを感じざるを得なかつたのでこれを直接捕捉する方法が期待されるや切であつたが、その一つの可能性が電子(超)顯微鏡の出現によつて與へられたのである。

更に斯かる微細構造とその諸要素は、木材組織のみならず、一般纖維素纖維（木棉、麻等）にも類同であると推考されるので、これらを參照すると共に、一方生理學的なその生成から他方多種多様な物理的化學的處理に對する舉動迄、系統的に電子顯微鏡的研究がなされねばならぬのである。斯かる廣汎な研究の開始に先立ち、試料の調製技術修得を兼ね、今後の研究に資する基礎データを得るため、無處理の木材組織について豫備實験を行つた。以下にその概要を報告する。

#### a) 切片作製とその検査

電子(超)顯微鏡的研究に供される試料は、電子の透過性並びにその散亂性の點に於いて、厚さを極めて薄くする必要がある。

電子の吸收及び散亂は試料の原子量、密度、厚さ及び加速電壓（吸收にあつて

は電流密度も)に關係する<sup>54)</sup>。しかしてその結果、一方熱發生とイオン化が、他方分解能の低下が起る。試料に加へられる仕事は意外に大で、有機物の薄膜に於いても屢々毎秒數  $\text{kW}/\text{mm}^2$  に達し<sup>55)</sup>、殆ど瞬間に試料の構造は破壊若しくは損傷されてしまふ。又散亂による收差量圓を有機物試料について(その原子量を  $C=12$  として計算すると),  $10\text{m}\mu$  以内の直徑に止めるには、 $50\text{kV}$  の電子に對し厚さを  $10^{-4}\text{mm}$  以内に止めなければならぬ。この負擔は加速電壓を上昇せしめることによつて輕減することが出来る。しかし乍ら計畫を持つとはいへ、吾々が實際數十萬Vの磁界型顯微鏡を使用し得るのは未だ二三年後のことにつづる。しかもも尙分解能をよくし、又試料に加へるエネルギーを少くするには、可及的に薄い試料を作る必要がある。これは又螢光板或ひは乾板に於ける畫像の明るさに關係する。即ち照射電流は  $10^{-4}\text{mm}$  壱の厚さの吸收により 10% 以内の減少しか與へられないが、散亂によつては 1% 程度以下に低下してしまふからである<sup>56)</sup>。

木材組織をかかる薄さに調整するには、特別な方法によらなければならぬ。一つは v. Ardenne<sup>57)</sup> が推奨する楔状切片法であり、他は Mahl<sup>58</sup>, Hess<sup>59)</sup> 等によつて採用された摺漬し法である。反之、H. Ruska<sup>60)</sup> は普通切片法と粉末法とを併行的に使つてゐるが、自らも認める如く共に無理な點が多い。

纖維の微細構造を全般的に(その關係位置を失はしめず)観察するには、切片法が最適であることは言ふ迄もない。所で、市販ミクロトームに於いては、切片を平行に截る時、最小  $1\mu$  程度の薄さが得られるのみで、到底電子(超)顯微鏡の用に供することは出来ない。しかし乍ら試料を楔状に切るときには、刃の研磨を充分丹念に行ふ限り<sup>61)</sup>、端部に於いて  $0.1\mu$  ( $10^{-4}\text{mm}$ ) 程度の薄片を得るのは比較的容易である。これは既に吾々が纖維の偏光顯微鏡的研究をなすに當り、互に異つた性質を有する層を観察する必要から、同様なテクニツクを案出し、殊に假導管細胞の一次、二次各層を分離する手段として屢々採用してゐた。v. Ardenne はこの方法を施行するため、特別の裝置を考案したが、吾々の経験では Jung 式ミクロトームに Neapler 式試料保持器(いづれも市販されてゐる)を併用するのみにて頗る好結果を得た。木材組織の電子(超)顯微鏡的研究を行ふに當つて

\* 但し實際に適用されたのは一例(纖維素纖維について)報告されてゐるのみである<sup>62)</sup>。

も、先づこの方法を適用して見た。

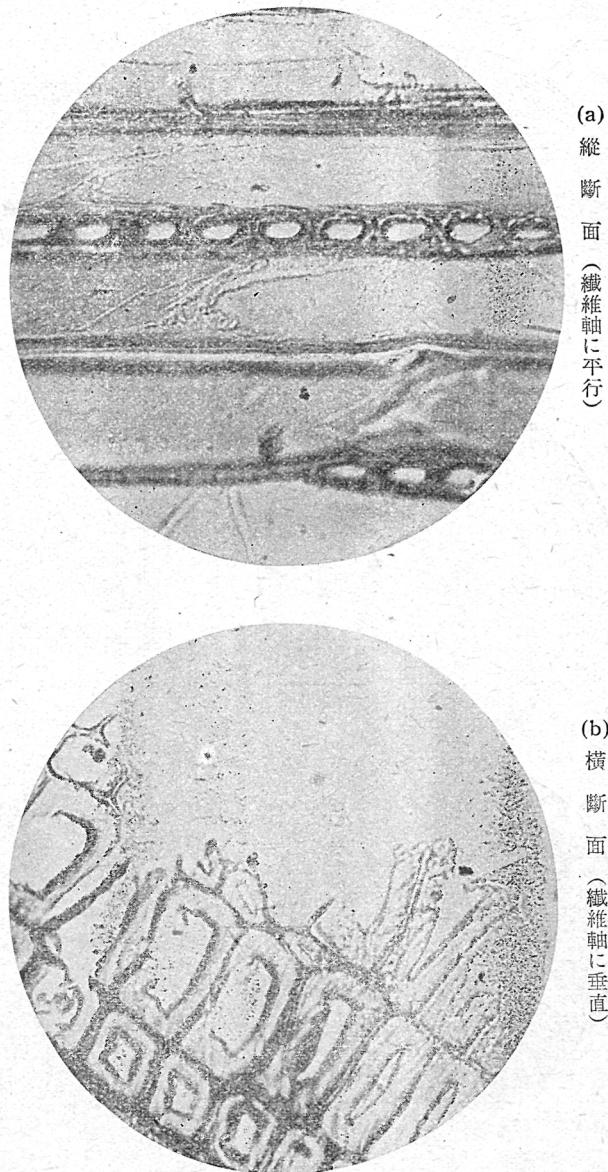
試料（えぞ松）を小ブロックとし、これを水で煮沸柔軟化した上、そのまま（パラフィン又はセロイデイン等に埋没せず）ミクロトームに固定し蒸気を吹きつけつつ刃にて平面をつくる。次に Neapler 式保持器を僅か回転して、約 $1^{\circ}$ ~ $2^{\circ}$ 傾斜せしめ、今一度刀を滑らして楔状切片を作る、刃は出来るだけ傾斜を少く保持するがよい。パラフィン法やセロイデイン法に比して、膨潤せしめた状態で切るため、脱水後更に厚さを減する利點があり、吾々の得た薄片では（局部的ではあるが）充分  $10^{-4}\text{mm}$  壱となつた。斯して吾々は、木材組織（えぞ松）の縦断及び横断面について、電子超顯微鏡の要求に耐へる試料を得るに成功した。

これ等切片の電子（超）顯微鏡的觀察に供する部分は、光學的顯微鏡を以て豫め検査して置くを可とする。第4圖(a)及び(b)はその各例を示すが、横断面の楔状薄片製作は相當困難であることが看取されるであらう。これは刃の運動方向と直角に纖維の裂開面（力學的に弱い結合のある面）が存するためと思はれる。縦断面方向に於いては刃の双缺けによる條痕が屢々現れるが、その深さが試料の厚さの 10% 程度になると、電子顯微鏡にても認められるコントラストを與へる危険がある。この條痕と纖維固有の構造（膨潤の際生ずるフィブリル）とを普通顯微鏡で區別することは不可能であるから、我々はこれを偏光顯微鏡下でも検査した（第5圖 a, b, c）。條痕は單に厚さの相違のみであるから、直交ニコルの時、複屈折による光輝に關與しない。しかるに纖維のミセル排列方向（フィブリル化はこの方向に起ると考へられる）には消光位があり、撮影した試料では軸に對し一定の傾斜を有することが認められる。この角度はえぞ松の場合、春材のがなり密な部分で約 $14^{\circ}$ であつた。この消光位は二次層のみが單離されてゐる時、特に銳く現れる。<sup>\*</sup> 又垂直に切られた細胞壁及びその近傍の消光角變化からして、幾何學的にも當然のことであるが、この傾斜が細胞膜面に沿

\* 排列方向とニコルの一つの振動方向が一致した場合。

\*\* 厚さの關係から一次層のみが残ることは殆どない。

第4圖 普通顯微鏡下の楔状切片  
(試料: えぞ松, 約700倍)



つて spiral であることも知ることが出来る。

b) 斷面の電子顕微鏡的観察

前節に述べた方法で調製及び検査した試料は細かいタングステン網上に載せ、電子(超)顕微鏡で約 40kV の電圧を加へ撮影した(露出約 1~3 秒)。試料を保持するためにコロデューム膜(厚さ約  $10^{-5}$  mm)を用ひることは、それが破裂したり褶曲した場合、纖維本來の構造と混同される恐れがあるので、豫備観察に於ける二三の場合に止めた。

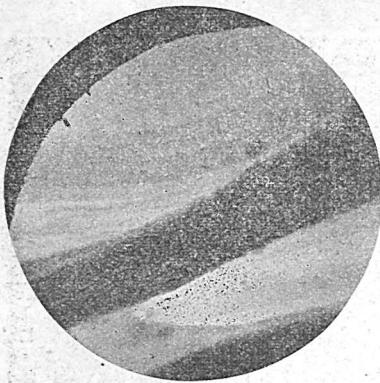
試料は水中で展げ金網上に貼付するのであるが、乾燥を徐々に行へば彎曲したり變歪することは避けられる。しかし水分が餘り残存してゐることは許されない。水の密度および原子量( $O=16$ として)が纖維のそれに近く、透過度及びコントラストを非常に悪くする恐れがあるからである。撮影した試料は再び普通顕微鏡で異状なきや否やを検査した。發熱のため、ひどく炭化してゐる試料の寫真(例へば第 10 圖)は原則として採らないことにした。しかし普通顕微鏡で(乾燥系対物鏡を用ひて)撮影の前後に観察した像が、輪廓透明度等の特徴に於いて變化なき限り吾々の超顕微鏡的寫真は正當なものと認めた。但し電子線の照射によりコロデューム膜の不溶性となること<sup>\*\*64)</sup>等の點から木材纖維にもイオン化又は熱による分解が分子に起つてゐることは疑ひながらう。しかし殆ど完全に脱水されてゐる吾々の試料では、熔融しない以上、Brown 運動による微細構造の變化が、吾々の使用した電子(超)顕微鏡の分解能範囲内の sub-mikroskopisch な領域に起らなかつたと見做して差支へながらう。現在これを確かめる手段に恵まれぬので、決定的な判断は將來に保留して置く。

第 6 圖 (a) はえぞ松假導管の縦断面寫真を示す。電子顕微鏡的拡大率は約 7000 倍である。第 6 圖 (b) はこれを光學的に 3 倍引伸したもので、拡大率は 21000 倍に達する。圖の中央斜に走る太い黒線(纖維の軸方向と一致する)は細胞壁の radial 方向に(即ち垂直に)切られた部分で(第 5 圖

\* 厚さ、照射時間、電流密度等の影響を見た。

\*\* X 線照射の場合でも斯かる現象が起る。

第 6 圖 (a)

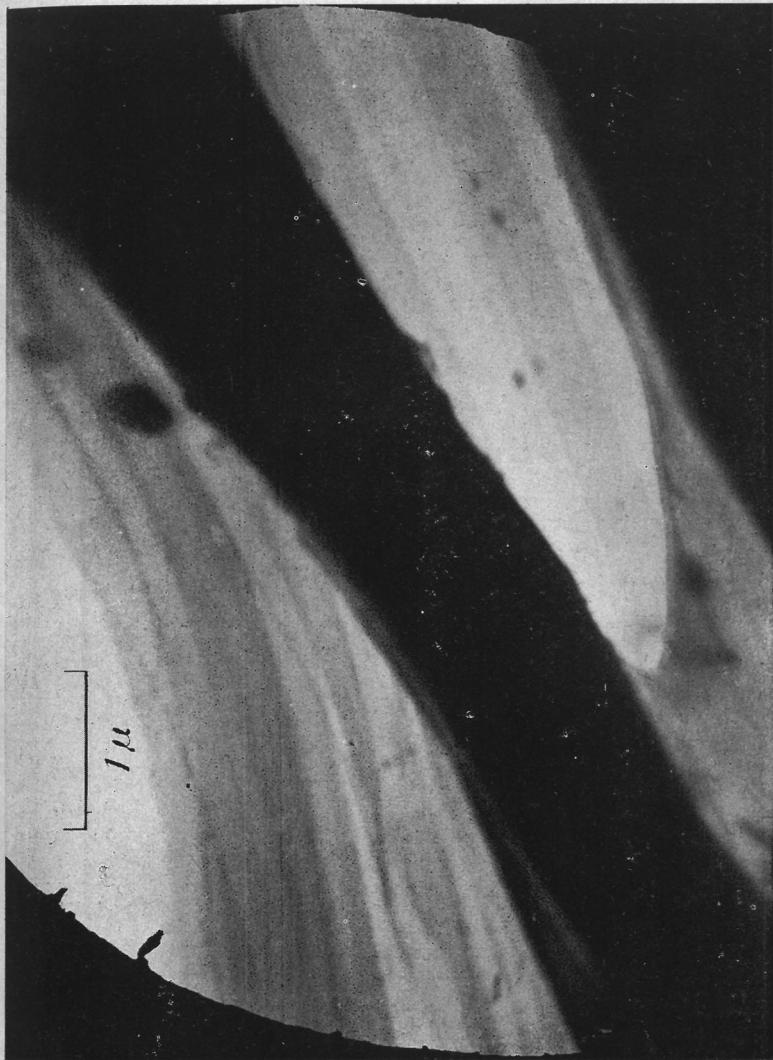


の傾角とよく一致する。しかも又傾角が中央の黒色部分兩側で減じてゐる（接する部分では殆ど平行となる）ことによつて spiral であることも判る。即ちこれがミセル排列と何等かの關係ある像であることは明かである。しかも層状構造が斜に切られたため生じたものでないことは、並行性が不規則に亂れてゐること其他から推定出来る。

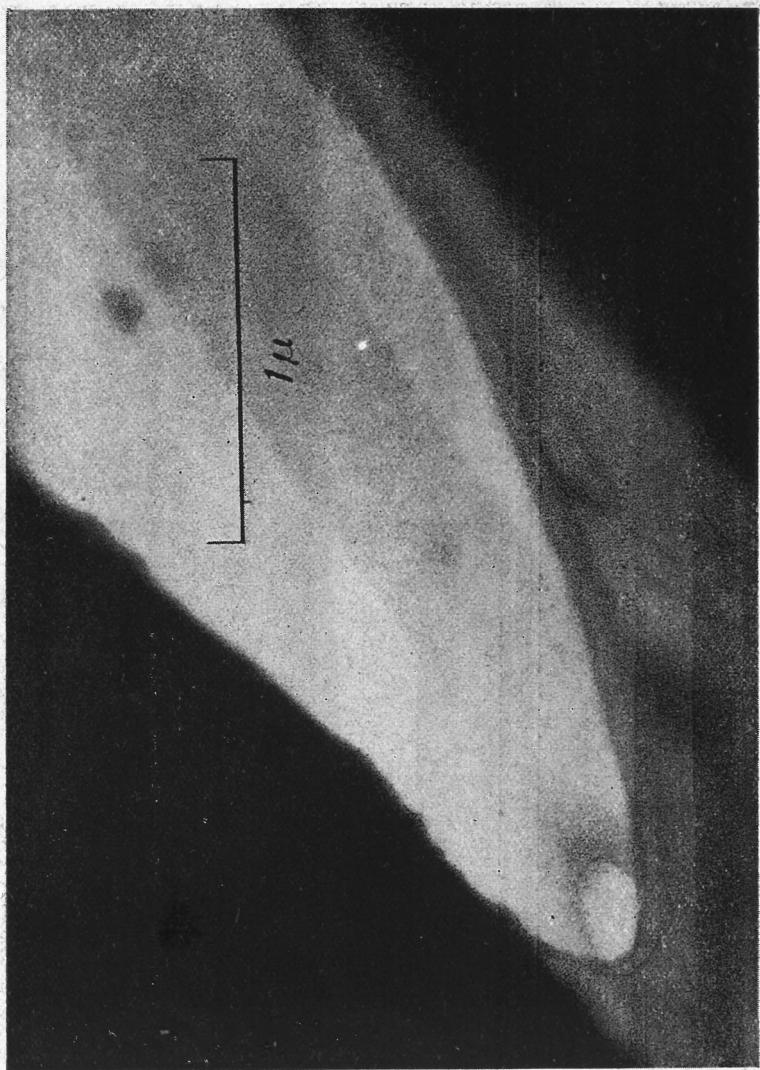
ここに層状構造と見做されるものは、下半部に曲線（圓筒を斜に切つた結果と思はれる）を描いてゐる薄膜の切口を境とする二重構造である。その一方は極めて淡く、且つ鮮銳な條線を有するが、他方（左下部）は濃く非常に不明瞭な條々を有してゐる。截然たる濃淡の差は明かに二つの層が重なつてゐることを示すが、後者で條線がぼやけてゐるのは（前者に属するものらしきものも見える）、條線構造のない層が重つてゐるためか、或ひは兩者に條線構造があつても多重散乱によつて消失したのであるか、遽に決定することは出来ない。この二層の相對位置については、電子顯微鏡の焦點深度が深いため何ともいへないが、切口の巾からして、一方の厚さは數  $m\mu$  ( $10^{-6}mm$  台) であることが計算出来る。切口の部分は更に擴大（約 51000 倍）して第 6 圖 (c) に掲げるが、この部分について測定した分

と比較せよ）、厚さがこの部分では殆ど  $1\mu$  に達するため、殆ど電子を透過しなかつたのである。従つてこの寫真から中間層、一次層、二次層の識別をすることは全然出來ない。その兩側は tangential 方向に細胞膜が削られた部分で、更に黒線に對し斜に走る明瞭な條線構造を認め得る。この傾角は偏光顯微鏡下で測られたミセル排列

\* 寫真撮影後電流密度を増して見ると、不明瞭な僅かに明るきの違ふ三層に分れることが観察された。しかしこのため試料は黃變した。



第 6 圖 (c)



解能は  $20m\mu$  ( $200\text{\AA}$ ) 程度で、普通顯微鏡の約  $15$  細かいものを撮影し得たことになる。この場合、内部構造を扱つたため、分解能は試料の散乱によつて低下したし、乾板も微粒子乳剤のものでないから限界値迄達しなかつたのであらう。

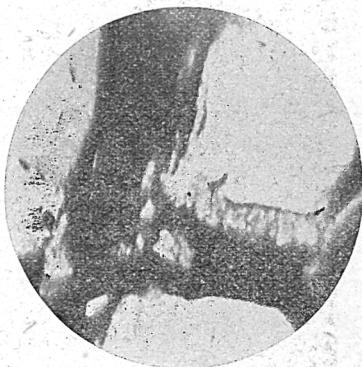
第7圖 (a) は同材の同様な部分の横断面寫真を示す。倍率は大體前項の場合と等しい。試料調整の際、生じた裂目や脱落があり、乾燥の際、薄い自由端が少し巻き込んだ形蹟がある。又試料の厚みも充分には均一でなかつた。しかし H. Ruska の場合 (試料木棉)<sup>60)</sup> と異り、全體として各層の關係位

置が失はれてゐない點で、原狀に對する確かな表徵を與へるといへやう。

第7圖 (b) は引伸して約 27000 倍としたものであるが、多少錯亂してゐるといへ、空孔が夥しく在る粗笨な層と、均一で内部構造を認めることの出來ない緻密な層とを劃然と區別出来る。しかして多孔層は均質層に比して、電子に對する透過度が高い。<sup>\*</sup> 兩層の遷移は非連續でないが、かなり急激である。更に注目すべきは緻密な層中にも濃淡の縞(境目と割目)があることで、その狀況から推して夫々中間層、一次層に相當するものであらうと考へられる。

多孔層はその配置から二次層に該當するものであることは疑ひない。斯かる空孔が二次層に存在するであらう事は、既に他の諸研究に於ける(主としてラミー又は木棉についての)観察乃至は測定から歸結されてゐた處であり<sup>65)</sup>、初めて吾々により發見されたものではない。しかし乍ら何等の處理をも施さずに、直接“視覺的”にこれを捉へ得たのは、吾々のこの寫真を以て嚆矢とする。しかも又この寫真によつて、空孔の大きさ、形及び

第7圖 (a)



\* これは厚みの差に歸せられない。

その分布を明確にすることが出来たのは正に電子顕微鏡の偉力を發揮したものといへやう。

空孔のある層即ち二次層を更に光學的に引伸し(後擴大率16倍)約100000倍の畫像としたものを第7圖(c)に掲げる。この視野で測られた分解能は約 $15m\mu$ に達してゐるが、空孔の小なるものもこのDimensionである故、それ以下の微細なものが存在するか否かは言及の“彼岸”にある。最も大なる空孔でも、隣接せるものが相連結してしまつたものを除くと、 $50m\mu$ 程度であり、普通顕微鏡では、何等かの處理(膨潤或ひは金屬コロイド沈着等)せずしては、直接覗ふことが出来ない。

この試料の薄さは約 $0.3\mu$ 程度であると信ぜられるが、その深さの範圍内では空孔は貫通してあり、海綿状に互に連絡してゐる如き印象は受けない。空孔の占める斷面積は二次層全體の約 $\frac{1}{6}$ であつて、この値は $15m\mu$ 以下の空孔が明瞭になつた時更に上昇する可能性がある。

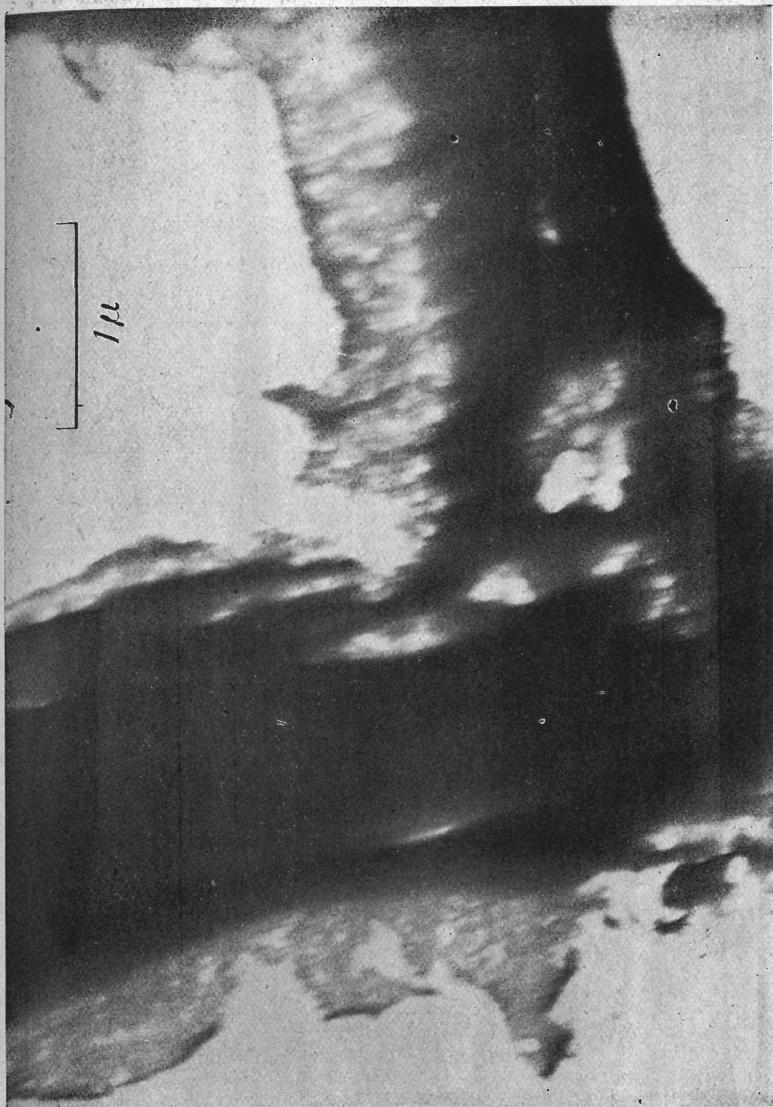
空孔の形は圓形でなく橢圓乃至は卵圓形に歪んでゐる。この歪みの方向が全視野に亘り一定であること、その細長くなつた兩端に於いて透過性が悪くなつてゐること、直徑の小なるものは大なるものに比し全體として暗く、その程度は直徑に並行關係のあること等から、電子光學的な原因(光軸調整の不充分による収差或ひは操作時の震動等)から來たものであらうとも考へられる。しかし又一方大なる空孔も小なる空孔も長徑に於いて大體齊しいこと(約 $100m\mu$ )から寧ろ試料が光軸に對し約 $15^\circ \sim 20^\circ$ 傾いてゐたとも考へられる。恐らく後者の方が利いてゐるのであらう。ともあれ、空孔の原形は略ぼ圓に近いもので、決して糸巻形に類する形ではない。

### c) 插漬しによる解體とその電子顕微鏡像

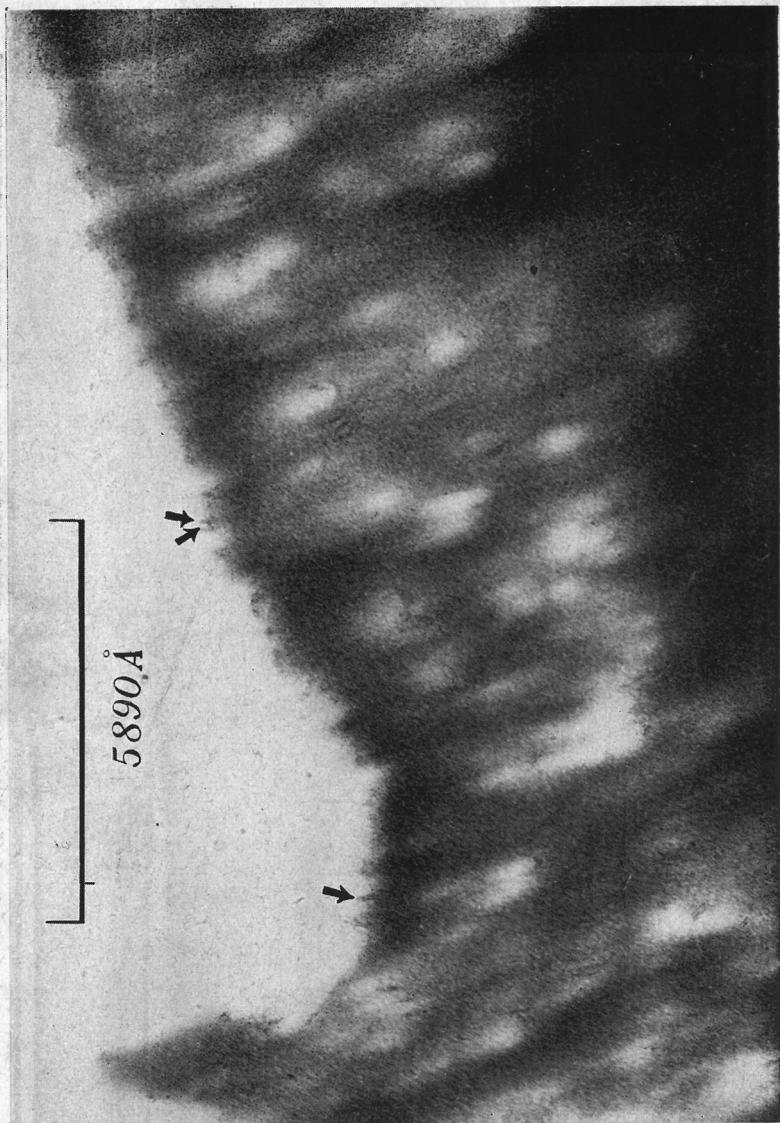
ミクロトーム切片法は、ありのまゝの姿に於いて觀察し得る點で秀れてゐるが、刃の刃を或る程度以上鋭くすることが出来ない點で妨げられる。しかも一般に纖維は彈性可塑性を有する他、結晶としての性質即ち裂開性

\* 切片調製のとき生じたのではなく、本來空孔の相會した部分であらう。

\*\* 恐らく自由端が熱のため、金網から反り上つたのであらう。



第7圖 (c)



尺度はD線(黄色)の波長に相当する。

並通顯微鏡で分解し得る最小限は、これの約一分の一程度である。

圖中矢印で示せる部分は纖維素分子數本の束。

を有するため、ミクロトーム技術の進歩に頑強な抵抗を示す。ミセルの巾即ち  $5 \cdot 10^{-6}$  mm の厚さは、楔状切片法で漸く到達し得る  $10^{-4}$  mm 至の厚さに比し二桁も小である。それ故、切片を電子(超)顕微鏡下で観察した時、第7圖(c)に示されてゐる如きミセル段階の破片が認められても、それは激しく機械力が動いた結果、偶然引裂かれたものであり、元來の位置、形態等には言及することが出来ないのである。

試料をより薄くするために、膨潤せしめた後壓潰すといふ方法も考へられた<sup>(6)</sup>。しかし纖維の裂開性を利用して之を解體せしめるならば、搗潰し法が最も簡単であらう。この方法は纖維素纖維に對し Mahl, Hess 等<sup>(5)</sup>によつて應用された。

バルプを Holländer の叩碎機にかけると、針葉樹の假導管纖維に於いては、非常に微細な髭が生ずることは、普通顕微鏡でも認められる所である(第8圖)。この髭の數、太さは叩碎機の臼刃、搗潰し時間等に關係し、製紙の際重要な因子となる。吾々はこの點も顧慮して、纖維解體の狀態を電子(超)顕微鏡で観察してみた。

亞硫酸法で製したえぞ松バルプを、實驗室内の小型 Holländer 機で約30分叩解し、稀懸濁液として清潔なガラス板上に薄く展げ、乾燥せしめると局的に單纖維層よりなる膜を得る。これを注意深く水中で剥離してタングステン網上に移し、電子(超)顕微鏡で撮影した結果を第9圖(a), (b) に示す。撮影の際の動搖で像は一方向に僅か振れてゐるが、極めて微細なファイブリルに至る迄各段階の大きい解體片を同視野中に認めること

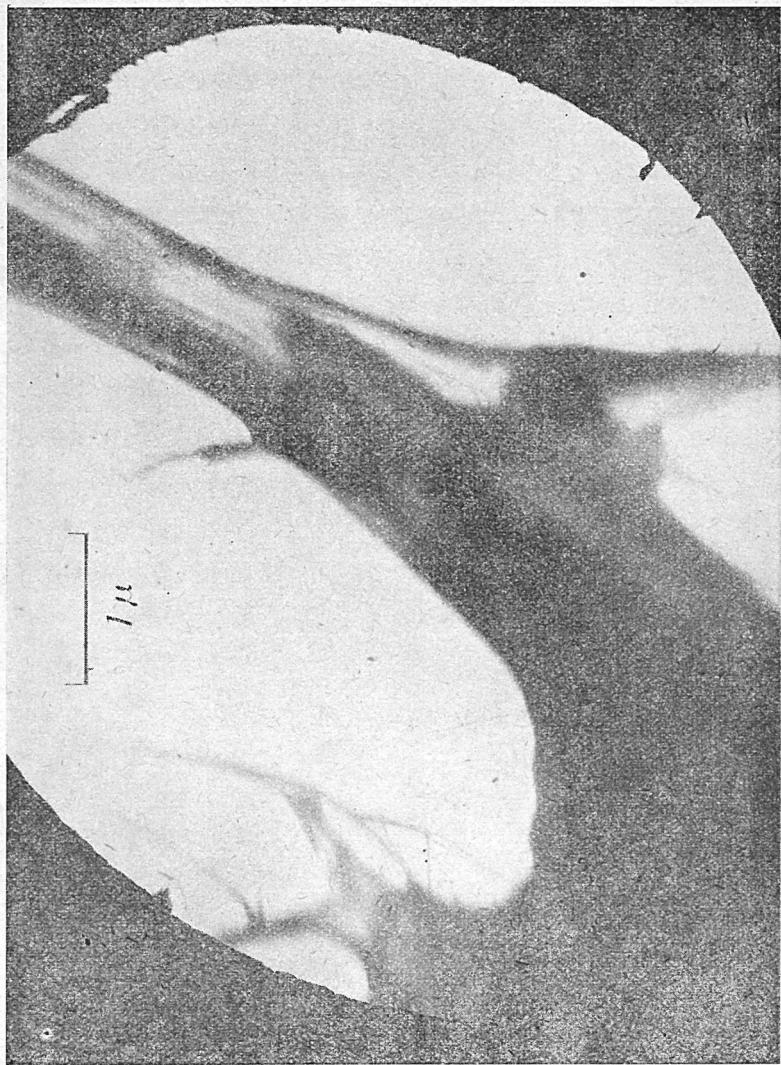
第 8 圖



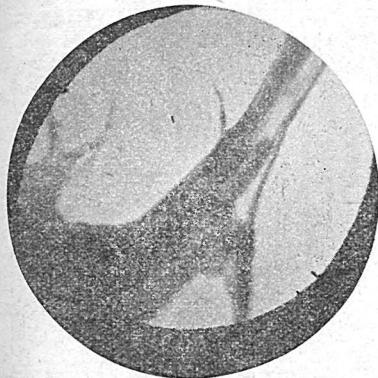
約 300 倍

普通顕微鏡下の叩解バルプ  
ここに看られる細い“髭”が第9圖  
の中央に太い棒状體として現はれる

第 9 圖 (b)



第9圖 (a)

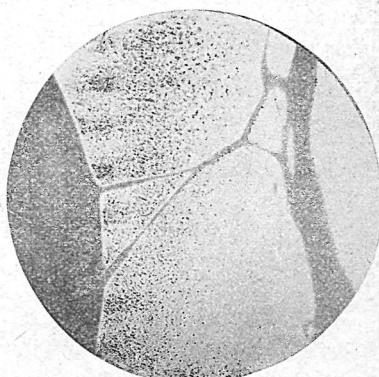


が出来る。しかも處々纖維軸方向に沿つて間隙があることが認められる。その長さは大體一定してゐて約  $1.5\mu$  ( $1500 m\mu$ ) に達してゐる。しかも興味あることは纖維の裂開性の他に、飴様の粘着物をつけて引張つた如き可塑性の變形が顯著なことである。これは非晶質の存在と纖維素の非結晶部分によつて與へられるのであらう<sup>(7)</sup>。

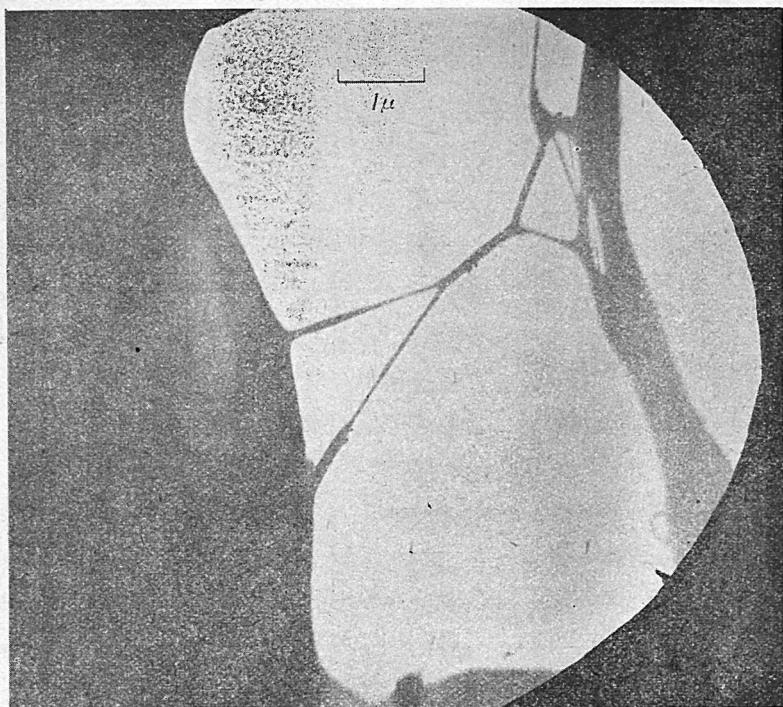
小ファイブリルの中は震動の方向と一致するものについて計ると、 $20m\mu$  程度に達してゐる、即ちミセル數個の束である。しかしてその長さは實に  $1\mu$  或ひはそれ以上にも達し、試料の調製如何で幾らでも長くすることが可能な感じを受ける。これは他の寫真(第10圖)に於いて、糸状體(ファイブリル)が分岐しつつも數々に亘つて連續してゐることによつても考へ得ることである。但しこの寫真は撮影の際、加熱され著しく變形し、後で試料を検査すると全く炭化してしまつてゐた。左半の暗黒部中に僅か透明な個所が見えるが、これは撮影中に生じたもので、Jentgen<sup>58)</sup> のいふ如き脱水の効果であるかどうかは不明であるが、人工產物であることに相違ない。糸状體にも撮影前の觀察中には更に微細なさくれがあつたが、照射電子像の強度を増すと同時に熔融したのか、短縮して丸く瘤狀(圖中に見える數個所の小突起)となつた。

斯かる人工產物は屢々有機物の電子(超)顯微鏡的觀察中に遭遇す

第10圖 (a)



第 10 圖 (b)



るものであり、大いに警戒を要する。纖維の如く試料調製の關係から、全く同一の標本を二度と作り難いものに於いては殊に然りで、Mahlの如く明瞭に断つてない限りは、発表された寫真がどの程度“眞實”であるか、電子(超)顯微鏡的研究が緒についたばかりの今日、軽々しく論ずるわけには行かない。

この擂潰し實驗に關聯して興味あるのは Hess<sup>(9)</sup> の同様な研究であるが、方法材料の點でかなりの相違があり、彼が X 線解析を併用して擂り潰しによる結晶格子の變化を見出していることは、吾々の場合問題にならないと思ふ。即ち吾々の場合は水中で短時間擂り潰したのであり、且つ吾々の寫真に於いてはミセルの内部構造を云々することも出來ないからである。又彼がその際示したミセル或ひはフィブリル (巾約 500Å) の連珠状断片は何を意味するか、吾々も追試してみなければならぬが、結晶格子の既に消滅したものに觀察された斯かる像と、彼及

び Wergin 等<sup>7) 8)</sup> が光學的（紫外線）顯微鏡で捕へた粒子と如何なる關係にあるかは、彼のより詳しい説明を待つより他あるまい。

ともあれ、吾々の場合には、どの Dimension にも粒子構造を見出しえなかつことは注意すべきことであらう。しかしこれを以て、彼等及び Farr 一派<sup>9) 10)</sup> を批判することは尙早であるかも知れない。そのためには先づ同じ試料の膨潤解體過程について觀察し、彼等の見た粒子の本態を追求する必要があると思ふ。

#### d) 結果の考察と研究の意義

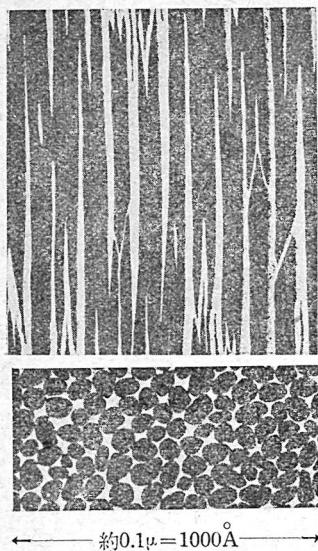
以上の如き乏しい資料から、木材組織（假導管）の微細構造に關する一般的結論を抽出するのは危険であらう。かかる構造が木材纖維の彼れや是れやに、又同じ種類の標本についても普遍的に存在することが確證されて後、初めて納得の行く模型を描くことが出来る。しかし電子顯微鏡を必要とした既述の如き事情に對し、どのやうな解答が與へられるであらうかといふことについて、二三考察をなすことは許さるべきであらう。

木材組織に限らず一般纖維素纖維に於いて常に問題となるのは、そのミセル構造である。Meyer 及び Mark 以来多數の模型が之に關し提出された<sup>6)</sup>。しかして今日のところ Staudinger<sup>69)</sup> 等の説に對し、Gerngross<sup>70)</sup> を經て Frey-Wyssling<sup>71)</sup> 及び Kratky<sup>72)</sup> が提出してゐる模型がより妥當なものであらうといはれてゐる。然るに多くの纖維に於いては、その複屈折度、比重、コロイドの透過性等から、實質部中に隙間 (=Hohlraum) がなければならぬことが歸納され、又一部普通顯微鏡でも可視な條線が存在する木材纖維（假導管）も、單離乾燥後適當なる油性浸液に埋没し、表面の反射を除いて暗視野顯微鏡で（方位絞りを附け）觀察すれば、斯かる隙間が細胞膜中にあること、<sup>\*</sup> その方向がファイブリル化の方向であることを證明することが出来る。ラミーを試料として Frey-Wyssling はミセル或ひはその集團間に金屬コロイドを沈着せしめ、これを限界顯微鏡及び X線によつて研究し、かかる毛細管状構造の Dimension を測定した<sup>73)</sup>。ミセル間に存在する空隙は約  $10\text{\AA}$  ( $1m\mu$ )<sup>\*\*</sup> から  $100\text{\AA}$  ( $10m\mu$ ) 以上に達すること

\* この場合、空隙中に空氣が閉じ込められることが必要である。

\*\* 斯かる Dimension の間隙は、Frey-Wyssling によつてミセル間の膨潤を説明するため假定されたが、Kratky によつてミセルの巾程度の距離を隔てて斯かる間隙のあることが確められた<sup>74)</sup>。

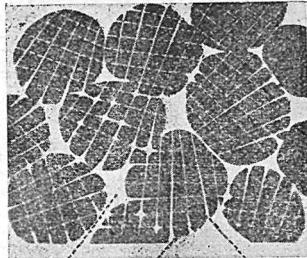
第11圖 Frey-Wyssling のミセル構造模型（鞣皮纖維）  
(homöokapillar 系)



と、及び  $100\text{\AA}$  以上の空隙は又  $100\text{\AA}$  以上の距離を以て分布してゐることから、彼は Heterokapillarsystem を主張し、彼のミセル模型（結晶領域説）と關聯せしめて、斯かる “intermicellar” 構造に一つの立體的模型を與へた（第11圖）。

我々の寫真から組立てられる、えぞ松假導管二次層ミセル間構造の立體的模型は約  $100\text{\AA}$  以上  $500\text{\AA}$  程度の直徑を有する空孔が  $100\text{\AA}$  乃至  $1000\text{\AA}$  の距離を隔てて、纖維の軸方向に一定の傾角（約  $14^\circ$ ）を以て、所々で交互に連結しつつ、殆ど平行に走つてゐる構造

(heterokapillar 系)

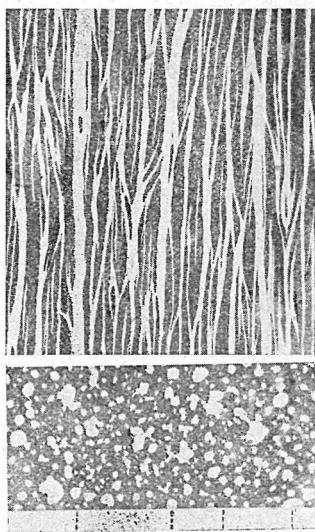


約  $100\text{\AA}$  約  $60\text{\AA}$  約  $10\text{\AA}$

H. Ruska に従ひ、電子顯微鏡像との對比を便ならしむるため、原畫の黑白を逆轉して掲ぐ（黒：實質、白：空隙）。

第12圖

著者等のミセル、ファブリル、カピラール模型（假導管二次層）  
(黑白の關係は第11圖に同じ)



約  $10\text{m}\mu$  約  $50\text{m}\mu$  約  $100\text{m}\mu$   
← 約  $1\mu = 1000\text{m}\mu$  →  
縦断面に於いて空隙相互間の連絡を示したが、實質も亦相互に結合することとはいふ迄もない。

である（第12圖）。

即ち第6圖(b)の條線は、第7圖(c)の如き二次層を薄く削つた時に生ずるMassの相違による濃淡縞と解釋すれば矛盾なく兩寫眞を結合することが出来る。條線として現はされた空孔部は、厚みの30%程度であるから、残りの實質部による散亂のため餘り明瞭でない。しかして第9圖の空隙は蒸解と擂潰しのため、幾らか巾を擴げられたものと考ふべきであらう。長さの方向にはかなり抗張力がある（擂潰しによつても餘り短かく切れない）から、第9圖と第6圖とを參照して約 $1\sim 2\mu$ とするのが妥當であらう。Frey-Wysslingの模型と異なるのは、そのDimensionのみでなく、空孔の形がKonvexであるといふことである。即ちHeterokapillaritätはミセル群（小ファイブリル）の形成によつて與へられるのではなく、大小様々な口徑の空孔が混在することによつて與へられる。寫眞（第7圖(c)）に見られる限り、實質部（纖維素及び他の介在物質）は連續相で、前以て構成された小ファイブリル又はそれを略ぼ一定の大きさで與へる如きミセル束は存在しないやうに思はれる。

しかし乍ら小ファイブリルに解體することは、Frey-Wysslingも指摘してゐる如く、機械的又は化學的にミセル束に破碎することであるから（その點、彼の模型は誤解を招き易い\*）、吾々の模型に於いても空孔と空孔の最も接近してゐる部分に割れ目が生じ、外力に應じて大小様々な微纖維になると考へればよいのである。\*\*光學的顯微鏡で小ファイブリルがもつ一定の太さとは、正に分解能といふ範の目のあらさを示すに過ぎないので、吾々の寫眞では光學顯微鏡の分解能以下の小ファイブリル（その太さは又區々であ

\* 小ファイブリル=ミ・セル=結晶領域として、ファイブリルのPreformation說を主張する人達も非常に多い。

\*\* 斯く考へれば、Hess等がFichte材の擂り潰し試料について觀察したファイブリル像を矛盾なく説明することが出来る。彼等はその平均巾として $300\sim 500\text{\AA}$ を與へ、小なるものでは約 $75\sim 100\text{\AA}$ であるとしてゐるが、この數値は略ぼ吾々の觀察した比較的大なる空孔相互間の距離及び最小なる空孔相互間の距離に相當し、その不規則性も一致するからである。但し最下限がいづれの場合も、使用した電子(超)顯微鏡の分解能に依存することは断る迄もなからう。

る) 迄連續的に解體されてゐる。しかし吾々の模型ではかかるフィブリルがミセルの大きさ迄分解し得るか否かを云々することは出来ない。それはやはり分解能の範の目が充分細かくないためであつて、今日の電子(超)顕微鏡は(吾々の装置より遙かに高性能のものでも), Frey-Wyssling の主張する如き  $10\text{\AA}$  程度の間隔を識別するに至つてゐないからである<sup>(2)</sup>。それ故にミセル模型そのものに關しても、それがどのやうな構造をとるべきかを論ずることが出来ない。

ミセル(結晶領域)の巾が X 線の證明する如き平均  $50\text{\AA}$  程度のものであるとすれば、既に今日の電子(超)顕微鏡の分解能を以てして認めることが出来る筈であるが、単位結晶の巾は到達し得る分解能の限界値に近く、非結晶部分についての疑問に對し明確な答辯を與へ得るのは相當將來のことにつけるであらう。従つてミセルとミセルとがどのやうな様式で結合されてゐるかについて語ることは控へなければなるまい。反之、例へば  $10\text{\AA}$  の間隙なるものが隔りではなく歪みと見做すべきものであつたり、隔りであるとしても、多分その内にも挿入されてゐるであらう所の介在物質によつて充たされてゐるならば、電子(超)顕微鏡的に捕捉することは、不可能ならずとも極めて困難と考へられる。同様な事情はミセルの兩端の非結晶部分についても適用されるもので、主原子價連鎖が排列を亂し乍らも一から他へ貫通してゐるか、或ひは總状に開いた兩端が互に噛み合ひ纏ひ合つてゐるのかを、吾々が手に取るが如く眺められるにはかなりの日月を藉さなければならぬだらう。

ただ吾々の得た寫真(第 9 圖及び第 10 圖)からして、小フィブリルが空孔の長さ( $1\sim 2\mu$ )よりも長く、まだ幾らでも連續せしめられさうな點からして、又與へた機械力の比較的大なる點からして、ミセルそのものは勿論、主原子價連鎖は豫想外に長いものではあるまいかといへやう。しかし必ずしも小フィブリル全長に亘つて連續であるを要するのではないから、空孔の平均の長さが又主原子價連鎖の平均長を示すものであると假定する時、約  $1.5\mu$  の値が得られ、今迄の諸結果と結合される Dimension となる。

又その出現が期待された二次層の周期的層状構造は、少くとも吾々の扱つたえぞ松春材の假導管について、横断面的に認められなかつた。斯かる層状構造が可

\* 最も大なる困難は、einwandfrei な試料調製技術にある。

視化されるのは多くの場合、膨潤處理を前提としてゐることを顧ると、空孔壁の  
裂開によるファイブリル化と同様な説明が與へられるのではあるまいかとの見解<sup>75)</sup>  
に吾々は賛成したい。第6圖に示された層状構造は、それが若し二次層に屬する  
ものであるならば、少くとも截然たる境界を持つてゐることからして、最外側又  
は最内側のかなり生成條件が異つた部分に屬すべきであらう。<sup>\*</sup>しかしこれすら横  
断面寫真（第7圖）では實證されなかつたから、斷定は吾々の研究が今少し進捗  
してからにしたい。

以上に誘導した如く、電子(超)顯微鏡によつて觀察された二次層の構造  
は、二三の副次的な點（これは試料及び方法の差としても當然許容される）<sup>\*\*</sup>  
を除いて、根本的に Frey-Wyssling の模型を否定するものでないことは  
明かだ。但しそれ以下の Dimension に屬する領域は、全て將來の研究に  
よつて實證される迄保留されなければならぬであらう。

殊に吾々の取扱つた試料では、纖維素以外の介在物質が多量に二次層中  
にも存在する筈であり<sup>53)</sup>、その intermicellar な配位はどうなつてゐるか  
が最も吾々の知りたい所であつたのであるが、この豫備的な觀察結果から  
は殆ど何も擋めなかつた。それは引續き吾々によつてなされる研究プログ  
ラムに含まれてゐる分別抽出試料による觀察を待つて、初めて剩すところ  
なく追求されるであらうし、ここに行つた觀察は寧ろそのための豫備實驗  
に過ぎないのである。これに關し、或ひは次の如き抗議を受けるかも知れ  
ない。例へば吾々の觀察した空孔は、試料を煮沸、又は切片を水中に浸す  
時、これら介在物質の可溶部分が逸出した跡ではないかといふ疑惑がその  
一つである。この抗議は幾らかは正當であらう。しかし、吾々の試料より  
も遙かに激しく機械的にも化學的にも損傷されたものに於いても尙多量の  
介在物質を残し、單なる温水に可溶な成分はそれ程大きく見積ることは出  
来ないこと、亦假導管の比重よりして、吾々が觀察した如く細胞膜容積の  
弱は空虚でなければならぬと要請されたこと等から、その妥當する範囲

\* 或ひは又内腔を隔てて相對する二次層の一部であるかも知れぬ。電子(超)顯微  
鏡の焦點深度からすれば、充分この可能性はある。

\*\* 金屬コロイドが空隙を埋めつくし得ない場合も、又押しひろげる場合もあるだ  
らう。直接この點は確かめられなかつたが<sup>2)</sup>、他の纖維狀物質に金屬コロイド  
を沈着せしめた時、それは全く不規則な大いさと分布を示すことが電子(超)顯  
微鏡的に證明されてゐる。

は少いと信じる。換言すれば介在物質の多くは空孔以外の實質中にも分布してゐなければならぬこととなる。然るに他方、丁度この逆の Einwand も發し得られる。それに従へば、空孔が生じたのは、縱軸方向への引張りに抵抗力の強い主原子價連鎖の結合（分子自身の結合と側面に働くてゐる相互間の van der Waals 結合）のため、薄片調製の際ミセル束が抜け出した結果ではないかといふのである。即ちこの場合吾々の觀察した二次層の實質部分は、主として残つた介在物質が形成する骨格でないかと看られるのである。<sup>\*</sup>これに對しては、空虚な間隙といふ要請のみを以てして否定するわけには行かない。残つた實質部が、吾々の裝置の分解能以下で、粗笨な構造をとつてをればよいかからである。しかしこの Einwand が成立するためには、吾々の觀察した薄片から纖維素ミセル束を引抜くと同じ條件で、吾々の薄片も亦その前後に接續する他の薄片からミセル束を引抜かなかつたといふ前提がいる。この矛盾は到底満足されないと思ふ。しかして又、吾々の撮影した寫眞（第7圖）には、そのやうにして他から抜け出したと覺しき Filament も見出せなかつた。

斯かる介在物質は、吾々の寫眞では恰かも連續相の如く見える二次層の實質部分中で、纖維素ミセルの織り成す骨格を圍み、空隙を殆ど剩すところなく間充してゐるのであらう。木材蒸解の時、これらの溶出が纖維素膜を通してなされるよりも、極めて速かに行はれるのは、空孔のため著しく増された表面と、自由に流通してゐる空孔そのものが決定的な役割を果してゐると想像出来る。

最後に吾々の觀察と H. Ruska<sup>(6)</sup>の觀察とを比較して置かう。H. Ruska も吾々と同様 Frey-Wyssling のミセル間構造模型に興味を抱いて、種々の纖維素織維を電子(超)顯微鏡で觀察した。しかしその結果は餘り成功でなく、ラミーは彼に何等の構造を示して呉れなかつた。僅かに普通(光學的)顯微鏡でも可視な木綿及び人造絹糸<sup>(7)</sup>の髓質部の空隙を撮影し得たに止つてゐる。それ故、彼は Frey-Wyssling の模型について語ることが出来ないのでないかと思はれる。寧ろ彼の結果は吾々が數年前、普通顯微鏡に限外並びに偏光顯微鏡を併用してザイスコ

\* 恰も Freudenberg, Zocher<sup>(6)</sup> 等が、纖維素を硫酸で溶出して得た Lignin の骨格像と類似の結果となる。

ース式人造纖維の微細構造を観察した結果と照合さるべきであらう。吾々は人造絹糸の中心層（幹層）に對し實際上の觀察及び理論的考察より歸納して泡狀乃至は海綿骨格状であるべしと、初めて具體的な立體模型を與へたが<sup>77)</sup>、H. Ruska の示した超顯微鏡像は、その模型が全く正當であり、何等修正を要しないものであることを證明するに足るものであつた。

しかし Frey-Wyssling の模型にしろ、吾々のこの模型にしろ、それは決して固定さるべきものでない。纖維の微細構造が多種多様であり、極めて變化に富む現實を捉へ、斯かる構造の生成の由來に溯りその要因を悉く曝露することによつて、益々自由自在な適用性を持たされなければならぬものである。即ち模型はそれによつて種々な現象の説明をなすのみでなく、それ自身が先づ説明されなければならぬ問題の“結晶”なのである。

## 5) 結 語

吾々は以上、纖維研究に電子(超)顯微鏡の有用なることを概論し、その實際的使用による價値評定を試みた。その結果は極めて興味深く、從來間接的に推測されてゐた領域が直接觀察し得る確信を得た。標本製作を困難視された木材組織の超顯微鏡像としては、恐らく最初のものであらうと思はれる寫真を撮影するに成功し、Frey-Wysslingの模型と對照することが出來たのは、豫備實驗として望外の收穫であつた。しかし介在物質、一次層、中間層の情況については、尙未知のまゝ残されてゐる。更に種々な處理を施せばどうなるか、又樹種が變れば如何等、木材組織に關してのみでも無數のテーマが行手に控へてゐる。殊に大東亜共榮圏確立と共に、パルプ資源とその高能率な利用が焦眉の問題となつてゐる現在、その製造技術の改良乃至は革新に、一見甚だ迂遠と思はれる微細構造の研究が、實は不可缺の基礎となつてゐることを省る時、吾々の電子(超)顯微鏡は愈々効果的に活動しなければならぬと思ふ。

殊に既述の如く、喜多源逸先生は吾々の裝置を設備するに當り各方面へ御奔走下さつたばかりでなく、常に御鞭撻を賜はつたのであるが、購入費を御支援願へた谷口工業獎勵會と共に吾々は新武器を以てする微細構造論上の難問題解決により、折角の御厚志を無にせざらんことを希ふ次第である。

本研究は京都帝國大學工學部(纖維化學教室)堀尾正雄教授の御立案御指

によつて開始された。御多忙中にも拘らず、吾々をして屢々困惑せしめた障碍を、一々自ら取除かれ、率先御誘掖下さつた御高配に對し、吾々が餘りにも菲才不敏であることを遺憾としなければならぬ。

又、上述の豫備實驗を遂行するに當つては、東京芝浦電氣マツダ支社淺尾研究室の渡邊、正木、富田の諸氏が豊富なる經驗を以て御協力下さつた。尙實驗に必要な器具も現在入手困難なるもの多く、その點電氣工學教室、工業化學教室、燃料化學教室及び化學機械教室の諸氏に一方ならぬに御友宜を受けた。殊に加藤信義教授（電氣工學教室）は種々な裝置を御貸し下さると共に、數々の有益な御助言をも與へられた。

末筆乍ら以上の各位に對し厚く御禮申し置きたい。

## 文 獻

- 1) Haworth, W. N.: *The Constitution of Sugars*. London (1929).
- 2) Meyer, K. H., und Misch, L.: *Helv. chim. Acta* **20**, 232 (1937); Meyer, K. H., und van der Wyk, A.: *Z. Elek. u. ang. phys. Chem.* **47**, 353 (1941). Kiessig, H.: *Z. Phys. Chem. (B)* **43**, 79 (1939).
- 3) Kratky, O.: *Kolloid-Z.* **70**, 14 (1935), Brener, F., Kratky, O., und Saito, C.: *Ibid.* **80**, 144 (1937).
- 4) Frey-Wyssling, A.: *Protoplasma* **25**, 261 (1936), **26**, 45 (1936), **27**, 372, 563 (1937), *Naturwiss.* **28**, 385 (1940).
- 5) Seifritz, W.: *Ind. Eng. Chem.* **28**, 136 (1936), Seifritz, W.: and Hock, C. W.: *Paper Trade Journal* **102**, No. 19, 36 (1936), Thiessen, R.: *Ind. Eng. Chem.* **24**, 1032 (1932).
- 6) Wiesner, J.: *Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math.-Naturwiss. Klasse* **1**, **93**, 17 (1886).
- 7) Hess, K.: *Papier-Fabrikant* **38**, 25 (1939).
- 8) Wergin, W.: *Naturwiss.* **26**, 613 (1938); **27**, 694 (1939); Wergin, W.: *Protoplasma* **32**, 118 (1939); Wergin, W.: *Ber. dtsch. bot. Ges.* **56**, 448 (1938).
- 9) Farr, W. K.: *Contrib. Boyce Thompson Inst.* **10**, 71 (1938); Farr, W. K.: *J. phys. Chem.* **42**, 1113 (1938); Farr, W. K.: *Nature* **146**, 153 (1940); Farr, W. K., and Eckerson, S. H.: *Contrib. Boyce Thompson Inst.* **6**, 189, 309 (1934); Compton, J.: *Ibid.* **10**, 57 (1938).
- 10) Sisson, W. A.: *Ibid.* **10**, 113 (1938); *Chem. Reviews* **26**, 187 (1940).

- 11) Lüdtke, M.: Ber. **61**, 465 (1928); Lüdtke, M.: Melliand Texilberichte **10**, 445 (1929); Lüdtke, M.: Papier-Fabrikant **28**, 129 (1930); Lüdtke, M.: Cellulosechem. **12**, 307 (1931), **13**, 169, 191 (1932), **14**, 1 (1933); Lüdtke, M.: Biochem. Z. **233**, 1 (1931), **268**, 4, 372 (1934); Lüdtke, M.: Technol. u. Chem. Papier-u. Zellstofffabrikation **30**, 65 (1933); Lüdtke, M.: Planta **25**, 774 (1936); Lüdtke, M.: Naturwiss. **27**, 693 (1939).
- 12) Balls, W. L.: Proc. Roy. Soc., London, B. **90**, 364, 542 (1919), **95**, 72 (1923); Balls, W. L.: Studies of Quality in Cotton, London (1928); Balls, W. L., and Hancock, H. A.: Proc. Roy. Soc., London, B. **93**, 426 (1922); Kerr, Th.: Protoplasma **27**, 229 (1937); Kerr, Th., and Anderson, D.: Ind. Eng. Chem. **30**, 48 (1938); Hock, C. W., Ramsay, R. C., and Harris, M.: J. Research of N. B. S. **26**, 93 (1941).
- 13) Leuwenhoek, A von: Brieven, Delft (1663) [英文對譯あひ].
- 14) Nägeli, C. von: Sitzber. Kgl. Bayer. Akad. Wiss. München, **1**, 282 (1864); Nägeli, C. von: Micellartheorie. Ostwalds Klassiker Nr. 227, herausgegeben von A. Frey, Leipzig (1928).
- 15) Meyer, K. H., und Mark, H.: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig (1930); Astbury, W. T.: Fundamentals of Fibre Structure, Oxford (1933); Katz, J. R.: Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben. Handbuch biol. Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3, Heft 6 (1934); Randall, J. T.: The Diffraction of X-Rays and Gases. London (1934); Saechting, H.: Hochpolymere organische Naturstoffe (1935); Clark, G. L.: Applied X-Rays. New-York (1940).
- 16) Mark, H.: Physik und Chemie der Cellulose. Berlin (1932); Mark, H.: J. Phys. Chem. **44**, 764 (1940); Mark, H.: Hochpolymere Chemie. Bd I, Leipzig (1940); Meyer, K. H.: Ibid. Bd II, Leipzig (1940); Meyer, K. H., und van der Wyk, A. J. A.: Z. Elek. u. ang. phys. Chem. **47**, 353 (1941); Sauter, E.: Z. phys. Chem. B. **35**, 117 (1937); Kratky, O., und Mark, H.: Ibid. B. **36**, 129 (1937).
- 17) Svedberg, The: Kolloid-Z. **36**, 53 (1925); Svedberg, The: Z. phys. Chem. A. **121**, 65 (1926); Svedberg, The: Ind. Eng. Chem. anal. ed. **10**, 113 (1928); Stamm, A. J.: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3062 (1930); Kraemer, E. O., und Lansing, W. D.: Nature **133**, 870 (1934); Kraemer, E. O., und Lansing, W. D.: J. Phys. Chem. **39**, 153 (1935); Kraemer, E. O.: Ind.

- Eng. Chém. **30**, 1200 (1938); Signer, R., und Gross, S. T.: Helv. Chim. Acta. **17**, 335 (1934) : Signer, R., und Tavel, P. von : Ibid. **21**, 535 (1938); Staudinger, H.: Ber. **59**, 3031 (1926), **63**, 230 (1930), **70**, 2514 (1937) 等; Staudinger, H.: Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. Berlin (1932); Staudinger, H.: Papier-Fabrikant **35**, 233 (1937) ; Staudinger, H., und Ritzenthaler, B. : Ber. **68**, 1225 (1935); Staudinger, H., und Schulz, G. V.: Ibid. **68**, 2320 (1935); Staudinger, H., und Daumiller, G.: Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); Staudinger, H., und Reinecke, F.: Papier-Fabrikant **36**, 489 (1938).
- 18) Sisson W. A.: Contrib. Boyce Thompson Inst. **8**, 389 (1937) : Astbury, W. T., Preston, R. D., and Norman, A. G.: Nature **136**, 391 (1935); Thomas, E. N. M., and Hewitt, J.: Ibid. **69** (1935).
- 19) Kargin, V. A., Karpov, und Pinsker, Z: Acta Physicochimica U R S S. **7**, 646 (1937) ; Kargin, V. A., und Leypunskaja, D. I.: Ibid. **12**, 397(1940); 柿木二郎: Proc. Phys. Mat. Soc. Jap. **21**, 66 (1939).
- 20) Eliss, J. W., and Bath, J. D. : J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2859 (1940); Eliss, J. W.: Phys. Chem. **45**, 204 (1941).
- 21) Ambronn, H., und Frey, A.: Das Polarisationsmikroskop. Leipzig (1926); Frey, A.: Ber. dtsch. bot. Ges. **44**, 564 (1926); Frey, A.: Protoplasma **4**, 139 (1928); Frey-Wyssling, A.: Stoffaufscheidung der höhere Pflanzen. Berlin (1935); Frey-Wyssling, A.: Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin (1938); Schmidt, W. T.: Die Bausteine des Tierkörpers in polarisierten Lichte. Bonn (1924); Schmidt, W. J.: Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe. Handbuch biol. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2 (1931); Schmidt, W. J.: Polarisationsoptische Analyse des Submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. Ibid. Abt. V, Teil 10 (1934) ; Köhler, A.: Die Verwendung des Polarisationsmikroskop für biologische Untersuchungen. Ibid. Abt. V, Teil 2 (1926) ; Schmidt, W. J.: Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma. Berlin (1937); Herzog, A.: Textile Forsch. **2**, 52 (1920); Herzog, A.: Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide. Berlin (1924); Preston, J. M. : J. Soc. Chem. Ind. **50**, 1199 (1931) ; Preston, J. M.: Trans. Faraday Soc. **29**, 65 (1933); Preston, J. M.: Modern Textile Mikroskpy, London (1933); Schwarz, E. R.: Textile Mikroskopy, New York (1933); 小原龜太郎: 顯微鏡による纖維研究法 (昭和10年).

- 22) Wiener, O.: Phys Z. 5, 332 (1904); Wiener, O.: Abh. math-physisch. kl. Sächs. Akad. Wiss. 32, 509 (1912); Wiener, O.: Ambronnn Festschrift, Koll. Beih. 23, 189, 198 (1926).
- 23) Frey-Wyssling, A.: Kolloid-Z. 90, 33 (1940); Horst-Müller, F.: Ang. Chem. 53, 425 (1940); Horst-Müller, F.: Kolloid-Z. 95, 138 (1941).
- 24) Houwink, R.: Elasticity, Plasticity and Strukture of Matter. Cambridge (1937); Houwink, R.: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Leipzig (1939); Späth, W.: Physik und Technik der Härte und Weiche. Berlin (1940).
- 25) Broglie, L. de: Ann. Physique 3, 22 (1925).
- 26) Davisson, C. T., and Kunsmann, C. H.: Physic. Rev. 22, 242 (1923); Davisson, C. T., and Germer, L. H.: Ibid. 30, 705 (1927); Thomson, G. P.: Proc. Roy. Soc., London, A. 117, 600 (1928).
- 27) Hamilton, W. R.: Abhandlungen zur Strahlenoptik. Leipzig (1934) [獨文新譯].
- 28) Brüche, E., und Scherzer, O.: Geometrische Elektronenoptik. Leipzig (1934); Büsch, H., und Brüche, E.: Beiträge zur Elektronenoptik. Leipzig (1937); Myers, L. M.: Electron Optics, London (1939); Picht, J.: Einführung in die Theorie der Elektronenoptik. Leipzig (1939).
- 29) Schrödinger, E.: Ann. Physik 79, 361, 489 (1926).
- 30) Busch, H.: Ibid. 81, 974 (1926).
- 31) Busch, H.: Archiv Elektrotech. 18, 583 (1927); Knoll, M., und Ruska, E.: Ann. Physik (V) 12, 607 (1932).
- 32) Knoll, M., und Ruska, E.: Z. phys. 78, 318 (1932); Ruska, E.: Z. Physik 87, 580 (1934).
- 33) Ruska, E.: Ibid.; Marton, L.: Bull. Acad. Belg. Cl. de Sci. 20, 439 (1934), 21, 553, 606 (1935).
- 34) 文獻 28) "Beiträge" 所載の Ruska, E. 及び Krause, F. の論文参照のこと。Krause, F.: Naturwiss. 25, 817 (1937); Beischer, D., und Krause, F.: Ibid. 825 (1937).
- 35) Abbe, E.: Gesammelte Abhandlungen. Jena (1904); Abbe, E.: Die optischen Hilfsmittel der Mikroskopie. Braunschweig (1878); Wright, A. E.: Principles of microskopy. London (1906).
- 36) Rebsch, R.: Ann. Physik (V) 31, 551 (1938); 電子顯微鏡に特有なる諸收差については下の論文参照のこと。Ardenne, M. von: Z. phys. 108, 338 (1938); 電子レンズ一般の諸收差については、文獻 28) "Beiträge" 所載の

- Scherzer, O. 及び Glaser, W. の論文参照のこと（邦文にては京都帝大「工學研究」第九，第十輯所載の加藤信義，井上勲夫兩氏の諸論文がある）。
- 37) Scherzer, O.: Z. Phys. **114**, 427 (1939).
  - 38) Ardenne, M. von: Z. tech. Phys. **20**, 289 (1939); Ardenne, M. von: Z. Phys. **113**, 257 (1939).
  - 39) Borries, B. von, und Ruska, E.: Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen. Ergeb. d. exak. Naturwiss. **19**, 237 (1940); Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Berlin (1941).
  - 40) Übermikroskop. gb. A. E. G.-Forschung **7**, Lief. 1, Sonderheft (1940); Zehn Jahre Elektronenmikroskopie, Berlin (1941).
  - 41) Ardenne, M. von: Elektronenübermikroskopie, Berlin (1940).
  - 42) 淺尾莊一郎: マツダ研究時報, 11卷, 7號 (昭和16年).
  - 43) 文獻 28) "Beiträge" 所載の Ruska, E の論文, 40) の Brüche, E の論文及び 39) 參照のこと。
  - 44) Müller, H. O., und Ruska, E.: Kolloid-Z. **95**, 21 (1941).
  - 45) Mahl, H.: Naturwiss. **27**, 417 (1939); Mahl, H.: Z. tech. Phys. **20**, 316 (1939).
  - 46) 文獻 40) の Mahl, H 論文参照のこと。
  - 47) Johannson, H., und Scherzer, O.: Z. Phys. **80**, 183 (1933).
  - 48) 文獻 40) の Götz, E の論文参照のこと; Müller, E. W.: Z. Phys. **106**, 132 (1937).
  - 49) Hickman, K. C. D., and Sanford, C. R.: Rev. Sci. Instruments **1**, 140 (1930); Hickman, K. C. D.: J. Franklin Inst. **221**, 215, 383 (1936).
  - 50) Frey-Wyssling, A.: Kolloid-Z. **85**, 148 (1938); Kratky, O., und Mark, H.: Papier-Fabrikant **38**, 345 (1938); Hermans, P. H.: Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937), **83**, 71 (1938); Hermans, P. H.: J. Phys. Chem. **45**, 827 (1941); Hermans, P. H., Kratky, O., und Platzek, P.: Kolloid-Z. **86**, 245 (1939); Hermans, P. H., und Platzek, P.: Kolloid-Z. **87**, 296 (1939), 88, 68 (1939); Staudinger, H., Staudinger, E., und Sauter, E.: Mell. Textilber. **18**, 849 (1937); Staudinger, H., und Jurisch, I.: Ibid. **20**, 693 (1939); Mark, H.: J. Phys. Chem. **44**, 764 (1940); 小林惠之助: 日本化學纖維研究所講演集, 第 I, II 輯, 125 (昭和13年) 及び文獻 24) 參照のこと。
  - 51) 堀尾正雄, 須實夫, 及び近土隆: 工業化學雑誌 (印刷中).
  - 52) 堀尾正雄及び近土隆: 同上 (印刷中).
  - 53) Bailey, J. W.: Ind. Eng. Chem. **30**, 261 (1938); Bailey, J. W.: Bull. Torrey bot. Club. **66**, 201 (1939); Bailey, J. W., and Kerr, Th.: J.

Arnold Arboretum **16**, 273 (1935), **18**, 261 (1937) ; Bailey J. W., and Vestal, M. R.: Ibid. **18**, 185, 196 (1937) ; Frey-Wyssling, A.: Protoplasma **25**, 261 (1936) ; Frey-Wyssling, A.: Naturwiss. **28**, 385 (1940) 及び文獻 12) 中の諸論文参照のこと。

- 54) Lenard, P.: Quantitativer über Kathodenstrahlen, Heidelberg (1925) ; Bethe, H.: Ann. Physik (V) **5**, 375 (1930) ; Bothe, W.: Durchgang von Elektronen durch Materie. Handbuch der Physik **22**, 2, Berlin (1933) ; Henneberg, W.: Z. Physik **83**, 555 (1933) ; Boersch, H.: Ann. Physik **26**, 631 (1936) ; Marton, L.: Physica **3**, 959 (1936) ; Becker, A., und Kipphan: Ibid. **28**, 465 (1937) ; Borries, B. von, und Ruska, E.: Z. tech. Phys. **19**, 402 (1938), **20**, 225 (1939) ; Borries, B. von: Naturwiss. **27**, 281 (1939) ; 杉浦義勝: 電子物理學, 共立社 (昭和11年).
- 55) Borries, B. von, und Ruska, E.: Naturwiss. **27**, 281 (1937) ; Ruska, H.: Ibid. **28** (1937) ; Ardenne, M. von: Elektronenübermikroskopie, Berlin (1940) 及び文獻 (54) の諸論文参照のこと。
- 56) Ardenne, M. von: Z. Physik **112**, 744 (1939) 及び文獻 54) 41) の諸論文参照のこと。
- 57) Ardenne, M. von: Z. wiss. mikroskopie **56**, 8 (1939).
- 58) Jentgen, H.: Kunstseide u. Zellwolle **23**, 76 (1941).
- 59) Hess, K., Kiessig, H., und Gundermann, J.: Z. phys. Chem. B. **49**, 64 (1941).
- 60) Ruska, H.: Kolloid-Z. **92**, 276 (1940) ; Ruska, H., und Kretschmer, M.: Ibid. **93**, 163 (1940).
- 61) Kissel, B. J.: Z. wiss. Mikroskopie **43**, 361 (1936).
- 62) Beischer, D.: Z. Elektrochem. **46**, 555 (1940) [Diskussionsbemerkung].
- 63) Ruska, H.: Naturwiss. **27**, 287 (1939) ; Ruska, H.: Siemens Z. **20**, 228 (1940).
- 64) 文獻 39) 殊に後者に於ける Ruska, H の論文参照のこと。
- 65) Czaja, A. Th.: Planta **11**, 582 (1930) ; Zwicky, O.: Phys. Rev. **38**, 1772 (1931), **40**, 63 (1932), **43**, 765 (1933) ; Frey-Wyssling, A.: Protoplasma **25**, 261 (1936), **26**, 75 (1936), **27**, 75, 372, 563 (1937) ; Frey-Wyssling, A.: Kolloid-Z. **70**, 14 (1935) ; Breuer, F., Krarky, O., und Saito, G.: Ibid. **80**, 139 (1937) ; Kratky, O., und Mark, H.: Z. phys. Chem. B. **36**, 129 (1937) ; Kratky, O., und Mark, H.: Papier-Fabrikant **38**, 345 (1938) ; Kratky, O., und Schossberger: Z. phys. Chem. B. **39**, 145 (1938) ; Kratky, O.: Naturwiss. **26**, 94 (1938) ; Mark, H.: J. Phys. Chem. **44**,

- 764 (1940).
- 66) Kuhn, E.: Melliand Textilber. **22**, 249 (1941).
- 67) Hermans, P. H.: Z. phys. Chem. A. **185**, 260 (1939); Hermans, P. H.: Naturwiss. **28**, 223 (1940) 及び文献 50) 65) の諸論文参照のこと。
- 68) Meyer, K. H., und Mark, H.: Ber. **61**, 593 (1928); Meyer, K. H.: Kolloid-Z. **53**, 10 (1930) 及び文献 16) 参照のこと。
- 69) Astbury, W. T.: Trans. Faraday Soc. **28**, 232 (1932), **29**, 193 (1933); Staudinger, H.: Ber. **70**, 2502 (1937); Staudinger, H.: Melliand Textilber. **18**, 681 (1937); Staudinger, H., und Sauter, E.: Z. phys. Chem. B. **35**, 117 (1937).
- 70) Gerngross, O., Herrmann, K., und Abitz, W.: Biochem. Z. **228** 499 (1930); Gerngross, O., und Lindemann: Kolloid-Z. **60**, 276 (1932).
- 71) Frey-Wyssling, A.: Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und Seiner Derivate, Berlin (1938); Frey-Wyssling, A.: Naturwiss. **28**, 385 (1940) 及び文献 65) 中に掲げたる Frey-Wyssling, A の諸論文参照のこと。
- 72) 文献 65) 中に掲げたる Kratky, O. の諸論文参照のこと。
- 73) Frey-Wyssling, A.: Protoplasma **27**, 372, 563 (1937).
- 74) Frey-Wyssling, A.: Naturwiss. **28**, 385 (1940).
- 75) 堀尾正雄及び福田祐作: 工業化學雜誌 (印刷中).
- 76) Freudenberg, K., Zocher, H., und Dürr. W.: Ber. **62**. 1814 (1929); Freudenberg, K.: Papier-Fabrikant **30**, Heft 13 (1932).
- 77) 小林惠之助: 日本化學纖維研究所講演集, 第 I, II 輯, 125 (昭和13年); 人絹界, **5**, 649 (昭和12年), **6**, 1 (昭和13年).

# 皮膜に於ける分子の排列と複屈析

平 林 清

## I 目 的

異方性分子乃至分子鎖の固體の状態に於ける配位効果としての復屈析の現象はあらゆる角度から論議されて居るのであります。吾々は今回ポリヴィニール・アルコールを用ひまして是の様な高分子物質から皮膜或は纖維を形成する際に、其の物質の重合度に依つて分子の排列に難易があるかどうかを吟味する目的でもつて行つた實驗結果を極めて簡単に御報告申し上げる事と致します。

## II 方 法

以上の如き目的に添ふ爲に外部より延壓等の特別な張力を加へる事なくしてポリヴィニール・アルコール水溶液を風乾して皮膜を形成し、それを適當に膨潤せしめ一定方向に張力を加へて延伸し其の時の復屈析を測定したのであります。

### a) 試 料

先づ試料であります。試料は可成粘度の高いポリ醋酸ヴィニールと粘度の低いポリ醋酸ヴィニールを同一條件の下でアルカリ鹼化して得たポリヴィニール・アルコールであつて、試料 A は平均重合度 1954、試料 B の平均重合度は 427 でありました。試料 A と B は重合度に於て約 5 倍程異なるものであります。勿論兩試料共嚴密な分別操作を経たものではありませんから共に重合度に於ける不均一性はまぬがれぬ事と思ひます。重合度 2000 と申しましても P. V. A. の基本分子の長さは纖維素のそれの半分でありますから大略重合度 1000 の纖維素分子を取扱つて居ることになります。なほ A, B 試料の中間の重合度にあたる試料についても同様の實驗

を行ひましたが簡単のためこゝでは省略致します。

b) 皮膜の状態

上述の如き試料を以つて製つた皮膜は厚さ約 50 ミクロン～100 ミクロン程度のもので、其の分子的配位状態は全く不規則なものではないのであります。此の點に關しては櫻田先生及び外國では Sisson 達が既に古くレントゲン的研究に依つて詳細に述べられて居る通りであります。即ち皮膜に添つた方向では全く isotrop であります。是れに垂直な、厚さの側では明らかな Anisotropie が見られ充分な配位効果の存在する事が偏光光學的にも確かめ得られたのであります。要するに皮膜を使用したと申しましても決して溶液の様な完全な無配列状態ではなくて可成り典型的な Müller 氏の所謂 Planare Ausrichtung を持つたものに近いものであると云ふ事であります。

c) 膨潤操作

適當に水分或はアルコールと水との混合物を液體又は氣體の状態で吸收膨潤せしめたのであります。幸ひに P. V. A. は可成り吸濕性が高いために氣體の状態でも容易に吸收膨潤せしめる事が出來たのであります。膨潤度は絶乾の試料に對して幾パーセントの水分が含有されて居るかと云ふ數字で示す事と致しました。本實驗には大體 10% 附近のものから約 100% の膨潤度のものを使用致しました。

d) 延伸操作

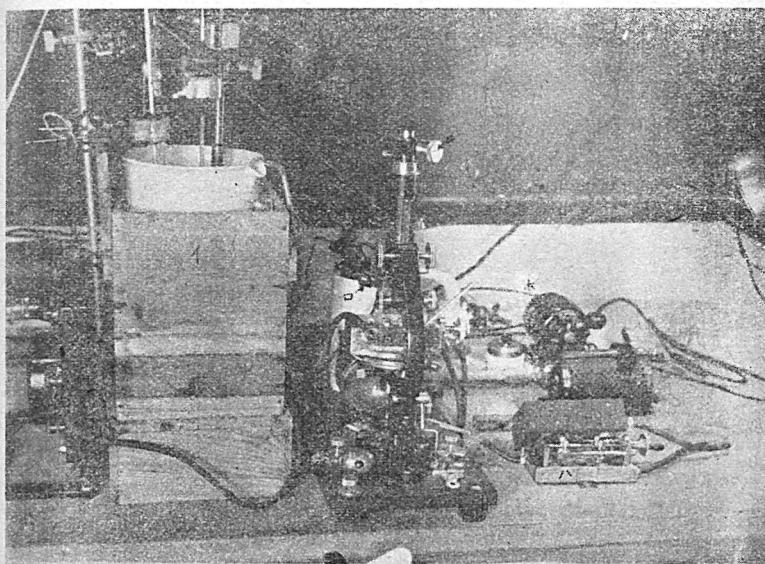
延伸操作は顯微鏡下で觀察しながら行ふために特に顯微鏡用の纖維伸張マイクロメータを試作せしめ一定溫度の空氣中で各 20% 伸張毎に測定を行ひました。延伸は大體 1～2 倍程度に止めましたが其れ以上の延伸が可能の場合もありましたが試料の初長と延伸器の大きさの關係上斷念したのであります。

e) 復屈折度の測定

延伸に依つて生ずる試料の偏光々線の行差を Berek の Kompensator

を使用して測定し、其の時の試料の厚さから復屈折度を算出したのであります。Berek の Kompensator に依る迴轉角は Berek 氏のテーブルに依つて行差に換算したのであつて、其の際使用した Kompensator Konsant は室温 ( $20^{\circ}\sim 23^{\circ}$ ) でナトリウムランプ D 線 ( $589 m\mu$ ) を使用して  $C=0.7576$  がありました。本實驗中の光源は勿論之と同様のマツダナトリウム・ランプを使用しました。實驗中の溫度條件を一定にするためには恒溫室を利用してもいいわけありますが、我々は次の寫真圖に示す様な裝置を用ひて總て  $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5$  で實驗を行ひました。

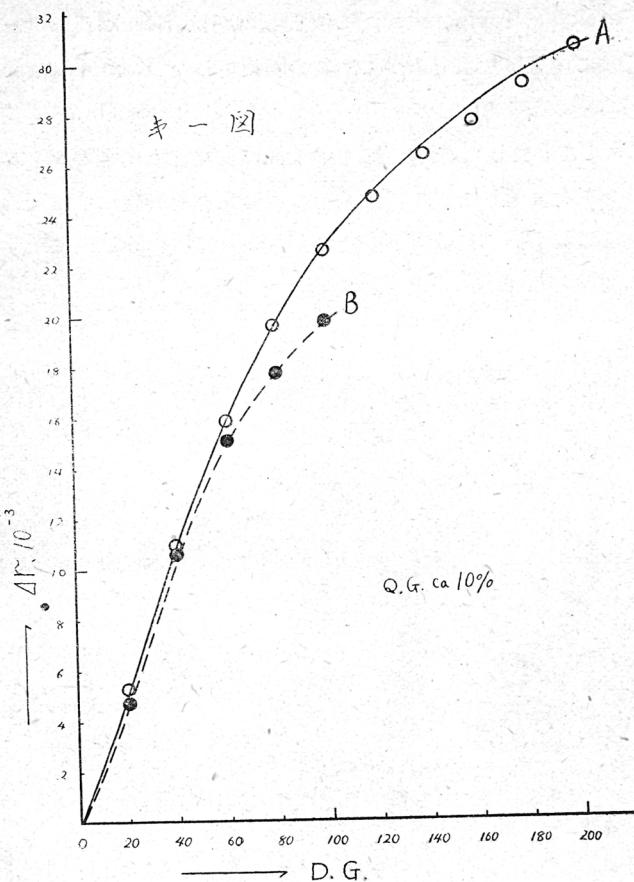
測定裝置全圖



イ：恒温槽 ロ：Berek's Kompensator ハ：延伸器  
ニ：ミクロメーター ホ：循環ポンプ装置

### III 實驗結果

斯様にして得た實驗の結果をまとめて簡単に申し上ます。先づ膨潤度 10% 程度の試料 A, B を比較致しますと延伸度に 應じて 復屈折度の上昇は第 1 圖の様な経過を示すのであります。

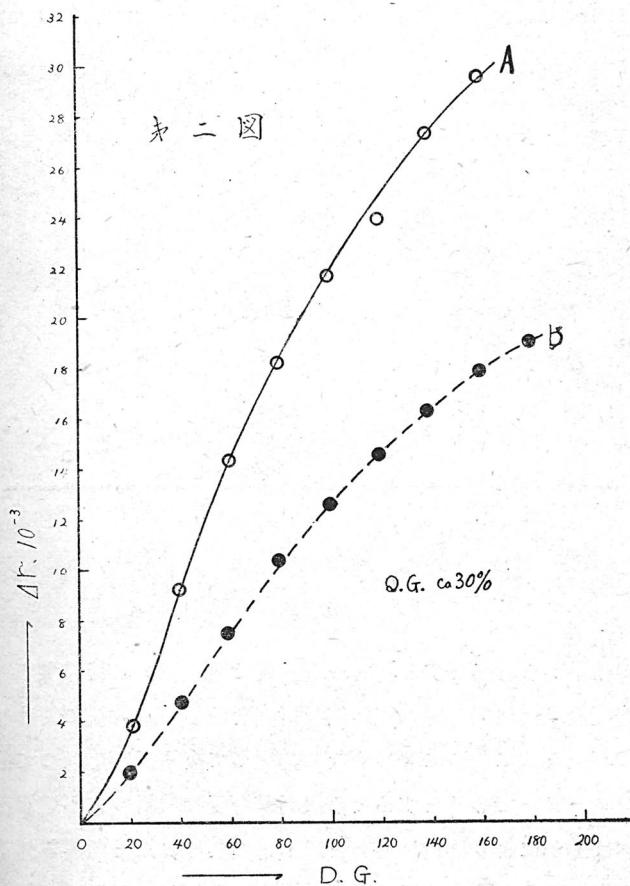


第 1 表

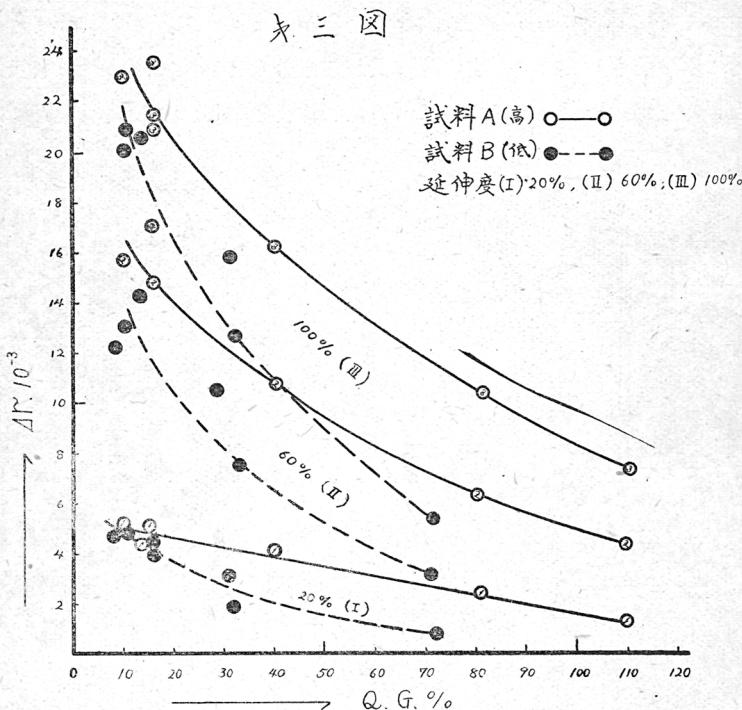
試 料	膨潤度	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
A <sub>28</sub> 高	10.2	.....	51	109	157	197	227	246	263	227	291	307	白化甚シ
B <sub>28</sub> 低	10.8	.....	50	107	151	177	198	部分破壊及切斷					
A <sub>21</sub> 高	16.2	.....	46	111	149	180	208	227	245	258	切 斷		
B <sub>21</sub> 低	16.1	.....	33	69	106	135	158	切 斷					
A <sub>25</sub> 高	31.6	.....	40	93	144	182	216	239	273	286	切斷セザルモ白化超ル		
B <sub>25</sub> 低	32.7	.....	20	49	76	105	127	146	163	179	191	210	228
A <sub>26</sub> 高	81.6	.....	27	42	65	78	104	134	155	176	196	223	237
B <sub>26</sub> 低	72.6	.....	10	21	33	45	53	切 斷					255

即ち是の様な膨潤度では分子量がたとへ5倍も異なつてゐても延伸に依る配位効果は殆んど同じ様に現れて來るのであります。然しながら膨潤度を今少し増加致しますと兩者の差異は次第に明瞭になつて來ます。

第2圖は約30%程度の膨潤度に於けるものゝ一例であります。膨潤度の増加と共に兩者の差異は増々大きくなるのであります。第1表は其を數字的に示したものであります。此の表からも分ります様に、いづれも低分子物質の方が同一延伸度に對して低い復屈折度を示し、且つ其の差異は膨



潤度の増加と共に急激に大きくなるのであります。同時に延伸に適した膨潤度の範囲と自ら最適の範囲のある事が分るのであります。100%程度までの延伸度に於ける膨潤度と其の時の復屈折度との関係を圖示すると第3圖の如きであります、其の間の関係がより明瞭になります。



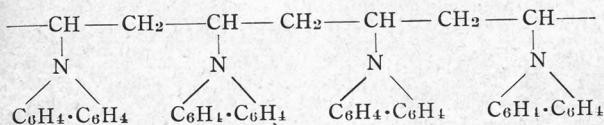
#### IV 結 論

以上の結果から考へますと、同一膨潤度で同一程度に延伸する場合には常に重合度の高い試料の方が高い復屈折度を示し、兩試料に於ける差異は膨潤度の高上と共に急激に著しくなる。従つて復屈折度を以つて分子の排列のパラメーターであるとするならば高重合度の試料の方が適當なる膨潤度を選べば遙かにより排列し易いと云ふ事になるのだと考へられるのであります。より詳細な論議は追つて別の機會に致したいと思つて居ります。

# ポリビニルカルバゾールのX線圖

淵野桂六

ポリビニルカルバゾール（以下 PVCA と略稱）はカルバゾールにアセチレンを作用せしめて得られるビニルカルバゾールの重合反応に依り生ずるものであり、次の様な構造を有して居ると考へられて居る。



PVCA はポリスチロール（以下 PSt と略稱）に類似の優秀な電氣絶縁性を有し、しかもも是に比べて軟化點が遙に高い故に貴重視されて居る。

ドイツでは I.G. 社から Luvican 或は Trolitul Lu なる商品名で製品が市場に出されて居るが、本邦ではまだ製造されて居ないようである。

我々はさきに PSt 及ポリ醋酸ビニル（以下 PVAc と略稱）に關し X 線圖的に研究し<sup>1)</sup>、特に高溫カメラを用ひて撮影を行ひ、高溫に於ける X 線圖と軟化現象を併せて考察したが<sup>2)</sup>、今回はビニル系重合物として軟化點の高い事を特徴とする PVCA に就て同様の實験を行つた。以下其概要を報告する。

## 常温に於ける X 線圖

實験に用ひた試料は次の 3 種類である。

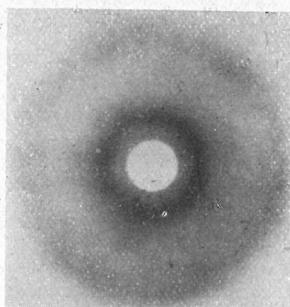
1. Luvican M 125 灰白色粉末で I.G. の製品である。M 125 なる番號は Martens の試験装置で軟化點が 125°C なる事を意味する。
2. Trolitul Lu M 150 (1) 灰白色粉末で I.G. の製品であり、番號は上の試料より軟化點の高い事を意味する。
3. PVCA (松井) 住友電氣工業の松井氏が合成された試料であり帶

褐色の硝子状樹脂である。

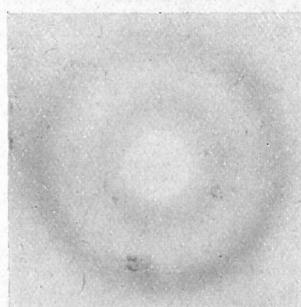
4. Trolitul Lu M 150 (2) 暗褐色粉末で分析の結果酸化鐵が含有せられて居ると考へられる。

試験は主として Luvican 用ひて行ひ他の物は比較に供するにとどめた。 Luvican の X 線圖は第 1 圖に示す如くであり、 PSt の場合(第 2 圖)と

第 1 圖  
Luvican M 125



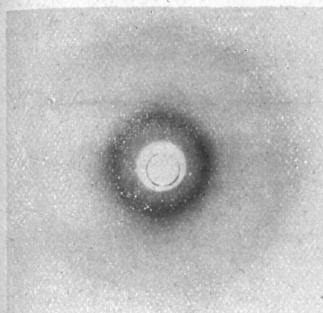
第 2 圖  
Polystyrol



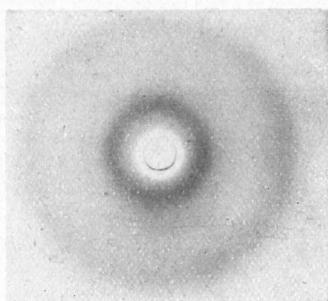
同様に 2 本の圓輪からなつて居る。たゞ注目すべき事は内部の圓輪  $R_1$  が鮮銳且強力な事である。これは PSt や PVAc と非常に異なる點である。是に反し外部の圓輪  $R_2$  は不鮮銳でしかもあまり強力ではない。 $R_1$  は我々のさきに報告した<sup>2)</sup> ポリヴィニルアルコール(以下 PVA と略稱)の場合と類似に結晶性である事を思はせるが  $R_2$  は Pst や PVAc と同様に非晶質の液體圓輪に相當して居る。したがつて此第 1 圖から PVCa は PSt と PVA の中間のやうな分子排列の規則性を有して居るとの結論になる。

Trolitul Lu も PVCa(松井)も第 3,4 圖として示す如く Luvican と同様の X 線圖を與へる。第 1 表に面間隔を掲げたが PVCa(松井)は多少他と異つて居る。其原因には今回は觸れない事にする。また Luvican M 125 は PSt との共重合體でないかと言はれて居るが現在のところ X 線圖的に其様な事實は確認出來ない。目下試料の窒素含有率を測定中である。

第 3 圖  
Trolitul Lu M 150



第 4 圖  
P V Ca 松井



第 1 表  
ポリヴァイニルカルバゾールの室温に於ける X 線圖  
(数字は間隔  $dA$  を示す)

試料/干渉輪	$R_1$	$R_2$
Luvican M 125	11.2	4.32
Trolitul Lu M 150 (1)	11.4	4.27
Trolitul Lu M 150 (2)	11.4	4.32 (其他無機物の干渉)
P V Ca (松井)	11.8	4.29
R St	8.7	4.5

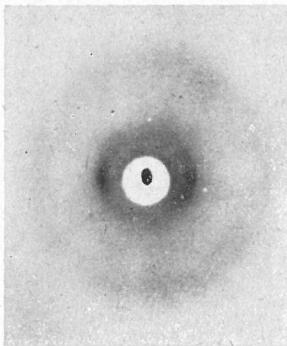
PSt 及 PVAc の場合には Katz 等の研究に依り<sup>4)</sup>、是等の試料を延伸する時には長い絲状分子は多少とも定方位排列をとり、内部の干渉  $R_1$  は最早圓周に沿つて一様でなく、弧状となり赤道附近に於て強度が最大となる事が知られて居る。其故に PVCA に於ても同一現象が認められるや否やに關して實驗する事にした。

Luvican をベンゾールに溶解し、フィルムをつくり是を  $300^{\circ}\text{C}$  に加熱延伸した。是を室温に冷却して撮影したのが第 5 圖であり、此場合も  $R_1$  は非常に明瞭に赤道線を中心とした弧状に出現する。 $R_2$  も多少均一な圓輪から離れて強度に濃淡が出て来るやうであるが確實でない。結晶性纖維圖で無いから纖維周期は計算出來無いが、分子が延伸の方向に排列した事は明らかである。

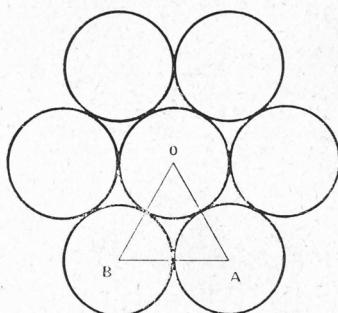
上記のやうな事實から Katz 等は平行に排列した長い分子間の距離を與へるものと解釋したが、我々は一步進んで長い分子が炭素の Zickzack 鎮に相當した引き伸ばされた形をもち、長さに直角な断面に於て六方密集状排列をとると假定すれば X 線圖的に見出される基本分子の分子容積と比重と分子量から求めた分子容積がよく一致する事を指摘した<sup>5)</sup>。PVCA に就て同様な計算をするとやはり下の如くよく一致する。

第 5 圖

Luvican フィルム（延伸物）



第 6 圖



$$\text{基本分子の容積 } V(\text{X 線}) = d^2 l \cdot 0.525 = 163 \text{ c.c}$$

但  $d : 11.2 \text{ \AA}$  分子間の垂直距離(第6圖 OA)  $l : 2.5 \text{ \AA}$  基本分子の長さ

$$\text{基本分子の容積 } V(\text{比重}) = 161 \text{ c.c}$$

但 PVCA の比重は  $1.2^{(6)}$  として計算した。

$R_2$  の干渉に對してはやはり PSt の場合と同様に主として Carbazol の核の間隔に基因する分子内干渉と見なすべきであらう。

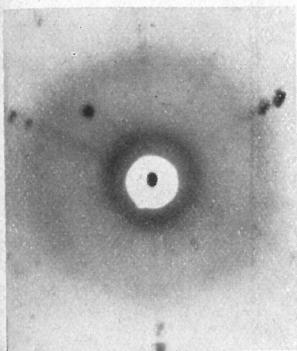
#### 高溫に於ける X 線圖

我々は PSt の場合に試料小片の加熱に依る軟化現象を拡大鏡を用ひて觀察し、鋭い角や稜が熱の爲に鈍くなる事が確實に認められる點を軟化點と假りに命名したが、其軟化點附近に於て X 線圖上に顯著な面間隔の隔

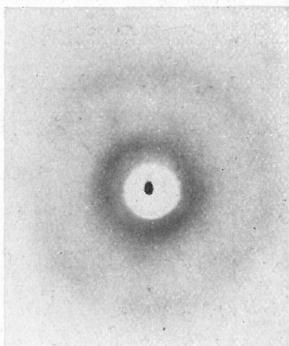
大の起る事を認めた。

Luvican に於ては 250°C に於て僅に軟化の傾向が認められ、300°C に於てそれが確實になる。興味有る事に第 7 圖～第 9 圖及第 2 表に示す如く室温から 250°C 附近迄は殆ど X 線圖的に軟化の現象は認められず、300°C に於てはじめて確實に面間隔の擴大が認められる。此溫度に於ても圖は性質上室温のものと同様である。

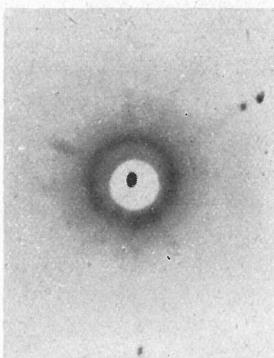
第 8 圖  
Luvican (250°C)



第 7 圖  
Luvican (室温)



第 9 圖  
Luvican (300°C)



第 2 表

高溫に於ける Luvican の X 線圖

(数字は面間隔  $d\text{\AA}$  を示す)

干涉輪/溫度	室温	100°	150°	200°	250°	300°	300°→室温
R <sub>1</sub>	11.1	11.1	11.2	10.9	11.3	11.7	11.1
R <sub>2</sub>	4.3	4.3	4.3	4.3	4.4	4.5	4.4

り、普通に云ふ液體の圖ではない。300°C 以上の溫度では我々のカメラでは撮影不能であり、また PVCA の分解も顯著になると思はれる。

Luvican の Martens に依る軟化點は試料により異なるが 100—150°C

の間にあり M 125 では  $125^{\circ}\text{C}$  である筈であるが、それに相當する溫度では X 線圖に變化は認められず、遙に高溫ではじめて認められる。Luvican の加工適溫は  $280^{\circ}$  附近と云はれて居るが<sup>7)</sup>、それに相當する溫度で X 線圖に變化の起ると云ふ事は注目すべき事實である。

尙一度  $300^{\circ}\text{C}$  に加熱した試料も室溫迄冷却すると、加熱前の試料と全く同一の X 線圖を示す。

溫度の影響のみでなく、PVCA が液體を吸收し或は軟化剤を加へた時に如何に X 線圖が變化するかに關しても二三實驗を行つたが、それに就ては別の機會に報告する。

終りに臨み御指導下さつた櫻田先生並に實驗を援助された安井三平氏に厚く感謝の意を表す。

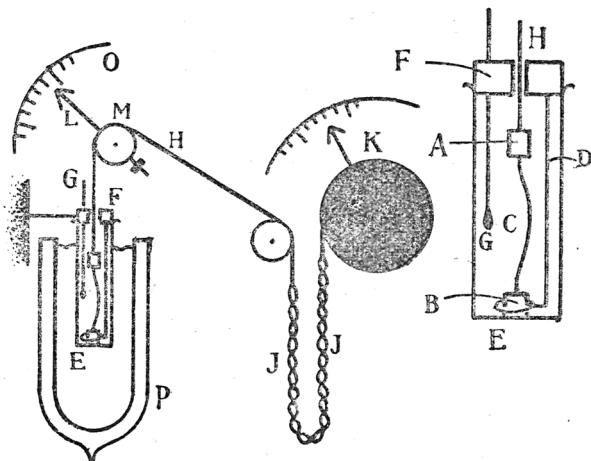
### 文 獻

- 1) 橋田、淵野：理研彙報, 20, 883, 昭和十六年。
- 2) 淵野、田中、安井、櫻田：理研彙報、印刷中。
- 3) 淵野：化纖講演集、第6輯、267、昭和十六年。
- 4) T. R. Katz : Trans. Faraday Soc., 32, 74, 1936.
- 5) 櫻田：X 線、第3卷1號、22頁。
- 6) Meyer-Mark. Hochpolymere Chemie 1940, 110.
- 7) W. Mehdorn, Kunstpressstoffe und andere Kunststoffe, 1939, 248.

# 膜の「かたさ」の温度依存性の測定

小 西 行 雄

或る目的のために温度低下による膜の「かたさ」の變り方を簡単に測つた。膜形成物質の種類によつてこの變り方が如何になるかといふこと、可塑剤の影響のこと、また冷却時間を長くした場合の試験結果等も夫々に重要であるが、これ等を述べるのは他の機會に譲り、此處ではたゞ測定の方法に就て言ふつもりである。一體物體の「かたさ」が其の彈性率と斷面の有様に關する係數との積で十分に目安がつくことは今さら茲に深く論じないが、斯うしたことより異なる溫度に對する同一物の「かたさ」の比を、固體の膨脹係數が 1 に比して大きくなといふ考への下にこの影響を無視すれば、異なる溫度に對する彈性率の比、即ち物質に固有の性質に關する値として求めることが出来る。裝置は次のやうである。A, B は共に重量



の十分に大きい試片挿み、C は「かたさ」を測らうとする試片、D は F に固定された太い針金で下端は輪となり B を嵌んで必要時に其を一定位

置に支へる。Fは裝置其ものに固定された栓で、有底の厚さの薄い金属筒Eが取り付けられ、また取り外される。Gは寒暖計、Hは伸びない糸、Jは金属鎖、Kはダイヤルで其の軸にJが巻かれる。Mは小滑車で目盛読み取り針Lと其の釣合ひ荷重が付いてゐる。Oは鏡付きの目盛盤。HとMとの間の摩擦が十分大きいやうにHにはコロフォニウムが塗られてゐる。Eの端は遊離してゐるので望みの温度の浴を下方から簡単に適用することが出来る。圖ではデュアーラー罐に満たした固体炭酸とアルコールの混合物を浴として適用した有様を示す。

試験に當つての要領を簡単に述べればA、Bの間に適當の大きさ（實験では7cm×0.3cm）の試片を數枚挟み、BをDによつて固定し、Kを廻して解けたJによつてCにかかる荷重を加減して、Cの形狀を一定にする。實際には直立させておくのが都合がよい。この時の有様の目安はO上のLの位置で付く。然る後EをFに嵌み、LがOの上を1目盛の間を動くまでKを廻してJを巻き上げればCにかかる荷重が増加して、Cの曲率が變るのである。この荷重の増加はKの廻つた量に比例してゐて、Kの目盛の上で直ちに読みとれる。Mの半徑に比してLを十分に長くすればHの微少な動き、従つてCの曲率の微少な變化を起し得るわけである。實際にはLによる擴大率を約20倍とし、Oの1目盛の圓弧の長さを0.3cmとした。

試片の作り方は種々の理由よりしてガラス板上に「水ぱり」した緻密な濾紙の上に膜形成物質の溶液を流し、水平に保ちつゝ乾燥したものを利用した。この場合膜形成物質は濾紙の組織内へ侵入してゐないことは顯微鏡検査で分る。

斯うした複合試料の試験結果より異なる温度に對する膜自身の「かたさ」の比は次のやうにして求められる。茲にMは複合試料の試験の場合のKの廻り、 $M_0$ は濾紙のみの場合のKの廻り、「」をつけたのは低温の場合を意味する。

$$\text{「かたさ」の比 } n = \frac{M'/M_0 - \mu}{M/M_0 - 1}, \quad \mu = M'_0/M_0$$

次に  $m$  の例をいくらか示す。約  $-50^\circ$  に 20 分間だけ保つた場合の試験例で、常温より其温度へ寒暖計の指度が下るのには約 10 分を要してゐる。

	$m$	温度變化
紙	2.1 ( $=\mu$ )	$20^\circ \rightarrow -55^\circ$
ポリヴァニルアルコール	2.0	$22^\circ \rightarrow -55^\circ$
醋酸纖維素	3.7	$20^\circ \rightarrow -53^\circ$
ボリ醋酸ヴァニル	5.5	$19^\circ \rightarrow -58^\circ$
加硫ゴム	>15.	$20^\circ \rightarrow -51^\circ$
鹽化ゴム	3.4	$20^\circ \rightarrow -41^\circ$



# ナイロンの崩壊と纖維の力學的模型

辻 和一郎

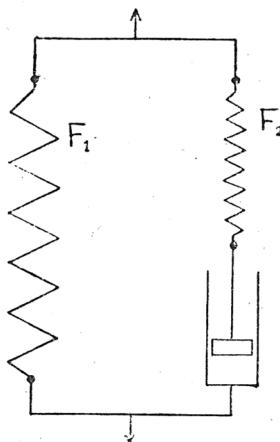
## 緒論

昨年10月の本會講演會に於て我々は纖維の彈性及可塑性を示す第1圖の如き力學的模型を提出した(櫻田,

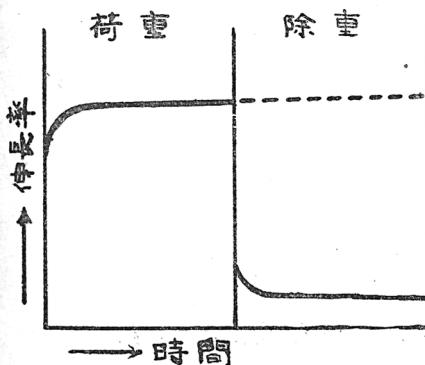
辻: 本研究所講演集, 第6輯, 第119頁, 昭和16年)。此模型に依つて第2圖の如き纖維の一定荷重下に於ける伸長率の時間的變化及除重後の彈性餘効現象が都合良く説明され且數式的に表現し得る事を述べた。更に又此模型に依り纖維の荷重一伸長率曲線も次の如く表示される。

†掲報告母荷重速度一定の場合の荷

第1圖



第2圖



重一伸長率曲線を表す(18)。  
或は(9)式の誘導に際して使用した(9)式は、一定荷重即ち

$$K_1 + K_2 = K = \text{const.}$$

なる關係から導いた

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

なる式を用ひて誘導したものであるから、(9)式を直ちに

荷重速度一定の場合に應用する事は不都合である。本報告に於て此點を次の如く訂正する。

前報告同様荷重速度一定の場合を考へる。

但し  $K$  は此系に加へる全張力,  $K_1$  及  $K_2$  は夫々バネ  $F_1$  及  $F_2$  に作用する張力,  $P$  は恒數である。又系全體の伸びを  $l$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  及ビストンの伸びを夫々  $l_1$ ,  $l_2$  及  $l_3$  とすると

$$\frac{d\mathbf{l}}{dt} = \frac{d\mathbf{l}_1}{dt} = \frac{d\mathbf{l}_2}{dt} + \frac{d\mathbf{l}_3}{dt} \quad \dots \quad (3)$$

又  $l_2 = \frac{K_2}{E_2}$  ( $E_2$  は  $F_2$  のバネの常数) なる式を微分して

$$\frac{dI_2}{dt} = \frac{1}{E_2} \frac{dK_2}{dt}$$

又(2)式を微分して

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

$$\therefore \frac{dl_2}{dt} = \frac{1}{E_2} \left( P - \frac{dK_1}{dt} \right) \dots \dots \dots (4)$$

次にピストンの動きは、ピストンの運動に対する粘性抵抗を $\gamma$ とすると

$$\frac{d\ln z}{dt} = \frac{1}{\eta} K_2 = \frac{1}{\eta} (K - K_1) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

(4) 及 (5) 式を (3) 式に代入すれば

$$\frac{dL}{dt} = \frac{1}{E_2} \left( P - \frac{dK_1}{dt} \right) + \frac{1}{\eta} (K - K_1) \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

しかるに

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

(但し  $E_1$  は  $F_1$  のバネの常数)。是等の式を(6)式に代入すれば

$$\frac{dI}{dt} = \frac{E_2}{\eta(E_1 + E_2)}(K - I E_1) + \frac{P}{E_1 + E_2} \quad \dots \dots \dots (7)$$

(7) 式に (1) 式を代入すると

$$\frac{dI}{dK} = \frac{E_2}{P\eta(E_1 + E_2)}(K - I E_1) + \frac{1}{E_1 + E_2} \quad \dots \dots \dots (8)$$

## 簡単の爲に

$$k = \frac{E_2}{P\eta(E_1+E_2)} \quad k' = \frac{1}{E_1+E_2}$$

と置けば

上式を積分すれば

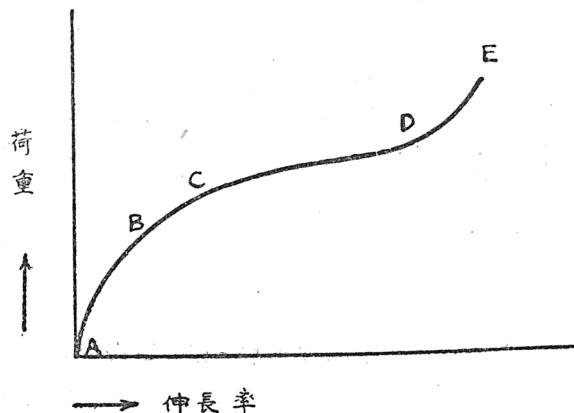
$$1 = \frac{K}{E_1} - \frac{1}{kE_1} \left( \frac{1}{E_1} + k' \right) \left( 1 - e^{-kE_1 K} \right) \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$\text{或は } 1 = \frac{K}{E_1} - \frac{P\eta(2E_1+E_2)}{E_1^2 E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_1 E_2}{P\eta(E_1+E_2)} K} \right) \quad \dots \dots (11)$$

(11) 式は前報告(19)式と本質的に異なる所無く、Kの増加により $E_1$ 、 $E_2$ 等の數値に變化は無くても荷重一伸長率曲線は多少の彎曲を示す事を意味する。

然るに實在纖維の荷重一伸長率曲線の形狀は更に複雜にて、第3圖の様

### 第 3 圖



な形を示す事が多い。ABCの部分は上述の如く大體(11)式に依つて表し得るが、次にC附近に於てバネが切斷してE<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>等が小になればCDの様な曲線が得られる筈である。然らば曲線の上昇部分DEは如何に説明すべきであるか。是に對して前報告中にも一二の説明が與へられて居るが其何れが正しいかに就て次の實驗事實から後に考察を行ひ度い。ナイロンは其荷重一伸長率曲線が極めて著しい上昇部分を示すから此目的に對して好適の試料と考へられる。

前に桐生高工根岸助教授は本研究室に於てナイロンを10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で2時間煮沸した時に強伸度を著しく減少し、荷重一伸長率曲線も顯著に變化する事を見出された(櫻田、ナイロン、第25頁、昭和14年)。

吾々は10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>煮沸處理に依るナイロンの荷重一伸長率曲線の形狀、強伸度、ヤング率及其他の彈性的性質の變化を更に詳細に追求し、其を基として模型的考察を行ひ度いと考へ次の實驗を行つた。以下實驗結果を述べ併せて模型的考察を附け加へる。

## I 實 驗 方 法

試料としてはナイロン(横濱生絲検査所寄贈試料No.5、絲44den、單纖維2.56den)を使用し、長さ50cmの絲260本を束ね(重量約0.7g)、此絲束5個を環流冷却器を附したる1l平底フラスコにて10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>約400cc中で煮沸し、煮沸時間0.5, 1, 2, 4及8時間毎に試料絲束1個宛を取り出し約30分間水洗後軽くしぼつて2晝夜風乾後纖度を測定し、續いて下記の性質試験を行つた。

試験機はK.S.式セニメーターを使用し、20°C、相對濕度65%に於て實験を行つた。

## II 實 驗 結 果

### a) 荷重一伸長率曲線の形狀、強伸度及ヤング率の變化

各時間處理の試料に就てK.S.式セニメーターを使用して試料長10mm

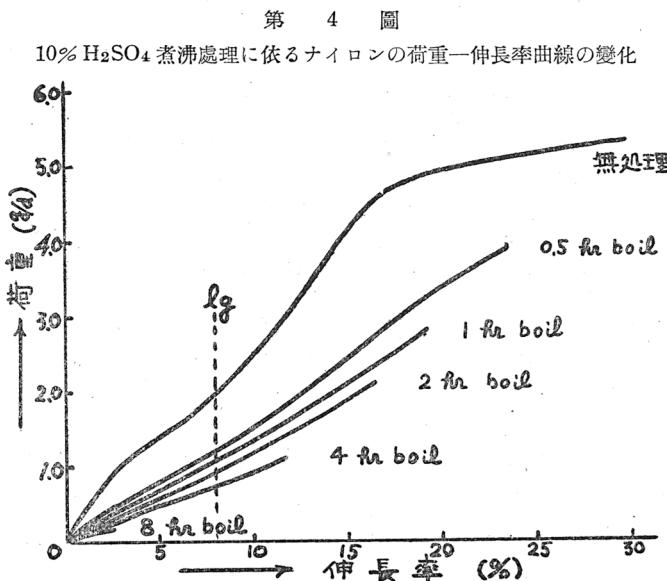
で荷重一伸長率曲線 10 本作成の平均値を第 1 表に示す。荷重度は處理によつて大して變化しなかつた。又各處理試料の重合度は近く測定の豫定である。

第 1 表  
10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 煮沸處理に依るナイロンの強伸度、  
ヤング率の變化

	強力 (g)	强度 (g/den)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )
無 處理	13.97	5.46	27.28	304
0.5 時間煮沸	10.40	3.88	24.83	246
1 ツ ツ	7.52	2.79	19.03	203
2 ツ ツ	5.18	1.95	15.88	200
4 ツ ツ	2.76	1.07	11.40	184
8 ツ ツ	0.33	0.13	1.55	120

8 時間處理したものは淡褐色に着色し極めて脆弱となり強伸度試験操作が非常に困難であつた。

第 1 表から分る様に 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 煮沸處理に依つて 強伸度は著しく低



下する。ヤング率も次第に低下するが強度程激しくない。

荷重一伸長率曲線の代表的な例を示すと第4圖の如くである。

無處理試料は切斷點近くで顯著に流れを起すが、0.5時間處理のものは第4圖の例の如く流れを生じないものもあり又流れを起すものも存在する。1時間以上處理のものは流れを起さず切斷する。

處理による曲線の變化は第4圖より明かであるが、前記根岸氏の實驗に於て曲線の上昇部分は酸處理に依つて除かれたと報告されて居るが、更に詳細に實驗觀察すると第4圖の諸例に見る如く、傾きは次第に緩やかになつて行くが上昇部分は失はれて居らず、しかも各處理時間の曲線が何れも略同一の限界伸長率 1g 即ち 8% 前後に於て上昇を始める事が見出される。是は興味有る事實であつて後に模型的考察の際の参考としたい。

#### b) 弾性、可塑性的性質の變化

以上は荷重一伸長率曲線、強伸度、ヤング率の處理による變化であるが、次に弾性、可塑性的性質が處理に依り如何なる影響を受けるかを觀察した。

其爲に先づ一定荷重下の伸長率の時間による變化及除重後の弾性餘効現象を實驗した。

試長 1cm の試料單纖維を K.S. 式セニメーターの試片挿間に取付け、次にセニメーターの上部にある試料長測定用のラツクピニオン捻子を急速に廻轉して試料に殆ど瞬間的（約 2 秒前後）に荷重し初伸長を與へる。次に荷重を一定に保持しつゝ即ち荷重指針を一定目盛位置に保つ如くマイクロメーターハンドルを回轉して、一定荷重下の伸長率の 30 分間の變化を測定する。30 分後再びラツクピニオン捻子により急激に除重を行ひ、次にマイクロメーターによつて除重後 30 分間の弾性餘効を測定した。

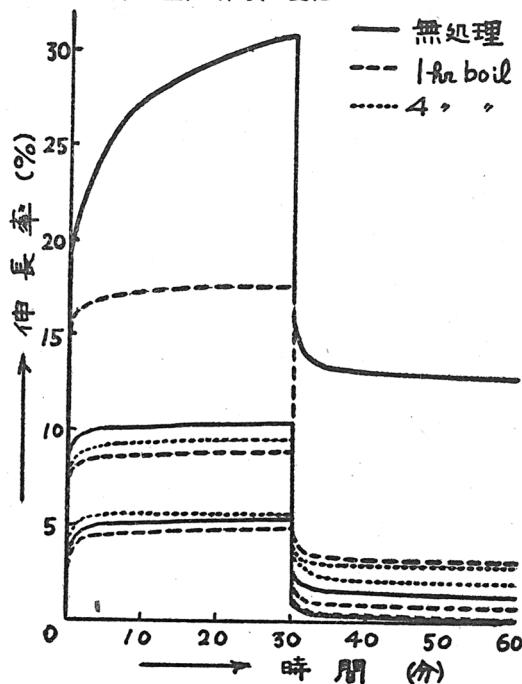
此様な方法で無處理、1 及 4 時間處理試料に就て第5圖の曲線を得た。

無處理試料の初伸長約 18% のものが時間の経過と共に著しく伸長して居るが、此程度の初伸長率は第4圖の荷重一伸長率曲線からも分る様に流れを起さんとする限界附近に當るので區々の伸長性質を示し、上例の如く時間的に著しく伸長しない試料も見られた。

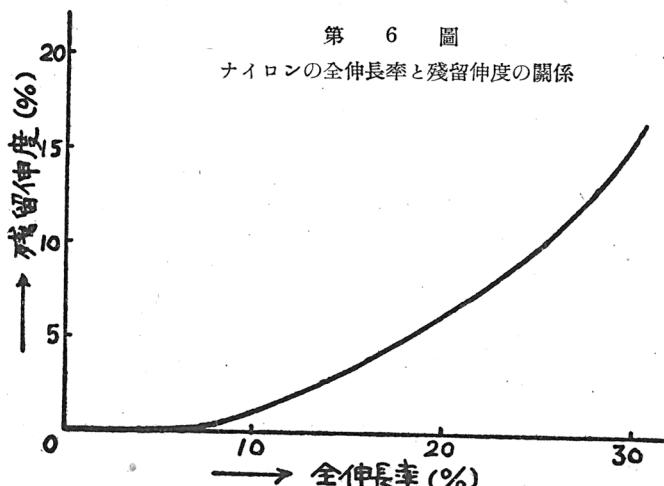
兎に角第5圖から得られる結論は各處理時間の試料共最初の瞬間的伸長部分、次の時間的伸長部分、又瞬間的收縮部分及彈性餘効部分の4要素を何れも具備し、處理により彈性、可塑性的舉動に本質的な變化が見られない事である。又次に述べる様に伸長率彈性度も殆んど變化を受けない。

第6圖は無處理試料に就て全伸長率と

第5圖 10%  $H_2SO_4$  蒸沸處理に依るナイロンの彈性可塑性的性質の變化

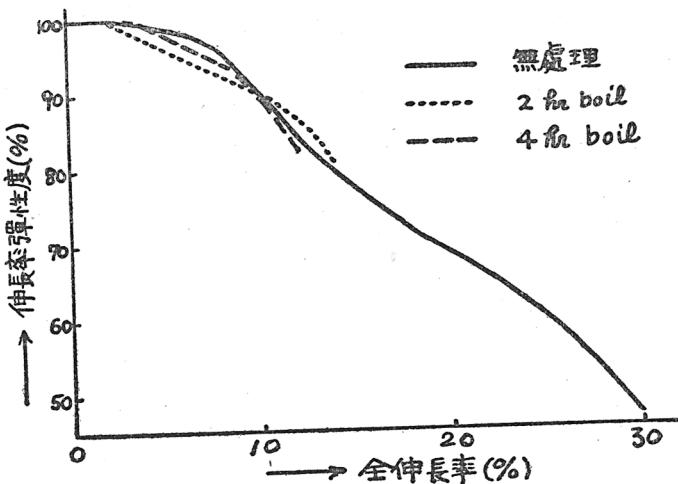


第6圖  
ナイロンの全伸長率と殘留伸度の關係



残留伸度の関係を示す。荷重一伸長率曲線作製の數値を測定しつゝ或全伸長率(横軸に對應する)に達せしめ直ちに瞬間に除重を行ひ、除重後15分後(除重後15分以内に急速に彈性餘効的收縮を示し其後の收縮は極めて緩徐である)の残留伸度を縦軸に示す。全伸長率約4%以下に於ては殆んど残留伸長を示さない。2及4時間煮沸處理試料に就ても同様の實験を行つたが、其等の曲線は無處理のものと殆んど同一の徑路を示す。第7圖に伸長率彈性度に換算した曲線を示す。硫酸煮沸處理に依つて彈性度は殆

第 7 圖  
ナイロンの全伸長率と伸長率彈性度の關係

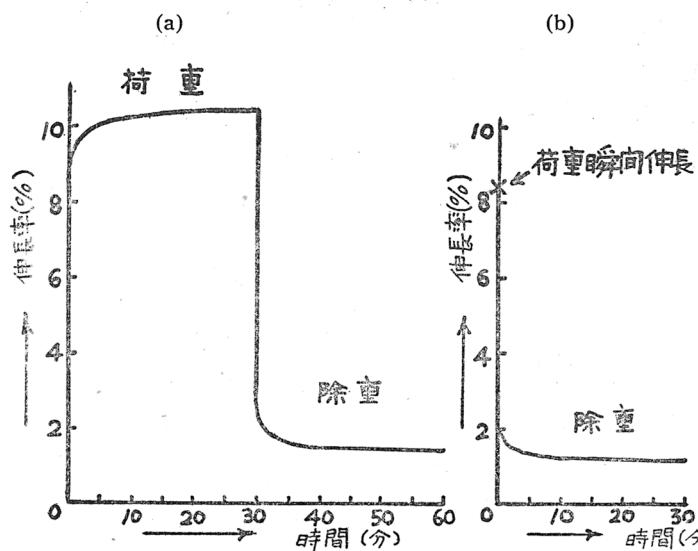


んど變化して居ない事が知られる。處理試料が切斷點近くに到つても尙80%の高彈性度を示すのは興味有る事實である。

彈性、可塑性は高分子物質の示す顯著なる現象の一つであるが、其研究は未だ緒に就いたばかりで今後の綿密なる研究を必要とする。吾々は目下研究を續行中にて今後報告の機を得る事と思ふ。此所には次の一事實を附加へるに留める。

第8(a)圖は先に第5圖に於て示したと同様の操作に依つて得られた曲線であるが、第8(b)圖は最初瞬間に荷重し直ちに瞬間に除重し、除重

第 8 圖

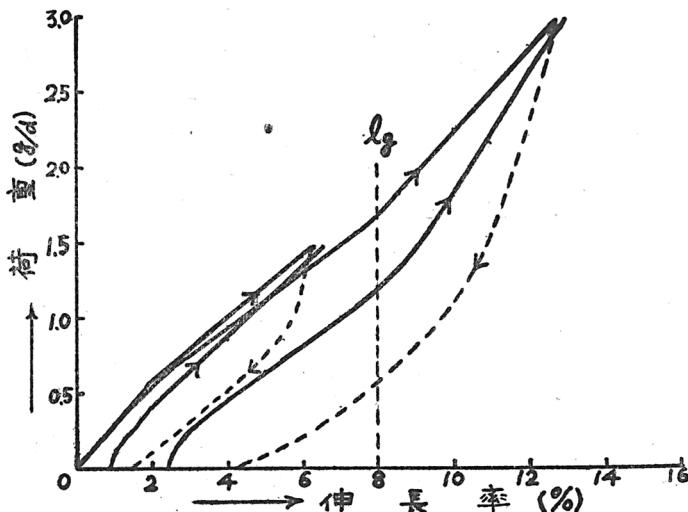


後 30 分間の弾性餘効を測定して得た曲線である。即ち一定荷重下 30 分間の伸長過程の有無に依つて如何なる變化を生じるかを検討したのである。種々の處理試料に就て種々の伸長率に於て實験を行つたが圖には其一例として無處理試料に就ての曲線を示した。一般的な傾向として次の事實が知られた。即ち一定荷重下に 30 分間保持した場合の方 (a) 圖) が、瞬間的収縮量、弾性餘効量及殘留伸度即ち可塑性歪量が何れも大である事が知られる。即ち一定荷重下に於ける時間に依る伸長の増加、即ち從來一般に單に匍匐或は流れと稱せられて居た部分には瞬間的弾性収縮部分、弾性餘効部分及可塑性部分の三要素が含まれて居る事が知られ變形機構考察上興味有る事實であると思ふ。

### c) 繰返荷重曲線の形狀に就て

次に第 9 圖に示す様に荷重一伸長率曲線上の一點より點線に沿つて除重し零荷重に達せしめてから 30 分經過後再び荷重を行つて繰返荷重曲線の形狀を検討した。第 9 圖には無處理試料に關する實驗例を示した。圖に見

第 9 圖  
無處理ナイロンの繰返荷重曲線

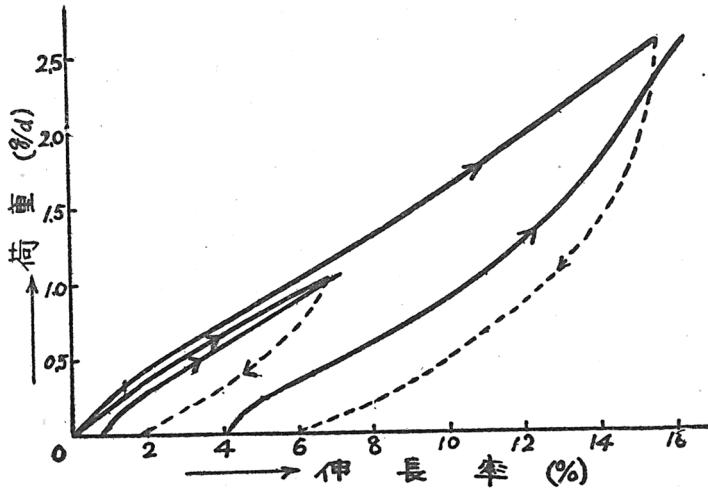


らるゝ如く原荷重一伸長率曲線の上昇點以上の點から除重を行つた際の繰返荷重曲線には明瞭なる上昇部分を生じ、しかも原曲線の上昇開始部分と同一伸長率（限界伸長率  $l_g$ 、第4圖参照）附近に於て上昇を開始する。是は興味深い事實であつて、上昇部分の模型的考察に後述の如く有力なる手懸りを與へる。是に反して  $l_g$  以下の點から除重した場合の繰返曲線には圖の如く上昇部分が認められない。

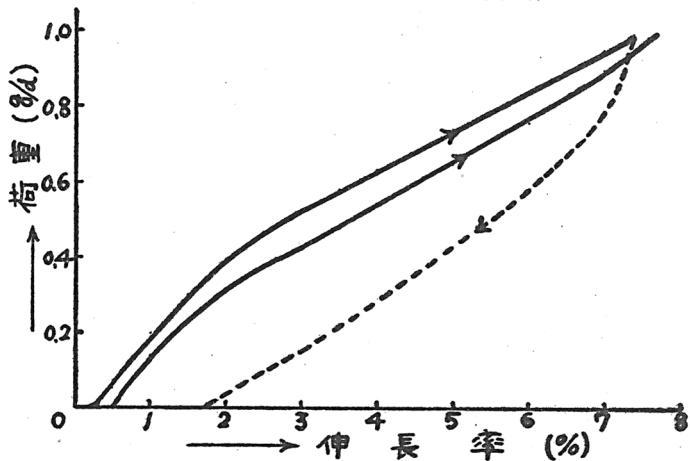
尙又伸長率 3% 附近から除重した際の繰返荷重曲線は原曲線上を辿り原曲線同様多少の彎曲を示す。此際繰返曲線が原曲線と同一徑路を辿るのであるから 3% 伸長附近迄はバネの切斷が起つて居ない事を物語り、バネの切斷が起らずとも曲線に彎曲を生じ得ると云ふ(11)式の意義を實證するものである。

第 10 及 11 圖に 1 及 4 時間處理試料に關する同様の實驗例を示す。上述と同様の結果が觀察される。第 11 圖は 4 時間處理を行つた試料が尙高い彈性を有する事を物語つて居る。

第 10 圖  
10%硫酸1時間煮沸ナイロンの繰返荷重曲線



第 11 圖  
10%硫酸4時間煮沸ナイロンの繰返荷重曲線



### III 模 型 的 考 察

先づ第一に第1圖の如き力學的模型が硫酸處理に依つて如何なる變化を

受けたかを上の實驗事實から考察する。

第1表及第4圖から知られる様に硫酸煮沸處理の進行と共にヤング率は減少しバネの切斷に依るバネの常數の低下を物語つて居る。然るに第5圖に於て述べた如く硫酸處理に依り彈性、可塑性的挙動は本質的に變化を受けず、從つて第1圖模型中の各要素は其儘残存されて居る事が推察される。是と處理に依るヤング率の減少とを考へ併せると、處理後に於ても第1圖模型の各要素は其儘残つて居るが、 $F_1$ 、 $F_2$  等の合成バネを構成する成分バネの一部は硫酸處理に依り切斷され、 $F_1$  及  $F_2$  のバネの常數  $E_1$ 、 $E_2$  等は處理と共に減少するものと考へられる。是に依つて處理に依り強度は著しく低下するも彈性的挙動は影響を受けない事が理解される。

次に荷重一伸長率曲線の上昇部分發現を模型的に考察する。是に對しては昨年の報文（前掲）中にも述べられた如く次の二つの説明が可能である。

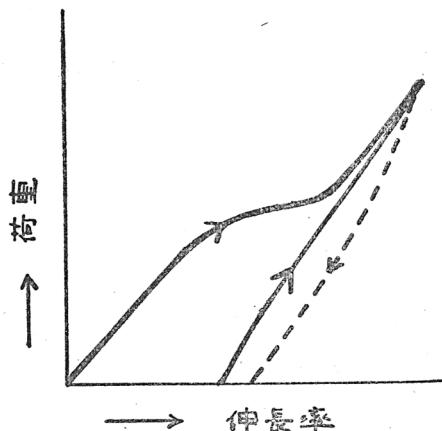
第一はバネの切斷（例へば壓縮されて居たバネの切斷）に依り  $E_1$  或は  $E_2$  が大となる場合である。

然るに此場合には繰返荷重曲線は例へば第12圖の様になつて原曲線の上昇點以上の個所より除重した場合にも繰返荷重曲線に上昇部分が現れない筈であつて上の實驗事實（第9、10圖）に反するから此説明は正しくない。

次は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様になつたと考へる説明である。例へば第13圖に示した様に或伸長率  $1g$  に達するとバネ  $F_3$  が作用し曲線が上昇すると考へる。此場合は荷重一伸長率曲線及繰返荷重曲線は第14

第 12 圖



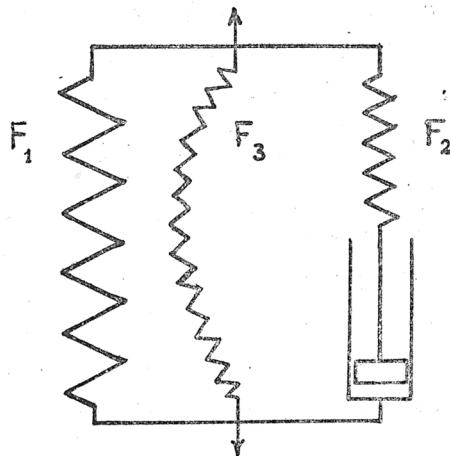
圖の如くなり實驗事實と適合し正しい説明と考へられる。

又無處理試料は切斷點近くに於て流れを起すが是は如何に説明すべきであるかに就て一言し度い。

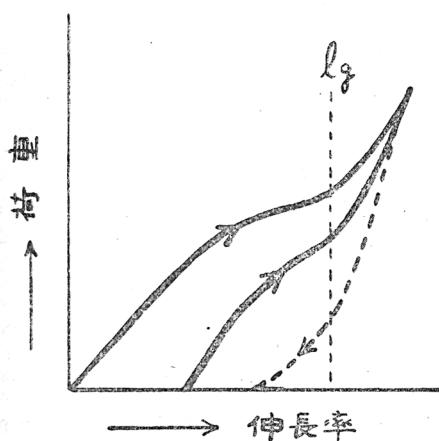
流伸領域に於ける彈性的挙動の實驗を行つた結果、此領域に於ても第5圖の様に瞬間的伸長、一定荷重下に於ける時間的伸長、瞬間的收縮及彈性餘効の四要素が尙完備され

て居る事を知つた。從つて此流伸領域に於てピストンだけ、或はピストン

第 13 圖



第 14 圖



とバネの直列或は併列（前報告第2, 4, 5圖の如き模型が適合するものとは考へられない。唯 W. Holzmüller 及 E. Jenckel (Z. Physikal. Chem. A, 186, 359 (1940)) が提出したバネとピストンの直列したものを2個並列せしめた模型（前報告、第6圖）の適合が考へられるのであるが、此模型に於ては前報文に於て述べた様に一定荷重下の伸長曲線

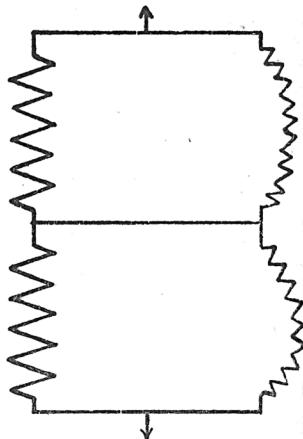
は長時間後には直線となり一定の速度で無限に伸長しなければならない。然るに是も前報文に於て（第133頁）報告した様にポリアマイド纖維に於て荷重後最初の30分間に顯著な伸長を示す場合に於ても2日乃至3日で伸長が停止する事實に鑑み流伸領域に於ける此模型の適合も疑はしい。

結局此流伸領域に於ても第1圖の如くピストンとバネが直列したものに更にバネが併列した模型が適用し得ると考へなければならない。

即ち第13圖の模型に於て限界伸長率  $1g$  を超へて更に伸長すると遂に  $F_1$  のバネは切斷し流れを起すと考へて定性的に説明される。

又硫酸處理の爲にバネが弱められて  $1g$  を超へて後  $F_1$ ,  $F_2$  及  $F_3$  等が同時に切斷すると考へると  $0, 5, 1, 2$  及  $4$  時間處理試料の荷重一伸長率曲線(第4圖)が得られ、更に崩壊が進むと  $F_3$  が切斷し除かれてしまうと考へると  $8$  時間處理の如き場合も理解される。

第 15 圖



更に第6圖に示した様に全伸長率が大となると共に殘留伸長が大となるが、此殘留伸長は次の如く考へられる。即ち  $F_1$ ,  $F_2$  及  $F_3$  は何れも合成バネであつて第15圖の如き成分バネが多數直列或は並列に並んで合成されたものと考へると、伸長に依つて左側の短いバネが切斷すると除重しても最早原長迄回復せずして殘留歪が現れる事になる。

併しながら流伸及殘留伸長等の現象は複雑であつて尙多くの検討を俟たねばならない。

以上は第13圖の如き模型に依つて今回報告した様な實驗事實を都合良く説明出来る事を述べたのであつて、此簡単な模型に依つて實在纖維の複雑な彈性的性質を悉く適確に表現するには未だ不充分なる點の多い事は言を俟たない。今後詳細なる實驗と併行して改訂を加へ次第に分子模型に迄展開し、纖維の分子構造及變形機構究明の一助としたい。

終りに本實驗に對し御懇篤なる御教導を賜つた櫻田教授に深謝の意を表し又實驗に當られた田中源喜、小西進の兩氏に對し其勞を謝する次第である。

# 化纖式醋酸人造纖維とスフとの混紡

横幕之夫

化纖式醋酸人造纖維に就ては本講演集の第2第3回に亘つて講演があり、中間工業試験の結果の大要も第5回講演會に於て報告せられた。(化纖講演集第1,2輯105頁, 第3輯37頁87頁, 第5輯205頁)。

此等の研究結果に依ると化纖式醋酸人造纖維の強伸度は普通の醋酸人造纖維に劣らない。單纖維及び絲で試験した結果は彈性度が普通の人造纖維に比べて優秀であり、隨つて是を衣服にして着用する場合に形が崩れにくい、皺もよりにくいであらうと云ふ事が豫想出来る、實際に洋服をつくり着用して試験して見ると大體此豫想に合致して居る。また普通の人造纖維に比べて疎水性が大きいから水で濕潤した時にも普通の人造纖維の如く腰が無い爲に、——それは主としてヤング率の低下に基くものであるが——形がだらしくなると云ふ事が少い。缺點は單纖維の試験結果例へば摩擦強度、屈曲強度等より判る如く、脆弱であると云ふ事である。此缺點は洋服にして實際着用して見ると單纖維試験の數字から豫想される程顯著では無いが確實に認められる。

堀尾、隅田兩先生に依り高強度の捲縮人造纖維がつくられ、それが摩擦強度、屈曲強度も相當優秀な事が認められて居るので、これと化纖式醋酸人造纖維を種々の割合に混紡して、混紡する事に依り如何なる程度に化纖式醋酸人造纖維の特徴を活かし、ヴィスコース人造纖維の缺點を補ひ得るかを知る目的で此実験を行つた。

紡績及び織布は大日本紡績株式會社へお願ひし、各工程全般に亘り綿密な注意の下に施行せられた。紡績せられた絲及び織布せられたサージに就て各種の性質を試験した。

## 1. 紡績前の單纖維

醋酸化原料の人造纖維としては第1表の左に掲げた1,55デニールの普通ヴィスコース人造纖維を用ひた。

第 1 表

		醋酸化原料の 普通人造纖維	混紡に用ひた 捲縮人造纖維
織 度	d	1.55	3.17
乾燥 強 力	g	4.28	8.36
強 度	g/d	2.76	2.64
伸 度	%	17.6	24.3
濕潤 強 力	g	2.00	5.54
強 度	g/d	1.26	1.75
伸 度	%	28.8	28.7
濕強/乾強×100		45.7	66.2
結節 強 力	g	2.09	3.66
結強/乾強×100		47.8	43.8
摩擦 強 度	回數	1200	3000
屈曲 強 度	回數	30	200
全捲縮	%	—	16.2
縮 波 數	山/10cm	—	33.3
捲縮の彈性度	%	—	56.7
捲縮の水浸恢復率	%	—	57.8

醋酸化の條件は第2表の如く原料人進纖維2kg宛を1回に仕込み下に掲げた醋酸化混酸の中に浸漬し、クロロホルム可溶三醋酸纖維素の程度まで反応を進めた。

第 2 表  
醋酸化條件

1回仕込量	ヴィスコース人造纖維	2kg.
醋酸化混酸	無水醋酸	3倍
硫 酸		70c.c.
ベンゾール		15l
四塩化炭素		15l

醋酸化して得られた醋酸人造纖維の單纖維試験結果は第3表に示した。

第 3 表  
化纖式醋酸人造纖維の乾燥強伸度其他

醋酸化 番 號	醋 酸 含有率 No.	織 度 d	乾 燥 强 伸 度			摩擦 强度 回數	屈曲 强度 回數
			強力 g	強度 g/d	伸度 %		
原 料	0	1.55	4.28	2.76	17.6	1200	30
① A	52.5	2.20	3.76	1.71	14.7		
	B	55.4	2.94	4.53	1.54	14.2	
	C	60.5	2.33	3.83	1.64	16.9	25 2
② B	60.2	2.75	4.77	1.73	14.2		
	C	59.3	2.47	4.76	1.93	16.4	
③ A	56.6	2.86	4.96	1.73	18.8		
	B	60.8	2.15	4.23	1.97	16.1	21 3
	C	57.0	2.29	3.60	1.57	14.7	
④ A	53.2	2.32	3.92	1.69	15.5		
	B	54.2	2.61	4.38	1.68	15.4	
	C	59.6	2.45	4.15	1.69	13.1	22 3
⑤ A	57.9	2.45	4.72	1.92	20.8		
	B	55.1	2.38	4.31	1.81	13.5	
	C	61.0	4.76	9.39	1.97	15.3	20 2.5

この表で判る如く醋酸化した纖維の摩擦及び屈曲強度は小さいのであつて、これが缺點である。即ち摩擦強度が原纖維に於ては 1000 以上であるのに醋酸化すると 20~30 となり、又屈曲強度は原纖維に於ては 30 位であるのに醋酸化すると 2~3 程度となるのである。しかし他面彈性的諸性質の優秀といふ特徴があるので、捲縮人造纖維と混紡する事に依り彈性的諸性質の優秀といふ特徴を發揮し、醋酸人造纖維の缺點のあまり現はれない範圍に於て、捲縮人造纖維の缺點を補ひ得ないかを知る目的を以て第 3 表のもの全部を取り纏め第 1 表の捲縮人造纖維との混紡及び織布を依頼した理である。

## 2. 單獨及び混紡絲の性質

紡績及び織布に依て得られた絲及びサージの性質を試験し、絲に就ては

強伸度並に彈性度を測定した。

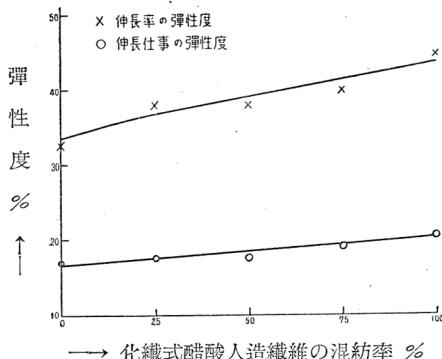
單獨及び混紡絲の強伸度は第4表の如く醋酸人造纖維の混紡率の多い程低下する。

第4表 單獨及び混紡糸の強伸度(2/36)

混紡率 化纖式 醋酸 人纖%	捲縮 人纖%	乾燥強伸度				濕潤強伸度				濕強/乾強 %
		糸の 强力 テニール g	强度 g/d	伸度 %	糸の 强力 テニール g	强度 g/d	伸度 %			
100	0	484.7	419.7	0.87	6.9	467.3	240.2	0.52	6.9	59.8
75	25	480.8	550.9	1.15	10.0	493.7	340.1	0.69	13.4	60.0
50	50	457.6	428.0	0.94	8.5	468.6	273.0	0.59	9.9	62.8
25	75	510.1	626.5	1.23	10.5	502.8	399.5	0.80	13.0	65.0
0	100	537.8	716.4	1.33	10.9	523.2	455.6	0.87	13.8	65.3

單獨及び混紡絲の彈性度は第5表の如く伸長率の彈性度、伸長仕事の彈性度共に醋酸人造纖維の混紡率の多い程可良であるが、その變化は漸進的であつて第1圖に見る如く急激に變化する點は認められない。

第1圖 單獨及び混紡糸の混紡率と彈性度との關係



第5表 單獨及び混紡糸の彈性度

(伸長率5%, 溫度20°C, 比濕度65%)

混紡率 化纖式醋酸人纖	捲縮人纖 %	伸長率の 彈性度		伸長仕事の 彈性度	
		%	%	%	%
100	0	44.7		20.5	
75	25	40.0		19.1	
50	50	38.0		17.6	
25	75	38.0		17.6	
0	100	33.3		16.9	

### 3. 單獨及び混紡サージの性質

織布サージに統ては強伸度、皺試験即ち防皺度並にアムスラー摩擦試験機に依る摩擦強度を測定した。

サージの強伸度の内強度は破壊長を以て表示したが醋酸人造纖維の混紡率の多い程破壊長及び伸度共に低下する。第6表に示す。

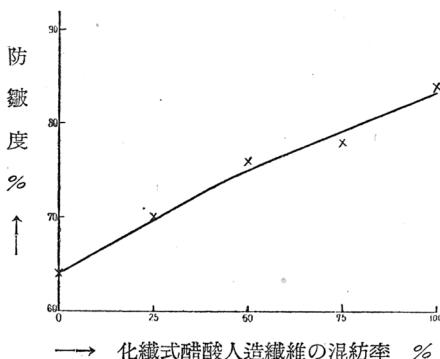
第 6 表  
單獨及び混紡サージ布帛の強伸度

混 紡 率		破 壊 長 km	伸 度 %
化纖式醋酸入織 %	捲縮入織 %		
100	0	3.70	13.8
75	25	4.68	19.8
50	50	5.28	21.7
25	75	5.97	23.1
0	100	5.89	27.0

次に皺試験即ち防皺度を測定した。防皺度の測定は小西博士が第4回の本講演會に於て講演せられた方法に準據し、恒溫室溫度20°C、比濕度65%の室に於て長さ4cm、幅1cmの布に切り、二つ折となし、其の上に2kgの分銅を4分間載せ次で分銅を取り、3分間放置後水平に緊張せる針金上に折り目の所を掛け布の兩端の距離を初の布の長さに對し100分率を以て表した。（化纖講演集第4輯90頁）

結果は第7表の如くであつて、紡績絲の彈性度と同様醋酸人造纖維の多い程可良である。その變化は又同様に漸進的であつて第2圖に見る如く急激に變化する點は認められない。更に比較の爲に他の種々の織物サ

第2圖 單獨及び混紡サージの  
混紡率と防皺度との關係



ージの防歛度を測定し第8表に示した。純羊毛サージが群を抜いて居るが人造纖維中に於ては醋酸人造纖維100%及び混紡率の多いものが優秀である。

第7表  
単獨及び混紡サージ布帛の防歛度%  
(織布規格 梳織糸サージ第2號類似)

混紡率		防歛度
化織式醋酸人纖	捲縮人纖	経糸方向
%	%	%
100	0	84
75	25	78
50	50	76
25	75	70
0	100	64

第8表  
種々の織物サージの防歛度% (経糸方向)

種類	織布規格	防歛度%
羊毛サージ	梳織糸サージ第2號類似	97
合成1號サージ	〃 〃 第3號	76
捲縮人造纖維サージ	〃 〃 第1號類似	73
〃 〃	〃 〃 第2號類似	74
〃 〃	〃 〃 第2號類似	69

アムスラー摩擦試験機に依る摩擦強度は醋酸人造纖維の混紡率の多い程度低下し、第9表の如くである。

第9表  
単獨及び混紡サージ布帛のアムスラー摩擦試験機に依る摩擦强度 回数

混紡率		荷重	
化織式醋酸人纖	捲縮人纖	5kg	10kg
%	%		
100	0	1004	270
75	25	1559	570
50	50	4682	420
25	75	3736	1200
0	100	5115	1950

#### 4. 総 括

以上に依て見れば化纖式醋酸人造纖維を捲縮人造纖維に混紡する事に依り、混紡率の増加に伴ひ、彈性的諸性質は漸進的に向上するが強度的諸性質は漸次低下する、故にその得失に就ては更に一段の考察を必要とする。



## ポリヴィニルアルコール系合成纖維に関する研究 1.

# ポリヴィニルアルコール水溶液 の構造粘度並に表面張力

道 堯 繁 治

合成一號の紡糸の豫備操業に於て、紡糸液は30°C以上50°C附近までに保つて操業したが、紡糸液中にポリヴィニルアルコールが局部的に薄膜或は小粒となつて凝固する様な傾向を認めた。此様な傾向は紡糸に際して観迎に値しないのは當然である。その理由として最初に有力に考へられるのは次の二點である。

第一に紡糸液はチクソトロピー或は構造粘度を示し比較的流動して居ない部分に於てゲル化を起す。或は普通のゲル化とは全く逆に流動に依つて粒子の一定方向への連續排列が出来る。

第二はポリヴィニルアルコールが表面活性であり、液の表面或は金屬との界面に於て濃度が高くなり連續した皮膜を形成し、その皮膜が液の流動に依つて内部に持込まれてキャンドルフィルターに出て来る。

チクソトロピー或は構造粘度の點は昨年度の本會講演會の報告にある金原氏のポリヴィニルアルコールに関する粘度的研究の結果、40°C以上では紡糸液程度の濃度の液を長期間保存しても粘度に殆んど變化のない事が知られて居るから、左程構造粘度は期待出来ない様に思はれるが、粘度の時間に依る變化と歪力に依る變化とは本質的には別問題であるから構造粘度及表面張力の測定を行つた。

## I 構造粘度

### 實驗方法

原液調製 よく精製したポリヴィニルアルコールを水に加熱溶解し、30°C以下にならない様に冷却して用ひた。

測定温度  $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

測定圧力 1). Ostwald-Auerbach の溢流粘度計を用ひた場合最高  $58\text{g/cm}^2$ .

2). 流出孔として人絹紡糸用口金(直径 0.1m.m.)を用ひた場合最高水銀柱で 73cm.

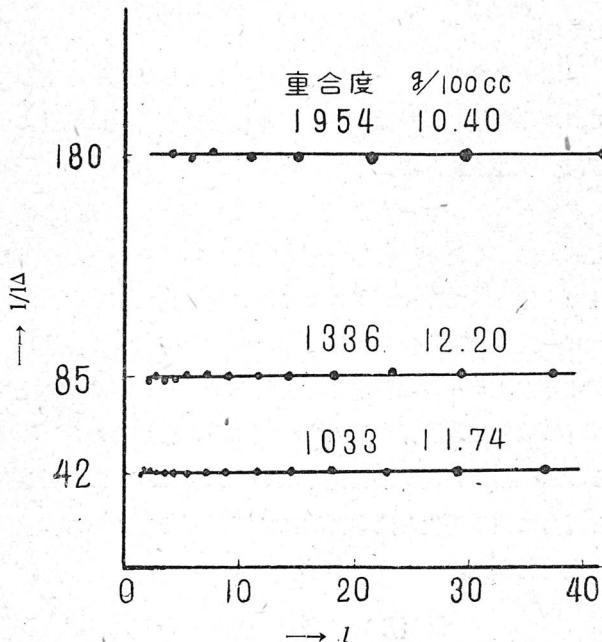
以上に依つて流出量と圧力との関係を調べた。

### 實驗結果

1) Ostwald-Auerbach の溢流粘度計を用ひた場合

第 1 圖が代表的な例であつて横軸に液柱の高さ即ち圧力を、縦軸に液柱

第 1 圖



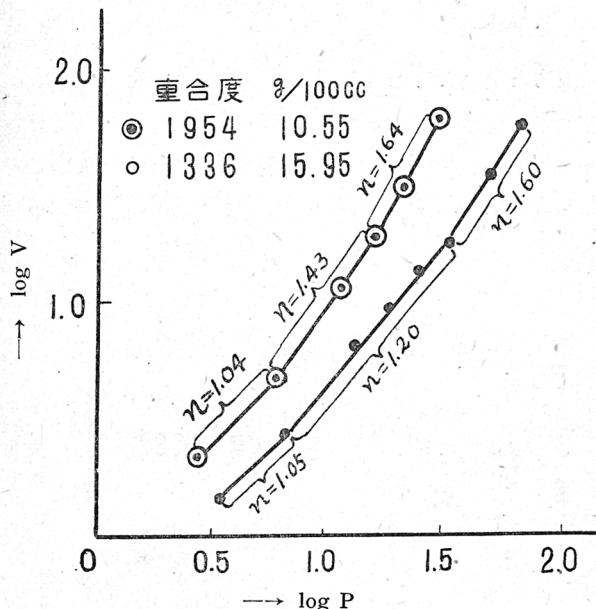
の高さを単位時間の流出量で除したもの即ち粘度を探ると、圖中最上の直線は略紡糸液粘度に近い液で下の直線はそれより粘度の低い液の例であるが、何れも皆圧力が變化しても粘度は變はらず全く構造粘度を示さない。

之等よりも低濃度の液に於ては勿論構造粘度を示さない。

2) 流出孔として人絹紡糸用口金を用ひた場合

第2圖がその例であつて、之等水溶液の粘度は紡糸液粘度より◎記號の

第 2 圖



ものに於ては稍々高く ● 記號のものに於ては非常に高いものであるが、縦軸に単位時間の流出量 (mg.) の対数を、横軸に圧力 (水銀柱の高さ cm.) の対数を探ると、圧力が増すに従ひ線の傾き (n) が 1 より段々大きくなり構造粘度を示す。

1), 2) よりポリヴィニルアルコール水溶液は濃度が紡糸液より低い場合は勿論、紡糸液程度のものに於ても構造粘度を示し難く、可成濃厚な液で壓力を大きくし上記の口金を用ひた様な場合に構造粘度が認められる。從つてポリヴィニルアルコール水溶液はいくらかは構造粘度を示すがヴィスコース溶液等に比べて左程著しくはないと云へる。

## II 表面張力

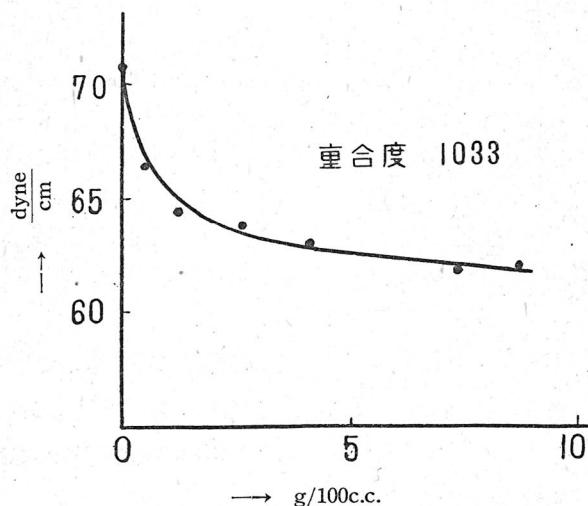
### 實驗方法

毛細管上昇法に依り、原液調製、測定溫度は構造粘度の場合と同じである。

### 實驗結果

兩軸に表面張力と濃度とを採ると第3圖の様になり濃度の上昇と共に表面張力は低下する。即ポリヴィニルアルコールは表面活性物質である。ポリヴィニルアルコール水溶液は濃厚なものは勿論、稀薄なものでも上記上昇法によると測定困難であり、従つて第3圖も定量的には尙再検討を要す

第3圖



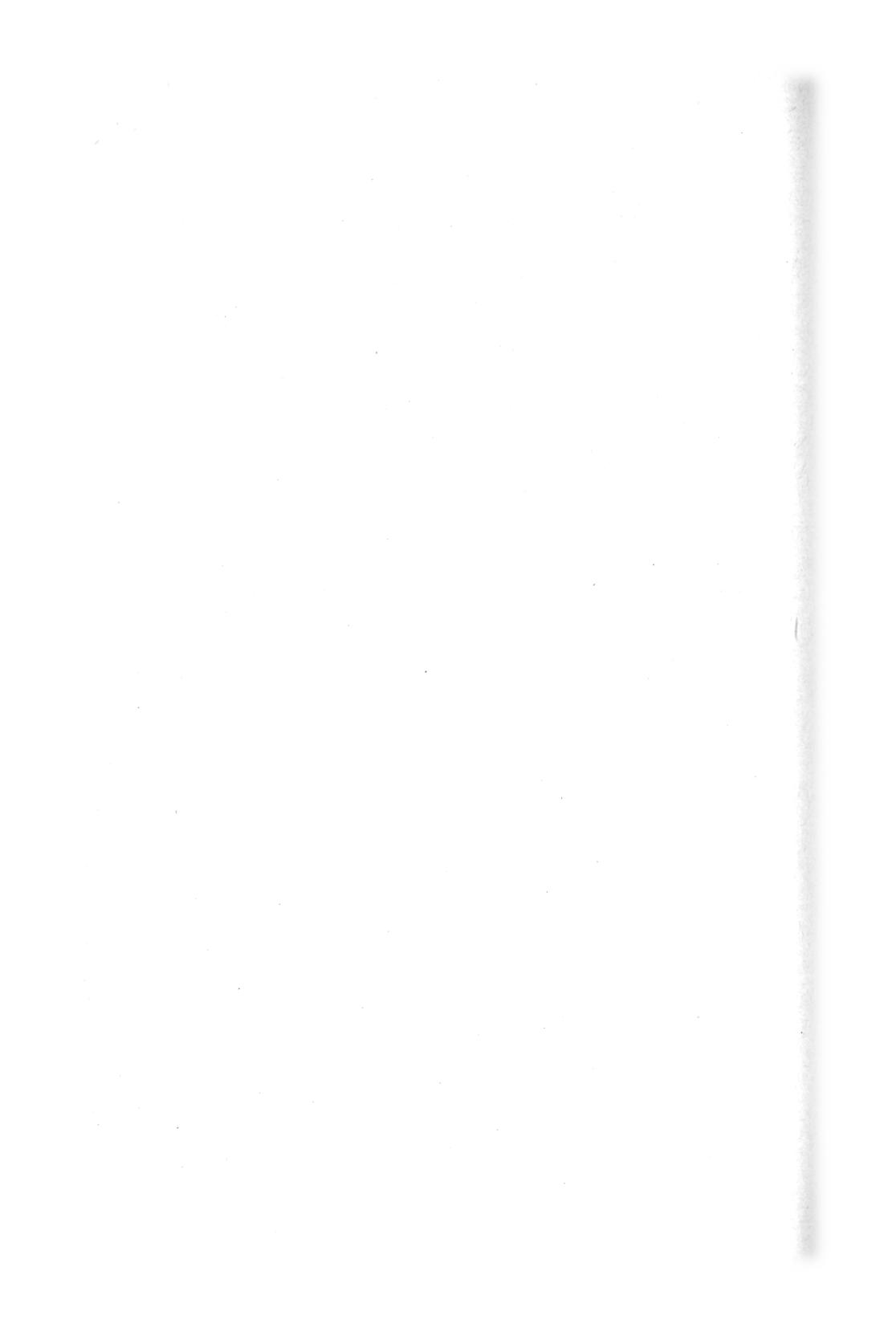
るものである。目下方法を變へての測定の準備中である。

### 結び

ポリヴィニルアルコール水溶液はいくらかは構造粘度を示すが左程著しい構造粘度を示さず、従つて前に述べた紡糸の際に液の比較的流動し難い局部に於てゲル化を起すとは考へられず、寧ろ液の表面或は金属との界面

に於て連續した皮膜を形成し、その皮膜が液の流動に依り内部に持込まれ  
キヤンドルフィルターを詰めると考へられる。従つてポリヴィニルアルコ  
ールよりも一層界面活性物質を入れてやつて液の表面或は金属との界面に  
於て皮膜の形成を防止すれば此困難を或程度克服出来る筈である。それにつ  
いては既に或程度の効果の有る事を経験的に認めて居たのであるが、目  
下系統的な実験を續行中である。

終りにこの研究の御指導を賜りつゝある櫻田、李兩先生に厚く感謝の意  
を表す。



# ポリメタアクリル酸アマイド

井 上 良 三

メタアクリル酸アマイドをばアセトン及び HCN より出發して合成し、これが十分精製した試料に就て重合實驗を行ひ、重合速度及び重合物の性質等をしらべた。以下その結果を報告する。

## I. メタアクリル酸アマイド單量體

### (1) 製 法

メタアクリル酸アマイドはアセトンシアンヒドリンを直接脱水、加水分解すれば得られるわけであるが、重合實驗に適する程に十分精製する事は困難であるので、本實驗に於てはアセトンシアンヒドリンを脱水、加水分解及びエステル化して、先づメタアクリル酸メチルエステルを造り、これを十分精製後過剰のアンモニア水を加へて加安分解した。即ち、100gr の精製メタアクリル酸メチルエステルに 100gr のアンモニア水（比重 0.88）を加へ、時々振盪しながら室温にて放置すると、初めアンモニア水が上に、エステルは下に二層をなして居たものが、次第に反応して遂に均一な液となり加安分解が完結する。これに約一週間を要する。然る後冷却してメタアクリル酸アマイドを析出せしめると收率約 70% 程度にて無色板状の結晶を得る。残液は蒸發乾燥すれば約 15% 收率にて酸アマイドを得るから、合計收率は約 85% である。残る 15% はメタアクリル酸メチルエステルが酸（アンモニウム鹽）に迄加水分解せられ、それが大部分重合したものである。得られたメタアクリル酸アマイドは十分純粹ではあるが、後に説明するが如く昇華によつて精製し實驗に供した。

### (2) 性 質

メタアクリル酸アマイドは無色板状の結晶であつて、m. p. は 109.5°C、室温に於ては相當安定であるが長期間の保存にたへない。極めて昇華し易

く、m.p.よりやゝ低い温度に加熱すれば簡単に昇華して大きな板状の結晶となるから、以下の実験に於てはすべて昇華によつて精製した。溶剤に對しては、水、アルコール、アセトン、エステル、クロロホルム等によくとける。例へばアセトンには室温13°Cにて約12%可溶である。其他ベンゼン、エーテル等にはほとんど不溶である。例へばベンゼンには室温13°Cにて僅かに0.05%可溶であるのみである。然し、高温に於てはベンゼンにもよくとけるから、ベンゼンをば再結晶用に使用する事が出来る。

## II. メタアクリル酸アマイドの重合

### (1) 單量體のみの重合

メタアクリル酸アマイドはm.p.が109.5°Cであるから、單量體のみの重合(溶剤を用ひない)にはm.p.よりやゝ高い二つの温度を選んだ。重合温度140°C及び118°Cの実験結果は第1~2表に示す如くである。

第 1 表  
重 合 溫 度 140°C

実験番號	重合時間(分)	重合物量(%)	重合物粘度( $\eta_{sp}/c$ )	重合後の状態
1	10	15.88	0.232	白色沈澱多し
2	18	19.36	0.202	同上，上部液淡黄
3	25	20.93	0.209	白色固體，上部淡黄
4	35	23.26	0.207	同 上
5	45	23.88	0.196	同 上
6	70	25.47	0.203	同 上

第 2 表  
重 合 溫 度 118°C

実験番號	重合時間(分)	重合物量(%)	重合後の状態
1	10	12.34	白色沈澱多し
2	16	18.92	同 上
3	24	22.87	同上，上部液は淡黄色
4	30	25.33	同 上
5	38	29.96	白色固狀，上部淡黄
6	46	31.87	同 上
7	55	34.72	同 上
8	68	35.02	同 上

上表を説明すれば、所定温度に加熱し、結晶が融解すれば直ちに白色を呈し、重合の開始した事を示す。140°C の場合は加熱約 10 分後、118°C の場合は約 20 分後に上部液(即ち單量體部)に明らかに淡黄色がみとめられ、分解が起つて居る事を示して居る。この事は重合時間約 20 分後に於ては重合温度の高い 140°C の場合の方が重合物量が少くなつて居る事からも明らかで、メタアクリル酸アマイド單量體は高温に於ては相當分解し易いものであつて純粹なメタアクリル酸アマイドの重合速度を求める事は非常に困難となる。尙、上表中の重合物粘度は 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を用ひて測定したものである。

## (2) アセトン溶液中に於ける重合

メタアクリル酸アマイドの純粹な状態に於ける重合速度を求めるために重合温度をひくゝして實験する目的で溶剤としてアセトンを用ひた。溶液濃度は最初單量體として 28.4% であつた。重合温度 100°C 及び 110.6°C の 2 例を第 3~4 表に示す。

第 3 表

重 合 溫 度 100°C

実験番号	重合時間 (時)	重合物量 (%)	重合物粘度 $\eta_{sp}/c$ ( $c=gr/100c.c.$ )	重合後の状態
1	0.7	2.76	0.170	白色沈澱少量、液部無色
2	1.4	6.80	0.160	同 上
3	2.0	8.85	0.130	同 上
4	2.7	12.53	0.131	同 上
5	3.5	13.82	0.134	液部淡黄色?
6	4.5	15.38	0.125	同 上
7	5.5	26.30	0.130	液部淡黄色

第 4 表

重 合 溫 度 110.6°C

実験番号	重合時間 (時)	重合物量 (%)	重合物粘度 ( $\eta_{sp}/c$ )	重合後の状態
1	0.4	1.83	0.154	白色沈澱少量、液部無色
2	0.6	3.38	—	同 上
3	0.8	5.32	0.155	同 上

4	0.9	6.13	0.140	同 上
5	1.0	6.53	0.138	液部無色?
6	1.2	7.77	0.128	液部淡黃色?
7	2.0	11.28	0.125	液部淡黃色
8	2.5	12.65	0.116	同 上

溶液内に於て、重合温度を下げて行つても長時間の後にはやはり單量體の分解傾向は明らかであつて、温度  $100^{\circ}\text{C}$  にては加熱 3.0 時間以後に、 $110^{\circ}\text{C}$  にては 1.2 時間以後に於て何れも重合速度が非常に小さくなつて居る。今、重合時間に對する重合物量の關係を圖にゑがき、重合物量 5 % の所で切線をひき、重合速度を求め、それが重合温度との關係から活性化熱を計算すると約 14kcal が得られる。又同様なモル濃度のメタアクリル酸メチルエステルの重合速度と比較すると、大體メチルエステルは酸アマイドより 1.3 倍速い計算になるが、酸アマイドは分解を共なはずして加熱重合する事は不可能であるからこの數字は信頼し難いが、ともかく兩者はほど似た速さの重合速度を持つて居ると結論する事が出来る。

次に重合物の重合度であるが溶液重合の場合反應の進むと共に重合度が漸次減少して居る。これは重合物はアセトンに不溶であつて重合とともに反應系から分離して、溶液中に於ける單量體濃度は次第に減少するためであらう。溶剤を用ひない場合も、溶剤を用ひた場合も上表の結果は重合物粘度  $\eta_{sp}/c$  ( $c = \text{gr}/100\text{c.c.}$ , 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,  $25^{\circ}\text{C}$  測定) は 0.2 前後であつて、恐らく重合度は 200~300 程度の低いものであらう。

### III. 重合物の性質

上の實驗に於て得られた重合物は重合度は非常に低いものと考へられる。従つて以下述べる重合物の性質は、もし他の方法で重合度の高い重合物が得られるならば多少異なつてくるであらう。

ポリメタアクリル酸アマイドは一見澱粉の如き白色粉末であつて熱に對しては相當に安定である。重合物を漸次  $200^{\circ}\text{C}$  迄加熱したるに分解の傾向も軟化の傾向も認められなかつた。

溶剤に對しては  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等の酸類, 及び  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液等に何れも可溶である。ポリメタアクリル酸は濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液等に可溶であるが, 醋酸及び稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  には不溶のものである。ポリメタアクリル酸アマイドの稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液は室温程度では安定で, 約1ヶ月放置後も加水分解されては居なかつたが, これを煮沸すれば直ちに加水分解を受けポリメタアクリル酸となつて沈澱する。然しアルカリによつては相當速かに加水分解をうける。

其他の溶剤に對しては, 水には不溶であるが膨潤してゴム状を呈する外, アセトン, クロロホルム, ベンゼン, 無水醋酸, アルコール, エステル, ピリヂン, ニトロベンゾール等には何れも不溶不變である。以上要するに, ポリメタアクリル酸アマイドは熱に對する性質は良好であるが, アルカリに弱く, 溶剤としては水溶液系統のものに可溶の外は適當な有機溶剤がない。從つて此等の性質はアクリル酸の他の誘導體例へばポリメタアクリル酸エステルとは對象的であつて, この二つの異なつた性質の化合物の共重合物に於ては種々興味ある性質の重合物が存在するであらう。

今, 一例としてメタアクリル酸メチルエステルと酸アマイドとの共重合物を主として溶剤に對する性質から觀察すると第5表の如くである。

第 5 表  
酸アマイドとメチルエステルの共重合物

共重合物試料	1	2	3	4	5	6
酸アマイド： メチルエステル (モル比)	0 : 1	1 : 6	1 : 3	1 : 1	3 : 1	1 : 0
水	不溶	不溶	不溶	不溶	膨潤	膨潤
$\text{NaOH}$	不溶	不溶	不溶	可溶	可溶	可溶
濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶
稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶, 膨潤	可溶
アセトン	可溶	一部可溶	不溶, 膨潤	不變, 不變	不溶, 不變	不溶, 不變
ベンゼン	可溶	膨潤	不溶, 不變	不溶, 不變	不溶, 不變	不溶, 不變
クロロホルム	可溶	可溶	膨潤	不溶	不溶, 不變	不溶, 不變

大體に於て酸アマイドの影響はエステルのそれよりも大きく現れて居る。上表は最量體を所定モル比に混合して重合したものであるが、最初或種の重合物或は共重合物をつくり、これを處理して酸アマイドとの共重合物にかへる事も出来る。これは別の機會にゆづりたい。

# ナイロン並に其類似化合物の合成に関する研究

## 第8報 ラクタムの合成

目代 涉 石原 正夫  
仲本 豊一 小田 良平

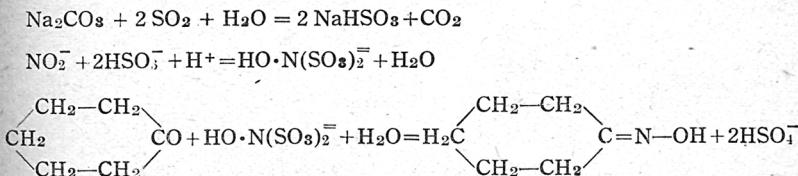
## 序 言

我々は前回の講演に於て  $\epsilon$ -アミノカプロラクタムより優秀なポリアミド系繊維を與へる事を報告したが、其の後ナイロン中規模製造試験の豫備實驗として行つたラクタムの合成及び重合、紡糸に關しニ、三の興味ある成績に就て説明する。

(第8報)  $\epsilon$ -カプロラクタムの合成

## (I) シクロヘキサノンオキシムの製造

炭酸ソーダと亞硝酸ソーダとを水に溶解し置き攪拌しつゝ亞硫酸ガスを導入して以下の式に従ひ hydroxylamin disulfonate を生成せしめ之にチクロヘキサノンを作用すればチクロヘキサノンオキシムの生ずることは周知の事である。



此際液の  $P_H$  が hydroxylaminidisulfonate ion の生成に多大の影響のある事を G. Rollefson<sup>1)</sup> は述べて居る。彼の報告に依れば hydroxylaminidisulfonate ion の生成は水素イオン濃度が  $5 \times 10^{-6}$  より初り其程度に於

ては生成の速度遅く  $2 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$  の間に於ては速度は速くなり、更に高濃度の際は  $10^{-4}$  に於て hydroxylamin disulfonate ion の分解が行はれることを述べて居る。かくの如く  $P_H$  が hydroxylamin disulfonate ion の生成に多大の關係があるのでオキシムの製造の際の條件調節の爲の一手段として液の  $P_H$  の變化を利用することとした。

#### (實驗方法)

水 400c.c. を三口フラスコに入れ攪拌しつゝ無水炭酸ソーダ 36g を入れ、次いで亞硝酸ソーダ 46g を溶解せしめフラスコを寒剤にて冷却する。液を攪拌しながら亞硫酸ガスを溶液に導入する。液の色は亞硫酸ガスを導入して行くに従ひ白色の沈澱様のものを生ず。 $Na_2SO_3$ ,  $NaHCO_3$  の生成の爲と考へられる。暫時にて液は無色透明となる。透明前は液温を  $25^{\circ}$  以下に透明後は  $5^{\circ}$  以下にする。適當の  $P_H$  の所にて亞硫酸ガスの導入を止め、直にシクロヘキサノン 49g を入れて  $50^{\circ}$  に 1 時間加温し、冷却後炭酸ソーダ液にて微アルカリ性とす。オキシムの層は上部に浮ぶ。オキシムを濾過しがり、水 200c.c. で洗滌し後乾燥秤量した。 $P_H$  は  $P_H$  試験紙を使用し尙正確を期する爲アンチモニーを電極とする  $P_H$  測定器を使用した。かくしてオキシムの生成量と  $P_H$  との關係を調べると次の如くである。

第 1 表

實驗番號	液の $P_H$	生成オキシム量 g $\Delta$	生成オキシムの 理論値に對する%
10	8.56	0	—
4	6.94	〃	—
11	6.36	〃	—
5	5.51	〃	—
13	5.43	trace	—
14	4.74	26.5	41.9
16	3.01	33.0	58.4
12	2.06	33.2	58.7
17	1.64	33.0	58.4
8	1.43	23.5	41.6
5	1.00	26.5	46.9

△反応液中のオキ

シムをエーテル抽出せず。之を圖示すれば第1圖の如くである。

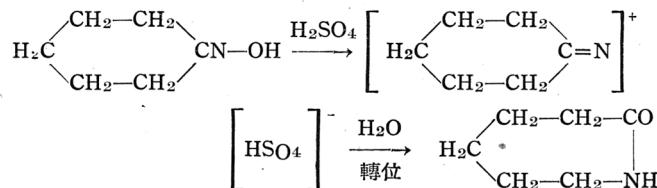
以上の結果を総合するに hydroxylamin disulfonate ion は  $P_H 5$  より多少生成し生成速度は僅少なる

も 3.01 より生成量は急激に増加し  $P_H 1.8$  に至る間に最大量を得それより酸性が強く成るに従ひオキシムの收率の低下を來すこと及び着色液を得る機會の多きこと等より nitric oxide の生成の爲 hydroxylamindisulfonate ion の分解が生ずるものと考へられる。よつてオキシムの最大收率を得るには以上の結果  $P_H$  より 2~3 を適當とする。

而してデスルファン酸の定量法及び其の生成機構に關し若干の實驗を行つたが別の機會に報告する。

## (II) $\epsilon$ -カプロラクタムの製造

濃硫酸を媒體としてオキシムのベツクマン轉位を行はしめる際の反應は現在次の如く考へられて居る。



工業化の際最も不利なるエステル化に使用せられる硫酸の使用量を低減すること及び轉位以後に起る副反應に關し實驗を行ひ、特に前者に於て既

に他の研究者の發表せられたる結果より良好なる成績を得た。

### (實驗方法)

オキシムを固體粉末のまゝ濃硫酸に加へる du Pont 社の特許に従ふ方法<sup>2)</sup>とオキシムを硫酸溶液となし濃硫酸に加へる方法<sup>3)</sup>に就き實驗を行つた。前者を粉末添加法、後者を溶液滴下法と名付ける。使用濃硫酸は95%のものを使用し、110°にて轉位を行はしめ冷却後20%炭酸ソーダ液にて中和する。此際

第 2 圖

溫度は 20° 以下

に保つ。中和後

1800g のクロロ

ホルムで抽出し、

後クロロホルム

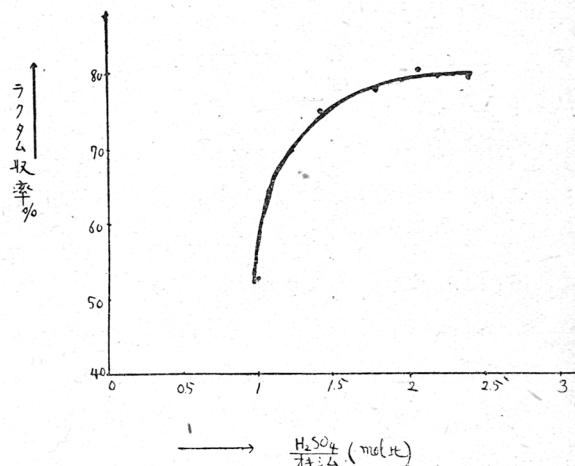
を蒸溜し去り残

液を減壓蒸溜し

てラクタムを得

た。

溶液滴下法:



第 2 表

實驗 番號	オキシ ム量 g	オキシ ム融點 °C	反應器の 濃 硫 酸 (c.c.)	オキシム溶 解用濃硫酸 (c.c.)	使用硫酸/ オキシム (mol 比)	ラクタ ム收率 %	アミノカ プロン酸 %	シクロヘ キサン %
E 1	200	83~86	40	200	2.41	79.8	—	0
2	200	84~86	40	160	2.05	80.7	—	0
3	200	62~70	40	160	2.05	48.5	—	0
11	200	84~87	50	150	2.05	81.1	0	0
4	200	83~86	40	120	1.77	78.0	—	0
5	200	83~86	40	100	1.41	75.0	—	0
7	200	83~86	40	80	1.21	70.0	3.5	0
8	200	83~86	40	60	1.02	51.5	—	1.0

之を圖示すれば第 2 圖の如くである。

固體粉末添加法：

第 3 表

實驗 番號	オキシ ム量 g	オキシ ム融點 (°C)	反應器中 の濃硫酸 (c.c.)	濃硫酸/ オキシム (mol 比)	ラクタ ム收率 (%)	アミノ・カ プロン酸 (%)	シクロヘ キサノン (%)
E 9	200	83~86	200	2.05	80.0	0	0
10	200	83~86	160	1.77	84.5	0	0
12	300	83~86	160	1.77	85.7	0	0
13	200	83~86	120	1.21	77.6	0	0

アミノ・カプロン酸はベックマン轉位後、中和してクロロフォルム抽出したる殘液を濃縮し<sup>4)</sup>、文獻記載による方法により Benzoylchloride と作用せしめて  $\epsilon$ -Benzoylaminocaproic acid として得られたるものを逆計算によつて求めたものである。實驗番號 E7 に於て得られた、Benzoylaminocaproic acid は融點 78~79°, N 含量 5.56% (純 Benzoylaminocaproic acid 融點 78~79, N 含量 5.95%) であつた。實驗番號 E11, 9, 10, 12, 13, に於ては Benzoylaminocaproic acid を得ずして Benzoylchlorid の分解によつて生じたる (エーテル可溶性の) 安息香酸のみを得た。

シクロヘキサノンはラタタムを蒸溜する際に得られたものである。

以上 2 方法に就きての實驗結果を綜合して見ると、

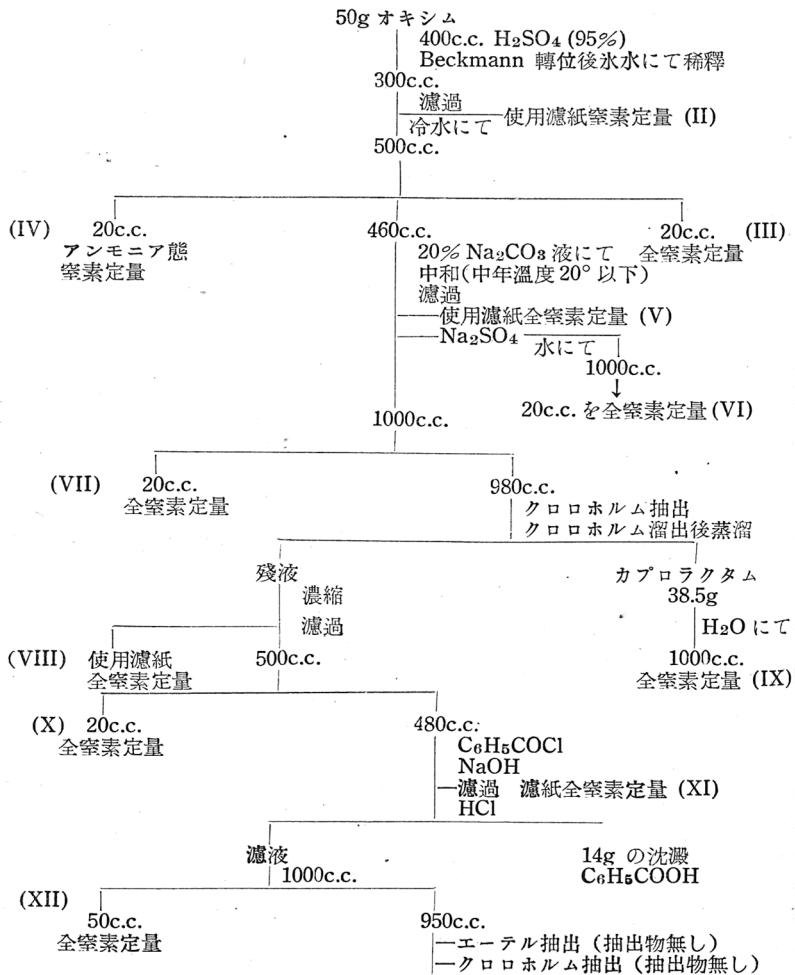
(1) オキシムの固體粉末添加法は溶液滴下法に比して溫度の調節が容易で、好收量を得ること、(2) 兩方法を通じて 200g のオキシムに使用すべき濃硫酸は溶液滴下法では 1.8 倍量 (重量比)、固體粉末添加法では 1.5 倍量 (重量比) を最低限度として好收率を得ること、(3) 純度低きオキシムは收率に著しき影響のある事である。

固體粉末添加法にしても、溶液滴下法にしても、程度の差こそあれ轉位中殊に轉位の初期に於て白色の煙の發生を見るのであつて、此白煙にリトマス試験紙を觸れる時は酸性なることを識るのである。これは硫酸の酸化作用に基づく  $SO_2$  の發生によると考へられる。亦 Hildebrand<sup>3)</sup> は轉位中にオキシムの分解で生じてアンモニア體窒素は中和の際に  $NH_3$  として發生が起ることを述べて居る。著者は固體粉末添加法に於て、最大收率を得たる條件を以てオキシムがラタタムに至る迄に經る諸過程中に失はれる窒

素を、ケルダール窒素定量法によつて求めて、オキシムの變化の模様を知らんとした。アンモニア態窒素はマグネシアでアルカリ性としたる時に溜出するアンモニアを以てした。オキシムは50gを使用した。其方法は次表に示す如くである。

第 4 表

(I) (使用オキシム 0.3g の全窒素定量)



[ (I) → (XII) の順序 ]

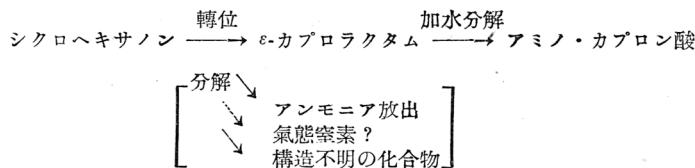
其結果としてオキシムの窒素の動きを追求して次の如きことを知つた。

Beckmann 轉位中 に分解するオキシム	4.4%	$\left\{ \begin{array}{l} 0.8\% \text{ アンモニア 態窒素} \\ 3.6\% \{ \text{氣體窒素} \\ \text{硝酸體窒素(?) } \end{array} \right.$
中和の際に失はれるもの	1.4%	
抽出の際に失はれるもの	0.4%	
ラクタムに轉位したるもの	85.6%	
残液に移行したるもの	8.1%	
合 計	99.9%	

残液に移行するものはアミノ・カプロン酸では無く、エーテルにもクロロフォルムにも抽出せられ無い形態のものと成つて居る。轉位、中和、抽出の操作中に失はれるオキシム量は使用オキシムに對して極めて少量と考へられる。

著者は更に轉位初期に於て生ずる白煙中に硝酸態の窒素、或は有機體の窒素が含まれて居ないかと考へ別に 50g のオキシムを探り同じ條件でベツクマン轉位を行はしめ生ずる白煙を 10% 喘性カリ溶液に吸收せしめて後此溶液を蒸發乾固せしめてナトリウムによる窒素検出、亞硝酸、硝酸検出を行つたが何れも其存在を認め得なかつた。

以上のことよりシクロヘキサンオキシムをベツクマン轉位してラクタムに至る間に行はれる反応としては次の如く考へられる。



著者は後残液に移行する構造不明の物質が如何なるものであるかて就き研究を續行せんと期して居る次第である。

### 参考文献

- 1) G. Rollefson, J. A. C. S. (1934) 54, 974.

- 2) A. P. 2, 221, 369.
- 3) Hildebrand, J. A. C. S. (1936) 58, 650.
- 4) Eck and Marvel J. Biol. Chem. (1934) 106, 387.

## 第9報 ラクタムの重合及紡絲に就て

### (I) ε-カプロラクタムの重合

ラクタムの重合には壓力下で熱と水とが必要なることは一般に認められて居る所であるが、此の重合に對する最適條件を見出す目的で行つた實驗の結果を報告する。

先づ水分と加熱溫度と時間とを種々變化せしめて各々の場合に於ける重合度を粘度測定に依り比較した。此の場合壓力は一先づ一定とし全て初壓に於て  $10\text{kg/cm}^2$  を採用したが、加熱中の最高壓力は加熱溫度の異なるに従つて幾分異なつて居る。水分は 0, 1%, 5%, 10% の 4 通り、溫度は最低  $275^\circ\text{C}$  より  $5^\circ$  飛びに  $295^\circ$  乃至  $300^\circ$  迄、時間は 1hr, 5hr, 10hr, 20hr の 4 通りにつき試験した。茲に水分 0 とは特に水を加へなかつた事を意味し、ラクタムの吸濕性により自然に若干の水分を含んで居るので、若しこの水分を完全に除去する方法を講じたならば重合は殆んど阻止されるであらうことは既に報告した處である。

本實驗はラクタムを  $10\sim5\text{g}$  宛普通硝子製試験管にとり、之を  $1\text{l}$  オートクレーブ中にて加熱重合せしめたので、容器材料の種類による器壁の重合度に及ぼす影響に就ては目下實驗準備中である。猶原料ラクタムの純粹度が重合に著しく影響することは明らかで、之等の場合には全てエーテルより再結晶せしめた融點  $64\sim68^\circ\text{C}$  を示すものを使用した。一方工業上の操作と言ふ考へから、蒸溜したまゝで略々純粹と考へられる、幾分着色せるものを其のまゝ使用する實驗を行つて見たが、生ずるポリアミドが黃灰色に着色するだけで重合度にさほど影響する様には考へられなかつた。着色

不純分はラクタム生成の際クロフオルム中に移行し真空蒸溜の際溜出した中性物質である。こゝに面白いことは水分の多少により生ずるポリアミドの着色の程度が著しく異なることで水分0のものが非常に濃く着色する様な場合でも水分が1%, 5%と増すに従つて段々と淡くなり、10%のものは殆んど純白に近い。故に本純分を分解し、重合物の酸化を防止して純白なポリアミドを得んとすれば水分を幾分餘分に加へて重合すればよいと言ふことになる。

以上の実験の結果を各時間毎に示すと第1表～第4表の如く、之を圖示したものが第1圖～第4圖である。茲に粘度  $\eta_{sp}/c$  はポリアミドのメタクリゾール溶液を濃度 0.3g/100cc, 溫度 25°C にてオストワルド型粘度計を用ひて測定した。

第1表 加熱1時間

水分 加熱度	水 0%		水 1%		水 5%		水 10%	
	M. P.	$\eta_{sp}/c$						
275°C	67~68	—	199~201	0.394	200~202	0.290	193~195	0.213
280	174~178	0.312	192	0.380	201	0.292	197~198	0.215
285	166~167	0.338	198~200	0.392	203	0.295	197	0.216
290	180~183	0.380	204~206	0.403	201~203	0.293	192~194	0.210
295	196~198	0.525	210	0.675	206~208	0.300	192~193	0.212

第2表 加熱5時間

275°C	200~202	0.712	205~207	0.767	198~200	0.415	201~203	0.574
280	201~203	0.715	201~202	0.756	203~205	0.512	201~203	0.576
285	202~204	0.726	199~201	0.784	204~205	0.553	198~200	0.412
290	203	0.793	205	0.897	199~201	0.586	202~203	0.458
295	209	0.783	203	0.870	209	0.475	196	0.445

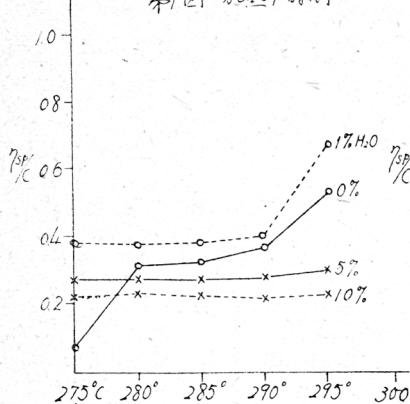
第3表 加熱10時間

275°C	203~206	0.430	203	0.620	198	0.566	206~208	0.380
280	206	0.460	204	0.620	200	0.590	197	0.520
285	207	0.803	204	0.700	201	0.587	201	0.544
290	206	0.850	205~206	0.750	203~204	0.605	208	0.660
295	212	1.055	206	1.228	205	0.920	209	1.025

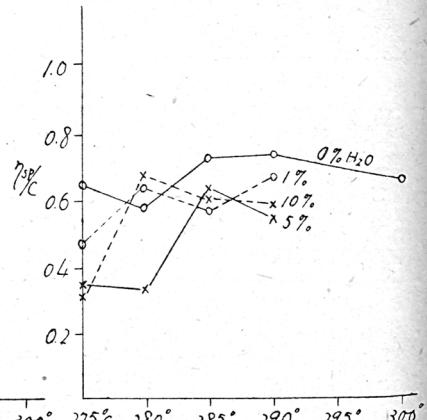
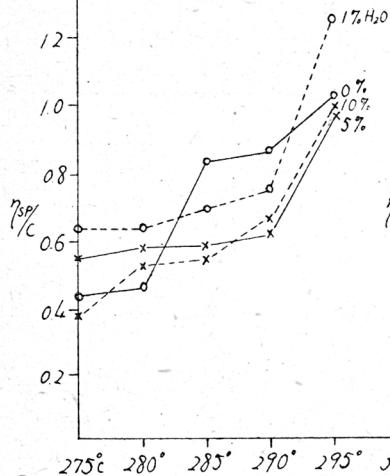
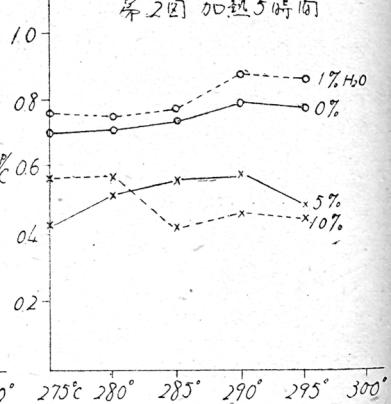
第 4 表 加 热 20 時 間

275°C	206	0.636	203	0.480	203~204	0.354	202~203	0.320
280	209	0.590	207	0.630	204	0.314	202	0.640
285	208	0.720	205	0.570	207	0.630	203	0.620
290	212	0.720	206	0.670	205	0.542	209	0.596
295	207	0.644	—	—	—	—	—	—

第1回 加熱1時間



第2回 加熱5時間



第3回 加熱10時間

第4回 加熱20時間

以上の結果を総合すれば結論として大體次の様なことが言へる。即ち、

- (1) 全ての場合に於て水分 0~1% のものが 5~10% のものの上部に位する所から見て上記重合條件下に水 1% 程度が最良で餘り多いのは宜しくない。

- (2) 溫度は  $295^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$  位が最適と考へられる。 $300^{\circ}\text{C}$  以上になると再び悪化し  $310^{\circ}\text{C}$  以上になると分解を起し、又不熔融性重合體を與へる恐れがある。

- (3) 加熱時間は大體 10hr 位が適當で 20hr 或は 其以上の長時間の必要  
は認められない。

猶壓力の影響に關しては初壓  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  迄順次上げて實驗を行つた。其の結果の詳細は省略するが要するに壓力を餘り高くしても重合度には殆んど變化を及ぼさないことを知つた。従つて重合には高壓の必要はないと考えられる。

次に再重合の試験を行つた。各温度で最初 1hr 加熱重合せしめたものを其の重合度を向上する目的で同条件で更に 5hr 加熱した。此の実験も水分を 4通りに變化させて行つたが簡単の爲重合度の最良なる水分 1%の場合につき再重合により如何程重合度が上るかを示すと第 5 表の様になる。

### 第 5 表

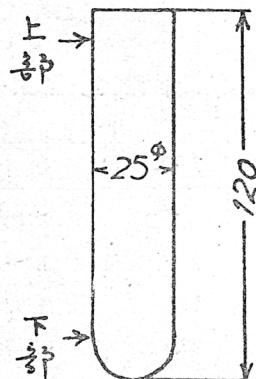
加熱時間	1hr		5hr	
	M. P.	$\eta_{sp}/c$	M. P.	$\eta_{sp}/c$
加熱溫度				
275°C	199°C	0.544	205°C	0.760
280	192	0.274	201	0.467
285	198	0.415	199	0.497
290	204	0.563	205	0.575
295	210	0.675	203	0.472

之に依て見ると勿論再加熱により重合度は幾らか向上するけれども最初我々が期待した程度ではなく、最初から其の時間だけ引續き加熱重合せし

めたものに比し著しく劣ることが分る。又再重合を行ふとポリアミドの外觀は著しく損はれ多く茶褐色を呈し甚しきは黒く焦目を生ずる。即ち重合では一端中絶して再び加熱すると言ふ断續的な方法は宜しくない。どうしても一氣にやつて了はねばいけないので 300°C で 20hr 加熱する所を 3 日間に分けて断續的にやつた所が殆んど重合しなかつたと言ふ甚しい例もある。

ラクタムの重合は縮合反応であるから重合容器の壁の影響の程度は少いであらうが必ず其の材料に特異な接觸作用を受けると共に、又重合體自體が相當な容積を占める爲に、特に無攪拌重合の場合には其の内外部或は上部、下部に於て重合度に相當な不同があることは豫想される。此の不同が實際紡糸を行ふ場合に纖維性能の不均一と言ふ事に如何程に影響するかは今後の興味ある問題である。著しい例として徑 25mm の大型試験管を用ひて行つた重合試験に於て生じた棒状ポリアミドに於ても上部と下部で相當明らかに重合度の相違が認められることを第 6 表に示す。但し此の様な極端な相違の認められない場合もある。

第 6 表



	上 部	下 部
M. P.	211~214	198~200°C
$\eta_{sp}/c$	0.912	0.704
分子量	13.700	10.600

## (II) 紡糸試験

ポリアミドの紡糸には湿式及乾式紡糸法も用ひられぬことはないけれど

も優秀な纖維を得んとすれば熔融紡糸法に依らねばならぬことは一般に認められてゐる所である。我々の研究に於ても専ら此の方法を採用し、單糸紡糸に就ては既に發表した通りであるが、其後引續き多孔ノツズルによるマルチ糸の紡糸を研究する傍ら單糸 100d 以上の太糸から 所謂剛毛と言はれる様な 1.000d~2.000d 位のものを紡糸することを研究中である。一例として各種の場合に得られた代表的な試料につき主要なデータを上けると第 7 表の如くである。

第 7 表

ポリ アミド M. P.	同 nsp/c	口金孔數	孔直徑 (mm)	捲取速度 m/min	引伸%	單 テニール 糸	乾強度 g/d	乾伸度 %
209°C	0.746	4	0.3	96	200	2.18	2.90	83.7
206	0.736	1	0.6	50	300	76.68	2.76	84.3
207	0.830	1	1.5	30	300	380	4.74	27.0

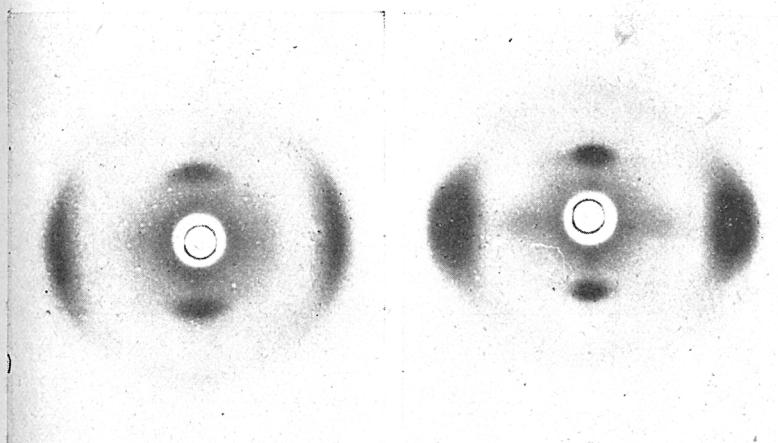
又細糸及太糸の代表的な二つの場合につき紡糸したまゝの状態及び之を各種の割合に冷引伸した場合の内部結晶構造の変化を調べる目的で、淵野博士に依り撮影せられた X 線図の結果が第 5 圖～第 11 圖である。此の内

第 5 圖

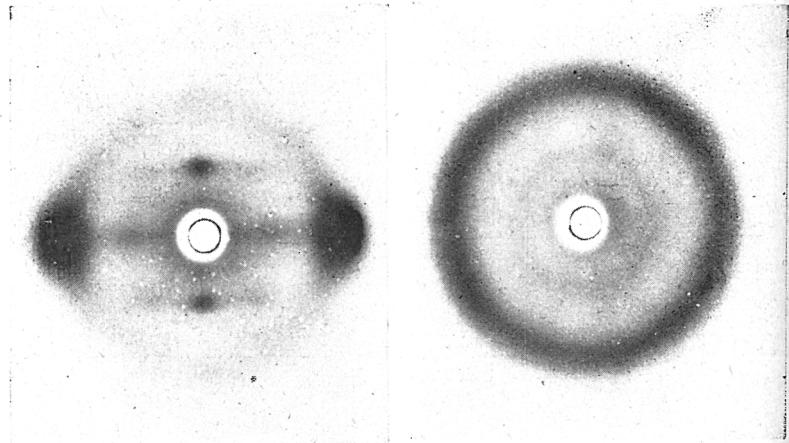
13.34d, 口金孔径 0.4mm, 紡糸速度 100m/min

第 6 圖

冷引伸 100%



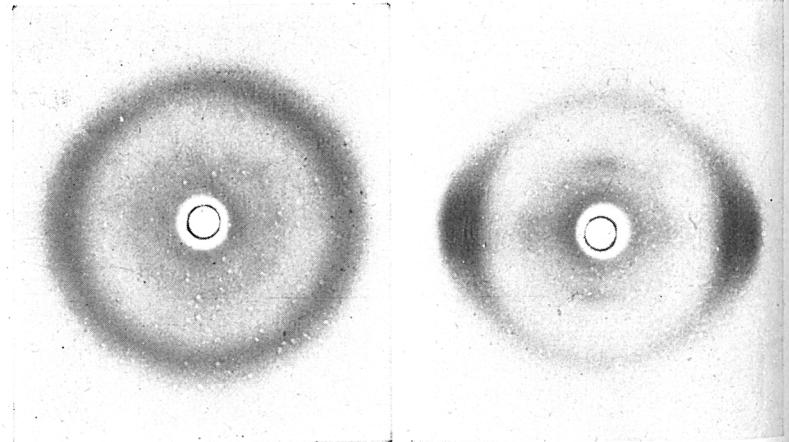
第 7 圖  
冷引伸 150%



第 9 圖  
冷引伸 100%

第 8 圖  
18.45d, 口金孔徑 0.6mm, 自然落下

第 10 圖  
冷引伸 200%

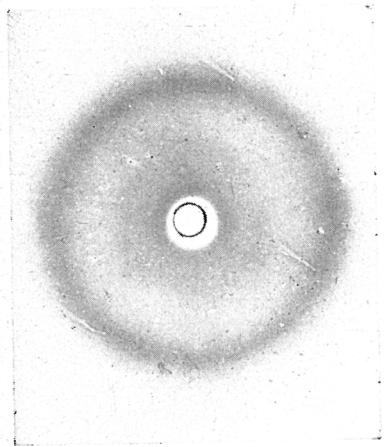


第5圖は孔徑 0.4mm の口金を用ひ捲取速度 100m/min にて紡糸したもので單糸デニール 13.34 である。第6,7圖は之に 100% 及 150% の冷引伸を施したもので、冷引伸の度合が進むに従つて干渉點が強く現はれ分子の配列が段々良くなつて行くことが分る。第8圖は太糸の一例で孔徑 0.6mm

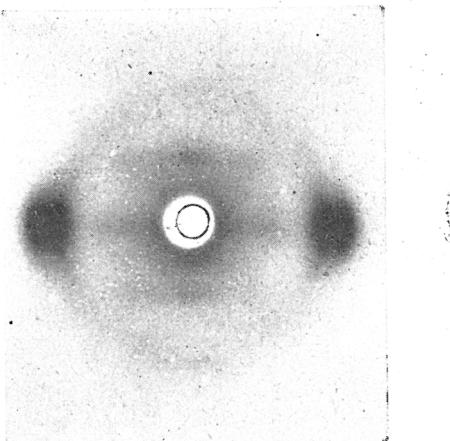
の口金より自然落下により紡糸した 189.45d の糸で第 9, 10, 11 圖は之を夫々 100%, 200%, 400% の割合に冷引伸した場合の圖である。紡糸の際の口金の孔徑大にして且つ捲取による緊張が全然掛けられて居ない關係上、紡糸せるまゝ及之を 100% 引伸した場合に於ても單にリングが現はれて居るのみで配列が充分に起つて居らない。此の點細糸の高速度にて紡糸したものと明らかに差違が認められる。

熔融紡糸に於てはその紡糸溫度、從つて熔融ポリアミドの粘度が非常に大切で、之をポリアミドの融點に對して如何程に定むべきやは仲々難しい問題であるが、實際操作の經驗上より大體 M.P. 上 10~15°C 位が適當と

第 12 圖  
白色、不透明糸



第 11 圖  
冷引伸 400%



思はれる。斯くして紡糸された糸は半透明な蠟様の觸感を有するものであるが、比較的低溫度にて高壓により壓出した糸は往々にして白色不透明にして艶消失糸の外觀を呈するものがある。此様な白糸の X 線圖が第 12 圖であるが、之は第 8 圖等と全然同一である所から考へると白色を與へる原因は内部結晶構造の變化によるものではなくて、單に壓出の際に生ずる小さな龜裂

の集合或は内部に介在する氣泡等に依て此様な外觀上の變化を來たして居ることが想像出来る。之等は顯微鏡的觀察により明らかに認められる事もあり、又糸を180°C以上の溫度で熱處理を施すと白色が消失することから考へても明らかである。此れと同様な現象が冷引伸の際しばしば見受けられるのであつて、引伸を行つて斷面が收縮する點より、きは立つて白く不透明になることがよくあるが、之も上と同一の原因によるものであらう。

猶本研究に際しX線寫眞の撮影をお引受け下され且つ種々有益なる御教示を賜つた淵野博士に對し茲に深く感謝の意を表する次第である。

# 合成樹脂の可塑剤に関する研究

久保内良彦・小田良平

合成樹脂に混和して其の可塑性を増加するものを可塑剤(Plasticizer)と云ふ事は周知の事である。而して合成樹脂可塑剤として知られてゐるものに有効なるものが既に澤山ある。例へば Tricresylphosphate, Adipinsäureester, Phthalsäureester 等である。然しながらポリスチロールに關する限り此等の可塑剤は好適ではない。

何となればポリスチロールの特徴は其の優秀なる電氣絶縁性にあるのであるから、使用する可塑剤が如何に可塑性を與へても其の電氣絶縁性を低下せしめては全く意味のないものになるからである。然るに上述の如き既知の可塑剤は全て其の電氣的性質を害するものである事は言をまたない處であつて、ポリスチロールの有する優秀なる電氣絶縁性を保持するためにには、やはり極性の無い純炭化水素系の可塑剤が都合好き事は明白な事である。

一體可塑剤とは如何なる機構を以て可塑性を與へるものであるか甚だ難しい問題であるが、吾々は極く平凡に次の様に考察してゐる。

即ち Ball Bearing の Ball が可塑剤と同じものであり、重い荷物を地面上で轉す時に荷物の下に入れる丸太のころが可塑剤であると考へるのである。即ち合成樹脂の鎖状分子間に入つて Ball Bearing の Ball, ころの如きものを入れる事が出來れば、其の樹脂の可塑性が増して來る。とりもなほさず一種の減摩剤であると考へられるのである。

此の考への下に、吾々は成るべく其の形が球形に近いと考へられる分子構造を持つ純炭化水素系の化合物を選んでポリスチロールに入れてみて、果してどれだけの効果が出るかを調べてみたのであるが、可塑性を數字で現す事は一寸不可能の様に見えるので、簡便法として吾々は重合物を熔融

紡糸して、其の絲の荷重一伸長率曲線を測定し、其の曲線に就いてヤング弾性率を求めて試験する事にしたのである。以下極く簡単に其の結果を報告する。

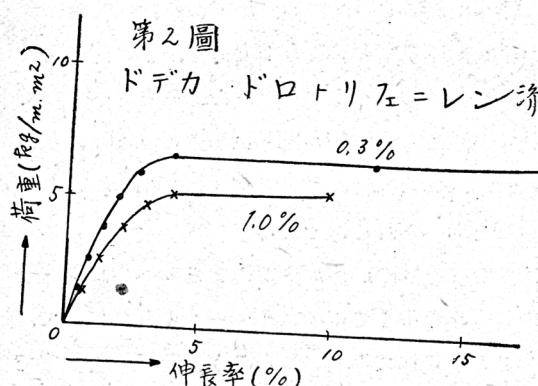
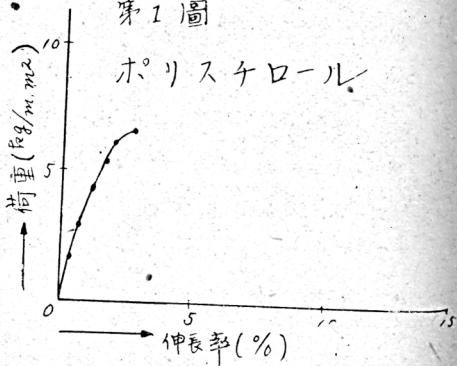
可塑剤は夫々所要量をスチロール單量體中に混じ、炭酸ガスにて空氣を置換せし後密封して、溫度  $105\sim120^{\circ}\text{C}$  にいづれも三日間保持して重合せしめた。紡糸は水道の壓力を利用して熔融紡糸し、直徑  $1.5\text{m.m}$  の紡糸口より廻轉速度  $35\sim45$  米/分のボビンに巻き取りて行つた。又糸の荷重一伸長率曲線の測定は纖維化學教室より種々御便宜を賜りて、溫度  $20^{\circ}\text{C}$ 、濕度 65% の恒温恒湿に於いて行

へり。

スチロール單量體として  
は古川製の純品を使用した。  
其の荷重一伸長率曲線は第  
1 圖の如くである。糸の纖  
度は 17.8 デニールにして、  
切斷強度  $6.6 (\text{kg}/\text{m} \cdot \text{m}^2)$ 、  
伸長率 2.6%，ヤング率 460  
 $(\text{kg}/\text{m} \cdot \text{m}^2)$  である。

第 1 圖

ポリスチロール

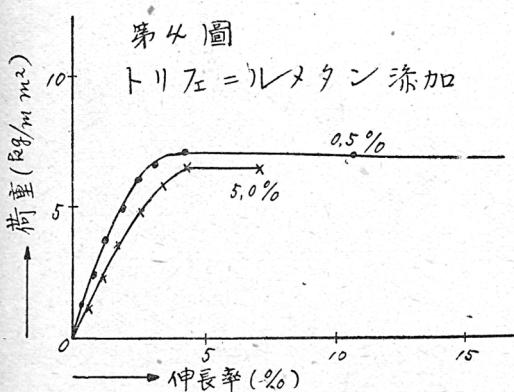
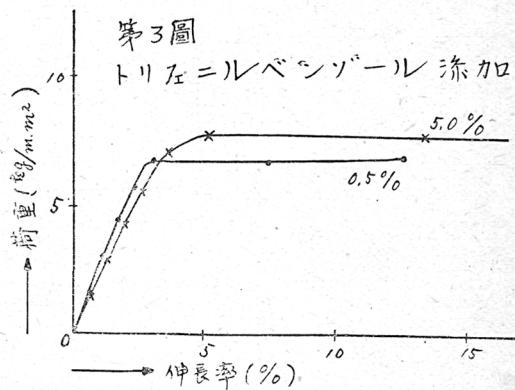


扱て可塑剤とし  
ては、先づシクロ  
ヘキサノンを鹽化  
亞鉛に依つて 3 分  
子縮合せしめて、  
ドデカドロトリ  
フエニレンを合成  
し、0.3% 及び 1.0%  
添加せる結果は第  
2 圖の如くである。

ヤング率は 320 及び 260 ( $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{m}^2$ ) とポリスチロールに比し、可成りの低下を示し、且つポリスチロールの場合には殆んど見られざりし可塑性變形が相當著しく現れてゐるのである。糸の纖度は 13.5 及び 10.8 デニールである。

次にアセトフェノンをアニリン及びアニリンの鹽酸鹽に依り縮合せしめて、トリフェニルベンゾールを合成し、0.5% 及び 5% 添加せる結果は第 3 圖の如くで、大體ドデカヒドロトリフェニレンの場合と同様であるが、此の場合は可塑剤の添加量の増加と共に、切斷強度並に伸長率は増加してゐるのである。糸の纖度は 13.3 及び 9.6 デニール。

次にトリフェニルメタンを添加せるものは、第 4 圖の如し。5% 添加せるものは、ヤング率は 220 ( $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{m}^2$ ) となり、ポ



リスチロールに比し半分以下に低下致してゐるのである。トリフェニルメタンを添加せるものは、ごく淡く紫色着色するも、ポリスチロールの透明性を害するものではない。纖度は 19.0 及び 9.0 デニール。

又アルキルナフタリンの一例として、ナフタリンとイソプロピルアルコ

ールとを濃硫酸を縮合剤として反応せしめて、 $\beta$ -イソプロピルナフタリンを合成し、1.0%及び4.9%添加せる結果は第5圖の如くである。之も4.9%添加せるものは、少しく黃色に着色するも透明さには變化なし。糸の纖度は13.7及び9.2デニールなり。

次に樟腦系統のも

の一例として、樟腦と五塩化磷とよりカンフアークロリドを作り、之を金屬ナトリウムで處理してカンファンを合成し、0.5及び5%添加せる結果は第6圖の如くである。ヤング率は

相當大なる降下を示してゐるも、伸長率はあまり大きな値を示してゐない。

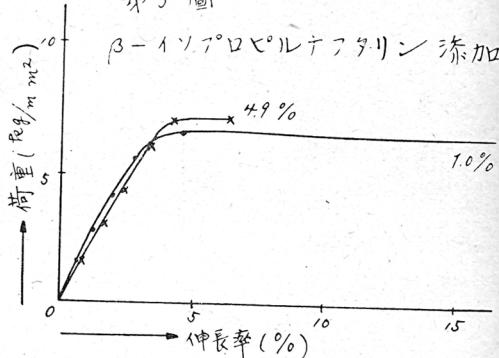
糸の纖度は9.7及び18.5デニールである。

次に宍戸氏の研究たるベンゾールとエチレンクロリドを鹽化アルミニウムの存在で反応させて出来る所謂“AXF”なる樹脂状物質の二量體を作製して0.6%及び5%添加せる結果は第7圖の如く

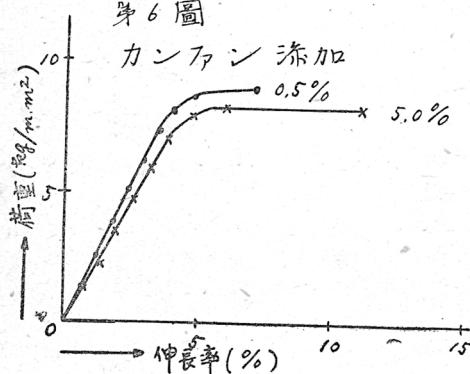
である。ヤング率は、380及び280( $\text{kg}/\text{m.m}^2$ )で今迄の可塑剤に比し稍々高き値を示せり。糸の纖度は13.5及び12.3デニール。

最後に、炭化水素には非ざるもの、分子の立體的構造が球形に近きもの

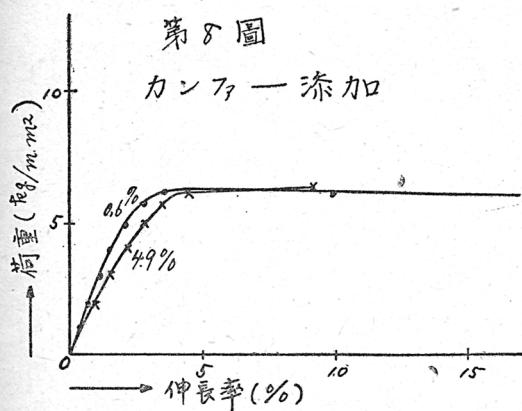
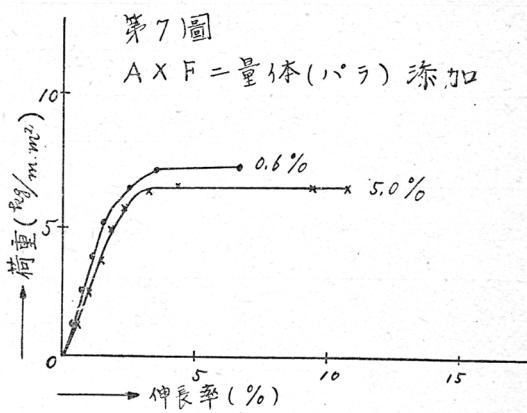
第5圖



第6圖



代表と思はれる樟腦を0.6%及び4.9%添加してみたのであるが、其の結果は第8圖の如くにして、ヤング率は280及び210( $\text{kg}/\text{m.m}^2$ )と著しい降下を示してゐる。糸の纖度は15.6及び12.2デニール。



以上の結果を纏めて表示すれば第1表の如し。  
加熱重合は、前述の如くいづれも105~120°Cの温度に3日間保持して行つたのであるが、念の爲め其の比粘度を測定して

第 1 表

	含 量 百分率	切 断 強 度 ( $\text{kg}/\text{m.m}^2$ )	伸 長 度 (%)	ヤ ン グ 率 ( $\text{kg}/\text{m.m}^2$ )	重 合 度
ス チ ロ ー ル	—	6.60	2.6	460	1300
ド デ カ ヒ ド ロ	0.3	7.80	20.5	320	1310
ト リ フ エ ニ レ ン	1.0	5.85	9.8	260	1750
ト リ フ エ ニ ル	0.5	6.95	14.5	310	1570
ベ ン ザ ー ル	5.0	7.98	24.7	260	1320

トリフエニル	0.5	7.75	20.2	330	1200
メタシン	5.0	6.65	7.5	220	1400
イソプロピル	1.0	6.90	20.7	340	1220
ナフタリン	4.9	7.10	5.5	260	1310
カンフアシン	0.5	8.40	7.5	280	1220
	5.0	8.10	11.5	220	1010
A × F 二量體	0.6	7.64	6.5	380	1210
	5.0	7.20	10.3	280	1860
カンフア	0.6	6.81	17.3	280	1750
	4.9	6.80	5.0	210	1350

Staudinger の式より平均重合度を算出した。その結果は表の如く大體 1200 乃至 1700 程度にして、大體比較し得る程度であらうと考へられるのである。

切斷強度はポリスチロールの  $6.6 \text{kg/m.m}^2$  に比して、大體同程度或はそれ以上の高い値を示し可塑剤添加量の増加と共に減少する傾向を示す。

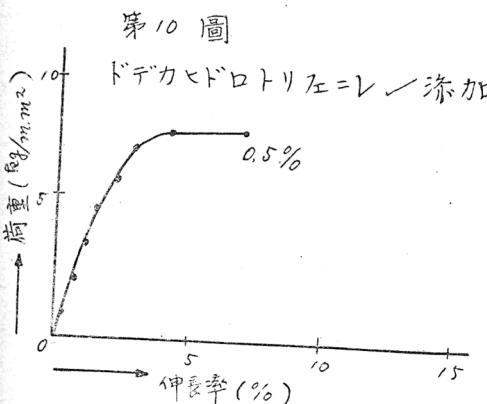
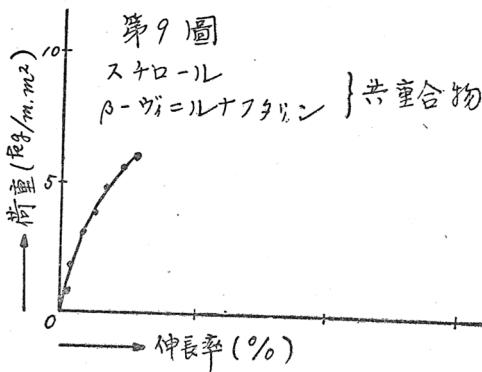
伸長率はポリスチロールの 2.6% に比し、いづれも遙かに大なる値を示してゐるが、二三を除き、添加量を増加せし場合、伸長率は相當程度降下してゐるが、之は如何なる理由に依るものであるか、いささか疑問とする處である。

ヤング率は 200 乃至 380( $\text{kg/m.m}^2$ ) とポリスチロールの 460( $\text{kg/m.m}^2$ ) に比し、約半分近く迄降下してゐるのである。

次にスチロールと  $\beta$ -ヴィニルナフタリンを (5:1) の割合に混じて共重合せしめたるものに、上記可塑剤の内、ドデカヒドロトリフエニレンとトリフエニルベンゾールを夫々 0.5% 添加してみたのであるが、第 9 圖は可塑剤を添加せざる、スチロールと  $\beta$ -ヴィニルナフタリンの共重合物の荷重一伸長率曲線で、第 10 圖はドデカヒドロトリフエニレンを、第 11 圖はトリフエニルベンゾールを夫々 0.5% 添加せる結果で、その結果を纏めて表示

すれば第2表の如くな  
るのである。

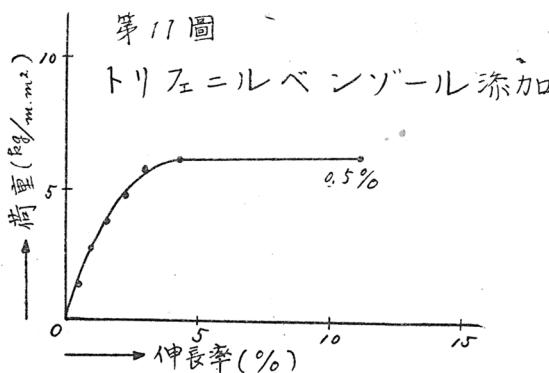
加熱重合は80~90°C  
で3日間で取り出した  
爲か、大部低重合度の  
ものであるが、可塑剤  
を添加せるものは、ポ  
リスチロールの場合に  
比しては小なる値なが



らも伸長率も大となりヤ  
ング率は降下し、効果は  
現れてゐると考へられる  
のである。

要するにポリスチロール  
に以上の如き可塑剤を  
添加する事に依り、幾分  
の軟かさと、糸にして結  
ぶ事の出来る程度の可撓  
性とを與へる事が出来る

のである。而して  
以上研究に用ひた  
可塑剤は、全て純  
炭化水素であつて  
dipolemoment を  
殆んど存しないと  
考へられる故に、  
ポリスチロール樹  
脂の優秀なる性質、



第 2 表

	含 量 百分率	切 断 强 度 (kg/m.m <sup>2</sup> )	伸 長 率 (%)	ヤ ン グ 率 kg/m.m <sup>2</sup> )	平 均 重 合 度
ス チ ロ ー ル 5 β-ヴ イ ニ ル ナ フ タ リ ン 1	—	5.7	2.7	440	630
ド テ カ ヒ ド ロ ト リ フ エ ニ レ ン	0.5	7.5	7.0	380	836
ト リ フ エ ニ ル ベ ン ゾ ー ル	0.5	6.3	11.4	340	900

即ち電氣絶縁性を害する事なく相當の可塑性を與へるものと考へられる。而も以上述べた如く極く少量の添加に依つて相當の効果の現れる事は甚だ興味ある事と考へられる。いづれ電氣的試験は行ふつもりであるが、大體に於いて所期の目的を達したと考へられるのでここに報告する次第である。

# モノヴィニルアセチレン製造の 際の反応ガスの分析に就いて

古川淳二・小黒榮式

## 1. 目的及既往文献

アセチレン(A)よりモノヴィニルアセチレン(MVA)を製造する時の反応ガス中にはアセチレン(A), モノヴィニルアセチレン(MVA), デヴィニルアセチレン(DVA) 及アセチレニルデバイニル(ADV) 等が含有されて居り, 又吸收補集法を採用すれば溶剤蒸氣, 例へば京大化學研究所の方法ではトルオール蒸氣等も混入して来る。今この分析に關係ある既往文献を見ると第1表の如くであつて少數成分の組合せに就いては1,2の文獻がある

第 1 表  
既 往 文 獻

ガス成分	吸 收 液	文 獻
MVA, A	Con'c H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	古川淳二 : 工化, 昭16.
MVA, A DVA	HgCN <sup>2</sup> へ MVA, A H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> へ DVA	<sup>1)</sup> A. L. Klebanskii : Sintet Kauchuck 1936. <sup>2)</sup> E. Peregud : Cautchoucs Rubber 1937.
MVA, A	(AgNO <sub>3</sub> と反応後) 容量分析	村田二郎, Chavaleston. D. F. Novotny

が、これをMVA製造時の分析法として直ちに採用し難いのは、これら複雑なガス成分の混合のためである。筆者は最近京大化學研究所合成ゴム實驗工場運轉必要上、之等文獻の方法を整理検討してこの目的に適ふ工業分析法を案出せんとして實驗を行ひしが、大體利用し得る結果を得たので次にその概要を述べる。

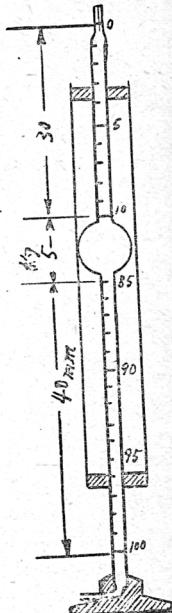
尚この実験には第1圖の如き特別のガスピュレットを使用し、又ピペットにはヘンベルのビーズ付を使用した。

第1圖  
實驗に使用した  
ピュレット  
(0.1cc. 目盛1cc.)  
(の長さ 17mm.)

## 2. 採用分析法の要點

第2表によりこの方法の要點を説明する。即ち先づ  $Hg(CN)_2$ -アルカリでアセチレン MVA 及 ADV を吸收し DVA 及トルオールを残し、この DVA、トルオールから DVA を  $HgO-H_2SO_4$  へ吸收させてトルオールを残すこととした(第1分析)。次に 95%  $H_2SO_4$  でアセチレン以外の全部を吸收させて MVA, ADV, DVA 及トルオールの含量を得、これから第1分析でわかつた DVA 及トルオールを差引いて MVA+ADV とする。

第2表  
吸 賦 試 藥 の 性 質  
(○は吸收、×は吸收せず)



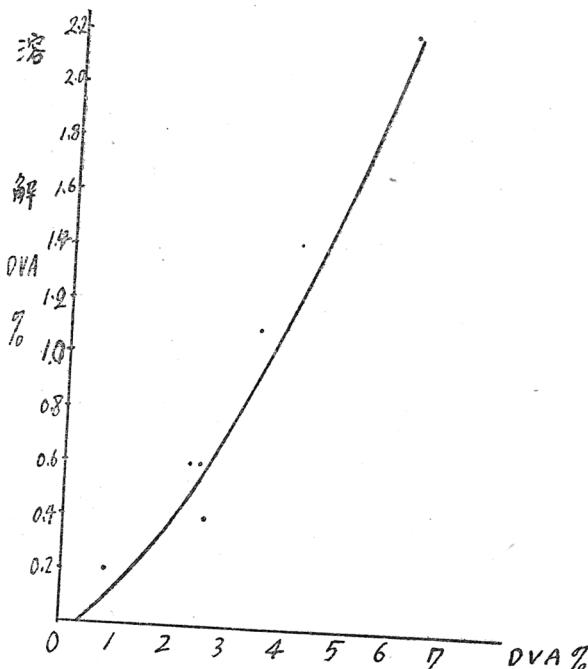
	アセチレン	MVA	ADV	DVA	トルオール
$Hg(CN)_2$ -アルカリ	○	○	○	×	×
$HgO \cdot N_2SO_4$	○	○	○	○	×
100~102% $H_2SO_4$	○	○	○	○	○
95% $H_2SO_4$	×	○	○	○	○

## 3. アルカリ性青化水銀溶液による吸収について

Klebanskii 氏等によると(文献前出)青化水銀のアルカリ溶液にて DVA を吸収せずにアセチレン、MVA を吸収出来るとあるが、實際にやつて見ると原料ガス中の DVA 部分も相當吸収せられるので未だこの方法が採用

されるのに疑問があつた譯である。そこで充分検討して見た所第一には DVA 中には相當量の ADV (アセチレニルデヴィニル)があるためと判明したのである。即ち Klebanskii 氏も報告してゐる如く、粗 DVA 中には 20~30% の ADV が混入されて居り (Compt rend. acad. Sci. U. R. S. S. 2, 229; C. A., 1935, 29, 6205) 當然分析の場合にも考慮に入れなければならぬのである。又次にこのアルカリ性青化水銀溶液には相當量の DVA が溶解するのである。これは第 2 圖に示す如く物理的吸収に基づくものなる事が判つたので實際の分析には同濃度の DVA を含んだガスにて飽和してこれによる誤差を殆んど無くする事が出來たのである。

第 2 圖  
HgCN<sup>2-</sup>-アルカリへの DVA の溶解



筆者は、粗 DVA を精溜及び CuCl-NH<sub>4</sub>Cl 洗滌を行つて精製し、沸點 39°~41°/160mm., D  $\frac{18}{4^{\circ}}$  0.804, nD<sup>26</sup> 1.490 の DVA を得てこれを用い

且  $Hg(CN)_2$ -アルカリ吸收液は DVA で飽和して實驗した。その結果第3表に見る如く極めて良好なる成績を以て DVA を定量することが出來た。

第 3 表  
MVA, A と DVA の定量

試 料 混 合 ガ ス (%)			分 析 値 (%)		
MVA	A	DVA	MVA	A	DVA
9.7	—	2.7	9.6	—	2.6
—	12.6	1.7	—	12.6	1.8
7.2	17.2	1.5	$\overbrace{23.6}$		1.4
24.4					

#### 4. DVA の吸收試薬について

次に  $Hg(CN)_2$ -アルカリに吸收されずに残つた DVA 及トルオール混合蒸氣よりこれ等を分離定量するのであるがこれは極めて困難である。

先づ若干の酸、酸化剤及還元剤を吸收剤として使用して見たが第4表に示す如く各々の吸收差違が僅少で何れも用ひ得なかつた。

次に DVA に對する水和反應の起る事 (P. W. Shawronkow, C. 1935, I, 1627) に着目し、これを分析に應用せんとして、その吸收狀態を検討し

第 4 表  
酸、酸化剤、還元剤による DVA, トルオール混合蒸氣の分離  
(DVA, トルオールの各 3~4%ガスに就て)

吸 收 液	DVA 吸 收 %	トルオール吸收%
Br 飽 和 液	100	55
con'c HCl	0	25
10% $K_2CrO_7$	40	70
5% $KMnO_4$	50	50
2% $J_2 + KJ$ 5%	75	65
10% $NH_2OH \cdot HCl$	65	75
$KClO_3$ 飽 和	40	70
conc $HNO_3$	100	100

た。即ち種々濃度の硫酸に酸化水銀、醋酸水銀及硫酸水銀又それらに酸化剤として硫酸第二鐵、過酸化水素等を種々の割合に混じ且又反應溫度も種々に變更して實驗して見た所第5表の如きものが適當なる事が判つた。

第 5 表  
水和反應による DVA, トルオール混合蒸氣の分離定量  
(3~4%の各ガスに就いて)

實番 驗號	吸 收 液				DVA の吸收		トルオ ールの 吸收率	實 驗 回 數
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	水 銀 劑	酸化剤	溫 度	吸收率	吸收停 止回數		
17	25%	HgO 5g/100cc.	ナシ	65°	95%	11	30%	7
23	25	HgSO <sub>4</sub> "	ナシ	65°	95	13	30	4
29	25	HgO 20g/100cc.	ナシ	28°(室溫)	90	5	15	5

第5表の結果ではトルオールの吸收も起る様であるが物理的溶解であるから(同濃度のトルオールを含むガスで豫め飽和させておけば), トルオール多量の場合の外は考慮の外に置いて差支へない。

次に DVA, トルオールの混合ガスにつき實際の分析例をあげる(第6表)。

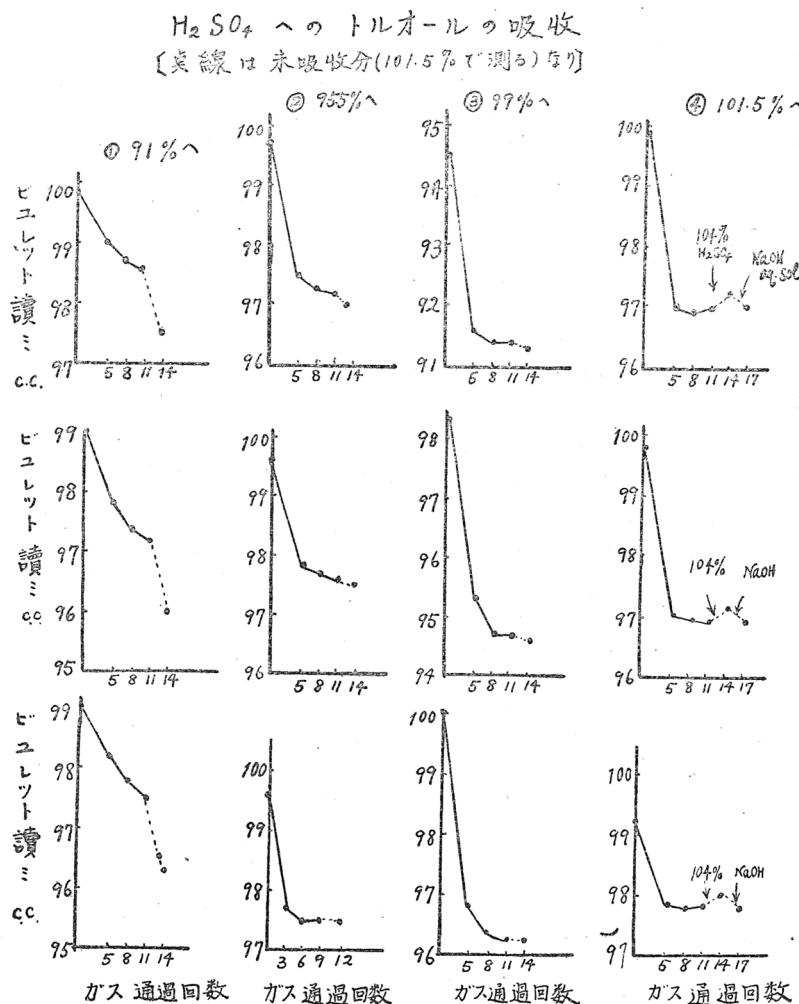
第 6 表  
DVA, トルオール混合蒸氣の分析  
(吸收劑 ; 25%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HgO 5g/100cc. 溫度 65°)

試 料 ガ ス		分 析 結 果	
DVA %	トルオール %	DVA %	トルオール %
3.0	0.8	2.4	0.7
2.0	1.8	1.9	1.1
3.0	1.2	2.6	0.9
2.1	2.5	2.0	2.0
1.8	2.1	1.5	1.5
2.5	0.3	2.5	0.3
1.6	0.7	1.3	0.6

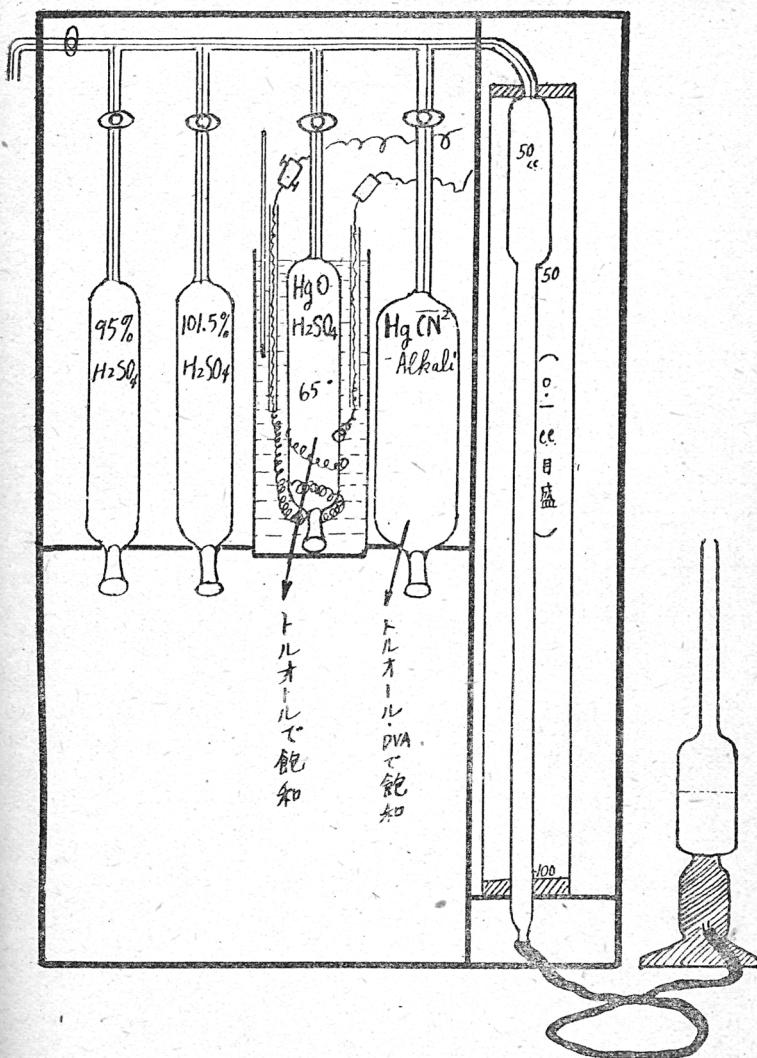
### 5. MVA, DVA, トルオールを含むガスよりアセチレンの定量

現在 MVA を含むガス中のアセチレンの定量として用ひられて居るのは Klebanskii の改良法である古川の方法(文献前出), 即 $90\% \text{H}_2\text{SO}_4$ を用ひて MVA を吸收せしめ, この時のアセチレンの物理的溶解を補正す

第 3 圖



第4圖 分析裝置（及分析操作）



- |   |  |
|---|--|
| (1) 試料約倍量の空氣で稀釋                               | (2) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -アルカリへ通す        |
| (3) 残りを $\text{Hg}-\text{H}_2\text{SO}_4$ へ通す | (4) 残りを 100~102% $\text{H}_2\text{SO}_4$ へ通す |
| (5) 残量読み捨てる                                   | (6) 新試料倍量稀釋                                  |
| (7) 95%へ5回通じて読み更に5回して読む                       |  |

### 第7表 分析計算

- (1)  $(\text{Hg}-\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 吸收分}) = \text{DVA}$
- (2)  $(100 \sim 102\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 吸收分}) = \text{トルオール}$
- (3) 残量 = 空氣
- (4)  $(95\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 初5回吸收分}) - (\text{終5回吸收分}) - (\text{DVA}) - (\text{トルオール}) = \text{MVA} + \text{ADV}$
- (5)  $(\text{Hg CN}^2-\text{アルカリ吸收分}) - (\text{MVA} + \text{ADV}) = \text{アセチレン}$

る方法である。この方法は完全とは云ひ得ないが操作が簡単であり、又 MVA 含量大なる時は比較的正確であるから工業分析法として用ふべきものである。

今回はトルオール蒸氣の影響をも考慮する必要があつたので種々濃度の硫酸への吸収を調べた所第3圖の如くとなり95%以上  $\text{H}_2\text{SO}_4$  へはトルオール蒸氣も殆んど完全に吸於される事を知つたので、この場合95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を使用する事とした。即 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  へはアセチレン以外の總てのガスが吸収される譯である。

## 6. 結論

(1). 以上の實驗結果より工業分析装置として第4圖の如きものを作り又附記の如く操作する事とした。

(2). この方法に於ては未だ ADV に就いての考慮もなく、其の他改良すべき所多いのであるが、今後の研究にまつべきものとする。

この實驗に當り當研究室増尾富士雄氏等にも御注意を戴いた。こゝに深謝の意を表す。

# 天然ゴム及び其の分 解生成物の新誘導體

宍 戸 圭 一

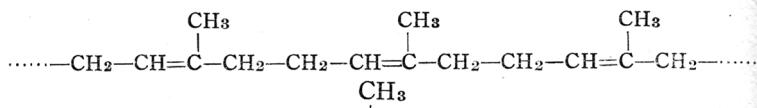
申す迄もない處であるが今般南方諸地域が我が大東亜共榮圏に入ることになつて、種々の資源が確保される様になつたことは洵に御同慶の至りに存する次第である。之等資源のうちには過剰となるものも尠くないのであつて、何とか之を消化しなければならない譯である。

天然ゴムはこの過剰資源の一つであつて、早くその利用の途を講じなければならないのであるが、大體ゴムは舊體制の時代からどちらかと云へば生産過剰であつた様に承つてゐるので、當時より色々新用途の研究は續けてゐたことであらうと想像されるのであるが、面白い考案も耳にしない處を見れば、之は仲々むつかしいのではないかと思はれる。

然し乍らゴムの問題は急務であつて是非解決しなければならないのであるが、我々は化學者としての立場にある關係上、之を化學的に處理することに依つて新用途を開拓して行かうと考へて努力し始めた次第である。

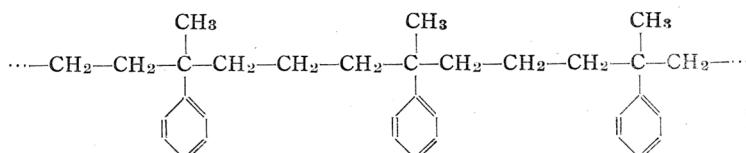
もとより我々は我國の南方進出に依りゴム問題が臺頭して以來この研究に着手した譯であるから、今日迄の處時日も少かつたので未だ仕事は完成してゐない。然し今日の機會に現在まで早急の間に二、三實驗した處を豫報的或ひは中間報告的に御話し申上げて御批判を仰ぎ且つ御高教御助言を得たいと思ふのである。

ゴムの化學的處理にも色々ある譯であるが、我々は先づその誘導體を作つて見よう考へた。ゴム分子はイソプレン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2$  が重合して長い鎖状をなしてゐる炭化水素であるとされてゐるが

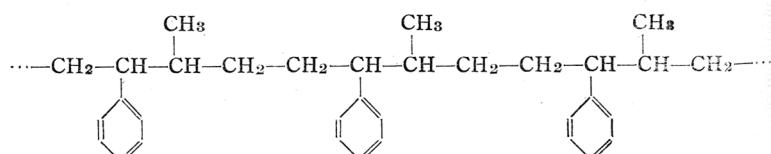


このイソプレン基  $-\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{---} \text{CH}_2-$ 、即ち炭素 5 個に就き二重結合 1 個宛があるものと云はれてゐる。二重結合を持つた炭化水素をベンゾールに混じ無水塩化アルミニウムを加へて處理すると所謂フリーデル・クラフツ反応に依つて縮合するのであるが、我々は以前より丁度この反応に就いて研究してゐたので、これをゴムに應用して見よう考へた譯である。即ち生ゴムをベンゾールに溶解しておいて、之に無水塩化アルミニウムを加へて常温或ひは  $40 \sim 50^\circ\text{C}$  位又はベンゾールの沸騰點で攪拌反応させて見た。

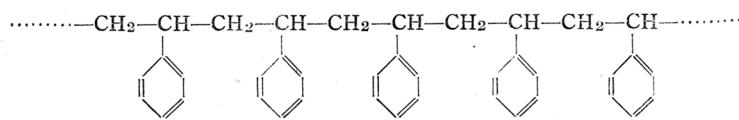
上述の如くもしゴム炭化水素の二重結合の位置へベンゾール核が 1 個宛行儀よく縮合するとすれば、出来るものはその化學構造式から見るにポリスチロールによく似てゐる。



又は



ゴム誘導體



ポリスチロール

ポリスチロールは種々ある合成樹脂の中でも特に優れた好い電氣的性質

を持つてゐるので、その價額は頗る高いのであるが非常に要望されてゐるものである。故に生ゴムからポリスチロールにまで行けばよし、たとへ行くなくても何か合成樹脂の様なものが出来れば役に立つと思つたのであるが、上に述べた様な方法で得られたものは合成樹脂の様子を呈してをり、加熱加圧して成型することが出来るが、脆いので實用にはならなかつた。然し今少し研究を續けて見たいと思ふ。

次に高分子化合物であるゴム炭化水素を分解して低分子化合物として利用する途を考へて見た。今日まで澱粉の如きを加水分解して葡萄糖とし利用する様な例が澤山あるのであるから、ゴムの場合でも、合成ゴム化學に於て重合に苦心が要る立場から見れば折角出來てゐるものも壞す様であるが、分解生成物が役に立つものならば毫も差支へない譯である。

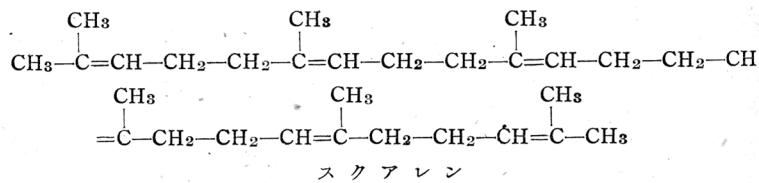
生ゴムをそのまゝ  $300^{\circ}\text{C}$  以上に加熱乾溜してやると、文獻にもある様にその90%以上が容易に低分子炭化水素として捕捉出来る。我々は又連續式に熱分解を行ふ方法裝置を考案した。

分解生成物中にはイソブレンは案外少いのであるが、この部分は精製して合成ゴム製造の際にブタデエンを重合させる技術で重合させれば或ひはもとの通りのシス型ゴム炭化水素には歸らずにその立體異性體トランスク型となり、然も分岐の多い分子となつて合成ゴムの様な耐油性其の他の優れた性質を持つたものになるかも知れないのであるが、今後の研究に俟たねばならない。

分解生成物のうちで割合多いのはデベンテン溜分である。之はそのまゝ重合させ水素添加などの處理に依り潤滑油になし得る可能性がある。我々は Paraflow と云はれてゐる様な潤滑油添加剤にする研究を行つた。Paraflow と云ふのはパラフイン炭化水素を鹽素化し、之をベンゾールに混じ無水鹽化アルミニウムの作用に依り縮合重合させたものであるが、フリーデル・クラフツ反応に於て二重結合が丁度鹽素原子と同一の作用をなす處に着目して、この鹽素化パラフインの代りに分解生成物を用ひて同様の縮合を行はしめた。豫想通りにうまく反応する様であつて、出來たもの

を減圧蒸溜に附すと種々の馏分が得られる。遺憾乍ら今日まで潤滑油としての試験をするだけの量が得られなかつたので、その成績は発表出来ないのであるが、これも今後引續いて研究したいと思つてゐる。

ゴムは炭化水素であつて何等特徴ありつかみ處のある原子團を持つてゐないので、その化學構造的研究には多大の困難を伴ふ。然し丁度鮫の肝油中に含まれてゐるスクアレン



などが之に似た構造を有してゐるから、割合に取扱ひ容易なこんな低分子化合物を模型としても研究を進めつゝあるが、スクアレン試料が不十分であり、その後入手し得なかつたので未だ十分な成績を擧げてゐないから、今日はこれ位の處で失禮させていただきたいと思ふ。

## ポリヴィニルアルコール系合成纖維に関する研究 2

# ポリヴィニルアルコール系合成纖維 製造工程中に於ける醋酸曹達の影響

陶山英成・上月榮一

## 緒 言

ポリ醋酸ヴィニル (PVOAc) のアルカリ鹼化に依りポリヴィニルアルコール (PVOH) を製造する際に、相當量の醋酸曹達 (ACONa) が生成し、其の一部はポリヴィニルアルコール中に含まれて来る。此の醋酸曹達を完全に除去するにはポリヴィニルアルコールをメタノールに浸漬し搾液する洗滌行程を多數回繰り返す事を必要とする。操作の簡単化並びにメタノールの消費を少くすると云ふ工業的立場から考へると洗滌行程を 1 回に止めるか或は全く無くする事が出來れば非常に好都合である。此の目的から先づポリヴィニルアルコール製造の際に於ける醋酸曹達の量的關係を明らかにし然る後に紡糸、熱處理行程並びに纖維の性質に及ぼす醋酸曹達の影響を観察した。

## 實驗並びに考察

### I. 醋酸曹達の定量法

ポリヴィニルアルコール纖維製造工程中に於ける醋酸曹達の影響を検べる前に先づ其の基礎と成る可き醋酸曹達の定量法を確定する必要がある。Charles B Hurd 及び William Fiedler (Ind. Eng. Chem. anal. Edit. 9, 116 (1937)) は醋酸曹達水溶液に正磷酸を加へたる後 10 時間徐々に蒸溜して溜出せる醋酸をアルカリ溶液に捕集して居るが吾々は硫酸を多量に加へて蒸溜溫度を高める事により比較的短時間で相當正確な値を得る事を確めた。蒸溜にはケルダール球、蒸溜水滴下用分液ロート及び寒暖計を附け

た三口フラスコを使用し、次の分析例に於ては試料 50c.c に對して分析用濃硫酸 20c.c を加へた。炭酸瓦斯の影響を除くために蒸溜水は一度沸騰して分析に使用した。

分析結果は第1, 第2及び第3表の如くである。第1表、10g/L 醋酸曹達水溶液の場合は純水醋酸を中和滴定して標準溶液を調製し、蒸溜時間と分析値とを比較した結果である。第2表は1g/L 醋酸曹達水溶液、第3表は紡糸浴(1g/L 醋酸曹達含有)に關する分析結果にしてこれ等の標準溶液に

第 1 表  
10g/L ACONa 水溶液中の ACONa 定量  
標準溶液 10.09g/L, 50c.c

蒸 潤 時 間	溜出量	N/10 NaOH (f=0.992)	分 析		分析濃度 標準濃度
			濃 度	g/L	
分	c.c	c.c			%
20	30	39.80	6.47	64.2	
30	50	55.80	9.08	90.0	
40	70	59.05	9.60	95.2	
60	100	60.05	9.76	96.8	
60*	70	60.45	9.84	97.5	
120	180	61.35	9.98	98.9	
180	200	61.90	10.08	99.9	

蒸溜溫度 ca 120°C, 但し \* は 135°C 迄

第 2 表  
1g/L ACONa 水溶液中の ACONa 定量  
標準溶液 1.186g/L, 50c.c

蒸 潤 時 間	溜出量	N/10 NaOH (f=0.992)	分 析		分析濃度 標準濃度
			濃 度	g/L	
分	c.c	c.c			%
60	85	7.05	1.147	96.7	
120	125	7.05	1.147	96.7	
60*	130	14.05	1.143	96.3	

\* は溶液 100c.c を 50c.c に濃縮したる後硫酸を加へて蒸溜す

第 3 表  
紡糸浴中の ACONa 定量

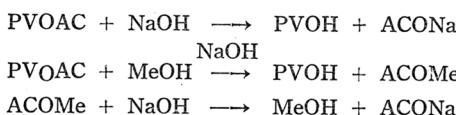
蒸溜時間	溜出量	濃硫酸 20c.c			分析濃度 標準濃度
		N/10 NaOH (f=0.992)	分析濃度 g/L	%	
分	c.c	c.c	g/L	%	
10	30	5.55	0.903	90.0	
20	50	5.90	0.960	95.7	
40	90	6.15	1.001	99.8	
60	100	6.20	1.009	100.6	

濃硫酸 10c.c の場合も略々同様の結果を得た

は再結晶後乾燥せる醋酸曹達を用ひた。蒸溜溫度を適度以上に高め且つ溜出速度を大にすればそれだけ蒸溜時間は短縮出来る譯であるが硫酸を伴つて来る恐れがあるので蒸溜溫度を 120°C 附近に保ち、徐々に溜出せしめる方が安全である。蒸溜時間は試料中の醋酸曹達の量にも依るが本實驗の範圍に於ては 1 時間で充分である。従つて下記の分析に於ては凡て 120°C, 1hr を採用した。尙ポリヴィニルアルコール中の醋酸曹達の定量に就てはソツクスレーの裝置を利用してメタノールに依り出来るだけ完全に醋酸曹達を抽出した後前述の如き蒸溜法に依り醋酸曹達を定量した。

## II. アルカリ鹼化法に依り製造せるポリヴィニルアルコール中の醋酸曹達の含有量

ポリ醋酸ヴィニルのメチルアルコール溶液中に於けるアルカリ鹼化は次の反應式に示す如く直接鹼化とエステル轉化反應とが同時に起るのであるから其の際生成する醋酸曹達の量はアルカリの使用量に依て決定される。



沈澱せるポリヴィニルアルコールを分離、搾液する際に其の一部がポリヴ

イニルアルコール中に含まれて来る譯であるが其の量は鹼化液中の醋酸曹達の濃度及び壓搾度等に關係する。

現在高根中間試験場に於て行はれてゐる鹼化の條件は次の如くである。ポリ醋酸ヴィニル (9 Kg) をメタノール 40L に溶解し、之に對して理論量の 1% の苛性曹達水溶液を加へる。鹼化液中の水分は 5% である。ポリヴィニルアルコールの洗滌にはメタノール 36 L を使用す。斯様な條件の下に得られたポリヴィニルアルコール及び濁液の組成を各々 4 回に就き分析せる結果は第 4 表の如くである。即ち鹼化後洗滌を行はざるポリヴィニルアル

第 4 表  
鹼化行程中に於ける ACONa 含有量

測定回数	1	2	3	4
溶解用 MeOH { ACONa %	0.60	0.60	0.87	0.87
	ACOME %	0.67	0.67	0.95
鹼化後壓搾度 (倍量)	1.88	1.97	1.94	2.15
生成 PVOH ACONa %	6.22(2.9)	6.83	8.17	7.02
鹼化廢液 { ACONa %	4.86(4.9)	3.30	4.15	4.88
	ACOME %	16.9(17.1)	17.3	16.4
1回洗滌後壓搾度 (倍量)	1.80	1.80	1.70	1.79
〃洗滌 PVOH ACONa %	0.98(0.29)	1.19	1.83	1.21
〃洗滌廢液 { ACONa %	0.97(0.37)	1.30	0.87	1.01
	ACOME %	1.25(1.94)	0.62	1.02
洗滌 PVOH 量 (Kg)	4.2 (4.6)	4.65	5.15	3.85

但し ( ) 内は計算値を示す

コール中には 6~8% (PVOH に對して) の醋酸曹達を含有し、1 回洗滌により 1~2% に減少してゐる。( ) 内の數値は 醋酸曹達がポリヴィニルアルコールに吸着されない場合の計算値であるが實測値の方が大きく、或る程度吸着される事を示してゐる。

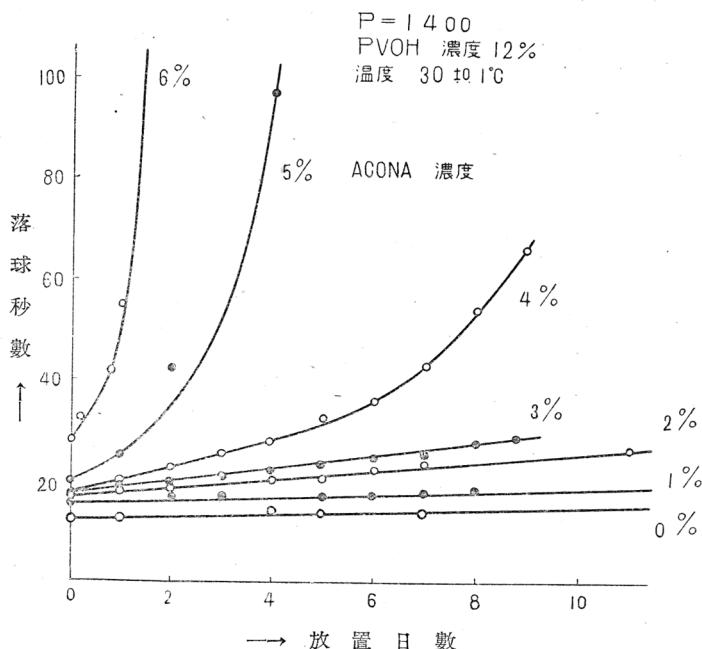
### III. 鹼化並びに洗滌廢液中の醋酸曹達の含有量

第 4 表に示した如く鹼化廢液中には醋酸曹達 3~5%, 醋酸メチル 16~17% を含有する。1 回洗滌廢液中には醋酸曹達、醋酸メチル共大體 1% を含んで居る。

#### IV. 紡糸原液の粘度に及ぼす醋酸曹達の影響

本實驗に於ては醋酸曹達を含有するポリヴィニルアルコールを使用する代りに精製せるポリヴィニルアルコール(重合度1400)を0~6%醋酸曹達水溶液に溶解して12%PVOH溶液とし、此の溶液に就て放置日數による粘度の變化を測定した。但し粘度は $5\text{s}''$ 鋼球が30°Cに於て20種落下するに要する秒數を以て表す。第1圖の如く醋酸曹達3%溶液迄は粘度が或る

第 1 圖  
PVOH 水溶液の粘度に及ぼす ACONa の影響



程度上昇するのみで(PVOH 12%は醋酸曹達を含めた全溶液に対する%)であるから水に對する PVOH の濃度は醋酸曹達の量に比例して僅か乍ら高くなる譯である。一部此の濃度の影響も考へられる)放置日數による變化は顯著ではない。粘度測定終了後實際に紡糸した結果は醋酸曹達を含有しない場合に比較して殆んど相違は認められなかつた。然るに 4%を境と

して5~6%になると急激に粘度上昇してゲル化する。

鹼化後洗滌を行はないポリヴィニルアルコールは前述の如く6~8%の醋酸曹達を含有する。之を12%PVOH水溶液とすれば醋酸曹達溶液としては1%以下である。故に鹼化後洗滌を行はずとも實際紡糸には差支へない事が判る。これはポリヴィニルアルコールの重合度1400に就てであるがより高重合度の場合に就ては目下測定中にして恐らく同様の事が結論され得ると思ふ。

#### V. 原液並びに紡糸中の醋酸曹達の紡糸並びに熱處理に及ぼす影響

ポリヴィニルアルコール水溶液を紡糸すると紡糸浴は次第に水にて稀釋せられるため常に濃縮して循環させる必要がある。従つてポリヴィニルアルコール中の醋酸曹達の濃度が次第に増加して来る譯である。之が纖維に含まれ、次の熱處理行程に於て纖維を着色せしめる原因と成る。從來アルカリ鹼化法に依り製造せるポリヴィニルアルコールは相當精製を行つても吸着アルカリを完全に除く事は困難にして之が熱處理の際の着色の原因であると考へられた。併し此の問題は李、川上氏等の紡糸原液並びに紡糸浴のPHに關する詳細なる研究（本講演集第6輯221頁）により解決された所である。工業的に簡単な方法の一つは紡糸浴に硫酸亜鉛を添加する事である。従つて本實驗に於ては紡糸浴中の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 及び $\text{ZnSO}_4$ の濃度を現在採用されてゐる濃度に近く一定とし、此の條件の下に紡糸原液並びに紡糸浴中の醋酸曹達の量を變化せしめて其の影響を觀察した。

紡糸原液としては次の如き4種類を用ひた。

- (A) 精製 PVOH に對して2%のACONaを含有せしめたもの。
- (B) 精製 PVOH に對して8%のACONaを含有せしめたもの。
- (C) 1回洗滌 PVOH, ACONa含有量0.94%（分析値）
- (D) 無洗滌 PVOH, ACONa含有量6.3%（分析値）

紡糸浴としては $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 361~386g/L,  $\text{ZnSO}_4$ 27~35g/Lの範圍に於て醋酸曹達を順次に増加せしめ、實際の分析濃度と熱處理（無緊張狀態に於て220°C, 5分間）後ホルマリン處理( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 25%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 20%,  $\text{HCHO}$

3.8%, ca 75°C, 1hr) を行つた纖維の着色度とを比較した。其の結果を簡単に總括すると第5表の如くである。

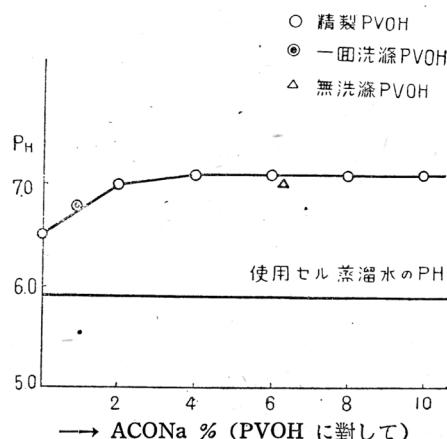
第 5 表  
ACONa の着色度に及ぼす影響

PVOH 種類	ACONa/PVOH %	A(精製)	B(精製)	C(1回洗)	D(無洗滌)
原 液	ACONa/PVOH %	2	8	0.94	6.3
	PVOH 濃 度 %	13.8	13.4	13.7	12.9
	粘 度 秒數	11.3	10.0	8.3	7.0
紡糸浴 組 成 (45°C)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/L	371~403	386~361	371	386
	ZnSO <sub>4</sub> "	31~35	28~27	33	29
	ACONa "	0~13.2	0~18.4	0~10.5	0~10.7
	(着色度)	(紡糸浴中の ACONa g/L)			
熱處理 220°C 5分	白 色	0~6.0	0~6.8	0~1.6	
	淡 黄 色	7.0~12.3	9.0~11.1	3.0~6.2	0~1.7
	黄 色	13.2	—	7.2~10.5	3.4~5.3
	褐 色	—	13.6~18.4	—	7.3~10.7

精製 PVOH に對して 2% 及び 8% の醋酸曹達を加へた (A) 及び (B) の場合は殆んど大差なく、醋酸曹達の着色に及ぼす影響は比較的緩慢である。然るに 1 回洗滌 (C) 及び無洗滌 (D) の場合は (B) に比較して PVOH に對する醋酸曹達の含有量が小なるにも拘らず紡糸浴中の醋酸曹達の比較的低い濃度に於て着色し易く

(D) は特に顯著である。從つて此の場合には醋酸曹達よりも寧ろ PVOH 中に吸着されてゐると思はれるアルカリが着色の主原因となるのではなからうかと考へ次の實驗を行つた。即ち精製 PVOH に醋酸曹達を加へた溶液と 1 回洗滌 PVOH 並びに無洗滌 PVOH 溶液の PH を同一條件に於て比

第 2 圖  
PVOH 水溶液 (5%) の PH



較した結果第2圖の如く吸着アルカリに依るPHの變化は認められなかつた。吸着アルカリの作用であるとしても極めて微量のアルカリである事が推定される譯であるが確かな事は今後の研究に依る外はない。

次に斯様にして得られた纖維の強伸度を測定した結果は第6表の如くで

第 6 表

ACONa の強伸度に及ぼす影響

紡糸浴 ACONa (g/L)	着色度	織度 (d)	乾燥強度 (g/d)	乾燥伸度 (%)	濕潤強度 (g/d)	濕潤伸度 (%)	乾 濕 強度比 (%)
精製 PVOH の場合							
0	白 色	1.83	2.74	24.0	2.00	28.7	73.0
〃	〃	1.82	2.96	20.6	2.13	24.7	72.0
(A) 精製 PVOH に對して 2% の ACONa を含有せしめた場合							
0	白 色	1.66	2.71	24.9	2.33	32.8	86.0
2.2	〃	2.19	2.64	24.5	2.11	30.6	79.9
4.0	〃	1.38	2.80	20.2	2.48	23.8	88.6
7.0	淡黄色	2.20	2.28	29.4	1.81	34.8	79.3
10.4	〃	1.80	2.26	22.7	1.81	27.6	80.0
13.2	黃 色	1.97	2.34	25.1	1.54	31.9	65.8
(B) 精製 PVOH に對して 8% の ACONa を含有せしめた場合							
0	白 色	2.12	2.69	27.6	1.82	34.7	67.7
3.5	〃	1.33	3.24	24.3	2.35	32.5	72.5
6.8	〃	1.18	3.47	23.3	2.69	29.5	77.6
9.0	淡黄色	1.44	2.82	21.0	2.12	27.4	75.2
13.6	褐色	1.50	2.13	21.9	1.53	24.3	71.8
15.9	〃	1.90	0.85	32.2	0.65	34.3	76.5
(C) 1回洗滌 PVOH, ACONa 含有量 0.94% の場合							
0	白 色	1.85	2.51	22.4	1.90	22.8	75.7
4.0	淡黄色	1.94	2.25	21.0	1.57	22.0	69.8
5.1	〃	1.91	2.13	21.7	1.50	23.8	70.5
7.2	黃 色	1.73	2.07	18.4	1.48	22.9	80.5
8.0	〃	1.74	1.97	18.3	1.20	25.5	61.0
10.5	〃	1.71	1.79	24.1	1.22	25.6	68.0
(D) 無洗滌 PVOH, ACONa 含有量 6.3% の場合							
0	淡黄色	2.52	1.69	20.4	0.92	24.0	54.4
3.4	黃 色	2.29	1.53	20.6	1.07	20.4	70.0
5.3	〃	1.89	1.38	19.1	0.84	24.5	61.0
7.3	褐色	1.99	1.30	22.9	0.82	25.3	63.0
10.7	〃	1.98	1.28	21.5	0.74	23.9	57.7

ある。但し原液並びに紡糸浴は第5表に示した通りにして其の他の條件は大體同一である。(A) (B) (C) (D) 凡ての場合に於て紡糸浴中の醋酸曹達が増加するに従ひ換言すれば纖維の着色度の増加と共に僅か乍ら強度が減少する傾向が見られる。併し此の場合に於ても四つの場合を相互に比較すると1回洗滌(C)の場合は左程顯著ではないが無洗滌(D)の場合は強度が格段に低下してゐる。捲縮纖維である事(捲縮の程度に依り、強度は或る程度相違する)及び使用せるPVOHの粘度が4種類とも全く同一ではない事を考慮に入れても(D)の強度低下はあまりに大きいと考へられる。即ち此の場合に於ても前述の關係と全く同様の傾向を示してゐるのである。

### 結論

1. 醋酸曹達の蒸溜法による分析法を確定し、之に基づき鹹化並びに洗滌行程中に於ける醋酸曹達の量的關係を明らかにした。
2. 重合度1400のPVOH水溶液を用ひ、30°Cに於て醋酸曹達の粘度に及ぼす影響を觀察した結果醋酸曹達水溶液として3%迄は紡糸に差支へ無い事が判つた。無洗滌PVOHは前の分析結果によりPVOHに對して6~8%の醋酸曹達を含んでゐるから水溶液としては1%以下となる。従つて此の點からは洗滌行程を必要としない。
3. 纖維の着色度並びに強度に及ぼす影響に就ては醋酸曹達自身の影響は比較的弱く、1回洗滌或は特に無洗滌PVOHに於ては寧ろ吸着されてゐる微量のアルカリが大なる影響を與へる様である。併し1回洗滌PVOHに於ては紡糸浴中の醋酸曹達約5g/L迄は現在の紡糸條件の下に於ても白色乃至淡黃色の纖維が得られ、其の強伸度は捲縮纖維としては精製PVOHの場合に比較して左程遜色は認められない。無洗滌PVOHの場合は紡糸浴中の醋酸曹達0~1.7g/Lに於て淡黃色の纖維が得られるにしても強度は相當低下してゐる。

要するに現在の如き條件の下に於てはポリヴィニルアルコールを少くとも1回はメタノールにて洗滌する事が望ましい。而してメタノールに依る洗滌を全く無くするには尙今後の研究に俟たねばならぬ。



### ポリヴァニルアルコール系合成纖維に關する研究 3

## ポリヴァニルアルコール纖維の紡糸

川 上 博

昨年の本會に於て我々は重合度約1400のポリヴァニルアルコールを原料とし、その水溶液の紡糸に關し主としてガイドに依る緊張紡糸及びボビン間の延伸紡糸に就いて報告し、ガイドに依る緊張とボビン間の延伸とを併用する時は $5.89\text{g/d}$ と云ふ非常に強力な、しかも伸度17%以上の優秀な纖維の出来る事を報告したのである。

今回は纖維を構成する分子の重合度がその纖維の諸性質に如何なる影響を及ぼすかと云ふ事を確めるべく實驗を行つた。即ち度度報告した如く重合度1400程度のポリヴァニルアルコールを用ふる時は極く簡単に3~4.5 g/dと云ふ強力な纖維が得られるのであるが、これは分子が真直ぐに伸びてゐるものと考へる場合纖維素重合度の約700に相當し、現在普通に紡糸されて居る人絹、スフの250前後の重合度に比べて分子の長さが遙かに長い事になるのである。然るに纖維を構成する分子の重合度がその纖維の諸性質に種々影響する事は色々の方面から確かにになってゐるが、最近の井上、森田兩氏のメタクリル系合成纖維に關する報告等に於ても明瞭に此等の關係が示されてゐる。斯の如く纖維の性質が重合度に相當依存すると云ふ事が明らかになりつゝある現在、或高分子物質が合成された場合、それが纖維に適するか否かを見るには少くとも種々重合度のものにつき紡糸實驗を行ひ、その纖維の性質を検討しなければならない。斯かる見地から見た場合ポリヴァニルアルコール系合成纖維が合成纖維の内最も優秀な纖維の一つであればある程重合度と纖維の性質との關係を出来るだけ明瞭にし、その優秀性の原因を検討し纖維の性質改善に資しなければならない事は言ふ迄もないのである。この意味に於て本研究を始めたのである。

本實驗に用ひた重合度の異なるポリヴァニルアルコールは別に分別沈澱

等の手段を用ひたのではなく、現在我々がポリヴィニルアルコールの製造に使用してゐるポリ醋酸ヴィニルの重合度が不均一で種々の重合度のポリヴィニルアルコールが得られるので、ポリヴィニルアルコール製造時に於ける多數の製品中から粘度測定により分けたものである。次に使用した試料の重合度を示す。

第 1 表  
試 料 の 重 合 度

$[\eta_{sp}/C]_{C \rightarrow 0}$	0.034	0.055	0.068	0.083	0.094
平均重合度	427	882	1205	1626	1954
相當せる纖維素重合度	211	432	591	797	958

重合度の測定は 30°C で行ひ櫻田先生の次式

$$[\eta_{sp}/C]_{C \rightarrow 0} = K_m \cdot P^{\frac{2}{3}} \quad \text{但し } K_m = 0.6 \times 10^{-3}$$

を用ひ計算した。表には比較のために相當せる纖維素重合度をも示した。即ち我々が本實驗に用ひたポリヴィニルアルコールの平均重合度は纖維素重合度にして 200~1000 であり最高は木綿のそれに迄近いのである。

然らば重合度と纖維の諸性質の關係を如何なる方法で闡明すべきであるか？ 一口に紡糸と云つても複雑でありしかく簡単でないのである。まして一列の紡糸實驗のみでは等の關係を明らかにする事は困難であり、各重合度のもの夫々に就いて多數の詳細な實驗を行ひ、それ等の總合結果から吟味考察すべきであるが、我々は便宜上その一方法として紡糸原液粘度、凝固浴組成と共に一定になし紡糸時に最も影響があると考へられるガイドに依る緊張紡糸及びボビン間の延伸紡糸について實驗を行ひ、又後處理の影響に就いてもかなり詳しい實驗を行つたのである。以下は等に關し報告する。

### 1) 緊張及延伸紡糸

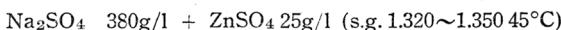
緊張及延伸度が纖維の強伸度に明らかに影響する事は屢々認められるところであり、我々は次の如き條件で紡糸實驗を行つた。

(1) 紡糸原液濃度及粘度

平均重合度	427	882	1205	1626	1954
濃 度 (%)	25.2	17.0	13.7	11.0	8.9
粘 度 (秒)	9.4	9.4	10.4	10.2	8.9

紡糸原液濃度を一定にする事が望ましいのであるが、斯かる重合度範囲に於ては到底困難であり粘度を一定にする方法を選んだ。粘度は落球法により 30°C, 20cm を落下する  $1\text{s}''$  鋼球の秒數である。原液は相當安定であるが重合度 427 のものは 1 日後 (30°C) でゲル化した。

(2) 凝固浴組成



(3) 浴 溫  $45^\circ\text{C}$

(4) 浴 長 100cm

(5) 紡糸口金 50孔  $0.09\text{mm}^\phi$

(6) ガイド角度 (度)

$$\alpha = 0, 45, 90$$

(7) ボビン間の延伸度 (%)

$$0, 13, 30, 53, 80, 118$$

(8) 紡糸速度 50m/分

(9) 織 度 約2~3テニール

(10) 後 處理

熱處理 :  $215 \pm 2^\circ\text{C}$  8分 (緊張)

フォルマリン處理 : 第 1A 浴  $70 \sim 75^\circ\text{C}$ , 60分

a) ガイドに依る緊張紡糸

紡糸時のガイド効果はつとに指摘されてゐるところであり、我々は各種重合物の紡糸原液に就いてガイドの角度を 0, 45, 90 度に變化せしめ紡糸した。その結果は第 1, 2 圖に示す如くである。

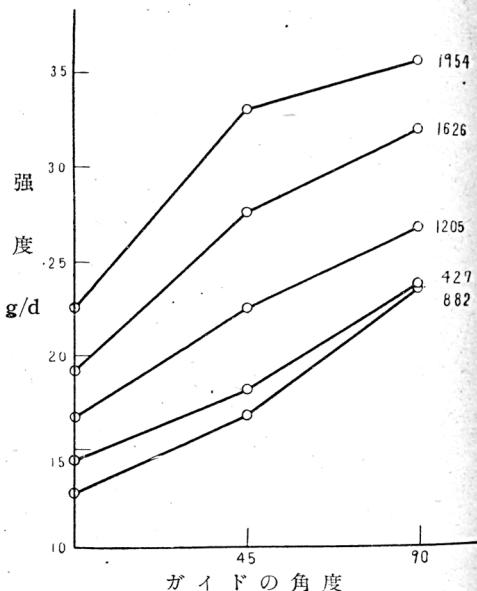
圖に見られる如く強度は重合度の高くなるにつれて増大し、伸度も亦増加して居る。又各重合物共に緊張度の影響は明瞭であり、緊張度の増す事に依り強度は著しく増大し伸度は減少するのである。この場合重合度の相當高い、即ち 1205 以上の纖維の強度が割合に低い値を示してゐるのは紡糸する際  $P=427$  のものに基準をおいた事に原因し、適當な條件で紡糸す

れば強力な纖維が得られる事は度々報告した通りである。

b) ポビン間の延伸紡糸  
次に我々は実験室用低温延伸紡糸機を用ひ第2ポビンの速度を50m/分に一定になし、ガイドの角度を0度にし種々の延伸度で紡糸を行つた。その結果は第3, 4図に見る如くである。

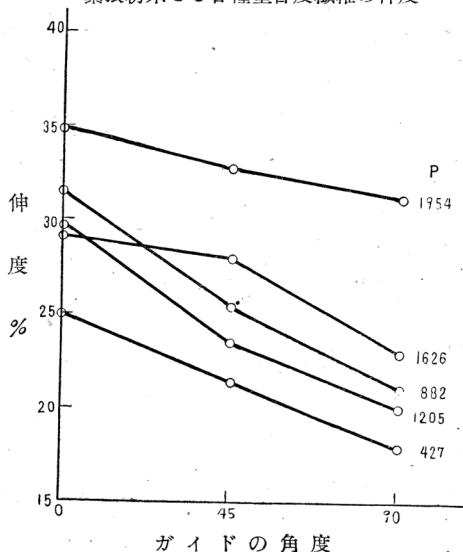
圖に見る如くこの場合もa) の緊張紡糸と全く同様に延伸度の増加に依り强度

第1圖  
緊張紡糸せる各種重合度纖維の强度



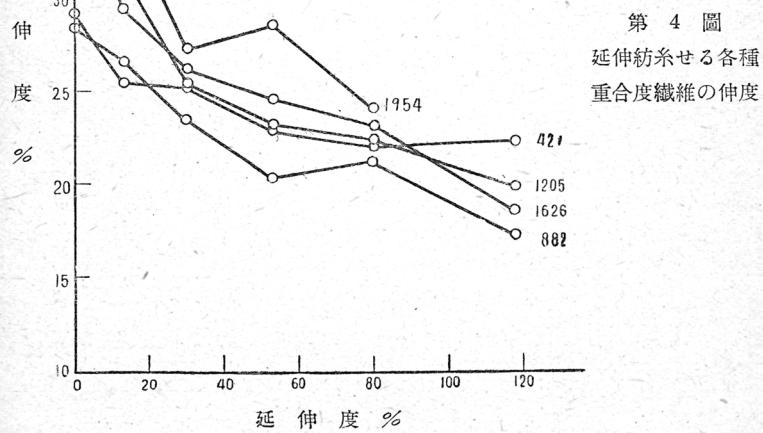
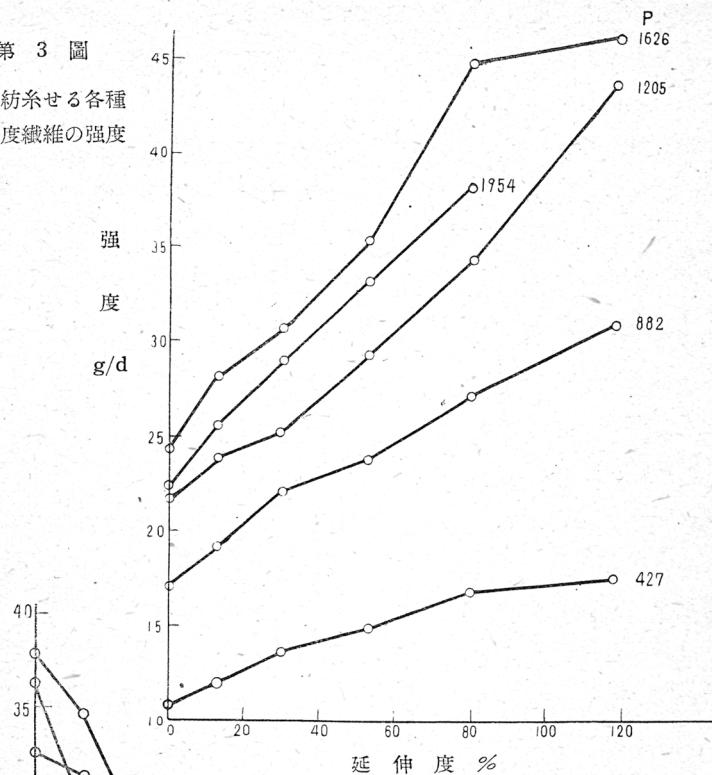
第2圖

緊張紡糸せる各種重合度纖維の伸度



は増大し、伸度は減少するのであるが、重合度の影響に於ては  $P=1954$  だけが異なる傾向にあるのである。即ち一般には重合度の高くなるにつれて强度は増大するのであるが  $P=1954$  の纖維のみは逆に  $P=1626$  のものより低くなつて居り、この事は興味ある問題を提出して居る。これは後に述べる如く纖維の屈曲强度及びヤング率等と關連考察す

第 3 圖  
延伸紡糸せる各種  
重合度纖維の強度



る場合、本実験に使用した凝固浴では凝固時に分子が相當屈曲した儘凝固し延伸によりて分子の状態が真直ぐになり難く、その爲に强度低下を示すものと思はれる。

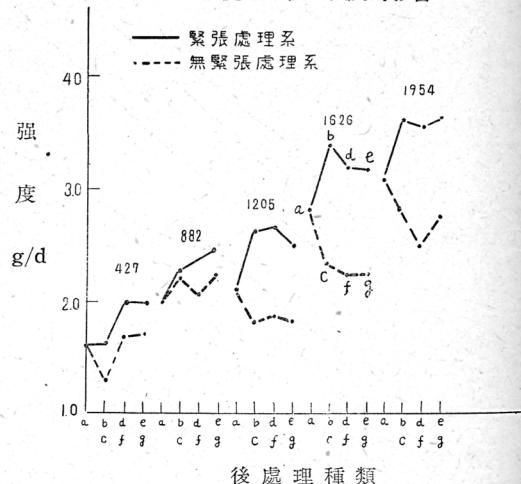
以上各種重合度のポリビニルアルコールを用ひ緊張、延伸紡糸した結果に就いて見る場合

重合度の影響は相當に顯著であり重合度の増加と共に強伸度がよくなる事が分る。

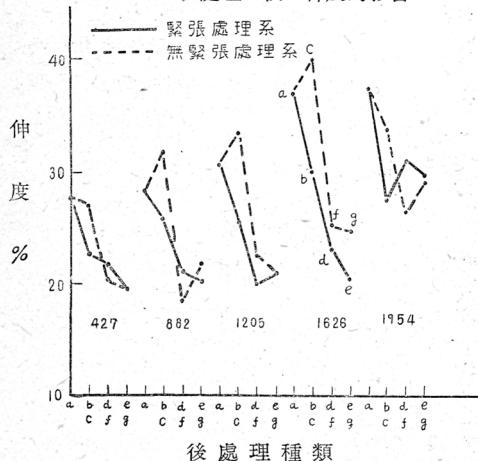
## 2) 後處理種類の影響

「合成一號」製造中熱處理する場合、緊張熱處理すれば無捲縮の、無緊張熱處理すれば捲縮を有す

第5圖 緊張紡糸せる各種重合度纖維の後處理に依る強度的影響



第6圖 緊張紡糸せる各種重合度纖維の後處理に依る伸度的影響



る纖維が得られる事は度々報告されたところである。我々は各種重合物を同一條件にて、即ちガイドの角度を90度にして緊張紡糸した纖維を次の如き7種類の硬化處理を行ひ、その強伸度を測定した。結果は第5, 6圖に示す如くである。

- 後處理: a) 無 處理  
 b) 緊張熱處理 ( $215 \pm 2^{\circ}\text{C}$  8分)  
 c) 無緊張熱處理 ( $215 \pm 2^{\circ}\text{C}$  5分)  
 d) b) + 緊張フォルマリン處理 (第1A浴  $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$  60分)  
 e) b) + 無緊張フォルマリン處理 ( // // )  
 f) c) + 緊張フォルマリン處理 ( // // )  
 g) c) + 無緊張フォルマリン處理 ( // // )

但し a), b) 繊維のデニールは d) より, c) のそれは g) よりの値を用ひ強度を出した。

圖に於て實線は緊張熱處理系 (b, d, e), 點線は無緊張熱處理系 (c, f, g) を示す。最初に強度であるが, 第5圖に見られる如く各重合度のもの共に熱處理を緊張状態で行ふか, 或は無緊張状態で行ふかに依りて強度が決定される事である。後處理の種類に依る影響としては無處理纖維の強度がこれを緊張熱處理, フォルマリン處理したものより低くなつて居り, フォルマリン處理によりては大して變化はしない様である。

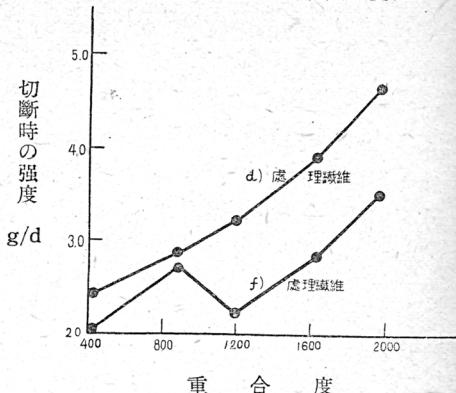
即ち熱處理する状態に依りて強度は決定され, これをフォルマリン處理する場合緊張で行つても無緊張で行つても大差なく, この事はフォルマリン處理を工業的に行ふ場合便利である。尙無處理纖維の強度が低いのはその吸濕性の大なる爲と考へられる。

次に伸度であるが第6圖に於て明らかな事は無處理及び熱處理纖維の伸度がフォルマリン處理したものに比べて非常に大きい事であり, 特に無緊張熱處理纖維の伸度が大きいと云ふ事は後に述べる纖維の切斷時の強度より明らかに如く熱處理時に纖維が收縮したものと考へられる。尙フォルマリン處理に依りて伸度が著しく低下する原因は種々考へられるが, それは種々アセタール化した纖維について詳しく測定しなければ考察を試みる事は出來ないのであつて今回は省略する。我々は d) 處理した纖維と g) 處理した纖維に就いてその切斷時の強度を求め第7圖に示した。

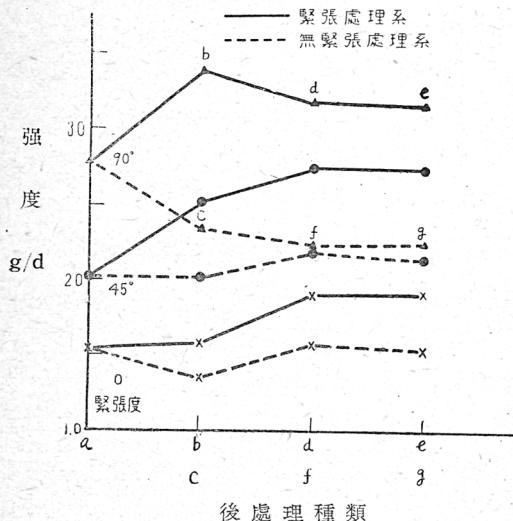
圖にて明らかな如く無緊張熱處理纖維は緊張熱處理纖維に比べてその強度は勿論, 切斷時の強度も非常に低下するのであつて, 纖維が收縮し分子

の配列が悪くなつて、その爲に强度が低下したものと考へられる。即ち無緊張熱處理する場合分子の配列は或程度悪くなるのである。以上は同一條件にて紡糸した各種重合度纖維の後處理による影響をしらべたのであるが、緊張度の変化した場合についても同様な実験を行ひ、こゝには  $P=1626$

第 7 圖 各種重合度纖維の後處理に依る切斷時强度の變化



第 8 圖 各種緊張紡糸せる  $P=1626$  繊維の後處理に依る强度の影響



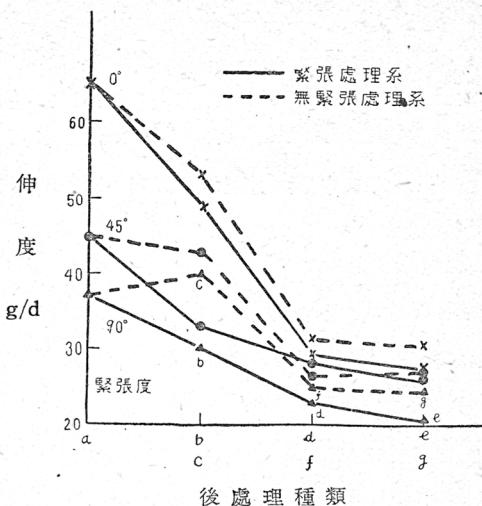
のものに就いてのみ報告する。

第 8,9 圖はその結果であり、この場合も無緊張熱處理する事により著しく强度は低下するのである。然して緊張度の強いもの程强度低下は激しい様であるが明瞭に緊張度の強いもの程强度は高く、尙ガイト 0 度の緊張熱處理纖維の强度よりも良好である。

切斷時の强度は第 10 圖に示す如くでありこの場合も無緊張熱處理により分子の配列は悪くなつてゐるものと考へられる。是等に關しては顯微鏡的、X 線圖的に調べる積りである。

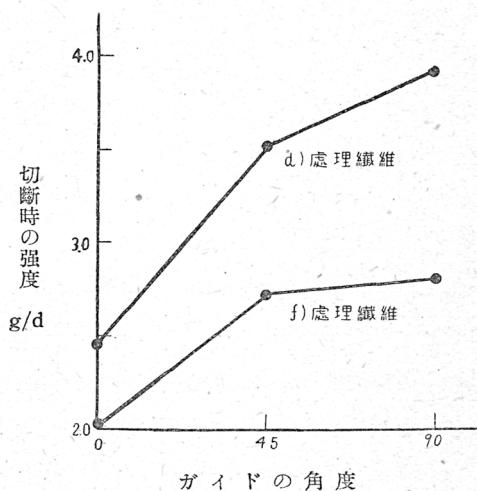
第 9 圖

各種類緊張糸糸せ  
る P=1626 繊維の  
後處理に依る伸度  
的影響



第 10 圖

各種緊張糸糸せる  
P=1626 繊維の後  
處理に依る切斷時  
の強度



次に我々は先に述べた無緊張熱處理系纖維に就いてその捲縮率及捲縮の彈性度を測定した。測定法は

$$A) \text{ 捲縮率} = \frac{B - A}{B} \times 100 \text{ \%}$$

A : 初張力 5mg を掛けた纖維長

B : デニール當り 50mg 荷重し引伸した全長

$$B) \text{ 捲縮の弾性度} = \frac{B-C}{B-A} \times 100 \%$$

A : 初張力 5mg を掛けた纖維長

B : デニール當り 50mg 荷重し 1 分間放置後の全長

C : 除重後 1 分間放置初張力を掛けた纖維長

によつた。尙フォルマリン處理した纖維は蒸熱を行ひ捲縮を回復せしめて試験に供した。

第 2 表

同一條件にて緊張糸せる各種重合度纖維の

捲縮率及その弾性度 (ガイドの角度90度)

後處理種類

重合度	c	f	g
427	A 2.67	2.56	2.73
	B 57.1	—	69.3
882	A 6.04	4.34	5.54
	B 63.8	—	73.7
1205	A 11.3	11.4	13.8
	B 59.1	—	56.7
1626	A 9.7	13.8	10.1
	B 56.7	—	66.3
1954	A 17.4	13.1	14.7
	B 56.0	—	54.6

表にて明らかな如く P=427, 882 の纖維はより高重合度の纖維に比し捲縮率は非常に悪く P=1205, 1626, 1954 の纖維にては大差はないのである。捲縮の弾性度に於ては殆んど大差なく明瞭な關係は認められない。又後處理による影響も認められず、即ち無緊張熱處理により一度捲縮を賦與すればこれを緊張状態でフォルマリン處理しても蒸熱を施せば元の捲縮を回復するのであつて、如何にポリヴィニルアルコール系合成纖維の捲縮が蒸熱によつてよく回復するかと云ふ事が分るのである。以上は重合度の影響であるが捲縮と緊張度の關係はどうであるか。

第3表は相當に捲縮する重合度のものに就いて行つた結果であり、各重合度の纖維共に緊張度の強い程捲縮は良好である。即ち強度的には緊張度

の強いもの程强度低下が著しいのであるが、捲縮率に於てはより良好となつてゐる。然らば强度が低下しなければ捲縮の良好なものは得られないかどうかと云ふことはそう簡単に言明する事は出来ないのであつて將來に残された問題である。尙捲縮の彈性度は捲縮率の悪いものゝ方が幾分良好である。第3表に於ける後處理は g) 處理を行ひ、試料は蒸熱後測定したのである。

第 3 表  
種々の緊張糸せる纖維の捲縮率及その彈性度

重合度	緊張度 (ガイドの角度)	捲縮率 (%)	同彈性度 (%)
1205	0	4.9	58.0
	45	9.3	68.4
	90	13.8	56.7
1626	0	3.7	73.9
	45	12.7	63.0
	90	10.1	66.3
1954	0	5.7	61.7
	45	8.2	58.0
	90	14.7	54.6

### 3) 同一條件にて糸せる各種重合度纖維の諸性質

次にガイドの角度を 90 度にして緊張糸せる各種重合度の纖維を緊張状態で熱處理、フォルマリン處理した無捲縮纖維と、無緊張状態で熱處理、フォルマリン處理した捲縮纖維とに就いて種々の性質を測定し比較を試みたのである。第4表に於ては乾濕強伸度、捲縮率、捲縮の彈性度、屈曲強度、摩擦強度、ヤング率等を示した。

第 4 表  
同一條件にて糸せる各種重合度纖維の諸性質

重合度	テニール 強力 (g)	強 度 (g/d)	乾 燥 (%)	乾 燥 (g/d)	湿 潤 (%)	湿 潤 (g/d)	W/D (%)	捲縮 強 度 ×100 (%)	捲縮 伸 長 (%)	同 彈 性 度 (%)	ヤン グ 率 (kg/mm <sup>2</sup> )	屈曲強度 1g 1g 0.5g	摩擦強度 1g 0.5g
A) 無捲縮纖維													
427	2.11	4.08	1.98	21.7	1.26	18.2	63.6	—	—	1070	13	171	216 725
882	1.98	4.70	2.37	21.1	1.84	21.9	77.6	—	—	1190	327	3.860	940 4.010

1205	2.61	7.03	2.69	20.0	2.04	27.3	75.9	—	—	1040	1.144	17.050	1207	3.366
1626	2.54	8.13	3.20	23.0	2.60	29.8	81.2	—	—	670	3.490	70.000	<644	19.846
1954	2.32	8.26	3.56	31.1	2.72	31.5	76.4	—	—	615	915	14.370	859	18.482
B) 捲縮纖維														
427	2.13	3.64	1.71	19.6	1.02	18.2	60.0	2.73	69.3	840	26	180	14	1.155
882	2.06	4.65	2.26	21.7	1.63	27.0	72.2	5.54	73.7	635	810	4.330	442	1.552
1205	3.18	5.81	1.83	21.0	1.34	22.9	73.2	13.8	56.7	362	1.405	14.500	1.397	8.737
1626	2.96	6.70	2.26	24.7	1.63	34.7	72.2	10.1	66.3	202	3.350	—	690	5.657
1954	2.57	7.05	2.74	29.1	2.06	33.4	75.2	14.7	54.6	236	1.260	—	635	15.142

先づ強伸度であるが前に述べた如く乾燥強度は捲縮の有無にかゝらず重合度の高くなるに従ひ増大し、濕潤強度に於ても同様の傾向が認められるのであるがW/D強度比に於ては明瞭な關係がなくP=427の纖維のみがかなり劣つてゐるのであるが尙60%以上である。伸度は乾濕共に重合度の高くなるにつれ増大してゐる。

次に捲縮率であるが、低重合物に於ては殆んど捲縮しないのであつて、少くとも1000以上の重合度を有する事が必要であり、それ以上の重合度に於ては左程顯著な相違は認められない様である。捲縮の彈性度に於ては大差はない。

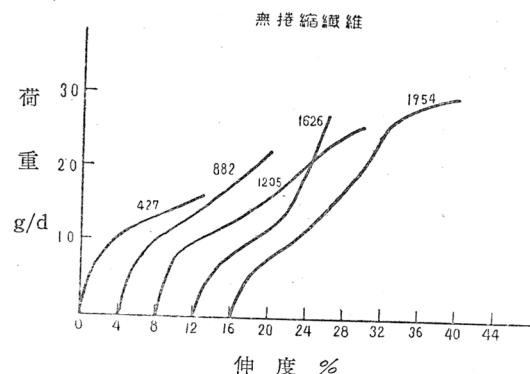
次に耐久力と最も關係深いと考へられる屈曲強度であるが、これは明瞭に重合度によつて相異し、荷重1g, 0.5g何れの場合も高重合物になるに従ひ屈曲回数は著しく増大し、重合度の影響を明らかに示してゐるのである。唯P=1954の纖維がP=1626のそれより悪い結果を與へてゐるのであつて延伸紡糸の際の強度低下と關連し興味ある問題である。尙P=427の纖維の屈曲強度は非常に劣り、市販ス・フ程度であるが重合度1626のものが重合度427のものに比べて2桁も屈曲強度の回数が大きいと云ふ事は如何にポリヴィニルアルコール系合成纖維の屈曲強度が重合度に依存してゐるかを分るのである。これより考へるとヴィスクース法人造纖維に於ても高重合物の紡糸が完成された場合、屈曲強度は現在のス・フより遙かに良くなるだらう事が推測され、且つ重合度の高い木棉の屈曲強度がス・

フのそれに比べて遙かに大きい事と併せ考へる時、この推測は愈々確實性を増して来るわけである。

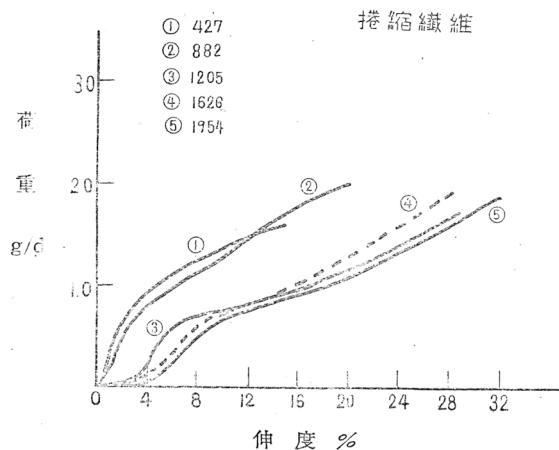
次に摩擦強度であるがこれも相當に重合度に依つて影響されるのであるが屈曲強度の場合程顯著でない。この場合に於ても  $P=427$  の纖維は可なり悪い様である。

次にヤング率であるがこれは重合度の高くなるにつれて低下してゐるのである。この事は次の荷重一伸度曲線からも分る如く緊張が充分に有効でなく分子配列が悪くなつた爲と考へられ、これは伸度の大きい事からも明らか

第 11 圖 同一條件にて緊張紡糸せる各種重合度纖維の荷重一伸度曲線



第 12 圖 同一條件にて緊張紡糸せる各種重合度纖維の荷重一伸度曲線



かである。

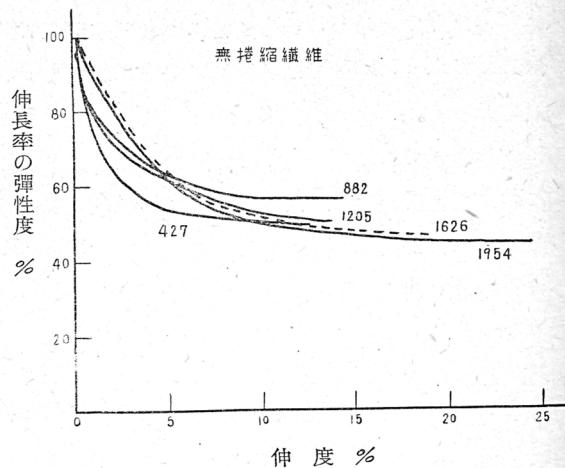
尙捲縮纖維のヤング率は無捲縮纖維に比べて約1/4に低下し從來の報告と一致する。

次に纖維の彈性的性質であるが、我々は重合度の相違により

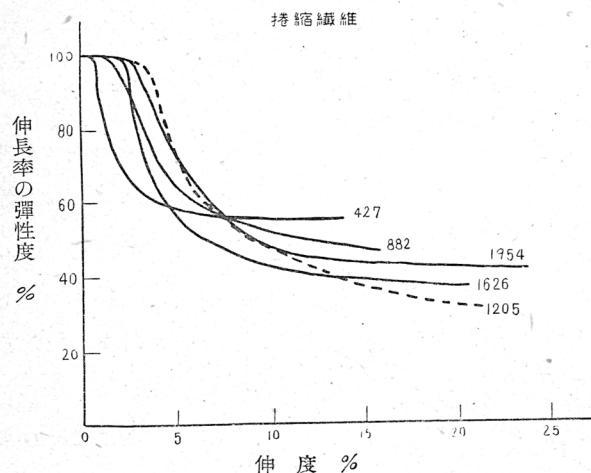
相當影響される事を豫想してゐたのであるが、捲縮の有無にかくはらず重合度の影響はさして明らかでなくたゞ  $P=427$  の纖維が最初の伸度の低い部分に於てやゝ劣つてゐる様である。

次に我々は屈

第 13 圖 同一條件にて緊張紡糸せる各種重合度纖維の伸長率の彈性度



第 14 圖 同一條件にて緊張紡糸せる各種重合度纖維の伸長率の彈性度



曲强度に關し  
詳しきなる實驗  
を行つた。第  
4表に於て重  
合度の屈曲強  
度に及ぼす影  
響が可なり著  
しい事を示し  
たのであるが、  
この表に於て  
は屈曲强度の  
増大と共に纖

維の強度、強力も著しく増大してゐるのであり、果して重合度のみが屈曲强度に影響してゐるかどうかは疑問である。第5表には  $P=1205$  の無捲

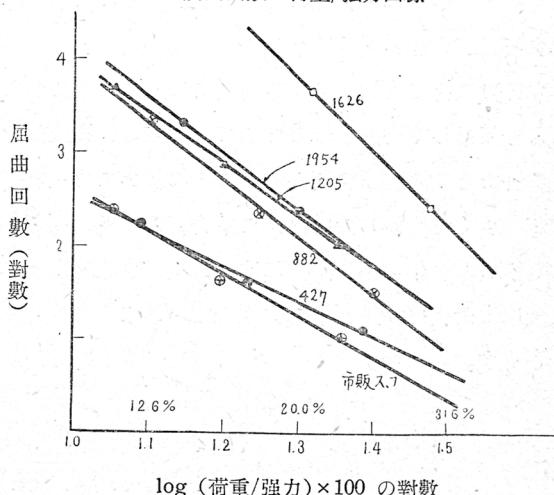
縮纖維に就いて強力の異なる纖維の屈曲強度を測定したのである。表にて明らかなる如く強力の増大につれて極めて明瞭に屈曲強度はよくなり、これは荷重/強力比によつて屈曲強度に差異を及ぼす事を示すものであつて、重合度の影響を或程度確めるためには荷重/強力比を一定にしなくてはならないと思はれる。

第 5 表  
 $P=1205$  の纖維の強力と屈曲強度

デニール	強 度 g/d	伸 度 %	強 力 g	屈曲強度 1g	荷重/強力比 %
2.67	1.14	32.6	3.04	60	39.2
2.83	2.07	25.2	5.85	1050	17.1
2.61	2.69	20.0	7.03	1144	14.1

そこで我々は各種重合度の無捲縮纖維に就いて強力が大體同様な纖維をとり 0.5g, 0.7g, 1.0g の荷重をかけ屈曲強度を測定したのである。その結果は第 6 表、第 15 圖に示す如くであり斯かる方法に依り 比較しても尚重合度の高いものの方より優秀な結果を與へるのであつて、 $P=1954$  のものを除いて重合度の影響は非常に明瞭に示されるのである。第 15 圖に於ては比較のため市販ス・フ(古川氏、昨年本講演會發表の Data)の値を示したのであるが、大體  $P=427$  の纖維と同様な傾向にある。

第 15 圖 強力の大體同様な各種重合度纖維の屈曲回数—荷重/強力曲線



log (荷重/強力) × 100 の対数

第 6 表  
强力の大體同様な各種重合度纖維の屈曲強度

重合度	デニール	伸 度	強 力、	屈 曲 強 度			
				%	g	0.5g	0.7g
428	2.11	21.7	4.18		171	40	13
882	1.67	18.8	3.96		2.300	233	32
1205	2.63	29.7	4.41		5.050	758	110
1626	2.44	29.8	3.39		—	4.650	254
1954	2.22	34.9	5.00		—	2.030	243
市販ス・フ	1.58	18.1	4.41		246	43.7	10.8

以上我々は種々の重合度の異なるポリヴィニルアルコールを用ひ大體同一條件にて紡糸し、纖維の諸性質を測定、重合度と諸性質の關係に就いて研究を行つたのであるが纖維を構成する分子の重合度により纖維の諸性質が著しく異なる事を認めたのである。即ち強伸度、屈曲強度、摩擦強度、捲縮性、特に屈曲強度に於て顯著であり、これ等の性質が實際の耐久力と關係深いだらう事を考へる時、高重合度分子の紡糸は益々重要であると考えられる。既に幾回も報告した如くポリヴィニルアルコールが本質的に優秀な纖維を形成するに都合のよい高分子化合物である事は云迄もないが、その屈曲強度等がス・フ等に比べて遙かに優れてゐる點あたりは重合度に起因する事が大きいと思はれる。

尙本實驗に於ては紡糸條件を一定にしたのであるが重合度の相違により凝固力も甚だしく異なるのであつて、各重合物に適した紡糸法も亦自から異なる筈であり、各重合度のもの夫々に就いて詳細なる研究を行ふべきであるが、少くとも本實驗結果から重合度の影響は明らかに認められ、より優秀な性質の纖維を得るためににはより高重合物を用ふべきであらうと思ふ。

最後に本研究は櫻田、李兩先生の御指導によるものにて、こゝに厚く感謝致します。

# ポリヴィニルアルコールと 蛋白質との混合紡糸

隅田武彦・朝枝 孝

## 緒 言

ポリヴィニルアルコール (P.V.A.) 繊維の品質改良に當り、重要ななる一部門として其の染色性の改良が問題となつて來る。即ち纖維の所謂動物質化の意味に於て、更に其の觸感の改良、其のコストの低下といふ點より P.V.A. に蛋白質を混合紡糸する事は充分意義がある。吾々は P.V.A. に蛋白物質として牛乳カゼイン及大豆蛋白質の各を夫々混合紡糸する幾多の實験を行つたが以下之等を纏めて其の大要を報告する。

### I. P.V.A. と牛乳カゼインとの混合紡糸

#### (1) P.V.A. 牛乳カゼイン稀薄アルカリ溶液の安定度

第 1 表

##### 紡糸原液組成

試験番號	P.V.A. %	NaOH %	カゼイン %	粘度	第1日	2日	3日	4日
1	10.5	0.35	2.2	17.7	—	—	—	—
3	〃	〃	3.0	25.7	—	—	—	—
5	〃	〃	3.9	44.2	—	—	—	—
6	〃	〃	4.4	164.5	—	—	—	—
7	〃	〃	4.8	∞	—	—	白沈生ず	
8	〃	〃	5.3	∞	—	僅に白 沈生ず	完全に 沈澱	
9	〃	〃	5.7	∞	自沈生ず			

P.V.A. の水溶液と牛乳カゼインの稀薄アルカリ溶液を各 70~80°C に於て混合し、其の溶液の變化を見た。カゼインの含量の増加と共に其の程度は著しく上昇する。溶液は比較的安定でカゼイン混合量が 40% 以内に

於ては數日を経過するも常温に於ては變化を認めないが、40%以上に及ぶ時は表の如く不安定の處が現はれて来る。即ち實際問題として牛乳カゼインの場合には溶液の安定度に關しては大して心配する必要がないであらうと思はれる。

## (2) 紡糸浴組成の影響

第 2 表

試験番號	紡糸原液組成			紡糸浴組成			強度 g/d	伸度 %
	P.V.A. %	カゼイン %	NaOH %	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	MgSO <sub>4</sub> g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l		
38	10.5	1.05	0.17	343	10	—	1.33	3.77
39	〃	〃	〃	400	10	10	1.21	3.75
41	〃	〃	〃	400	30	10	1.41	3.86
44	〃	〃	〃	400	50	10	1.45	3.81
32	〃	2.10	〃	367	10	—	2.16	3.32
33	〃	〃	〃	400	10	10	1.81	2.70
35	〃	〃	〃	400	30	10	2.54	3.04
37	〃	〃	〃	400	50	10	1.96	3.63
20	〃	3.15	〃	飽和	0	—	2.13	2.78
21	〃	〃	〃	〃	10	—	2.29	3.41
22	〃	〃	〃	〃	20	—	1.96	3.13
23	〃	〃	〃	〃	30	—	2.00	3.66
								35.9

芒硝の飽和溶液に少量の ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加し諸種の組成の紡糸浴を作り其の優劣を比較した。其の結果を総合すると

(イ) ZnSO<sub>4</sub> の添加は其の量の少い間は良いが、含有量を増加するに従つて紡糸に有効でない。カゼイン量を増加するに従つて一層此の傾向が大である。

(ロ) MgSO<sub>4</sub> を添加する事は紡糸を容易にし、纖維を強くするに有効である。紡糸液中のカゼイン含有量の増加に従つて一層其の効果を發揮する。

(ハ) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加は少量の内は影響もないが、増加すると紡糸に却つて良くない。

(二) 紡糸液中のカゼイン含有量の増加と共に順次多少紡糸が困難となり、纖維の強度が減少し伸度が上昇する。

(ホ) 紡糸纖維に就て窒素含有量を測定した結果に依るに紡糸に依りカゼインの損失はない。

### (3) 热處理の牛乳カゼイン含有 P. V. A. 纖維の強伸度に及す影響

第 3 表

試験番號	紡糸原液 P.V.A. カゼ イン %	紡糸浴 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Mg SO <sub>4</sub> g/l	纖 度 d	熱處理前				熱處理後			
					乾		濕		乾		濕	
					強 度 g/d	伸 度 %	強 度 g/d	伸 度 %	強 度 g/d	伸 度 %	強 度 g/d	伸 度 %
82C	12	—	飽和	30	1.24	4.92	20.2	3.03	22.5	—	—	—
"D	"	—	"	"	—	—	—	—	—	1.41	5.64	23.1
84A	12	1.2	"	—	1.64	3.71	25.7	2.36	38.9	4.28	23.5	3.25
"B	"	"	"	—	—	—	—	—	—	1.48	4.28	23.8
"C	"	"	"	50	1.74	3.86	32.7	2.21	31.5	—	—	—
"E	"	"	"	"	—	—	—	—	—	1.40	5.12	24.3
85A	12	2.4	"	60	1.37	4.04	30.5	2.40	35.5	4.31	23.5	—
"B	"	"	"	"	—	—	—	—	—	1.56	4.76	27.7
"C	"	"	"	"	—	—	—	—	—	1.59	4.92	26.6
86A	12	3.6	"	60	1.43	4.49	27.1	3.01	27.6	3.53	27.1	—
"D	"	"	"	"	—	—	—	—	—	1.05	5.09	26.9
"E	"	"	"	"	—	—	—	—	—	1.43	4.86	28.5
												3.77
												27.9

比較的好適條件を以て P. V. A. に對し牛乳カゼイン 10~30% 含有する紡糸液を紡糸し、之に更に熱處理を施して前後の纖維の性質を比較した。結果を纏めると、

(イ) 热處理に依り乾湿兩方共其の強度が上昇し、同時に湿/乾強度比が増大する。

(ロ) 紡糸原液中 P. V. A. に對し牛乳カゼインの量が増大するに従ひ紡糸が多少困難となるが、纖維中カゼイン含有量 20~25% 程度迄に於てはカゼイン含有量が纖維の強度に及す影響は僅少である。

(ハ) 热處理に依り僅かながら黃褐色を呈する。

(4) 热處理が牛乳カゼイン含有 P. V. A. 纖維の  
軟化點及水中軟化點に及ぼす影響

第 4 表

試験 番號	カゼイン % P. V. A.	熱 處理 前		熱 處理		熱 處理 後	
		軟化點 °C	中水軟化點 °C	溫度 °C	時間 min	軟化點 °C	水中軟化點 °C
1	0	126	35~40				
1C	〃			220	10	191	100
1E	〃			230	10	203	>100
2	10	144	40~45				
2E	〃			210	10	204	100
2C	〃			220	7	184	100
2D	〃			〃	10	196	>100
2F	〃			230	10	212	>100
3	20	152	40~45				
3E	〃			210	10	212	98~100
3C	〃			220	7	209	98~100
3D	〃			〃	10	221	>100
4	30	186	60~65				
4E	〃			210	10	214	100
4B	〃			220	5	214	98~100
4C	〃			〃	7	217	>100

(軟化點及水中軟化點は 1/5 收縮點を示す)

本実験は纖維をボビンに捲きつけた儘熱處理を行つた結果であるから、纖維をボビンより放して熱處理を行へば、其必要な溫度及時間を更に低下出来得るであらう。第4表の結果から考察して

- (イ) 热處理に依り纖維の軟化點及び水中軟化點が上昇する。
- (ロ) P. V. A. に對し牛乳カゼイン量が増加するに従ひ軟化點及び水中軟化點も上昇する。從つて水中軟化點を 100°C 以上に保つに必要な熱處理の溫度及び時間を多少低下せしめ得る効果がある。

(5) 牛乳カゼイン含有 P. V. A. 纖維の染色試験

多くの染色試験をする必要があるが、差當り手元にあつた染料を以て染色を施した。染料の濃度は試料に對し 4~5

度及び時間は夫々 85~95°C, 30~60 間とした。

第 5 表

染 料 名	カゼイン/P.V.A.%				
	0	10	20	30	40
Acid Fast Yellow 3G(4%)	7	5	4	3	—
Alizarine Saphirol G(5%)	6	5	2	1	—
Acid Alizarine Green 3G(5%)	6	4	2	2	—
Acid Brown (5%)	6	5	4	2	—
Acid Anthracene Red G(4%)	6	5	4	2	1

染料の右手にある数字は染着程度を示し、1 を染着佳良、7 を殆んど染着せざる程度とし 7 つの階級に分けた。試験の結果を総合すれば本實験の範圍内に於ては

- (イ) P. V. A. に對するカゼイン含有量 20% 以上のものは大體染着良好である。  
(ロ) 染着不充分の場合は染浴中の酸濃度を少しく増加せしめる事に依り良い結果を得た。

#### (6) 摩擦及び屈曲試験の結果

充分な試験を行つてゐないが、吾々の行つた試験の範圍内に於ては、摩擦及び屈曲强度に於て

- (イ) 25% 程度迄に於てはカゼイン含有量如何に依る影響は明らかに認められない。  
(ロ) 熱處理に依る悪影響もない様に思はれる。

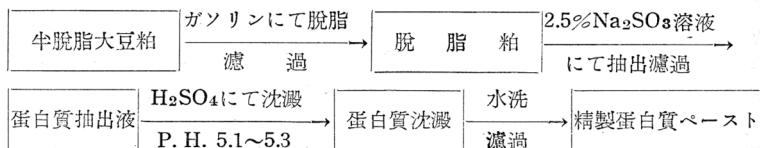
#### (7) 結 論

P. V. A. に牛乳カゼインを混合紡糸する事は、其の原液の調製が比較的容易であり、其の安定度も可成良好で且つ紡糸も簡単に行ひ得る。P. V. A. 繊維は必ず後にアセタール化を行ふ必要がある譯で、此際にカゼインの硬化も同時に行ひ得る特典があり、出來た纖維の強力も高く染色性に於ても改良せられてゐる關係上、カゼインさへ入手出來得るならば工業化が容易且つ有利であらうと考へられる。

## II P.V.A. と大豆蛋白質との混合紡糸

大豆蛋白質の原料は日本油脂株式會社の御好意に依る半脱脂大豆を使用した。蛋白質ペースト製造迄の工程は次の通りである。

第 6 表



### (1) P.V.A. と大豆蛋白質混合溶液の安定度

P.V.A. に大豆蛋白質を混合した溶液は、前の牛乳カゼインの場合と異り相當不安定であるから、此點充分検討する必要がある。安定度は混合溶液を 18°C に保ち溶液製造の日から 数へて蛋白質の分離が起り始める迄の日数を以て表した。

混合溶液を放置する時は、溶液のゲル化の起る場合、溶液が次第に透明度を失ひ白濁して来る場合、及び溶液が 2 層に分離して来る場合があり、後の二者が明らかに認められる點を以て蛋白質の分離開始點と定めた。以下諸種の場合に於ける安定度の比較試験の結果を記す事とする。

#### (イ) 蛋白質溶液を混合前に熟成するか否かの影響

第 7 表は熟成せる場合、第 8 表は無熟成の場合の混合溶液の安定度の例である。P.V.A. の濃度は 12% である。

第 7 表 (蛋白質熟成 23°C 20~23h)

試験番號	原液組成 蛋白質 P.V.A.	NaOH 0.113	グルコース 0.035											
				1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日				
4	10	0.113	0.035	粘度	4.8	4.8	—	4.8						
				P.H.	10.24	10.31	9.60	8.71						
5	20	0.226	0.071	透明度	◎	◎	○	△	腐敗					
				粘度	7.8	7.2	—	9.0	12.4	10.2				
				P.H.	11.31	11.21	10.60	10.11	9.86	9.50				
				透明度	◎	◎	○	○	△	△				

6	30	0.339	0.106	粘度	7.6	9.6	—	13.6	35.6	34.8	ゲル化
				P.H.	12.11	12.11	11.60	10.91	11.51	11.59	
7	40	0.452	0.141	透明度	◎	◎	○	○	○	○	
				粘度	14.8	52.0	ゲル化				
				P.H.	—	12.61					
				透明度	◎	◎					

註 ◎ 透明 ○ 稍透明度を失ふ △ 濁る × 乳状

第 8 表 (蛋白質無熟成)

試験番號	原液組成			1日	2日	3日	4日	5日
	蛋白質 P.V.A.	NaOH %	グルコース %					
8	0	0	0	粘度	—	—	4.4	4.4
				P.H.	—	6.69	—	—
9	10	0.113	0.035	透明度	◎	◎	◎	◎
				粘度	—	—		
10	20	0.226	0.071	P.H.	—	8.16		
				透明度	◎	×	×	×
11	30	0.339	0.106	粘度	—	—	27.6	
				P.H.	—	10.64	—	
12	40	0.452	0.141	透明度	◎	△	×	腐敗
				粘度	—	—	180	ゲル化
				P.H.	—	11.71		
				透明度	◎	○	○	腐敗
				粘度	—	—		
				P.H.	—	12.41		
				透明度	◎	○		

7 及び 8 表の結果から

- (a) 熟成を行ふ方が無熟成のものより混合溶液は一層安定である。
- (b) 混合溶液中のアルカリ含有量の多い方が少い場合より安定である。
- (ロ) 安定剤としてサリチル酸を使用の場合

第 9 表

試験番號	原液組成			1日	2日	3日	4日	5日
	蛋白質 P.V.A.	NaOH %	グルコース %					
13	10	0.452	0.035	粘度	5.5	9.3	6.7	6.5
				P.H.	12.39	12.26	12.21	12.18
				透明度	◎	◎	◎	◎

14	20	0.452	0.071	粘度	7.8	9.7	8.1	10.0	
				P.H.	12.39	12.26	12.31	12.31	12.31
15	30	0.452	0.106	透明度	◎	◎	◎	◎	
				粘度	14.4	21.5	36.2	53.0	
16	40	0.452	0.141	P.H.	11.91	11.92	11.94	11.91	12.02
				透明度	◎	◎	◎	◎	

[P. V. A. の濃度 12%, 蛋白質の熟成 18°C で 18~20 時間]

安定剤としてサリチル酸を添加する時は第9表の如く混合溶液は至つて安定である。無熟成の蛋白質を使用の場合でもサリチル酸を使用すれば尚且つ3日位は大體安定である事は便利である。然しサリチル酸を使用しても蛋白質を熟成した方が遙に安定である。

#### (ハ) 安定剤として $\beta$ ナフトールを使用の場合

第 10 表

原液組成		NaOH %	$\beta$ ナフトール %	蛋白質無熟成 分離迄の日数	蛋白質熟成 分離迄の日数
大豆蛋白質 P. V. A. %	%				
10	0.113	0.196		2	3
20	0.226	0.196		3	3
30	0.339	0.196		2	3
40	0.452	0.196		2	2

$\beta$  ナフトールを使用の混合溶液は其の透明度が幾分悪く、之を放置すれば色の異なる二層を生ずるか或は着色した斑點を生ずる。表の數字は此の様な状態に達する迄の日数を示したものであるが、之は蛋白質の分離そのものか明瞭ではないが、兎に角變調を來したものと解釋した。 $\beta$  ナフトール入りの場合は幾分溶液のゲル化が起り易い様に思はれる。其の使用量如何にも依るが  $\beta$  ナフトールの方がサリチル酸の場合より安定度促進効果は劣る様に思はれる。

#### (2) P. V. A. と大豆蛋白質との混合溶液の紡糸試験

##### (イ) 凝固浴組成の影響 其の一

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  の飽和或は濃厚溶液に  $\text{ZnSO}_4$  或は  $\text{MgSO}_4$  を 50g/l 迄添加して其の影響を見た。

第 11 表 ( $\text{MgSO}_4$  の影響)

蛋白質/P.V.A. 10%の場合 (蛋白質熟成  $23^\circ\text{C}$ , 21h.)  
(粘度 3.6sec ( $23^\circ\text{C}$ ))

試験番號	P.V. A.	Na OH	グル コース	紡糸浴			乾		濕	
				$\overbrace{\text{Na}_2\text{Mg}}^{} \text{SO}_4$		纖度	強度 g/d	伸度 %	強度 g/d	伸度 %
				%	%					
6.1	12	0.113	0.035	386	0	1.89	4.30	20.3	3.26	29.6
6.2	"	"	"	"	10	1.99	3.92	25.0	2.88	27.7
6.3	"	"	"	"	20	1.89	4.43	21.2	3.42	24.1
6.4	"	"	"	"	30	2.01	4.10	20.7	3.47	21.9
6.5	"	"	"	"	50	2.07	4.41	19.2	3.48	28.8

蛋白質/P.V.A. 20%の場合 (蛋白質熟成  $23^\circ\text{C}$ , 21h.)  
(粘度 3sec. ( $51^\circ\text{C}$ ))

7.1	12	0.226	0.071	412	0	(凝固不充分にて紡糸不能)				
7.2	"	"	"	"	10	2.69	3.15	21.3	2.39	25.9
7.3	"	"	"	"	20	2.75	2.95	19.0	2.14	25.8
7.4	"	"	"	"	30	1.60	3.48	20.2	2.90	25.9
7.5	"	"	"	"	50	1.90	3.12	22.6	2.55	27.3

P.V.A. に對し大豆蛋白質 10% 及び 20% を混合せしめた場合の例であるが、凝固浴に  $\text{MgSO}_4$  を添加する事は有効で、其の量の増加と共に紡糸が容易となる。蛋白質含有量 10% 程度では  $\text{MgSO}_4$  の効果は明らかに現はれてゐないが、20% 程度になると  $\text{MgSO}_4$  の無い浴では紡糸困難であるが、之を添加して行くと順次紡糸の調子が良くなつて来る。尙  $\text{MgSO}_4$  の増加と共に熱處理に依る着色度が益々減少する。凝固浴溫度は  $50\sim 55^\circ\text{C}$  が適當と思はれる。

#### (ロ) 凝固浴組成の影響 其の二

第 12 表 ( $\text{ZnSO}_4$  の影響)

蛋白質/P.V.A. 10%の場合 (粘度 5sec ( $30^\circ\text{C}$ ))

試験番號	P.V. A.	Na OH	グル コース	紡糸浴			乾		濕		
				$\overbrace{\text{Na}_2\text{ZnH}_2\text{SO}_4}^{} \text{SO}_4$			纖度	強度 g/d	伸度 %	強度 g/d	伸度 %
				%	%	%					
11.1	12	0.113	0.141	429	0	0	2.05	3.66	31.4	2.80	29.1

11.2	〃	〃	〃	〃	6.2	0	1.77	4.45	27.6	2.99	43.1
11.4	〃	〃	〃	〃	10	0	1.45	3.94	29.9	2.92	26.4
11.5	〃	〃	〃	〃	20	0	1.65	4.77	27.1	3.16	27.5
11.6	〃	〃	〃	〃	30	0	1.61	4.22	30.8	3.48	25.9
蛋白質/P.V.A. 30%の場合 (粘度 30.1sec. (30°C))											
13.1	12	0.339	0.141	383	0	1.0	2.40	4.27	26.1	3.05	26.6
13.2	〃	〃	〃	〃	7.1	3.6	2.22	4.08	27.1	2.75	26.2
13.4	〃	〃	〃	〃	17.2	〃	2.34	3.86	29.7	2.85	25.2
13.5	〃	〃	〃	〃	31	〃	2.38	3.46	37.1	2.53	25.3
13.6	〃	〃	〃	〃	45	〃	2.09	3.36	36.1	2.57	26.9

P.V.A. に對し大豆蛋白質 10 及び 30% を混合せしめた場合の例である。ZnSO<sub>4</sub> は大豆蛋白質の含有量 10% 程度迄に於ては表の如く比較的良い結果を示し、且つ其の添加量を増加しても其の影響は顯著に現はれないが、蛋白質の含有量が 20~30% 程度になると MgSO<sub>4</sub> の場合と反対に ZnSO<sub>4</sub> の增加に従つて紡糸の調子が悪くなり緊張が掛り難く強度の低下と伸度の増加を招く。

而して以上第 11 及び第 12 表の兩試験の間に於て其の使用した P.V.A. の重合度に差異があり、第 12 表 ZnSO<sub>4</sub> を使用した場合の方が高くて紡糸がより容易の試料であつた事を附加へて置く。即ち ZnSO<sub>4</sub> の際の重合度は 1250 程度、MgSO<sub>4</sub> の際の夫は 900 程度である。

#### (ハ) MgSO<sub>4</sub> を使用好條件での紡糸の一例

第 13 表

試験番號	紡糸原液				紡糸浴				乾		湿					
	P.V.	蛋白質	Na	グル	Na <sub>2</sub>	Mg	熱處理	織度	強度	伸度	強度	伸度	着色度			
A.	P.V.A.	P.V.A.	OH	コース	SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	%	g/l	g/l	°C	min	d	g/d	%	g/d	%
7	12	10	0.113	0.035	350	60	220	3	0.91	3.35	58.6	2.34	59.4	白		
8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	5	0.72	4.75	29.7	3.55	27.4	白		
9	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	7	0.62	5.63	26.3	4.35	25.1	白		
10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10	0.66	5.16	24.5	3.53	31.5	白		
11	〃	〃	〃	〃	380	〃	〃	〃	0.63	4.44	24.5	2.72	28.8	黄		
12	〃	20	0.226	0.071	321	〃	〃	〃	0.89	5.39	26.1	4.05	26.9	黄		

相當良好の結果を與へ大豆蛋白質 10~20% を含有せしめても尙且つ其の纖維が 5g./d 以上の強度大體 25% 以上の伸度を示してゐる。

(=) 無熟成の大豆蛋白質使用の場合の一例

試験番號	紡糸原液		紡糸浴		乾		湿				
	P.V.	蛋白質	NaOH	グルコース	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	織度	强度	伸度		
	%	%	%	%	g/l	g/l	d	g/d	%	g/d	%
9.1	12	10	0.113	0.035	320	50	1.64	4.26	33.2	3.00	24.7
9.2	"	"	"	"	"	"	2.09	4.46	35.4	3.13	30.4
10.1	"	20	0.226	0.071	380	"	1.90	2.57	29.7	1.70	28.0
10.2	"	"	"	"	"	"	1.59	2.33	29.7	1.46	35.1

以前の試験はすべて熟成した大豆蛋白質を使用したものであるが、本第14表のものは無熟成の蛋白質を使用した場合の結果である。此の場合は安定度問題を別にしても熟成したものと比載して紡糸が困難で緊張が掛り難く、殊に蛋白質の含有量の増加と共に一層其の傾向が強くなり、強度が相當低下する。大豆蛋白質の熟成を施せば其の間に蛋白質の分解に依る損失は相當あるが、他の點に於てはすべて好結果を示す。

(ホ) 热處理が大豆蛋白質混合 P.V.A. 纖維の強伸度及び軟化點水中軟化點に及ぼす影響

第 15 表

試験番號	熱處理前						熱處理後									
	乾			湿			熱處理			乾			湿			
	蛋白質	粘度	織度	强度	伸度	强度	熱處理	織度	强度	伸度	强度	伸度	軟化點	軟化點	水中	
	P.V.A.	% sec	d	g/d	%	g/d	%	°C	min	d	g/d	%	g/d	%	°C	°C
17.1	0	4.8	2.25	3.62	37.0	2.45	24.5								120	35~40
2	"	"						220~225	5	0.75	5.22	26.2	3.30	24.8	178	65~70
3	"	"						"	7	1.50	5.86	21.9	4.74	26.9	195	95
4	"	"						"	10	1.35	5.91	25.6	5.23	23.1	203	100
18.1	10	5.9	1.25	3.31	41.0	2.08	36.9								140	40~45
2	"	"						220~225	5	0.90	4.20	26.8	3.31	27.6	172	85~90
3	"	"						"	7	1.80	5.05	22.8	4.00	22.8	198	100
4	"	"						"	10	1.35	5.24	23.3	3.82	22.6	202	>100

19.1	20	14.7	1.05	3.82	22.8	2.50	25.9		165	47~50
19.2	" "				220~225	10	0.68	5.40	22.3	4.21 25.3
20.1	30	39.3	0.95	2.78	35.0	1.80	30.1		179	55~60
20.2	" "				220~225	10	0.77	5.04	25.1	4.00 26.6

軟化點、水中軟化點： $\frac{1}{2}$ 收縮點とす。

紡糸原液中のP.V.A.は12%，粘度測定溫度23°C，紡糸浴組成はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 380g/l, ZnSO<sub>4</sub> 20g/l, 浴溫50°C 紡糸速度47.5m/min.

即ち表の如く熱處理に依り乾濕兩強度が共に上昇するが、殊に濕潤強度の上昇が著しく從つて熱處理の結果濕/乾強度%が向上する。蛋白質の含有量が増加するに従ひ熱處理前の軟化點及び水中軟化點は共に上昇する。

### (3) 染色試験

第16表

染料名	蛋白質/P.V.A. %	染料濃度 %	染色時間		染着程度
			温度 °C	時間 min	
Acid Brown	10	3	85	30	5
	20	"	"	"	2
	30	"	"	"	1
Acid Alizarine Green 3G	10	5	"	"	5
	20	"	"	"	3
	30	"	"	"	2
Alizarine Saphirol G	10	5	"	"	4
	20	"	"	"	3
	30	"	"	"	2
Acid Anthracene Red G	10	5	"	"	3
	20	"	"	"	2
	30	"	"	"	1

4種の酸性染料に就て試験を行つた。染着程度は佳良を1とし殆んど染着しないものを7として7等級に分けた。大體に於て蛋白質/P.V.A.%が20~30%であれば染色には充分であらうと考へられる。然し更に多くの試験をする必要のある事は當然である。

### (4) 結論

(イ) P.V.A.と大豆蛋白質との混合溶液は不安定であるが

- (a) 大豆蛋白質稀アルカリ溶液を先づ熱成する事に依り
  - (b) サリチル酸等の安定剤を使用する事に依り相當安定となる。
- (ロ) 紡糸浴は芒硝の飽和或は濃厚溶液に  $MgSO_4$  10~60% 混合せしむれば結果が良い。
- (ハ) 出來た纖維は強力に於て蛋白質 20% 混合の場合でも 5g/d 以上に及び 30~40% の場合でも 5g/d 近く迄出し得、強力に於ては最早問題ではない。
- (ホ) 實驗の範囲内に於ては 大豆蛋白質 20% 以上に 於ては 酸性染料に對し佳良な染着性を示す。
- 以上の結果より P. V. A. に大豆蛋白質を 20% 前後混合紡糸する事に依り其の纖維の染色性の改良、觸感の改善及びコストの低下の上に於て有効なる成績を示し大豆蛋白質さへ自由に手に入るならば工業化は充分行ひ得るであらうと考へられる。



## ポリヴィニルアルコール系合成纖維に関する研究 5

# ポリヴィニルアルコール纖維の熱處理

人 見 清 志

ポリヴィニルアルコール纖維の熱處理の方法として現在2つの方法が考へられ又実施されてゐます。即ち乾熱處理と湿熱處理であります。之等に關しては本講演會に於て既に發表されてゐる處であります。機構に關しては種々研究報告されてゐますが、特に櫻田先生及び淵野博士のX線的研究に依り熱處理する事に依り、より鮮明なる結晶圖が表はれ且つ特定の面間隔の少となる事を明にされました。同時に熱處理時に於ける水分の影響を研究され、學振、日本合成纖維研究協會第二分科會等に於て既に發表されてゐます。即ち少しの水分の存在で密封管中で150°C位で熱處理を行へばX線的に見て鮮明な結晶干渉圖形を表はす事を指摘されました。このX線的研究結果が實際纖維の熱處理効果を一番よく示す水中軟化點等より見た結果とどれ程の一一致を示すかは興味ある問題であります。

纖維に水分を吸收せしめ開放及び密封管を用ひ種々程度の水分の存在で熱處理温度を變へ、熱處理後フォルマリン處理を施した纖維につき熱處理効果を試べました。

纖維は機械的に充分に除鹽しましたが尙16.7~17.6%の鹽類を附着してゐる。この鹽類附着の儘の物及びこれを更に冰水、MeOHで充分に除鹽したる物の二種類を用ひ、種々程度水分を吸濕せしめた纖維を秤量後あらかじめ乾燥した試験管中に密封して充分均一に吸濕せしめる爲に常温で、一日以上放置後熱處理を行ひました。尙全反應系の水分の影響を見るべく密封管中に入れる纖維量も3種類程變へて實驗致しました。

水分測定は105~110°Cで、3時間乾燥後、1時間冷却して恒量になるまで秤量しました。

熱處理條件 160°C, 180°, 200°C 各々 20分間

フォルマリン處理は同一條件で行ふ爲に

HCHO 3.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25% 60°C 60分

HCHC 3.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25% 75°C 40分

の様な二段處理を行ひました。

水中軟化點は溫度を5°C毎に上昇せしめ、各溫度に5分間浸漬してゴム  
狀を示す溫度を測定しました。

種々程度の水分を含有する纖維の開放の儘熱處理を行つた結果は第1表  
の如くであります。

第 1 表

水分含有率の異なる種々の纖維の開放熱處  
理と水中軟化點との關係 20分間熱處理

纖維含有\熱處理 水分%	温度	20分間熱處理		
		160°C	180°C	200°C
1.82%	80°C	80	90	
7.18	80	80	95	
8.15	80	80	95	
22.38	80	85	90	
26.77	80	85	90	
密封管熱處理 20分				
0%	75~80	80~85	95	
減壓下熱處理 20分 (2mm Hg 柱)				
0%	80	85	90~95	

表に見られる如く纖維の含有水分に無關係に水中軟化點は皆同一結果が  
得られました。即ち此の場合は水分の影響は全然ありません。水分0%の  
物を密封管中で熱處理を行つた結果は第1表の下の部であります。此の  
二つを比較して見ると、兩者が全く同一水中軟化點を示して居りますが、  
これは水分含有纖維を開放熱處理を行へば、水分は瞬時に放出され、  
水分の影響は全然表はれなく水分0%の物と同一結果になつたと思はれます。  
(105~110°Cで恒量になる迄乾燥した纖維を便宜上水分0%としました。)  
こゝに注意すべき事は密封管での處理物は處理時に管内の壓力が相當  
に上昇してゐる筈であります。そこで絶乾物を管に入れ2mm Hg柱迄減  
圧して密封熱處理を行ひましたがこの結果も表に見られる如く真空中にしな

い場合と全く同一であります。即ち壓力の影響はないと思ひます。次に種々の水分を含有する纖維の密封管中の熱處理實驗を行つたのであります。その結果は次の如くであります。

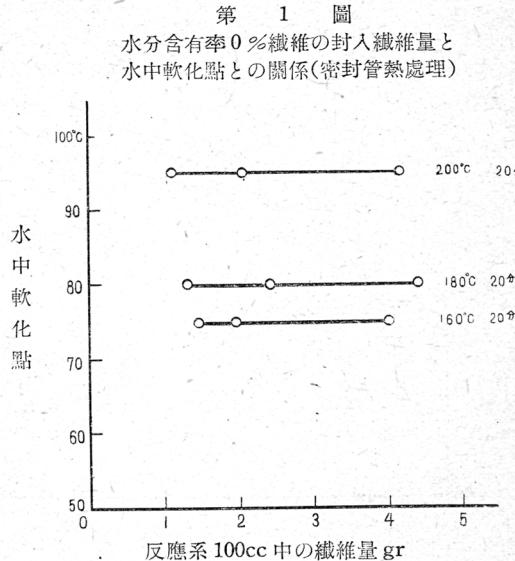
### a. 水分 0 % の場合

纖維の量に關せず  
水中軟化點は同一結果になりました（第1圖参照）。

### b. 水分を含有する場合

一例として 6.31%  
水分含有纖維を示せ

ば第2表の如くであります。



第 2 表

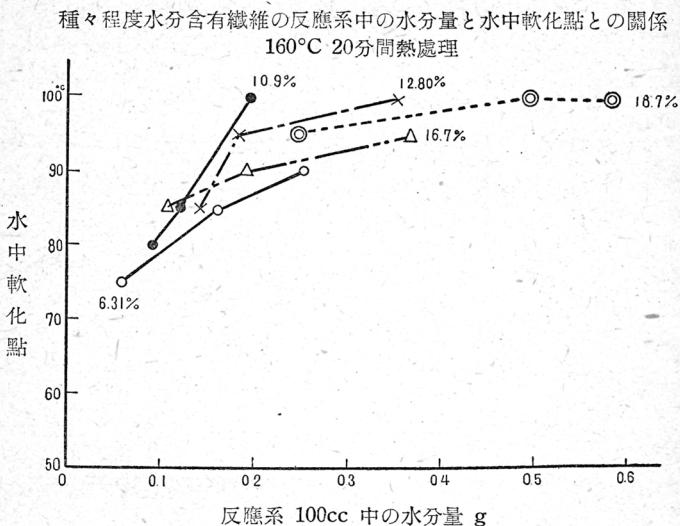
種々の熱處理溫度に於ける系中の纖維量と水中  
軟化點との關係（水分含有率 6.31% 纖維使用）

熱處理條件	100cc vol 中 の纖維量 g	反應系 100cc vol 中の水分量 gr	水中軟化點 °C
160°C 20分	1,1010	0.069	75
	2,5504	0.161	85
	4,1012	0.259	90
180°C 20分	1,2635	0.080	85
	2,5069	0.158	90
	3,3269	0.210	95
200°C 20分	1,0669	0.067	95
	1,9492	0.123	100 <

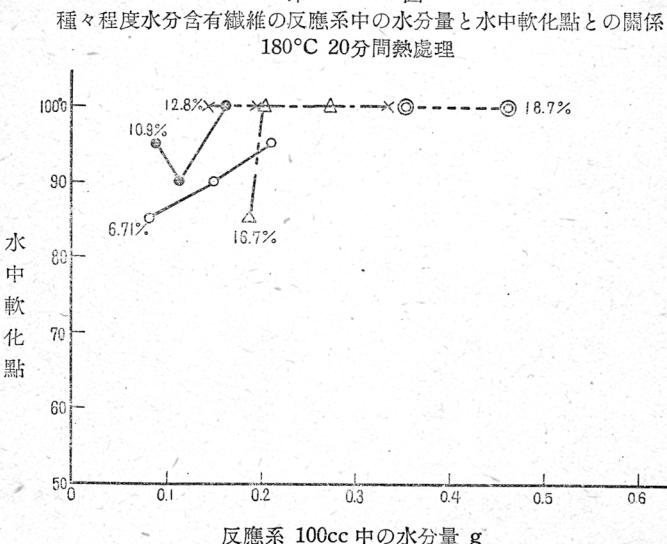
表に見られる如く、明らかに水分の影響が表はれて居り特に全反應系中の水分の影響が明瞭に表はれて居ります。そこで我々は水分含有率を異に

する纖維を用ひて密封管熱處理を行つたのであります今此の結果を圖示すれば第2, 第3, 第4圖の如くであります。

第 2 圖



第 3 圖



圖は縦軸に水中軟化點、横軸に反應系 100cc vol 中に存在する水の量を纖維の水分含有率と封入纖維量から（纖維の容積は無視）計算して取りました。熱處理は全部20分間行ひました。

先づ熱處理溫

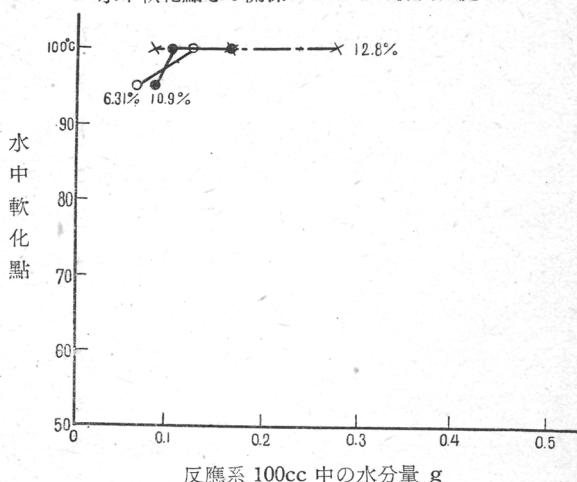
度 160°C の場合であります。纖維の水分含有率 6.31%, 10.90%, 12.80%, 16.7%, 18.7% の物を用ひましたが、圖に見られる如く、水分の影響が表はれ何れも絶乾纖維の場合に比べて水中軟化點は高くなつて居ります。即ち絶乾物の場合は 80°C の水中軟化點を示して居ますが、この場合は多く 90~95°C の水中軟化點を示して居ります。而し此の場合特に注意すべき事は使用纖維の水分含有率の影響よりも全反應系中の水分の量の影響が熱處理効果を全面的に支配して居る點であります。これは水分含有率 12.80% の纖維と 18.7% の纖維を比較して見れば明瞭であります。

180°C 20 分熱處理の場合も 160°C の場合と全く同様の傾向を示します。そして水分が熱處理に如何に有効に働くかは 180°C で乾熱處理した場合は水中軟化點が 80~85°C しかないのでこの場合は 100°C 或はこれ以上の水中軟化點を有する纖維が多數出來て居る事を見れば一目瞭然であらうと思ひます。

次に 200°C 20 分熱處理の場合でありますが、この場合も結果は 160°C, 180°C と同一傾向であります。

第 4 圖

種々程度水分含有纖維の反應系中の水分量と水中軟化點との関係 200°C 20分間熱處理



我々は更に鹽類のない場合も行ひましたが、鹽類の有無で水中軟化點の差異は餘り認める事は出來ませんでした。又時間的關係、反復性についても行ひましたが之等の事は時間の關係上略します。

以上は急激に溫度を上昇せしめた結果であります、溫度を徐々に上昇せしめた結果の一例を示すと次の如くであります。

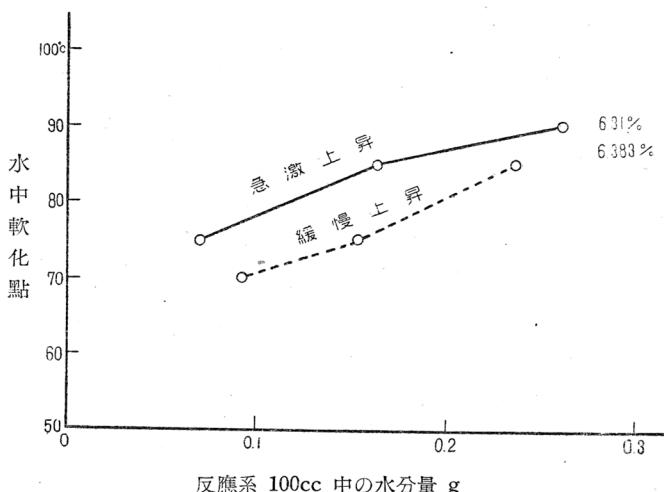
圖に見られる如く、 $160^{\circ}\text{C}$  の場合は幾分除々に上昇した方が低く出てゐますが、 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$  にては差異は認める事は出來ません。即ち溫度を急激に又除々に上昇さすと云ふ上昇方法は左程の影響を及ぼさない事がわかりました。 $(200^{\circ}\text{C}$  の場合の圖は省略す。)

上述せる如く熱處理効果に決定的影響を及ぼすものは纖維の含有水分ではなく、反應系中の水分の量である事が明白になつて來たので、我々は反應系中の水分量をその溫度に於ける關係濃度に換算し熱處理時の反應系中の關係濃度と水中軟化點との關係を見る爲にこれを圖示したのであります。(第7第8第9圖参照)。

第 5 圖

溫度の急激上昇と緩慢上昇の水中軟化點に及ぼす影響

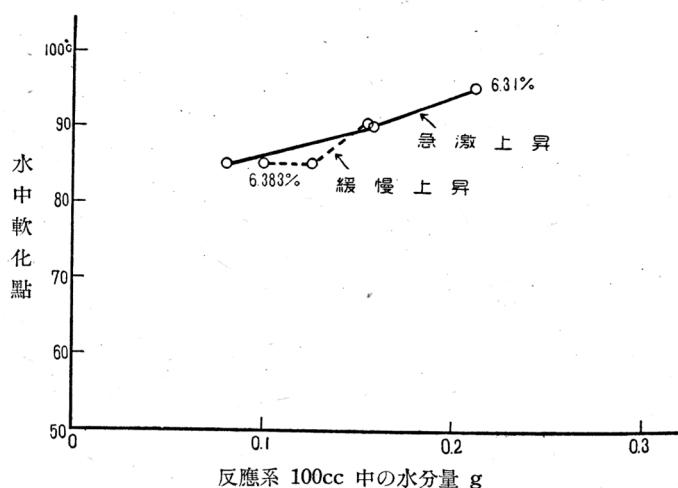
$160^{\circ}\text{C}$  20分間熱處理



第 6 圖

温度の急激上昇と緩慢上昇の水中軟化點に及ぼす影響

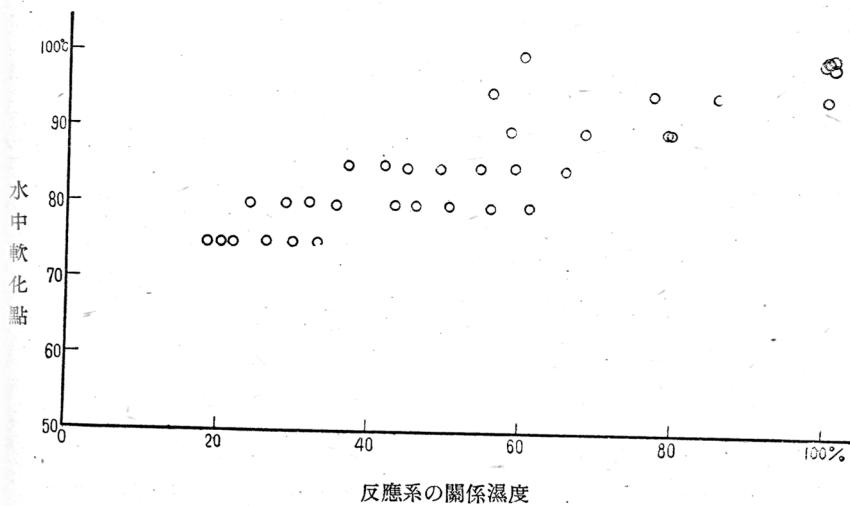
180°C 20分間熱處理



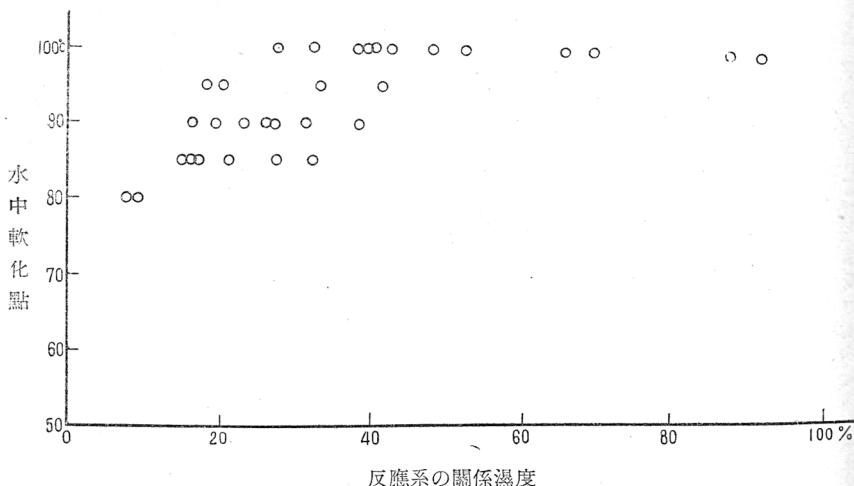
第 7 圖

反応系の関係湿度と水中軟化點との関係

160°C 20分間熱處理



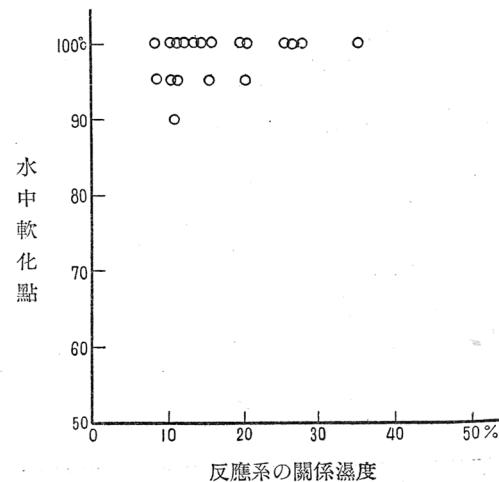
第 8 圖  
反應系の湿度と水中軟化點との關係  
100°C 20分間熱處理



熱處理溫度160°の場合を見ると第7圖に見られる如く關係湿度が上昇するにつれて纖維の水中軟化點も上昇して居ります。これは180°C, 200°Cの場合も全く同様であつて第8, 第9圖を見れば明らかであります。第7, 第8, 第9圖は統計的傾向を見る爲に種々の水分含有纖維の我々が實験した全部の數値を集録したのであります。

統計的に見て明らかに反應系の

第 9 圖  
反應系の關係湿度と水中軟化點との關係



關係濃度が熱處理効果を決定的に支配する事がわかります。尙實験が全部  
關係濃度 100%以下で行はれてゐますが、100%以上になれば即ち液相の水  
が存在すれば纖維は膠着現像を起すのであります。

しかば水分が何故に熱處理効果に有効に働くか？ これは端的に結論  
し得ないが、水分をポリヴィニルアルコールの軟化剤と考へる場合にこの  
軟化剤の存在よりポリヴィニルアルコールがより低温で結晶の完全化、再  
配列を起し得る爲であると考へる事が出来る。解釋は別として全體として  
淵野博士の X 線的研究結果と大體一致して居ります。

終りに實験の御指導を賜はりました櫻田先生、李先生に厚く感謝致しま  
す。



## ポリヴィニルアルコール系合成纖維に関する研究 6

# ポリヴィニルアルコール 纖維の氣相アセタール化

竹城富雄

ポリヴィニルアルコール纖維の纖維状液相フオルムアセタール化に關しては既に多數の研究を行ひ現在合成一號の製造には専らこの液相フオルムアセタール化を使用して居る事は度々發表した通りである。

更に我々はポリヴィニルアルコール纖維の纖維状液相アセトアセタール化に關する研究を行ひ、その一部を今春發表したのである（化纖、有機合成講演集第7輯139）。

その後我々は液相アセタール化の研究を更に進めると同時に、氣相アセタール化に關しても相當詳細な研究を行つたのであるが、今回はこの纖維状氣相アセタール化に關し研究結果を簡単に報告する。

### 實驗方法

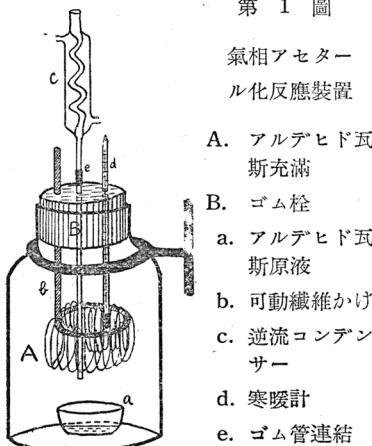
#### 氣相アセタール化反應裝置：—

圖に示す如く約2lの硝子瓶を恒温水槽中に固定し、アルデヒド瓦斯を種々の處理溫度で蒸發させ瓶A中に充満させ、しかる後Bを開けてCの纖維かけに試料を吊してBの密栓を施し反應せしめた。尙反應中はCの逆流冷却器に依り瓦斯の逃散を防止した。

試料は種々組成の觸媒液に10分間浸漬した後濾紙上で壓搾し更に遠

第1圖

氣相アセタール化反應裝置



心分離機で5分間脱液を行ひ、殆んどさらさらになつた纖維を手速くほぐして投入したのである。

触媒液の組成：—

第 1 表  
触 媒 液 の 組 成

フォルムアセタール化の場合

- (1)  $H_2SO_4$  25, 20, 15, 10%の水溶液  
(2)  $H_2SO_4$  (25) 20) 15) 10) %の水溶液  
 $Na_2SO_4$  20) 20) 20) 20)  
(3)  $H_2SO_4$  20%,  $Na_2SO_4$  25%の水溶液

アセトアセタール化の場合

- (1)  $H_2SO_4$  15, 5, 1%の水溶液  
(2)  $H_2SO_4$  (15) 5) 1) %の水溶液  
 $Na_2SO_4$  20) 20) 20)  
(3)  $H_2SO_4$  20%,  $Na_2SO_4$  25%の水溶液

第1表に示せる如く触媒としては硫酸を用ひ、フォルムアセタール化、アセトアセタール化の兩法共に(1)酸のみ、(2)酸と20%芒硝、(3)從来の第1Aに相當するものの水溶液を触媒液とした。

この場合触媒の酸は鹽酸に就いても同様に用ひ得られたのであつて、尙この場合には鹽酸蒸氣として接觸せしめることも出来るのであるが今は硫酸を触媒に用ひた場合についてのみ報告する。

触媒液の附着量：—

触媒液の附着量は一定である事が望ましいのであるが浴組成、纖維の種類、脱液操作等に依り少しく増減し第2表に示す如く純ポリヴィニルアルコール纖維に對し大體37~82%の範圍内で實験を行つたのである。

第 2 表  
触 媒 液 附 着 量 例

(1) 捲 縮 纖 維

触 媒 液	附 着 量 %	
	例 1	例 2
20% $H_2SO_4$ 水溶液	74.38	53.31

15%	"	"	51.62	49.37
10%	"	"	47.52	47.42
5%	"	"	42.11	
1%	"	"	42.48	
25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"	65.50	66.13
20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"	82.91	57.22
15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"	37.40	37.60
20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"	58.30	60.05
25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"		
(2) 繊 張 織 維				
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"	47.47	47.47
25% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	)	"	48.51	

反応温度:—

フォルムアセタール化	30°C, 50°C, 70°C
アセトアセタール化	30°C

に就いて行つたのであるが、實験の初期 15 分間位は一定溫度になし得なかつたのである。それは 50°C 系、70°C 系では室溫の試料を直接投入反應せしめた爲稍々降り、アセトアセタール化の 30°C ではアセトアルデヒド瓦斯の溶解熱の爲 35~39°C 位まで急に上昇した場合が多いのである。然しそれ等は皆 10~15 分間で一定溫度になつた。

試料纖維:—

- a) 215°C で 5 分間無緊張熱處理せる捲縮纖維
  - b) 215°C で 8 分間緊張熱處理せる無捲縮纖維
- a), b) 試料共に 2 デニールの纖維であり、以下この二種類に就き實験を行つたのである。

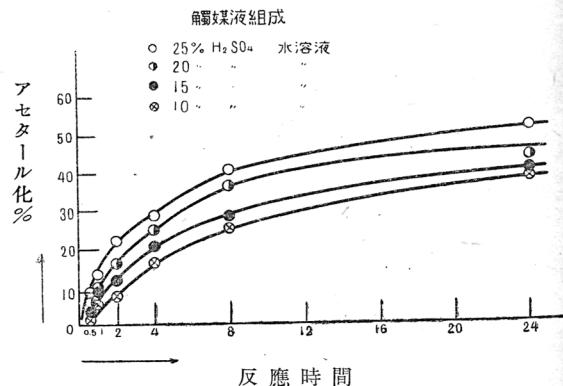
## 實 驗 結 果

### (1) フォルムアセタール化

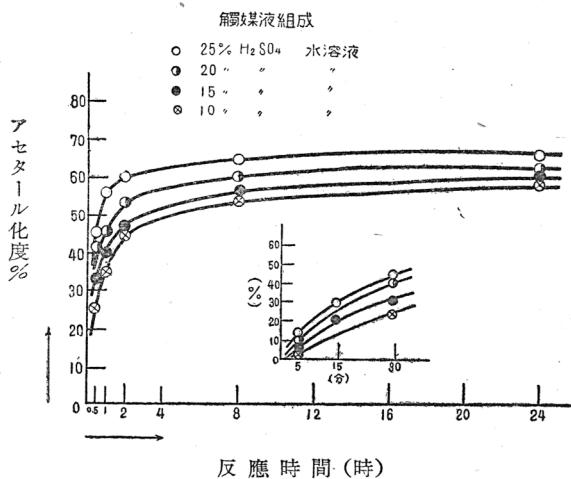
### a). 酸及び温度の影響

捲縮纖維に於ける觸媒液の酸濃度及び反應温度の影響は第2, 3, 4, 5圖の如くであり、從來の液相法と全く同様に酸の濃度に比例して反應は速くなり、反應温度30°Cの場合に於ても24時間位でアセタール化度40~50%の耐煮沸水性の纖維が出来るのである。50°Cに於ては25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>では30分位で早くもアセタール化度が40%以上進行し、65~68°Cでは30分で70%以上アセタール化されるのであるが、この際纖維は處理中幾分收縮膠着するのである。以上一定反應温度に於ける酸濃度の影響

第2圖 30°Cに於ける酸濃度の影響



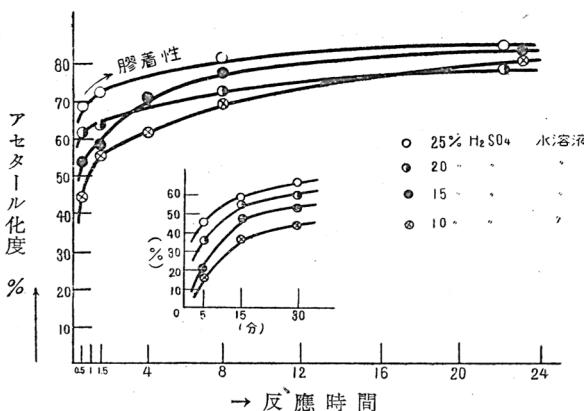
第3圖 50°Cに於ける酸濃度の影響



に就いて實驗圖示したのであるが、更に15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系に就いて溫度の影響を見ると第5圖の如く反應速度のみならず平衡點の差も大きく明らかに反應は溫度に著しく影響されるのである。

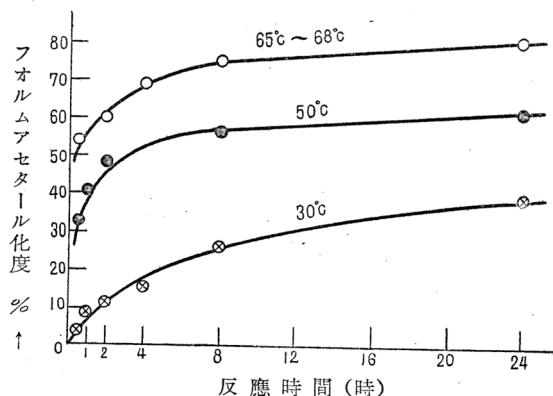
第4圖

65°C~68°Cに於ける酸濃度の影響



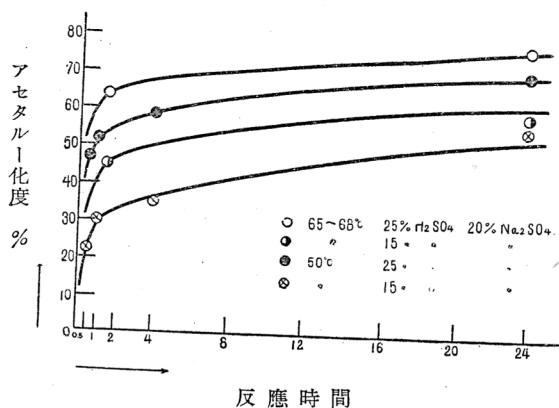
第5圖

温度の影響  
(触媒液: 15% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液))



第6圖

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% 含有の場合  
酸濃度及溫度の影響



以上は鹽類を含まない觸媒液を用ひた場合であるが、次に 20% 芒硝を添加反応せしめると第 6 圖の如くである。圖に見る如く上記の酸のみの場合より反応は幾分遅いが大體圓滑に進み此の場合 77% アセタール化された纖維以外は收縮膠着することなく、ふわつとした感じのよい纖維が出來たのである。

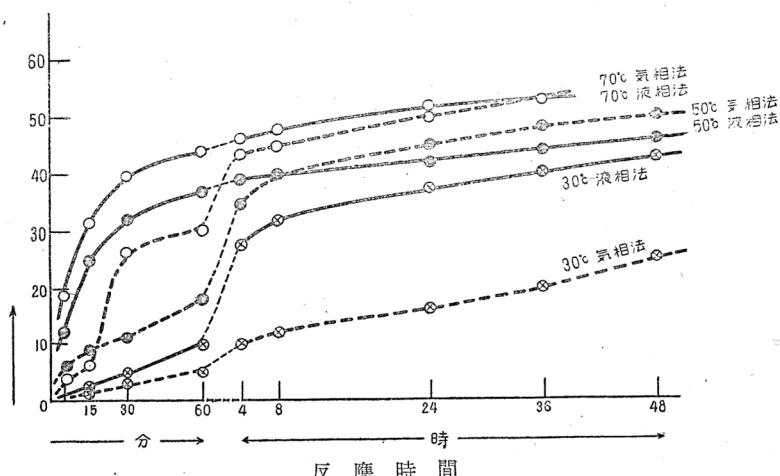
### b) 液相法と氣相法の比較

從來の第 1A 處理浴に相當する  $H_2SO_4$  20%,  $Na_2SO_4$  25% の水溶液を觸媒液とし、液相法はそれに 10% のフォルマリンを加へたもの（第 1A 處理浴）に常法で纖維を浸漬處理し、氣相法は前述の觸媒液を纖維に附着させフォルマリン蒸気にさらしたのである。第 7 圖は捲縮纖維に就いて求めた反応曲線であるが初期に於ては液相法が速く氣相法が遅いのであり、時間が長くなると 30°C 以外は大體同じ程度アセタール化されるのであって液相法、氣相法に於ける明瞭な差異は認められないである。

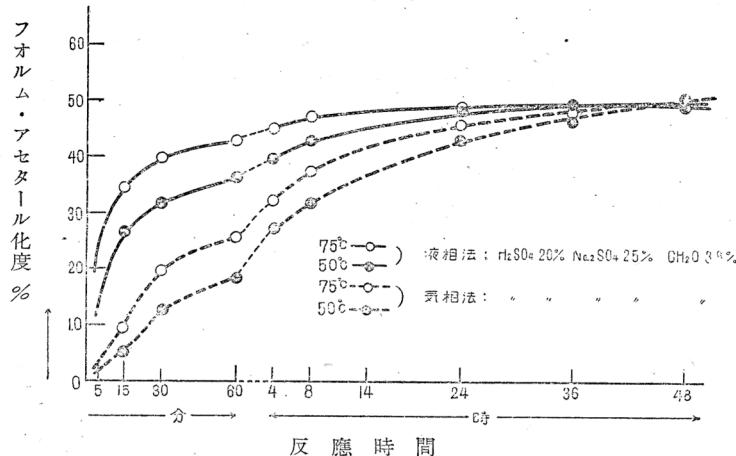
緊張纖維と捲縮纖維： 以上は捲縮纖維の場合であるが次に緊張纖維に就いての結果はその一例を示すと第 3 圖の如くである。この場合も捲縮纖

第 7 圖 液相法、氣相法の比較（捲縮纖維）

(液相法處理浴  $Na_2SO_4$  25%,  $H_2SO_4$  20%,  $CH_2O$  3.8%)  
(氣相法觸媒液  $Na_2SO_4$  25%,  $H_2SO_4$  20%)



第8圖 緊張纖維アセタール化の一例  
(氣相法, 液相法比較)



維と同じく反応は初期に於て氣相法が遅く、時間が長くなるとやゝ速くなるのである。尙緊張纖維は捲縮纖維より反応は幾分遅いが、大體同一反応経過を示すのであつて、圖より明らかなる如く同一組成の觸媒液を用ひた場合、捲縮纖維・緊張纖維共に反応速度は氣相法が遅いのである。

### c) フォルムアセタール化纖維の性質

均一性： 上述の氣相フォルムアセタール化纖維は如何なる性質を示してゐるか！ 先づ纖維が均一にアセタール化されてゐるか否かの點は煮沸して見ると割合均一であり液相法と比べて本實驗範囲ではあまり遜色は認められなかつたのである。特に捲縮纖維は反応進行と共に疎水性となる爲乾燥状を呈し、捲縮の回復及びこしが出来て幾分ふくらむのである。故に反応は尙一層均一に進行してゐると考へられるのである。殊にアセトアセタール化の場合は明瞭である。

軟化點及び水中軟化點： 第1Aに屬する觸媒液を用ひ、氣相法、液相法で同時に 50°C で反応せしめた纖維に就いての結果を例に示せば第9圖の如くである。

即ち軟化點は液相法氣相法共にアセタール化の進行と共に稍々低下する

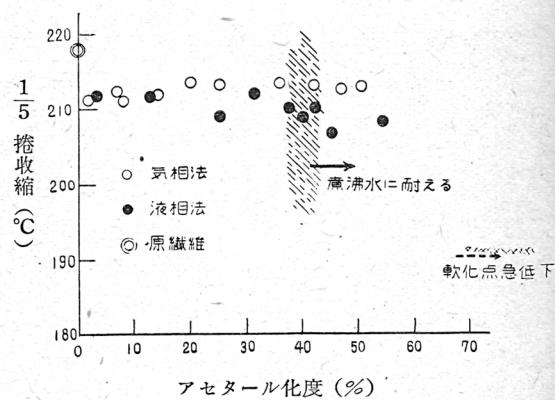
のであり、昨年報告の液相法とも一致するのである。他の條件でアセタール化度 70%以上に反應させば 170°C 位に急に低下する事も同様である。

次に水中軟化點は斜線で示した40%前後から沸騰水に耐える纖維となり、アセタール化度75%位のものからは熱水中で熱可塑性を示すのであって、昨年報告の液相法とこれも全く同様である。

即ち以上の如く軟化點、水中軟化點は液相法、氣相法に依る差異は殆んど認められずアセタール化度に依つてのみ影響されるのである。尙以上は215°C で熱處理し

た纖維を用ひて實験した一例であるが、 $100^{\circ}\text{C}$  で乾燥した儘の纖維又は風乾した儘の纖維も纖維状でアセタール化出来るのであるが、この場合は軟化點及び水中軟化點が低いのである。

第9圖 フォルムアセタール化度と  
軟化點及水中軟化點の一例



强 伸 度:

### 第 3 表

(1) 繊 張 織 維									
アセターラル化法	アセターラル化度%	デニール	乾強g/d	乾伸%	湿強g/d	湿伸%	湿強×100乾強		
(原織維)	0%	2.40	3.82		2.54	39.6	66.5		
液相法	13.0	2.40	3.47	27.5	2.61	34.9	75.5		
氣相法	14.2	2.34	3.73	29.9	2.77	35.9	74.2		
液相法	26.3	2.40	3.71	24.2	2.75	34.4	74.0		
氣相法	26.3	2.49	3.68	22.3	3.10	29.4	84.1		

液相法	37.5	2.49	4.10	26.3	2.90	33.4	70.8
氣相法	37.2	2.42	3.35	27.9	2.49	36.5	74.3
液相法	49.0	2.42	3.66	23.5	2.62	38.0	71.6
氣相法	49.5	2.39	3.90	24.5	2.76	38.2	70.9
(2) 摺 縮 織 維							
(原織維)	0	2.89	2.45	28.0	1.73	32.7	70.6
液相法	53.0	2.49	2.76	21.4	1.95	28.4	70.7
氣相法	53.0	2.37	2.62	21.6	1.92	26.6	73.4

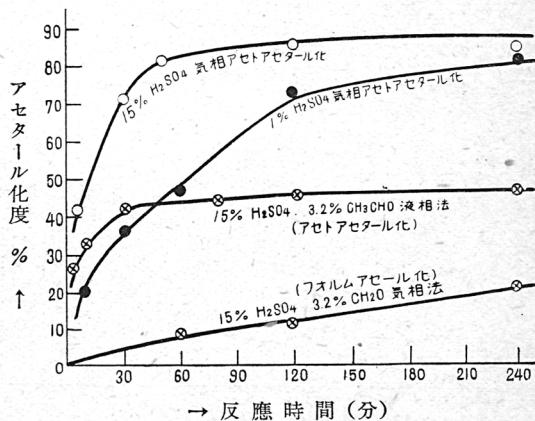
以上表に示す如く強伸度はアセタール化法に依る差異なく、又アセタール化度に依つても左程大して變化しないのである。

## (2) アセトアセタール化

本年春の本會に於て報告した如く液相法に於ては同一濃度の  $H_2SO_4$  浴ではアセトアセタール化の方がフォルムアセタール化に比し遙かに速かに反應するのであるが、今回の氣相法の場合も全くこれと同様であり、反應はむしろ一層急激に進行するのである。故に第 10 圖に示す如く酸濃度を低下せしめ即ち 15, 5, 1 % 系に就いて實驗を行つたのである。

圖より液相法との比較及び酸濃度の影響が明らかにされるのである。次に  $Na_2SO_4$  20 % を入れて反應を行つたのであるが第 11 圖に示す如く酸のみの場合よりは稍々遅いがやはり相當に速いのである。この場合斜線の點、即ちアセタール化度約 50~60 % からは急に纖維は收縮を起し膠着して纖維状を失ふに至るは注意すべき

第 10 圖 30°C に於けるアセトアセタール化酸濃度の影響



事である。

次に第1A 處理浴に相當する  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  25%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%の觸媒液では第12圖の如く

反応は相當抑制

され4時間位で

アセタール化度

は50%程度であ

り、緊張熱處理

纖維は尙一層遅

いのである。然

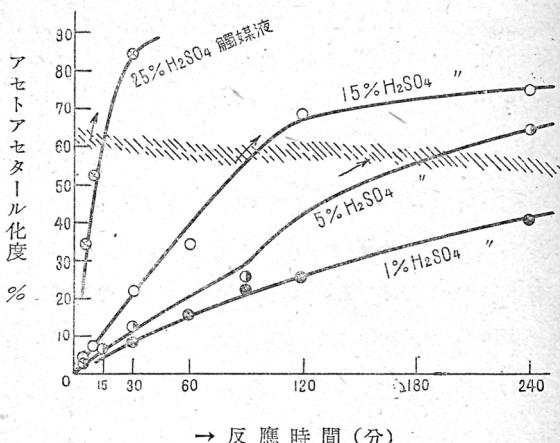
しづら長時間反

應させる時はア

セタール化は進

行し纖維は收縮

第11圖 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  含有した場合  
30°C 気相アセトアセタール化



第12圖 30°C に於ける氣相アセト

アセタール化觸媒液

$\text{H}_2\text{SO}_4$  20%  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  25% 水溶液

して來るのである。

上述の如く氣相

アセトアセタール

化の方が氣相オ

ルムアセタール化

より確かに反應が

速く、觸媒硫酸の

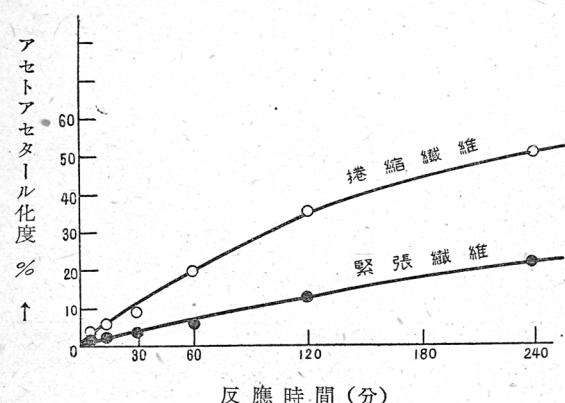
濃度を減少しても

充分反應を進め得

るのである。アセ

タール化度50%以

上になると急に纖



維が收縮する點は種々興味ある考察が出來るのであるが、時間の都合上別の機會に譲りたいと思ふ。

次にアセトアセタール化した纖維の性質であるが、處理中に幾分收縮した纖維に就いては軟化點を論じ難いと思はれるのであるが、兎角從來の測定法に従へば軟化點は低下してゐないのである。水中較化點は以前發表した如く液相法に於ても優秀なものは得難く反復性が乏しかつたのであるが本實驗の場合にも沸騰水に耐える纖維は出來なかつたのである。要するにアセトアセタール化纖維では液相、氣相兩法共に水中軟化點の優れたものは得難い。

### 結 論

- (1) 氣相法に依るアセタール化はフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド共に何等困難なく行ひ得る。
- (2) 得られた纖維の性質も液相法と全く同様である。
- (3) 氣相法で多量の纖維を處理する時、均一度如何の問題であるが以上小さな實驗から推察する場合均一に反應させることは充分可能であつて、特に捲縮纖維に於てはより容易であることが推察される。

最後に本實驗は櫻田、李兩先生の御指導の下に行つたのであり、茲に厚く感謝の意を表します。



## ポリヴィニルアルコール系合成纖維に関する研究 7

# 中間試験場豫備操業報告

李 升 基

合成1號の中間試験は財團法人日本合成纖維研究協会の仕事として高槻の化學研究所内に設けられた同協会中間試験場に於て我々の手に依つて行はれつつあるが、機械其の他の點に依り未だ本操業には着手して居ないであつて、この點殘念に思ふのである。しかし我々はその間既に搬入整備された一部の機械を使用し2回に亘る豫備操業を行つたのであるが、第2回の豫備操業は紡糸が終つただけであり熱處理機の未搬入により今尙熱處理を行つて居ない故に今回は第1回豫備操業に關する事項を主に報告する事にする。

この第1回豫備操業は自昭和17年2月3日至同月20日の間で13日間紡糸、熱處理、フォルマリン處理を行ひ約20kgの纖維を製出したのであるが以下述べる如く我々はこの20kgの纖維を染色、紡績、編織に供し種々の試験を行つたのである。

### 1. 紡糸並後處理

原料：理論量の $\frac{1}{8}$ NaOHを使用して製つたポリヴィニルアルコールの重合度1250, 1400, 1500, 2200の4種類を任意程度に適當に混合し平均重合度を約1600附近にして原料に使用した。

原液：濃度は總て12%に揃へた。原液の粘度は30°Cで $\frac{1}{8}''$ 銅球が20cmの間を落下する秒數が10~20''程度である。

#### 紡糸：

浴組成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  370g/l

$\text{ZnSO}_4$  30g/l

浴長 85~200cm.

速 度 55m/分

口 金 200, 300, 500, 1000 孔の 4 種類を用ひ種々實験した。これ等の口金を用ひる場合計算デニール 4.86, 3.24, 1.95, 1.45 の纖維を紡糸する事になる。

紡糸は總て短纖維紡糸機を用ひギヤーポンプを使用し一錘紡糸を行つた。  
1 日 1 回紡糸を行ひ最長 7 時間連續紡糸を行つた。

熱處理：陸軍被服本廠に御願ひして千野製作所で製作した實驗室用熱處理機を用ひて行つたのであるが成績は良好である。熱處理條件は  $217 \pm 2^{\circ}\text{C}$  で 5 分間無緊張で行つた。熱處理された纖維は可なり良好な羊毛様捲縮を有して居る。

フォルマリン處理：

浴組成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  25%

HCHO 3.8%

處理溫度 70~80°C

處理時間 40~60 分間

處理は不鏽鋼製の槽を用ひ 1 回約 1.5kg の纖維をアセタール化した。處理廢液はこれを棄る事なく分析後不足成分（主として HCHO）を添加調整後最後迄幾回となく使用した。フォルムアセタール化された纖維はこれを水洗乾燥したのである。今斯の如くして製つた纖維の性質を調べると次の如し。

第 1 表

原 纖 維 の 性 質 の 一 例

デニール	乾強 g/d	乾伸 %	濕強 g/d	濕伸 %	(濕強) × 100 (乾強)	捲縮率 %
5.25	2.25	39.8	1.62	42.4	72.1	8.2
4.36	2.15	40.8	1.59	48.0	74.2	7.4
2.55	2.71	40.0	1.90	42.3	70.0	7.6

上表に見る如く纖維の性質は實驗室的に小規模で行つたものと大差のな

いものが出来たわけである。

## 2. 染 色

次に我々はこの纖維を染色に供したのであるが、これは京都染色試験所の吉武氏に御願ひして染色して戴いたのである。結論を先きに述べるとこの纖維は直接染料では相當の濃色に迄可なりよく染まるが硫化染料では濃色に染り難いとの事である。合成1号の染色に關する研究はその後吉武氏に依り種々實驗されて居り、近く同氏に依り發表されると思ふからこゝには詳細は略し使用染料名と染色條件のみを簡単に記述する事にする。

第 2 表

### 合 成 1 号 の 染 色

色相	染料の種類	染 料 名	温度(℃)	時間(分)
ラクダ色 直接	Chrystophenine NS conc.			
	Nippon Brown 3G conc.			
	" Fast Black D		80	20
	" Fast Violet BB conc.			
コケ茶色 真接	Nippon Fast Black D			
	Nippon Brown 3G conc.			
	Chrystophenine NS conc.		80	30
	Nippon Scarlet B			
茶味 硫化	Nissen Olive G conc.			
	" Kahki GG		75	60
	Sulphur Yellow GGH			
黄味 硫化	Nissen Olive G conc.			
	" Kahki GG		70	60
	Sulphur Yellow GGH			
青味 硫化	硫化ブラック B		70	60

硫化染料に對しては染色後ソーピングを行い、Oiling は總て3%パンツフター溶液に浸漬して行つて居る。

我々は上述の染色纖維の内ラクダ色のものはメリヤス、靴下、手編糸等の試験製作に用ひ、他の4種はこれを一緒に混合して國防色のサージを主に小量の手編糸を試製した。その他試製品の紡織屑等を集め小量のラシャも試製したのであるが以下之等につき簡単に述べる。

### 3. 紡績並編織

上述の染色纖維を我々は 2.5" の長さに切斷して紡績を行つたのである。紡績、編織共に大日本紡績株式會社の御好意に依り同社の工場で行つて戴いたものであつて此所に御好意に對し感謝の意を表する次第である。

先づ紡績であるが同社宮川工場に於て次の如き工程に従ひ紡績したのである。

カード → カンインター → 前紡(6工程) → 精紡

紡績は全部毛紡績と同一方法で行つたのであるが上述の工程で解る如く毛より數工程を省略したのである。これは言ふ迄もなくこの程度の工程で充分よく紡績出来るからである。

如斯くして我々は次の如き糸及織物を製つたのである。

梳毛糸  $\begin{cases} \text{ラクダ色: } 2/20 \text{ (メリヤス糸) } 4/9 \text{ (手編糸)} \\ \text{カーキー色: } 2/30 \text{ (サージ糸) } 2/20 \text{ (メリヤス糸) } 4/9 \text{ (手編糸)} \end{cases}$

紡毛糸 カーキー色: 1/7

織物: サージ (梳織糸織物規格第3號)

ラシャ (織布規格ラシャ 22 號)

編物: シヤツ, 靴下

我々は紡績、織布共に全工程を通じて見學したのであるが該工場主任の感想に依れば

ラクダ色は紡績の全工程を通じて全く順調であり、カーキ色はラクダ色に較べて稍不良であるがゲーデ、回轉工程その他未知の爲であり紡績は非常に順調に行ひ得る纖維である。

との事である。

織布に至つては全く順調であつて織布工程中經糸の切斷等は殆んどなかつたとの事である。

次に 4/9 (手編糸) 及 2/20 (メリヤス糸) の蒸熱試験を行つたのであるが蒸熱前に於ては前紡並精紡工程に依り纖維の捲縮が大部延き伸ばされ糸はヤセた感じを與へるのであるが、これに毛の手編糸、メリヤス糸の場合と全く同じ蒸熱操作を施せば纖維の捲縮は著しく回復し、糸は實に見事にフ

ツクラとした感じを與へたのである。この蒸熱操作に依り捲縮が非常によく回復すると云ふ事は羊毛様合成1號の一つの優れた特徴であつてこの性質が製品に非常によい感じを與へる事は言ふ迄もない。

次に2/30糸の撚止め試験も行つたのであるが、これも豫期通りに全く順序に行ひ得たのである。

要するに紡績、織布共に先づ豫期の成績で順調に行ひ得たのである。

我々は更にラクダ色のメリヤス糸を用ひシャツ及靴下を編んだのであるがこの場合も左程困難なしに編み得たとの事である。

#### 4. 糸及布の諸性質

然らば斯の如くして製つた糸及布の諸性質は如何。先づ糸の乾濕強伸度を見ると第3表の如くであつて例へば2/20を羊毛のそれと比較する場合合成1號の方が遙かに大きい事がわかる。この事は第4表を見る場合更に明瞭であつて2/20の場合は強力×番手が大體羊毛の倍位いあり2/30に於ては羊毛より7割位大きいのである。

第3表 糸の乾濕強伸度

測定長 30cm, 50本測定

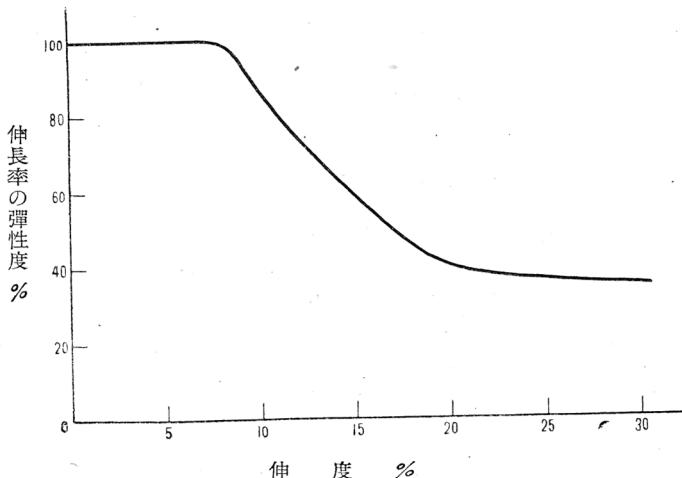
番手	デニール	裂斷長(Km)		伸度(%)		(湿強) × 100 (乾強)	
		乾	濕	乾	濕		
ラクダ色	1/20	440.3	2.25	3.15	11.67	19.75	140
	2/20(生)	872.6	7.34	5.91	24.5	27.3	80.5
	2/20(蒸)	918.2	7.74	6.11	26.8	29.3	79.0
純毛	2/20(蒸)	921.8	5.07	4.74	20.6	45.8	93.5
カーキ色	1/30	300	9.99	8.44	23.2	26.3	84.5
	2/30	652.8	10.98	8.98	28.9	32.7	81.8
	サージ経	684.2	10.26	8.37	27.8	30.8	81.6
	サージ縞	672.0	10.89	8.19	28.1	31.5	75.2

第4表 糸の乾燥強力の比較 宮川工場測定

	ラクダ (2/20)	カーキ (2/20)	カーキ (2/30)	羊 (2/20)	毛 (2/30)
強力(g)	735.9	942.3	636.2	399.3	353.0
番手	20.4	17.7	27.7	20.4	29.0
強力×番手	15012	16679	17623	8145.7	10237

次に糸の伸張率の弾性度であるが第1圖に見る如く初期に於ける伸張率

第 1 圖  
カーキ色 2/20 (蒸)

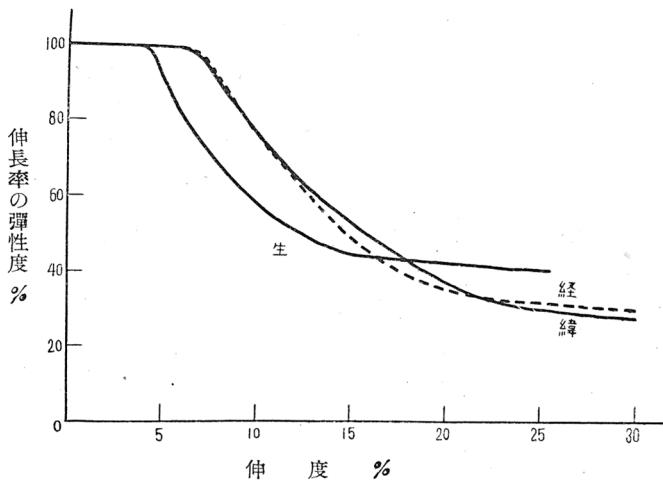


の弾性度が非常に大きいのである。これは蒸熱操作に依り纖維の捲縮がよく回復した爲に少しの力に依り捲縮が伸びて從つて糸が初期によく伸びる事になり捲縮の回復率も可なり大きいので上述の結果になるのである。實際蒸熱後の手編糸はその長さが蒸熱前に比べて約 10% も短かくなつて居るのであつて纖維の捲縮が如何によく回復されて居るかゞこれに依つてもわかるのである。

大體同様の事が第2圖についても言へるのであつて生より經及緯の糸の方が初期に於ける弾性度が優れて居るのは圖に見る通りである。

しからば紡績工程中纖維は相當イタメられて居るかどうか？ 第5表はこの實驗結果であつて表に於て明らかなる如く紡績工程中纖維は全然イタメられて居ない事がわかるのである。即ち今ラクダ色の纖維を例に取つて見る場合、紡績工程が進むに従つて即ちカードからインターへ、インターから前紡へ、前紡から手編糸へと工程が進むに従つて纖維が弱くなつて居ると云ふ傾向は全然なく、單に乾燥強度のみならず乾燥伸度、濕潤強伸度

第 2 圖  
カーキ色 2/30



共に少しも悪くなつて居ると云ふ傾向がないのである。同様の事實がカーキ色の纖維についても見られるのである。

しからば捲縮率はどうか？ 表中 A は各工程に於ける纖維その儘の捲縮率であり B は纖維を一度蒸熱處理したもの の捲縮率である。今表中捲縮率を見る場合全般的に言へる事は捲縮が紡績工程中相當消失されると云ふ事である。即ちラクダ色の纖維の場合カード揚りは 6.48% の捲縮率を有して居つたものがインターを経前紡 6 號揚りになると 1.34% の捲縮率しか有しないのである。同様の事がカーキ色の纖維の場合にも言へるのであつてカード揚り 5.55% の捲縮率のものが精紡揚り 3.76% の捲縮率に減少するのである。しかし此所に注意すべき事は蒸熱操作が捲縮を回復すると云ふ事であつてラクダ色の場合手編糸は一度蒸熱操作を行つた爲に 1.34 の捲縮率から 3.08 の捲縮率に回復して居るのである。我々は先きに蒸熱操作を施した手編糸は非常にフックラとした感じを與へると述べたが、これは主としてこの纖維の捲縮の回復に基づくものであることがこれに依り明瞭に解るのである。次に捲縮率 B であるがこれは A の纖維をよくほぐし無

緊張状態で1分間蒸熱処理したものであつて紡績工程に依り可なり引き延ばされた捲縮がこの蒸熱操作に依り少くも70~80%回復する事を示すものである。これは昨年基礎実験に於て明らかにした1本の纖維に4gの荷重をかけて捲縮を引き延ばしたものでもこれを無緊張状態で蒸熱操作を施せば全捲縮の70~80%が回復すると云ふ結論と全く一致する結果である。

第5表  
紡績各工程に於ける纖維の諸性質

	テニール	乾強 g/d	乾伸 %	湿強 g/d	湿伸 %	(湿強) × 100 (乾強)	捲縮率% A	捲縮率% B
ラ ク ダ 色	カード揚り	6.36	2.05	40.3	1.35	42.0	65.9	6.48
	インター揚り	6.08	2.02	42.7	1.42	43.5	70.3	3.96
	前紡6號揚り	6.27	1.95	39.9	1.27	49.5	65.0	1.34
カ リ キ	手編糸	5.60	2.31	41.0	1.51	40.8	65.4	3.08
	カード揚り	3.09	2.58	33.7	1.77	38.4	68.7	5.55
	インター揚り	2.96	2.32	37.7	1.75	42.7	75.4	4.36
色	精紡揚り2/30	2.93	2.50	36.4	1.67	46.3	66.8	3.76
								8.15

次に布について2,3測定した結果を述べる。此所に注意すべきはサージは織布の際比重1.32の合成1號を比重1.5~1.6の纖維素纖維を使用する梳織糸の織布規格で織つたため布は緻密に過ぎ硬い感じを呈したのであるが試験にはそのままのものを用ひた事である。尙ラシヤの場合は純毛の織布規格に依つた爲硬い感じ等は全然しなかつた。

先づ織物の強伸度であるが

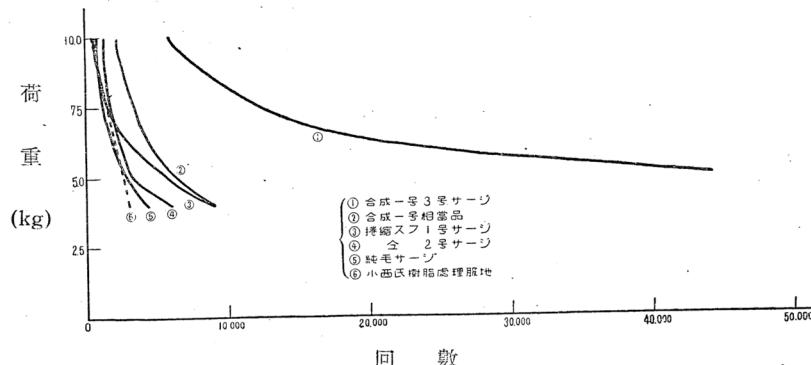
	裂断長 Km	伸度 %
合成1號サージ	5.62	49.6
〃 ラシヤ	2.67	41.8
捲縮ス・フサージ	5.89	27.0

であつてサージの強さは捲縮ス・フサージと同一程度であるが伸度が遙かに大きい。

次にアムスラー試験機に依る摩擦試験を行つたのであるが結果は第6表、第3圖の如く純毛、ス・フ製品に比べて大體一桁程大きいのである。この結果は合成1號が如何に摩擦に強いかを端的に示すものであつて多言を要

しないと思ふ。

第 3 圖  
種々の織布のアムスラー摩擦試験



第 6 表  
布の磨擦試験：アムスラ試験機使用，室温

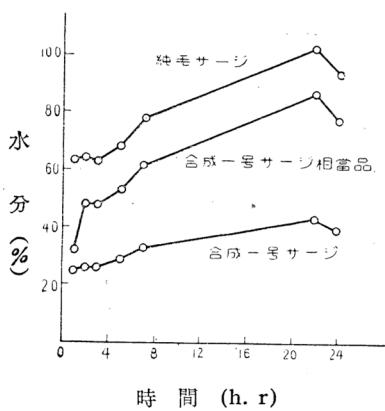
荷重 kg	品名	合成 1 號 3號サージ 割, 3・7割	合成 1 號相 當品 (絹 3 割, ス・フ 7割)	純毛サ ージ (2/36)	小西氏法 樹脂處理 服地	捲縮ス ーフ 1號 サージ	捲縮ス ーフ 2號 サージ
4	—	9,077	4,343	2,959	9,639	6,098	
5	45,350	5,600	3,321	2,539	6,380	3,220	
6	23,482	4,801	1,378	2,528	4,324	3,007	
7	14,496	3,313	1,543	1,728	1,650	2,390	
8	10,649	3,233	1,188	1,020	1,421	1,541	
10	5,898	2,190	765	438	860	1,217	

次に吸湿、放湿性を簡単に測定して見たのであるが第4圖に見る如く吸湿性は純毛ザージの最高10%前後、絹、ス・フ混紡ザージの8%前後に比べて合成1號ザージは4%前後を示し遙かに吸湿しないのである。又第5圖に見る如く放湿性の場合も同様であつて最後の水分含有量が純毛製品より大分小さいのである。しかし吸放湿共に時間的経過は他の製品と大體同一傾向を辿つて居る。

最後に防皺度の測定結果を見ると第7表の如くである（横幕氏測定、測定法は同氏報文参照）。

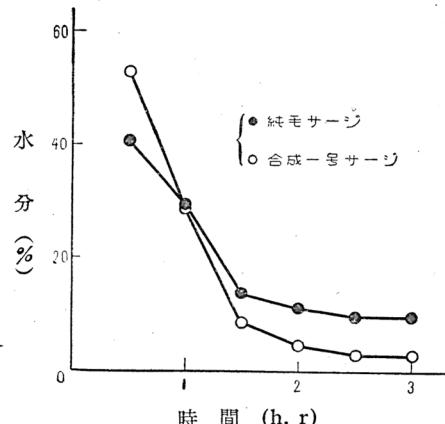
第 4 圖

種々の織布の吸湿性（室温測定）



第 5 圖

種々の織布の放湿性（室温測定）



表に見る如く羊毛は断然群を抜き、次に化纖式醋酸人造纖維が優秀である。化纖式醋酸人造纖維より製つたサージはこれを洋服にして着用試験を行つた結果全然皺がよらないと云ふ事は既に實驗済みであるが、合成1號サージはこれより劣り大體防皺加工したス・フ服地と同程度の防皺度を有して居る。従つて衣服に製つて着用した場合皺がよるかどうかはこれだけでは判断し難く實際着用して見て始めて明瞭になる問題である。

第 7 表

各種布の防皺度

種類	織布規格	防皺度%
羊毛サージ	梳織糸サージ第2號類似	97
合成1號サージ	同上 第3號	76
捲縮入織サージ	同上 第1號類似	73
〃	同上 第2號類似	74
〃	同上 第2號類似	69
化纖式醋酸入織サージ	同上 第2號類似	85
ス・フ服地	防皺加工	77

## 結論

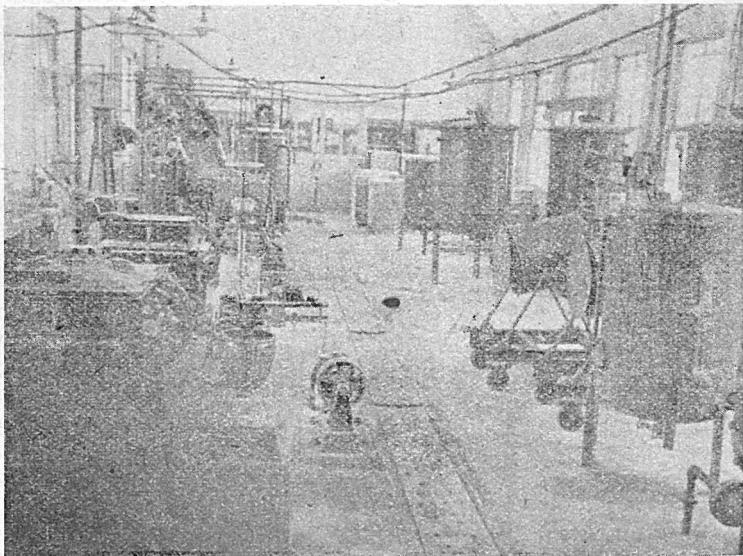
以上我々は約20kgばかりの纖維を製りこれを多種の紡績、編織試験に

供した爲勿論充分な試験は出來得なく、これは今後の第2次、第3次試験により明らかにし度いと思ふが全體として今回の豫備操業は80點程度の成績を得たものと思ふのである。

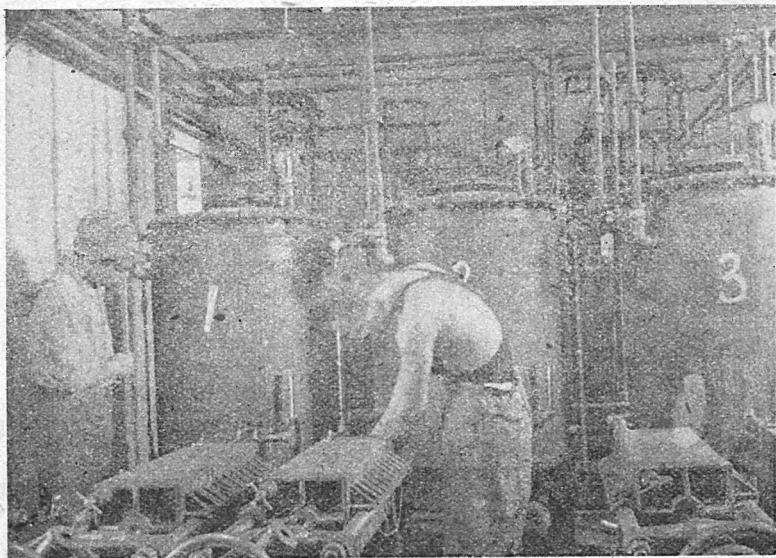
本豫備操業は喜多、櫻田兩先生御指導のもとに多數の共同研究者と共に行つたのであつて此所に厚く感謝する。尙染色、紡績、編織に關し多大の御援助を賜つた京都染色試験所並に大日本紡績株式會社に對し衷心より感謝する次第である。



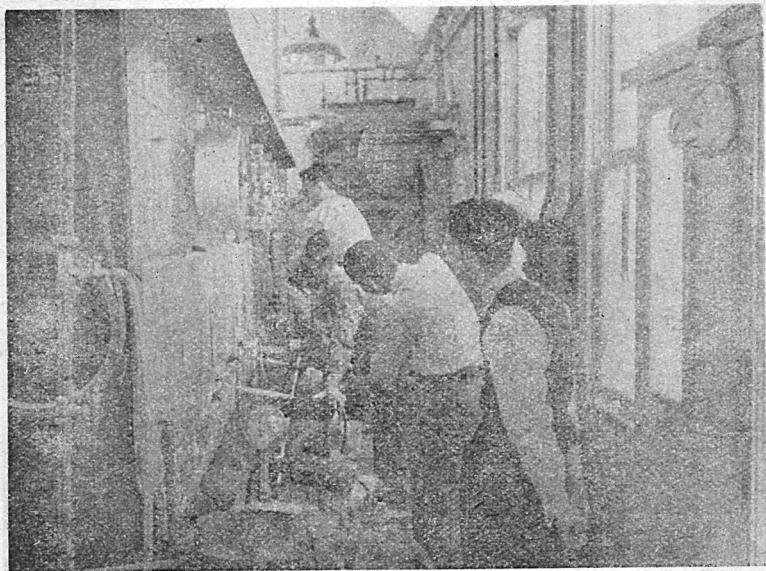
中間試驗場全景



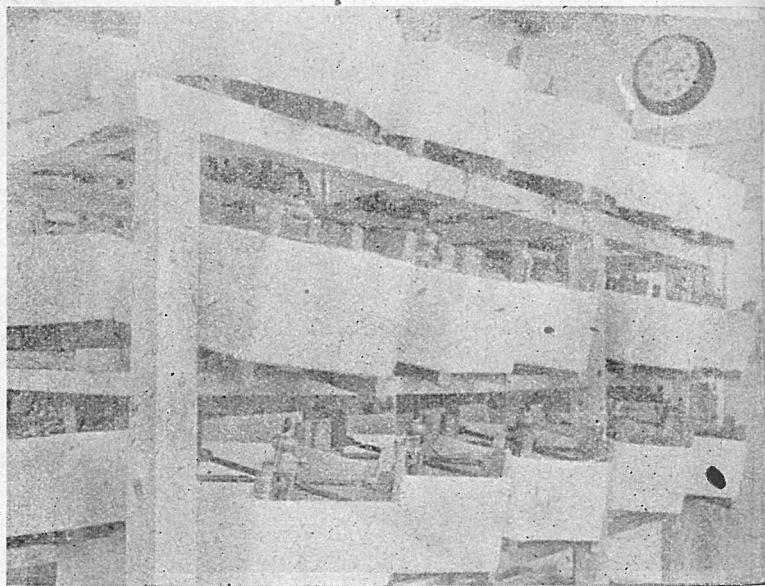
原 料 製 造 室



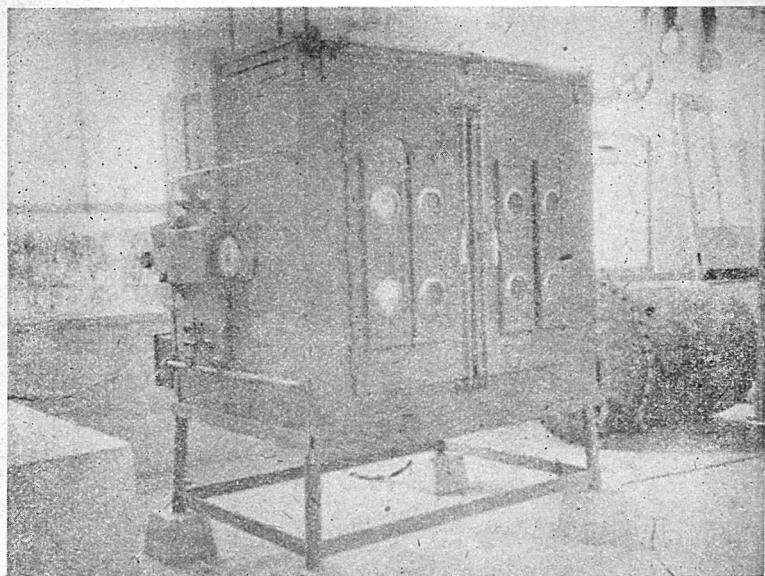
原 液 室



紡 糸



ポリヴァイニルアルコール纖維



實驗室用熱處理機

# 合成ゴム試験工場報告

古川淳二

## 1. 緒言

合成ゴムの研究は現在に於てはもはや新しい事ではなく、我國に於ても相當規模の工場が建設されてゐる。しかしいづれも次に述べるアメリカ、ドイツ、ソ聯の方法を踏襲せるものであつて工程の複雑性、資源の關係より見て直には我が國情に適しはない點が少くない。我が研究室では喜多教授の發案に依り、昭和12年以來外國でも未だ實施してゐない所謂モノヴァイニルアセチレン式ブタデエン合成ゴムなる新方法の研究を行ひ、幸ひ一昨年を以てその基礎的研究、及び小規模の中間工業試験を完了したので直に最終の工場試験設備を企圖したのである。元來合成ゴムを實驗室的に作るのはさして困難なる事ではないが、これが工場建設となると種々の關係問題に遭遇するものである。殊に合成ゴムはカーパイトを原料とし、アセチレンガス液化ガスを經て最後に固體のゴムとするのであるから、その範囲は極めて廣大で、その工程中一箇所でも未解決の點があつても、又データの蒐集に不備があつても工業としては成立しないのであつて、その意味から既往の研究を基として一應短期間の間に工場の形態に纏める事は今日の時局より見て極めて重要な事である。

爾來我が研究室では基本的研究をすゝめる一方各研究員等が分擔して工場建設に必要なる種々の化學機械設計データ、即ちガス體の恒數、吸收能、液化ガスの凝縮方法、液體觸媒反応器の設計等の検討に從事した。又工場建設に當りその設計、据付監督、試運轉は勿論の事、資材の入手、購入、督促、検收に至るまで事務的に不馴の研究者が分擔して努力したもので前記の目的のために一方ならぬ勞力が拂はれたのである。

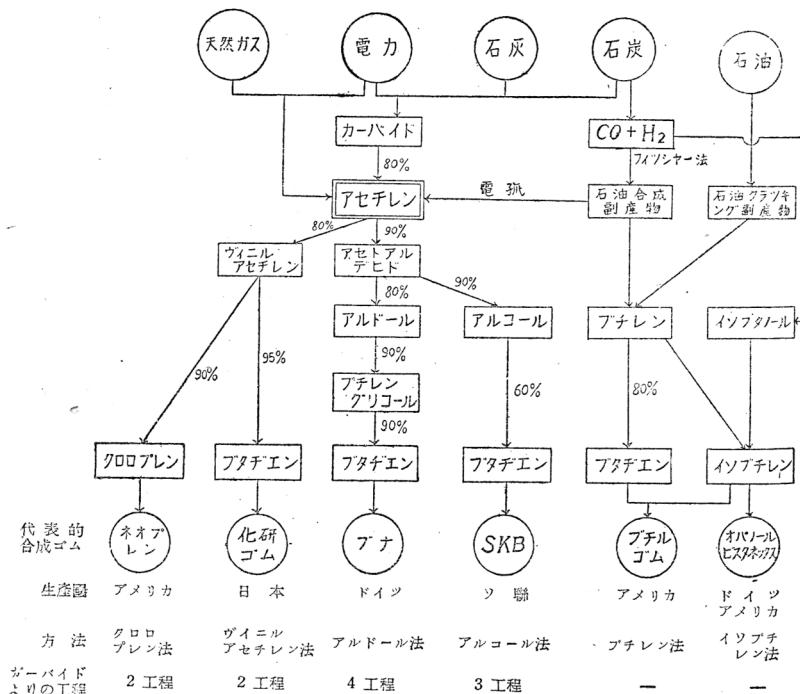
その結果設計計畫より1年足らずで全裝置の納入を見、本年6月には据

付及び装置の調整も完了したので愈々 7月末より本運転を開始し、10月始までに初回の運転を終了することが出来たのである。運転に際しては喜多教授直接指揮のもとに各研究員、研究室従業員の他に住友化學工業株式會社、日本化成工業株式會社、東洋紡績株式會社、その他より應援を得て、今夏の酷熱の惡條件の下にもかゝらず、豫期通りの好成績を以て運転を終了する事が出来たのである。その詳細なデータの検討は別に他の講演會にて近く發表すべく豫定してゐるので今回は本試驗工場に於ける製造方法の概略、特長と工場設備の紹介を行ふに止める事にする。

## 2. 合成ゴム「化研」の製法

現在世界各國で工業化されてゐる方法は第1圖の通りであつて、ドイツのアルドール法、ソ聯のアルコール法、アメリカのブチレン法等いづれも

第 1 圖



工程が複雑であるか、資源的に見て我が國情に直には適しないものが多いのである。又アメリカのクロロプレン法は新しい方法であるが製品に遜色がある。而して我が國に於て從來行はれてゐるものは以上の外國の方法の踏襲であつたが、我が化學研究所に於て昭和12年初めより喜多教授の指導で所謂モノヴィニルアセチレン式ブタデエン合成ゴムの工業化研究が行はれたのであつた。この研究の内容に就ては屢々報告した所であるが、その工業的特長を述べると次の通りである。

- (1) 他のいづれの方法よりも工程が少い。
- (2) 各工程の收率も良好で第1工程75%，第2工程は100%に近い。
- (3) 中間體の純度が高く、精製も容易であり厄介な低溫精溜を要せず、且つ捕集も簡単である。

以上の結果、原料費、運轉費も少いばかりでなく、創設費の點でも他の方法よりも優れてゐると信じてゐる。

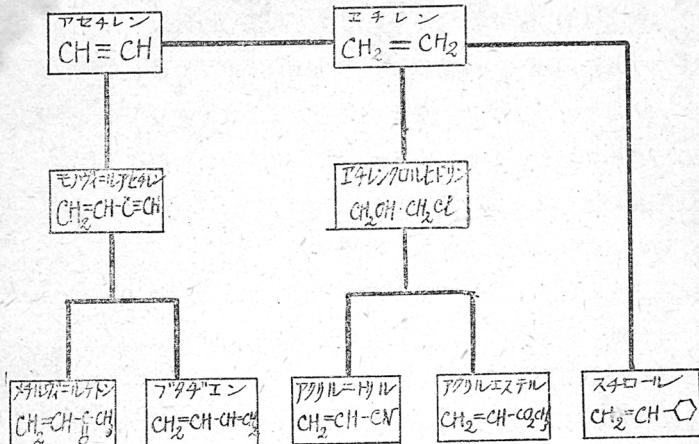
然し工業化に當つては尙相當の難點を有してゐたもので

- (1) モノヴィニルアセチレン製造工程に於けるデヴィニルアセチレンの爆發危険。
- (2) モノヴィニルアセチレン製造反應裝置の効率が悪く機械的にも難點がある事。
- (3) モノヴィニルアセチレンの捕集困難で、例へば從來の研究では零下70~80°Cの如き超低溫を必要とし技術的に極めて困難であつた事。
- (4) 本方法に限つた事ではないが、ブタデエン系合成ゴムに於ては共重合法を採用するためアクリルニトリル或はスチロール等の所謂エチレン系化合物を必要とし、これが極めて高價なばかりではなくアセチレン系工場の他に龐大なエチレシ系工場を必要とする缺點がある。即ちアクリルニトリルとの共重合物はその價格の7~8割までがアクリルニトリルの費用と言はれる(第2圖参照)。

我が研究室では特にこれらの點の解決に主力を注ぎ、今回の試驗工場にはその成果をあげる事が出來た。即ち詳細は後述するが(1), (3)の対策と

第 2 圖

## 合成ゴム「化研」製造圖



して低温吸收法を採用し、安全に操作し、且つ容易に性能よくモノマーイ=ルアセチレンの捕集を行ひ得た。又(2)の反応器の點に關しては液滴式横型回転反応器を考案新設した。(4)のアクリロニトリル、スチロールの代りとしては、種々研究の結果モノマーイ=ルアセチレンの水加反応により好収量にて得られる。メチルビニルケトンを用ふる事としてゐる。

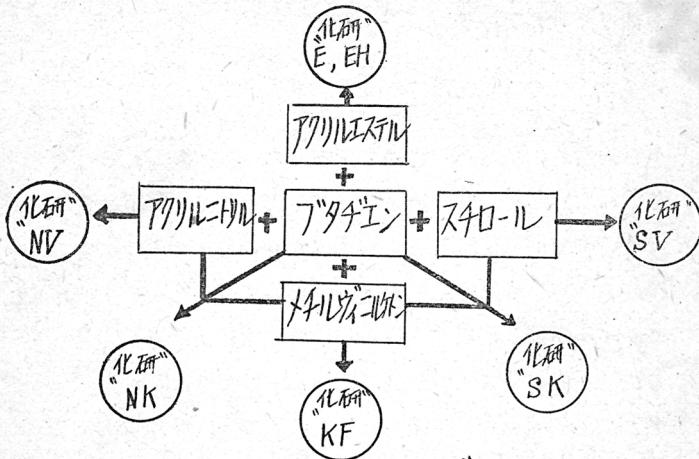
## 3. 合成ゴム「化研」の種類と性質

以上の如き見地より今回試験工場にて採用した方法は第3圖の如きものである。

「化研」 KF はブタデエンに不飽和ケトンを 30% 前後共重合せしめたもので、このものは可塑性、耐油性とも良好である。且つこのものは重合體中にケトン基を有するため從來の硫黃を用ふる加硫法を用ひずにヘキサメチレンテトラミン等にて所謂フォルマリン加硫なる新加硫方法が適用出來、種々の特性を有する。

「化研」 NK は從來のブタデエンニトリル共重合法に更に不飽和ケトンを加へた共重合法を用ひたるもので、これにより可塑性が著し

第 3 圖



### 高性能合成ゴム「化研」一覽図

く良好となれるものである。

「化研」 SK はブタデイン、スチロール、不飽和ケトンの共重合法によるもので可塑性良好なるを特長とす。

「化研」 N.S は夫々ブタデイン、ニトリル又はブタデイン、スチロール共重合型であるが、特殊の重合調整剤を用ひたるものである。

「化研」 EH はブタデインにアクリル酸エステル又はヴィニルエステルを共重合したるものをラテックス状鹼化又は他の後処理を行ひ特殊の耐油性を賦與せんとしたもので、目下研究中のものである。

#### 4. 製造工程の説明

工程の概要を示せば第 4 圖の如きものである。即ち大別してモノヴィニルアセチレン製造工程及びブタデイン製造工程の 2 工程より成る二段法で更に重合工程とより成る。即ち第 1 工程はガスより液化ガスへの反応、第 2 工程は液化ガスの反応、第 3 工程は液化ガスより固體への反応である。

各装置の詳細は寫真圖にて説明する事として工場の特長を述べると次の通

りである。

### (1) モノヴァニルアセチレン製造工程

モノヴァニルアセチレン製造法としては、その反応の機構を研究中、液体觸媒に對するアセチレンの吸收及び生成物の追出がこの反応の決定的條件なる事を理論的に検討し、從つて反應器の効率が非常に重要な事に着目し、各種の反應器を試作し検討した結果優秀なる工業的裝置に到達した。これは液滴式横型回轉反應器とも稱すべきもので横型ドラム中に多孔状の水車を緩かに回轉し觸媒液を吸上げ液滴として落下せしむる方法で、この方法により、反應率を著しく大ならしめ凝縮水による觸媒の汚濁を全くなくする事が出來觸媒は長期の運轉に耐へるものである。

モノヴァニルアセチレンの捕集としては深冷式吸收法を考案し、零下15°Cにて濃縮率85%に達する事が判明し、從來困難とされた-70°C~80°Cの超低温冷凍器を必要とせず、普通の製氷用冷凍器にて足り、且つザヴァニルアセチレン稀釋により爆發の危険を除く事が出來た。又凍結防止の工夫された冷却式ザヴァニルアセチレンの捕集法を考案し、以上は次に述べる中間工場に早速採用されて好結果を得た。又モノヴァニルアセチレンの精製法としては從來もと米國所有の特許の方法によつてゐたが本方法はアルカリが有効なる事判明し、これは次の還元工程にてアルカリを使用するため全然不必要なる事が判明し、省略し得る事が判り工程を簡略化した。

### (2) プタデエン製造工程

本研究所にて考案された銅又は鐵鍍金亞鉛とアルカリによる方法はその後益々良結果を見、全く100%のプタデエンが容易に得られてゐる。

尙その他亞鉛と酸とによりても同様な結果を得、更にアルカリを用ひず特殊處理亞鉛を以つてすれば水でも良結果を得た。

又プタデエンの精製法として銀又は銅の溶液にて洗滌する事により簡単に精製せられる事が判明した。

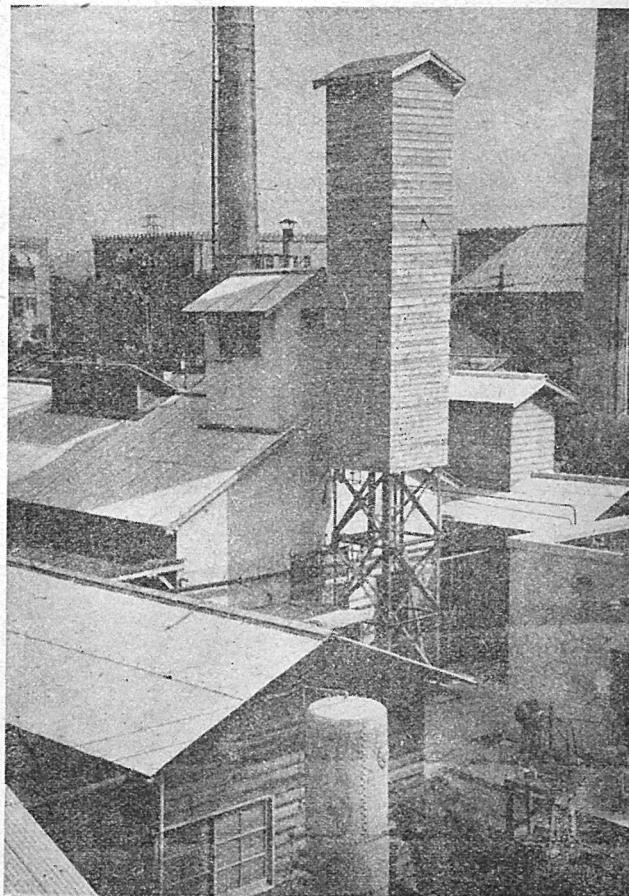
### (3) 重合工程

ニトリル、スチロールが從來共重合に利用せられたが工業的に高價な上





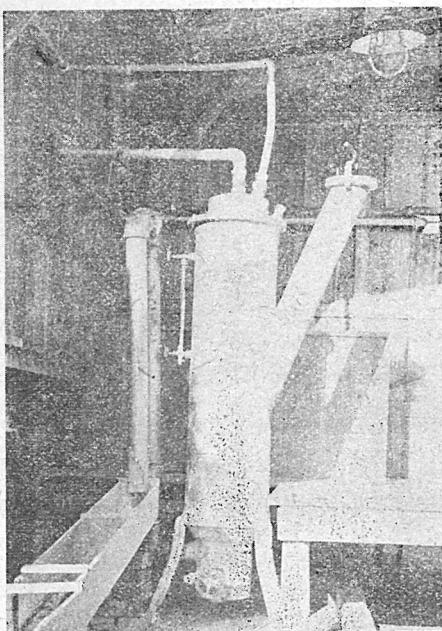
ブタデエン工程と別個の裝置を必要とし、不合理であるが、その點苦心したが、メチルヴァイニルケトンが有効なるを認め、今後はモノヴァイニルアセチレンより合成する豫定である。又このものはフォルマリン加硫なる特殊操作が出来る事を前に發見したが、メチルヴァイニルケトンは更にアクリルニトリル、スチロールと共に小量用ひると可塑性良好なる合成ゴムを作る事が出来る事が發見せられ、中間試験に實施中である。又重合調整剤として前に發表のニトロ基含有機硫酸化物の他に新しく有効なものが發見出来、目下中間試験に實施中である。その他特殊處理エステル共重合物等研究中である。



(1) 合成ゴム工場全景にして、モノヴァイニルアセチレン製造室、同捕集室、ブタデエン製造室、同貯蔵室、重合室の他、倉庫ボイラー室、給水室を加へても建坪 100 坪位で日産 50kg の工場としては他法の如き廣大な面積を要しない。

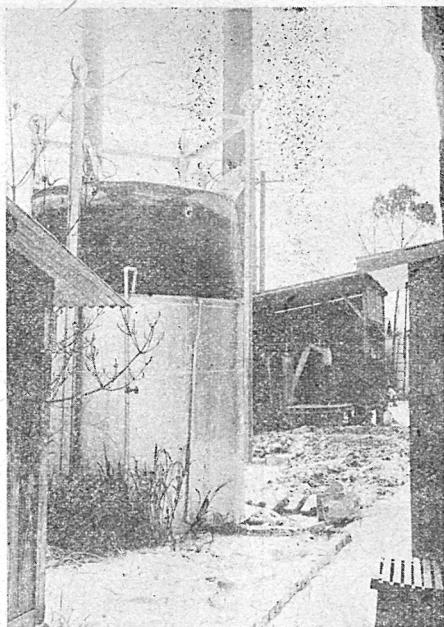


(2) 本方法の原料はカーバイトのみであつてその他には何ら高価な原料を要しない。

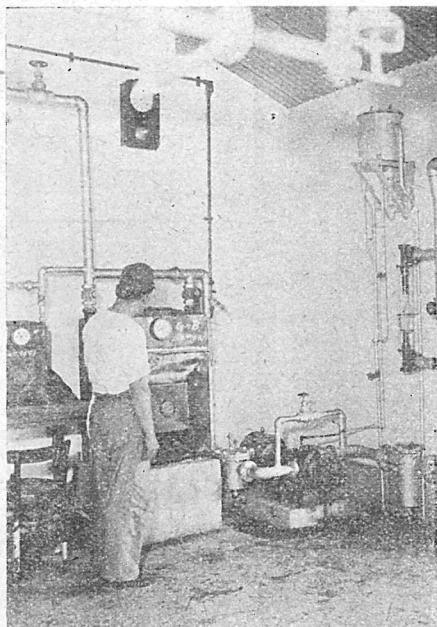


(3) アセチレン発生機  
は投込式カーバイ  
ト泥は流水により  
底部より連續的に  
流れ出る。大工場  
となつても大體こ  
れと同原理のもの  
が採用される。

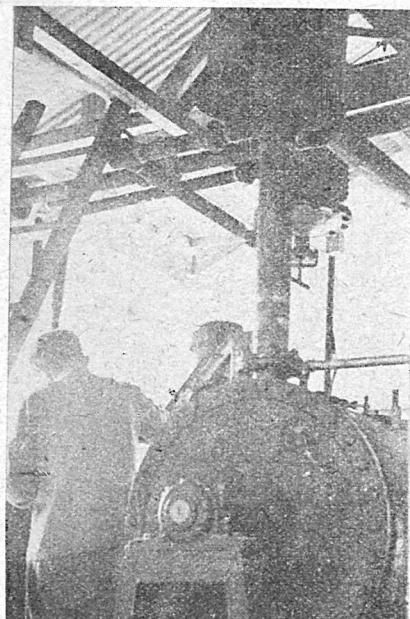
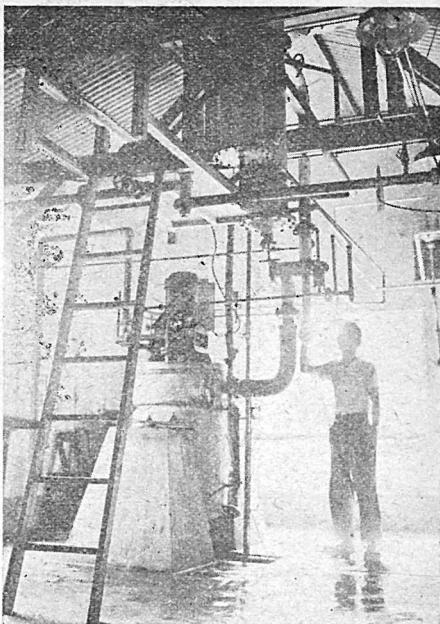
(4) アセチレンガスは水封器、清浄器を経てガス溜に入る。ガス溜は5立方米で約2時間分の原料ガスが貯へられる。



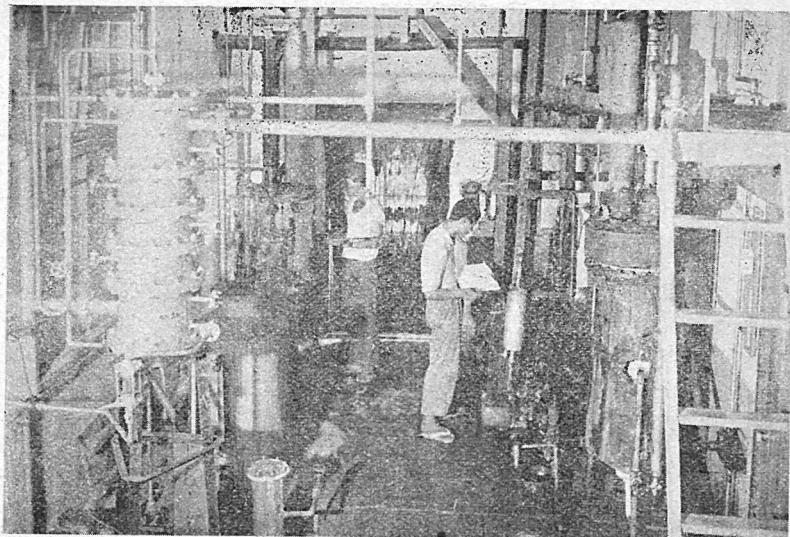
(5) アセチレンガスは左端の補給ガスマーターにて計量されて愈々循環系に入る。中央が循環ガスマーター、その右はナツシユ循環ガスポンプ、その右は循環ガスローターメーターである。毎時10~20立方メートルのガスが循環し約20%~30%が反応し補給せられる。



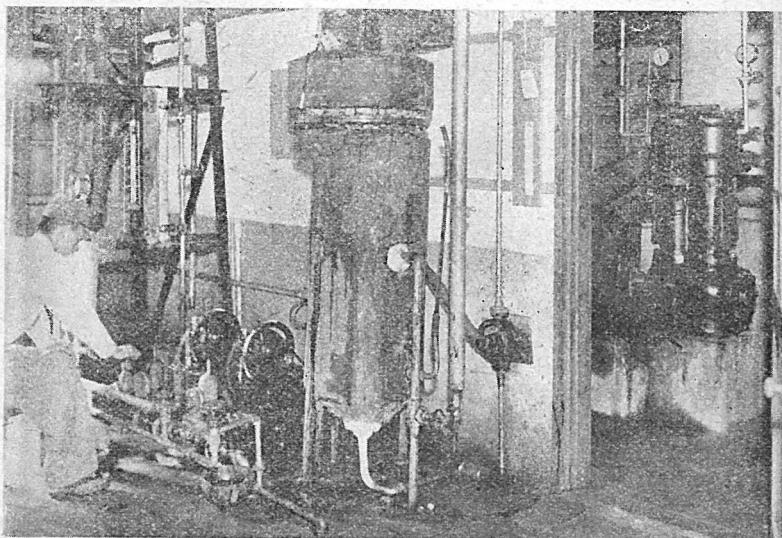
(6) 反応器室の一部で圖は第1號超攪拌型反応器である。こゝで反應したガスは上部の水冷器、水水冷却器を経て蒸發水及高重合油を分離す。



(7) 第2號液滴式横型回轉反応器で、このものは反応器内にて多孔水車が緩かに回轉し、觸媒液を汲上げ雨滴として分散するため効率も良く逆流水による触媒の汚濁もなく又機械的にも無理がない特長を有す。

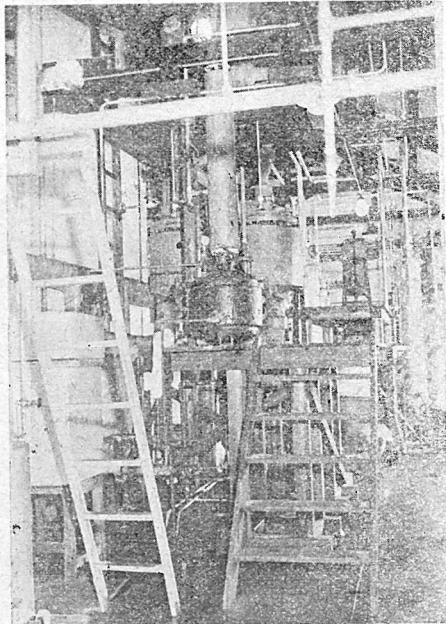
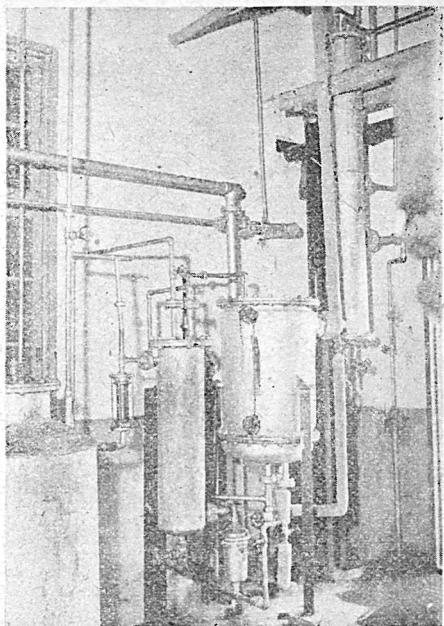


(8) モノヴァニルアセチレン吸収室であつて、安全、高能率の低温吸收法を採用し  
容量にて10%のガスは85%まで濃縮される。



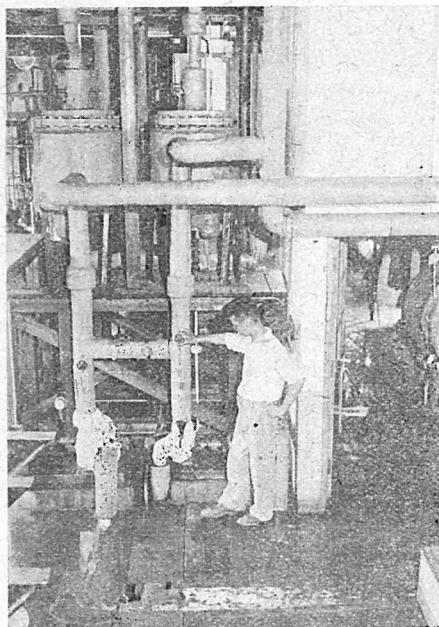
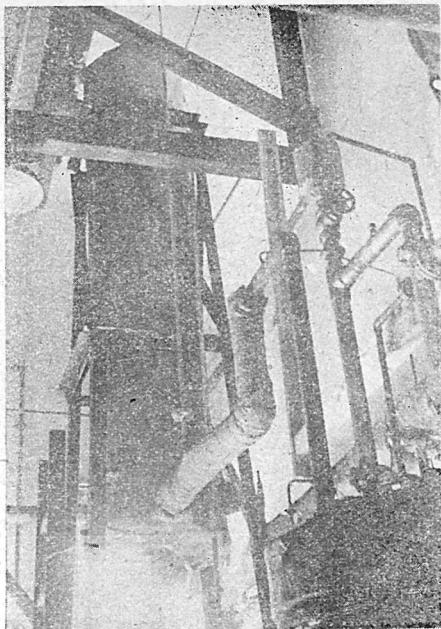
(9) 低温吸収に先立ちガスの豫冷、脱湿、デヴァニルアセチレンの分離を行ふ。中  
央がそれであつて、冷却されたブライン中にはガスを吹込み、凍結によるガス通  
路の閉塞を防止する様工夫されてゐる。分離せるデヴァニルアセチレンは連續  
的に貯槽へ輸送せられる。左端は吸収溶剤押上ポンプでその量はロータメータ  
により計量調節せられる。

(12) 吸收溶剤加熱器の圖であつて連續的に追出された吸收溶剤は左端の溶剤槽に還り再び循環する。追出ガスは85%の濃度であるから次圖の凝縮器で容易に捕集せらる。

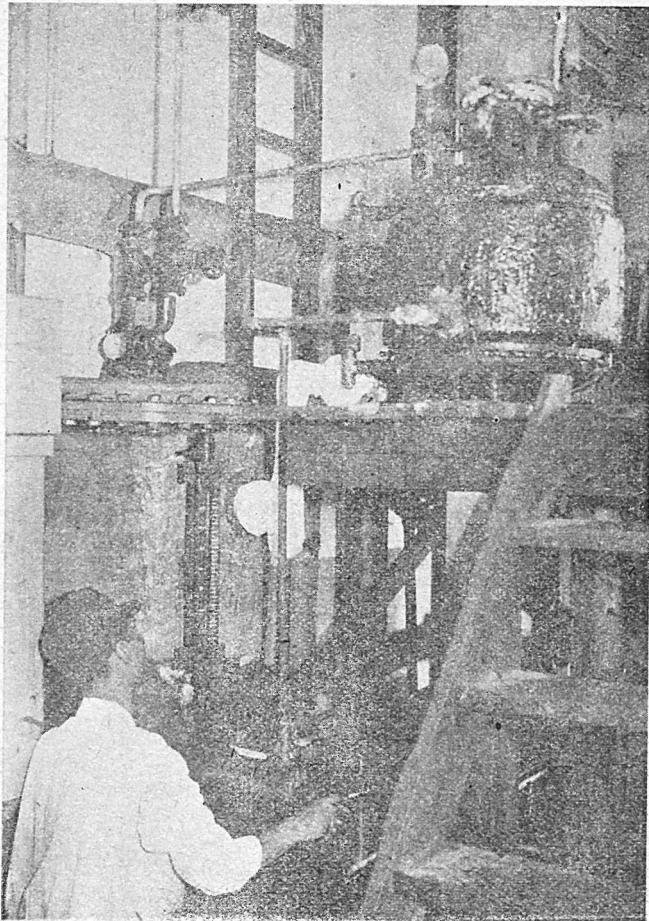


(13) モノヴァイニルアセチレン捕集装置である。上部の凝縮器の下は精溜塔になつてゐて溶解アセチレンを放出し（これは再び循環系に入る），自動的に精溜されたモノヴァイニルアセチレンが底部に溜る。

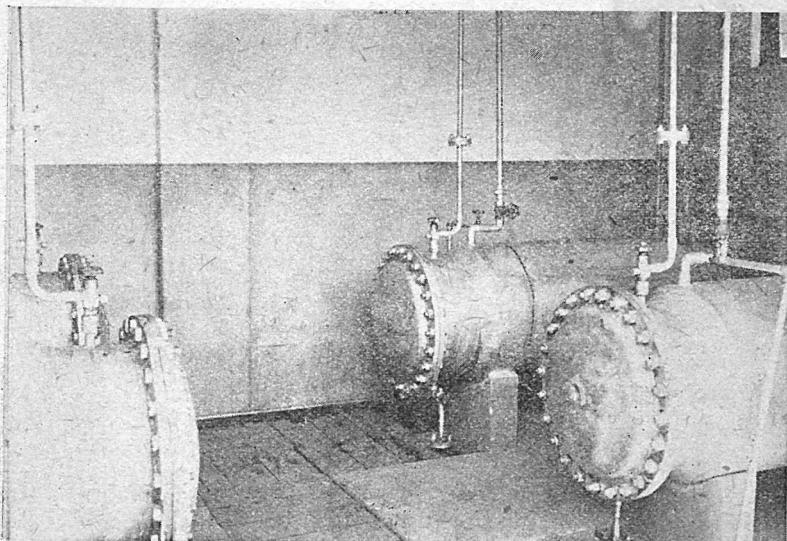
(10) 低温吸收塔であつて零下  $15^{\circ}\text{C}$  位で吸收させるためモノノイニルアセチレンの選擇的吸收能のみ増大する特長を有し、極めて能率よく毎時30立の溶剤で足りる。



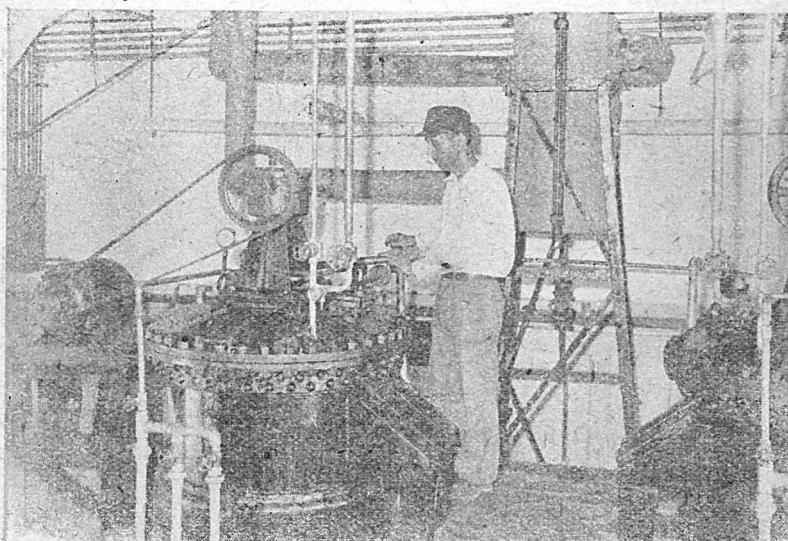
(11) 吸收塔冷却用ブラン装置の圖であつて、製氷用冷凍器を用ひて操作も容易であり深冷法の如く零下  $80^{\circ}\text{C}$  の如き超低温を必要としないのは工業的に見て重要な事と思はれる。



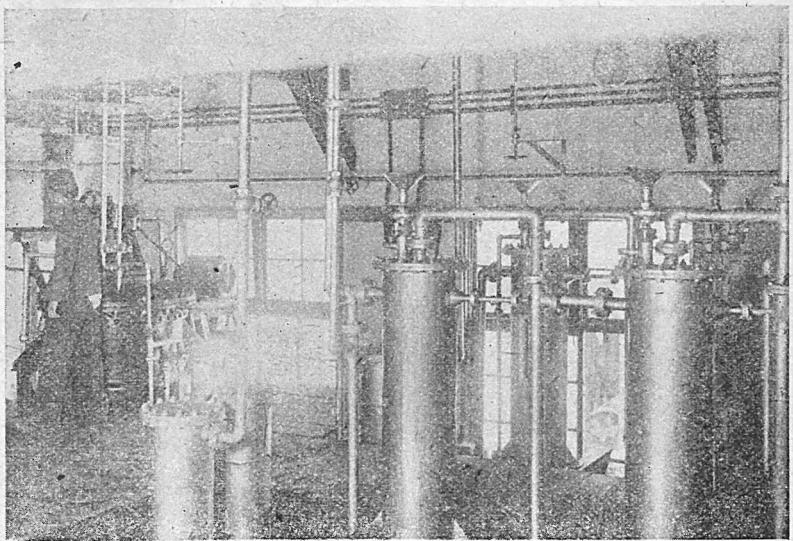
(14) 右上は前記モノザイニルアセチレン捕集器の底部であつて、  
こゝに溜つた精製モノザイニルアセチレンは左下の耐圧中間  
槽にて計量されて次の貯槽に流下輸送される。



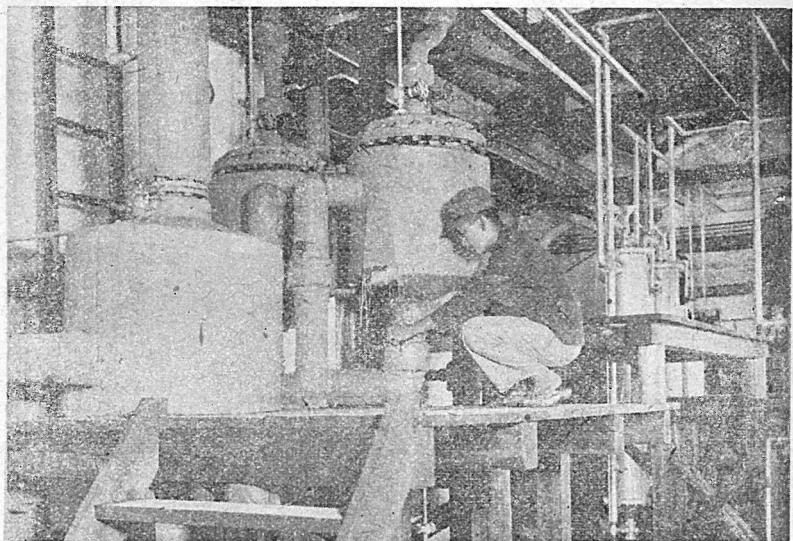
(15) モノヴァイニルアセチレン貯槽。一臺内容約300立を有し、装填、取出はすべてバルブの開閉により遠方まで液體モノヴァイニルアセチレンとして輸送せられる。



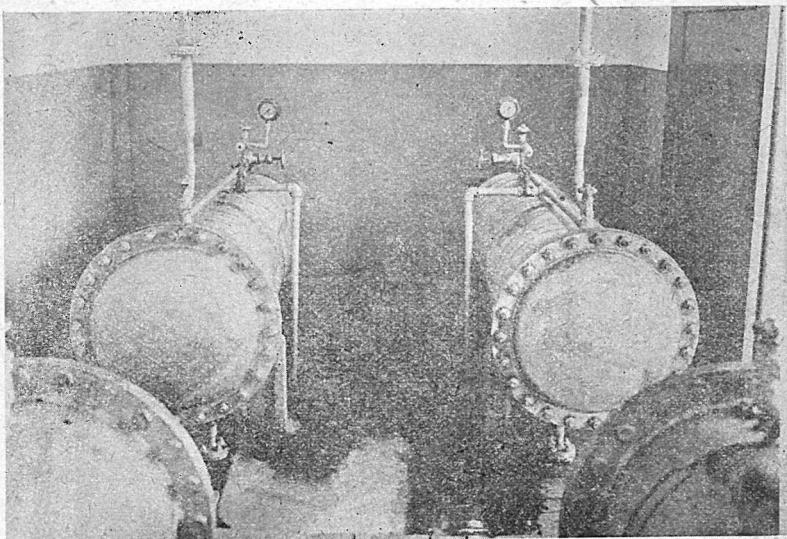
(16) ブタジエン製造用還元罐 液體モノヴァイニルアセチレンは本工場獨特の活性化亞鉛により收率、純度ともに100%のブタジエンとなる。中央の計量器より液化モノヴァイニルアセチレンは容量70<sup>3</sup>立の中壓還元罐に裝入せられ數時間にて完全に100%のブタジエンとなる。還元に使用せられた亞鉛泥は底部より抜きとられ、電解法にて容易に再生せられ直に次回の還元に用ひられる。



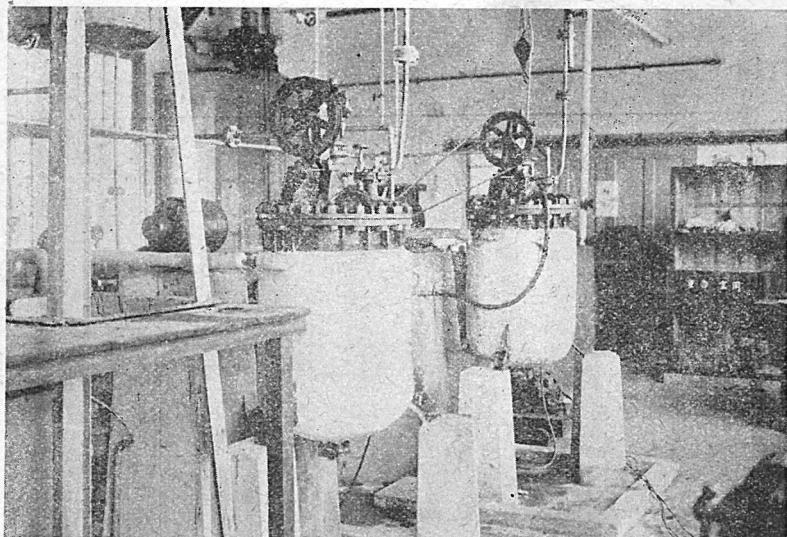
(17) ブタデエンの精製。ブタデエンは 100% に近いから 精製の必要は殆んどない  
が尙萬全を期するため、簡単な銀鹽又は銅鹽使用の洗滌塔を通過す。厄介な  
低溫精溜やブタデエン固定法等を必要としないのが特長である。



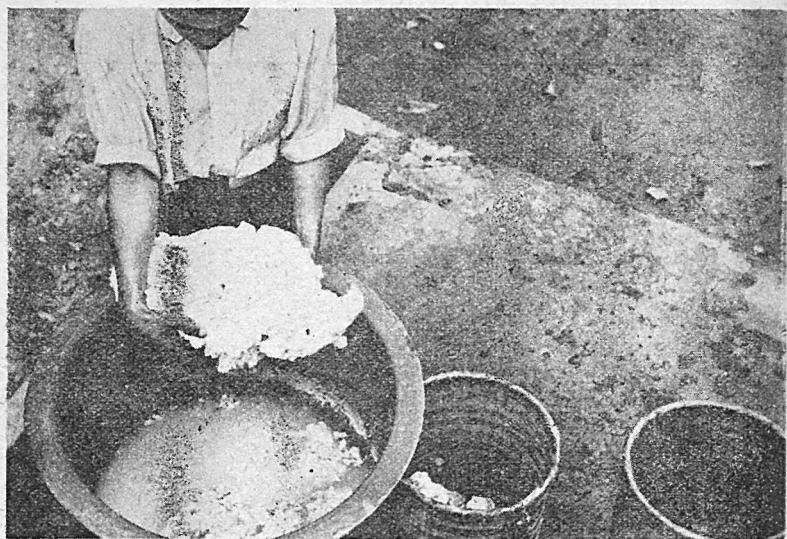
(18) ブタデエンの捕集器。ブタデエンは 100% であるから 帰集も極めて容易であ  
る。寫真は凝縮器の下にある中間計量槽でこれより貯槽へ送られる。



(19) プタヂエンの貯槽。容量 300 立の耐圧貯槽に精製ブタヂエンが貯へられる。



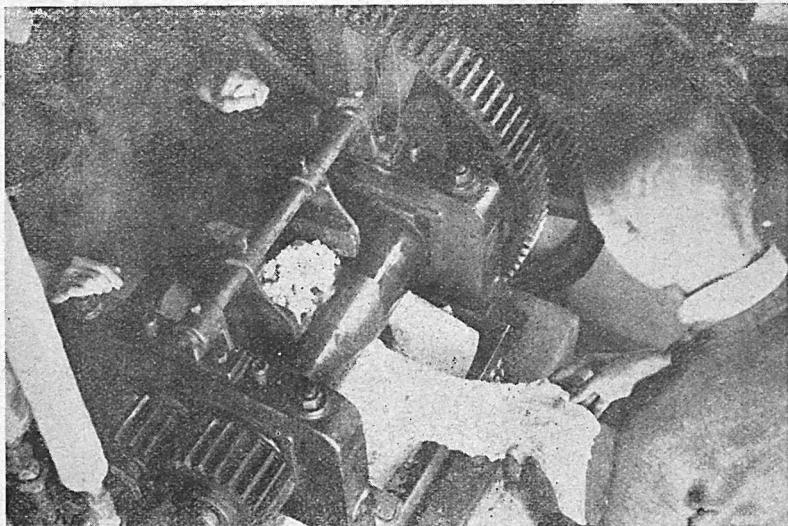
(20) 重合室。こゝに於てブタヂエンは乳化重合法により種々の合成ゴムとなる。  
即ち液化ブタヂエンは計量器より容量 100 立の重合罐に壓入せられ數時間後  
には合成ゴムラテックスとなる。



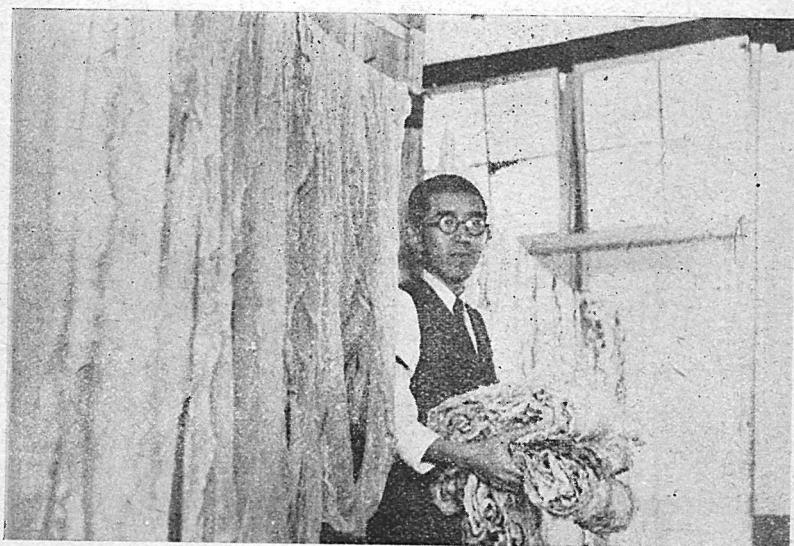
(21) ラテックスの凝固。凝固槽にて合成ゴムラテックスは安定剤其他と共に凝固せしめると純白のゴム塊となる。



(22) 生ゴムの洗滌 生ゴム塊は數時間水洗せられる。



(23) 生ゴムは洗練後ゴムローラーにてエンドレスのシートにし乾燥に便ならしめる。



24) 生ゴムの乾燥。生ゴムシートは一晝夜風乾せらる。



(25) 合成ゴム製品。かくして耐油性、耐熱性、耐老化性に於て優秀なる生ゴムが得られ、これより航空機用耐油パッキング、耐油ホース、工業用手袋等は勿論其他特殊兵器の主要部分として使用せられるのである。

## 附 記

本研究は喜多教授自ら指揮のもとに全員協力一致して努力せる成果である。中間工業試験擔當者次の如し。

### 1. 建 設

基礎計算	古川淳二
設計	古川淳二。隅谷威雄。
設計製圖	橋本義一郎。
機械發註檢收	古川淳二。隅谷威雄。増尾富士雄。川田茂。
	塙本正。中村正三。光井榮。水谷内剛。森脇光儀(應召)。
機械据付監督	古川淳二。隅谷威雄。

## 2. 工場運轉

古川淳二。増尾富士雄。隅谷威雄。塙本正。川田茂。三宅毅。藤原好次。  
水谷内剛他工場從業員。

住友化學工業株式會社より 吉田徹郎。可兒茂。宮崎精一。結城榮。平野賢三。上野榮太郎。丸田貞友。石川正照。  
淺海正朔。橋爪孝夫。小黒榮式。他工員多數。

日本化成工業株式會社より 瀧川謙三。鈴木清助。

東洋紡績株式會社より 福田榮一。

尙本研究に際し京大小田教授、京大兒玉教授、京大中川教授、阪大松永先生より御指導を仰ぎ又運轉に際しては、住友化學近藤淳一氏等に大變御世話になつた。同社竹内研究部長、久米研究課長、武石係長、津上部長に厚く感謝の意を表します。又製品試験については、住友電氣工業株式會社及東洋ゴム化工業株式會社に依頼したもので厚く感謝致します。工場建設及運轉費用は大部分住友化學工業株式會社及住友電氣工業株式會社の援助になるもので又運轉に際し多數の職員工員の御派遣を忝うしたものであつた。又日本化成工業株式會社、東洋紡績株式會社、大日本紡績株式會社、又資材入手のため一方ならぬ御援助を賜つた商工省化學局稻見慎一氏、山口技師、足立技師、陸軍被服廠、陸軍航空技術研究所、日本學術振興會に對し衷心より感謝の意を表します。



# ヴィスコース式人造纖維の捲縮 安定度増進に關する研究續報

隅田 武彦・朝枝 孝

## 緒 言

「ステーピル・ファイバーの完成は其の捲縮の完成にあり」と言つても最早過言でないであらう程、スフ品質の改良に當つて優秀なる捲縮を與へる事が重大である。吾々は曩に堀尾教授の提案になる二浴緊張熱固定法を應用する捲縮を有する高強度人造纖維の製造に關する研究の發表をし、更に今年の春季本講演會に於て、かくして出來た捲縮スフを諸種の合成樹脂を以て處理する事に依り、一層其の捲縮の安定度を増進する研究を豫報的に發表した。本日は其の中で比較的工業化が容易であり、且つ効果的であらうと考へられるポリヴィニルアセタート (P. V. Ac.), チオ尿素フォルマリン及び尿素フォルマリン樹脂處理に關する研究、並にヴィスコース中にポリヴィニルアルコール (P. V. A.) を混合紡糸して捲縮の性質を向上する試験の結果に就て簡単に報告する。

### I ポリヴィニルアセタート處理に依る捲縮の安定化

諸種の實驗を行つたが、之を要約すると

1) P. V. Ac. 溶液で捲縮纖維を處理後、其の乾燥前に熱水處理を行ふ事は纖維同志の固着を防ぎ、且つ捲縮の安定化に有効である。但し此際急に熱水中に入れると皮膜の脱落を來す故に、最初水から順次溫度を上昇する事が必要である事は已に述べた。其の後、此點に關し研究の結果、樹脂處理後纖維に附着する溶剤を或程度蒸發除去する時は、最初より熱水中に入れても害がない事を見出した。

- 2) 處理液濃度は 3% 前後が適當である。5% になると纖維同志の固着が起り易い。
- 3) 热水處理の溫度を一定にする時は(例へば 90°C) 其の時間を 3—5—10—15—30—60 分と順次上昇するに従つて、其の捲縮の荷重に對する抵抗性、全捲縮等が増加し、其の热水處理時間の短い間は捲縮の彈性度に於て大した變化がないが、時間が長くなると却つて低下する。90°C で 10~15 分間位が適當と思はれる。
- 4) 热水處理時間を一定にすれば(例へば 15 分) 處理溫度を高めるに従つて、捲縮の荷重に對する抵抗力、全捲縮が上昇する。大體 90~95°C が適當と思はれる。
- 5) P. V. Ac. 處理後の乾燥は、P. V. Ac. の軟化點が低い故に其の溫度を上昇し、時間を増す時は纖維の安定度が向上するが、捲縮の彈性度が低下し易いから、大體 80~100°C で 1 時間位が適當である。
- 6) P. V. Ac. 處理に依り纖維の摩擦強度、殊に屈曲強度に於て相當改良せられる。

## II チオ尿素フォルマリン及尿素フォルマリン樹脂 處理に依る捲縮の安定化

前回の報告に於ては樹脂處理後、其の乾燥溫度を 130°C 程度とし、處理液濃度を 10% 前後としたが、工業化の場合を考慮に入れて、今回は低温、低濃度の試験を行つた。尙、前回に於ては捲縮の荷重に對する抵抗性に於て相當良結果を得たが、其の彈性度に於て尙充分と言へなかつたが故に、今回は捲縮の彈性度の向上に主力を注いで研究を行つた。

### (A) 處理液濃度の影響(チオ尿素樹脂の場合)

處理液濃度 1.28~5.1% とし、オレイン酸アンモン 及びセチルアルコールを各 1% 宛添加處理後、85°C で 45 分間豫備乾燥をし、後 130°C で 25 分間縮合せしめた。

即ち捲縮の荷重に對する抵抗力、全捲縮及び捲縮の彈性度に於て相當向

第 1 表

試験番號	處理液濃度%	纖度d	荷重の儘捲縮喪失荷重g	捲縮消失荷重g	水浸後の恢復率%	全捲縮%	捲縮の彈性度%	10cm中の縮數	乾		濕		摩擦強度回数	
									强度g/d	伸度%	强度g/d	伸度%		
2A	白試	4.94	0.56	6.0	79	19.5	19.9	82	2.62	23.6	1.63	33.4	12700	
2B <sub>1</sub>		1.28	5.10	0.63	8.0	86	20.1	42.9	83	2.62	25.2	1.65	28.0	14579
2B <sub>2</sub>		2.05	5.16	0.59	8.0	85	22.9	42.0	81	2.81	20.7	1.75	30.3	9444
2B <sub>3</sub>		3.20	5.19	0.56	8.0	92	28.9	39.9	82	2.78	26.6	1.68	34.2	3398
2B <sub>4</sub>		5.10	5.40	0.55	8.0	95	28.5	38.9	82	2.62	23.3	1.69	32.6	10102

(註) 荷重の儘捲縮喪失荷重：荷重を掛けた儘捲縮の喪失する最小荷重  
 捲縮消失荷重：捲縮が最早恢復力なきに至る最小荷重  
 水浸後の恢復率：荷重に依り捲縮を消失し、伸度迄に現れ、伸び切つた纖維  
 を水中に入れて捲縮を恢復せしめたものゝ原の捲縮に對する恢復割合  
 全捲縮及捲縮の彈性度：測定方法は新に制定せられた商工省特殊エフ検査規格  
 に依る。即ち初張力 5mg、最大荷重 50×D.mg (D=デニール) とし荷重の  
 時間を 1 分間とする。

上してゐる。而して濃度 5% 位迄に於ては其の濃度に依る處理効果の差異  
 は僅少である。

### (B) 縮合溫度及び時間の影響（尿素及びチオ尿素樹脂の場合）

處理液濃度を 4, 6 及 8% の 3 種に就て、乾燥溫度及び時間の影響に就  
 て試験行つたが、大體同様の結果を得た故に茲には其の中間の 6% の場合  
 の表を擧げる事とする。

第 2 表

試験番號	縮合溫度°C	時間hr	纖度d	荷重の儘捲縮喪失荷重g	捲縮消失荷重g	水浸後の恢復率%	全捲縮%	捲縮の彈性度%	10cm中の縮數	乾		濕		摩擦強度回数
										强度g/d	伸度%	强度g/d	伸度%	
TA	—	—	4.36	0.33	4.75	80.4	22.1	38.0	53	3.17	2.34	7088	81	
チオ尿素	TB <sub>61</sub>	70	1	4.98	0.29	5.0	89.4	21.7	48.0	33	2.82	2.09	10807	31
	TB <sub>62</sub>	〃	2	4.72	0.33	6.0	86.0	21.4	51.9	47	3.26	2.10	4896	23
	TB <sub>63</sub>	〃	3	4.84	0.46	7.0	—	18.2	0.6	50	2.95	2.05	6158	18
尿素	TB <sub>65</sub>	〃	1	4.66	0.31	6.0	80.2	22.3	47.0	74	3.17	2.18	6234	45
	TB <sub>66</sub>	〃	2	4.71	0.32	6.0	85.9	19.2	58.9	80	2.73	2.18	9116	86
	TB <sub>67</sub>	〃	3	4.74	0.32	6.0	93.3	20.4	51.3	59	3.06	2.14	4110	45
チオ尿素	TB <sub>102</sub>	80	1	4.66	0.24	5.0	77.6	26.0	49.9	59	3.04	2.15	10036	650
	TB <sub>103</sub>	〃	2	4.76	0.31	6.0	90.3	25.5	50.7	58	2.90	2.25		

尿素	TB106	"	1	4.63	0.30	5.0	63.2	27.4	45.5	53	2.96	2.19	7168	123
	TB107	"	2	4.30	0.27	5.0	79.5	27.8	35.3	51	3.14	2.32	8500	145
チオ尿素	TB112	90	1	4.62	0.30	6.0	81.8	20.5	48.4	37	2.57	2.28	2151	41
	TB113	"	2	4.42	0.30	5.0	89.4	24.7	42.0	54	2.91	2.48	6596	148
尿素	TB116	"	1	4.54	0.30	5.0	89.6	25.4	48.5	51	2.84	2.28	15226	45
	TB117	"	2	4.42	0.43	5.0	75.2	26.1	46.4	52	3.16	2.43	9986	141

縮合温度 70~90°C の如く低い場合は、其の時間を 1~3 時間としても縮合の進み方が不充分の爲め効果が充分でない。而してかゝる縮合温度の低い場合は、チオ尿素樹脂と尿素樹脂との効果には差異が少く、場合に依つては尿素樹脂の方が却つて良く出てゐる。但 130°C の様な高溫縮合を施す場合はチオ尿素樹脂の方が優良である事は申述もない。然し工業的にはかかる高溫度縮合は困難につき、低温でも行ひ得る様縮合反応促進剤の必要を痛感する。

### (C) 縮合反応促進剤を添加せる樹脂處理

促進剤として主として鹽化アンモニウムを使用した。

#### (1) 縮合促進剤の効果其の一 (5% チオ尿素樹脂處理の場合)

第 3 表

試験番號	NH <sub>4</sub> Cl 添加量 %	縮合溫度 °C	時間 hr	纖度	荷重の喪失荷重 g	捲縮水浸後の消失荷重 g	全捲縮率 %	捲縮性度 %	捲縮の彈性度 %	10cm 中の縮數	乾強度 g/d	濕強度 g/d	摩擦強度	屈曲回數
TA	白試	—	—	4.48	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6	40	3.05	2.29	9055	42
Tc <sub>70</sub>	0.1	95	1.0	5.06	0.32	5.0	69.2	22.5	59.9	41	3.07	2.13	8098	35
Tc <sub>71</sub>	"	"	1.5	5.07	0.32	5.0	73.6	25.9	63.0	43	3.07	2.32	11065	13
Tc <sub>72</sub>	"	"	2.0	5.13	0.33	5.0	78.6	21.5	63.5	36	2.72	2.17	5810	36
Tc <sub>73</sub>	0.3	"	1.0	4.84	0.38	5.0	69.5	26.1	61.8	43	2.92	2.26	3054	20
Tc <sub>74</sub>	"	"	1.5	4.58	0.37	6.0	63.0	27.5	61.6	42	3.17	2.30	3260	17
Tc <sub>75</sub>	"	"	2.0	4.74	0.45	6.0	74.8	27.3	61.0	47	3.19	2.15	4275	5

NH<sub>4</sub>Cl の効果が明らかに現はれ、95°C で 1~2 時間を以て已に捲縮の荷重に對する抵抗力、全捲縮及び捲縮の彈性度が相當改良せられてゐる。但し摩擦及び屈曲強度が促進剤の多い場合に低下の傾向が認められる。

#### (2) 縮合促進剤の効果其の二 (5% 尿素樹脂處理の場合)

第 4 表

試験 番號	NH <sub>4</sub> Cl 添加量 %	縮 合 温度 °C	時間 hr	纖度 d	荷重の 壊失荷 重 g	捲縮 消失 荷重 g	水浸後 の 恢復率 %	全 捲縮 性度 %	捲縮 の彈 性度 %	10cm 中 の縮數	乾 強度 g/d	湿 強度 g/d	摩擦 強度 回數	屈曲 強度 回數
TA	白試	—	—	4.48	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6	40	3.05	2.29	9055	42
Tos <sub>2</sub>	0.1	95	2	4.84	0.27	5.0	75.5	23.8	51.0	35	3.03	2.28	890	44
Tos <sub>5</sub>	0.3	〃	〃	4.70	0.33	6.0	80.8	25.8	59.5	41	2.88	2.21	440	20
Tos <sub>8</sub>	0.5	〃	〃	4.64	0.43	7.0	79.0	29.7	59.2	42	3.15	2.27	404	9
Tos <sub>9</sub>	—	130	25 min	5.08	0.30	5.0	70.0	24.2	51.4	41	2.86	2.13	2884	22

NH<sub>4</sub>Cl を 0.1~0.3~0.5% へと増加と共に、95°C で 2 時間縮合せしめても其の捲縮の安定度が可成上昇するが、其の捲縮纖維の摩擦強度に於て著しい低下があり、屈曲強度に於ても順次幾分悪くなる。チオ尿素樹脂の場合と比較するに、捲縮の弾性度及び摩擦強度に於てチオ尿素の方が優れてゐる。一般に尿素樹脂處理は捲縮の弾性度の向上には比較的効果薄の場合が多い。

### (3) 縮合促進剤の効果其の三 (7.5% チオ尿素樹脂處理の場合)

第 5 表

試験 番號	NH <sub>4</sub> Cl 添加量 %	縮 合 温度 °C	時間 min	纖度 d	荷重の 壊失荷 重 g	捲縮 消失 荷重 g	水浸後 の 恢復率 %	全 捲縮 性度 %	捲縮 の彈 性度 %	10cm 中 の縮數	乾 強度 g/d	湿 強度 g/d	摩擦 強度 回數	屈曲 強度 回數
TA	白試	—	—	4.48	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6	40	3.05	2.29	9055	42
Tc <sub>96</sub>	0.1	95	90	4.76	0.32	4.0	74.8	22.5	57.7	40	2.96	2.26	1922	29
Tc <sub>97</sub>	0.2	〃	〃	4.76	0.35	6.0	54.2	28.5	62.2	45	3.25	2.21	1653	18
Tc <sub>98</sub>	〃	〃	120	4.98	0.41	6.0	60.5	24.3	60.6	38	3.01	2.14	1621	6
Tc <sub>99</sub>	〃	〃	180	5.14	0.37	6.0	69.4	30.9	75.3	44	2.95	2.25	563	5
Tc <sub>95</sub>	—	130	25	5.05	0.33	6.0	50.5	21.2	61.7	32	2.93	2.20	2204	30
Tc <sub>98</sub>	0.2	165	2	5.47	0.44	9.0	45.3	28.5	57.2	44	2.65	1.99	716	14
Tc <sub>94</sub>	〃	〃	3	4.96	9.40	6.0	64.3	25.3	64.0	38	3.06	2.38	2119	7
Tc <sub>90</sub>	—	〃	3	5.13	0.31	5.0	67.1	25.9	56.7	44	2.92	2.36	4412	47

NH<sub>4</sub>Cl を 0.1 及び 0.2% を使用、95°C で 1.5~3 時間縮合せしめた場合の例であるが、促進剤の増加と共に及び其の縮合時間の延長に従つて、捲縮の荷重に對する抵抗性、全捲縮、殊に捲縮の弾性度が著しく向上するが、

一方摩擦強度に於て低下を來す事は前と同様である。T<sub>C99</sub> に於て捲縮の弾性度 75% 以上を現はしてゐる。T<sub>C95</sub> は促進剤を加へず 130°C で 25 分間高溫處理を施した例であるが、之と比較するに促進剤を使用すれば 95°C を以つてして同等以上の捲縮の安定度、或は弾性度を示すが、然し摩擦強度に於て幾分劣る。

比較の爲め 10% の尿素フォルマリン樹脂を以て同様に處理を施したが、矢張り前の 5% の場合と同様にチオ尿素フォルマリン樹脂使用のものに其の効果が劣る。

#### (D) 捲縮の弾性度向上の試験

以上の試験の結果から樹脂處理の際、其の濃度を上昇せしめる時は其捲縮の弾性度に好影響のある事を認め、茲にチオ尿素設脂の 10~20% 濃度のものを使用して試験を行つた。

##### (1) チオ尿素樹脂使用低溫縮合

第 6 表

試験番號	處理液濃度%	NH <sub>4</sub> Cl 添加量%	纖度 d	荷重の 儘捲縮 喪失荷 重 g	捲縮 消失 荷重 g	水浸後の 恢復率 %	全捲縮 性度 %	捲縮 の彈 性度 %	10cm 中 の縮數	乾 强度 g/d	濕 强度 g/d	摩擦 强度回數	屈曲 強度回數
T <sub>A</sub>	白試	—	4.48	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6	40	3.05	2.29	9055	42
T <sub>C11</sub>	10	0.05	5.29	0.31	5.0	65.3	24.1	65.1	37	2.73	2.13	2952	24
T <sub>C12</sub>	20	〃	5.32	0.30	5.0	57.3	26.0	57.8	38	2.81	1.93	1874	38
T <sub>C13</sub>	10	0.1	5.33	0.33	6.0	58.3	31.2	76.1	39	2.80	1.99	543	9
T <sub>C14</sub>	20	〃	5.31	0.30	6.0	66.6	29.5	68.0	41	2.61	2.13	746	13

チオ尿素フォルマリン處理液濃度を 10~20% とし、豫備乾燥を行はず、脱液後直に 90°C で 2 時間加熱縮合せしめた。耐して濃度 10% のものは處理後原纖維の 3 倍に、20% のものは 2 倍に夫々絞つて大體同量の樹脂が纖維中に残存する様にした。促進剤 NH<sub>4</sub>Cl の使用量も比較的少く、且つ縮合温度も 90°C で其の時間も豫備乾燥せず 2 時間であつた爲め、充分の結果は現はれてゐないが、尙且つ捲縮の諸性質に於て可成な向上を示し、捲縮の弾性度に於て 76% のものも出てゐる。NH<sub>4</sub>Cl の増加と共に其の捲縮

の荷重に對する抵抗性、捲縮の彈性度が上昇するが、依然として摩擦或は屈曲強度に於て低下を來す故、促進剤は可及的に少量使用する事が望ましい。

### (2) チオ尿素樹脂使用高溫縮合

第 7 表

試験番號	處理液濃度%	NH <sub>4</sub> Cl 添加量%	纖度 d	荷重の 儘捲縮 喪失荷 重 g	捲縮 消失 荷重 g	水浸後 恢復率 %	全捲縮 性度 %	捲縮 の彈 性度 %	10cm 中 の縮數	乾 強度 g/d	濕 強度 g/d	摩擦 強度回數	屈曲 強度回數
T <sub>A</sub>	自試	—	4.43	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6	40	3.05	2.29	9055	42
T <sub>C15</sub>	10	0.05	4.97	0.33	7.0	95.5	29.7	61.8	40	2.90	2.24	1948	12
T <sub>C16</sub>	20	〃	6.24	0.37	7.0	78.0	31.3	80.3	34	3.13	2.16	754	10
T <sub>C17</sub>	10	0.1	4.87	0.45	8.0	65.8	30.5	71.6	43	3.10	2.18	889	9
T <sub>C18</sub>	20	〃	5.48	0.65	>12.0	84.4	37.2	82.3	33	2.94	2.24	548	4
T <sub>C21</sub>	15	—	5.21	0.33	8.0	82.4	29.5	63.4	42	2.97	2.42	1614	131
T <sub>C22</sub>	20	—	5.45	0.39	6.0	71.4	32.9	68.8	42	3.02	2.32	1013	108
T <sub>C23</sub>	25	—	5.46	0.38	7.0	75.6	28.5	67.7	37	3.89	2.17	727	25
メリノ羊毛	—	—	5.13	0.33	5.0	81.6	28.6	89.1	53	1.30	1.11	13472	30000

NH<sub>4</sub>Cl 使用のものは70°Cで1.5時間豫備乾燥後、128°Cで30分間縮合せしめ、促進剤を添加せざる T<sub>C21～23</sub> に於ては 90°Cで1.5時間豫備乾燥後 130°Cで30分間縮合せしめた。表の如く處理液濃度 20% のものに於て、其の捲縮の彈性度が 80% 以上迄上昇し、メリノ羊毛同様の成績である。但し摩擦屈曲強度が羊毛と段違ひである點に注目を要する。T<sub>C18</sub> に於ては其の捲縮の喪失強力が優秀で 14g の荷重で漸く捲縮の喪失するもの或は 13g の荷重で捲縮を喪失せずして切斷するもの等があり、著しく安定となつてゐるが、此の樹脂處理に依り表皮部分が硬くなる爲めに、摩擦或は特に屈曲強度に悪影響を來すものと考へられる。此の意味で羊毛の様に内部に硬い所謂芯の部分があり、外部に粗な部分の存在する事が望ましい譯で、吾々は茲に處理液をして纖維の内部にも相當滲透せしめ、同時に外部にあまり多く附着せしめない様な方法を講ずる目的で次の實驗を行つた。

### (3) マーセライズせる纖維に水洗後樹脂處理を施す方法

第 8 表 (チオ尿素樹脂處理)

試験番號	縮合溫度	脱水時間	脱水重量 g	纖度 d	荷重の僅々失荷重 g	捲縮率 %	水浸後の消失率 %	全捲縮性度 %	捲縮の彈性度 %	10cm 中の縮數	乾强度 g/d	湿强度 g/d	摩擦强度回數	屈曲强度回數
T <sub>A</sub>	白試	—	—	4.48	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6	40	3.05	2.29	9055	42
T <sub>C20</sub>	90	1.5	17	5.42	0.47	5.0	61.5	32.8	64.4	44	2.55	1.95	3409	75
T <sub>C20</sub>	〃	2.0	14	5.52	0.47	5.0	58.3	32.5	75.8	56	2.64	1.86	1541	71
T <sub>C28</sub>	〃	3.0	18	5.87	0.38	7.0	71.8	30.9	72.0	52	2.64	1.93	4421	187

最初捲縮纖維を 4% の苛性ソーダ液でマーセライズして膨潤せしめ、之を水洗脱水後、チオ尿素樹脂處理を施した。表中、脱水重量とは試料 10g をマーセライズ、水洗及び脱水した時の重量を示すものである。樹脂液濃度 15%， NH<sub>4</sub>Cl 濃度は 0.13% である。結果としては其の捲縮の安定性、全捲縮、其の彈性度に於て相當良好であり、且つ摩擦強度に於て捲縮の彈性度が著しく向上してゐるに拘らず、今迄と異り其の低下率は至つて小さく、屈曲強度に於て却つて上昇してゐる。T<sub>C28</sub> は相當均齊のとれた成績と稱すべきである。此試験は更に小細に、或は尿素樹脂にも施して見る必要がある。

#### (E) 樹脂處理を施せる纖維の其他の性質

##### (1) 捲縮の強さの比較

曩に櫻田教授等が捲縮の強さを示す爲め一種の式を提出せられてゐる。(人絹界、昭和 14 年 1 月及 9 月號、櫻田、塙原兩氏、羊毛様捲縮を有する人造纖維の彈性其の他の機械的性質に就て、参照) 即ち捲縮に或外力を加へた場合、荷重とその時の伸長との關係に化學反應の二分子反應式と同様の形の式が適用せられる事を説明し、次式を誘導、其の恒数 K の比較をせられてゐる。

$$K = k L_{\min} q$$

$$k = \frac{1}{W} \cdot \frac{l}{l_{\max} (l_{\max} - l)}$$

但し  $L_{\min}$ : 捲縮纖維最初の長さ (初張力を 5mg とする)

$l$ : 荷重 Wg の時の伸長

$l_{\max}$ : 最大荷重の時の伸長 (50 × q mg とする)

q: デニール

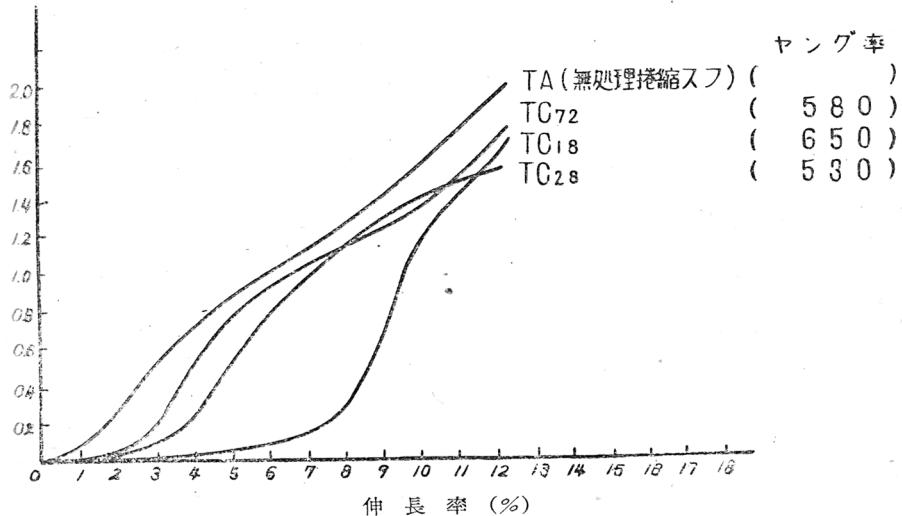
第9表 恒数K 及他の性質の比較

試料番號	チオ尿素樹脂濃度%	NH <sub>4</sub> Cl添加量%	縮合温度°C	時間hr	K	荷重の儘捲縮喪失荷重g	捲縮消失荷重g	水浸後の恢復率%	全捲縮%	捲縮の彈性度%
T <sub>A</sub> 14	白試	—	—	—	1.20	0.28	4.6	71.2	25.1	55.6
T <sub>C</sub> 72	5	0.1	95	2	0.98	0.33	5.0	78.6	21.5	63.5
T <sub>C</sub> 99	7.5	0.2	95	3	0.95	0.37	6.0	69.4	30.9	75.3
T <sub>C</sub> 28	15	0.13	90	3	0.46	0.38	7.0	71.8	30.9	72.0
T <sub>C</sub> 18	20	0.1	128	0.5	0.45	0.65	>12.0	84.4	37.2	82.3
メリノ羊毛	—	—	—	—	0.51	0.33	5.0	81.6	28.6	89.1

即ちKの値の小さい程捲縮が安定といふ譯であり、メリノ羊毛は0.51、之に對し白試の原捲縮纖維は1.2で相當大きいが、之に處理を施すに從ひ順次小さくなり、T<sub>C</sub>28, T<sub>C</sub>18に於ては0.45で羊毛以下となり、一層安定である事を示してゐる。

## (2) 荷重伸長率曲線

第1圖 荷重伸長率曲線

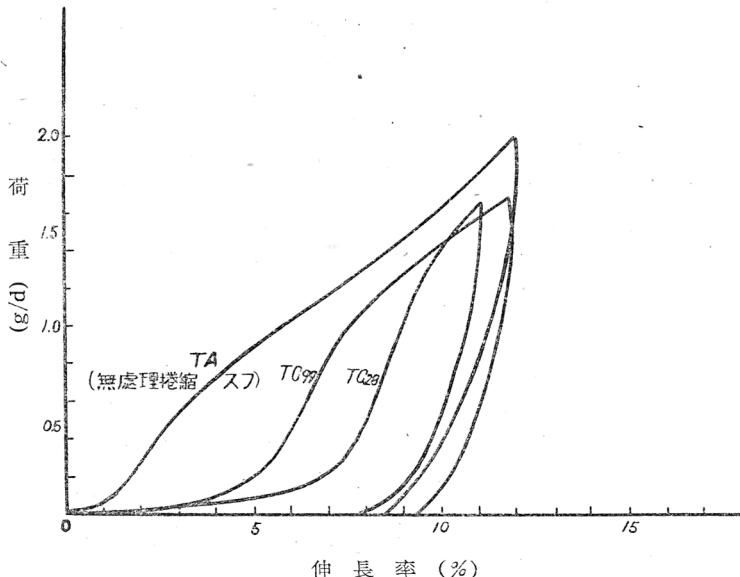


荷重伸長率曲線からヤング率を測定して見たが、原纖維に於ては捲縮纖

維の特徴として比較的ヤング率が低くて所謂柔かであるが、之に處理を施すと硬くなりヤング率が上昇する。

### (3) 伸張仕事の彈性度

第2圖 伸長仕事の彈性度曲線

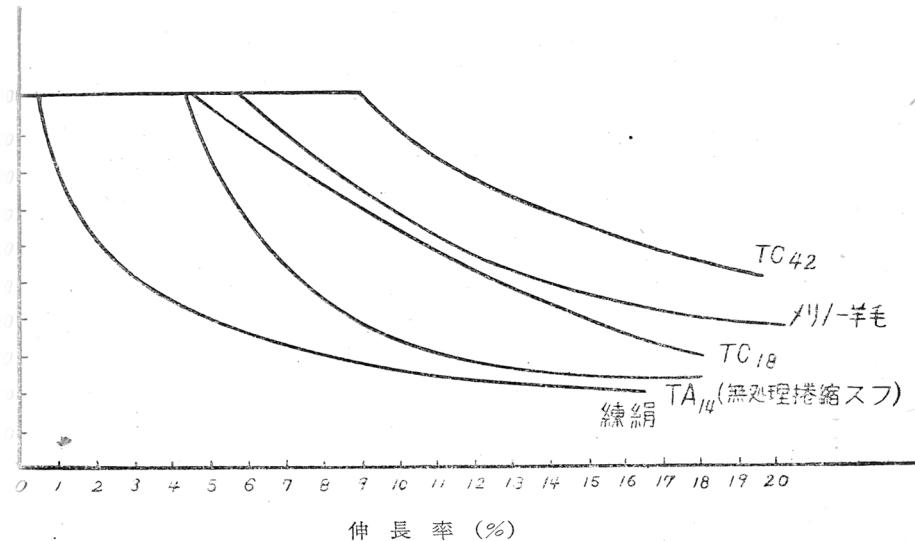


便宜上、纖維の切斷荷重の 60% からヒステレスカーブを作らしめた。曲線 1 は原纖維の夫であるが、之に處理を施すと 2,3 の如く其の彈性仕事の率が増大する。3 はマーセライズした纖維に處理を施したものであるが、其の仕事の率が最も高く、略 31% となつてゐる。

### (4) 伸張率の彈性度

無處理の纖維に於ては第3圖の如く最初は相當急に曲線が下るが處理を施すに從ひ其傾斜が緩かとなり  $T_{018}$  に於てはメリノ羊毛と略一致する。比較の爲め練絹の曲線を描いて見たが 2~3% の伸張で其の彈性度が著しく低下する。

第3圖 伸長率と伸長率の弾性度曲線



### III ヴィスコースにポリビニルアルコールを 混合紡糸する事に依る捲縮の安定化

ヴィスコースにP.V.A.を混合し、緊張熱固定紡糸方法を應用して捲縮纖維を引き、其の捲縮の性質を検討した。ヴィスコースの組成は纖維素7%，アルカリ6%とし、之にP.V.A.を纖維素に對し5~20%含有せしめ、凝固浴としては芒硝を大體380 g/l(360~400 g/l)、ZnSO<sub>4</sub>を15~26g/lとし、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量を種々に變化せしめて以て紡糸の際、捲縮の生成状態如何及び其の捲縮の性質を試験した。色々の試験を行つたが、要約して其の結論を言へば、P.V.A.混紡に依り

- (1) 捲縮の荷重に對する抵抗性等に對しては比較的効果は僅少である。
  - (2) 捲縮の弾性度に於ては明らかに上昇する事が認められる。
  - (3) 5~10%より15~20%へと混合率を増加する方が有効である。
- 尙 P.V.A.はヴィスコースの熟成度を著しく促進する故に、可及的其

の混合を遅らせる必要がある。参考の爲め P. V. A. 20% 混紡の一例を示せば次表の通りである。

第10表 P. V. A. を纖維素の20%混合の場合

試験 番號	熱成度	粘度	紡糸法組成		纖度 d	荷重の 儘捲縮 喪失荷 重 g	捲縮 消失 荷重 g	水浸後 恢復率 %	全 捲縮 性度 %	捲縮 の彈 性度 %	10cm 中 の縮數	乾 強度 g/d	湿 強度 g/c
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l									
83A	10	44	80	380	4.2	0.31	4.0	74.1	11.9	63.1	38	2.20	1.0
83B	"	"	100	"	4.2	0.30	4.0	82.5	16.9	68.7	32	2.23	1.3
83C	"	"	105	"	4.0	0.25	4.0	65.7	18.5	65.5	34	2.29	1.3
83D	"	"	112	"	3.9	0.30	4.0	76.5	17.1	65.4	35	2.53	1.3
83E	"	"	120	"	4.0	0.23	4.0	74.4	19.3	67.6	36	2.57	1.2
83F	"	"	134	"	4.0	0.23	3.0	70.2	9.6	75.0	24	2.51	1.5

全捲縮は比較的大きい方ではないが、其の捲縮の彈性度に於て相當高く現はれてゐる。强度に於ては良い成績のものではない。

#### IV 結 論

1) P. V. Ac. 處理に於ては捲縮の荷重に對する抵抗性、捲縮の彈性度及び摩擦強度等の向上に相當な効果が認められるが、其の著しく大なるを期する事が出來ない。大體 3% のメタノール溶液を以つて處理し、脱液後 90~95°C で 15 分間前後熱處理をし、之を 90°C 前後で 1 時間位乾燥すれば結果が良い。

P. V. A. 及びメタノールの如き薬品を使用する點で目下工業化は困難と考へられる。

2) 樹脂處理（チオ尿素又は尿素、フォルマリン系の場合）

(イ) 総合促進剤 NH<sub>4</sub>Cl の添加に依り、處理後の総合溫度を低下せしめる事が可能であり、其の捲縮の荷重に對する抵抗性、捲縮の彈性度等に著しく有効である。但し此際、摩擦及び屈曲強度を低下せしめる傾向がある故、促進剤の使用量を可及的小量とし、即ち 0.1% 以下とし、90°C で 3 時間位総合せしむれば最結果が良い。殊に尿素フォルマリン樹脂の場合は

促進剤の効果が一層容易に現はれる故、使用に注意を要する。

(ロ) チオ尿素樹脂の場合には處理液濃度を増大すれば捲縮の彈性度の上昇に相當有効である。尿素樹脂の場合は夫程顯著ではない。

(ハ) 前處理として纖維をマーセライズ等の方法で膨潤せしめて置く時は樹脂處理の効果が一層明瞭となり、此際摩擦強度に對する影響も少く、屈曲強度が却つて良くなる。此場合でもチオ尿素樹脂の方が有効である。

(二) チオ尿素樹脂の方が尿素樹脂より捲縮の性質改良の上に數等優れてゐるが、其の價格に於て幾分高價な事が缺點である。

(ホ) ヴィスコースに P. V. A. を混合紡糸する事に依り其の捲縮の彈性度の向上に可成有効である。他の性質に對する効果は僅少である。

以上の實驗に依り、兎に角捲縮の諸性質に於て大體メリノ羊毛に匹敵せしめる事が可能である事が明らかにせられたが、其の屈曲強度に於て桁が違ふ點に大に注目を要する。摩擦強度に於ても大差はないにしても、尙向上的餘地がある。樹脂處理に依り纖維の外部に樹脂の硬い層を作らしめる事は之等の點に悪い影響がある故に、成る可く處理液をして内部に滲透せしめ、同時に外部に多く附着せしめない様の方法を講ずる必要があるであらう。



## ヴィスコースの單浴緊張紡糸に就て

堀尾正雄・高濱通博

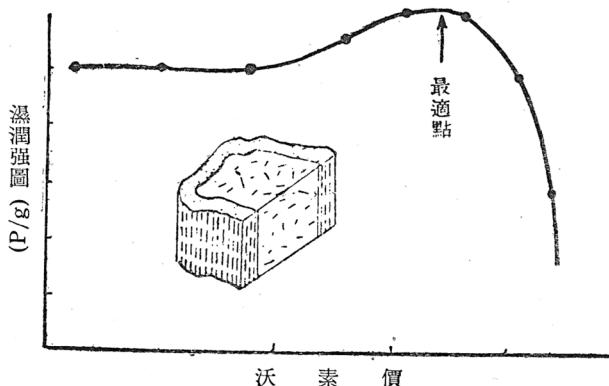
昭和14年の本講演會に於て我々は『ヴィスコースの二浴式緊張紡糸試験』なる演題の下に講演し、從來の一浴紡糸法に依つては緊張の効果を充分に固定し得ない理由を説き、第一浴を出た纖維束を加熱浴中に於て緊張する事が纖維の強度向上の上に顯著な効果を齎す事を報告した。其の際得られた結果に依れば乾燥強度は一浴紡糸纖維の夫に比べて約50%，濕潤強度は約80%上昇するが伸度は殆ど低下しないのみか寧ろ上昇する傾向を示した。當時一般に一浴の紡糸が行はれて居たが、間もなく本邦全工場に於て二浴緊張紡糸法が採用せらるるに至り其後今日に及んで居る。

此間にスフの強度は顯著に向上した。而して當時我々の提案に於ては第一浴の硫酸含量を若干低下し、硫酸曹達含量を増加する事を特徴として居たが、之はまた纖維に優良な捲縮を與へる必要條件ででもあつた。此の點は其後引續き隅田博士に依つて研究せられ、有益な結果が示されて實際にも貢獻した。併て二浴法の理論に就ては昭和14年の講演會にも發表し、其後も數度の機會に夫を述べた。尙詳細な研究を續行して居るので、近く別の機關に發表する豫定である。併し既に報告した事であるが、此の講演と關係のある一、二の點を繰返して述べて見たいと思ふ。

ヴィスコースの紡糸過程に於て纖維の強度を増加せしむる爲に必ず之を緊張するのであるが、夫には或適當の時期が選ばれねばならぬ。緊張點に於ける纖維の沃素價と纖維の濕潤強度との關係を示すと第1圖の様であつて、此處に最適分解度が存在する。此の最適點に於ては、ヴィスコースは纖維を形成して居るが、沃素價から判斷すると半分以上は尙未合解の状態にあると想像される。夫よりも分解の進行した點で緊張すると強度は急激に低下する。此様な理由の爲に普通の一浴紡糸法では切角緊張を與へても

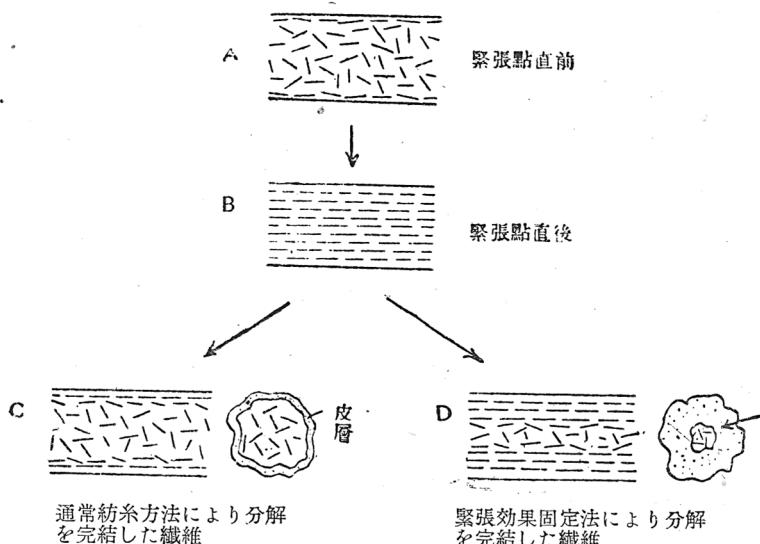
第 1 圖

緊張點に於けるガイスコースの分解度(沃素價)と  
得られた人造絹糸の濕潤強度との關係



第 2 圖

種々な紡糸過程に於ける纖維素分子配列状態の模式圖示



夫が固定されるのは外縁の一部に過ぎない。二浴緊張法は第2圖に示した如く緊張効果の固定を専らしめるのが目的である。

二浴緊張法の効果として今一つ注意すべき點は、上記の如き未分解纖維が熱浴中で極めて伸長され易くなることで、換言すれば熱可塑性性質を生ずる事である。此等が纖維素分子の配列並に固定を引起す原因に數へられる。

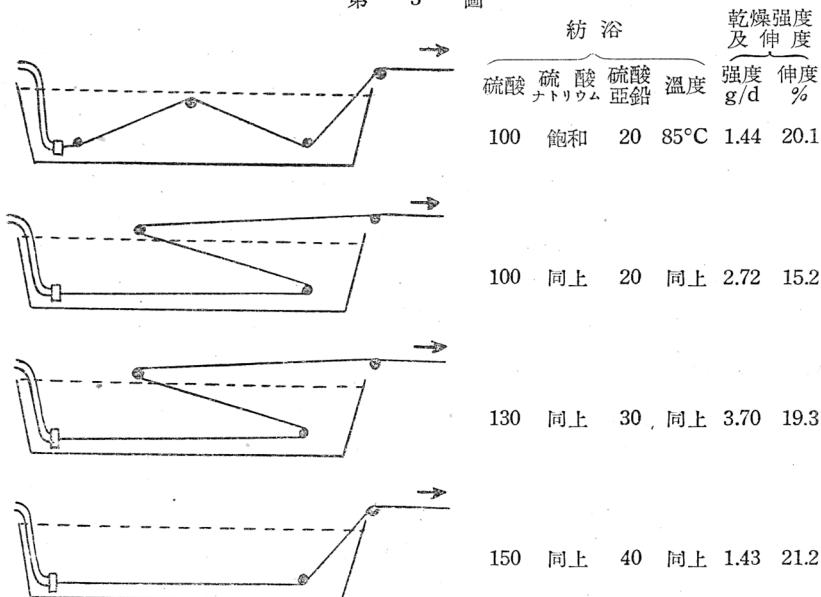
扱て上に述べた二浴緊張紡糸法の二つの効果を唯一つの浴の中に取入れる事が出来るならば、最早や二浴法に依らずとも一浴で同様の効果を挙げ得るであらうと期待される。二浴緊張法は前述の様に强度向上の上に有効である爲に今日普く行はれて居るが、浴を二つ用ひる爲に要する手數を避ける事が出来ない。また私達が二浴緊張法を発表した時は専らスフの製造を目的として居たが、之を人絹に應用する事も亦最近重大な問題となつて來た。夫はタイヤコードの製造であつて、南方ゴム資源の利用と密接に關係ある重要な問題である。人絹に二浴緊張紡糸法を適用する事は装置及操作の上に極めて厄介な事であるが、今日之が實際に行はれ高強度人絹の製造がなされて居る。

上記種々な事情に鑑み、二浴法を簡単化して一浴となし、更に纖維の品質改善をも併せ計る事は重要な事柄である。

扱て二浴緊張紡糸法に於ける第二浴の作用は、熱分解と熱可塑性附與の二點に歸せしめ得ることを説明した。従つて茲に第一浴を、從來考へられて居なかつた程の高溫度に齎し、之を以て二つの浴の作用を兼ねしめ様と試みた。此の目的は後で述べる様に、しかく簡単に満足されない事を知つたが、紡糸過程をよく考へると非常に有望な結果の得られる事が分つた。茲でヴィスコースの紡糸浴の溫度に關する從來の概念に就て一言して置く必要がある。ヴィスコースの紡糸には今日例外なく Müller II 浴が用ひられて居る。此特許の記載に依れば、浴溫は 45~50°C を最適となすと述べて居る。總ての教科書及總ての文獻に於て凝固浴の溫度は 30~50°C の範圍を適當となし、寧ろ低い事が好ましいと言ふ記載すらも見受けられる。

30~50°C の凝固浴を用ひる事は永年 ヴィスコース 工業に於ける絶對的な原則となつて居り、現に此の範圍を遙に越ゆる溫度を用ひて居る工場は何處にも存在しない。之に反し、我々は上に述べた計劃に基いて紡糸浴の溫度を 85°C に高め、實驗室用小型紡糸機（岩崎式スピノメータ）を用ひて紡糸した所、興味ある結果を得た。實驗條件及結果は第 3 圖に示した。

第 3 圖



上記實驗に引續き、高槻の京大化學研究所に於て實際にスフ及人絹を紡糸する事を試み、現今夫を行ひつゝある。上記の實驗に於て緊張の様式が纖維の強度に強く影響する事を知つたので、100 數回に亘る多數の試みを行つた所中々處期の目的を達し得なかつた。即ち紡糸浴の組成、溫度、アルカリ纖維素の老成、ヴィスコースの熟成度及緊張の様式等種々な條件を變化した。實驗結果を全部擧げる繁を避けて若干の例に就て述べたいと思ふ。第 1 表は夫を示す。

第 1 表

H は  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , N は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Z は  $\text{ZnSO}_4$  を意味し、浴の組成は g/l にて示す。H.Z はホツテンロート價、粘度は  $\frac{1}{8}$ " 鋼球 25cm 落下秒數を示す。強度の測定はセニメーターを用ひ關係湿度 65%，溫度 20°C の下で行つた。

浴組成			H.Z	粘度	實驗番號	浴溫	纖度	乾燥強度	乾燥伸度
H	N	Z							
124	372	23	8.1	25.0	6	88	2.34	1.08	23.8
					7	86	2.85	1.86	22.8
					8	86	3.16	2.25	35.9
153	420	25	10.8	16.3	9	86	3.12	1.09	36.3
					10	86	2.53	1.68	23.2
					11	84	2.36	1.76	21.4
					18	67	2.31	2.09	22.9
					19	61	2.54	1.87	25.8
					21	59	2.37	1.97	23.9
178	411	27	12.0	41.0	29	83	2.57	1.41	28.8
					30	83	2.39	1.70	22.6
					31	82	2.39	1.50	25.4
					32	81	2.41	1.20	19.0
193	420	28	12.0	41.0	34	80	2.30	1.60	23.8
					35	80	2.30	1.34	22.8
					36	80	2.31	1.71	10.0
144	404	19	16.5	15.0	48	83	2.36	1.67	24.5
					49	83	2.36	1.42	29.3
					50	83	2.69	1.29	26.3
147	400	21	9.5	62.0	106	90	2.14	1.77	21.4
					107	90	2.03	2.29	22.7
					108	90	2.21	1.81	18.4
					109	85	2.02	2.12	18.8

第1表の如き結果では、緊張の効果は殆ど認められない。二浴法の結果に比すべくもなく、寧ろ從來の一浴紡糸の結果にすら劣つて居る様に見える。そこで高溫浴を用ひた場合と同一條件の下で低温浴を用ひた場合を比較して見た。第2表には夫を示す。

紡糸浴の溫度は 45°C 附近を最適とすることは凡そ總ての文獻に漏れなく記載されて居るが、溫度が果して如何様な影響を示すかに關しては之迄に殆ど研究がなされて居ない。然るに上の實驗結果から直ちに分る如く、紡糸浴の溫度は 80°C 以上の高溫度を用ひるよりは 50°C の場合の方が強い纖維が得られてゐる。紡糸浴の溫度は 30~50°C を最適とした從來の通

第 2 表

浴組成			H.Z	粘度	實驗番號	浴溫 °C	緊張の種類	織度	乾燥強度 g/d	乾燥伸度 %
H	N	Z								
137	417	22	12.5	27.0	{ 81	50	A	2.40	2.00	21.5
					82	"	B	2.50	1.75	19.3
					83	"	C	2.32	1.53	17.0
					84	"	D	2.33	1.33	16.0
135	397	24	12.0	27.0	{ 22	83	A	2.83	1.42	28.0
					23	"	B	2.83	1.28	17.3
					24	"	C	2.34	1.07	22.1
					25	"	D	2.36	1.35	31.5
154	411	21	12.5	27.0	{ 85	50	A	2.42	1.86	17.2
					86	"	B	2.32	1.93	23.4
					87	"	C	2.31	1.66	16.8
					88	"	D	2.14	1.40	18.0
144	404	19	16.5	15.0	{ 48	83	A	2.36	1.67	24.5
					49	"	B	2.36	1.42	29.3
					50	"	C	2.69	1.29	26.3
					51	"	D	2.70	1.15	23.7
159	420	21	12.5		{ 89	50	A	2.35	1.57	25.5
					90	"	B	2.54	1.70	19.9
					91	"	C	2.15	1.46	22.7
					92	"	D	2.57	1.18	20.3
157	426	23	9.5	40.1	{ 67	79	A	2.35	1.43	21.5
					68	80	B	2.37	1.55	15.4
					69	80	C	2.44	1.22	16.5
					70	81	D	2.68	1.52	28.9

念と一致する所である。

上の實驗に於ては高溫浴を用ひて居るにも拘らず、緊張効果の固定の充分に起つて居ない事が推定される。こゝで今一度高溫度浴の効果に就て考へて見よう。一般に化學反應は溫度の上昇と共に著しく促進される。二浴緊張紡法に於て我々はヴィスコースの急激な熱分解を利用したのである。今我々の行ひつゝある單浴緊張法に於ては浴溫は極めて高いから、此の浴中に於けるヴィスコースの熱分解を併せ考へねばならぬ。此爲に緊張に對する考へ方も從來と大いに異つて来る。夫には此の講演の初めに述べた様にヴィスコースの分解度と緊張効果の關係を考慮せねばならぬ。此の見地に基いて緊張方法を選ばねばならぬ。我々は簡単な様式の緊張に依つて最適分解度の効果を生かし得る事を知つた。詳細は何れ別の機會に報告するが、實驗例の數例を擧げると第3表の如くである。

浴組成			第3表						
H	N	Z	H.Z	粘度	實驗番號	浴溫 °C	織度 d	乾燥強度 g/d	乾燥伸度 %
160	400	28	11.3	62.0	118	93	2.38	2.84	23.8
					119	〃	2.15	2.64	17.1
					121	〃	1.83	2.83	25.5
174	400	24	20.0	52.6	135	83	2.04	2.70	26.6
					136	〃	2.31	3.15	31.0
					137	〃	1.93	2.51	21.3
					138	〃	1.84	2.76	28.2

茲に大きい伸度を有するに拘らず强度の高い纖維の得られる事が分る。本表に於ては乾燥強度及伸度だけしか擧げて居ないが、其他の性質は實驗及測定を俟つて更に詳しく述べる豫定である。併し上記の如く大きい伸度を考慮するとき、尙合理的な緊張に依つて强度を高め得る事が想像せられる。

私達が初めて二浴緊張紡糸法を發表した時、間100回程の紡糸で得られた乾燥強度及伸度の値は第4表の如くである。普通の一浴紡糸の場合に比べて乾燥強度は50%上昇せしめられる。然るに今我々の提案した單浴緊張紡糸の結果を見ると、二浴緊張紡糸に比べて決して遜色がないのみか、伸度の點から見て、更に强度の向上が期待される。

第4表

	乾燥強度 (g/d)	乾燥伸度 (%)
普通一浴紡糸法	1.90~2.10	18.0~25.0
二浴緊張紡糸法	2.30~3.07	18.0~25.0
單浴緊張紡糸法	2.50~3.12	24.0~31.0

夫のみならず、單浴緊張紡糸は種々な點に於て有利である。即ち操作、裝置並に經費の上で難點のある第二浴を全々必要としない。元の一浴に歸つた譯であるから萬事非常に簡単化される。浴溫は85°C前後が最もよい。此様な高溫浴を用ひると紡糸操作に困難を生じないかと懸念される向もあるかも知れないが、私達は經驗上決して困難を伴はないと言ふ。

また工場では凝固浴の回収が行はれねばならぬ。紡糸中に凝固浴が稀釋されるから其儘循環して用ひる事は出來ない。そこで工場では一般に之を

蒸發濃縮して居る。然るに本提案の場合の如く高溫の浴を用ひれば蒸發は極めて促進される。

凝固浴溫度が高まると紡糸の調子が悪くはならぬかとの懸念も絶無ではない。併し我々の経験ではかかる事實を認めなかつた。

スフの實驗と同時に我々は人絹の製造にも此の方法を試みつゝある。何れの場合にも二浴緊張法の場合に比べて操作は極めて簡単である。

また此の單浴緊張紡糸法に依つて、二浴緊張法の場合と同様の優秀な捲縮纖維を製造し得る事も分つた。

此様にして我々は漸く單浴緊張法の有用性の端緒を見出し得た。今後之を發展せしめたいと思つて居る。

次に此の研究に依つて我々はヴィフコースの紡糸過程に尙大いに解明せねばならぬ新分野のある事を知つた。今日の講演に於ては述べなかつたが、上記の單浴緊張法で得た纖維の横断面は想像して得なかつた程有望な状態を示して居る。此の單浴緊張紡糸法は二浴緊張紡糸法と原理的に似て居る様であるが、實は全體的に著しい相違がある。二浴緊張紡糸法では纖維を作る工程、即ち第一浴は從來の一浴と根本的に相違しない。唯浴の組成が少しく異なるだけで、全々同様な過程で纖維を形成する。而して二浴緊張紡糸と言つても第二浴は何等紡糸、即ち纖維の形成とは關係なく、形成された纖維の緊張に與るだけである。これに反して今我々の述べた單浴緊張紡糸では紡糸、即ち纖維形成過程自體が從來と大いに異つて居る。茲に從來と異つた新しい纖維形成の形式が考へられるのであつて、實際問題とも關聯深い研究の分野が生ずる。而して本日午前の講演にあつた如く我々は從來の顯微鏡を以て觀察し得なかつた微細構造を電子顯微鏡を以て觀察出来る様になつて來たのであつて、纖維形成の過程に對して從來より一層深く研究が進められる事と思ふ。我々は更に單浴緊張紡糸の實際の研究を進め  
る一方、此の過程の解析に力を注ぎ度いと思つて居る。

本研究に當り、辰巳、瀧本、橋場の三君が熱心に實驗を援助された事を茲に感謝する。



## 過去一年間に發表した報告の概要

昭和17年1月より昭和17年12月迄

# 過去一年間に發表した報告の概要

昭和 17 年 1 月より昭和 17 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雑誌に掲載されたものの内容の概要を抄録した。各報告は下の如く分類して配列した。報告總數 42 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, ヴイスコースに関する研究
  - 2, 醋酸纖維素に関する研究
  - 3, 種々の纖維素誘導體製造に関する研究
  - 4, 種々の化學纖維に関する研究
  - 5, バルブ及纖維素原料に関する研究
  - 6, 纖維素及其誘導體に関する基礎的研究
  - 7, 纖維素其他纖維狀物質に関する X 線圖的研究
  - 8, 纖維の機械的性質に関する研究
  - 9, 合成高分子化合物に関する研究
  - 10, 高分子化學に関する研究
  - 11, 有機合成化學に関する研究
  - 12, 歐文報告
- 學術報告合計  
附, 講演, 総說, 時評等

## 1. ヴイスコースに関する研究

### 1. 染料による纖維の性質の變化例

小 西 行 雄 (入絹界, 17年7月)

### 2. ヴイスコース式人造纖維の濕潤強力に及ぼす熱水の影響

小 西 行 雄

要旨: 市販ヴィスコース式人造纖維が 90°C の熱水に浸漬せられると、其の前後

の湿润強力、即ち湿润人造纖維の履歴を窺ひ得ることゝ、測定値群の統計學的常數を求むればそれに變化が起り得ること、染料を含む 90°C の熱水に浸漬せられても染料の影響は現れないことを指摘し、斯ふした現像の機構にも觸れた。

(工化、昭17、45、7、638)

3、喜多源造及その共同研究者のヴィスコースに関する研究

第 96 報 捲縮を有する高強度羊毛様人造纖維の製造

隅 田 武 彦

緊張熱固定法を應用する強力なる羊毛様捲縮を有する人造纖維の製造に関する報告

(工化、昭17、45、8、778)

4、喜多源造及その共同研究者のヴィスコースに関する研究

第 97 報 捲縮を有する高強度羊毛様人造纖維の性能試験

隅 田 武 彦

前報の如くにして得られた捲縮纖維の諸性質に就ての試験の結果

(1) 捲縮は永久性を有し、安定性、恢復性に富む、(2) 乾燥強度 3g/d 以上、湿润强度 2g/d 以上を出し得る。(3) 伸度は 20% 前後、(4) 紡績性極めて良好、(5) 觸感艶消状態が良く、殊に保溫性は純真綿と同等或は以上、(6) 彈性度に於ても比較的良好、等の特徴を具備してゐる。

又、(イ) ヴィスコースは大體普通のものを使用し得る。(ロ) 凝固浴は常法のものより硫酸含有量を減じ、一方芒硝を相當増加せしめた程度のもので充分である。(ハ) 固定浴も其の成分が簡単で從來用ひられてゐる紡糸装置へ緊張熱固定の裝置を一寸附け加へる事に依り容易に使用し得られる等の長所を有して居る。

(工化、昭17、45、8、782)

5、人造纖維に於ける洗濯の影響 第 1 報 人造絹糸の稀アルカリ液浸漬の影響

(工化、昭17、45、5、446)

6, ハ 第 2 報 織布の強伸度及び f 値の偏異に就て  
(工化、昭17、45、5、450)

7, ハ 第 4 報 稀アルカリ液處理に依る織布の f 値の變化  
(工化、昭17、45、7、653)

8, ハ 第 5 報 織布の洗濯による強伸度及び f 値の變化  
(工化、昭17、45、7、635)

9, ハ 第 6 報 纖維の外形的傷害に就て  
(工化、昭17、45、8、882)

横 山 鹿 之 亮

## 2. 醋酸纖維素に関する研究

(研究中なれ共發表せる報告なし)

## 3. 種々の纖維素誘導體製造に関する研究

(研究中なれ共發表せる報告なし)

## 4. 種々の化學纖維に関する研究

(研究中なれ共發表せる報告なし)

## 5. パルプ及纖維素原料に関する研究

### 10. 喜多研究室パルプに関する研究 第18~19報

堀尾正雄・近土隆

要旨：木材の蒸解過程を顯微鏡的に研究することを企圖し、實驗方法を充分吟味した上、内地落葉松心材の亞硫酸法並に硫酸鹽法蒸解過程を概観的に比較し、兩者が根本的に相違して居る點を指摘し、既に當研究室に於て得られた他の實驗結果と對照した。

(工化、昭17、45、150)

### 11. 喜多研究室パルプに関する研究 第20報

稻藁パルプ製造に関する研究 其6

本研究は製紙用稻藁曹達パルプの製造について述べ、曹達使用量を出来る限り節減する目的で水に依る加壓前蒸煮を併せ行ひ、之が曹達使用量の節減及びパルプの品質、收率に及ぼす影響をも徹底的に調べたものである。之を總括すれば次の如くである。

曹達蒸煮を行ふ前に水蒸煮を行ひ、それが如何なる影響を有するやを實驗的に明にした。水蒸煮は溫度 140°C に於てはパルプの收率性質に對して著しい影響を與へない。150°C 以上に於ては收率及強度の低下等製紙の側から見れば好しからぬ結果を招來する。水蒸煮中に蒸煮液は次第に酸性となり、ペントザン、Cross-Bevan 纖維素を溶解し、從つて收率を低下し、一方纖維を損傷することに依てパルプ強度を低下せしめるものと解せられる。水蒸煮、曹達蒸煮の組合せに於て得られたパルプは、ペントザン含量の減少と平行して斷裂長が低下する。高溫に於ける水蒸煮は恐らく炭水化

物のフミン化現像を惹起し、Roe 價を上昇せしめると同時にパルプを強く褐色に着色する。

以上の如き理由から水蒸煮を附加することは製紙パルプに取つて無用である。これに對して木村氏によつて行はれた廢液蒸煮は、簡単な操作を以て殘存アルカリを利用し、優れた製紙用パルプを得るに有用である。但しこの場合も若干收率の低下は避け難い。

(織工, 昭17, 18, 4, 133)

12. 喜多研究室パルプに關する研究 第21報  
北海道瀬戸内葉樹よりパルプ及人造纖維製造に關する研究  
(第1報) プナパルプの製造に就て

堀尾正雄・鉢 實夫・於田博之

北海道産ブナの化學分析並に亞硫酸カルシウム法蒸解の結果につき記載する。北海道産ブナは、唐檜及び樅に對すると略々同様の蒸解及漂白條件の下で分析的に優秀なパルプを與へる。

(工化, 昭17, 45, 6, 581)

13. 喜多研究室パルプに關する研究 第22報  
同上(第2報) ブナパルプよりヴィスコース人造纖維の製造

堀田正雄・鉢 實夫・於田博之

前報の實驗によつて得られたブナパルプを用ひてヴィスコース人造纖維を製造する各工程を詳細に觀察し、ブナパルプの有用性並に實際上注意すべき點を指摘した。特別な注意の下に於て針葉樹纖維を混入しない純ブナパルプは人造纖維の有用な原料である。

(工化, 昭17, 45, 6, 583)

14. 喜多研究室パルプに關する研究 第23報  
同上(第3報) イタヤカヘデ及白樺パルプに就て

堀尾正雄・鉢 實夫・福田祐作・橋倉振作

前報に續き北海道に於ける重要瀬戸内葉樹イタヤカヘデ及白樺からパルプ及人造纖維を製造することに關する研究を記載する。前報のブナに對する場合と略々同様の結論を與へることが出来る。上記北海道瀬戸内葉樹が人造纖維用パルプの原料として有用なことに對する實驗的基礎が與へられた。是等瀬戸内葉樹の利用は洵に焦眉の問題である。

結語：北海道産ブナ、イタヤカヘデ及び白樺は何れも極く普通の亞硫酸蒸解法に依

て圓滑に蒸解される。又、普通の3段漂白精製法に依て充分の白度を有し、且つ化學分析數値の上から見て優秀な漂白パルプが得られる。而して是等潤葉樹は夫々單獨或は針葉樹と混合して有用な人纖パルプを製造し得べき根據が示された。又パルプ及人造纖維製造の實際に當つて考慮されねばならぬ諸點に關しても觀察した。北海道の森林は纖維資源として重大な意義を有するにも拘らず、目下利用されて居るのは殆ど全部がエゾ松及トド松であると云ふ状態にある。是等の針葉樹よりも寧ろ多量に存在し、しかも今日尙充分に利用されて居ない上記潤葉樹の活用を計る事は現下に於ける重大な事項である。上の研究に依て是等の樹材の利用の可能性が示された。今後尙一步深く實際問題に立ち入り、更に一步詳細に觀察する事の必要なのは言ふ迄もない。是等の點に關しては今後の研究に譲らねばならぬが、是等有用資源の利用が一日も早く實現する事を希つてやまぬ次第である。

(工化、昭17、45、6、586)

## 6. 纖維素及其誘導體に關する基礎的研究

(研究中なれ共發表せる報告なし)

## 7. 纖維素及其他の纖維状物質に關するX線圖的研究

### 15. 合成纖維ナイロンの結晶構造に就て

(合成高分子化合物のX線圖的研究 第5報)

淵野桂六・安井三平・櫻田一郎

市場に在る Du Pont 社のナイロン絲、ナイロン剛毛等は、實驗室で合成された Polyhexamethylenadipamide と同一の X 線圖を與へる。溶融物は結晶性の X 線圖を與へ、纖維は見事な纖維圖を示す。

纖維周期は  $17.3\text{\AA}$  では是は平面的なデグザグ鎖を考へた場合の Polyhexamethylene adipamide の理論的周期と全く一致する。單位胞の大きさは次の如く、1 個の單位胞内には 8 個の化學單位が含まれる。

$$a=15.7\text{\AA}, \quad b=10.5\text{\AA}, \quad c(\text{纖維軸})=17.3\text{\AA}, \quad \beta=73^\circ$$

デグザグ鎖の平面は大體 (220) 面上にあり、隣接した鎖分子は長さの方向に 1 原子づつずれて排列し、分子中の總ての CO と NH は相互に水素橋を結合して牽引飽和して居る。

ダイアミンも、二鹽基酸も、いづれも偶數鎖原子を有するポリアマイドは、總てナイロン同様の分子排列をとると考へられる。

コルク酸とヘキサメチレンダイアミンよりなるポリアマイドも Brill と異り、上に

述べたナイロンと同じやうな排列を有するとした方が妥當なやうである。

(理研彙報, 1942, 21, 1055)

16. ナイロンの結晶構造の温度に依る變化に就て  
(合成高分子化合物のX線圖的研究 第6報)】

淵野桂六・田中正也・安井三平

常温よりナイロンの溶融點、即ち $250^{\circ}\text{C}$ の廣い温度範囲内でナイロン剛毛、絲、塊状溶融物のX線圖を撮影した。剛毛及び塊状溶融物は $150^{\circ}\text{C}$ 迄、絲は $50^{\circ}\text{C}$ 迄X線圖に本質的な變化はないが、前二者は $200^{\circ}\text{C}$ で、後者は $100^{\circ}\text{C}$ に於て、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>の赤道干涉は合一して一本になる。是は(200)面と(400)面が一になつた事を意味するもので Müller 等がパラフィンの場合に融點以下の温度で認めた轉移現象と全く同じである。即ち此轉移に依り見かけ上、對稱性は向上し、六方密型になる。此原因はやはり温度の上昇に依り長い絲状分子が捩り振動を活潑に開始する事に依るものと思はれる。結晶型の轉移と共に纖維の機械的性質、例へばヤング率は顯著に變化する。

一度温度を上昇して轉移を起したものも、常温に冷却すると再びもとへ戻り、普通の結晶構造を示す。

(理研彙報, 1942, 21, 1064)

17. アゼライン酸とヘキサメチレンダイアミンより  
なるポリアマイドの結晶構圖\*  
(合成高分子化合物のX線圖的研究 第7報)

淵野桂六・安井三平・櫻田一郎

第5報及び第6報に於て研究したダイアミンもダイカルボン酸も兩方とも偶數個の鑽原子を有するポリアマイドたる Polyhexamethylenedipamid に引續き、一方の成分为奇數個の鑽原子を有する例として Polyhexamethylenezelainamid に關し研究した。

熔融した塊は相當鮮銳な結晶性の圖を與へるが、熔融紡絲其儘のものゝ圖は多少不鮮銳であり、低温延伸に依り分子の纖維状排列は認められるが、圖は依然不鮮銳であり、融點以下の温度で數分熱處理する事に依り、はじめて結晶化が起り、鮮銳な纖維圖となる。單位胞は次の如くである。

$$a=7.8\text{\AA}, \quad b(\text{纖維軸})=40.15\text{\AA}, \quad c=5.3\text{\AA}, \quad \beta=87^{\circ}$$

纖維周期は平面的なデグザグ鑽に相當するより多少短いから、恐らく  $-\text{CO} \cdot \text{NH}-$

\* 喜多研究室報告

の結合部で幾分平面よりはずれて居ると考へられる。各分子の CO を含む面は纖維軸に直角であり、爲に偶數次の子午線反射は強力に出現する。隣接する鎖分子相互の排列は第一の分子に對し、第二の分子は一原子上へずれ、第三の分子は第二の分子に對し逆に一原子下へずれて第一の分子と同様の配置をとる。分子の總 CO 或は NH 基の半數は此やうな排列で牽引飽和する。

Polyäthylenazelainamid の例を見ても上の形式は偶數、奇數なる組のポリアマイド一般に適合すると考へられる。

Polyhexamethylenazelainamid も溫度に依りナイロンと同様の轉移を起す。

(理研彙報, 1942, 21, 1069)

### 18, Polyvinylalkohol の熱處理に就て\*

(合成高分子化合物の X 線圖的研究 第 8 報)

櫻田一郎・淵野桂六

Polyvinylalkohol を一度 200°C 附近の溫度に迄加熱すると、耐水性、特に耐熱水性の向上するのは水纖維素が水和纖維素に轉移するのと全く類似であり、加熱に依り格子内に含有せられた水は脱出し、爲に特定の面間隔は縮少し、結晶性は著しく向上する。即是に依り Polyvinylalkohol の分子間の牽引結合は増加し、したがつて耐熱水性は向上するものと思はれる。尙、興味有る事に、微量の水分の存在は上記の變化に對し有利に作用する。

(理研彙報, 1942, 21, 1077)

### 19, Polystyrol 並に Polyvinylacetat の

高温に於ける X 線圖に就て\*

(合成高分子化合物の X 線圖的研究 第 9 報)

淵野桂六・田中正也・安井三平・櫻田一郎

Polystyrol 並に Polyvinylacetat は常温に於て 2 本の液體干涉輪を與へるが、いづれの場合にも内部の干涉輪は分子間干涉を、外部のそれは分子内干涉を意味するものと解釋出来る。兩者とも恐らくザクザク鎖状であり、鎖軸は大體六方密密型に排列されて居る。

常温から 200°C 迄の範圍内で實驗したが、分子内干涉は溫度の上昇と共に弱くなり、分散するが間隔は變化せず、分子間干涉は強度は著しく弱くならず、間隔は大となる。

\* 喜多研究室報告

分子間間隔は Polystyrol 及び Polyvinylacetat の軟化點以上で最も大きく、液化するとそれ以上の擴大は僅になる。軟化を定構造液體から正規液體への轉移と考へると、其際に溫度 100° の上昇につれ間隔は約 1.2Å 擴大される事になる。

本研究第 1 報に於て Polystyrol 並に Polyvinylacetat の纖維狀物と非纖維狀物の X 線圖の比較に關して簡単に述べたが、本報告に於ては兩重合體の常温に於ける所謂非晶質 X 線圖に關し幾分立入つた考察を行ひ、特に高溫に於ける X 線圖の變化に關し研究した結果を報告しようと思ふ。 (理研彙報, 1942, 21, 1084)

## 8. 纖維の機械的性質に關する研究

### 20. 橫荷重に依る絲及單纖維のヤング率の測定法

櫻田一郎・辻和一郎

- 1) 橫荷重に依る纖維のヤング率測定方法の原理を述べ、其實驗結果を報告した。
- 2) 纖維の一端 A を固定し、他端に初張力  $S_0$  を與へて水平に張り、A より  $2l$  の長さの點 B に於て纖維を固定し、AB の中點 M に荷重 W 及を  $W'$  懸けた時の M の降下長 d 及  $d'$  を測定すると次式から試料のヤング率 E が求められる。

$$E = \frac{\frac{W'}{d'} - \frac{W}{d}}{\frac{d'^2 - d^2}{4l^2}} \cdot \frac{l^2}{a}$$

但し a は維維の斷面積である。

- 3) 上法に依つてダイスコース人絹及ナイロンの絲及單纖維に就てヤング率を測定した (20°C, R.H. 65%)。其結果は次の如くである。

ダイスコース人絹絲	614 kg/mm <sup>2</sup>
" 單纖維	659~680 "
ナイロン絲	353 "
" 單纖維	284 "

此結果は同一試料の荷重-伸長率曲線から求めた値と良く一致する。

- 4) 本法に依るヤング率測定には種々の利點が考へられ、纖維のヤング率測定に簡便な一方法を與へるものと思はれる。 (人絹界, 昭17, 10, 524)

### 21. 單纖維の強伸度試験に必要な試験回數に就て

(單纖維の強伸度試験に關する研究 第 1 報)

櫻田一郎・隅田武彦・辻和一郎

- 1) 平凡な市場の一スフ試料を用ひ、温度  $20^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 65% の下に於て K.S. 式セニメーターを使用し、3人の測定者に依り各 1000 本の強伸度を測定した。
- 2) 測定結果の分散は大體對稱的であり、ガウスの誤差函数に適合する。
- 3) 最確値を各 1000 本の總平均値であると考へ、又 1000 本の測定値を 10 本區 100 組、20 本區 50 組、……、200 本區 5 組等に區分し、各區分に於ける各組の平均値の標準偏差を計算した。其標準偏差は區分本數の多い程規則的に減少する。
- 4) スフ試験の結果に依る格附評價の場合には 1.5den の普通スフに於て、強力は 0.15g、伸度は 1% の差が問題になる。此數値を正負の許容誤差と考へ、上記の實驗結果から確率論的考察に依つて測定値が殆ど常に上記許容誤差の範囲内にある爲には供試本數何本が必要、且充分であるかを考察した。其結果、強力は 100 本の測定で大體充分であり、是は商工省で定めたスフの試験規格に一致するが、伸度を上記の許容範囲内で正確に求める事は 300 本の測定を行つても無理であり、強力と同じ本數で大體同じ精度を得る爲には許容誤差を  $\pm 1\%$  の代りに  $\pm 2\%$  にする必要がある。

(人絹界、昭17、10、610)

## 22. 單纖維の強伸度と切斷時間の關係 (單纖維の強伸度試験に關する研究 第2報)

櫻田一郎・辻和一郎

- 1) K. S. 式セニメーターを使用してガイスクース單纖維の乾濕強伸度と切斷時間の關係に就て實驗を行つた。
- 2) 乾燥強力は切斷時間の増大と共にかなり著しく減少する。
- 3) 濕潤強力は切斷時間の増大と共に稍減少する傾向を示す。
- 4) 伸度は乾濕共切斷時間と共に大した變化を示さない。併しながら乾燥伸度は切斷時間の増大と共に豫想に反して稍減少の傾向を示す様に思はれる。

(人絹界、昭17、10、726)

## 23. 種々の溫濕度に於ける單纖維強伸度試験 (單纖維の強伸度試験に關する研究 第3報)

櫻田一郎・辻和一郎

- 1) 温度  $25^{\circ}\text{C}$ 、相対濕度 65%，溫度  $20^{\circ}\text{C}$ 、相対濕度 65% 及溫度  $20^{\circ}\text{C}$ 、相対濕度 58% に於けるガイスクース・スフの強伸度を K.S. 式セニメーターを使用して測定し、其結果を比較検討した。

- 2) 相対湿度 65% に於て温度 25°C に於ける強力は 20°C に於る値よりも稍低く、伸度は稍大であるが其差は何れも僅少で確實に差違ありとは認め難い。
- 3) 温度 20°C に於て相対湿度 58% に於ける強力は 65% に於る値よりも 6~8% 高く、兩者の間には明瞭に差違が認められる。 (人絹界, 昭17, 10, 723)

## 9. 合成高分子化學に関する研究

(研究中なれ共發表せる報告なし)

## 10. 高分子化學に関する研究

### 24. 鎮状高分子化合物分裂反応の動力學

第1報 分裂反応を粘度的に取扱ふ場合の理論式の誘導

櫻田一郎・岡村誠三

鎮状高分子化合物が分裂して重合度を低下する際、所謂「數平均の重合度」が求められる場合には、其重合度の低下の爲に何個の結合が分裂したかは簡単にわかり、分裂反応を動力學的に取扱ひ得るが、「數平均の重合度」を求めるのは滲透壓の測定に依る外なく、是は簡単ではない。しかし鎮状分子の重合度と粘度との間に比較的簡単な關係の存在する事は H. Staudinger 一派の多數の研究に依り示され、またより一般的には粘度と分子重合度との間に櫻田の指摘した次の簡単な關係が成立する（櫻田一郎、化纖講演集、第5輯（昭15-33）。

$$[\eta] = K \cdot P^n$$

こゝで  $[\eta]$  は  $[\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0}$  を、P は平均重合度を、K 及び n は恒数を意味する。上式に依り求められる平均重合度は  $n=1$  の Staudinger の粘度律に相當する場合は所謂「重量平均の重合度」を意味する。 $n=1$  以外の場合はより複雑な平均値を與へる。

本報告に於ては主として「重量平均の重合度」を知り得る場合に重量平均重合度  $P_v$  と、1 分子當り切斷した結合の平均數との關係を理論的に求め次の結果を得た。

$$\frac{[\eta] \text{ 分裂後}}{[\eta] \text{ 分裂前}} = \frac{P_v}{N} = \frac{2}{s^2} \left( s - 1 + \frac{1}{e^s} \right)$$

上式で N は分裂前の鎮状分子の重合度である。

$n=2$  の場合には

$$\frac{[\eta] \text{ 分裂後}}{[\eta] \text{ 分裂前}} = \left( \frac{P_v}{N} \right)^2 = \frac{6}{s^3} \left( s - 2 + \frac{2+s}{e^s} \right)$$

となる。 $n=0$  の場合は重合度により粘度は變化しないが、是等の關係から  $n$  が分數の場合にも粘度の測定値から内挿法により、切斷した結合數  $s$  を見出す事が出来る。即ち一般鎖状分子に於て分裂反應前後の粘度比を知れば、其際 1 分子あたり切斷された結合數  $s$  を純理論的に求める事が可能になつた。  
(工化, 1942, 45, 1101)

## 25. 第2報 均一系に於ける纖維素の加水分解反應

岡 村 誠 三

高分子化合物の分裂反應を、動力學的に研究した二三の從來の研究者、たとへば Ekenstam 及び Schulz 等の考察が誤つてゐる事を指摘し、前報で報告した著者等の理論式を用ひ、兩者の實驗結果に就いて検討し、つぎの事實を確めた。(1) 纖維素の硝酸および磷酸中の加水分解反應は結合數に關し 1 分子反應的である。(2) 反應速度恒數の大きさ及び活性化熱は他の研究者に依り他の方法で求められた値と大體一致する。(3) 纖維素の加水分解速度は硝酸に依る場合が磷酸に依る場合よりも大體 100 倍程度大きい。  
(工化, 1942, 45, 1104)

## 26. 第4報 分子量の分配狀態に關する理論的考察

岡 村 誠 三

鎖状高分子化合物を構成する分子の分子量の分布狀態を理論的に取扱ふ目的で、先づ分裂反應機構の考察に基づいて分子量分配函数の誘導を試みた。簡単のために分子量に關して均一な鎖状高分子化合物が各主原子價結合に就て等確率な分裂に依り我々の取扱ふが如き分子量の不均一な鎖状高分子物質を生成するものと考へ、分子量分配函数として次式を得た。

$$m_P = 1 - \left\{ 1 + \left( 1 - \frac{P}{N} \right)^a P \right\} \frac{1}{e^{aP}}$$

此處に  $N$  は分裂前の分子重合度を、 $a$  は分裂程度を示し  $m_P$  は試料の全量を 1 とした時の重合度  $P$  以下の分子部分の量を表す。

次に分子量の不均一性を表はす 1 つの指標として重量平均の重合度と數平均のそれとの比より 1 を減じた値をとるとすれば同様の假定から次式が誘導される。

$$U = \frac{(1+aN)}{a^2(N+1)^2} \left\{ 2a(N+2) - a^2(N+1) - 2 + 2(1-a)^{N+2} \right\} - 1$$

上式より此様に定義された分子量不均一性  $U$  は一般に 1 より小さい事がわかつた。

(工化, 1942, 45, 1111)

## 27. 第5報 分裂物の分子量分配に関する二、三の実験

岡 村 誠 三

前報に於て理論的に誘導した鎖状高分子化合物の、分裂物の分子量分配に関する關係を確かめる爲に硝酸纖維素に關し一、二の実験を行ひ、また Mark 等の醋酸纖維素に關する実験結果に就て検討し、定性的には理論的に得られた關係と一致する事を知つた。

(工化, 1942, 45, 1114)

## 28. 鎖状分子化合物分裂反応の動力學

第3報 ポリヴァイニルアルコールの酸化崩壊に就て

岡 村 誠 三・川崎脩三郎

ポリヴァイニルアルコールが、水溶液の状態で種々の酸化剤に依り比較的容易に酸化崩壊して其溶液粘度が、顯著に低下する事を知つた。更に溶液の粘度低下より分子重合度の低下を算出し、崩壊反応の進行を比較的よくあらはす事の出来る半理論式を誘導した。簡単な考察に依れば酸化剤の有効酸素原子1個に依り1個の結合が切斷されるようである。

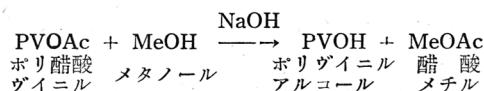
(工化, 1942, 45, 1107)

## 高分子の化學反応に關する物理化學的研究（第1～3報）

29. 第1報 純アルコール溶液中に於けるポリ醋酸ヴァイニルの  
NaOH による脱醋酸反応

櫻 田 一 郎・大 橋 完 造

ポリ醋酸ヴァイニルの純メタノール中に於ける脱醋酸反応に關し、種々の溫度、種々の NaOH 濃度に於て研究を行ひ、アルカリ消費量並にポリ醋酸ヴァイニルの脱醋酸量を別々に測定し、其反応は次の如くエステル轉化に依り進行し、直接鹼化反応並にエステル轉化に依り生じた醋酸メチルの二次的な鹼化は殆ど全く起らない事を知つた。



96% エタノール中に於ても主反応はエステル轉化であり、NaOH の消費は殆ど起らない。

アセトン、水系に於ては反応は徐々に進行するが、アルカリ消費量と醋酸脱離量は相等しく、したがつて反応は直接鹼化に依り起る。

平均重合度 150 及び 8000 のポリ醋酸ヴァニルの純メタノール中に於ける脱醋酸速度を比較したが大差なく、重合度の低い方が幾分速度が大である。

エステル轉化の活性化熱は次の如くである。

純メタノール中	12.5 kcal
96%エタノール中	11.2 kcal
(工化, 1942, 45, 1287)	

### 30. 第2報 含水メタノール溶液中に於けるポリ醋酸 ヴァニルの NaOH による脱醋酸反応

櫻田一郎・森川章二

メタノール、水系(40:60)に於けるポリ醋酸ヴァニルのNaOHによる醋酸脱離反応に於てはポリ醋酸ヴァニルの直接鹼化とエステル轉化の兩反応が同時に起る。エステル轉化の反應速度と直接鹼化の反應速度の比は、大體 5.2:1 であり、兩者とも普通的化學實驗で直接測定し得る。尙此反応に於てエステル轉化に依り生成した醋酸メチルの二次的鹼化も同時に起る。メタノールに 10% の水を添加した場合も既に純メタノール系に於ける場合と異り、時間的に NaOH が消費される。

(工化, 1942, 45, 1290)

### 31. 第3報 ポリ醋酸ヴァニルのアルカリによる脱醋酸反応の動力學

櫻田一郎

ポリ醋酸ヴァニル絲状分子のメタノール溶液中に於けるアルカリによる脱醋酸反応の速度はアルカリの濃度には比例するが、アセチル基の濃度に関する 1 分子反應式は成立しない。1 分子反應式に依り求めた速度恒數は脱醋酸の進行に伴ひ次第に大となる。是は一絲状分子内に於て脱アセチルが起ればそれは隣接したアセチル基の反應性を高める事を物語る。

脱アセチル度、時間曲線を圖式的に微分し、種々の脱アセチル化度に於ける反應速度並に其點に於ける反應速度恒數を求め考察を進めた。

種々の脱アセチル度の速度恒數を脱アセチル度 0 に外挿した値は周囲のヴァニル基が全部アセチル基を有する時の速度恒數を、また脱アセチル度 1 に外挿した値は周囲のヴァニル基が全部脱アセチルされ水酸基になった時の速度恒數を與へる。後者は前者に比べて 3~4 倍の大いさである。含水メタノール中に於ける場合は絲状分子内の 1 個のアセチル基が脱離せられると、それは隣接するアセチル基の反應性を約 2 倍に

高める。純メタノール中に於ては此効果はあまり顯著ではない。

各反応速度恒数の温度係数は大差ないから、反応速度の増大は活性化エネルギーには殆ど關係無く、衝突回数を高めるものと思はれる。(工化, 1942, 45, 1293)

## 11. 有機合成化學に関する研究

### 32. 醋酸ヴァニルの合成に関する研究

#### 第1報 無水醋酸とアセトアルデヒドとより醋酸ヴァニルの合成

岡村誠三・野間夬之

無水醋酸とアセトアルデヒドとより醋酸ヴァニルを合成すると言ふ特殊なバーキン反応を試みた。反応收率は極めて悪く、實驗も行つた範囲内では收率は理論量の30%を越えない。無水醋酸とアセトアルデヒドとを脱水觸媒の下で反応せしめた場合、生成する主反応生成物は醋酸ヴァニルとエチリデンヂアセテートである。醋酸ヴァニルの收率の悪い實驗條件の場合にもエチリデンヂアセテートの收得量は比較的少く、未反応の無水醋酸及びアセトアルデヒドを回収して使用する事に依り醋酸ヴァニルの收率の向上をはかり得る可能性がある。(工化, 1842, 45, 1177)

### 33. 第2報 硫酸の存在に於ける無水醋酸—アセトアルデヒド；

醋酸ヴァニル—醋酸並にエチリデンヂアセテート間の化學

平衡に就て

岡村誠三・野島與次郎・吉川佐一・大島宜彦

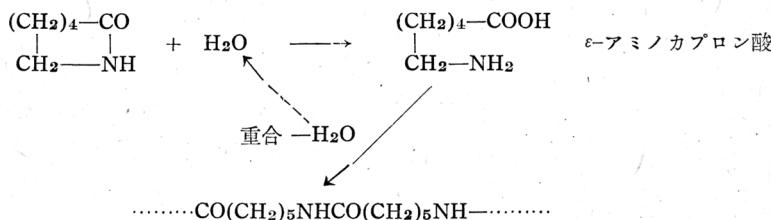
前報の實驗結果より無水醋酸とアセトアルデヒドとの混合液に硫酸の如き觸媒を添加すると混合液中には無水醋酸とアセトアルデヒド、醋酸ヴァニルと醋酸、及びエチリデンヂアセテートの3者の間に化學平衡が成立するものと思はれる。此處では平衡關係が觸媒の濃度及び反応溫度に依り比較的的銳敏に左又は右に移行する事を、醋酸及びアセトアルデヒドの定量に依り知つた。適當な硫酸濃度ではアセトアルデヒドは比較的容易に無水醋酸に依り醋酸化されてエチリデンヂアセテートになるが、合成實驗で行つた如く無水醋酸とアセトアルデヒドとの混合液に觸媒を添加し、反応と同時に醋酸ヴァニルを蒸溜に依り分離する方法に於ては沸點の最も低いアセトアルデヒドが最初に溜出し、次で醋酸ヴァニルが、最後にエチリデンヂアセテートが溜出するために醋酸ヴァニル及びヂアセテートが共に低收率で得られるものと推論される。

(工化, 1942, 45, 1179)

34. ナイロン並に其類似化合物の合成に関する研究（第5報）  
環状ケトンよりポリアミドの合成（續報）

目代 渉・小田良平

シクロヘキサノンオキシムの硫酸によるベツクマン轉位につき溫度、硫酸濃度の影響による  $\epsilon$ -カプロラクタムの收量について詳細に研究した。又  $\epsilon$ -カプロラクタムの開環重合には少量の水が必要不可缺の要素なる事を明にし、完全に乾燥せる  $\epsilon$ -カプロラクタムは全く重合しない事並に少量の水の存在下に於ける重合機構は次の如きものなる事を説明した。



（理研彙報、昭16、20、1046）

35. ナイロン並に其類似化合物の合成に関する研究（第6報）  
シクロヘプタノンの合成及應用

目代 渉・石原正夫・神谷時雄・小田良平

シクロヘキサノンにデアゾメタンを作用せしめてシクロヘプタノンとなし、此のオキシムを作り、次いでベツクマン轉位を行はしめて  $\epsilon$ -エナントラクタムを合成し、此を  $\epsilon$ -カプロラクタムと同様に開環重合せしめてポリアミド合成繊維を製造した。

（理研彙報、昭17、21、345）

36. ナイロン並に其類似化合物の合成に関する研究（第7報）  
ナイロンソルトとカブトラクタムの共重合

目代 渉・石原正夫・神谷時雄・小田良平

$\epsilon$ -カプロラクタムとアヂビン酸-ヘキサメチレンジアミン鹽（A-Hにて表はす）との共重合を試験し、次表の如く重合物の融點に最底の現はるゝ新事實を發見した。

H-L (%)	100	75	67	50	47	40	33	25	20	0
ラクタム(%)	0	25	33	50	53	60	67	75	80	100
融點 °C	240	211	190	168	160	153	161	169	176	197

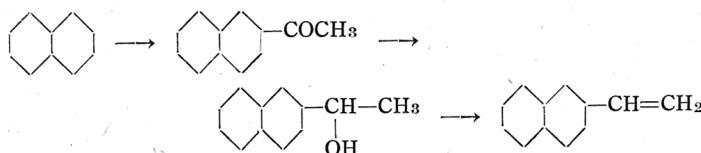
而して此共重合物は融點低き爲、紡糸し易く、且つ空氣中の酸素により紡糸中に變色せざる外頗る強韌なる優秀なる性質を具備し、且つアルコール可溶性の特徴を有する事を見出した。

(理研彙報、昭17, 21, 350)

### 37. $\beta$ -ヴィニルナフタリンの合成及びその共重合

由良章三・山本行雄・原 廣夫・小田良平

次の工程により  $\beta$ -ヴィニルナフタリンを收量よく合成し、之をスチロールと共に重合せしむる時はポリスチロールの電氣絶縁性を低下せしむる事なく、その軟化點を著しく向上せしむる新事實を發見した。



### 38. 合成樹脂に關する研究（第13報）

トルオールとエチレンデクロリドとの縮合に依る  
低度重合物に就て

宍戸圭一・椎原庸

トルオールとエチレンデクロリドとがフリーテル・クラフツ反応に依り縮合重合して生成する“AXF”様合成樹脂、即ち高分子鎖状化合物の單量體より五量體までを分離した。之等の寡量體は單量體を除き、何れも未知物質であつたが、酸化分解其他に依りその構造を明らかにし、且つ之等に依り我々が提出したフリーテル・クラフツ反應アルキル化に於てはメタ化合物よりパラ化合物に轉位して安定化すると云ふ説を有力に支持する結果を得た。

(工化、1942, 45, 178)

### 39. (第14報) ベンゾールとエチレンクロリドとの縮合に依る パラニ量體、パラ三量體の生成に就て

宍戸圭一

フリーテル・クラフツ反応に依るベンゾール核アルキル化の際の置換位置に関する

我々の説に依れば、反応條件を適當に選ぶことに依りパラ化合物が得られるべきことが豫想せられるのであるが、合成樹脂“AXF”的寡量體 m-ビス-( $\beta$ -フェニルエチル)ベンゾールにあつては反応が進めばパラ化合物に轉位すると同時に高分子物となる。我々はベンゾールを過剰に用ひることに依りこの高分子化を防ぎ反応せしめて、實際にパラ二量體 p-ビス-( $\beta$ -フェニルエチル)ベンゾール及びパラ三量體 p,p'-ビス-( $\beta$ -フェニルエチル)ビベンジルが得られることを證明し、上の考への正しいことを明らかにした。

(工化, 1942, 45, 311)

40. (第15報) フリーデル・クラフツ反応に依るエチル  
ベンゾール製造の際の副生物に就て——9, 10-デ  
メチルアンスラセンの生成

宍 戸 圭 一

合成樹脂ボリスチロール製造の原料エチルベンゾールをフリーデル・クラフツ反応に依つて合成する際、蒸溜殘渣中にアンスラセンのほかに、9,10-デメチルアンスラセンが存在することを見出した。本化合物の生成は從來の考へでは説明出來ない處であるが、之に關し一つの推論を下した。尙「9,10-デメチルアンスラセン」は「9,10-デメチルデヒドロアンスラセン」と誤り記載されてゐる文獻が多いから注意を要する。

(工化, 1942, 45, 432)

41. (第16報) フリーデル・クラフツ反応に依る鹽化フェ  
ニルエチルとベンゾールとの縮合に就て

宍 戸 圭 一・小田島 修

掲題の反応に依り文獻に記載されてゐるビベンジルのほかに p-ビス-( $\beta$ -フェニルエチル)ベンゾール及び p,p'-ビス-( $\beta$ -フェニルエチル)ビベンジルが出来ることを見出し、鹽化  $\beta$ -フェニルエチルの縮合物は“AXF”とはゞ同じものであること、同鹽化物は反応性が大きいこと等を明らかにした。

(工化, 1942, 45, 515)

42. 天然樹脂に關する研究 (第1報)  
鳥 鶴 の 成 分 に 就 て

宍 戸 圭 一・成 田 重 三

一般に天然樹脂と合成樹脂とは有機化學的に見ると全然別個のものの様であるが、

その間に何等かの関係を見出さうと云ふ目的で、合成樹脂に關する研究と平行にこの研究を開始した。

邦産鳥鶴の成分に就ては明治初年、履外人教師ダイバース及び河喜多兩氏に依り研究が行はれて以來、幾多の報告がある。之等に依ると鳥鶴は加水分解に依り主としてパルミチン酸と高級アルコールとになり、この高級アルコールには種々の名稱が與へられてゐるが、その本體に就ては殆ど何も判つてゐない。我々は今回ヤマグルマより得られる邦産代表的鳥鶴の高級アルコールがベツリンであることを認め、同鳥鶴の主成分はベツリンのパルミチン酸エステルであることを明らかにした。

ベツリンは自樺の樹皮中に遊離状態で存在するものであるが、ヤマグルマの樹皮中にはエステルの形で含まれてゐる譯であり、この結果は植物化學的にも興味あるものと思はれる。

(工化, 1942, 45, 1187)

### 講演、綜説、事評

#### ヴィスコースの濾過率測定法に就て

福田祐作 帝人タイムス 昭16年10月

#### 大東亞戰爭の展開と吾が纖維技術

櫻田一郎 帝人タイムス 昭17年1月

#### 最後の段階に達したスフ品質の改良

隅田武彦 帝人タイムス 昭17年4月

#### 横荷重に依る糸及單纖維のヤング率の測定法

櫻田一郎・辻和一郎 人絹界 昭17年5月

#### 單纖維の強伸度に必要な試験回数に就て

櫻田一郎・辻和一郎・隅田武彦 人絹界 昭17年6月

#### 種々の温湿度に於ける單纖維強伸度試験

櫻田一郎・辻和一郎 人絹界 昭17年7月

#### 單纖維の強伸度と切斷時間の關係

櫻田一郎・辻和一郎 人絹界 昭17年7月

#### アルカリ蒸解の化學

福田祐作 化學評論 昭17年1月(2號)

#### パルプ資源としての南洋材

大田永勝 化學評論 昭17年3月(4號)

#### 亞硫酸パルプ蒸解法の進歩(Ⅲ)

堀尾正雄 化學評論 昭17年4月(5號)

南方共葉樹のパルプ資源と硫酸鹽法

福 田 祐 作 帝人タイムス 昭17年5月

南方材パルプに就て 大 田 永 勝 帝人タイムス 昭17年6月

南洋材パルプに關する研究 堀 尾 正 雄 化學工業時報 昭17年7月

南洋材のパルプ化に就て 大 田 永 勝 人 絹 界 昭17年9月

合成樹脂について 小 田 良 平 文部省學術綜合講演會 昭17年10月17日

日本化學纖維研究所  
有機合成化學研究所  
昭和17年講演集

昭和18年10月1日印刷  
昭和18年10月5日發行

編 輯 者 日本化學纖維研究所  
代表者 堀 尾 正 雄

發行印刷者 宇野謙一  
大阪府泉北郡高石町羽衣五八

印 刷 所 真 美 印 刷 所  
京都市上京區上林木町千本東入

—非賣品—

代筆寫