Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 17 No. 4 November 1940 No. 45

早稲田應用化學會報

第17卷 第4册 昭和15年11月 發行 第45號

紀元2600年記念特輯號

講　義

〔4〕 呂　騮九 ： 最近に於けるプラステイクスに就て …… 1

〔5〕 村井資長 ： 化學反應に於ける活性化エネルギー及び

連鎖反應に就て……13

〔6〕 小栗捨藏 ： 纖維素及其誘導體のミセル構造 ……18

〔7〕 山口榮一 ： 副原子價の話 ……27

〔8〕 秋山桂一 ： カルシウムアルミネートを主體とする

融成物の利用に關する研究（總說）……32

雜　報

早稲田應用化學會

東京市・淀橋區・早稲田大學理工學部應用化學科教室內（電話牛込(34) 513—517）

Published by the Waseda Applied Chemical Society

c/o Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,

Waseda Univers.ty, Tokyo, Japan.

日本製錬株式會社

重クロム酸カリ
重クロム酸ソーダ
無水クロム酸
酸化クロム
クロム明礬
珪酸カリ
珪酸ソーダ
珪酸ソーダTR
珪酸ソーダTT
メタ珪酸ソーダ
次亞燐酸石灰

過マンガン酸カリ
スーパーグリンサンド（硬水軟化劑）
苛性カリ
硫酸アルミニウム
無水精製硫酸ソーダ
はやかため液（セメント用）
セイレン防水液（セメント用）
硫酸
グリセロ燐酸石灰
群青

亞鉛
黄燐
赤燐
硫化燐
燐鐵
燐化石灰
燐酸
亞鉛華各種
リトホン各種

クロム鐵
硅素鐵
硫化亞鉛
光明丹各種
リサーヂ各種
バリウム各種
硝酸カリ各種
沃度及沃度化合物
妻木式ワニス各種

營業所 東京市本郷區駒込東片町百五十七番地
電話小石川(85)代表一、一三五(4)

本社工場 東京市江戸川區小松川一丁目一番地
電話城東六六八、六六九、六九六、六九七

第二工場 東京市江戸川區小松川一丁目三番地
電話城東七三五

大阪工場 大阪市大正區泉尾濱通三丁目七番地
電話泉尾二二三一、二、一八五

龜戸工場 東京市城東區龜戸町九丁目二〇〇
電話城東一、一一八・一、一一九

郡山工場 福島縣郡山市高南
電話郡山一七三、八六八

早稻田應用化學會報

第17卷　第4冊　昭和15年12月　第45號

〔講　義〕

（財團法人古河理化研究所）（昭和 15 年 9 月 24 日受理）

〔4〕 最近に於ける主なるプラステイクスに就て

呂　駟　九

（1） 緒　言——Plastics の一般的考察——

試みに最近十數年間に於ける Plastics の學術的並技術的進歩を顧みる時は誠に驚歎に値するものあり，更に此分野に於ける今後の發達を展望する時は多大の興味を嗾し，偉大な收獲が豫想される。

一般に水，油等を加へて捏ねた粘土の如く，壓力を加へて變形せしむればその形を保つものを Plastics と云ふのであるが，吾々の論ぜんとするものは狹義の有機 Plastics に限定する。卽ち，加熱した時に明確な熔融點を示さず，漸次に軟化して半固體の狀態を取つて任意の形狀となり冷却すれば其新しい形狀を保ち得るものを Plastics と稱する。型造後の狀態が人造樹脂の如く剛體であつても，人造ゴムの如く彈性體であつても，加熱により可塑性を呈し型造し得る有機物質を Plastics と總稱するのであるが，獨逸に於ては特に斯る人造品に對して Kunststoffe なる名稱を與へて居る。英米に於ても一般に Plastics と云ふ語は，この Kunststoffe と同義に使はれて居るが，日本語としては適當な用語がなく，合成樹脂，可塑物なる語も適確には當嵌らないので，本稿に於ては Plastics なる語を用ひることにした。以下，人造有機 Plastics の中，常温にて樹脂狀を呈する所謂合成樹脂類に付き略述する。

斯る Plastics 中には，加熱により化學的變質を伴ひ一旦成型後は更に加熱するも可塑狀態を示さないものと，單に物理的變形のみ起り一度成型してからも更に加熱すれば可塑狀態となり加壓により他の形に成型し得るものがある。前者を熱硬化性 (Themosetting) と云ひ，Phenol resin, Urea resin 等が之に屬し，後者を熱可塑性 (Themoplastic) と云ひ，Styro resin, Acryl 酸系 resin 等は之に屬する。

Plastics の代表的特徵は，何れも化學的に合成せられた分子量の極めて大なる物質に屬することである。斯る物質を“高分子化合物”(Highmolecular Compounds) と稱し，近年高分子化合物を研究對象とする“高分子化學”(Hochmolekulare Chemie) の分野が新しく開拓せられ華々しい成果を擧げて居るのは周知の事實である。高分子化學は合成樹脂，合成ゴム，合成纖維，纖維素誘導體等を包含する Plastics (Kunststoffe) のみならず纖維素，ゴム，蛋白質等の天然高分子化合物も總括して其物理化學的解明に精進し，幾多の實績を示して居る。輓近に於ける Plastics の飛躍的發達の背後には，この高分子化學の進歩があることを忘れてはならない。

Plastics の發達は特に最近十數年間に於て驚異的に進展して居るがその主要なる原因を列擧すれば

(1) 合成化學の進歩，特に Acetylene. Ethylene を原料とする一連の化合物の合成方法の發達。

(2) 高分子化學の發達，特に縮合，重合反應が物理化學的に闡明された事。

(3) 産地の偏在する重要工業材料卽ち各種金屬材料，窯業製品，纖維，ゴム，樹脂等の如き天然品を代用又は驅逐し得る優秀な Plastics が續々と現はれた事。

(4) 今後の研究に依り更に優秀な材料を合成し得る可能性ある事。

(5) 類似の合成操作に依り種々の異なる性能の製品，換言すれば多種多様の用途に使用し得る製品が得られる事。

等である。化學的合成品に依り天然品を凌駕せんとする人類の慾望と努力は，凡ゆる分野に於て企られて居り既に合成染料，合成アンモニア，合成燃料，其他種々の合成藥品等に於て偉大なる成果を納めて居るが，天然高分子物質の合成なる最も意義あり最も困難なる自然への挑戰の幕は切つて落され今や一步一步其攻略に成功しつゝある。Plastics も其尖鋭なる先鋒部隊として華々しき成果を納めて居る事は，此分野の重大性を想像するに難くない所以である。

主なる Plastics の發達の趨勢を簡單に記述するに當り，先づ Plastics を熱硬化性と熱可塑性に大別して夫々現在迄知られて居る構造其他興味ある點を要約して述べることとした。熱硬化性樹脂は主として縮合的重合反應に依り生成せるものにして一般に實用せられた歷史が古く，且つ生産量，實用的價値の大なるものが多いが，學問的研究は餘り進んで居ない。反之，熱可塑性樹脂は主に附加的重合反應に依り生成せられ，近年發達したもの多く，學問的研究著しく進み分子量，重合度，重合體の化學的構造等も闡明せられ重合反應の機構等も相當深く究明されて居る。この群の主なるものは Vinyl 基を含む一聯の化合物で多種の新興材料を市場に提供して居り現在も續々と研究が進んで居る。又纖維素，ゴム等の天然品の誘導體を主體とせる Plastics も近年大いに進步して來たが何れも鎖狀構造を有し熱可塑性を呈して居る。以下主なる Plastics を極く要約して述べて見度いと思ふ。

猶各樹脂の主なる性能は別表に總括表示した。(別表)

(2) 熱硬化性樹脂

(i) Phenol-formaldehyde resin

此の系統の樹脂は現今使用せらる Plastics 中最も古く，最も重要なもので縮合原料も多種多様である。卽ち，Phenol 類としては石炭酸，Cresol, Xylenol, Pyrocatechol, Resorcin, Hydroquinone, Catechin, Tannin 等が，Aldehyde 類としては，Formaldehyde, Acetoaldehyde, Paraformaldehyde, Benzaldehyde 等が組合されて縮合せられるのである。多價 Phenol 類も特殊な製品を得る目的で使用されて居る。又 Aldehyde として Furfral も使用せられ米國に於ては Phenol-furfral resin が市販されて居る。

この反應は 1910 年頃 Biakeland に依り研究せられて來たが，樹脂化の機構は明かにし得なかつた。今日に至り漸く或程度理解し得るに至つた。石炭酸と Formaline との縮合的重合は種々の酸又は鹽基により促進せられるが，酸を縮合劑とした時は生成分子は鎖狀を呈し可溶可融の "Novolac" となるに反し，鹽基を縮合劑とした時には生成分子は可溶可融の A 段階 (Resol) より中間狀態の B 段階 (Resitol) を經て不溶不融の C 段階 (Resite) に達して縮合を終る。之は，分子が三次元に發達せる爲である。

以上の經過を示せば次の如くである。

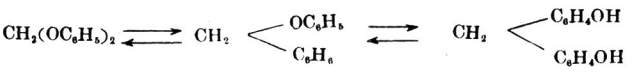
酸を縮合劑とせる時：

主なる Plastics の性能表

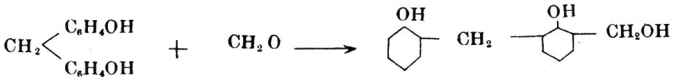
Plastics の基本體	Nr.	Plastics	充塡劑	製造規格の表示記號	機械的性質 抗張力 kg/cm²	抗折力 kg/cm²	衝撃耐力 cmkg/cm²	有溝耐撃力 cmkg/cm²	耐壓力 kg/cm²	硬度 (Kugel-druck)	切斷時伸度 %	彈性率 10⁴kg/cm²	熱的性質 實用上の加工温度(℃) P=壓搾品 S=注入品 Z=塗佈品 G=鑄造品	耐熱度 Martens 度 ℃	長時間耐熱度 ℃	短時間耐熱度 ℃	耐燃性 (等級)	線膨張係數 10⁻⁶	熱傳導度 k.cal/m.Std.℃	比熱 (0~100℃) cal/g/℃	電氣的性質 比抵抗 Ohm. cm	耐電壓 kV/mm	誘電率 1.5 MC (200 m)	誘電體損 tgδ10⁴	物理的性質 比重	屈折率 n_D	吸水率 7×24時間 mg/100cm² (表面積)	化學的性質 (b 安定, l 可溶性, m略安定.) 酸 弱	酸 強	Aklali 弱	Aklali 強	アルコール	ベンジン	油 植物性	油 鑛物性	Nr.	注意
Phenol (Kresol) 並 Anilin 樹脂	1	Phenolformaldehyd 樹脂 A-段階(市販品)	なし	.....	—	—	—	—	—	—	—	—	25G	—	—	—	—	100	0.13	—	—	—	5	—	1.2	1.6	—	b	—	l	l	l	b	b	b	1	40℃ に於ける粘度 10^7Poisen
	2	〃 C-〃(〃)	〃	.....	350	750	5	1.2	2300	1200	0.7	6	150P	150	215	220	3	95	0.23	0.35	10^{14}(50℃)	20	5	250	1.3	—	50	b	b	m	l	b	b	b	b	2	
	3	Kresolformaldehyd 樹脂 A-段階(〃)	〃	.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	1.2	1.6	—	b	—	l	l	l	b	b	b	3	40℃ に於ける粘度 10^8Poisen
	4	〃 C-〃(〃)	〃	.....	—	—	—	—	—	—	0.5	—	150P	150	215	220	3	100	0.25	0.35	10^{14}(75℃)	30	5	150	1.3	—	50	b	b	m	l	b	b	b	b	4	
	5	Phenolformaldehyd 樹脂	木粉	S	400	800	7	1.8	2500	1300	0.5	8	150P	150	130	200	3	50	0.28	0.35	10^{11}	8	5	500	1.35	—	250	b	m	m	l	b	b	b	b	5	
	6	〃	紙(切屑)	Z_1	—	1300	10	7.1	—	—	—	—	150P	170	130	160	—	—	0.28	0.35	10^{13}	10	5	500	1.35	—	600	b	m	m	l	b	b	b	b	6	
	7	〃	紙(幅の單位で)	Z_2	750	1500	30	20	3000	1300	—	6	150P	170	130	160	2-3	15	0.24	0.35	—	20	5	500	1.35	—	1500	b	m	m	l	b	b	b	b	7	
	8	〃	織物(切屑)	T_2	400	800	15	14	2000	1300	0.4	8	150P	150	95	160	2	25	0.33	0.35	10^9	5	5	500	1.35	—	1000	b	m	m	l	b	b	b	b	8	
	9	〃	織物(幅の單位で)	T_2'	750	2000	50	25	3000	1300	—	8	150P	150	95	160	2	15	0.29	0.35	10^{10}	15	5	500	1.35	—	2000	b	m	m	l	b	b	b	b	9	
	10	〃	岩石粉	I_1	300	600	5	1.7	—	—	—	—	150P	—	215	220	4	25	—	0.30	10^{12}	20	6	600	1.90	—	50	b	m	m	l	b	b	b	b	10	
	11	〃	石綿(熱壓搾)	I_2	300	600	6	2.5	1800	1500	0.2	13	150P	170	215	220	4	25	0.65	0.30	10^8	5	7	600	1.8	—	150	b	m	m	l	b	b	b	b	11	
	12	〃	石綿(冷壓搾)	2	—	350	2.5	—	—	—	—	—	20P	—	215	220	4	25	0.68	—	—	—	7	600	—	—	—	b	m	m	l	b	b	b	b	12	
	13	〃	石綿絲	M	350	800	20	27	1800	1500	—	13	150P	170	215	220	4	25	—	0.30	10^8	2	7	1000	1.95	—	150	b	m	m	l	b	b	b	b	13	
	14	Furfrol 樹脂	木粉	.....	300	850	—	—	2300	—	—	—	150P	—	130	200	4	—	—	0.35	10^{11}	16—24	4—8	400—1500	1.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	
	15	〃	石綿	.....	250	600	—	—	2100	—	—	—	150P	—	130	200	4	—	—	0.30	10^{10}	8—20	5—20	1000—1500	1.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	
	16	Anilin 樹脂	なし	.....	600	1100	17	—	—	—	—	2.5	155P	> 95	—	—	1	—	—	—	10^{13}(75℃)	30	3.5	100	1.25	—	25	l	l	b	b	b	b	b	b	16	沿面電流に安全.
	17	〃	紙(幅の單位で)	.....	1000	1600	30	—	2500	—	—	—	160P	>115	—	—	—	—	—	—	—	14(90℃)	—	400	1.35	—	250	l	l	m	m	b	b	b	b	17	沿面電流に安全.
Carbamiden	18	尿素 formaldehyd 樹脂 (チオ尿素含有)	なし	K	500	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	
	19	〃 (〃)	短纖維狀物		400	800	7	1.5	2200	1700	0.4	8	145P	120	90	120	3	40	0.30	—	10^{12}	8	5	400	1.5	—	400	b	l	m	l	b	b	b	b	19	
	20	Melamin 樹脂	纖維質		500	800	7	—	2200	—	—	—	150P	155	± 140	190	—	—	—	—	10^{13}	10	6	700	1.55	—	270	b	l	m	l	b	b	b	b	20	
Carbon 酸	21	Glyptal 樹脂 (市販品)			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	275	—	—	—	—	—	—	—	—	1.05	1.57	—	m	l	l	l	—	—	—	—	21	40℃ に於ける粘度 10^8Poisen
Äthylen 誘導體	22	Polystyrol			350	650	17	1	950	1100	1	3	140S	65	130	—	1	102	0.14	0.32	10^{13}	25	2-3	2	1.05	1.668	0	b	b	b	b	b	l	b	b	22	(光線通過度 297 mμ 迄 100 % (水に對する擴散恒數 $4{\cdot}10^{-8}$cm²/sec
	23	Oppanol B100 (Polyisobutylen. 分子量約 100,000)			20	—	—	—	—	—	1000	—	190P	—	100	350	1	—	—	—	10^{15}	23	2.3	4	0.93	—	—	b	b	b	b	b	l	l	l	23	
	24	〃 B200 (〃 200,000)			60	—	—	—	—	—	1000	0.0012	190P	—	100	350	1	—	—	—	10^{15}	23—25	2.2	5	0.93	—	—	b	b	b	b	b	l	l	l	24	
	25	Plexigum M36, Polyacrylsäuremethylester			—	1100	30	—	—	—	—	—	—	—	65	—	1	85	0.16	0.45	—	15	—	—	1.18	—	—	b	—	l	l	—	—	—	—	25	
	26	Plexglas M222, Polymethacrylsäuremethylester			780	1400	20	—	1400	2000	—	3	150PZ	80	—	—	1	70	0.16	—	10^{12}	13	3.5	200—600	1.18	1.49	125	b	—	b	b	—	b	b	b	26	(光線通過度 767~385 mμ; 99~90 %
	27	Diakon u. Perspex Polymethacrylester Diakon D (分子量 20,000) Perspex			550	840	4.5	—	—	—	—	—	180S 120Z	45 58	—	—	—	60 70	0.18	—	10^{15}	15	2.9	200	1.19	1.5	—	b	—	—	—	—	—	—	—	27	(光線通過度 340 mμ 迄 100 %, 340~300 mμ 迄62 %.
	28	Mipolam (Astralon, Igelit) Vinylchloride-Acrylsäureester の共重合物			600	1000	100—400	—	800	1000	40	3	160SP	65	—	—	2	80	0.14	—	10^{15}	25	3.2	150	1.4	1.53	30	b	殆 b	b	b	m	m	m	m	28	(沿面電流に安全. 260 mμ 迄の紫外線を通過せしむ
	29	Luvican 100 Polyvinylcarbazol			400	800	2	—	950	1200	—	—	230S	100	—	—	1	40	—	0.30	10^{13}	50	3	10	1.2	—	10	b	l	b	l	b	b	b	b	29	沿面電流に安全
	30	〃 125 〃			—	900	2	0.9	—	1200	—	—	250S	125	—	—	1	40	—	0.30	10^{13}	50	3	10	1.2	—	10	b	l	b	l	b	b	b	b	30	〃
	31	〃 150 〃			—	1000	2	—	—	1400	—	—	270S	150	—	—	1	40	—	0.30	10^{13}	50	3	10	1.2	—	10	b	l	b	l	b	b	b	b	31	〃
纖維素誘導體	32	Acetylcellulose (工業的型造品, 塗佈せざるもの)			300	400	25	5	575	600	20	—	160S	50	—	180	1	130	0.2	0.35	10^{12}	20	6	300	1.4	1.5	700	l	l	l	l	l	b	b	b	32	
	33	Äthylcellulose (A. T. Zell)			500	650	30	—	—	—	10	0.2	130P	50	—	200	—	—	—	—	10^{14}	20	4	250	1.14	1.47	—	m	l	l	b	l	l	b	b	b	33	
	34	Nitrocellulose (工業的型造品, 塗佈せざるもの)			300	400	6	—	1500	800	—	0.6	150P	40	—	—	2	80	0.2-0.3	0.35	10^{11}	20	5	300	1.8	1.5	440	b	l	l	l	—	b	b	b	34	
	35	Celluloid			650	600	150	—	600	600	40	2.5	70Z	40	—	—	0	100	0.18	—	—	30	6	250	1.4	1.5	200	—	—	—	—	—	—	—	—	35	305 mμ 迄の紫外線を通過せしむ
	36	Benzylcellulose (工業的型造品, 塗佈せざるもの)			400	700	75	—	500	700	—	25	{150S 70Z	55	—	180	250	1	100	0.17	—	10^{15}	30	3.5	110	1.22	—	32	b	m	b	b	b	b	b	b	36	水に對する擴散恒數 $11{\cdot}10^{-8}$cm²/se
	37	Preßspan			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37	
	38	Hartholz (硬材)			2200	2700	90	—	1500	—	30	—	—	—	—	130	—	—	0.26	—	—	—	—	—	1.3	—	—	b	l	b	l	b	b	b	b	38	
	39	Vulkanfiber			1000	1600	100	80	3000	1000	—	5	—	—	80	130	—	2	0.24	—	—	3	—	—	1.1-1.5	—	14000	m	l	m	l	b	b	b	b	39	
蛋白質	40	Kasein 樹脂 (人造角質)			900	1400	30	—	1000	1300	—	3	120Z	55	—	160	2	80	0.15	0.36	1.4	1	7.5	—	1.35	1.5	6000	m	l	m	l	b	b	b	b	40	
人造ゴム (Butadien 系其他)	41	Buna N (Butadien-Acrylnitril 共重合物)			300	—	—	—	—	—	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10^{6-7}	—	15—20	—	—	—	—	—	—	—	—	b	b	41	
	42	Buna S (Butadien-Styrol 共重合物)			275	—	—	—	—	—	650	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10^{14-15}	—	3—7	30—300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	42	
	43	Buna 115			200	—	—	—	—	—	700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43	
	44	Buna 85			175	—	—	—	—	—	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44	
	45	Methyl ゴム			125	—	—	—	—	—	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45	
	46	Neoprene			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10^{8-10}	—	5—7	100—2500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	46	
	47	Thiokol, Perduren (Polyäthylentetrasulfid)			100	—	—	—	—	—	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10^{6-7}	—	10—20	50—100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	47	水に對する擴散恒數 $0.5{\cdot}10^{-8}$cm²/se
天然物加工品	48	塩化ゴム (充塡劑なし)			400	550	2.5—6	—	700	—	—	—	130	—	130	—	{250℃に於て燃燒す	80	—	—	10^{14}	—	—	< 100	1.06	1.6	—	b	HNO_3及 H_2SO_4に 耐えず	b	—	b	—	—	—	48	
比較材料																																					
鑄鐵	49				1500	3000	10—15	—	5000	—	—	200	±1200G	—	—	—	5	11	10-40	0.11	—	—	—	—	7.2	—	—	l	l	b	l	b	b	b	b	49	
鋼鐵	50	良質			12500	—	—	—	—	—	—	200	±1500G	—	—	—	5	11·3	45	0.11	$50{\cdot}10^{-6}$	—	—	—	7.8	—	—	l	l	b	l	b	b	b	b	50	
銅鉛	51				3500	—	1000	—	6000	—	—	100	1083G	—	—	—	5	17	330	0.10	$17{\cdot}10^{-6}$	—	—	—	8.9	—	—	l	l	b	l	b	b	b	b	51	
亜鉛	52				2000	—	—	—	—	—	—	90	420G	—	—	—	5	28	88	0.09	$6{\cdot}10^{-6}$	—	—	—	7.1	—	—	l	l	l	l	b	b	b	b	52	
磁子	53				400	—	—	—	8000	—	—	60	± 900P	1200	—	—	5	7.5	0.7-1	0.18	—	35	5-15	—	2.4	1.45-1.95	—	b	b	b	b	b	b	b	b	53	
磁器	54	絕緣用硬質磁器 (施釉, 中等品) 廻轉機械成型品.			400	950	2	—	5000	—	—	70	25P	±1500	—	—	5	3.3	0.9	0.22	$>10^{14}$	35	6	100	2.4	—	0	b	b	b	b	b	b	b	b	54	
Steatit	55	中等品			700	1300	4	—	9000	—	—	100	25P	±1400	—	—	5	8	—	—	—	25	6	18	2.7	—	0	b	b	b	b	b	b	b	b	55	
木棉	56				3000	—	—	—	—	—	—	110	—	—	—	95	350	—	0.015	0.4	—	—	5	—	1.6	—	—	b	l	b	l	b	b	b	b	56	
柳材	57	長さの方向			900	600	30	—	350	—	—	10	—	—	—	95	—	2	5	0.25	0.4	—	—	5	—	0.8	—	12000	b	l	b	l	b	b	b	b	57	
生ゴム	58				10	—	—	—	—	—	1000	10^{-4}	100P	—	—	150	—	220	0.15	0.5-0.6	10^{13}	16	2.5	—	0.914	1.52	50	b	b	b	b	b	l	l	l	58	
加硫ゴム	59	機械的性質優秀なる良質加硫ゴム			140	—	—	—	—	—	1000	10^{-3}	145P	—	—	150	1	220	0.12	0.4	10^{14-16}	30	2.5—3.5	500	0.95	—	50	b	b	b	b	b	l	l	l	59	水に對する擴散恒數 $7{\cdot}10^{-8}$cm²/sec
硬質ゴム	60	充塡劑を含まず			700	900	15	—	750	—	5	2.5	145P	55	—	180	1	75	0.16	0.34	10^{14}	25	3-5	20	1.15	1.5-1.7	10	b	b	b	b	b	l	l	l	60	〃 $2{\cdot}10^{-8}$ 〃
Getah-Pertah	61				300	—	—	—	—	—	200	—	100P	—	—	150	1	80	0.15	—	—	—	4	—	—	—	25	b	b	b	b	b	—	—	—	61	〃 $2{\cdot}10^{-8}$ 〃
天然絹絲	62				3500	—	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62	

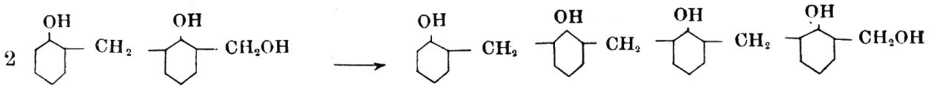
$$2C_6H_5OH + CH_2O = CH_2(OC_6H_5)_2 + H_2O$$

Phenolmethyleneether

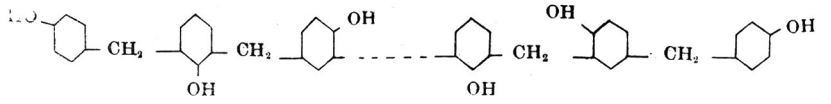


中　間　体　　Dioxydiphenylmethane



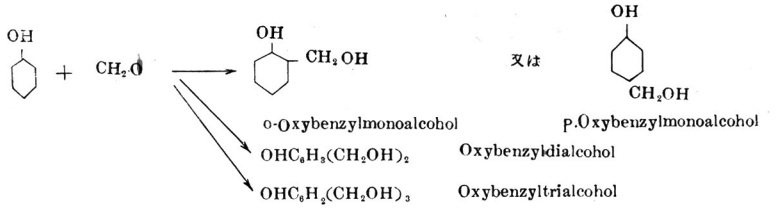


となり結局次の如き構造の分子量 800～1,500 程度の重合物となる。

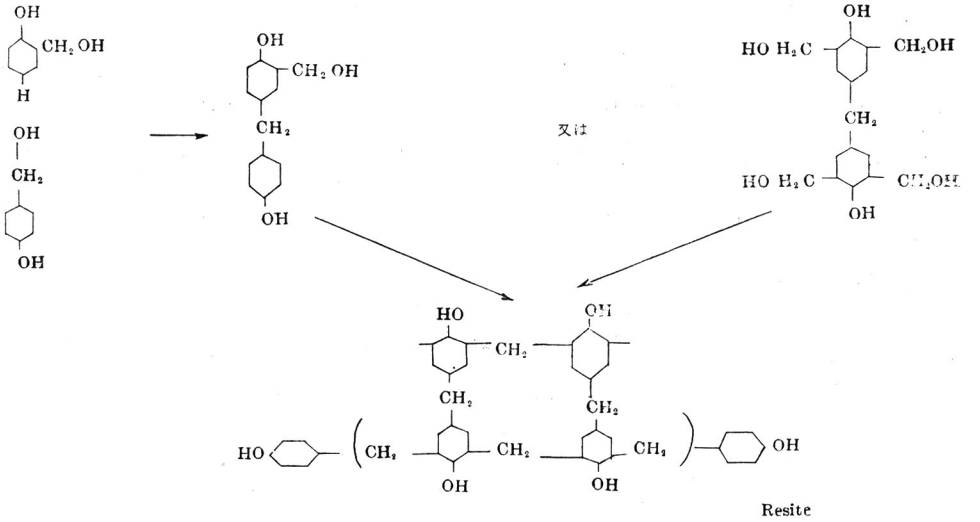


Novolac

鹽基を縮合劑とせる時：—

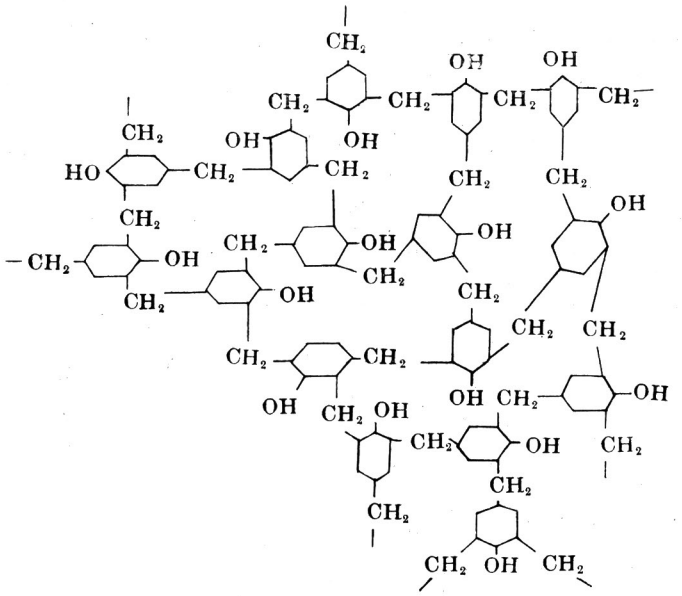


Monoalcohol 2 分子の反應に依り　　dialcohol-trialcohol の相互反應に依り



Resite

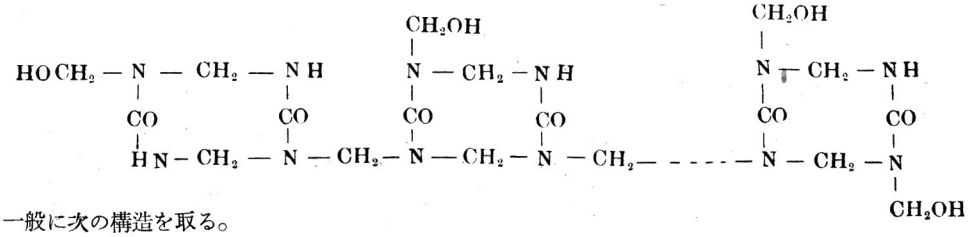
となり遂に次の如き構造となる



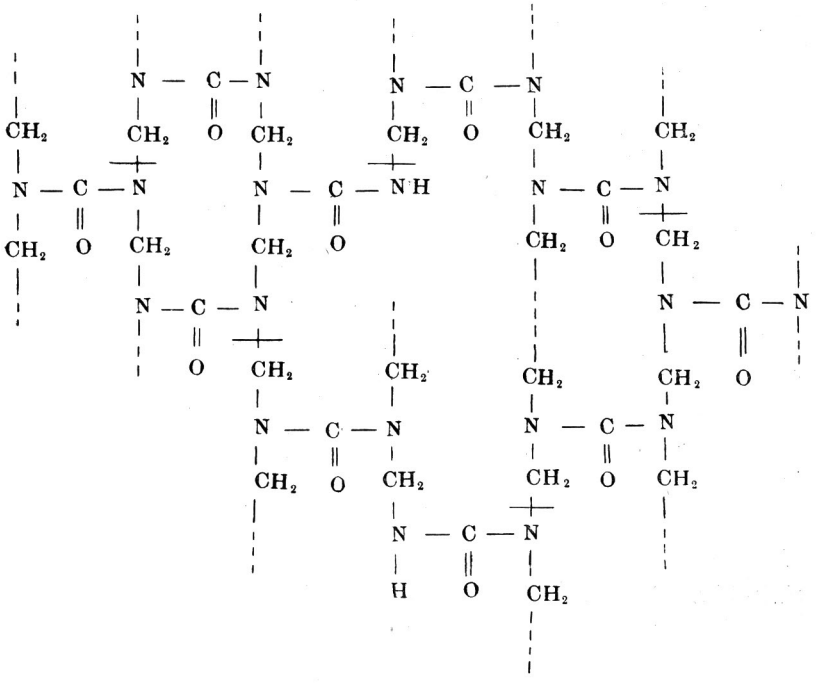
石炭酸の代りに Cresol を用ひる時は *m*-Cresol のみは不溶不融性樹脂を生ずるが *o*-, *p*-Cresol は反應が進行しても可溶性にして鎖狀分子に止る。之は上記の構造と照合す時 *m*-Cresol は三次元構造生成に CH_3 基が何の影響を及ぼさないが, *o*-, *p*-Cresol は反應個所を 1 個失つて居るので 2 官能的となつて單に鎖狀分子を作るに止ると解釋される。

(ii) Urea-formaldehyde resin

この系統の樹脂も古くより使用せらるゝ Plastics であるが Phenol-resin に比すれば研究が少い。尿素は 2 個の NH_2 基を有するを以て 4 官能的であり CH_2O は 2 官能的であるから 3, 4 官能的に縮合が起り次の如き構造の三次元の巨大分子となると考へられて居る。



一般に次の構造を取る。

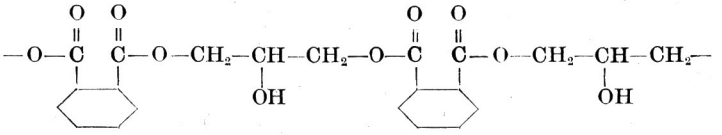


(iii) Alkyd resin (Glyptal resin)

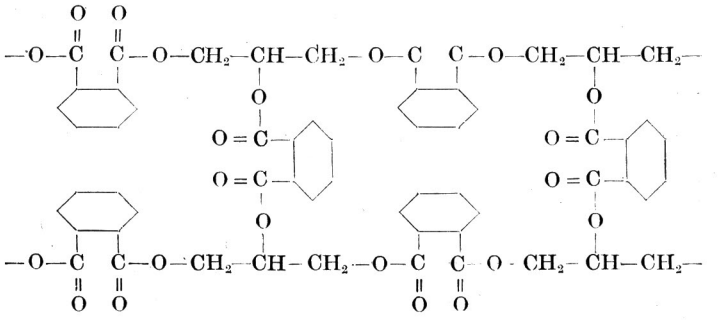
多價 alcohol 例へば Glycerin, Glycol, Polyglycerin と多鹽基酸，又は Oxy 酸例へば Phthal 酸，無水 Phthal 酸，Maleic 酸，無水 Maleic 酸，Itacon 酸，Citracon 酸，琥珀酸，Adipin 酸，Malon 酸，Citron 酸，等の縮合的に重合せる樹脂を Phthal 酸 resin，Glyptal resin と稱び，この系統の高重合物を Alkyd resin とも呼んで居る。此中最も代表的なるものは，3 官能的 Glycerin と 2 官能的無水 Phthal 酸より成る樹脂にして，遠く 1856 年 Van Bemmelen に依り研究せられ，1901 年に Smith に依り完成せられ，1914 年米國 G. E. で發表せられた Glyptal である。

Glycerine と Phthal 酸の第 1 次段階の反應生成物は全く軟い，可溶性，熱可塑性の樹脂であるが是を更に加熱すると第 2 次段階の反應が起り固い，不溶性，非熱可塑性の樹脂となる。卽，各段階の反應は次の如く考へられる。

(1)



(2)

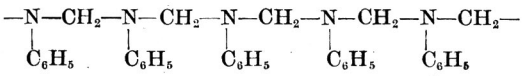


3 官能的 glycerine の代りに 2 官能的 glycol を使用する時は Ester 化反應が完全に進行しても生成する Polyester は 1 次元的鎖狀を呈する爲めに不溶性とならない。Glycerine の場合は 3 次元的に反應が進む爲めに不溶性となるのである。又 Glyptal に於て Phthal 酸の一部を一鹽基酸で置換すると可溶性樹脂となり乾燥性不飽和脂肪酸を用ひると乾燥性 glyptal 樹脂が出來，乾燥に依り巨大分子の 3 次元的連結が起る。又上記縮合成分を多種同時に縮合的に共重合せしむる事も可能である。

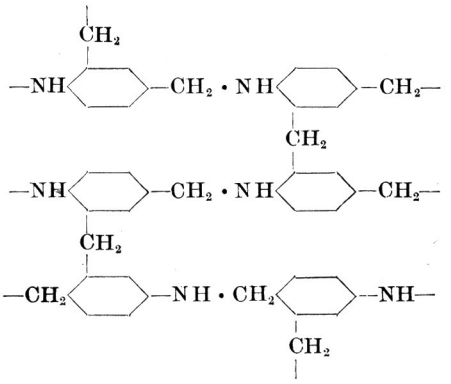
(iv) Amine resin

Amime 類例へば Aniline, Toluidine, Guanidine, Pyridine, Melomin, Guanazol, Toluensulphonamide 等と Aldehyde 例へば Formaldehyde 又は Furfral とを縮合的に重合せしむる時は，熱硬化性の Resin 樣物質を生ずる。これを Amine resin と稱し，外國に於てはこの系統の Resin が多數市販せられて居る。(商品名 Cibanit, Panilax, Melopas.)

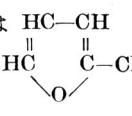
最も重要なるものは Aniline と Formaldehyde の縮合物にして，歐洲に於ては廣く實用に供せられて居る。縮合劑として酸を用ひる時は，Aniline 1 分子と Formaline 1 分子とは Methylenanilin $C_6H_5 \cdot N=CH_2$ を生じ更に Anhydroformaniline polymer となる。



此重合物は可溶可融性である。然るに Alkali 性縮合劑を用ひる時は，Methylene-diphenyl-di-imide $C_6H_5NH\text{-}CH_2\text{-}NHC_6H_5$ を生じ，加熱に依り不溶性樹脂となる。其構造は Frey に依り次の如く説明されて居る。(Helv. chim, acta, 1935, **18**, 491)



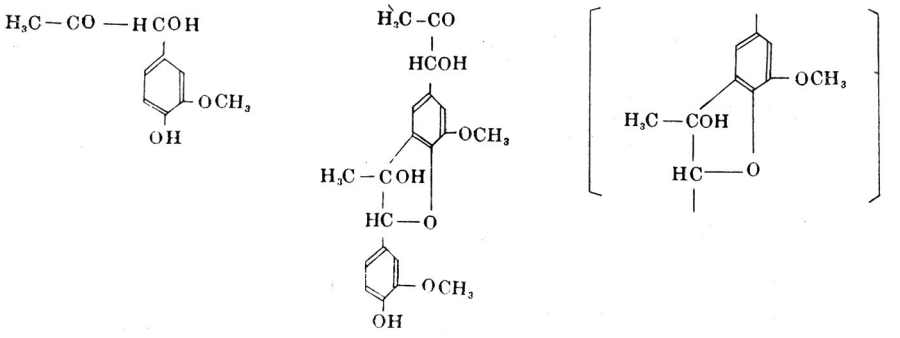
(v) Furfral resin

Furfral は  なる構造を有し Aldehyde 團を有するを以て Phenol, Amine 等と縮合的に重合して Resin を生ずる。本樹脂は 1840 年 Stenhouse により初めて造られ (Ann, 1840, **35**, 301.)，近時米國に於て植物原料より安價に多量に Furfral を得るに至つたので本樹脂は實用性を發揮するに至つた。現今實用せらるゝものは Phenol-furfral resin, Acetone-furfral resin, 尿素-furfral resin, Aniline-furfral resin 其他多種であるが最も重要なものは Phenol-furfral resin である。

(vi) Lignin resin

Lignin は天然に多量存在する高重合化合物にして最近 K. Frendenbetg 並 Hibbert 等の研究により大體次の如き構造を有するものと推定されて居る。

單量體　　二量體　　リグニン



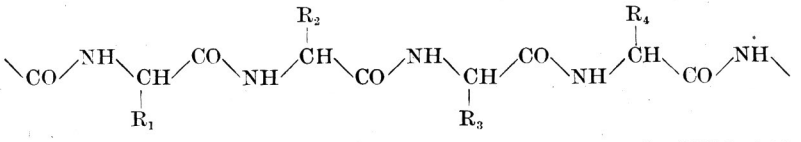
Lignin 又は Lignin 含有物は Phenol, Amine, Aldehyde 等と Resin 樣物體を生じ米國に於て市販せられて居る。耐油性で機械的加工容易なる型造品又は積層品となし得るが吸水性大なる缺點がある。然し原料安價なる爲めに多量に生產されてゐる。(商品名 Benaloid, Benalite)

(vii) Casein resin

一般に蛋白を Formaldehyde にて縮合せしむれば硬質の Resin が得られる事は古くより知られ，Casein, resin も 40 年或はそれ以前より人造象牙又は人造珊瑚として作られ，近來牛乳 Casein 又は大豆蛋白より大

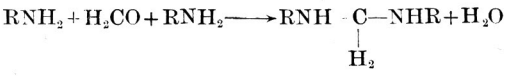
規模に生産せられるに至つた。(商品名 Erinoid, Galalith, Kunsthorn)

Casein 並 Casein resin の化學構造に關しては未だ不明の點が多いが一般に Casein は次の如き蛋白の一般的構造を有し,



(R_1, R_2, R_3, R_4……等は側鎖を示す)

次の如く Härtung すると考へられて居る

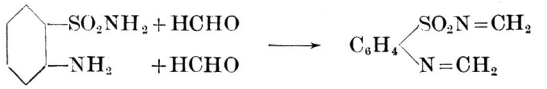


Casein resin は Kunsthorn と稱ばれ種々型造品とされるが棒, Film とする他纖維としても工業的に製造せられる。伊太利の "Lanital" の如きである。

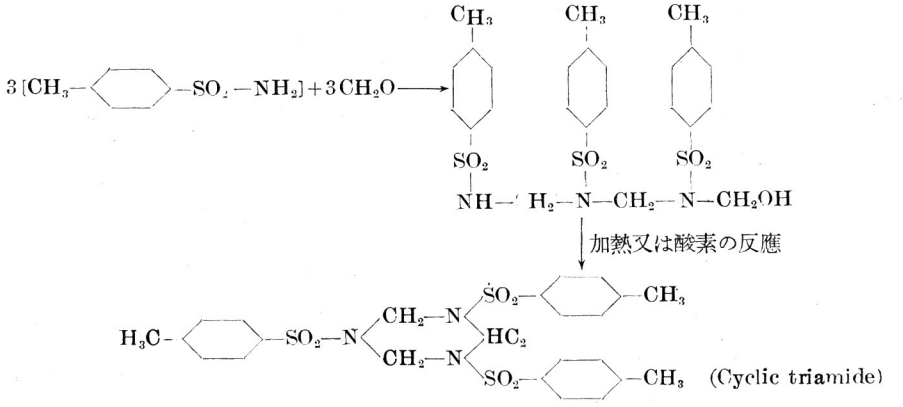
(viii) 其他の熱硬化性 resin

以上の諸 Resin の外にも多種の新縮合物が現はれて居るが其中最興味あるもの數例を紹介するに止める。

Formaldehyde と Aryl-sulphonamides の縮合により生成する Sulphonamide resin は Mono-sulphonamide の時は可溶可融性なるも, *di-*, *tri-* の時は硬質不溶性となる。重なるものは Anilin-sulphonamide と Formaldehyde の縮合物にして次の如き反應により生成せられ電氣絶緣材料として用ひられる。



又, Toluensulphonamide と Formaldehyde との縮合物は, 次の如く生成せられラッカーとして用ひられる。(商品名 Santolite 又は Gardilite)



其他色々な Benzol 誘導體又は Naphthalene の 1 又は多 Sulphonamide の縮合物が研究實用されて居る。(Barry, etc : Synthetic Resins and Allied Plastics. P. 234 參照)

又, Naphthalene と Formaldehyde の縮合物, 溶劑 Naphtha と Phenylalkyl ether の alkyl 置換體との縮合物, Aldehyde, Ketone の縮合に依る雜多な Resin 等が可成り研究せられて居る。

更に多くの新樹脂が提出されて居るが之等に關しては專門の書に委ることとする。

(3) 熱可塑性樹脂

(i) Vinyl resin

一般に Vinyl group $CH_2=CH-$ を含む單量體の附加的重合物を Vinyl resin と稱すべきであるが Phenyl 基を伴ふ Styrol 重合物, Carboxyl 基を伴ふ Acryl 酸及其 Ester の重合物は夫々 Styrol 樹脂, Acryl 酸樹脂として除外し, 鹽化 Vinyl, 醋酸 Vinyl, 鹽化醋酸 Vinyl, Vinylalcohol, Vinylether, Vinylketone, Vinylacetal, Vinylcarbazol 等の重合體又は其等の共重合體を Vinyl resin と總稱して居る。此等を全部解說することは他の機會に讓り, 各單量體の製法の要領のみを示せば次の如くである。

(a) 鹽化 Vinyl, $CH_2:CH\text{-}Cl$

(イ) $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}+NaOH\longrightarrow CH_2=CH-Cl+NaCl+H_2O$

(ロ) $CH\equiv CH+HCl\longrightarrow CH_2=CH-Cl$

(b) 醋酸 Vinyl, $CH_2:CH-O_2C\cdot CH_3$

$$CH\equiv CH+CH_3COOH\longrightarrow CH_2=CH-O_2C\cdot CH_3$$

(c) 鹽化醋酸 Vinyl, $CH_2:CH-O_2C\cdot CH_2Cl$

$$CH\equiv CH+CH_2Cl\cdot COOH\longrightarrow CH_2=CH-O_2C\cdot CH_2Cl$$

(d) Vinyl alcohol (單量體は存在せず)

$$\begin{matrix}-CH-CH_2-CH-CH_2-\\|\qquad\quad|\\OCO\cdot CH_3\quad OCOCH_3\end{matrix}+n(H_2O)\xrightarrow[\text{て鹼化する}]{\text{Alkali に}}\begin{matrix}-CH-CH_2-CH-CH_2-\\|\qquad\quad|\\OH\qquad\quad OH\end{matrix}+n(CH_3COOH)$$

(e) Vinyl ether $CH_2:CH-O\cdot R$ (R は alkyl 基又は aryl 基)

(イ) $CH:CHCl+NaOR\longrightarrow CH_2:CH-OR+NaCl$

(ロ) $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}+NaOR\longrightarrow CH_2:CH-OR+NaCl+HCl$

(ハ) $CH\equiv CH+ROH\longrightarrow CH_2:CH-OR$

(f) Vinyl ketone $CH_2:CH-CO-R$ ($R=CH_3$ の例を示す)

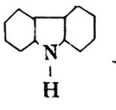
(イ) $CH_3\cdot CO\cdot CH_3+HCHO\rightarrow CH_3CO\cdot CH_2CH_2OH\xrightarrow{-H_2O}CH_3CO\cdot CH=CH_2$

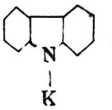
(ロ) $CH\equiv CH\rightarrow CH\equiv C\cdot CH=CH_2\xrightarrow{+H_2O}CH_3CO\cdot CH=CH_2$

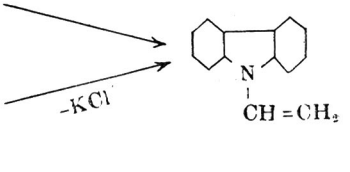
(g) Vinyl acetal (單量體は存在せず)

$$\begin{matrix}-CH-CH_2-CH-CH_2-\\|\qquad\quad|\\OH\qquad\quad OH\end{matrix}+n(RCHO)\rightarrow\begin{matrix}-CH-CH_2-CH-CH_2-\\|\qquad\quad|\\O-RCH-O\end{matrix}+n(H_2O)$$

(h) Vinyl carbazol $(C_6H_4N\cdot C_6H_4)-CH:CH_2$

(イ) $CH\equiv CH$ + 

(ロ) $CH_2=CHCl$ + 



以上の方法に依り得られた夫々の單量體を重合せしむればResin 狀の重合體となる。重合方法にも最近色々な進歩發達が行はれて來たが，主なるものは塊狀重合法，溶劑重合法，觸媒重合法，乳濁重合法，光線重合法，加熱重合法等が擧げられ，此等の方法を單獨に又は適當に組合はせて夫々の重合體を製造する。重合條件の相違により製品の性能は著しく影響を受けるので色々な微妙な技術を要するのである。例へば單量體の純粹度高き時又は重合溫度の低き時は高重合度の重合體が得られ，强力な觸媒を使用すれば重合速度が速くなるに反して低重合度の重合體が生成するが如きである。又，近時，二種以上の單量體を適當な割合に混合して同時に重合せしむる共重合法が發達し優秀なる新性能を發揮する共重合物を得るに至りこの方面の新研究も極めて盛んである。

又生成せる重合體の後處理法，軟化劑，安定劑の配合技術，成型技術，棒，箔，絲狀に加工する新技術の驚異的進步によりこの系統の樹脂は凡ゆる分野に於て重大なる役割を演ずるに至つた。

一方高分子化學の發達により斯る合成高分子化合物の重合機構，分子構造，分子量及其分配狀況と諸性能との關係等が漸次明瞭となつて來た。此等の詳細に關しては稿を改めて述べて見度いと思ふ。

Vinyl 重合物は其單量體の種類に依つて性能を著しく異にするので夫々用途も限定せられて居る。例へば Vinyl Carbazol 重合物は融點が高いために比較的高溫用材料として使用せられ，Polyvinylalcohol は水溶性である爲めに織物の糊劑とし，Polyvinylacetal は耐水强度大なる爲合成纖維とする。

現在 Vinyl 樹脂を代表するものは鹽化 Vinyl 及醋酸 Vinyl である。鹽化 Vinyl 重合物は白色透明，無味無臭不燃性にして耐水性，耐酸，耐アルカリ，耐油，耐光，耐オゾン性大きく，普通の溶劑には不溶である。又熱可塑性で型造用材料となるが適當な軟化劑或は可塑劑を加へて捏練し壓延押出，成型等の操作に依り板，管，箔，食器，容器，パッキング等となし得る。軟化劑の量に依り硬きものからゴム狀のものに迄成し得るのみならず，溶劑に溶かして種々の耐蝕性塗料，內張用として極めて重要である。醋酸 Vinyl 重合物は，强靱，無色透明にして化學的にも光線にも安定であるが耐水性は强くない。軟化溫度低き爲型造用材料とはならないが塗料，接着劑等として使はれる。最近市販せられて居る鹽化 Vinyl，醋酸 Vinyl の共重合體は (Igelit, Vinylite 等) 此兩者の良き特徵を併せて發揮する優秀な材料として各方面より歡迎され共重合技術の輝く成果の一つとされて居る。

(ii) Styrol resin

Styrol $C_6H_5CH=CH_2$ は d^{20} 0.9090，融點 −33°C，沸點 145°C/760 mm，n_D^{20} 1,54633 の無色芳香性液體にして，之を重合せしむる時は無色透明，無味，無臭，硝子樣の强靱なる固體となる。本樹脂は幾多の特徵と廣き用途を有するが，就中最も大なる特徵は誘電體損失が從來の有機物中最も小であることと吸水性極めて小なる點である。又輕量にして加工成型容易なる爲現今高周波絕緣材料として他の隨從を許さない。又本樹脂は Staudinger 等により高分子化合物の模型として凡ゆる角度より物理化學的檢討を受け，多くの成果を納め，今尙各所に於て色々と研究せられて居る。

Styrol の製造法も多種あるが，二三重要なものを擧げると次の如くである。

(イ) $C_6H_6+C_2H_4 \rightarrow C_6H_5\cdot C_2H_5 \xrightarrow{+Cl} C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_3 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5\cdot CH=CH_2$

$C_6H_5\cdot C_2H_5 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5\cdot CH=CH_2$

(ロ) $C_6H_5\cdot CH=CHCOOH \longrightarrow C_6H_5CH=CH_2+CO_2$

(ハ) $C_6H_5CO\cdot CH_3+H_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH=CH_2+H_2O$

(ニ) $4CH{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2$ 又は $C_6H_6+CH{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2$

Styrol は光線の作用に依て又は電磁場或は高壓下に於ても其重合を促進せられるが，一般には過酸化物の如き重合觸媒の存在又は不在で加熱重合せしめる。重合條件により生成する重合體の分子量が異つて來るが，3,000～1,000,000 の間のものが得られて居る。

Styrol resin は永久熱可塑性にして型造，加工容易なる爲，各種の精巧なる製品に成型する外，箔又は絲狀に加工して電氣絶緣其他色々な用途に供せられる外，裝飾品，容器，印刷活字，光學機械，齒科材料等にも供せられて居る。(商品名，Troitul, Styroflex, Resoglas, Waterlite, スチライト等)

(iii) Acryl 酸 Ester 系及 Methacryl 酸 Ester 系 resin

本系統の resin 中，最も重要なものは Acryl 酸及 Methacryl 酸の低級 Ester 重合物である。一般に Acryl 酸系 resin は柔軟にしてゴム樣であり，高級 Ester となるに從つて此傾向が增すが，Methacryl 酸系 risen は硬度大なるガラス狀を呈し，低級 Ester 程硬度が大である。就中 Methylmethacrylate は最も强靱にして美麗透明なる外觀を呈するを以て優秀なる有機ガラスとして使はれ，又加工自由なる爲，レンズ，樂器，裝飾品等を造つてゐる。

Acryl 酸及 Methacryl 酸の Ester の性能は次表の如くである。

	沸　點	比　重		沸　點	比　重
Acrylicacid	140°C (融點 7～8°C)	—	Methacrylicacid	160°C (融點 16°C)	—
-Methyl ester	80.3 〃	0.977 (0°C)	-Methyl ester	100.3 〃	0.950 (15.6°C)
-Ethyl ester	98.5 〃	0.925 〃	-Ethyl ester	117 〃	0.913 〃
-Propyl ester	123 〃	0.92 〃	-Propyl ester	141 〃	0.902 〃
-Butyl ester	140 〃	—	-Buthyl ester	164 〃	0.889 〃
-Nitrile	78 〃	—	-iso-butyl ester	155 〃	0.889 〃
			-Nitrile	90～92.5 〃	—

Acryl 酸 Ester は Ethylenechlorhydrine より次の如く製造せられる。

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{+H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+HOCl} \underset{\displaystyle CH_2Cl}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{|}} \xrightarrow{+NaCN} \underset{\displaystyle CH_2CN}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{|}} \xrightarrow{+ROH+H_2SO_4} \underset{\displaystyle CH{\cdot}COOR}{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}} + NH_4HSO_4$$

$$\underset{\displaystyle CH_2CN}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{|}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\displaystyle CH{\cdot}CN}{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}} \xrightarrow{+2H_2O+H_2SO_4} CH_2{=}CH{\cdot}COOH$$

又 Methacryl 酸 Ester は Acetone より次の如く製造せられる。

$$CH{\equiv}CH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO \xrightarrow{+HCN} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \xrightarrow{+ROH+H_2SO_4} CH_2{:}\,\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}C{\cdot}COOR + NH_4HSO_4$$

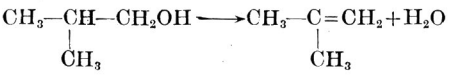
斯くして得られる單量體は容易に重合せられて常法に依り重合物を生成する。一般に Acryl 酸 Estets は相當する Methacryl 酸 Esters より速かに重合する。因みに Croton 酸 $CH_3CH_2{=}CH{\cdot}COOH$, Vinyl 醋酸 $CH_2{=}CH\cdot CH_2COOH$ 等は重合速度が極めて遲い。又 Acryl 及 Methacryl 系單量體は，他の Vinyl 化合物と優秀なる共重合物を作り多くの新材料を提供してゐる。

Acryl 酸 Ester 重合物は何れも强靱なゴム狀物質なるを以て電線被覆，特殊導管とされて居る。(Plexigum,

Stabol) Methacryl 酸 Ester 重合物はガラス様の透明硬固な固體にして有機ガラスその他の用途に供せられる。(Plexiglas) Methylmethacrylate は特に優れて居り，無色透明堅硬强靱で軟化點高く機械的强度大きく加工自由容易にして化學的に安定なるを以て，板狀物，型造物，塗料等とせられ，特に板狀物は航空機用窓硝子として極めて重要である。

(iv) Polyisobutylene

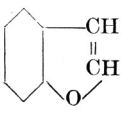
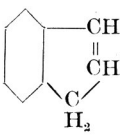
Isobutylene は常溫にてガス狀を呈する炭化水素にして沸點は −5°C である。$CH_3 \cdot C(CH_3)=CH_2$ なる構造を有し，其重合物はゴム狀を呈する。此は Oppanol 又は Vistanex と稱せられるものにして電氣的性能が極めて優秀であり且耐寒性良好な爲非常に注目されて居る。製造法は種々あるが普通は Isobutylalcohol の接觸的脫水に依り造られて居る。

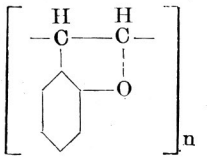
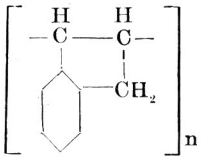


(v) Acrolein resin

Acrolein は $CH_2=CH-CHO$ なる構造を有し，重合性も大なることが古くより注目されて來たが重合物の性能に優れた特徴なき爲殆ど實用されて居ない。重合物は脆く，光澤ある固體である。詳細は次の文献を參照せられ度い。Ber **1927,** 147; **1932,** 806; **1935** 511.

(vi) Cumarone, Indene resin

Cumarone  , Indene  は何れも Coaltar の成分として古くより知られて居り，硫酸の如き適當な觸媒の存在下に於て Resin 狀に重合し次の如き構造となる。

Cumarone 重合物  　Indene 重合物 

重合物は脆く着色して居る爲他の Plastics，又はゴム等の配合劑として使用せられ，又淡色硬質のものはワニス製造用に供せられる。又電氣絕緣混和物にも使用せられる。

(vii) Cellulose 誘導體 (Cellulose plastics)

木綿，Pulp 等の天然纖維素より誘導せられる纖維素エステル又はエーテルも plastics として極めて重要な位置を占め，型造品として又は塗料，箔，纖維等として廣く利用されて居る。何れも鎖狀構造を有し從つて熱可塑性である。

(a) 纖維素 Ester

纖維素分子の構成單位 Glucose 基は 3 個の OH 基を有し，これを酸基にて置換せられた纖維素 Ester は OH の水に對する親和力に起因する纖維素の吸水性を著しく減少せしめ，電氣的性能其他が大いに改善される。就中，醋酸纖維素幷硝酸纖維素は，plastics の主成分となり，ワニス，ラツカー用塗料，不燃性 Film，透明紙，人造纖維として極めて用途が廣い。

硝酸纖維素に可塑劑として樟腦を入れて Celluloid とすることは周知の通りであるが，充塡材其他を混合して不燃性とせる Trolit F. はその儘又は色々と着色して日常品等を型造する。

醋酸纖維素に可塑劑として Phthal 酸 Ester を加へて可燃性を除去せる Cellon は Celluloid 類似物にして光に安定なる爲映畫 Film 等に使用される。この系統の型造材料は Trolit W と稱する。

三醋酸纖維素 (Triacetylcellulose) は Glucose 中の 3 個の OH 基を全部酸基にて置換せる爲耐水性，電氣的性能共に良く特に 0.008～0.12mm 厚みの Film (Geaphan) は Cable 用材として極めて優秀である。

醋酸より高級なる Propion 酸，酪酸等の Ester は柔軟で單獨使用に適しないが吸濕性少き爲醋酸との混合 Ester として研究せられ Stearin 酸，Palmitic 酸 Ester も混和劑として使用されて居る。

(b) 纖維素 Ether

纖維素 glucose 基中の OH 基の H を Methyl-, Ethyl-, Benzyl- ($C_6H_5CH_2$-) 等の Alkyl 又は aryl 基にて置換された纖維素 Ether は，置換程度に依り製品の性能に差異を生ずるが一般に難燃性で Ester の如く加水分解されないから酸，alkali に耐え化學的にも安定である。型造品，箔，塗料として用ひらるゝ外，軟化劑を多量に入れたものは彈性 Plastics として電線被覆等に使用される。

最も廣く使用せられるものは Ethylcellulose (Ethyl 基 2.4～2.5 含有) 及 Benzyl Cellulose (Benzyl 基 2～2.5 含有) の 2 種であり，何れも吸水性少く，强靱にして電氣的性能良き爲軟化劑と混和して電線用に供して居る。

(viii) ゴム誘導體 Plastics

天然ゴム誘導體には水素添加ゴム，酸化ゴム，鹽化ゴム，鹽酸ゴム，硝酸ゴム，硫酸ゴム等があるが就中硫酸ゴム，鹽化ゴム，鹽酸ゴムは型造用 Plastics として最も重要である。

硫酸ゴムは環化ゴムとも言ひ硫酸又は Sulphon 酸の作用に依つてゴムの異性化を行はしめたもので强靱，熱可塑性で耐水，耐酸，耐 Alkali 性が大きい。蓄電池槽，絕緣物として使用される。(商品名：Themoprene, ゼツエンタイト) 鹽化ゴムはゴムに鹽化錫，鹽化錫酸，鹽化チタン，鹽化アンチモニ等を作用せしめて得られる無味，無臭，白色無定形の粉末で耐水，耐酸，耐 Alkali 性大きく電氣絕緣性も優秀である。型造品，積層品として用ひられる。(商品名：Duroprene, Tegofan, Plioform, Pliolete, Alloprene, Pergut, Detel 等) 鹽酸ゴムは生ゴム溶液に低溫で HCl gas を通して製造する白色粉末にして，これで造れる Film は强靱にして殆ど水を通さず且耐藥品性極めて大なる爲近來米國に於て盛んに使用せられて居る。(商名品：Pliofilm)

(ix) 其他の熱可塑性樹脂

以上の諸 resin の外にも熱可塑性樹脂として研究，提案せられたものは非常な數に上つて居るが數例を示すに止める。

Acetylene 自身の高度重合物も色々と研究せられ，Monovinylacetylene 系，Divinylacetylene 系 resin が多種現はれて來たが主なる用途は塗料方面である。又 Acetylene の接觸的重合生成物 Cuprene も可塑材料として又耐酸材料，絕緣材料，ガス吸收材料として多くの獨特の用途を有する。

又石油溜分中の Olefine を $AlCl_3$ の存在下に於て重合せしめて樹脂狀物質を得て居る。此はペイント，ワニス，型造物等に利用せられ，產量が多いので注目されて居る。其他附加的重合による製品は極めて多いが實用的價値の少いものは省略する。

(4) 結　　言

現在實用に供せられて居る主なる Plastics に關し極く簡單な解說を試みたが，各樹脂の詳細なる製造方法に關する記述は一切之を省略した。

前述せる如く Plastics の特徵は高分子化合物なる點にあり，之を研究對象とする高分子化學の華々しい躍

進の全貌を明かにすることは極めて必要且興味ある事であるが，紙面の關係上，今後の機會に讓る事とした。又現在に於ける Plastics の發達の趨勢を紹介するには，Plastics を種々の觀點より分類，考察し，其發達の趨勢と他の化學工業との關係を論じ Plastics の加工技術，新しき諸用途並に Plastics の諸性能の試驗方法を解說せねばならないのであるが，之等も後日稿を改めて試み度いと思ふ。

終りに臨み，紙面が限られて省略した部分多く，調査，推敲の不充分な爲內容の意に滿たぬ處が多い事を深謝する。諸兄の何等かの御參考になれば幸である。

（早稻田大學理工學部應用化學科）　昭和 15 年 9 月 30 日受理）

〔5〕 化學反應に於ける活性化エネルギー及び連鎖反應に就て

村　井　資　長

化學反應の意義

化學反應を狹義に解し化學變化の種類に就て考ふるに，その分類法は種々あり夫々の研究者に依つて異るがその一例を示せば次の如きものがある。

化學反應 {(1) 熱化學反應と光化學反應
(2) 均一系反應と不均一系反應
(3) 接觸反應と非接觸反應

實際上には勿論上記諸反應を完全に區別する事は困難で之等の間にはその區別の漠然たるものがある。例へば熱化學反應に於て所謂熱なるものゝ本質は其の溫度に相當せる熱輻射線による反應であつて通常の光線と何等變りはないのである。他の反應に於ても同樣である。今接觸反應の項に就ては省略し本稿では化學反應に於ける活性化エネルギーと連鎖反應機構に就き簡單に解說する。無論その全般に就て考察するのではなく之等の反應に於て化學反應論の立場から共通に論じられてゐる項目に就てゞある。

化學變化とエネルギー

物質の化學變化に於てその物質は必ず內部微粒子に位置の變化を伴ふ，即ち位置變化はエネルギーの變化である。假令絕對零度で化學變化が行なはれてもエネルギーの變化を伴ふのである。即ち化學變化が起る爲には原子や分子は外界からのエネルギーの供給を必要とする。簡單なる化學變化例へば臭素分子が分解するためには之に核振動のエネルギーを與へればよいのである。又水素原子と臭素原子が化合する爲めには此の兩者が近づく爲めの飛行のエネルギーを與へればよいのである。扨て此の種々の形のエネルギーを如何にして分子や原子に與へるかと云ふ問題であるが實際問題としては或る形のエネルギーを與へると云ふのではなくその形を問はずエネルギーを與へるすべての手段が必要なのである。其の手段には (1) 光を吸收せしめる方法。(2) 物質微粒子を接觸せしめる方法。(3) 器壁等の物質塊に觸れさせて之からエネルギーを吸收せしめる方法の三つに分けられる。光は波長は異るが皆量子化された同一性質のものである。物質微粒子は電子の如く量子化されぬ飛行のエネルギーのみを有するものと量子化された內部エネルギーと飛行のエネルギーの兩者を有する微

粒子の二種が有る。原子の內部エネルギーは電子的のものであるが分子の內部エネルギーは普通廻轉，振動，電子のエネルギーに分つ事が出來る。(3) の物質塊の方法は熱化學反應では重要なもので物質塊を形成してる分子或は原子はその溫度に相當する振動のエネルギーを有してゐるのである。一般に器內の氣體のエネルギーは殆んど此の方法に依つて得られるものである。次に化學反應全體から考へれば受けたエネルギーの變化を究明しなければならない。

化學反應速度と活性化エネルギー

反應速度は專ら反應する物質量の時間的變化にのみ注意して居たが反應物質或は生成物質には原子，分子，イオン或は基 ($-C_2H_5$ の如くもの) 等がある。分子にも有機化合物の如く複雜なもの，二原子分子の如く簡單なものもある。之等の微粒子が單獨或は相寄つて反應するのであるが均一系變化に於ては次の三つに分類する事が出來る。(1) 單獨分子反應。(2) 純合成。(3) 複雜反應。(1) は例へば沃化水素が適當な光量子を吸收して水素原子と沃素原子に分解する樣な反應である，$HI+Nh\nu=H+I$，同じ沃化水素の分解反應でも熱分解の $2HI=H_2+I_2$ の如きものは (3) の複雜反應に屬する。五酸化窒素 (N_2O_5) は他の分子と衝突に依つて內部エネルギーを蓄積するが之が必要量に達すると他の分子の力を借りる事なく單獨に分解する。純合成反應に屬するものは次の如きものである。$NH_3+HCl=NH_4Cl$，$H+H=H_2$，(3) の複雜反應と云ふのは 2 箇又は夫以上の物質微粒子が反應して 2 箇又は夫以上の物質微粒子を生ずる反應を意味し廣範圍の化學反應を含む。最も普遍的で重要なのは置換反應 $AB+C=AC+B$ と複分解 $AB+CD=AC+BD$ である。

扨て一般式で表はされる化學反應

$$n_1A+n_2B+\cdots\cdots \rightarrow n_1'A'+n_2'B'+\cdots\cdots$$

に於て反應速度は A 物質に就て考へれば次の如く

$$v=-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^{n_1}[B]^{n_2}\cdots\cdots \qquad (I)$$

$[n_1+n_2+\cdots\cdots]=1$ なる時の反應を一次反應，2 なる時は二次反應と云ふ。一般に反應次數は其化學方程式より豫想せらるゝが勿論異る場合もある。例へは上記の如く N_2O_5 の分解の反應速度は $[N_2O_5]$ の濃度の自乘には比例せず。之は化學方程式で示されてゐる $2N_2O_5=2N_2O_4+O_2$ の如く簡單なものでない事は明かで五酸化窒素の場合は次の如く考へられてゐる。(i) $N_2O_5=N_2O_3+O_2$ (ii) $N_2O_3=NO+NO_2$ (iii) $N_2O_5+NO=3NO_2$ 此の樣な數個の反應が相繼いで起る場合を連發反應 (Succesive reaction) と云ふ。

化學反應速度は溫度の上昇に伴つて增加する，

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{A}{RT^2} \qquad (II)$$

玆に A は化學反應に特有なエネルギーで活性化エネルギー或は賦活エネルギー (Energy of Activation) と云はれる。活性化エネルギーは常に正卽ち吸熱である。卽ち反應速度は溫度上昇と共に常に增大する。其割合は勿論 A の大なる程大である。數種の反應に就て其の値を示せば次の如くである。

反　應	活性化エネルギー A (カロリー)	反　應　熱 Q (カロリー)
$Na+Cl_2=NaCl+Cl$	0,000	+40,500
$H+HBr=H_2+Br$	1,400	+16,200
$2NO+O_2=2NO_2$	6,000	+27,000
$2HI=H_2+I_2$	44,000	− 2,000
$C_2H_5\cdot CHO=C_2H_6+CO$	68,500	−12,000

(II) は $\frac{1}{k}\left(\frac{dk}{dT}\right)=\frac{A}{RT^2}$　　(III)

此の式の左邊は速度恒數 k の溫度係數を示すものである。今 $A=20{,}000\,\mathrm{cal}$ とし 300°K とすれば溫度 10° の上昇に依り反應速度恒數は約 2 倍となる事が分る。

化學反應に於ける活性化エネルギーに關しては個々の分子に對して之を知る事は未だ解決せられてゐないが定性的には次の事が云ひ得る。卽ち活性化エネルギーは反應の際分離せらるべき原子間の結合の强弱，換言すれば分子の解離熱，或は生成熱と密接な關係を有してゐるものである。但し此の際必ずしも原子間の結合を完全に引き離す必要はなく其の力を弱めれば良いのである。卽ち活性化エネルギーは常に解離熱より小であるか場合によつては等しい。

例へば上表に揭げたる如く HI の活性化エネルギーは 22000 cal であるがその解離熱は 69,800 cal で遙かに大である。此の樣に考へれば分子內の結合なき原子間の反應に於ては活性化エネルギーを要せざる事が明かである。

一般に原子反應では夫が發熱反應の時は活性化エネルギーは零に近く吸熱反應ならその吸熱量よりやゝ大なる値である。一方詳細は省略するが活性化エネルギーの大小は衝突收量 (Collision efficiency) を決定するものでその値の小なる程反應は容易に行なはれ大なる反應は進行し難い卽ち一般に大なる吸熱反應を伴ふ原子反應は實際には起り難いのは當然である。

連　鎖　反　應 (Chain Reaction)

氣相に於ける $H_2+I_2\rightleftarrows 2HI$ の反應に於て外界より受ける影響の主なるものは溫度であつて此の反應は如何なる觸媒にも餘り感じないのである。然るに水素と鹽素の反應に就て考へるにその反應機構は其の趣を大いに異にしてゐる。此の反應は光線，X 線の吸收，瓦斯狀イオンの作用或はナトリウム原子等の刺激によつて初めて反應を惹起するのである。而してその反應度は刺激の量には全然比例しない。例へば 1 光量子或は 1 原子の Na は良く數千分子の HCl を生成するのである。卽ち之等量子或は Na 原子は Cl_2 に作用して原子狀鹽素を生ずる。

$$Cl_2+h\nu \rightarrow 2Cl$$

$$Na+Cl_2\rightarrow NaCl+Cl$$

續いて次の反應を起す

$$Cl+H_2\rightarrow HCl+H$$

$$H+Cl_2\rightarrow HCl+Cl$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

此の樣に原子狀水素と鹽素が逐次分子狀 Cl_2, H_2 を分解して連續的に HCl を生ずる。此の樣な反應を一般に連鎖反應と云ひ，此の反應に於て此の連鎖を繼續せしめる役をしてゐる H, Cl を Chain carrier (連鎖連絡員) と云ふ。水素と酸素の反應も連鎖反應である。又最も良く研究されてゐるのは臭素と水素の反應である。

扨て連鎖反應が完全に行はれるならば反應器中に唯 1 個の carrier があれば此の中の物は全部反應して終ふ筈であるが實際には玆に種々の妨害物 (Inhibitor) があつて連鎖切斷反應が起る。HCl の場合の例をとれば Carrier 同士では $2H\rightarrow H_2$, $2Cl\rightarrow Cl_2$, $H+Cl\rightarrow HCl$ の如き結合をなす場合が其の 1 で，第 2 のものは Carrier が器壁に吸著され此處で再結合して消失する場合，最後のものは不純物の存在に依る場合で，Carrier として不活性のものを生ずる樣なものである。H_2+Cl_2 反應では微量の酸素に依つて此の妨害が行なはれる。而し乍

ら酸素が存在する時でも此の反應系に光を當てゝ適當な割合で Carrier の生成を繼續すれば酸素は Carrier によつて除去せられ此の反應速度は急速に上昇し遂には爆發反應となる。此の樣な初期反應緩漫な時期を感應期 (Induction period) と云ふ。

連鎖反應は光化學反應に於て屢々見受けられるが熱化學反應に於ても水素の燃燒を初め C_2H_2, C_2H_4 或はベンゼン等の炭化水素を初め CO, H_2S を初めアルコール類其他の酸化反應等多數の例がある。

前記連鎖切斷反應に於ける第一の原因たる活性原子の結合による分子化であるが之は第三分子を必要とするものである。

卽ち　$H+H+M=H_2+M^*$　或は　$Cl+Cl+M=Cl_2+M^*$

此の反應は所謂三重衝突 (Ternary collision) で極めて稀である。尤も此の第三分子 M は器壁と考へても差支へない。

HBr の 光 合 成

連鎖機構に依つて最も良く研究された反應である。此反應に於ては其の連鎖は非常に短い。200°C 以上で量子效率は 1 量子に對し HBr 2分子。

此の光化學反應速度は Bodenstein 及び Lütkemeyer, 〔Z. Physik. Chem., **144**, (1925) 208〕 が 160°C → 218°C 迄を測定した。此の結果は何れの溫度でもその反應速度は次式で與へられてゐる。

$$\frac{d(HBr)}{dt}=\frac{k(H_2)I_{abs}^{1/2}}{1+k'\dfrac{(HBr)}{(Br_2)}}$$

量子效率 γ は $\dfrac{k(H_2)}{I_{abs}^{1/2}\left(1+k'\dfrac{(HBr)}{Br_2}\right)}$ である。溫度に對する γ の値の變化は k, k' 變化に依つて決定される。尙ほ Jost 及び Jung, 〔Z. Phyoik. Chem., **B3**, (1929) 83〕; Ritche, 〔Proc. Roy. Soc. (London), **A 146**, (1934) 828〕 等は上式に壓力に對して比例する項を挿入し次の如き式を提出してゐる。

$$\frac{d(HBr)}{dt}=\frac{k(H_2)I_{abs.}^{1/2}}{p^{1/2}\left(1+k'\dfrac{(HBr)}{(Br_2)}\right)} \qquad (i)$$

卽ち　$$\gamma=\frac{k(H_2)}{p^{1/2}I_{abs.}^{1/2}\left(1+k'\dfrac{(HBr)}{(Br_2)}\right)} \qquad (ii)$$

茲に p は全壓を表はす。

臭素と水素の反應機構に關する解說は光化學的並びに熱化學的立場から Christainsen, Herzfeld 及び Polanyi 氏等に依つて各〻獨立に發表せられてゐる。その段階は

$Br_2 \rightleftarrows 2Br$ (熱反應)	(1)′
$Br_2+h\nu \longrightarrow 2Br$ (光反應)	(1)
$Br+H_2 \longrightarrow HBr+H$	(2)
$H+Br_2 \longrightarrow HBr+Br$	(3)
$H+HBr \longrightarrow H_2+Br$	(4)
$Br+Br+M \longrightarrow Br_2+M$	(5)

(2) (3) 及び (4) の式に於ては臭素原子の濃度には何等變化はないのである。卽ち (2) で用ひられた臭素は (3) 及び (4) の反應で夫々 1 ケの Br—原子を生じてゐる。(5) は熱化學的の立場からは特別考慮する必要はないのである。何故なれば (1)′ 平衡反應に於て逆反應は極めて僅少で若し第三物質 M に依つて再結合

するとすれば熱化學的には分解も同様に M によつて影響せられるからである。

從つて HBr の生成率は（2）と（3）の反應の和より（4）の反應を減じたものに依つて決定される。

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}=k_2(\mathrm{Br})(\mathrm{H_2})+k_3(\mathrm{H})(\mathrm{HBr_2})-k_4(\mathrm{H})(\mathrm{HBr}) \quad \cdots\cdots (\mathrm{iii})$$

次に全反應を化學量論的關係から考へると（3）及び（4）の反應に用ひられる（2）の水素原子生成反應が多く進行せねばならない。卽ち

$$k_2(\mathrm{Br})(\mathrm{H_2})=k_3(\mathrm{H})(\mathrm{Br_2})+k_4(\mathrm{H})(\mathrm{HBr}) \quad \cdots\cdots (\mathrm{iv})$$

依つて HBr の反應速度式は

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}=2k_3(\mathrm{H})(\mathrm{Br_2})$$ となる。(ii) より水素原子の濃度は $(\mathrm{H})=\frac{k_2(\mathrm{Br})(\mathrm{H_2})}{k_3(\mathrm{Br_2})+k_4(\mathrm{HBr})}$ である，

從つて $$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}=\frac{2k_2k_3(\mathrm{Br_2})(\mathrm{Br})(\mathrm{H_2})}{k_3(\mathrm{Br_2})+k_4(\mathrm{HBr})} \quad \cdots\cdots (\mathrm{v})$$

若し熱化學反應を考慮に入れる時は Br 原子の濃度は (1)′ の式で決定される。其の値は K を平衡恒數とすれば $K^{1/2}\cdot(Br_2)^{1/2}$ に等しい。(v) に代入すれば

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}=\frac{2k_2K^{1/2}(\mathrm{Br_2})^{1/2}(\mathrm{H_2})}{1+\frac{k_4(\mathrm{HBr})}{k_3(\mathrm{Br_2})}} \quad \cdots\cdots (\mathrm{vi})$$

然るに光化學反應に於て熱的反應の影響を無視出來る場合には Br—原子の濃度は（1）と（5）式に依つて決定出來る。卽ち（5）に依つて（1）の反應で生成した多量の Br—原子が消失する。卽ち Br－原子の濃度は

$2I_{abs}=k_5(\mathrm{Br})^2(p)$，より $(\mathrm{Br})=\sqrt{\frac{2I_{abs.}}{k_5p}}$　此の (Br) の値を (v) に代入すれば

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}=\frac{2k_2(\mathrm{H_2})\sqrt{\frac{2I_{abs.}}{k_5p}}}{1+\frac{k_4(\mathrm{HBr})}{k_3(\mathrm{Br_2})}} \quad \cdots\cdots (\mathrm{vii})$$

此の連鎖反應機構より熱反應に於て得たる $\frac{k_4}{k_3}=k'_T$ の値は光化學反應に於ける $k'=\frac{k_4}{k_3}$ の値と等しくなければならぬ之は Bodenstein 及び Jung 氏は〔Z. Physik. Chem., **121**, (1926) 127〕此の値を實測して略 $k'_T=\frac{k_4}{k_3}$ なる事を示し $\frac{1}{8.4}$ を得た。

光化學反應に於ける壓力の影響に就ては二三の研究者に依つて相當精細に研究せられた。又（5）に於ける第三物質の影響に就ては種々の分子に就て研究されてゐる。又 Ritchie（前出）は（5）の反應影響より器壁によつて Br－原子が消失する樣な壓力條件で實驗を行つた。此の樣な狀態では不活性瓦斯は器壁に diffuse する割合を減少せしめ主反應が促進せられる事を認めた。其有效度の順序の如くであると報告してゐる。

$CCl_4>CO_2>N_2$ 及び $O_2>A>H_2$

此の樣に光化學反應と熱反應が共に同一の機作によつて進行する場合は k_2，k_5 及び k_4/k_3 の絕對値を計算する事が出來る。

(vii) と (vi) の比を取れば

$$\frac{\left(\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}\right)_P}{\left(\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt}\right)_T}=\left(\frac{2I_{abs.}}{K(\mathrm{Br_2})\cdot k_5p}\right)^{1/2} \quad \cdots\cdots (\mathrm{viii})$$

此の式で k_5 を除いて他の値は皆直接測定する事が出來る。

k_4/k_3 の値は HBr の生成減少度合から求め得る。

Bodenstein 及び Lütkemeyer 氏（前出）は k_2 の値を次の如く示してゐる。

$$\log k_2 = -\frac{3859}{T} + 13.862 \quad (T \text{ は絶對溫度})$$

上に相當する活性化エネルギーは 17.64 Kcal である。此の値は（2）に於ける反應吸熱量に略ゝ等しい。又（3）及び（4）に於ては共に極く僅かしか活性化熱を要しない事，恐らく零である事と k_4/k_3 の比は溫度には關係しない事等は明かである。此の兩反應速度の相違は Br_2 と HBr 分子の大きさの相違による衝突回數の差に依るものと考へられてゐる。

此の反應に就ては Jost 及び Jung 氏（前出）は異つた波長の光に依つてその影響を研究したが反應を促す波長範圍では個々の光波長による影響はないと報告してゐる。

又低溫に於て此の反應の量子效率の低い事は反應（2）に於ける活性化エネルギーの高い事に因つて（5）に於ける生成 Br—原子の消失反應を大とする爲である。

以上の如く HBr 生成反應機構は熱化學的にも光化學的にも同樣のものである事が知られた。然らば此の反應が熱及び光共に影響する場合に就て考ふる事も出來る譯である。卽ち（1)′，(1) 及び (5) 式より Br—原子の濃度は容易に知られる。

$$(\mathrm{Br}) = \sqrt{K(\mathrm{Br_2}) + \frac{2I_{abs.}}{k_5 p}}$$ であるから全體の反應速度は

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt} = \frac{2k_2(\mathrm{H_2})\sqrt{K(\mathrm{Br_2}) + \frac{2I_{abs.}}{k_5 p}}}{1 + \frac{k_4(\mathrm{HBr})}{k_3(\mathrm{Br_2})}}$$

之は勿論單なる (vi) と (vii) 式の和でない事は明かである。（未完）

（早稻田大學理工學部應用化學科）（昭和 15 年 9 月 16 日受理）

〔6〕 纖維素及其誘導體のミセル構造

小 栗 捨 藏

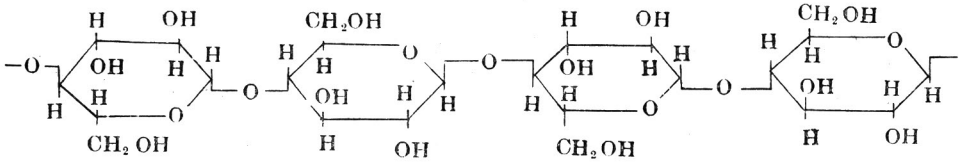
緒 言

水和纖維素及び纖維素誘導體が種々の化學工業に於て重要なる原料となつたことは更に益々其等の科學的研究を助長せしめる結果となり，自然それ等と關聯せる天然纖維素の研究にも多大の興味を喚起せしめたのであつた。機械的並に化學的抵抗性に於て曾て到達し得なかつた人造纖維の造られるに至つたのも其等の研究の賜物と云はなければならない。

是れ迄纖維素纖維に關する研究は 2 の方面から爲された。卽ち其一は天然纖維素を顯微鏡的に觀察し形態學的に闡明せんとするものであつて其結果として纖維構成狀態が或程度明かにされた。其二は纖維の主成分なる纖維素を分離し化學的方法に依て其本態を明かにせんとするものであつて種々の化學的處理法を適用することに依りグルコースが得られ後者が纖維素の化學的構成單位であることが明にされた。此化學的構成單位（僅に 5 Å の大さを有するに過ぎない）と顯微鏡的に識別し得る最小單位體との間には大さに於て非常に多くの隔り

がある。最近 20 年間に學界を賑はした數多くの研究も兩者の橋渡しをなさんとするものであつたが猶未だ理論的に且何人にも異論のない樣に說明し得るまでに至つてゐないが現在確定的だと認められるのは次の 2 である。

1. 纖維素分子は多數のグルコース殘基が β グルコシド型に 1—4 の位置で酸素橋にて結付いて長い鎖狀をなしてゐる。卽ち次の如くである。



因に斯る鎖狀分子をStaudinger は絲狀分子 (Fadenmolekül), Meyer 及び Mark は主原子價鎖 (Hauptvalenzkette) と名づけた。

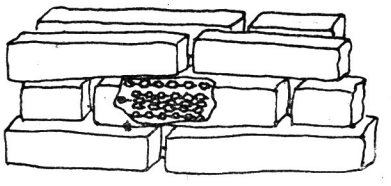
2. 絲狀分子は規則正しき配列をなし結晶格子を形成する。斯る結晶格子は天然纖維素にも再生纖維素にも見られる。

纖維素纖維が結晶構造を有するであらうと云ふことは既に 1897 年に Nägeli に依て示唆された處であつて同氏は之をミセルと呼んだ。而してミセルの構造，形，大さ，ミセル相互關係，溶解及び再生等を明確ならしめんとする研究は多數の研究者に依て行はれた。其結果として 2 の說が發展した。卽ち固體ミセル說(Theorie der individuellen Micellen) と總（ふさ）狀ミセル說 (Theorie der Fransenmicellen) とである。

（1） 固體ミセル說

纖維素や澱粉の如き物質が超顯微鏡的の微細結晶から出來てゐると云ふ Nägeli の說は Ambronn の光學的研究に依て支持されることとなつたが確實な實驗的證明は 1920 年 Herzog 及び Jancke 等が天然纖維の X 線圖を得るに至つて爲されたと云つてよい。尤も植物纖維を X 線的研究の對照とした最初の研究者は本邦の西川及び小野兩氏であつて氏等の研究は 1913 年の東京數學物理學會雜誌に發表され植物纖維が微結晶より成る物質であることが明にされたが之は世界の學界に知られずに終つた。若し之が認められてゐたならば1913年から 1920 年に至る 7 年間の無駄はなかつた筈である。

X 線圖から得られる結論に依ると天然のラミー纖維には格子狀に配列した部分が含まれてゐる。この部分は直線狀のグルコース殘基の主原子價の鎖がグルコース環の平面が互に殆ど平行をなす樣に集まつて結晶をなしてゐる。此微結晶が Nägeli にならつてミセルと名づけられた。此ミセルの大さに就ては Hengstenberg 及び Mark が X 線干涉の不鮮銳さから纖維軸に直角な厚さが凡そ 50 Å，長さ 600 Å 以上と云ふ結論を得た。長さは唯最小限界を得たのみで眞の長さが之よりどの位の隔りにあるかと云ふことは測定出來ない。此樣な微結晶は恰も一種の結晶粉末の如き個々獨立したものであつて Meyer 及び Mark は之を模型化して第 1 圖の如く示した。卽ちミセルは恰も壁に於ける煉瓦の如く並んでゐるのであつて X 線實驗の最も單純な解釋である。。



第　1　圖

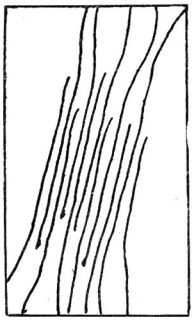
さて斯るミセルは不可分の單位固體をなし而して其ミセルは同じ長さを有する纖維素分子が互にファンデルワールス力に依て相牽引し結付いて出來てゐるのであり 1 個のミセルの長さは 1 個の纖維素分子の長さに等しいと云ふのである。

然しながら此の様に輪郭のハッキリしたミセル模型に對しては種々の非難がある。卽ち第1圖の如くミセルが並んで纖維が出來てゐるとする時に纖維の機械的の强さは一體どこから來るのか。機械的に强いと云ふことは畢竟ミセルとミセルとが互に相牽引してゐなければならぬのであつて其力は何であるかと云ふことが疑問になるのである。

（2）新らしいミセル說

其後 Staudinger 及び Signer, Gerngross 及び Herrmann, Frey-Wyssling, Kratky, Mark, Guth 及び Rogowin, Sauter, Hermans 等の研究が現はれミセル構造の基本に關する新らしい考へ方が生まれたのである。

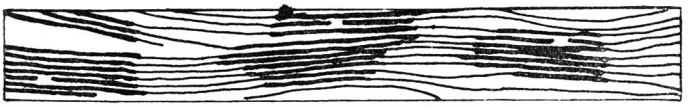
長い絲狀分子は第2圖に示した様に集積してゐると考へるのである。中央に於て分子は規則正しく配列し其兩端に於ては規則的の配列を取らない。規則正しく配列してゐる部分が結晶格子をなし不規則的の部分が非晶質領域をなしてゐると云ふのである。Thiessen の說明を借りて來れば纖維素ミセルは長さの異る鎖狀纖維素分子から成る限外顯微鏡的の Misch-Kristall であつて鎖の端はミセルの端から外に延びて總をなしてゐる。總の部分はミセル核の中に層狀をなしてゐる短い鎖狀分子に依て隔てられてゐる爲にファンデルワールス力の働くことの出來ない程の隔りを持つてゐる。從て總をなしつゝある分子は互に相引合ふことはないので離れ離れになつてゐる。



第　2　圖

此說に依れば最早纖維素纖維の構成體は壁に於ける煉瓦の如きものではないのであつて低分子物質には到底見ることの出來ない一部分が結晶，一部分非晶質と云ふ複雜な特殊な組織を有するのである。

此總狀ミセル說は Frey-Wyssling の模型に因て更に一層進步を見たかに思はれる。因て第3圖に同氏のミセル模型を示す。圖中線の太い部分が分子の平行配列に依る結晶領域であつて斯く考へると最早纖維素の長い分子は1個のミセル又は1個の結晶內に極限されて居らず多數のミセルを貫いて次から次へ連續してゐるのである。從つてミセルは輪郭の明瞭な粒子を形成せず獨立せる個體でないことは明らかである。なほ分子の末端は特に非晶質領域內にあると云ふ譯でなく第3圖の如く必ずしも規則的ではないが結晶領域內にある。斯様に分子の末端が結晶領域內に固定してゐるとするならば纖維の縱の方向に於ける强さは分子がつながつてゐる場合と同じ結果になる。

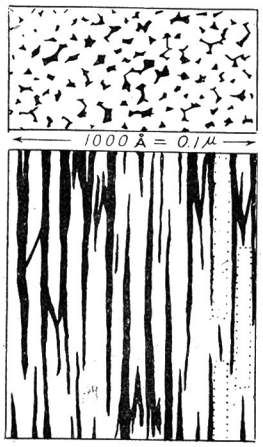


第　3　圖

Frey-Wyssling が第3圖の様な模型を考案するに至つた根據はどこに在るかと云ふに X 線的に定められたミセルの長さと Staudinger に依て粘度的に求められた分子の長さとの比較にあつた。既記の如く Hengstenberg 及び Mark 等はミセルの長さの最低限界は 600 Å であると云ひ本當の長さに就ては判然たることを云ひ得ないのであるが，それにしてもミセルの長さは長い鎖狀分子の1部分であるに相違ないと考へたからである。

纖維が斯の如き總狀のミセルより成ると云ふ說は纖維の有する機械的强度を克く說明し且ラミー纖維に於ては其 30 %以下が結晶格子的の配位を取つてゐないと云ふ事實にもよく符合するのである。

また Frey-Wyssling は超顯微鏡的纖維構造の模型を第4圖の如く示した。其內上部が橫斷圖，下部が縱斷圖である。縱斷圖の中，點線で示した部分が X 線的に認知し得る結晶領域卽ち Nägeli の所謂ミセルに相當す



第 4 圖

る。更に同氏の説明に依ればミセル間に介在する黒い部分は空隙であつて其空隙は互に連絡してゐる。斯る構造模型は天然繊維素の性質を最も善く説明し殊に空隙は植物學的にも化學的にも重要な意義を持つてゐる。例へば繊維素の比重は 1.55 であり綿毛のそれは 1.27 である。兩者の差異は詰り天然繊維中の此空隙の存在に歸着するのである。兩者の二重屈折の差も同樣である。また生活作用に依て新らしい細胞壁の出來るのも此空隙であり，成長せる繊維中に於てペクチン質，ヘミ繊維素，リグニン，無機物等の種々の夾雜物の座となるものも此處であり，更に染色の際コロイド狀色素の侵入通過を可能ならしめ且繊維構造を失はないでエステル化の出來るのも此空隙の賜物である。其外此模型は膨潤に異方性のあること横に裂け易く縦に强いと云ふことも善く説明して呉れる。

（3） 天然繊維素の構造

種々の繊維素繊維に見られるやうに繊維は第一次壁及び第二次壁より成る。綿毛の場合に於ては棉の開花と共に先づ第一次壁が出來て日を逐ふて生成し開花後 16 日にして初めて第二次壁が現はれる。第一次壁は厚さ 0.5μ であつて少なくもペクチン質及び繊維素から成り蠟も含有すると考へられる。第二次壁は第一次壁の內側に存在し繊維素より成るのである。繊維に膨潤を起さしめれば第二次壁中の同心圓層所謂ラメル(Lamellen) を認めることが出來るのであつて，ラメルの數は同じ綿でも繊維に依て異るが大體 4 層乃至 15 層である。而して Balls は之を生長輪層だと云つてゐる。なほ後者は之に就て面白い觀察をしてゐる。と云ふのは此ラメルの存在と繊維壁發達の日數の間に周期的關係のあることを發見したのである。棉は暑さの劇しい午後に成長を休止することに氣付き，繊維壁の發達も此の時に止み，夜間及び朝成長を繰返へすのであつて，詰りラメルは成長が斷續的に起ることを示すのだと云ふのである。

ラメルの厚さは Kerr に依れば 0.12～0.35μ，Wergin に依れば 0.2～0.25μ である。ラメルをマセレーション處理に附すれば絲狀のフィブリル (Fibrillen) に離解せしめることが出來る。Wergin はフィブリルは幅も厚さも孰れも 0.2～0.25μ であるとした，卽ちラメルはフィブリルの單一層から成ることになる。

Wiesner はフィブリルを酸處理に依て崩壞せしめ凡そ 0.5μ の長さを有する粒子を得デルマトゾーム (Dermatosomen) と呼んだ。Ritter 及び Seborg もフィブリルを 75°C で 78% の燐酸溶液で處理し同じ樣な粒子となることを認めた，後者等の測定せる粒子の長さは 0.45μ であつて Wiesner の結果と一致してゐる。Lüdtke も亦フィブリルの崩壞を認めてゐる。そして此崩壞粒子は化學的崩壞生成物ではないのであつて此粒子は既にフィブリルの構成單位として其中に存在するものであると云ふ。また Wergin は繊維をアルカリ性酸化銅アンモニア溶液中で膨潤させて同じ樣に崩壞現象を實驗した。紫外線寫眞に依て彼は此粒子は何れも極めて均一な 0.2～0.25μ の長さを有することを確めたのである。斯るアルカリ性溶液の適用は繊維素分子の鎖を斷ち切る可能性はないのであるから得られた粒子はフィブリル中に存在したと見なければならないので，決して主原子價鎖が切れて出來たものではない。第二次壁のラメルの崩壞を圖解すれば第 5 圖となる。

Lüdtke, Hess 等に依れば繊維素繊維少なくも綿毛を構成せる單位體は皮膜狀をなせる非繊維素接合物質に依て接着してゐる。卽ちラメル，フィブリル並にフィブリル崩壞粒子は夫々容易に膨潤を起す皮膜に包まれてゐるのであつて第二次壁の上述の崩壞は歸する處斯る皮膜の階段的なる膨潤又は溶解に依て起るのだと云ふ。然

第　5　圖

るに他の研究者就中 Frey-Wyssling は斯る意味に於ける皮膜系の存在を否定してゐる。更にフィブリルが上に述べた様に崩壞すると云ふことをも否定してゐる。彼の考へは一定の化學的處理に關聯して起る纖維の崩壞は長く延びてゐる絲狀分子の化學的崩壞に外ならぬと云ふのである。

また Farr は若い綿毛の細胞質 (Cytoplasma) の中に橢圓形の粒子（呈色反應に依て認められる）を認めたのであつて其大さは凡そ 1×1.5μ であつて彼は之を纖維素粒子と名づけた。此粒子は呈色反應に於ても複屈折を有する點に於ても又 X 線圖より見るも纖維素の特性を具へて居る。綿纖維の如き小さな細胞から原形質を分離することは出來ないが同氏は特殊の海藻 (Valonia ventricosa) の大きな細胞から原形質を取出した處其中に纖維素粒子の存在することを確認し得たのであつて原形質內に於ける粒子の配位は全く出鱈目であるが之が一列に配列するとフィブリルを形成するものであると觀てゐる。卽ち完全に發達した纖維の細胞膜を弱い化學試藥で處理すると纖維素粒子を包んでゐる膠着物（ペクチン様物質）が膨潤溶解を起し細胞膜の分解が行はれ物理的にも化學的にも少しも變化を起してゐない橢圓形の纖維素粒子を得ることを彼は併せ認めたのである。

Farr の此觀察は定性的には Lüdtke, Hess, Wergin 等の觀察と一致すると云つてよいが定量的には其等に若干の相違がある。卽ち Farr の認めた粒子は Wergin の實測せるものよりも直線的に 5 倍程も大きい。そこで非纖維素皮膜說の反對者達は粒子の大さが斯くの如く異るのは膨潤處理法の相違に因るのであつて當然粒子は纖維の成長單位ではないのであつて，細胞膜壁の崩壞斷片に過ぎないと云ふ見解を持してゐる。然しながら Farr の實驗は相當豐富な內容を有するものであり且氏の得た寫眞を見れば先入偏見を有しない人には斯様に簡單に片付けて終ふことは聊か輕率に過ぎるかの感を抱かしめる。

之を要するに天然の纖維素纖維の構造に就ての諸家の見解を鳥瞰するに總ての研究者の一致してゐる點は纖維がラメル及びフィブリルから成ると云ふことであつて未だ一致を見ない點は

1.　フィブリルが裸で互に凝着してゐるのか或は非纖維素皮膜に包まれて接着してゐるのか

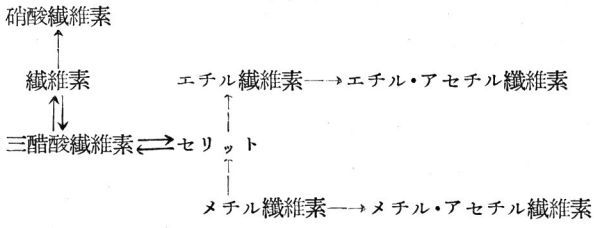
2.　フィブリル其物が單純なミセル系から出來てゐるのか或は小粒子が非纖維素物質で接合されて出來てゐるのか

である。然しながらフィブリルが單位體粒子の集りであると云ふ說に眞向から反對する實驗的根據に乏しい様に思はれる。Frey-Wyssling は自己のミセル模型を主張する關係から單位粒子の存在を否定し粒子は化學的に切れた破片だと云ふのであるが，若し單位粒子が確認されることにもなれば Frey-Wyssling の模型は若干の修正を必要とすることになるであらう。

（4）纖維素及び其誘導體の溶解

Staudinger に依れば有機溶媒に於ける纖維素エステル及びエーテルは分子狀にて溶解する。尤も溶媒が當を得なければミセル狀に於て存するであらう。物質が分子狀で溶けてゐるかミセル狀で溶けてゐるかを決定するには成るべく分子の長さを損は様ぬにして反應基を化合に導くか若しくはエステル化或はエーテル化を行はしめるにある。そして滲透壓法で分子量の測定を行ひ豫期通りの分子量の變化がありや否やを見るのである。若しも豫期する變化を認め得ば，それは分子狀に於て溶解せる證左でなければならない。何となればミセルは

凝集度（絲狀分子の集束數）に變化を起すことなくして斯る化學的反應を 惹起するとは全く豫期出來ぬからである。次に揭げたのは Staudinger 及び共同研究者に依て行はれた變化の要點を示したのであつて斯る變化の認められるのもエステル及びエーテルが分子狀に於て溶解せる爲でなければならない。



若しも天然纖維素をば酸化銅アンモニア溶液に溶解し 或はザンテートに變じ ヴィスコース として溶解せしめると上記の如き取扱ひが出來難くなる。何となれば斯る場合には滲透壓の測定が出來難いからである。Kratky に依れば纖維素エステル及びエーテルの溶液が分子狀溶解であると云ふ Staudinger の見解は 旣に一般の承認を得てゐると云ふことであるが然し酸化銅アンモニア溶液及びヴィスコースに於ける 溶解狀態に就ては種々の說があるやうである。因て次に之を簡單に紹介する。

Staudinger は同氏の粘度律を利用して之が闡明を試みた。其方法に就ては此處に簡單に述べ得ないが同氏に依れば纖維素及び其誘導體の如き高分子物質は溶液中では孰れも絲狀マクロ分子として溶解してゐるのであり，且其稀薄溶液に於ける粘度の上昇は 重合同族列（重合度のみを異にする一列の化合物）に於ては溶質分子の重合度又は分子量に比例すると云ふのである。

此見解に對して抗議を投げてゐるのは Farr, Compton 及び Sisson の實驗である。

綿に酸化銅アンモニア溶液を作用させると纖維は常に次第に細かな 粒子に崩れるが然し尙限外顯微鏡で見得る程の大さではある。此粒子が纖維成長の際に發生する單位粒子と同じものだと 假定するならば旣知の濃度の下では一定容積中に期待される粒子の數を豫め勘定出來る，限外顯微鏡の扶けを藉りて行はれた 計算は此期待に良好な確證を與へるのであつて纖維素の酸化銅アンモニア溶液中に於て 見出される個々の粒子は纖維成長の際の單位體と同じものであるらしい。

豫め種々な化學的處理を施した纖維に就ても同樣な溶解作用に關する研究が行はれた。周知の如く 纖維素に化學的前處理をすると種々粘度の變つた溶液が得られる。前處理を施さない 纖維素の溶液の粘度は極めて大であるが鹽酸で長く處理した纖維素の溶液の粘度は溶媒のそれと著しい差がない。Staudinger の見解からすれば粘度の小なることは分子の重合度が小さくなつたことを意味するのであるから 化學的處理は分子の崩壞を招致するのであらねばならない。然るに限外顯微鏡に依て纖維素溶液の粒子を數へるに 檢出可能な粒子の數は實驗誤差の範圍內に於て處理を施さない纖維素溶液のそれに等しいのである。從て粒子の 大さも同じでなければならない。而も粘度に著しい差異のあるのは一群の研究者の見解に依れば前處理に依て 接合物質の若干が失はれた爲である。詰り粒子を接合しつゝある物質の存在が高粘度に決定的の 役目を果してゐると云ふのであつて前處理が强ければ强い程纖維に留る接合物質が少なくなり，それだけ酸化銅アンモニア 溶液に溶解後の粘度が小となると云ふのである。

斯る解說が上記の Staudinger の說と肩馳せることは多言を要せずして明かであつて孰れが正しいかは今後の推移を待て決すべき問題である。

次に第三の說は溶液內に於て纖維素はミセル狀に於て溶解してゐるとなす說である。此說は 1921 年 Karrer に依て提唱され後（1925 年）Herzog の支持を得たものであつたが爾來殆ど顧られる處とならなかつたが最近

に至り Lieser は繊維素が酸化銅アンモニア溶液に溶解し又ザンテートとして溶解する際の化學量論的關係を説明する爲に之を取上げたのである。

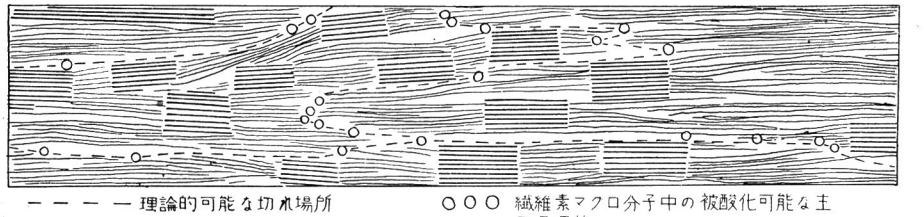
繊維素に銅を結合せしめる反應を例に取れば Lieser の根據とせる點は多價アルコールの場合には2個の OH 基毎に1個の銅が結合するのに繊維素の場合にありては後者の有する OH 基の半數が銅と反應するに過ぎない。此處に於て彼は繊維素の絲狀分子の半ばがミセルの表面に現はれて居り，殘りの半ばがミセルの內部に存在すると云ふミセル構造を假定し，其樣なミセル狀に於て溶解してゐるのだと說明した。之に對し Staudinger は次の如く反駁してゐる。多價アルコールと異り繊維素分子中の總ての OH 基が銅と結合しないと云ふことは少しも不思議ではない。何となれば其後間もなく Lieser 自身もミセル狀に於て溶けてゐない二糖類及び三糖類は單糖類や多價アルコールの樣に完全に銅と結合しないことを認めてゐるのではないか。既にして二糖類やオリゴサッカライドが多價アルコールと性質を異にするからは繊維素の3個の OH 基が銅に依て置換されなくとも何等異とするに當らないと云ふのである。

ザンセーションの場合に於ても Lieser は繊維素が反應に與かるのは理論値の凡そ 1/2 に制限されると云つてゐる。Lieser はザントゲン酸繊維素中のチオカルボン酸エステル基をばヂアゾメタンを利用してメトキシル基で置換して得られた生成物をアセトリレスに附した。其結果彼はメトキシル化セロビオースと共に凡そ 50% の不變化の純粹なセロビオースを得たのである。若しもザンセーションが規則正しく各2個づゝのグルコース殘基に行はれるならばセロビオース分子に1個のメトキシル基が見出されなければならぬ筈である。之に反してエステルとして分子狀に溶解してゐる繊維素にザンセーションを行はしめれば各グルコース殘基が遊離狀態となれば直に反應を起して完全に反應は進行する。斯る點から見ると1部分のグルコース殘基はどうしても反應から保護されてゐなければならぬと云ふのである。

繊維素の溶解が總狀ミセルの形に於て行はれると云ふ第4の見解は Schramek に依て述べられてゐる。卽ち繊維素に苛性ソーダ續いて二硫化炭素を作用せしめてザンセーションを行はしめると其反應は非晶質の部分にのみ起り次で稀薄な苛性ソーダ又は水で處理すると其部分のみに溶解が起り他の部分は幾分非晶質の部分を伴つて液中に分散する。繊維素と苛性ソーダとの反應のエネルギーは未だ結晶格子を構成する力を中和するに至らず，結晶領域は攪亂せられざる狀態にて殘り主としてミセル狀で溶解分散する。更に彼は次の如く述べてゐる。

纖維素纖維をザンセーションに附したものの X 線圖は Küttner が認めた樣にアルカリ繊維素 I のそれと同じである。蓋し之は二硫化炭素の作用に先じて行はれた苛性ソーダ溶液處理で出來たものであつてアルカリ繊維素の結晶領域はザンセーション反應に加はらぬからであらう。

次に第6圖にマクロ分子をなせる繊維壁の切れ方の圖解圖を Schramek に從て示す。



第　　6　　圖

以上諸研究者の發表せる諸種の見解に就て簡單に述べたが繊維素が酸化銅アンモニア液に溶解し又ヴィスコ

ースとなつて溶解する時には糖類が水に溶ける様な場合と異つて 化學的變化を伴ふことは明らかである。然し其様な化學的變化に於ては纖維素の絲狀分子の構造を根本的に變へて了ふのではないから 條件の異る溶解現象と見て差支へないであらう。

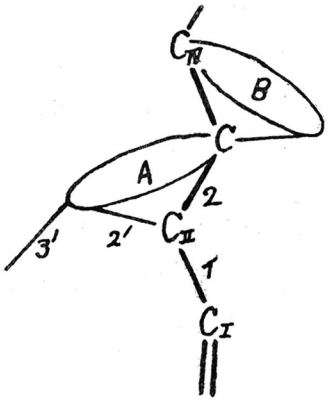
之を要するに以上諸家の見解を數言にして盡すならば Staudinger は纖維素はザンセーション，エステル化等の相當する化學變化に依て集束絲狀分子が個々の分子に分離して溶液を 形づくると云ふのである。次に輪郭の明瞭な粒子を假定せる Farr の說の如きに於ては溶解現象は殆に 簡單であつて纖維は纖維發生の際の單位粒子として分散して溶解すると云ふのである。更に Lieser の見解は 溶解の際の化學變化はミセルの表面にのみ起り而して其ミセルが溶媒に分散するのである。最後に Schramek のザンテート化溶解現象に關する見解は主原子價鎖が諸處に於て切れてミセル系から總狀ミセルが分離して溶解すると云ふにある。

（5） 纖維素溶液より纖維素の再生

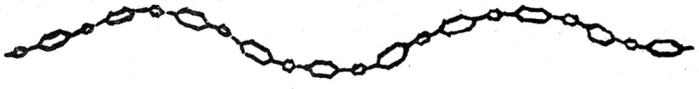
纖維素溶液から纖維素を再生する場合の理論解說は纖維素が如何なる狀態に於て 溶液となりつゝあるかに關連してゐるのであつて上述の溶解說を離れて考へることは出來ない。若しも溶液內に於て 纖維素が個々のミセル狀を以て分散してゐるとするならば溶液より再生せられた 纖維素或は人造纖維のミセルの空間的配置は亂雜になり勝ちであつて舊の纖維素とは餘程異るものがあらう。唯紡絲の際の機械的方法の 工夫に依てミセルに或程度の定方位性を與へ得るに過ぎない。單にミセルのみを比較するならば人造纖維の性質は 綿纖維のそれに等しくあるべきであらうが事實は著しい隔りがある。

次に溶液の中で單一な絲狀分子として分散してゐると假定せる說よりは興味ある推論が得られる。

既に承認された有機化學の原理に依れば分子內に於て結合鎖の回轉が可能である。第7圖は 之を示したものである。1 を軸として原子價2の回轉に依て C_{III} は A の圓に沿ふて總ての位置を取り得る。同樣にして C_{IV} は C_{III} に固定されつゝ B の圓に沿ふて動き得るのであつて同時に之等が回轉すれば分子は極めて複雜な形の變化を示すであらう。纖維素分子の鎖に於てはグルコース殘基を結付けてゐる 酸素橋に於て斯る回轉が可能であり分子の形狀に變化を起すのであるが然しグルコース殘基が大きな閉ぢられた ピラノース型であるのと其等の間の强き相互作用 (Wechselwirkung) との爲に纖維素分子は上記の如き極めて自由な複雜な形を取ることが出來ないで第8圖の如き形となるに過ぎないであらう。實際 Signer 及び Travel はメチル纖維素に就て超遠心機的測定を基礎として分子は相當眞直な形をなすと云ふ解釋に到達した，尤も或程度の彎曲は無論あり得るのであるが。

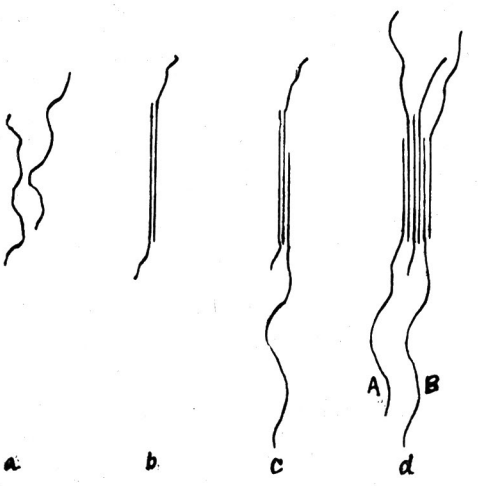


第　7　圖



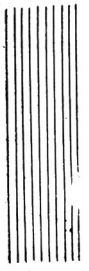
第　8　圖

さて斯様な絲狀分子が孰れかの方法で溶液から析出される時に眞直な絲狀分子が多數集束されゝば結晶格子を現出すべきは明かである。分子は眞直に延びて聚積した時にのみ結晶となり得るのであつて結晶となり又もつれを生ずるのは 聚積狀況に相違のあることは無論である。それ故結晶質となり非晶質となるのは孰れの傾向が 大であるかに依て定まるのであつて，彎曲傾向が大なれば非晶質となり，然らざる場合にはミセルを 形成して第4圖の如くなるであらう。2 の絲狀分子の最も接近せる部分にはファンデルワールス力による結合が起る（第9圖 a)。固より絲狀分子は一



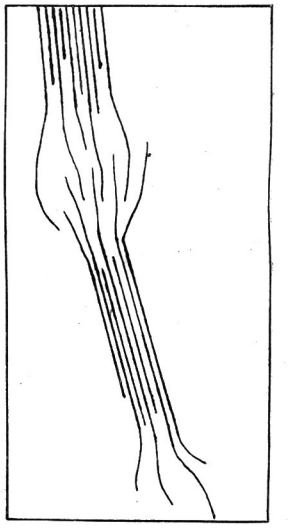
第　9　圖

定の固定された形を持つものでなく分子内の諸部分は容易に比較的の位置を變じ得るのであるから既に一度上記の如く或部分で結合が起れば直ちに相隣れるグルコース殘基は特に障害物のない限り相吸ひ寄せられて遂に2分子は眞直に延びて結晶格子的の距離を保つに至るであらう（第9圖b）。同じ樣にして第三の分子が吸ひ寄せらるれば第9圖 c となり更に多數のものが集まれば第9圖 d の如く結晶格子の領域を形成するであらう。分子の長さは異るのであるから末端は揃つてゐない——萬一分子の長さが同じであつても第10圖の如く集ることは統計的にあり得ない——從て分子の端は不揃のまゝ結晶領域から外にはみ出してゐる。結晶領域の外に延びてゐる分子の端例へば第9圖に於ける A 及び B の如きは更に他の分子と共に結晶構造を取り次のミセルを形成することも考へられるのであつて斯くして第4圖に示したミセル系が出來上る譯である。



第10圖

次に Schramek がヴィスコースに於て假定した總狀ミセルとして溶解してゐると繊維素の再生を考へる時は第 11 圖に示す樣に總をなしてゐる分子端相互がファンデルワールス力に依て結ばれて第4圖に似た結晶領域と非結晶領域とより成る系が出來上るものと見なければならない。然しながら第4圖に於てはミセル同士の結合は主原子價鎖に據るのであるが第 11 圖に於ては總の部分に於てのみファンデルワールス力に依る結合が起るに過ぎない。Schramek に依れば人造繊維は斯るミセル結合に依て出來てゐる爲に濕潤强度は天然繊維素に比べて劣るのだと云つてゐる。第 11 圖の總狀部分を膨潤させると水分子の侵入に依て分子は離間されて結合は弱まるのであるが天然繊維素に於ては縱令膨潤が起つても縱に貫いてゐる鎖の安定性を毫も損ふものでないから兩者の强度に差を生ずべきことは明かである。



第　11　圖

之等の說の何れが正しいかはヴィスコース中に於ける溶質が如何なる狀態に於て存在するかゞ闡明されるか或は再生繊維素のミセル構造模型が明瞭となつた曉に初めて明言し得るものと言はなければならない。

（早稲田大學理工學部應用化學科）（昭和 15 年9月 28 日受理）

〔7〕副原子價の話

山口榮一

天産各種油脂の中で特に蓖麻子油だけが高粘度を示し，溶劑に對する性質が著しく異なる理由，各種洗滌劑溶液の界面活性，異相系觸媒作用の理論等に於て分子引力は重要な役割を營んでゐる。これは $AlCl_3$—$(C_2H_5)_2O$, $(HCOOH)_2$ の様な分子化合物に於る結合力ほど明白ではないが副原子價力（時に主原子價力も關係す）の現はれである。

化學的結合力は凡て原子，分子を構成する荷電の相互作用に基づくものであるがこれには種々の形式があり，同じ結合に於て二，三種の相互作用が關係してゐる場合は尠くない。それで化學的結合力は，次の様に分類し得るがこれらは謂はゞ極限の場合であつて中間の型式も亦認められる。

a）相跨原子價力と分散力

α）相跨原子價力　Bohr の原子模型に於ては水素原子の電子は原子核に近い軌道上にあるが核からずつと離れた位置にも存在し得る確率を有するものと考へねばならなくなつた。それで二つの水素原子を近づけると其距離が未だ Bohr の原子半徑より遙かに大なる時已に兩原子の電子雲は重なることになる。則ち原子の波動力學的振動は組合され恰かも二つの振子を組合した時の様に一種の共鳴が起る。之に Schrödinger の波動方程式を適用すると兩原子の電子スピンが反對で且つ原子間距離が適當な値になつた時兩原子間のポテンシャルエネルギーは極小値（絕對値は極大）を取る。所で電子雲が重なる結果として電子系に攝動が表はれる。之を考へて第一階の近似計算を行つた場合上述の結論を得る，即ち兩原子間には引力が働く。之が相跨原子價力であるが之は主原子價結合の一種で原子間距離を r とすればこの引力は e^{-kr} に比例する。但し k は恒數。

β）分散力　分光化學的觀察によるとカドミウム原子と稀有ガス原子は結合し得る。α に述べた攝動に對する補正項を增加し第二階の近似計算を行ふと上例の場合にも極く僅かな引力が働き得ることが示される。二つの炭化水素鎖相互間の引力には分散力が關係してゐる。脂肪族の正炭化水素鎖は平行して並んだ時最も强い引力を表はし，鎖長の長い程引力は增す。芳香族炭化水素核は核面が平行して並んだ時が最も引き合ふ。斯くの如く分散力は副原子價力の一種で $1/r^6$ に比例する。

b）金屬結合　金屬原子間の結合力で Briegelb によれば主原子價力である。

c）固定荷電の定位結合力

α）イオン格子又は電解質溶液に於けるイオン相互間の定位結合力で靜電的作用である，$1/r^2$ に比例し主原子價力に屬する。

β）イオンとヂポール又はイオンとマルチポールの定位結合　$Ba(NH_3)_6^{++}$, $Fe(H_2O)_7^{++}$ の様な場合で $1/r^2$ に比例し主—副原子價力に屬する。

γ）ヂポール相互の定位結合（$1/r^3$ に比例す）　マルチポール相互の定位結合及びデポール，マルチポールの定位結合。HF 分子の會合力の如きもので副原子價力に屬する。

d）元來無極性なるも分極し得る系が誘電作用により分極し，其結果表はれる結合力

α）イオンが誘電の原因となる場合，之は主—副原子價力に屬し $1/r^4$ に比例す。

β) ヂポールが原因となる場合，之は副原子價結合に屬し $1/r^6$ に比例す。R_2O--$AlCl_3$ の如き分子化合物に於る分子引力はこの作用である，卽ち $AlCl_3$ は元來無極性分子であるが$(C_2H_5)_2O$ の様なヂポールによりヂポールとなり→→なる系を生ずるので分子化合物となる。

γ) マルチポールが原因となる場合。

已述の如く一つの化學的結合には以上各型の結合力の二，三が同時に表はれるものが尠くない。之等の內，副原子價結合力は主として a-β, c-γ 及び d-β であるが化學工業上に表はれる諸現象の重要なる因子をなす。次に之等の現象の二，三を記し簡單なる說明を加へやう。

I　有機化合物の沸點　蒸發熱は液體分子間の引力に抗して簡單なる分子又は化合物になすに要するエネルギーを含む。所で Trouton の法則により同族の化合物の沸點と蒸發熱との間には密接なる關係があり從つて分子の構造と沸點との間に規則的な關係が存立する。其の二，三を記せば次の如し。

(a) 同族の炭化水素，脂肪酸，アルコール，エステル又はアルデヒド等に於て CH_2 基が增加するに從ひ沸點は高まる。之は分散力が增加する爲分子引力が增すからである。

(b) 非環狀化合物の異性體相互間を比較すると共に正常炭化水素鎖を有するものが最も沸點高く，分鎖の數が增すに從ひ低くなる。之は分鎖の存在により炭化水素鎖の平行配列が妨げられ分散力も減ずるからである。例　正ペンダン 36°，ヂメチルプロパン 31°，テトラメチルメタン 10°。

炭化水素鎖の回旋性は閉鎖により阻害される性質がある。所がこの回旋性は分散力の作用を阻む性質があるから炭化水素鎖が閉環すると分散力が增す，從つて環狀炭化水素の沸點は相當直鎖狀のものより高い。例　正ペンタン 36°，シクロペンタン 50°。

(c) 一基置換炭化水素(ハロゲン化物，アルコール，カルボン酸，ニトロ化合物)の沸點は鎖端置換體が最も高沸で第二置換體は低く，第三置換體は更に低沸である。ブタノールに就て謂へば第一ブタノールは 117°，第二ブタノールは 99°，第三ブタノール(トリメチルメタノール)は 83° である。之は構造的遮蔽作用(Sterische Abschirmung) の現はれの一例である。ブタノールは總てヂポールであるからヂポール定位により相當炭化水素(ブタン)より沸點が高いのはいふまでもない。所でブタノールは殆んど無極性の炭化水素鎖と極性の OH 基素り成立つてゐるがこの場合炭化水素鎖は極性群相互間の作用が極大なる様に配列し，二つのメタノール分子の極性群の近づくことを妨害せぬ。併しこの場合に取り得る配列の種類が制限される。換言すれば二つの OH 基が接近し得る機會が少くなる。之も一種の構造的遮蔽作用である。所で第二ブタノール(プロピルメタノール)の場合は炭化水素鎖が二本になるから OH 基近接の機會は更に減じ又は近接し得る距離が制限される。第三ブタノールになると遮蔽作用は益强まる。換言すれば OH- 基の置換位置其他によりヂポール定位に基づく副原子價力に强弱を生じ從つて沸點が異なることが說明される。

沸點の規則性は以上で盡きた譯でないことは勿論である。

II　表面張力と界面張力　脂肪酸や脂肪アルコールの様に水の分子に對する作用を異にする原子團よりなる化合物は溶液の表面張力を考へる上に特に興味がある。脂肪酸の COOH 基は水の OH 基に對し强く會合せんとする傾向を有するが脂肪酸の炭化水素鎖は水の分子に對し僅少の引力しか示さぬ。炭化水素の水に對する不溶解性は水の分子相互間の會合力が水の分子と炭化水素鎖との相互作用に比し甚だ强いためである。水と炭化水素鎖を結合せしむる作用はヂポール誘電作用と分散力であり水の分子相互を結合せしむる力はヂポール定位作用である。水溶性の低級脂肪酸又は低級アルコールの場合には其 COOH 又は OH 基は萬遽なく水の分子と結合する。炭化水素鎖が長いと炭化水素鎖は溶液から離れやうとする傾向が現れて來る。從つて COOH 基は水に浸され，炭化水素鎖は水面から突出せる狀態が最も安定である。さればこの安定なる溶存狀態は水面に

於てのみ起り得るのである。不溶性の脂肪酸を水面に擴げた時得らるる膜に對し Langmuir は同樣の見解を與へた，卽ち水と强く會合する COOH 基は水中に沒して下方に向ひ炭化水素鎖は水面に直立して並ぶ。この狀態は脂肪酸の濃厚溶液又は純液相の場合に現はれる。溶液の表面は水の分子でなく炭化水素鎖より成立つて居る。それで その相互間の引力は僅少なる分散力である。以上の原因により脂肪酸の水溶液の表面張力は水より少なく，又同族脂肪酸の純液相の 表面張力は炭素數に餘り影響されぬ。

以上の如き液面に於ける分子定位の考へを二液の界面に適用し，溶質が界面に 定位的に吸著される爲，界面張力が低下すると考へられる。又相互間の分子引力の僅少なる二液を 接觸させると各液體の界面に於ける分子定位は夫々他の液體の存否には殆んど無關係であつて氣液の 界面に似てゐる。卽ち各液體の分子は其の活性原子團を液體內部に向けてゐる。此場合は相當の界面張力を示す。所が甲なる液體の 分子のある原子團が乙なる液體の分子のある原子團に對し强い引力を示す場合には界面に定位すべき 各液體分子は錯雜し界面張力は低下する。此作用が更に進めば兩液は互に混合するに到る。

互に混合せざる二液體に適當なる物質を溶解し又は適當なる分散相が 含まれて居る時は二液の界面張力は低下する。卽ち與へられたる二液體に對し同時に親媒性なる基と疎媒性なる基とを有する 溶質又は分散相が斯る性質を示す筈であるが與へられたる溶質が斯る性質を有するや否やを常に 確實に豫知するには分子引力に關する深き知識と研究が必要である。併し二液體の一方が水の 場合はかなりよく實驗が行はれてゐるが水の分子相互間には强い會合力が働いてゐるのでこの影響を 加味して考へねばならない。例へば脂肪酸の稀薄溶液の場合脂肪酸分子が液面に平行に定位するのはこの影響が關係してゐる。このことは Traube の法則と關係がある。

濃厚溶液の液面に於て脂肪酸の炭化水素鎖が液面に對し直立して並ぶ性質は 溫度の上昇卽ち熱運動の增强により攪亂される。之は炭化水素鎖が回轉し得る性質を有し溫度の上昇は 恰かも脂肪酸炭化水素鎖の短縮と同じ結果を呈する。熱運動の增强により脂肪酸分子は互に離れ 水面に平行する樣になる。又炭素鎖に親媒性原子團が分布されてゐる化合物例へば纖維素誘導體の如きものも液面に平行にならぶ性質がある。

非水溶媒に於る溶液の表面張力測定の結果から興味あることが解つて來た。例へば 溶媒に對し溶媒和作用の尠い溶質は表面張力を低下せしめる。卽ちメタノールに少量のヘキサンを 加へると表面張力が著しく下るがヘキサノールに加へた場合は僅かしか下らぬ。アルコール類のヘキサンに對する溶解性は 炭化水素鎖間に働らく分散力の作用によるから炭化水素鎖が長い程溶解性が增す。又アルコール類のヘキサンに對する 溶解を妨げるアルコール分子相互間の會合性はヂポール會合力によるもので炭化水素鎖が長い 程構造的遮蔽作用の爲會合性は減ずる。從つてメタノールに少量のヘキサンを加へると液面に集まるヘキサンの濃度は 之をヘキサノールに加へた場合より大きい。之が上述の現象の說明である。卽ちアルコールの炭化水素鎖が 長くなる程ヘキサンとの分子引力は增し溶液は益〻均質化する。次にヘキサンの代りに ベンゾールを加へた場合を考へる。ベンゾールは不飽和結合を有するのでヘキサンに比べると遙かにアルコールにより 分極され易い。從つてベンゾールをアルコールに加へるとベンゾールはヘキサンよりヂポールになり易く，且つ分散力も 增すのでヘキサンとアルコールの場合より强い分子引力が働く，從つてベンゾールのアルコールに對する表面活性の 小なることが說明される。

III　固體面に於ける吸著　これは異相系觸媒反應の始動的の行程である點から いつても興味ある現象である。今日，吸著結合の本性，機構が理論的，及び實驗的に解つてゐるのは特別の場合にすぎない。

吸著を考へるに當り先づ吸著體分子と被吸著分子との間の力の他に 被吸著分子間の力を考へる必要がある。一般に單分子層吸著の場合は吸著體の表面の內被吸著分子で 被はれてゐる部分は全體の數分の一にしか過ぎぬから被吸著分子相互間の力は僅少で殆んど獨立してゐると考へ得る場合が多い。しかし單分子層が 完成する前

に新たに吸著層が生ずる場合には被吸著分子間の作用は度外視出來ぬことになる。氣體分子間に於る副原子力(ヂポール定位，誘發ヂポール定位，分散力)は結局引力となつて現はれるが固體面に吸著定位された分子間の力は必ずしも引力だけでなく，斥力も表はれる。例へば吸著面に平行に定位されたヂポール間には斥力が働く。尠くともヂポール作用に基づく被吸著分子間の作用は氣體分子間の引力より小さい。殊に，會合性の強い極性基が吸著面と結合する時相互會合力は弱まる。但し被吸著分子間に働く分散力は吸著定位により却つて增す。

次に吸著體の表面が單分子層被吸著分子に働く力は吸著體を構成する原子又は分子の化學的構造にも關係するが此他吸著體の格子構造，格子結成力の如何に關係する。卽ち吸著體がイオン格子，分子格子，層狀格子，原子格子乃至金屬格子なるか否かにより或は又所謂無定形體なるか否かにより吸著の本性は大いに異なる。更に又同じ格子に屬してゐても結晶面が異へば吸著作用が異なる。從つて結晶面により混合氣體から吸著する氣體の種類が異ふ事もある。されば斯る氣體間の反應は境界面に於てのみ起り得る。

イオンが吸著される場合を除き其他の場合に作用する吸著力としては冒頭に述べた各種の結合力の內aのαとβ，cのβとγ，dのα,β.γの各種が働き得るものと考へられる。例へば瞬間的ではあるが吸著體分子と被吸著分子との間に電子交換作用卽ち相跨結合力が作用し，主原子價的に結合し，副原子價的吸著とは異なる吸著作用が現れることがある、

されば觸媒反應に於て反應分子は觸媒の活性部分と主原子價的に結合し，其結果反應分子の荷電的構造並びに分子內の結合狀態が大いに變化する。されば活性部分に於る吸著は副原子價的吸著と異なり，種々の特徵を示す。例へば活性部分との結合エネルギーは甚だ大きい。又活性部分は微量の毒物で中毒するから觸媒が含む活性部分の量は甚だ少ない。又同じ觸媒が作用を異にする活性部分を含み同じ反應系が異なる反應を起すこともある。斯る場合に目的の反應だけを起すには選擇的中毒作用(保護中毒)を利用する。觸媒活性部分の狀態は著しく觸媒の製法に影響され，觸媒表面の性狀の僅かの變化で觸媒の反應促進力は大いに變化する。但し此際通常の吸著力には概して變化が起らぬ。

觸媒作用は已述の如く活性部分に於て行はれるが副原子價力が之を助けてゐる事を見逃してはならぬ。卽ち反應系分子が反應した後活性部分に來るべき次の反應系分子は豫め副原子價吸着をせる分子である。猶又反應せる分子が活性部分を去る(Desorption)場合にも先づ副原子價吸著部分に移り次に觸媒を離れるものとすればエネルギー所要量は直接觸媒を離れる場合より少い。

活性部分は觸媒の格子形成原子又は原子團が主原子價的に不飽和なる部分に現れる。從つて原子格子，金屬格子，層狀格子又は無定形物質には現はれ得るが分子格子には現れない。以上の如き格子型式の影響の他面の性狀例へば表面積，特定面の選擇性，活性部分の量，境線又は境面の位置的の關係混合觸媒に於けるプロモーターの作用等種々の影響が現はれるので均質系の研究に偉效を發揮する電氣的又は光學的の方法を異相系に適用し，活性部分に吸著された分子の說明に資することが困難なる爲，勢ひ，反應の進行上に於ける規則性に基づいて論ずることになるが之だけでは目的を達することが出來ぬ。從つて均質系觸媒作用に關しては未解決の事項が多數あり，化學的結合に對する理論並びに實驗の方面で解決せらるべきものとせられてゐる。

次に吸著體の吸著作用に關係ある副原子價力を類別すると下の樣になる。

a) 原子格子，金屬格子又は無定形炭素の如きものに於ける吸著

　α) 極性の被吸著分子が吸著體の原子を誘電せしむる作用

　β) 被吸著分子の極性に關係なく吸著體の原子が分散力により之を結合する作用

b) イオン格子に於ける吸著

　α) 極性の被吸著分子が吸著體の格子イオンの場に定位される作用

β）被吸著分子の極性原子團が格子イオンを誘發せしむる作用又はこの逆の作用

γ）分散力による相互作用

c）分子格子に於る吸著

α）吸著體の極性分子と被吸著極性分子とがヂポール定位結合をなす作用

β）相互誘發作用

γ）分散力による相互作用

いづれの場合に於ても相互作用の強さと種類は吸著體表面の結晶構成物の空間的配置に著しく關係がある。又通常以上の諸作用の二，三が同時に働いてゐる。

吸著が吸著體の表面に直接行はるるため，電氣的の方法又は光學的の方法で之を直接，實驗的に研究することは非常に困難である。それで從來は恒溫吸著曲線及び吸著熱に基いて吸著力の本性と作用樣式を窺はんと試みられたのである。

されど吸著力の本性に關し一定の分子物理的想定を行ひ之に基いて計算せる吸著熱が測定値と一致しても之は必ずしも理論値算出の基礎をなせる想定の正しきことを示さぬ。吸著體表面の罅隙のためにポテンシアルの關係は頗る複雜となり，理論吸著熱の計算には更に多くの假定を設ける必要を生ずるので斯樣な値に基づいて實驗値を云爲し，吸著力の本性に論及することは多少の不安が伴ふ。されど分散力の研究により吸著力の物理的說明が進展の道に向つたことは爭はれぬ。しかし數値的に一致する所までは行つて居らぬ。例へば London は水素，ネオン，アルゴン，酸化炭素，メタン，炭酸ガスの炭素に對する吸著熱を分散力の方面から計算したが實測値より小さい。De Boer は已述各種の副原子價力が働くことと，吸著體表面の罅隙と不均質性とを考慮し，計算を行ひ一段の進展を示した。氏によれば NaCl に C_6H_5OH が吸著する場合 OH 基は誘電作用と定位作用とにより Cl イオンを飽和し，ベンゾール核は分散力により核面が NaCl 格子面に平行して並ぶといふ。但し猶此他にも考慮すべき影響が殘されてゐる。

吸著體の表面に形成せる單分子層の分子は概ね一定の方式に從ひ定位してゐるが，之等の分子は副原子價力で未吸著分子を引き得るので數層の分子層が形成し得る（Kondensation），しかもこの分子層數が增すと純液體の狀態に近づく。斯くの如く固體面に形成せる多數の分子層からなる液體膜は工業上，氣體より液體並びに蒸氣狀の不純物を除く精製操作，有害ガス防止，溶劑回收其他の場合に重要なる因子となり，又コロイド化學的の變化例へば非電解質による凝膠作用，膠化作用，或は洗滌に於て重要なる機能を營む保護コロイド作用等にも關係を有し更に潤滑劑にも尠からぬ關係がある。（終）

（早稲田大學理工學部應用化學科）（昭和 15 年 9 月 9 日受理）

〔8〕 カルシウムアルミネートを主體とする融成物の利用に關する研究（總說）

秋　山　桂　一

カルシウムアルミネートは石灰と礬土が化合したものと考へられるもので，これに $3CaO\cdot5Al_2O_3$，$CaO\cdot Al_2O_3$，$5CaO\cdot3Al_2O_3$，$3CaO\cdot Al_2O_3$，の4種類の化合物がある事は一般に認められて居る所である。カルシウアルミネートに關する研究は從來主としてセメント研究者に依り行はれて來た。その理由は，ポルトランドセメント中に少量の $3CaO\cdot Al_2O_3$ が含まれて居り，又アルミナセメント中にも $CaO\cdot Al_2O_3$，$5CaO\cdot3Al_2O_3$ 等が主要化合物として含まれて居ると想像されて居るからである。

ポルトランドセメントは今より百拾數年前に英國に於て發明されて以來發達して來たもので，現今土木建築の構築材料としては主要なる地位を占むるものであり，これが研究發達並に品質の向上は人類生存上の危險防止並に文化の發達と云ふ意味からしても絕對に怠る事を許されないものである。從て從來セメント研究の主力はポルトランドセメント關係に集中されて來た。然るにアルミナセメントは 1912 年頃佛蘭西に於て發明されたものであるが，原料關係と製造技術の困難性より其後大した發達もせず，現在極めて微々たる狀況にあり，それ故にこれに關する研究も極めて少い事は云ふ迄もない。かゝる事情であるからカルシウムアルミネートに關する研究はポルトランドセメント中に含まるゝ $3CaO\cdot Al_2O_3$ に關するものが最も多く，$5CaO\cdot3Al_2O_3$ 及 $CaO\cdot Al_2O_3$ に關するものは極めて少く，更に $3CaO\cdot5Al_2O_3$ に關する詳細な研究は殆ど無い，而も從來行はれた諸研究はセメント化學に必要なる事のみが研究されて居り，極めて片寄つたものであると云ふ事が出來る。故にカルシウムアルミネートの研究には殘された部分が極めて多いと云はねばならぬ。

そもそもカルシウムアルミネートに4種の化合物がある事を明かにしたのは E. S. Shepherd & G. A. Rankin, H. E. Merwin, E. Wright 氏等 (Z. anorg. allg. Chem., 1910, **68**, 385; ibid., 1915, **92**, 223; ibid, 1916, **96**, 291; Amer. J. Sci., 1915, **39**, 1) であつて，彼等は彼の有名な $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 三成分系の金相學的研究に於て前記4種の化合物を認めて居る。然しながら彼等はカルシウムアルミネートが如何なる化學的性質を持つて居るかに就ては何等觸れて居ない，これに就ては其後少數の學者に依り研究が進められ多少は明かにされたが尙高礬土質のカルシウムアルミネート例へば $CaO\cdot Al_2O_3$ 及 $3CaO\cdot5Al_2O_3$ 等に就ては未だ明かでない點が極めて多い。斯くの如くカルシウムアルミネートそのものゝ研究が充分でないのであるから，カルシウムアルミネートを主體とする融成物の化學的性質に就ては全く不明な部分が多い事は云ふ迄もない。カルシウムアルミネートを主體とする融成物とは其の鑛物組成が4種のカルシウムアルミネートの何れかを多量に含み，これにカルウムシリケート，カルシウムフエライト等を含んで居る樣な融成物である，卽ち CaO，Al_2O_3，Fe_2O_3，SiO_2 等を含む多成分系融成物中 Al_2O_3 及 CaO が Fe_2O_3 及 SiO_2 に較べて多い組成のものと考へて差支へない。こゝに融成物と云ふ言葉を使用したのは特別な理由がある。それは SiO_2，Al_2O_3，Fe_2O_3，CaO，MgO 等を含む熔融物は冶金學の方面では鑛滓又はスラグと稱して居るが，それは金屬製錬の際原鑛石中に含まれて居る不純物の SiO_2，Al_2O_3 等はあまり役にも立たぬものであるからこれを石灰鹽の形にして熔融し貴重なる金屬成分と分離して廢出して居る故鑛滓と稱して居るのであるが，この言葉を本研究の試料に適用す

るのは稍不適當である。卽ち鑛滓なる言葉は鑛石の滓であり，事實多くの場合廢棄されて居る無價値のものである。然るに本研究の場合は特別に有用なる熔融物を造り其の性質並に利用法を研究するのであるから鑛石の滓ではなく，更に又蠟土頁岩の如きアルミナ鑛石を使用する場合は Al_2O_3 成分を目的にして熔融するのであるから尙更鑛石の滓ではない，從てそれを目的にわざわざとかしなしたものであるから融成物と稱するのは當然である。燐酸蠟土鑛に石灰石を加へ電氣爐中で熔融し燐を氣化分離し，燐鐵を爐底に沈下させ，中間にカルシウムアルミネート質の熔融體を得る場合，これを鑛滓と稱するか融成物と稱するかは何れでも差支へなからうが，該熔融體を利用する目的を以て最初から考へてやる時は鑛滓と云はずに融成物と稱する方がよいと思ふ。尙本論文に於ては特に完全に熔融したもの以外に半熔融したもの卽ちシンターしたものも融成物として取扱ふ事にした。

さて前記の如くカルシウムアルミネートを主體とする融成物に就ては從來アルミナセメント關係の研究を除いては殆ど發表されたものがない。從て若しも $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 三成分系又は $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ 四成分系に於て Al_2O_3 及 CaO の多い部分に就てそれが如何なる種類のカルシウムアルミネートを含んで居るか或は又 SiO_2 及 Fe_2O_3 が如何なる形の化合物となつて居るか明かにする事が出來ればセメント化學，耐火物の化學，硝子化學，冶金學等に與へる利益は極めて大なるものがあり，更に余の考へに依ればアルミナ製造化學の方面に與へる利益も甚大であると思はれる。

從來 $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 三成分系の研究は前記 Shepherd, Ranin 氏等の研究が最も厖大なもので其の結果は今尙一般に信じられて居るが，彼等の研究は主として熱分析，鑛物顯微鏡に依り固體溶液，共融點，化合物等を明かにしたもので現在では多々不滿足な點がある，それは彼等が化合物の確認に X 線分析法並に化學的方法を用ひて居ないからである。更に彼等の研究は廣汎なるために微細なる點に行きわたらず從て CaO 及 Al_2O_3 の多い部分特に Al_2O_3 の多い成分のものに就ては充分なる研究が行はれて居ない。從て此の點は充分研究する必要がある。彼等の研究が發表された前後からしてX線分析法が Bragg, Debye 及 Scherrer, Hull 等に依り考案され 1920 年頃より漸次これが固體化學の領域に應用され，眼に見えぬ部分の結晶構造を明かにする事が出來る樣になり，更に 1923 年頃より分析裝置等も漸次發達し其の理論も明かにされて來たため其の應用範圍は非常に擴げられた。

余はここに於て先づ斯く發達したX線分析法を應用し，これに從來の顯微鏡的方法を加味し，更に必要に應じて化學分析法をも利用して前記三成分系，四成分系融成物中 Al_2O_3 及 CaO の多い組成のものの鑛物組成を明かにせんと試みた。$CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 系又は $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ 系融成物の鑛物組成をX線的方法に依り研究した報告はカルシウムシリケートを主體とするポルトランドセメントの鑛物組成の研究には多々あるがカルシウムアルミネートを主體とするものに就て研究した報告は殆ど無い樣である。余は本研究に於て先づ Al_2O_3, SiO_2, CaO, Fe_2O_3 等の一成分系のX線的研究を行ひ，次で $CaO—Al_2O_3$ 系化合物の詳細な研究を行ひ，カルシウムミネートの合成法，光學的性質，X線分析を決定し，更に $CaO—SiO_2$，$CaO—Fe_2O_3$，$Al_2O_3—SiO_2$ の各二成分系並に $CaO—Al_2O_3—SiO_2$，$CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3$ の各三成分系の化合物のX線的研究を行ひ其等の格子面間隔並に廻折線の比較强度を決定し，然る後 $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 系に於てカルシウムアルミネートを主體とする融成物卽ち化學成分に於て CaO 25～60%，Al_2O_3 25～75%，SiO_2 0～25% 範圍の融成物に就て其のX線分析を行ひ，更に鑛物顯微鏡に依る檢鏡，化學分析及組成計算等を行ひ其等を比較研究し，以て各融成物の鑛物組成を決定せんと試みた。次で更に酸化鐵を含むアルミナセメントのX線的研究をも行ひ，其の鑛物組成を研究した。

次に余はカルシウムアルミネート並にそれを主體とする融成物の化學的性質を知らんと欲し先づ水硬性に關

し研究を進めた。そもそもカルシウムアルミネートは水と極めてよく反應し水和物を作る所のセメント的性質を有することは一般に知られて居る。然し4種のカシウムアルミネートが如何なる水硬性を有するかは未だ充分に明かにされて居ない點が多い。特に $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ 及 $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ 等に就ては多々研究の餘地がある。更に一歩進んでカルシウムアルミネートを主體とする融成物の水硬性を知りそれと鑛物組成との關係を求め樣と思へば先づ各二成分系並に三成分系化合物の水硬性を知り次で複雜な組成の融成物の研究を行ふ事が順序であらう。余は其の順序に從ひ先づ4種カルシウムアルミネートの水硬性に關し研究し,次でカルシウムシリケート及カルシウムフエライト等の基礎化合物の水硬性を明かにし,次で $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ 系及 $CaO—Al_2O_3—Fe_2O$ 系融成物の水硬性を研究した。而して本研究に於てはカルシウムアルミネートのみならずカルシウムシリケートを主體とする融成物に就ても比較研究の必要を認め各成分を廣範圍に變化させた融成物に就て研究した,かかる研究は從來殆ど行はれて居ない,僅かに S. Solacoglu 氏 (Zement, 1933, **22** 17. 33) が或る範圍に於て研究して居るに過ぎないが彼の研究は本研究の如く X線的研究と連絡させて鑛物組成と水硬性の關係を論じたものではなく,從て本研究が極めて興味ある事は明かである。さて一般に石灰質セメントはこれを二大別する事が出來る,即ち一はカルシウムシリケートを主體とするポルトランドセメント系統のものであり,一はカルシウムアルミネートを主體とするアルミナセメント系統である。ポルトランドセメントは其の化學成分 SiO_2 19～25%, Al_2O_3 4～10%, Fe_2O_3 1～5%, CaO 60～68%, MgO 3 %以下の範圍にあり,アルミナセメントは SiO_2 0～15%, Al_2O_3 35～65%, Fe_2O_3 0～15%, CaO 35～50%と云はれて居る,即ちポルトランドセメントの成分範圍は極めて狹いのに對しアルミナセメントは極めて漠たるものである,從てアルミナセメントは如何なる組成のものが良いか判然としない。そもそもかかる化學成分範圍は徹底的研究の結果定められたものではなく永年の經驗の結果自然に限定されて來たものである,勿論ポルトランドセメントに就ては前述の樣に多數の研究があり從て範圍も極く狹められて來たのであるが,アルミナセメントに就ては深い研究がないため如何なる化學成分のものがよいか判然として居ない。更にポルトランドセメントとアルミナセメントの中間の組成のものに就ては,非科學的の單なる經驗より見捨てて省みられなかつたのであらうが,近年の發達せる試驗法並に研究方法を以てすれば,これを明かにする事に依りセメント化學に新たなる發達を促す事になりはしまいかと考へられる,更に又 Al_2O_3 が 70～80%もある樣な高礬土質のものの水硬性を研究する事は水硬性耐火セメントへの應用の途が拓けるかも知れぬ。以上の見地より余はこれ等の研究を行ひアルミナセメントとポルトランドセメントの中間には色々の急結性發熱セメントが存在する事を明かにし,更に又高礬土質のカルシウムアルミネートを主體とする部分の水硬性を明かにし,更にアルミナセメントの最良組成を決定し,其の製造法に二つの指針を與へる事が出來た。更にカルシウムシリケートを主體とするポルトランド系のセメントを何とか工夫して其の性質を更に優秀化しこれを出來るだけアルミナセメントの優秀な水硬性に近づける事が出來ぬものかと考へ,種々研究した結果 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, MgO の諸成分に新たに Cr_2O_3 及 Mn_2O_3 の如き特殊成分を添加する事に依りポルトランドセメントの水硬性を一段と優秀にする事が出來る事を發見し,該特殊セメントの徹底的研究を行ひこれとアルミナセメントの比較研究を行つた。

次に余はカルシウムアルミネートをアルカリ溶液を以て處理する時はこれよりアルミナを溶出する事を認め詳細な研究を行つた。外國に於ても,カルシウムアルミネート鑛滓よりアルミナを抽出する考へのある事は特許等に於て見受けられ,又 Pedersen 法と稱する方法が Norway に行はれて居るときくが,それ等に關する詳細なる文獻は殆ど發表されて居ない。此等の點を徹底的に研究する事はセメント化學のアルミナ化學への進展であり,而して其の基礎的研究はアルミニウム工業に與へる利益甚大なるものと考へられる。これがため余は先づ4種のカルシウムアルミネートがアルカリ溶液に如何に作用されるか研究し,アルミナ溶出の機構を明か

にし，次で鑛物組成並に水硬性の判明して居るカルシウムアルミネート質融成物を アルカリ溶液を以て處理しアルミナ，珪酸等の溶出狀態を知り，それと鑛物組成並に水硬性との關係を究明すべく試みた。而して其の研究に依りカルシウムアルミネートを主體とする融成物から純アルミナを製し得る事が 明かになつたので，其の最も效果的な狀件を探究した。次に余は CaO の代りに BaO を以てするバリウムアルミネートに關し研究し，これが水に可溶性なる事を認め，$BaO-Al_2O_3$ 系及 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融成物の水及アルカリ溶液等に對する反應を調べ，カルシウムアルミネートの場合と比較研究すると 同時にアルミナ及バリウム化合物の製造に關する基礎的研究を行つた。CaO と BaO の差が如何になるかは極めて 興味のある所であらう。更にバリウムアルミネートとカルシウムアルミネートの混じた $BaO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系，或は $BaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系，$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系等の研究はカルシウムアルミネートの場合との比較の上から言つても重要になつて來よう。かゝる研究は從來全く行はれた事なく從て其の研究の結果はアルミナ製造化學 に多大の寄與をなし得る事と信ずる。

以上の基礎的諸研究に引續き余は其の應用的研究を行つた。從來本邦にはアルミナ質原料極めて少く從てアルミナセメント工業並に アルミニウム製造工業は過去數年前迄は全く興されなかつた。然るにアルミニウム事業に就ては內外の情勢が是非共國內 に於けるアルミニウム事業の勃興を必要としたため，昭和8年頃よりこれの研究が 試驗時代に入り，其後滿洲の蠟土頁岩及ギリシヤの赤ボートサイトを使用する乾式アルミナの製造法と朝鮮產明礬石よりする アルミナ製造事業が遂に工業化された。然るに其の成績は何分にも本邦獨特の新法であるため技術的に種々の困難性に 直面した，そこへ諸外國に於て既に經驗濟みのバイヤー法の技術が輸入され外國よりボーキサイトを買つて 事業を開始したため，其の優秀性に壓迫され更に國內の情勢が急速なるアルミニウムの增產を要求したため本論文研究の終結する頃昭和 14 年には殆ど多くがバイヤー法に轉換してしまつた。余はこれより早く 昭和6年頃滿洲及北支那には相當多量の蠟土質原料があるものと豫想し更に又沖繩縣及南洋諸島に は多量の燐酸蠟土鑛が埋藏されて居る事に着目し，これ等よりアルミナを抽出すべき研究を着々と行つて居た。而してそれがためには 基礎的研究の大事なる事を考へ前述の如き諸研究に主力を注ぎ漸次カルシウムアルミネートの 諸性諸が判明するにつれ，カルシウムアルミネート法を利用する事に依り兩原料よりアルミナを抽出する事が可能なる事を認めたのである。昭和 11 年北支那冀東地區に Al_2O_3 70～80％もある樣な高蠟土質の粘土が發見され而も其の量は莫大なる事が判明したので，余は直ちに該試料の研究を行つた所，滿洲產の蠟土頁岩と同樣に主體はヂアスポア（$\beta-Al_2O_3\cdot H_2O$）よりなりこれにカオリナイト（$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$ が均密に混じたものである事を認め而も滿洲產のものよりも遙かに高蠟土質のものが多い模樣であつたので，）早速これよりアルミナ抽出の 研究を行つた。然る所蠟土頁岩はボーキサイトと異り苛性ソーダ溶液に殆ど作用され難く從てバイヤー法を適用する事は不可 なることを察知し，蠟土頁岩より先づカルシウムアルミネートに富む融成物を造りそれをアルカリ處理 する事によりアルミナを溶出し得るものと考へた。而して余の基礎的研究に依り，アルミナ溶出率最も良好な組成は $3CaO\cdot 5Al_2O_3$ を主體としこれに $CaO\cdot Al_2O_3$ が少量混じ且つ SiO_2 の少ない高蠟土質の融成物である事が 明かになつて居たので，かゝる融成物を蠟土頁岩より製造する事を研究し，爰に新たに N—A 式アルミナ製造法 を 創案し其の工業的製造試驗を行つた。本法に依れば先づ蠟土頁岩より特殊組成のアルミナセメントを中間に 造りそれをアルカリ處理して純アルミナを製するのである，故に或る意味からすればセメント工業とアルミナ工業は 完全に連結したとも云はれる譯である。從てカルシウムアルミネートを利用するアルミナ製造法は 滿洲北支等の本邦勢力範圍に無盡藏にある原料を使用し得る點に於て斷然重視すべき 必要がある。然しながらアミナ製造化學は日進月步急速の進步途上にあり時々刻々變化を遂げつゝある，從て N—A 式を唯一のものとは考へず，これも漸次改良進步發達し，段々變化して行くものと

考へて居るが，要は N--A 式が生れる迄の基礎的研究が本論文の主核をなすものであつて應用的手段は常に新たなる考案と研究とを必要としよう。其の意味に於て礬土頁岩よりアルミナを採取するには尙バリウムアルミネートにして行ふ方法も考へられ，更に又回轉竈を使用する方法も考へられるので，余は其等に關しても 2，3 の研究を試みた。

次に余は燐酸礬土鑛よりアルミナセメントを造りそれをアルカリ處理してアルミナを製造する問題に關し研究を進めた。燐酸礬土鑛は沖繩縣，南洋諸島に多量に埋藏されて居り其の利用研究は商工省の發明奬勵項目ともなつて居る。余は前述のカルシウムアルミネートの基礎的研究結果を適用し，燐酸礬土鑛より黃燐並に燐鐵を得ると共にカルシウムアルミネート質鑛滓を造りそれを粉碎してアルミナセメントとなし，更に又それをアルカリ處理してアルミナを溶出する方法を考案し其の製造狀件を半工業的に研究し以て工業化の可能性あるや否やを研究した。礬土頁岩の場合は原料中の珪酸は比較的容易に除く事が出來るが燐酸礬土鑛の場合はカルシウムアルミネート中の珪酸を少くする事は稍困難であり且つ又燐酸と云ふ厄介な成分が這入つて居るだけ技術的には相當困難性があるが，それらの問題を徹底的に解決する事は本邦製燐事業並にアルミナ工業に與へる影響も決して少くあるまい。

以上の如く余は本論文に於て基礎的にはカルシウムアルミネートの研究を中心として $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Ee_2O_3$ 系のX線的研究を行ひ，更に水硬性の研究を行ひ，更にアルカリ處理に依るアルミナ溶出の狀態を研究し，融成物の組成と水硬性とアルミナ溶出の關係を明かにせんと試み，應用的には高礬土質粘土類及燐酸礬土鑛よりするアルミナセメント及純アルミナの製造法を研究し，更に附隨して各種新セメントの探究，並に各種の新アルミナ製造法の考案をなし，以てセメント並にアルミナの化學並に工業及び一般化學工業に多少なりとも寄與せんと試みた次第である。

附記　本文は余が過去に於て行へるカルシウムアルミネートに關する諸研究の序論的總說である。

〔雜　　報〕

例　會　記　事

昭和 15 年6月5日午後5時半より第 67 回例會を大阪ビル內レインボーグリルに於て開催致しました。

尙本例會に於て堀內利器先生の送別會並に會員高木外次氏の祝賀會の意味を以て開催致しました。

一同會食後秋山先生の司會に始り小栗會長並に小林前會長より堀內先生に對し多年に亙る御努力に感謝した送別の御言葉あり，續いて先生の答辭あつて後，記念品を贈呈致しました。

その後，第 4 回卒業生高木外次氏が今回學位を授與されましたので同夜，氏の論文に關ずる簡單なる御解說をお願ひ致しました。

會社に居られる氏が斯る物理化學的研究を詳細に御研究せられました事に出席の會員一同，氏の御努力に驚歎且つ敬服させられました。氏の御講演が終つて9時散會致しました。

出席者 52 名　次の如し(敬稱略)(順不同)

堀內利器	高木外次	小林久平	小栗捨藏	武富　昇	
山本研一	山內眞三雄	山口榮一	秋山桂一	宇野昌平	
村井養長	岸　文雄	呂　駟九	金子武次	參成辰雄	
佐藤智久	杉浦　垣	篠原　功	尾立維恒	板倉　昇	
藤好好美	小阪直太郎	竹川裕淑	木村宗成	南　侃	

川端郁太郎	小野 隆	印藤英次郎	金子忠夫	横澤隆夫	
田原利弘	名和野龍雄	稻葉康夫	前島庄司	芝山 正	
竹内敏郎	平 正隆	井川一雄	野元 惇	山田 啓	
森川修治	柴田和雄	崎尾 要	稻垣武彥	小野千冬	
織田宗光	湯地健夫	服部豐二	村瀨 博	兼松貞雄	
栗山秀彌	伊藤正士			（以上栗山記）	

會員異動

第 4 回	臭川敏藏		川崎市下並木 66
	山本繁生		横濱市鶴見區安善町 1 丁目 1
第 7 回	伊藤誠一	（召集解除）	
第 10 回	石關史人		神奈川縣逗子町新宿 2121
	朴元熙		朝鮮京城府苑西町 135 の 9
	石川平七	（召集解除）	豐島區西巢鴨 2 丁目 2400
第 12 回	畑中 申		杉並區方南町 84
第 13 回	柳漢相		滿洲帝國濱江省ハルピン市馬家溝、オリエンタル麥酒工場
	村井資長		千葉縣市川市中山 60
第 15 回	齋藤泰一		門司市大里東口、日糖社宅
第 16 回	芦野 泉	（召集解除）	
	町田欣二郎	（召集解除）	淀橋區早稻田南町 43、高木方
	磯野好治	日立製作所	茨城縣日立市助川、平澤寮內
	米津新松	共和レザー株式會社淀川工場	大阪市西淀川區高見町 1 丁目、同所內
第 17 回	古屋廸男		滿洲國奉天，金子部隊本部
	大森作三		滿洲國東安省東安、西澤部隊鈴木隊
	安井謹吾	（召集解除）	
第 18 回	似鳥次郎		盛岡市吳服町 23
第 19 回	入江 卓		杉並區馬橋 4 丁目、陸軍氣象部甲種幹部候補生第 1 學班
	原田駿一		世田谷三軒茶屋、東部第 13 部隊井橋隊第 1 班
	橋爪惟公		神奈川縣高座郡大野村淵野區、陸軍兵器學校第 1 中隊第 3 區隊
	川久保勇雄		埼玉縣所澤町、陸軍航空整備學校第 2 教育隊第 1 中隊第 1 區隊
第 19 回	遠山正三		埼玉縣所澤町、陸軍航空整備學校第 2 教育隊第 1 中隊第 1 區隊
	中原資郎		茨城縣那珂郡前渡村、陸軍航空通信學校第 4 中隊第 2 班
	木下賤雄		大牟田市大正町 4 丁目、高田莊內
	京都純義		東京府府中町人見、陸軍燃料廠府中出張所內
	穴山光夫		長崎市片淵町 1 の 35 の 71、田中壽賀方
	筒井 傳		
第 20 回	部坂恒夫		橫濱市鶴見區生麥町 1520、眞田國義方
	御所讓吉		吳郵便局氣付、軍艦扶桑第一士官次室（海軍造機中尉）
工業經營分科			
第 3 回	秋山悌四郎		東京市大森區雪ケ谷町 663、松澤方
有志會員	小倉美代子		東京市杉並區高井戶 2 の 26
學生會員	森下 久		東京府武藏野町吉祥寺本田北 176、能澤莊

會員訃報

白須　　登氏　第2回卒業生　昭和15年6月12日逝去せらる
上羽　平八郎氏　第10回卒業生　昭和15年7月2日逝去せらる
田原　利弘氏　第3年學生　昭和15年9月11日逝去せらる
茲に謹んで哀悼の意を表す。

昭和15年見學旅行記事

關西九州班

引率者　山內眞三雄先生

學生　市川義雄。印藤英次郎。苫米地和雄。岡部辰之助。川端郁太郎。竹川裕淑。竹內孝。三宅正。
前島庄司。長澤幾。武田貞親。鴛淵誠男。

7月10日(水)

京都驛前9時集合

午前　第一工業製藥株式會社見學。

午後　高山耕山陶器株式會社見學。

京都驛前鳥居樓に一泊。

7月11日(木)

午前　高槻の京大化學研究所見學。後大阪に入る。

午後　大阪市立工業研究所，朝日新聞大阪社見學。

6時より北濱のグルマンにて應化先輩に依る歡迎會出席。

散會後六甲に向ふ。六甲ハウス宿泊。

7月12日(金)

午前　神戸ダンロップゴム株式會社工場見學。

午後　日產農林兵庫マッチ工場見學。

山陽電鐵にて明石に入り鳳栖園に宿泊。

7月13日(土)

午前　山陽電鐵にて高砂着，日本砂鐵工業株式會社工場見學。同夜嚴島。かめ福旅館宿泊。

7月14日(日)

嚴島，錦帶橋を見物，直ちに西下。下關山陽ホテルに於ける關門早稻田會の歡迎會にのぞむ。岡村旅館に宿泊

7月15日(月)

林兼冷凍工場　船渠見學。九州に渡り，大里の櫻ビール株式會社，德永ガラス株式會社見學。

小倉に入り應化先輩によるライオンに於る歡迎會出席。

高尾屋旅館に宿泊。

7月16日(火)

日本製鐵八幡工場見學。夕二日市に入り海玉館にて解散會を催し同所に宿泊。

7月17日(水)

各自歸路につく。

各地歡迎會御出席先輩芳名，(順不同，敬稱略)

大 阪

城口龜吉，荒木宗策，前田治，東昌夫，矢倉龜二郎，藤井平三，宮下邦三郎，山本貴之助，後藤勝三，鴻田道治，內山良治，田中秀男，福島巖二，荒川昌文，岡久隆雄，米津新松，高木智雄，浮船嘉彥，藤崎四郎，鎭目達雄，平地成一，淺野佐世保，以上應化先輩。

下 關

廣瀨玄親，牧親彥，吉井敏夫，以上應化先輩

榎本三郎，中部義吉，牧田長三郎，富成卯吉，日高民世，佐賀山松吉，幡本廣中，沖本義雄，大曲太郎清水岩藏，以上校友。

小 倉

廣瀨玄親，木村規郎，牧親彥，長濱弘，澤山源太郎，茂呂定男，吉井敏雄，野崎勝豐，大島舜，宮武和海，野崎稚太，以上應化先輩。

敬……見學の便宜を與へられた諸會社並びに各地に於ける校友，先輩の御厚誼に對し紙上より重ねて謝意を表する。(鴛淵記)

北海道班

引率者 石川平七先生

學 生 金子，横澤，近藤，木村，南，砂原，岩崎

7 月 11 日(木)

午後 1 時 20 分函館驛集合，洞爺湖へ向ふ。同所一泊。

7 月 12 日(金)

午前 7 時 20 分洞爺湘發，9 時 56 分輪西着。日本製鐵輪西製鐵所見學。午後日本製鋼所を 先輩鈴木爲次郎氏(機 3 回卒)の御案內にて見學。午後 3 時 45 分母戀發，4 時 52 分登別溫泉着，第二瀧本館一泊。

7 月 13 日(土)

午前 10 時 25 分登別發，12 時若小牧着。午後王子製紙見學。苫小牧富士館一泊，同夜伊藤氏(建卒)來訪

7 月 14 日(日)

午前 8 時 15 分山線にて支笏湖へ行く。午後 5 時 51 分苫小牧發。

7 月 15 日(月)

朝帶廣着。午前酪聯工場見學，午後北海道製糖見學。午後 4 時 3 分帶廣發，午後 10 時 28 分弟子屈着。長生閣一泊。

7 月 16 日(火)

午前 7 時弟子屈發，阿寒湖着。阿寒湖莊一泊。

7 月 17 日(水)

阿寒湖發，午前 10 時 59 分野付牛着。午前北聯薄荷工場及び 北海道農事試驗場見學。午後 3 時 5 分野付牛發，4 時 47 分上生田原着。北ノ王鑛山北の王クラブ一泊，前採治教授三宅先生の大歡迎を受く。

7 月 18 日(木)

午前金山見學。午後 0 時 53 分上生田原發，4 時 43 分上川着。層雲閣一泊。

7 月 19 日(金)

午前 10 時 30 分層雲峽發，午後 4 時 50 分札幌着。山形屋一泊。

7 月 20 日(土)

齋藤氏(應6回卒)の御案内にて，北海道工業試驗場，農事試驗場見學。午後大日本麥酒札幌工場，齋藤氏の北海道ガス會社見學。午後6時 55 分定山溪着。鹿ノ湯クラブ一泊。

7 月 21 日(日)

朝 解 散

附記 見學の便宜を與へられた諸會社並びに旅行中色々御世話になつた 各地の校友，先輩各位に對しては紙上より謹みて謝意を表す。(岩崎記)

寄 贈 圖 書

東京工業試驗所報告	第 35 回	第 1～3 號	東京工業試驗所
大阪工業試驗所報告	第 21 回	第 1～5 號	大阪工業試驗所
九州帝國大學工學彙報	第 15 卷	第 1～4 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 9 卷	第 4～8 號	東京工業大學
商工省燃料研究所報告	第 號		商工省燃料研究所
海軍燃料廠技術雜報	第 279 號		海軍燃料廠
工業化學雜誌	第 43 編	第 6～9 號	工業化學會
日本化學會誌	第 61 帙	第 4～8 號	日本化學會
理化學研究所彙報	第 19 輯	第 4～7 號	理化學研究所
化學工業時報	第 15 年	第 18～38 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第386～390號		日本ポルトランドセメント同業會
セメントコンクリート道路	第 61 號		同 會
コンクリート叢書	第 36, 37 號		同 會
電氣化學	第 8 卷	第 6～9 號	電氣化學協會
石油時報	第 15 年	第 4～7 號	日本石油株式會社
色材協會誌	第 14 卷	第 4～7 號	色材協會
染織	第144～148號		染織文化社
染料塗料工業藥品新報	第344～348號		染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁	第490～499號		塗工の魁新聞社
小川香料時報	第 13 卷	第 5～9 號	小川商店
纖維素工業	第 19 卷	第 3～8 號	纖維素協會
帝人タイムス	第 15 卷	第 5～9 號	帝國人造絹絲株式會社
日本蠶絲總覽	第 11 卷	第 5～8 號	蠶絲科學研究會
日本農藝化學會誌	第 16 卷	第 5～9 册	日本農藝化學會
日本護謨協會誌	第 13 卷	第 4～7 號	日本護謨協會
化學評論	第 6 卷	第 5～9 號	化學評論編輯部
農村工業	第 7 卷	第 5～9 號	農村工業協會
レーヨン・エーヂ	第 7 卷	第 5, 6, 8, 9 號	レーヨン・エーヂ社
纖維工業會誌	第 6 卷	第 4～8 號	纖維工業學會
纖維文獻集	第 4 卷	第 5～9 號	纖維文獻刊行會
電氣試驗所彙報	第 4 卷	第 5～9 號	遞信省電氣試驗所
化學機械	第 4 卷	第 2 號	化學機械協會
燃料協會誌	第 19 卷	第211～215號	燃料協會
日本印刷學會誌	第 7 卷	第 4～6 號	日本印刷學會
大日本窯業協會雜誌	第 48 集	第569～573號	大日本窯業協會
纖維工業試驗所彙報	第 8, 9 號		商工省纖維工業試驗所

舍密	第 6 卷	第 4～7 號	舍密社
日立	第 3 卷	第 6～9 號	日立評論社
治療藥報	第454～458號		三共株式會社
洗濯化學研究所所報	第 14 號		白洋舍
特許公報	第255～274號		滿洲國特許發明局
臺灣技術協會誌	昭和 15 年	第 6 號	臺灣技術協會
道路	第 2 卷	第 5～8 號	日本道路技術協會
日大醫學雜誌	第 4 卷	第 2 號	日本大學醫學會
火藥協會誌	第 2 卷	第 1 號	火藥協會
鑛工滿洲	第 1 卷	第 6,7,8 號	滿洲鑛工技術員協會
印度の印象	1 部		第一工業製藥株式會社
陶磁器試驗所報告	第 21 號		陶磁器試驗所
Annali di Chimica Applicata vol. 30 Fase 3～7			Associazione Italiana di Chimica
Journal of the Franklin Institute vol. 229 No.4～6			The Franklin Institute of PA.
Chemical & Metallurgical Engineering vol. 47 No.3～8			應用化學科第 19 回卒業生
Industrial & Engineering Chemistry. vol. 2 No.5～8			The American Chemical Society

編 輯 後 記

本年は紀元 2600 年に當る眞に記念すべき年である。神武天皇 御東征を了へられ 御卽位されてから悠久實に 2600 年，眞に萬邦無比の輝く歷史の中に生を享けた我々日本人の幸福は何物にも 譬へられない。今や我が國は世界の大動亂の中に在り，非常時局下に國民總てが重大な決意を以て事に當るの覺悟を 爲さねばならぬ時期に在ることは皇紀 2600 年に一層の意義を感ずる。

本年初頭に早稻田應用化學會に於て此の有意義な年を記念すべき 2～3 の事業を計畫したが 時局の重大性益々加ふるに至り，多くはその實行を中止した。本會報に於ても 10 月刊行の第 45 號を特別增大號とする可成り大きな計畫をして見た。然し之も用紙の關係から玆に出來上つた樣な縮減されたものとなつた。

本特輯號は講義 5 編を集めたものである。近年の純正化學並びに工業化學の進步は誠に著しいものであるが之等を常に識る事はその從事する事業の如何に拘らず廣く化學工業人に極めて重要な事であらう。本號に揭載の講義はその極く一部に過ぎないが我が會員諸兄に何等かの參考となるものと信ずる。

本號から次の樣な用紙節約の方法を實施した。會員諸兄の御諒承を請ふ次第である。(1) 廣告の廢止 (2) 活字の縮小，(3) 附錄(會員消息欄) の廢止 (4) 發行部數の縮減。以上によつて從來より用紙を約 3 割 2 分減少することになる。廣告の廢止は本會の財政に可成り影響するから各方面の會社へ從來寄贈してゐた分を中止して御希望の會社は本會の會員 (有志會員年 6 圓) に入つて戴く樣に變更せざるを得ない樣になつた。旣にその樣に從來の寄贈先に御諒解を得たが猶會員諸兄の御力添へを願へれば幸である。 (宇 野)

（禁無斷轉載）

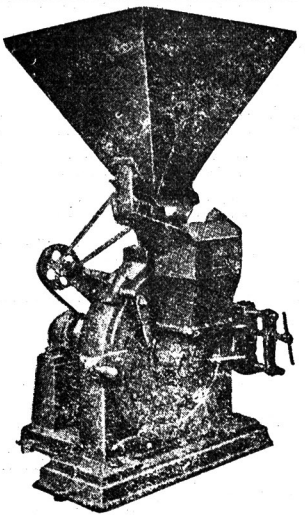
昭和 15 年 12 月 13 日印　刷
昭和 15 年 12 月 18 日發　行

編輯兼發行人　早稻田大學理工學部應用化學科內　宇野昌平
印刷者　東京市神田區美土代町 16　島連太郎
印刷所　東京市神田區美土代町 16　三秀舍
發行所　東京市淀橋區早稻田大學理工學部應用化學教室內　早稻田應用化學會

電話 牛込 513（應用化學教室呼出しのこと）　振替口座東京 62921 番

本誌廣告扱所　東京市神田區錦町 1 の 6　富源社　電話神田(25)2774 番
廣告料　1 頁　金參拾圓以上（寫眞版、凸版，木版等は實費申受く）

四號粉碎機（十五馬力）



特許、實用新案

マキノ式粉碎機

並に

空氣分離裝置

用途廣汎

礦鑛石・燃料・藥品
食料品・飼料・肥料

萬能槇野式粉碎機　M　最古ノ歷史最新ノ機構

槇野鐵工所

東京市本所區錦糸町一丁目八番地
電話本所 (73) 三四七三・九七五二番
振替口座東京三七〇三八番