(昭和 31 年 8 月 8 日 受 理)

燐硝混酸中の縮合燐酸の挙動と硝酸纖維素の硝化度*

旭化成工業株式会社延岡工場 大川 禎三・早乙女和雄

POLY-PHOSPHORIC ACID IN $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ -MIXED ACID AND ITS INFLUENCE ON DEGREE OF NITRATION OF CELLULOSE NITRATE

By Teizo Okawa and Kazuo Saitome

(Asahi Kasei Kogyo Co., Ltd. Nobeoka, Japan)

Behaviour of poly-phosphoric acids in the nitrating mixture containing $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ and their influence on the degree of nitration of cellulose nitrates were investigated.

- (1) It is not proper to estimate $\text{H}_2\text{O} \%$ in the $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$ mixtures simply based on $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$.
- (2) Composition of the mixed acids varies slowly owing to the production of poly-phosphoric acids and it requires about 4 days to reach the equilibrium.
- (3) Comparing the Dolmetsch's, Staudinger's and Mitchell's nitrating mixed acids for *DP* determination, Mitchell's is most preferable.

(Received 8. 8. 1956)

I. 結 言

硝酸纖維素のアセトン溶液の $[\eta]$ は硝化度によって変化し、従ってそれより Staudinger 粘度則により算出した重合度も異なることは既報¹⁾の通りであるから、重合度測定用硝化混酸としては、硝化の条件が同一であれば常に一定の高硝化度を与えるものであることが望ましい。

一般に P_2O_5 を加えた燐硝系混酸で纖維素を硝化する場合、見掛けの組成が同一であっても、必ずしも同一硝化度を与えない。たとえば次の例がある。(第 1 表)²⁾

第 1 表 硝化物の窒素含有量と硝化酸作製法

研 究 者	N %	硝化酸作製法	硝化条件
Krauz & Blechta	12.93	85.4% H_3PO_4 に計算量の P_2O_5 を加える。	20°C, 1時間
友 成 九 十 九	13.91	89% H_3PO_4 に計算量の P_2O_5 を加える	20°C, 20時間
Ekenstam	14.00	85% H_3PO_4 を 210°C で長時間加熱後冷却	0°C, 10分間、次に 16°C に加熱 3.5 時間あと冷却
Berl & Rueff	14.04	96.82% H_3PO_4 にわずかの P_2O_5 を添加	19±1°C

* 本報を「硝化法による纖維素重合度測定の際の硝化度の影響」第 5 報とする。

また、混酸調製後の経過日数によっても硝化度が異なる。著者の実験例によれば Staudinger 組成の混酸 [HNO_3 ($d=1.52$) 6 部, H_3PO_4 (91%) 5 部, P_2O_5 4 部] を用いて精製リンターを 20°C で 5 時間硝化したもの保存日数と硝化度の関係は第 2 表のようであった。混酸は約 20°C の冷暗所に貯蔵した。

第 2 表 混酸保存時間と硝化度

保 存 時 間	N %
完溶均一溶液となつてより 12 時間	13.63
" 36 "	13.74
" 60 "	13.84
" 170 "	13.84

W. J. Alexander and R. L. Mitchell³⁾は「硝化法による纖維素重合度測定法の研究」において、その推奨する燐硝混酸 (90%, HNO_3 1000g, P_2O_5 404g, 計算組成としては、 HNO_3 64%, H_3PO_4 26%, P_2O_5 10% となる) で標準パルプを 20°C で 20 分間硝化し、Staudinger 粘度式より重合度を算出しているが、使用する混酸の調製後の経過日数によって、得られる重合度が第 3 表の如く異なることから、この混酸の使用は調製後少くも 3 日以後、数週間内に行うことを奨めているが、その算出重合度の異なる原因についてはならぬ触れておらない。

著者は以上のように見掛けの組成が同一でも硝化度の異なる原因は、 P_2O_5 と水との反応が単純に $\text{P}_2\text{O}_5 +$

第3表 混酸の経過日数と測定重合度

経過日数(日)	重合度	経過日数(日)	重合度
1	1010	44	1150
2	1085	51	1160
3	1120	65	1120
4	1150	73	1130
8	1140	83	1115
16	1160	90	1085
23	1160	100	1080
30	1160	107	960
37	1150		

$3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ のみでなく、その反応条件によってピロ、トリ、メタ磷酸等の種々の縮合磷酸が生成し、それがまた、時間の経過と共に変化して平衡にまで変移する。すなわち真の組成が単純な計算組成と異なることに原因すると考え、磷酸組成を $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 中の $\text{P}_2\text{O}_5\%$ で類別し、種々の組成の磷酸系混酸を調製し、平衡に達するまでのそれら混酸中に存在する各種磷酸を分析定量して真の組成を求め、硝化度の差異が混酸中に存在する水分量によることを明らかにした。

また、これらの知見を重合度測定用の磷酸系混酸に適用して、一定の高硝化度を与える条件を求めると共にその根拠を考究した。

II. 実験1 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$ 系の平衡組成

(1) 混酸の分析方法

各種の縮合磷酸の分析法については近年種々の方法が提出されているが、ここでは R. N. Bell¹⁾の方法によった。また、メタ磷酸の分析は L. T. Jones²⁾によった。以下操作の概要を述べる。

混酸試料 0.5~1g を濃酸ピペットに精秤し、氷冷した NaOH 稀薄溶液に攪拌しながら加え、フェノールフタレンに呈色する程度にする。100cc に希釈し、0.2N HCl で pH 3.8 に合わせる。次に pH 3.8 に調製した $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.5% 溶液 70cc を加え、遊離される H_2SO_4 を 0.1 N NaOH で再び pH 3.8 まで滴定する。ピロ磷酸は $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として沈澱し、沈澱量の多い場合は再沈澱せしめて濾過し、よく蒸留水で洗滌した後、焼いて $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として秤量する。

トリ磷酸は 0.1 N NaOH の消費量よりピロ磷酸に要した量を差引いて求める。

この実験で pH の調製には Beckmann のガラス電極 pH メータを使用した。

(計算)

$$\text{g. Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.584 = \text{g. H}_4\text{P}_2\text{O}_7$$

$$\text{ " } \times 65.5 = \text{cc. 0.1 N NaOH due to pyrophosphate}$$

Balance of titration :

$$\text{cc. of 0.1 N NaOH} \times 0.0181 = \text{g. H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$$

なお、このトリ磷酸に関する係数は実験係数でこの方法にのみ適用される。

メタ磷酸の分析は Jones 法²⁾により行ったが、この実験範囲の組成では検出されなかった。

オルト磷酸の分析は Bell¹⁾は Fiske and Subbarow³⁾によるモリブデンブルー比色法を用いている。この実験組成範囲内では Bell の $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 系組成図⁴⁾および予備実験より考え、ヘキサメタ磷酸あるいは組成不明の磷酸は存在しないものとして、使用した H_3PO_4 、 P_2O_5 の量よりオルト磷酸を算出した。

(2) 試 料

a) 混酸の調製

98.2% HNO_3 、86.5% H_3PO_4 および P_2O_5 よりおのの所要の量を次の如く混合する。攪拌装置を付し、冷水で冷却しながら磷酸に P_2O_5 を徐々に加え、 P_2O_5 が溶解すれば硝酸を加え混合後、冷却しながら攪拌を続け完溶後ガラスフィルターで濾過し、密栓し約 20°C の冷暗所に保存した。

試料 A は調製後 1 日後、他は 30 日後分析した。また、精製リンターの硝化は混酸分析と同時にを行った。

b) リンターの硝化

精製リンター (αセル 98.9%、銅価 0.14、樹脂分 0.08%) を混酸倍量 100、20°C で 4 時間硝化した。硝化後冷水にて洗滌、メタノールにより安定化した。

N% はルンゲ・ナイトロメータで測定した。

(3) 実験結果

9 種類の混酸について実験し、その結果を第 4 表に示した。

試料 1~8 は 30 日経過したもので一応平衡に達していると考えられるが、試料 A は 1 日後のものであり、そのため第 4 表より明らかな如く、同一配合組成の試料 1 と比べると、ピロ、トリ磷酸および水分が異状に大きな値を示している。これは磷酸の組成が時間と共に変化していることを示している。

$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ として計算すると $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ では 72.44% P_2O_5 で H_3PO_4 (100%) となり、それ以上では水分は零であるが、第 4 表の実測組成に示す

III. 実験II $P_2O_5-H_2O-HNO_3$ 系混酸 の時間的变化

実験 I より混酸組成が時間的に変化することが考えられるので次の混酸を用いて組成の時間的变化と硝化度との関係を求めた。

(1) 混酸の種類および保存

99.6% HNO_3 と 80.0% H_3PO_4 および P_2O_5 を用いて次の2種類の混酸を調製し、半日より約2週間にわたって組成の変化と精製リンター硝化物の硝化度を追求した。混酸の調製法、保存、硝化法等は前述実験 I と同様である。

混酸 A P_2O_5 72.5%, 磷酸 : 硝酸 = 1 : 1

混酸 B P_2O_5 78.0%, 磷酸 : 硝酸 = 5 : 4

両混酸とも計算では水分は零である。

(2) 実験結果

第5表および Fig. 3 に示した。

第5表および Fig. 3 よりみるに混酸組成は調製後初期の間は相当変化し、これにともなって硝化度も変化している。 P_2O_5 % の低いものは実験 I と同様計算上は無水であっても、実測組成中には遊離水分が存在することがあり、このために硝化度が低下するのは既述の通りである。 P_2O_5 78 % の B 混酸においても調製初期では混酸中に少量の水分が存在し、そのために硝化度が上らないのではなかろうか。

Fig. 3. Aging of mixed acids A and B

第5表 混酸組成の時間的变化と硝化度

試料番号	P ₂ O ₅ -H ₂ O系の実測組成(%)				混酸中の水分硝化度	
	H ₃ P ₂ O ₇	H ₃ P ₃ O ₁₀	H ₃ PO ₄	H ₂ O	%	N %
A - 0.5 day*	13.4	4.2	80.4	2.0	1.0	13.54
A - 1.5 "	10.8	4.6	83.3	1.4	0.7	13.63
A - 3.5 "	6.3	1.9	90.8	1.0	0.5	13.66
A - 6.5 "	4.8	2.0	92.2	1.0	0.5	13.68
A - 13.5 "	4.5	1.6	93.2	0.7	0.3	13.72
B - 0.5 "	45.9	8.1	—**	—**	—**	13.67
B - 1.5 "	44.3	7.9	—	—	—	13.70
B - 3.5 "	42.7	7.2	—	—	—	13.78
B - 6.5 "	42.5	5.8	—	—	—	13.83
B - 13.5 "	42.1	5.6	—	—	—	13.83

(注) * A-0.5 day は混酸 A の 0.5 日経過したものを示す。以下これに準ず。

**混酸 B では unidentified phosphoric acid (Fig. 2 参照) の存在のためか、水分、オルト磷酸の算出が困難であった。

時間的变化は P_2O_5 % の多いほど、変化は少ない。また、ほぼ平衡に達するまでの期間は混酸の配合組成、調製法によって異なるであろうが、この実験では約 4 日以降では一定組成になっている。このことは緒言で引用した Alexander and Mitchell⁹⁾ が重合度測定結果より調製後 3 日以降のものの使用をすすめていることとほぼ合致する。

VI. 考 察

緒言で述べた、磷酸系混酸による繊維素の硝化度が各研究者により相違のあること、混酸調製後の経過時間によって得られる硝化度や重合度が変化すること、これらの現象は前記の実験 I, II で明らかにしたように、混酸中に生成する縮合磷酸の挙動を明らかにしてはじめて了解されるところである。

(1) $P_2O_5-H_2O$ 系と $P_2O_5-H_2O-HNO_3$ 系の平衡組成の相違について

前述 Fig. 2 に Bell の

第4表 混酸組成と硝化度

試料 番号	混酸配合組成 (g)			硝 比	P ₂ O ₅ -H ₂ O	P ₂ O ₅ -H ₂ O 系の実測組成 (%)				混酸中の水分	硝化度 N %
	HNO ₃	H ₃ PO ₄	P ₂ O ₅	a) H ₃ PO ₄ /HNO ₃	b) P ₂ O ₅ %	H ₃ PO ₄	H ₄ P ₂ O ₇	H ₅ P ₃ O ₁₀	H ₂ O	c) %	
	(98.2%)	(86.5%)									
A	104.5	78.0	23.5	103/103	70.1	76.2	11.5	5.4	6.9	3.5 (1.7)	13.35
1	104.5	78.0	23.5	103/103	70.1	96.6	痕跡	痕跡	3.4	1.7 (1.7)	13.56
2	104.5	69.8	28.8	100/103	72.5	88.8	6.5	3.4	1.3	0.6 (0)	13.63
3	104.5	64.5	32.1	98.5/103	73.6	78.5	14.4	6.2	0.9	0.4 (0)	13.67
4	104.5	61.5	33.8	97.2/103	74.3	72.6	22.3	4.7	0.4	0.2 (0)	13.70
5	104.5	61.5	34.8	98.2/103	74.7	66.3	29.5	3.8	0.4	0.2 (0)	13.72
6	104.5	61.5	36.8	100/103	75.2	62.3	32.4	5.0	0.3	0.1 (0)	13.75
7	104.5	61.5	39.8	100/103	76.0	57.5	36.8	5.7	0	0 (0)	13.79
8	104.5	61.5	43.8	107/103	76.9	51.1	42.2	6.7	0	0 (0)	13.81

(注) a) P₂O₅もH₃PO₄として計算したもの。

b) Bellの組成図と比較を便ならしめるため、HNO₃(100%)を除外して残部をP₂O₅-H₂O系で表わしたときのP₂O₅%

c) カッコ内はP₂O₅+3H₂O=2H₃PO₄として計算したときの計算値。

Fig. 1 N% of nitrated linters and H₂O% in mixed acids v. s. P₂O₅% in HNO₃-H₃PO₄ mixed acids

如く、この実験例ではP₂O₅ 76%付近で水分は零になっている。

硝化度はFig. 1に示す如くP₂O₅の増加、すなわちこれに伴う水分量の減少と共に増加している。このことは硝酸系混酸の硝化においては含有水分量の硝化度に与える影響は硫酸系混酸の場合と趣を異にし、水分量の増加と共に硝化度は低下する実験結果⁵⁾と一致する。

次にP₂O₅-H₂O系につ

いてのBell⁵⁾の実験結果と著者の得た第4表の結果とをFig. 2に示した。

ピロリン酸の組成をみると、著者の実験ではP₂O₅ 76%付近より以上ではBellの組成と一致しているが、それより低濃度ではBellのそれよりも大きく約2倍に出ている。トリリン酸はやや少ない。

このようにBellの組成と多少異なるのはHNO₃の存在によるものであろう。この点については後で触れることとする。

注目すべきはP₂O₅ 72.5%において(試料2)ピロ、トリリン酸合わせて10%、オルトリン酸約89%で水分が1.3%もあることである。このようにP₂O₅-H₂O-HNO₃系においては、単にP₂O₅+3H₂O=2H₃PO₄として混酸組成(とくに水分)を考えるのみでは十分でない。

Fig. 2 Composition of P₂O₅-H₂O- and P₂O₅-H₂O-HNO₃

得た $P_2O_5-H_2O$ 系組成と著者の得た $P_2O_5-H_2O-HNO_3$ 系組成とを掲げておいた。 $P_2O_5-H_2O-HNO_3$ 系組成は、その調製法によって多少の差異は生ずるであろうが、この Fig. 2 を見るとピロ磷酸の量において、 P_2O_5 76% 以下では $P_2O_5-H_2O$ 系の約2倍であり、これともなつてオルト磷酸は減少している。第4表よりみるにこの $P_2O_5-H_2O-HNO_3$ 系では P_2O_5 76% 以上で水分が零になっている。これより $P_2O_5-H_2O-HNO_3$ 系では水分の存在しない P_2O_5 % 以上では $P_2O_5-H_2O$ 系と組成はほぼ一致するが水分の存在する範囲では HNO_3 の存在のため、ピロ磷酸→オルト磷酸への移行が阻止されて平衡しているかの観がある。

磷酸根 PO_4^{3-} はメジウムの酸性度によって種々の縮合形態をとり、酸性が強いほど高級縮合物に移行する¹⁰⁾。従つて硝酸が組成の平衡に関与することは考えられる。すなわち多少水分の存在する状況では硝酸は一部は真酸 (HNO_3) となり、その酸性のためピロ磷酸のオルト磷酸への移行が阻止され、 P_2O_5 % の多い水分のないところでは硝酸は偽硝酸 ($HO \cdot NO_2$) として存在し組成の平衡にはあまり関与しないのではなかろうかと考えられる。

V. 重合度測定用混酸について

重合度測定用混酸としては H. Staudinger¹¹⁾, H. Dolmetsch¹²⁾, R. L. Mitchell¹³⁾ の提案のものが広く用いられている。それらの組成は第6表に示した。この表では前記の第4表、Fig. 2 と対比の便のために、 HNO_3 を除いた残部を $P_2O_5-H_2O$ で表わした。

これよりみると Staudinger と Dolmetsch の混酸はほとんど同一組成である。Mitchell のものは P_2O_5 が 1% 彼等のものより低い、 $P_2O_5-H_2O$ 組成では大差がない。ただ大きく異なるのは磷酸と硝酸の比率であ

Fig. 4 Rates of nitration with various H_3PO_4/HNO_3 ratio acids

第6表 重合度測定用混酸組成

	HNO_3	H_2O	P_2O_5	硝化温度	硝化時間
Staudinger	66	19	81	0°C	12 hr
Dolmetsch	65	19	81	20°C	1 hr
Mitchell	180	20	80	20°C	20min

る。前2者の磷酸比が約1.5で磷酸の多いのに反し、Mitchell 混酸のそれは約0.5で硝酸分が多い。

これらの3つの混酸はともに P_2O_5 が80%以上であるから平衡状態では水分は存在しない。そのため硝化平衡時においては硝化度は同じであろうが、混酸粘度が異なるためそれによる反応速度の差は当然予想される。

著者はさきに99.4% HNO_3 , 99.8% H_3PO_4 を用いて磷酸比の異なる次の混酸でリントナーを硝化し (混酸倍量100, 20°C) その反応速度を比較した。混酸は調製後7日後のものを使用した。混酸組成および硝化曲線はそれぞれ第7表および Fig. 4 に示した。

Fig. 4 にみる如く H_3PO_4 が増加すると硝化速度は著しく低下する。これは混酸の粘度が第7表に示す如く急激に増加しているためと考えてよかろう。それは、ここに用いたような無水に近い混酸での硝化反応はともにフィブリル不均一的に進行するであろうから¹¹⁾,

Fig. 5 Rates of nitration of Dolmetsch and Mitchell type mixed acid

混酸の組織内への滲透速度に支配されることが大きいからである。

第7表 磷硝比の異なる混酸

混酸 番号	混酸組成 (%)			$\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HNO}_3$	粘度(25°C) センチ・ ボイズ
	H_3PO_4	HNO_3	H_2O		
I	79.2	20.6	0.3	4	43
II	65.4	35.2	0.3	2	17
III	49.6	50.0	0.4	1	8
IV	33.1	66.5	0.4	$\frac{1}{2}$	3
V	26.4	73.1	0.5	$\frac{1}{3}$	2
VI	20.5	78.9	0.6	$\frac{1}{4}$	1

また、著者はそれぞれ、DolmetschおよびMitchellの組成による混酸でリンターを硝化し、その硝化速度比較した。その結果をFig. 5に示した。

Fig. 4, 5の如く反応速度よりみれば硝酸の多い混酸のほうが良いが、あまり多いと混酸が不安定になり保存中に分解する心配があり、また、混酸中の亜硝酸の増加による硝化中の被硝化物の崩壊も懸念される。R. L. Mitchellによれば彼の提案する組成より硝酸の多いところで重合度は低く出ている³¹⁴⁾。

著者は以上の観点から前述の3種の混酸ではMitchell混酸が良いと思われる。ただし調製後3日以後数週間以内に使用するほうがよいのは既述の通りであ

る。

VI. 結 語

(1) $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$ 系の真の組成は縮合磷酸の生成のため単純に $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ として計算したのみでは不十分である。

(2) $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 系で、 P_2O_5 72.44%で計算上は水分は零となるが、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$ 系の実験では P_2O_5 76%までは水分が存在し、このために硝化度は低下する。

(3) $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$ 混酸は調製後その組成が徐々に変化し、約4日でほぼ平衡に達する。このため、これら混酸による硝化度も

徐々に増加し一定値に落着く。このことは重合度測定の際、硝化度により $[\eta]$ が異なるから注意すべきことである。

(4) 混酸粘度による硝化反応速度の面よりみて、重合度測定用混酸としては従来提案されている中ではMitchell混酸が良いと思われる。

文 献

- 1) 大川禎三; 本誌 9, 226, 280 (1953)
- 2) 渡辺貞良; 硝化綿工業 p. 140 (1953) 硝化綿協会
a. Krauz & Blechta; *Centralbl.* II, 992 (1927), *Chem. News*, 1, 17 (1927)
b. 友成九十九; 工化, 39, 730 (1936)
c. Ekenstam; *Cellulose Lös. im miner. Säuren* (1935)
d. Berl und Rueff; *Cellulosechem.*, 12, 53 (1931)
- 3) W. J. Alexander & R. L. Mitchell; *Anal. Chem.*, 21, 1497 (1949)
- 4) R. N. Bell; *Anal. Chem.*, 19, 97 (1947)
- 5) R. N. Bell; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1464 (1948)
- 6) L. T. Jones; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 536 (1942)
- 7) C. H. Fiske and Y. J. Subbarow; *J. Biol.*

Chem., 66, 375, 400 (1925)

8) Krauz und Blechta; 上記 1)-a; *Berl u. Rueff*
の論文 1)-d に引用あり

9) 大川禎三; 『燐硝系混酸による纖維素の硝化に
関する研究』

(未公表)

10) L. F. Audrieth & R. N. Bell; *Inorganic*
Syntheses, Vol. III, p. 85~96, p.100~103(1950)

11) H. Staudinger & R. Mohr; *Ber.*, 70, 2299
(1937)

12) H. Dolmetsch und F. Reinecke; *Zellwolle*,
224 (1937)

13) 渡辺貞良; 硝化綿工業, p. 113~119 (1953)

14) R. L. Mitchell; *Ind. Eng. Chem.*, 38, 843
(1946)

32年3月毛紡績部門生産高(単位 千封度)

(出所) 通産省調査統計部

品 名			梳 毛 式 糸			紡 毛 式 糸		
			3 月	1~3月累計	前年累計比	3 月	1~3月累計	前年累計比
毛	純	織 糸	8,576	24,016	145.1%	5,022	14,035	145.8%
		メリヤハ 糸	1,890	5,634	119.9	215	596	82.9
		手 編 糸	1,650	4,806	123.0	5	11	140.2
		モシヤ 糸	—	—	—	13	18	195.0
		計	12,116	34,455	137.0	5,254	14,661	141.4
	混	織 糸	916	2,452	109.8	2,941	8,859	87.1
		メリヤス 糸	173	544	122.2	246	684	70.7
		手 編 糸	21	78	92.9	—	—	—
		計	1,110	3,073	111.3	3,186	9,543	85.6
	糸	織 糸	9,492	26,467	140.9	7,962	22,894	115.6
		メリヤス 糸	2,062	6,178	120.1	460	1,280	75.9
		手 編 糸	1,672	4,883	122.4	5	11	140.2
		モシヤ 糸	—	—	—	13	18	195.0
		小 計	13,226	37,528	134.4	8,441	24,203	112.5
その他	2/48 1/7 換 算		11,230	32,026		10,889	31,183	
	そ の 他	ヘ ー 糸	353	1,108	26.5	873	2,684	90.0
		合 成 纖 維 糸	367	1,085	147.0	292	835	197.4
		そ の 他 糸	—	—	—	10	32	12.9
		小 計	720	2,193	44.2	1,175	3,551	97.2
	2/48 1/7 算 換		782	2,647		1,121	3,362	
	合 計		13,947	39,722	120.8	9,616	27,755	110.3