(昭和 32 年 8 月 26 日受理)

パルプのエマルジョン硫化について M-W 曲線におよぼす微細構造の影響

東京大学農学部 中尾統一・大屋裕光・右田伸彦

EMULSION XANTHATION OF PULP—INFLUENCE OF FINE STRUCTURE ON M-W CURVE

By Osakazu Nakao, Hiromitsu Ohya, and Nobuhiko Migita

(Faculty of Agriculture, Tokyo University, Tokyo, Japan)

M-W curve, obtained by varying concentrations of sodium hydroxide solution in emulsion xanthation of pulp, may be influenced by some characteristics of pulp, such as distribution of cellulose chain length, morphological and fine structure, etc. In this paper, the relation between M-W curve and the fine structure was studied.

The curve can be characterized by its position and shape. The concentration of sodium hydroxide solution, in which half of pulp goes into solution, was adopted for expression of the position of the curve, and is symbolized with $[\bar{C}]_0$. To express the shape of the curve, we adopted the parameter (n_0) obtained by the procedure, which was proposed by H. Takenaka for representation of the distribution curves of degree of polymerization of high polymers and was modified by us. In this paper the parameter (n_0) means mainly the slope of the curve.

The relations between the fine structure of pulp and (n_0) and $[\bar{C}]_0$, are as follows;

- (1) The slope (n_0) of M-W curve decreases with increasing the ununiformity of lateral order distribution and the amount of low ordered region (Fig. 9, 12).
- (2) If the average lateral order level $[\bar{C}]_{II}$ becomes lower, the position of M-W curve tends to move toward the lower sodium hydroxide concentration range, namely $[\bar{C}]_0$ decreases (Fig. 1). However the position of M-W curve $[\bar{C}]_0$ is not only controlled by the average lateral order level $[\bar{C}]_{II}$, but also by the distribution of lateral order, especially the relation between the specific surface area and the lateral order level of pulp.

(Received 26. 8. 1957)

I. 緒 言

パルプのエマルジョン硫化 (E. X.) のときの NaOH 濃度をかえて求めた溶解曲線 (M-W 曲線) はパルプの諸性質を反映しているものと思われる。Bartunek はこの曲線上の一点に相当する 85 g/l NaOH 溶液における E. X. 未溶解残渣をマーセル化抵抗値 (M-W) とし、パルプの反応性の一つの目安としている¹⁾。しかし、パルプのマーセル化抵抗性は原料や製造法によつてかなり異なるため、Bartunek が提案するような一点濃度における比較は、しばしば反応性の目安にならない場合もある。それでわれわれはパルプの反応性を検討する立場から、この曲線そのものを解析することを試みた。

M-W 曲線に影響するパルプの諸性質のうち、主なものとして重合度分布、形態的構造、微細構造などが考え

られるが、本報では微細構造について検討した結果を報告する。

II. 実 験

研究方法として、原試料とメタノリシスした試料 (M-試料) の両者の M-W 曲線を比較する方法を採つた。

1. 供 試 料

市販の溶解用亜硫酸パルプ (DSP), リンター・パルプ (Li. P) および溶解用硫酸塩パルプ (DKP) と、これらを各種濃度 NaOH (6~17.5%) 溶液に浸漬したもの、ならびにそれぞれをメタノリシスしたものを試料に供した。未処理パルプの分析値を Table I に示す。

2. 試料の調製法

a. メタノリシス条件: 11 N-HCl: CH₃OH=5:95 (容量) の混液をパルプに対して 100 倍量加え、84°C で

Table 1

	α -Cellulose (%)	β -Cellulose (%)	Pitch (%)	Ash (%)	Degree of Polymerization
DSP	91.7	4.5	0.08	0.08	760
Li. P	98.2	1.3	0.10	0.08	860
DKP	94.3	3.0	—	—	730

メタノリシスを行った。いわゆる平衡重合度に達するのに最も長時間かかると思われる木材パルプの場合にも、この条件では 2 hrs で重合度約 180 に低下し、その後の低下はきわめて緩慢であつたので、メタノリシスの時間は 3 hrs とした。

なおこのような条件で調製されたそれぞれの M-試料は、形態的構造ならびに重合度分布因子の影響が消され、主に微細構造の性質を M-W 曲線に反映すると思われる。

b. アルカリ浸漬試料の調製： 各種濃度 NaOH 溶液 (6~17.5%) をパルプに対して 20 倍量加え、スラリー状で 20°C で 2 hrs 保持した後、圧搾濾過し、同濃度 NaOH 溶液で洗滌、ただちに稀酢酸で中和し、濾液が中性になるまで、水洗風乾にした。

3. E. X. 可溶度の測定法

絶乾重量 0.5 g に相当する風乾試料に、50 ml の NaOH 溶液と 1.0 ml CS₂ を加え、25°C で 4 hrs 反応させた。残渣の洗滌には 60 g/l NaOH 溶液を用いた²⁾。

5. 水分吸着量の測定法

20°C, 66% 相対湿度における水分吸着量を測定した。調湿には亜硝酸ソーダ飽和溶液を用いた。なおアルカリ浸漬試料については、浸漬後乾燥することなく、湿潤状態から相対湿度 66% に調湿した。

III. 実験結果

未処理 DSP, DKP, Li. P およびそれぞれの M-試料について求めた M-W 曲線を Fig. 1 に示す。

M-試料の曲線の位置が右 (高 NaOH 濃度側) になるものほど、未処理パルプの曲線の位置も右にある。かつ 3 種のパルプ共に、M-試料の曲線は未処理パルプの曲線より左 (低 NaOH 濃度側) にあつて、この差は主に形態的構造と重合度分布因子によるものと思われる。また M-試料の M-W 曲線の傾斜が急であるものほど、未処理パルプの M-W 曲線の傾斜も急である。

M-試料の M-W 曲線を微分してえられる曲線は、万木・前田³⁾ 法によるいわゆるラテラル・オーダー (L. O.) 分布曲線と同じ内容のものであり (なおこの点については別途報告の予定)、これを Fig. 2 に示す。この図によれば上記の関係はさらに明瞭になる。すなわち L. O. 分

Fig. 1 Emulsion xanthation solubility curves : Solubilities at varying concentration of NaOH solutions with constant amount of CS₂

Fig. 2 Lateral order distribution curves, calculated from methanolized-curves at Fig. 1

布曲線のピークの位置が右にあるものほど未処理パルプの M-W 曲線も右にあり、ピークの幅の狭いものすなわち分布の均一なものほど未処理パルプの M-W 曲線の傾斜も急である。

以上からパルプの微細構造が、M-W 曲線の位置や傾斜にきわめてよく反映していることがわかる。しかるに、マーセル化パルプの微細構造は原パルプに比べて低オーダー側に移行しているが⁴⁾、M-W 曲線は高 NaOH 濃度側に移行する⁵⁾。これは Fig. 1 にみられた関係が必ずしも成立しない場合があることを示す。そこで各種濃度 NaOH 溶液に浸漬し、その内部構造を種々に変化した DSP, Li. P について、Fig. 1 と同様の曲線を求めた。その結果を Fig. 3, 4, 5 および 6 に示す。微細構造の変化 (Fig. 4 および 6) に伴う M-W 曲線の変化 (Fig. 3 および 5) は、Fig. 1 の関係と異なり、また Li. P と

Fig. 3 Emulsion xanthation solubility curves of DSP, steeped in different concentration of NaOH solutions (Figures on each curve show the concentrations of steeping NaOH solutions)

Fig. 4 Emulsion xanthation solubility curves of DSP methanolyzed after steeping in different concentrations of NaOH solutions (Figures on each curve show the concentrations of steeping NaOH solutions)

DSP の間でもかなり異なっていることがわかる。

しかしながらこれらの曲線について、直接考察するのは煩雑であるので、これらの曲線を特性づけるパラメーターを求め、このパラメーターを用いて考察を進めるこ

Fig. 5 Emulsion xanthation solubility curves of Li.P, steeped in different concentration of NaOH solutions (Figures on each curve show the concentrations of steeping NaOH solutions)

Fig. 6 Emulsion xanthation solubility curves of Li.P methanolyzed after steeping in different concentrations of NaOH solution (Figures on each curves show the concentrations of NaOH solutions)

とにした。

IV. 考 察

1. 曲線の表示法

M-W 曲線はその位置と型によつて特性づけることができる。われわれは曲線の位置を特性づけるものとして、パルプの 50% が溶解するような NaOH 濃度を採り、原パルプに対しては $[C]_0$ 、M-試料に対しては $[C]_H$ という記号で表わすことにした。

曲線の型については、高分子物の重合度分布を表現するために、重合度分布が指数変換正規分布をすると仮定し、変換函数および正規分布函数からえられる 4 コのパラメーターで示す方法⁵⁾を応用した。この方法の原理はつぎの通りである。

正規分布函数を $\phi(m) \equiv [x_{50}, \sigma]$ で表わすとき、 $x =$

AC^n (C : NaOH 濃度) なる指数変換を行うと, M-W 曲線は x に関する正規分布で表示できると仮定する。 $x_{50}=C_{50}$ とすると, x と C の間には両対数方眼紙上で (1) 式が成立する。

$$\log \frac{C_{50}}{C-i} \left| \log \frac{C+i}{C_{50}} = \gamma = \log \frac{x_{50}}{x-i} \right| \log \frac{x+i}{x_{50}} \quad (1)$$

また確立方眼紙上の直線 $x=\alpha\xi$ を両対数方眼紙上に移すと, $\log x = \log \alpha + \log \xi$ となり, $\log x$ と $\log \xi$ の関係は $\log x$ 軸上に 45° の直線となる。従つて (2) 式が成立しなくてはならない。

$$\log \frac{x_{50}}{x-i} \left| \log \frac{x+i}{x_{50}} = \gamma = \log \frac{\xi_{50}}{\xi-i} \right| \log \frac{\xi+i}{\xi_{50}} \quad (2)$$

γ は実験データからえられるので, ξ_{50} の原点をどこに選ぶかという問題が残る。竹中は (2) 式の後半の原点として種々の値を選んで計算し, $\pm i$ に対応するそれぞれの曲線をつくり, 与えられた γ に対応する ξ_{50} を曲線上から求め, これから図式解法で A, n, σ を求めている。本法をそのままわれわれのデータに適用したところ, 実測値と計算値がきわめてよく一致する場合と多少一致しない場合とがあつた。一例を Fig. 7 の曲線 a に示す。えられたパラメーターのうち, C_{50} はパルプの

Fig. 7 Comparison between observed curve and calculated curve.

50% が溶解するようになる NaOH 濃度で, 曲線の位置の表示として前に選んだ $[\bar{C}]_0, [\bar{C}]_H$ に当る。 n は曲線の非対称性を示し, 低 NaOH 濃度側に裾を引いている場合は $n > 1$, 逆の場合は $n < 1$, 対称なら $n = 1$ である。1 よりのはかりはその程度を示す。 σ は正規分布変換後における分布のひろがり性を示す。 A は $x_{50}=C_{50}$ といったため数学上必要なパラメーターで, 物理的あるいは化学的意味を持たない。

このようにして求めた例を挙げると, 未処理 DSP: $\sigma = 2.0, n = 0.95, C_{50} = 8.10$, 未処理 DKP: $\sigma = 0.60$,

Fig. 8 Relation between characteristics of emulsion xanthation solubility curves (n_0 & $[\bar{C}]_0$) and concentrations of steeping NaOH solutions

$n = 2.70, C_{50} = 9.40$ となる。この場合, 両者の σ および n がそれぞれ異なつた数値を与えるため, 両者の直接の比較は困難である。われわれは σ を一定としたときの n をもつて, 曲線の型の特性値として用いた。一定の σ としては実測値と計算値が一致するぐあいから, 適当と思われた $\sigma = 1.48$ を選んだ。

このように σ を一定にすると, n の増加は曲線の傾斜が急になる傾向を示す。この方法による計算値が実験値から脊馳する程度は Fig. 7 の曲線 b の通りである。なお, この例のように計算値が実験値に完全に一致しないと

きは, なるべく溶解量の多いところで一致するように n を選んだ。原パルプについてえられた n を n_0 とする。またアルカリ浸漬パルプの M-試料についてえられる M-W 曲線は, しばしば一つの指数変換正規分布関数で表わすことができない。そこで Fig. 7 曲線 C のように高 L.O. 部だけについて n を求め, これを n_H とした。なお低 NaOH 濃度域におけるやや水平に近い部分を低 L.O. 部として扱うことにした。

このようにしてえられた $[\bar{C}]_0, n_0$ を用いて, 浸漬アルカリ濃度の変化に伴う M-W 曲線の変化を図示する

と Fig. 8 のようになる。浸漬 NaOH 濃度が増加するにつれて、原パルプの M-W 曲線の位置 $[\bar{C}]_0$ は Li. P では変わらないが、DSP では明らかに高 NaOH 濃度側に移ること ($[\bar{C}]_0$ の増加) を示している。曲線の傾斜 n_0 についてみると、Li. P, DSP 共に浸漬 NaOH 濃度が増加するにつれて、曲線の傾斜は緩やかになるが (n_0 の減少)、その傾向は DSP において大きい。以上の事実からここに選ばれたパラメーター n_0 , $[\bar{C}]_0$ は、曲線の変化 (Fig. 3 および 5) をよく表現しているといえる。

2. 微細構造の特性値

以上のように原パルプの M-W 曲線のパラメーターがえられたので、つぎに M-試料の M-W 曲線の変化、すなわちアルカリ浸漬による微細構造の変化を特性づけるパラメーターを定める。

低 L. O. 部の量： さきに触れたように、M-試料の M-W 曲線にみられるやや水平に近い部分を低 L. O. 部と見なし、DSP の場合には 6% NaOH, Li. P の場合には 8% NaOH における E. X. 溶解量をもって低 L. O. 部の量とした。

$[\bar{C}]$ ： これは M-試料の 50% が E. X. によつて溶解するのに必要な NaOH 濃度であつて、同時に L. O. の高さの重量平均的意味を持つている。したがつて、 $[\bar{C}]_{II}$ を L. O. の平均の高さという意味で一つのパラメーターとして選んだ。

n_{II} ： 高 L. O. 部の性質を示すものとして n_{II} を選んだ。 n_{II} は高 L. O. 部の曲線の傾斜、すなわちオーダー分布状態を示す尺度と考えることができる。

3. 各パラメーターによる考察

原パルプの溶解性の目安としては、 n_0 , $[\bar{C}]_0$ 以外に未処理 DSP, Li. P がそれぞれほぼ 100% 溶解するようになる NaOH 濃度における E. X. 残渣量を採用した。すなわち DSP では 10% NaOH, Li. P では 13% NaOH における E. X. 残渣量を採用した。さらに Li. P の場合にはアルカリ浸漬濃度が一定濃度以上になると、11% 以下の NaOH 濃度における E. X. 溶解性が増加するので、これに対して 10% NaOH-E. X. の可溶度を選んだ。

低 L. O. 量と n_0 および溶解性の関係： さきに定めた低 L. O. 量と曲線の傾斜 (n_0) および溶解性の目安をプロットすると、Fig. 9 がえられる。Fig. 9 a から低 L. O. 量が増加するにつれて、パルプの溶解性が低下することがわかる。この作用は DSP において顕著である。Li. P の場合には、溶解阻害と同時に溶解促進の作用も伴っている。また Fig. 9 b からは、低 L. O. 量が増加するにつれて n_0 が減少、すなわち M-W 曲線の傾斜が緩やかになることがわかる。この傾向は DSP の場合に著しい。

Fig. 9 Dependency of xanthation solubility and slope of solubility curve (n_0) on amounts of low-ordered

Fig. 10 Dependency of xanthation solubility and slope of solubility curve (n_0) on average order level $[\bar{C}]_{II}$

$[\bar{C}]_{II}$ と n_0 および溶解性の関係： L. O. の平均の高さ $[\bar{C}]_{II}$ と n_0 および溶解性の目安の関係をプロットすると、Fig. 10 がえられる。

この図から、L. O. 平均の高さが低くなるにつれて、 n_0 および溶解性は減少することがわかる。ただし Li. P の場合は同時に 10% NaOH-E. X. における溶解性は向上し、低 L. O. 量と n_0 および溶解性の関係 (Fig. 9) と

同じ傾向にあることがわかる。しかもすべての関係において、ほぼ直線関係にある。

n_H と n_0 の関係： 前2項から n_0 および溶解性は低 L.O. 量および平均の L.O. 高さで密接な関係にあることがわかったが、Fig. 11 からは高 L.O. 部の性質 (n_H) も n_0 に反映していることがわかる。

Fig. 11 Relation between slope of solubility curve (n_0) and characteristic of high-ordered (n_H)

いわゆる L.O. 分布と n_0 の関係： 前記の通り曲線の傾斜 n_0 は高 L.O. および低 L.O. 部、すなわち全体の L.O. 分布に関係していることがうかがえる。M-試料の M-W 曲線 (Fig. 4 および 6) からいわゆる L.O. 分布曲線を求め、右山 (高 L.O. 部) と左山 (低 L.O. 部) の高さに対し n_0 をプロットすると、Fig. 12 がえられる。

DSP の場合、右山および左山の位置は浸漬アルカリ濃度が変わってもほとんど移動しないので、ピークの高さは

Fig. 12 Relation between slope of solubility curve and lateral order distribution

分布の均一性の尺度となる。したがって Fig. 12 は右山の均一性が高いほど、また左山のピークが低いほど n_0 は大となり、原パルプの M-W 曲線の傾斜が急になることを示している。なお左山が低いことは低 L.O. 量が少なくと解してよい。

この傾向は Li.P. についても同様であつて、 n_0 は L.O. 分布状態をきわめてよく反映しているといえる。Li.P. の右山の位置は、浸漬アルカリ濃度が増加するにつれて、明瞭に低いオーダーのほうに移る。しかも Fig. 12 のように DSP と同様の関係を与えることは、Li.P. の右山の位置は n_0 に関係が無く、均一性だけが n_0 に影響していることになる。これは、L.O. のある高さ以上ではすべて高 L.O. 部として働き、そのオーダーの範囲では、オーダーの高さよりも不均一性が M-W 曲線に影響するためであると考えられる。

曲線の位置 $[\bar{C}]_0$ ： M-W 曲線の傾斜 n_0 に関しては、本実験範囲の全般にわたつて、いわゆる L.O. 分布の不均一性と直線的関係にあることが見出された。しかしながら曲線の位置 $[\bar{C}]_0$ に関しては、(1) 未処理パルプの場合はいずれも $[\bar{C}]_H$ が高くなるにつれて $[\bar{C}]_0$ も高くなること、(3) アルカリ浸漬 DSP の場合は $[\bar{C}]_H$ が低くなるにつれて $[\bar{C}]_0$ は高くなること、(3) アルカリ浸漬 Li.P. の場合は $[\bar{C}]_H$ が低くなるにもかかわらず、 $[\bar{C}]_0$ はほぼ一定であるという結果がえられた。このうち (1) の場合は、L.O. の平均の高さがそのパルプの M-W 曲線の位置に直接反映している。つぎに (2) および (3) の場合について考察する。

パルプの E.X. 溶解性と $[\bar{C}]_0$ の関係をプロットすると、Fig. 13 がえられる。DSP の場合は溶解性が低下す

DSP: XANTHATION RESIDUE AT 10% NaOH
Li.P: XANTHATION RESIDUE AT 13% NaOH

Fig. 13 Relation between NaOH concentration at which half of the material dissolves and xanthation residue at constant concentration of NaOH solution in emulsion xanthation

るにつれて、M-W 曲線の位置 $[\bar{C}]_0$ は増加している。Li.P の場合は、溶解性の低下は $[\bar{C}]_0$ にほとんど影響していない。

DSP は全 NaOH 濃度域 (6~12%) にわたって、溶解性が低下しているから (Fig. 3), Fig. 13 のような直線関係がえられるのであろう。Li.P の場合は高 NaOH 濃度 (11.5~14%) における溶解性の低下が少い上に、11% 以下の NaOH 濃度域における溶解性の増加があるため (Fig. 5), $[\bar{C}]_0$ は見掛け上変化しないのであろう。

$[\bar{C}]_0$ に関する DSP と Li.P の挙動の差異は、重合度分布および形態的構造因子の差に基づくものとも考えられるが、微細構造の立場からはつぎのように考えることができる。

DSP の溶解性は低 L.O. 量の増加と共に、また L.O. の平均の高さの低下と共に、低下した (Fig. 9 および 10)。これは E.X. のような反応系では、易膨潤性である低 L.O. 量が増加すると、硫化反応が急速にこの部分に起つて局部的過度膨潤を生じ、全体の溶解性を低下させるものと考えられる⁷⁾。浸漬アルカリ濃度が増加するにつれて、低 L.O. 量も増加するが同時にアクセシビリティも増加し、不均一硫化の傾向をますます高めるであろう。アクセシビリティとして水分吸着量を採り、これと低 L.O. 量との関係を求めると Fig. 14 a がえられる。水分吸着量は低 L.O. 量の増加と共に直線的に増加している。しかも DSP と Li.P ではその直線の傾斜はほぼ同じである。しかるに水分吸着量と n_0 との関係 (Fig. 14 b) では、Li.P および DSP 共に直線関係を与えて、M-W 曲線の傾斜がアクセシビリティの増加につれて減少することを示すが、Li.P では直線の傾斜が小さく、アクセシビリティ増大による溶解阻害作用の程度が少ないことを物語っている。これは水分吸着量と L.O. の平均の高さを示した Fig. 15 の結果からみて、Li.P の L.O. が高いためと思われる。この図は同一アクセシビリティ (水分吸着量) における Li.P の L.O. はつねに DSP の L.O. より高いことを示している。さらにマーセル化 Li.P の水分吸着量は 14% で、このときの $[\bar{C}]_H$ は 7.70 であるが、これは未処理 DSP の $[\bar{C}]_H$: 7.30 よりなお高い。このために L.O. の低下に伴うアクセシビリティの増大は一部は溶解促進作用として現われ、一方溶解阻害作用も少なくなるものと思われる。

したがって M-W 曲線の位置 $[\bar{C}]_0$ は、平均の L.O. の高さ以外にも L.O. の高さとアクセシビリティの相互関係にも左右されるものといえる。おそらく (アクセシビリティ)/(L.O. の高さ) が一定の割合の範囲で、未処理 DSP, DKP および Li.P 間にみられた関係、すなわち $[\bar{C}]_H$ の小なるものほど $[\bar{C}]_0$ も小であるという

Fig. 14 Relation between moisture regain and amounts of low-ordered or slope of solubility curves (n_0)

Fig. 15 Relation between moisture regain and average order level $[\bar{C}]_H$

関係が成立するものであろう。

一般にセルロース繊維の比表面積の増大は反応性を高めるが、膨潤溶解を伴う場合、とくに E.X. のようなトポケミカルな反応で溶解が円滑に進むためには、比表面積と L.O. の高さの間に適当なバランスが必要である。

V. 総 括

パルプの微細構造が M-W 曲線におよぼす影響を検討

し、つぎの結果をえた。

1. いわゆる L.O. 分布の不均一なものほど、また低 L.O. 量が多いほど、M-W 曲線の傾斜は小となる。
2. 平均の L.O. の高さの低いものほど、そのパルプの M-W 曲線の位置も低く（低 NaOH 濃度側）なる傾向にあるが、平均の L.O. の高さだけに支配されるものではない。L.O. 分布状態とくに比表面積と L.O. の高さの相互関係によって決る。

文 献

- 1) R. Bartunek ; *Cellulose Chemie.*, 22, 56 (1944)
- 2) 坂田汎愛, 中尾統一, 高野栄治 ; 織工試彙報, No. 28 (1954)

- 3) 万木正 ; 工化, 58, 27 (1955)
前田弘邦 ; 織学誌, 12, 6 (1956)
- 4) Y. Tsuda & S. Mukoyama ; *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 30, 271 (1957)
- 5) O. Samuelson, R. H. Anderson & F. Gärtner ; *Tappi*, 37, 236 (1954)
坂田汎愛, 中尾統一, 高野栄治 ; 織工試彙報, No. 33 (1955)
- 6) 竹中治夫 ; 日化, 73, 544 (1952)
- 7) 右田伸彦, 中尾統一, 工藤昭人 ; 織学誌, 13, 447 (1957)

報 文 投 稿 者 へ の 御 注 意

- (1) 本学会誌に報文を投稿する場合は必ず本学会所定の原稿用紙をお使い下さい。お申越により実費（100 枚つづり 1 冊送料とも 100 円）でお頒ちします。
- (2) 報文には必ず内容のわかる程度の英文抄録（約 200 語）およびその和文をつけて下さい。文字はなるべくタイプライタで 1 行おきに書いて下さい。手で書く場合はブロックレターで 1 行おきに書くこと。
- (3) 報文に添付する図面は白紙（淡青色の方眼紙に限り差支えない）にていねいに濃くすみ書きして下さい。

図面の大きさはなるべく左右 6 糎または 12 糎に縮尺できるやうにこの倍位（左右 12 糎または 24 糎）に線の太さおよび文字の大きさを考えて書いて下さい。細い線で書いた小さな図面に太い大きな文字、または太い線で書いた大きい図面に細い小さい文字は縮尺できませんから十分御注意下さい。

図面の書き方は右記の例に従って下さい。（字体に注意）なお小さい図面は紛失のおそれがありますから原稿用紙の裏側に貼付けて下さい。

よ
い
お
か
ら
活
字
組
み
鉛
筆
で

Fig. 7. Orientation-elongation relationships (wet) for experimental rayons (31)