(昭和 37 年 10 月 13 日受理)

レーヨンの繊維状酢化法

(I) 前処理条件と反応性について

東邦レーヨン株式会社 齋藤正雄・笠井忠夫
研究所

FIBROUS ACETYLATION OF RAYON (I)

By Masao Saitō and Tadao Kasai

(Research Institute, Toho Rayon Co. Ltd., Kitajima-cho, Itano-gun, Tokushima Prefecture, Japan)

A new pretreating process for acetylating rayon in fibrous form was developed. This process comprises three steps, as shown below.

At the 1st step rayon is steeped in concentrated potassium acetate aqueous solution and squeezed; at the 2nd step the impregnated rayon is completely dried at about 80°C for 2 hrs.: and at the 3rd and last step the dried rayon is washed with acetic acid at room temperature for 2 hr. and then lightly squeezed.

The rayon that has passed through this process has a high acetic acid swelling, and at the same time is greatly activated toward acetylation without any loss of strength. Although potassium or sodium salts of weak organic acids, potassium or sodium hydroxide, amines, etc. can be used as impregnant, potassium acetate is thought to be the best.

Reactivity of rayons depends on their acetic acid swelling as well as on kinds of rayon. The more a kind of rayon increases in its acetic acid swelling, the more active the rayon gets toward acetylation, while another kind of rayon often shows a greater reactivity at the same acetic acid swelling than the former. Some of polynosic fibers, which were thought to be less accessible than high tenacity rayon, show a greater acetylation rate than the latter. Heat-treated high tenacity rayon has the lowest rate of all rayons tested.

(Received October 13, 1962)

1. 緒 言

セルロース繊維を酢化するには、あらかじめ前処理を行なつて繊維へ酢化剤が容易に滲透してゆくようにしなければならぬ。

天然セルロース繊維は、氷酢酸（少量の水を含む酢酸は更に効果的）によつて前処理効果を与えられる¹⁾が、レーヨンの氷酢酸前処理は全く効果がない。桜田ら²⁾は、レーヨンをあらかじめ水に浸せきして膨潤させ、これに続いて酢酸水溶液、氷酢酸に順次浸せきして、水中におけるレーヨンの膨潤状態をできるだけ保ちながら、その膨潤水を酢酸で置換した後、ズルホ酢酸を触媒として無氷酢酸で繊維状酢化する方法を検討した。いわゆる化織式酢化法と呼ばれているのがこの方法である。前処理に長時間を要するのが、この方法の欠点である。

われわれは、酢酸カリをその水溶液からレーヨンに含

浸させ、完全に乾燥した後、酢化する方法を検討してきた^{3),4)}、この酢化法は、前処理が簡単であるが、酢化液の変質、酢化繊維の白度低下などの問題を含んでいる。

ところで酢酸カリを包含したレーヨンが何故、絶乾後においても無氷酢酸に対して活性であるかという問題を検討した結果、このように処理されたレーヨンが、氷酢酸中で大きな膨潤を示すことを見出した⁵⁾。氷酢酸中でこのように膨潤したレーヨンが、ズルホ酢酸を触媒とする酢化液中で容易に繊維状酢化されることも判明した。従つて、酢酸カリ水溶液浸せき、絶乾、氷酢酸洗浄という一連の処理は、立派なレーヨンの酢化前処理法といえるであろう。この前処理の応用は、前記2つの酢化法の欠点を除き、その特長を生かした新しい繊維状酢化法を提供する。本報においては、レーヨンの酢酸膨潤度と酢化反応速度の関係を主として報告する。

2. 実験方法の概要

2.1 セルロース繊維

主としてオールスキンタイプの強力レーヨン（当社製レーコット）を使用するが、比較のため各種ポリノーリック繊維、木綿（2%NaOH 水溶液処理済）についても検討した。

2.2 前処理

酢酸カリ、酢酸ソーダ、レゾルシンなどの所定濃度の水溶液に繊維を浸せき（50°C, 1hr）し、含液率 100% 程度までしぼる。水溶液の種類によつては、この程度までしぼることが困難になるが、その場合は遠心分離機で 500G, 10min ほどしぼることとする。次に 80°C の電気乾燥機中で 2hr 乾燥して水分のほとんどない状態にする。続いて約 100 倍の水酢酸に浸せきし、室温で 30 min 洗浄する。水酢酸を入れかえて、もう一度洗浄を繰返す。これで前処理は終わりであるが、場合によつては、アセトン中に投入して繊維中の酢酸をアセトンで置換する。

ここで注意すべきことは、酢酸洗浄、アセトン置換などの処理後に、繊維を強くしぼらないようにすることである。遠心分離機などで強くしぼると、前処理効果が極度に低下する。手で軽くしぼると、含液率約 300% になるが、これ位がよい。なお「酢酸膨潤度」は、酢酸洗浄後、440G, 10min. の条件で脱液した後における繊維中の酢酸含有量を示し、次式で定義されるものである。

$$\text{酢酸膨潤度} = (\text{セルロース 繊維} + \text{繊維中酢酸}) / \text{セルロース繊維}$$

2.3 酢 化

酢化液としては、2 種類使用した。

2.3.1 酢化液 [I]²⁾

希釈剤としてベンゼン、触媒としてズルホ酢酸を使用する。

酢化液 [I] の組成	工業用無水酢酸	30c. c.
	ベンゼン	170c. c.
	濃硫酸	0.45c. c.

まず、無水酢酸と濃硫酸を混合し、95°C, 10min 加熱すると、黒褐色の液となり、硫酸の 1 部がズルホ酢酸となる。冷却後ベンゼンを加える。酢化温度は 30°C 以下、浴比 100 倍を標準とする。

酢化液に、前処理済のレーヨンを投入すると、最初 2 ~ 3°C の温度上昇があり、その後次第にレーヨンが膨潤透明化して、ややだらりとなつてくる。

所定時間反応を行なつてから取出し、アルコール洗浄水洗、湯洗を行なつて充分酸やベンゼンを除去した後、乾燥し、常法により酢酸価を測定する。

2.3.2 酢化液 [II]

触媒として硫酸のかわりに酢酸カリを使用し、希釈剤は使用しない。

酢化液 [II]	工業用無水酢酸	90g
	水 酢 酸	10g
	酢酸カリ	10g
酢化温度		90°C
浴 比		100 倍

レーヨンを、酢酸洗浄後、または更にアセトン置換した後を上記酢化液に投入し、酢化する。酢酸カリは、わずかに不溶で残る。酢化繊維の溶解は全く認められない。酢化後の処理は 2.3.1 に同じ。

3. 実験結果および考察

3.1 種々の前処理水溶液の効果

酢酸カリ、酢酸ソーダ、尿素、レゾルシン、ヘキサメチレンジアミンのそれぞれ 40% の水溶液に浸せき後、脱液、乾燥、酢酸洗浄したオールスキンタイプの強力レーヨンの酢酸膨潤度と、ズルホ酢酸を触媒とする酢化液 [I] 中の反応速度を表 1 に示した。比較のため、水浸せき後乾燥せず酢酸水溶液、水酢酸に順次浸せきした場合の前処理効果を追加した。

6 種の前処理中で、酢酸カリ水溶液を使用する前処理 B が最高の酢酸膨潤度と、同時に最高の酢化反応速度を示す。前処理中に、乾燥というセルロースの角質化をまねく可能性の強い処理を含まない前処理 A よりも効果的である。

表 1 前処理の種類と酢化反応速度

前 処 理	酢 酸 膨潤度	下記反応時間後の 酢酸価 (%)		
		10min	30min	60min
A 水→30% 酢酸→70% 酢酸→水酢酸	1.55	19.2	37.5	47.5
B 40% 酢酸カリ→絶乾→水酢酸	1.68	32.9	51.3	57.0
C 40% 酢酸ソーダ→絶乾→水酢酸	1.50	12.8	23.6	39.0
D 40% 尿素→絶乾→水酢酸	1.32	1.7	2.3	14.6
E 40% レゾルシン→絶乾→水酢酸	1.49	—	29.1	—
F 40% ヘキサメチレンジアミン→絶乾→水酢酸	1.44	6.5	19.1	—

セルロース繊維；オールスキンタイプ強力レーヨン
乾燥；80°C, 2hr
膨潤度測定；440G, 10min 脱液
酢化液；[I]

前処理効果は、酢酸カリ、酢酸ソーダ、レゾルシン、ヘキサメチレンジアミン、尿素の順に悪化する。

レゾルシン水溶液を使用する前処理Eは表2に示すように前処理工程の乾燥温度が、前処理効果に強い影響を与え、乾燥温度の上昇は、激しい酢酸膨潤度および反応速度の低下を招く。

乾燥温度が105°C以上になると、レーヨンは乾燥中に着色し始め、前処理効果は、ほとんど失われてしまう。カテコール、ピロガロールもレゾルシンのような効果を持つが、水に対する溶解度がより小さく、レゾルシン以上の効果は望めない。

ヘキサメチレンジアミン水溶液の結果を表3に示した。この場合は乾燥温度の影響がさらに激しく、乾燥温度は50~60°C以下でなければならず、乾燥は絶乾とまではゆかない。このアミンは昇華性であり、乾燥中に飛散しやすい。高沸点のアミン類、カ性アルカリも効果的である。後者は一般にその水溶液が強い膨潤作用（特にレーヨンに対し）を持つので、浸せき中にレーヨンの強度低下が起こる可能性があるばかりでなく、続く乾燥において、アルカリセルロースの老成におけるように、強度、重合度の低下が起こり

表2 40%レゾルシン水溶液を使用する時の乾燥温度と前処理効果

乾燥条件	酢酸膨潤度	酢酸価 (%)	
		10min	30min
20°C, P ₂ O ₅ のもと減圧, 20hr	1.68	39.6	51.8
50°C, 4hr	1.59	—	53.1
80°C, 2hr	1.49	—	29.1
105°C, 2hr	1.25	—	—

表3 40%ヘキサメチレンジアミン水溶液を使用する時の乾燥温度と前処理効果

乾燥条件	酢酸膨潤度	酢酸価 (%)	
		10min	30min
20°C, P ₂ O ₅ のもと減圧, 20hr	1.85	57.8	59.7
50°C, 4hr	1.70	51.8	60.8
80°C, 2hr	1.44	6.5	19.1
105°C, 2hr	1.07	0.6	1.6

Fig.1. The relation between acetic acid swelling and reactivity. acetylation: 30°C, 30 min.

impregnants: ○ hexamethylene diamine ● resorcinol
× urea ● potassium acetate

やすい。

ところで、酢酸膨潤度と反応性は、前処理試薬には無関係に、よい相関関係を示す (Fig.1 参照)。酢酸膨潤度が1.3以下では反応性は不良であるが、1.3以上になると、反応性は膨潤度の上昇とともに急激に上昇する。酢酸膨潤度が1.7以上になると反応性は横ばいになっているが、これは、膨潤度1.7以上のものは30min以内にトリアセテートまで酢化されてしまうからであつて、膨潤度1.7のものと、1.85のものの反応性が同じわけではない。

3.2 前処理酢酸カリ水溶液濃度と反応性

前項において、種々の前処理液について検討したが、以下に述べるような理由により酢酸カリ水溶液が最も適当と思われる。この水溶液のレーヨンに対する膨潤作用は、水のそれと大差なく、レーヨンはこの水溶液に浸せきしても、全く機械的強度に変化がない。この溶液を含んだレーヨンは、100°C付近の温度で、機械的強度をそこなうことなく完全に乾燥される。乾燥温度が100°C以上になり、乾燥時間が必要以上に長びくと、レーヨンの着色が始まるが、その強力低下はきわめて緩慢である。酢酸カリは、酢酸、無水酢酸とは反応しないが、酢酸と非常に親和性が強く、前処理によつてレーヨン中に抱合されて酢酸カリは、酢酸洗浄によつて容易に酢酸中に溶出し、レーヨンは高い酢酸膨潤度を示す。

そこで酢酸カリ水溶液の効果を少し詳細に検討してみた。その結果を表4に示す。

表 4 前処理酢酸カリ水溶液濃度と酢酸膨潤度
及び反応性

酢酸カリ 水溶液濃度	酢酸 膨潤度	下記反応時間後の酢酸価(%)				
		3min	6min	10min	30min	60min
20%	1.40	—	—	5.0	10.7	21.5
40	1.68	—	—	37.1	51.8	57.0
60	1.85	—	—	55.8	59.7	60.8
70	1.89	35.6	53.5	55.7	—	—
80	1.88	40.2	53.5	55.8	—	—

酢化液：[I]，酢化温度：30°C

酢酸カリ水溶液濃度が高くなると，酢酸膨潤度も急激に増大するが，酢酸カリ水溶液濃度が 60% 以上になると，酢酸膨潤度はほとんど一定になってしまう。このように酢酸膨潤したレーヨンの酢化液[I]中における酢化速度は，10分酢化後のレーヨンの酢酸価から明らかなように，酢酸膨潤度と平行的に変化し，酢酸膨潤度の等しいものは，ほとんど同じ酢化速度を示す。この事実は酢化液の繊維内浸透が反応の律速段階であることを物語るものと考えられる。この関係をグラフ化したのが Fig. 2 である。

桜田らの前処理法によれば，オールスキンタイプの強力レーヨンは約 1.5 の酢酸膨潤度を示し，Fig. 2 の酢化条件 (30°C, 10min) で酢化すると，酢酸価 15% 前後を示すに過ぎない。

次に，前処理液を変えずに酢化条件 (反応温度，触媒) を変えた場合について検討しその結果を表 5 に示した。酢化液[I]のかわりに酢酸カリを触媒とする酢化液[II]を使用し，反応温度を 30°C にかわつて 90°C とした。また酢酸カリを酢化触媒とするときは，酢酸が反応速度を激しく低下させる⁶⁾ことがわかつていたので，前処理で酢酸膨潤したレーヨンを，酢化前にアセトン中に投入し，酢酸を置換 (室温，1hr) してから酢化することも試みた。この結果も表 5 に含ませた。

アセトン置換しない場合，酢化速度は，酢酸カリ水溶液

表 5 前処理酢酸カリ水溶液濃度と反応性
(酢酸カリ触媒の酢化液中)

前処理酢酸カリ 水溶液濃度 (%)	アセトン 置換	下記反応時間後の酢酸価 (%)		
		10min	30min	60min
10	あり	1.7	8.7	13.5
	なし	3.4	9.9	12.5
20	あり	16.1	28.2	29.5
	なし	12.9	24.5	31.9
30	あり	39.9	46.9	52.4
	なし	23.6	34.9	43.9
40	あり	41.3	47.9	52.8
	なし	28.6	41.9	49.1
50	あり	44.9	48.9	53.6
	なし	35.5	45.3	51.1
60	あり	47.5	51.9	54.1
	なし	40.7	50.4	53.5
70	あり	45.8	53.1	53.9
	なし	—	47.7	53.5

酢化液[II] { 無水酢酸 85g 酢化温度 90°C
酢酸 15g 浴 比 100 倍
酢酸カリ 10g

Fig. 2. Reactivity and acetic acid swelling of high tenacity rayon versus concentration of pretreating potassium acetate aqueous solution. acetylating liquid: acetic anhydride 30cc. benzene 170cc. sulphuric acid 0.45cc. acetylating time and temperature: 10min, 30°C

濃度の増加とともに増大する。しかるにアセトン置換した場合は、前者より反応速度が速く、その反応速度は、前処理酢酸カリ濃度が 30% 以上の範囲では、ほとんど一定になっている。これらの場合、反応温度が 90°C であるから、前に述べた酢酸膨潤度（室温で測定された）は、反応中のレーヨン膨潤状態の直接の目安とはなり得ない。レーヨンは酢化反応によつてさらに膨潤しようとすると同時に、高温にさらされて角質化し脱膨潤を起そうとする。レーヨンに含浸された液の種類によつても、角質化速度は変わってくるであろう。われわれの経験によれば、含浸液の酸性の強さ、親水性等が角質化速度にかなり強い影響を与えるようである。アセトン置換したものは角質化されにくく酢化液の滲透がより速く、酢化速度が高くなるものと考えらる。

3.3 酢酸カリ水溶液を使う前処理法における乾燥温度と酢酸洗浄温度の影響

40%酢酸カリ水溶液を使う場合、前処理工程中の乾燥温度および酢酸洗浄温度が、酢酸膨潤度および酢化反応性におよぼす影響を調べた。Fig. 3 には、乾燥温度を一定 (80°C) にして、酢酸洗浄温度を変えた (30~90°C) 場合および乾燥温度を変えて (20~110°C)、酢酸洗浄温度を一定 (30°C) にした場合の酢酸膨潤度の変化を示した。乾燥温度が 20~80°C の範囲では、酢酸膨潤度はほ

Fig. 3. Effects of drying and acetic acid washing temperature on acetic acid swelling of rayon, impregnated with 40% potassium acetate.

表 6 酢酸洗浄温度と酢酸膨潤度および反応性

酢酸 洗浄温度 (°C)	酢酸 膨潤度	下記反応時間後の酢酸価 (%)		
		10min	30min	60min
30	1.68	34.1	50.5	59.4
50	1.58	27.0	42.9	56.0
90	1.44	17.8	38.1	55.5

40% 酢酸カリ水溶液 ; 80°C, 2hr 乾燥, 酢化液 (I)

とんど一定であるが、80°C以上になると、酢酸膨潤度はかなり低下する傾向にある。これに対し、酢酸洗浄温度が上昇すると (30~90°C の範囲でも)、酢酸膨潤度は直線的に低下する。酢酸膨潤度に対し酢酸洗浄温度のほうが乾燥温度よりはるかに強い影響力を示す。この事実は酢酸カリがレーヨン中に含まれているときには、温度が高くなつてもレーヨンの角質化は起こりにくい、酢酸洗浄で酢酸カリが洗い落され、酢酸カリのかわりに酢酸が入ると、非常に角質化しやすくなることを物語るものと思われる。

表 6 は、酢酸洗浄温度を上げた場合の、酢酸膨潤度と反応性を示すものである。酢酸洗浄温度の上昇で、酢酸膨潤度が低下し、反応速度も低下する傾向にはあるが、同一の酢酸膨潤度のものの反応性を Fig. 1 や Fig. 2 のデータと比較すると、この表の結果のほうが良好な反応性を示している。この理由は明らかでない。

3.4 各種セルロース繊維の反応性

以上は、オールスキンタイプの強力レーヨンについての実験結果である。最近、種々の特徴を持ったレーヨンの生産が各社で始められたので、これらレーヨンに本前処理法を適用し、その反応性を検討した。結果を表 7 に示した。

レーコット (オールスキン型強力レーヨン)、トービス (捲縮スフ)、ザントレル (ポリノージック繊維) は、よく似た反応性を示すが、酢酸膨潤度は、1.68, 1.83, 1.65 となつており、やや差がある。M-61, ハイボラン、メルル (いずれもポリノージック繊維) は特に反応性が良好で、M-61, メルルは容易にトリアセートになる。結晶領域も、ほとんど、酢化反応に抵抗しないようにみえる。酢酸膨潤度はそれぞれ、1.73, 1.71, 1.83となつており、特に高い値ではない。これらのレーヨンは、レーヨンの中では結晶性が高く、木綿に似た性質を示し、酢酸カリ水溶液処理、絶乾後、無水酢酸で酢化する迅速酢化法^{3), 4)}では、最も反応性が悪いものである (表 8 参照)。

アブリル (ポリノージック繊維) は特に反応性が悪く、緊張水蒸気処理 (9.2kg/cm² の蒸気にて 23sec) したレ

表 7 セルロース繊維の反応性

セルロース繊維	酢酸膨潤度	酢酸価 (%)		
		10min	30min	60min
レーコット	1.68	37.1	51.8	57.0
レーコット*1	—	40.3	56.8	—
熱処理レーコット*2	1.61	12.0	25.7	32.0
熱処理レーコット*3	1.68	46.6	59.8	—
トービス	1.83	41.9	52.1	59.5
M-61*4	1.73	54.3	59.6	60.4
アブリル	1.72	16.7	29.8	49.5
ザントレル	1.65	35.9	53.4	59.9
メリル	1.83	55.8	60.6	—
ハイボラン	1.71	55.6	56.2	57.0
木綿	1.58	23.8	32.2	38.1

前処理液：40%酢酸カリ水溶液

酢化液(I)

*1) 5%NaOH 水溶液処理 (室温, 60min) したもの

*2) 9.2kg/cm² の水蒸気で 23sec 処理したもの

*3) 熱処理後更に 5% NaOH 水溶液処理 (室温, 60min) したもの

*4) 当社ポリノージック繊維の仮名

表 8 迅速繊維状酢化における各種セルロース繊維の反応性

セルロース繊維	下記反応時間後の酢酸価 (%)			
	20sec	40sec	60sec	90sec
レーコット	35.2	45.0	48.5	48.9
トービス	36.4	43.4	48.5	49.0
M-61	11.9	37.4	40.1	45.5
アブリル	12.9	41.2	43.6	48.8
ザントレル	13.4	36.5	40.7	48.8
ハイボラン	18.3	41.7	46.3	48.9
ベンベルグ	34.3	40.7	42.5	43.7
木綿	11.9	14.2	14.7	14.8

前処理：40%酢酸カリ水溶液浸せき→絶乾(80℃, 2hr)

酢化液：無水酢酸 100c.c. + 灯油 100c.c. + 酢酸カリ 5g

酢化温度：120℃

ーコットと似ている。蒸気処理レーコットは、5% カ性ソーダ溶液で処理 (室温, 60min) すると、伸度が増し、反応性は未処理レーコットよりよくなる。

木綿は、反応性、酢酸膨潤度とも最低である。初期の急激な反応の後に徐々に反応する部分は、結晶領域が反応しているものと思われる。この事実、木綿の結晶がレーヨンのそれに比較していかに強固であるかということを示すものである。

表 9 酢酸洗浄後の脱液条件と反応性

酢酸洗浄後の脱液条件	M-61		レーコット	
	酢酸附着率 (%)	酢酸価 (%)	酢酸附着率 (%)	酢酸価 (%)
手しぼり	313	51.7	307	30.9
濾紙脱液	180	44.9	205	19.4
28G, 10min	116	39.8	92	19.3
110G, 10min	89	44.2	74	20.3
440G, 10min	73	46.0	64	24.2
1000G, 10min	71	41.5	56	22.6
1800G, 10min	67	41.0	53	22.4

酢化液(I)

酢化温度および時間：30℃, 10min

以上のように、各種レーヨンの反応性は全くまちまちで、結晶化度、ラテラルオーダー、酢酸膨潤度のいずれをもつてしても、反応性を完全に説明することはできない。ポリノージック繊維は、オールスキントタイプの強力レーヨンより放射線グラフトしやすいという事実は、この酢化反応性と一致する面があり、興味深い。虎木綿、セロファンなどの反応性も考え合わせると、ビスコースの再生浴中の硫酸亜鉛の濃度とレーヨンの反応性がかなり密接な関係を持つような気がするので、さらに検討したいと考えている。

3.5 酢酸洗浄後の脱液条件と反応性

以上の実験では、酢酸洗浄後、手でかるくしぼつて酢酸付着率 300% 程度にし、酢化液[I]で酢化するのを常とした。酢化液投入前の酢酸付着率は、非常に反応性に影響あるといわれているので、脱液条件と酢酸付着率および反応性との関係を検討し、表 9 に示した。

酢酸付着率が 300% から 200% に低下すると、急に反応性が悪化するが、酢酸付着率が 200% 以下では、ほとんど反応性に差は認められない。レーコットと M-61 はどの脱液条件においても、反応性に明瞭な差が現われている。

3. 総 括

1) レーヨン繊維状酢化の前処理法として下記の処理法を示した。

第 1 工程 高濃度酢酸カリ水溶液浸せき。

第 2 工程 絶乾。

第 3 工程 水酢酸洗浄。

2) 第 1 工程には、酢酸カリ水溶液のかわりに、有機および無機弱酸のナトリウムおよびカリウム塩、カ性アルカリ、レゾルシン、高沸点のアミン類などの水溶液が使用できるが、総合的に判断すると、酢酸カリ水溶液が最良である。

3) 第2の乾燥工程では、乾燥温度が 80°C 付近かそれ以下であることが望ましい。乾燥温度があまり高くなると、前処理効果が低下するからである。

4) 第3の酢酸洗浄工程は、できるだけ低温で行なうことが望ましい。酢酸洗浄温度の低いほど、高い酢酸膨潤度が得られる。また、前処理後の脱液で、酢酸付着率が 200% 以下になると、反応速度が急に低下するので注意を要する。

5) この前処理を受けたレーヨンは、ズルホ酢酸を触媒とする酢化液中で、容易に酢化される。同一種のレーヨンでは、酢化速度と前処理後の酢酸膨潤度は平行的な関係にある。

6) 酢化速度は、レーヨンの種類により非常に差がある。ポリノージック繊維に属する M-61, メリル, ハイ

ボランは非常に反応性がよく、レーコット, トービス, ザントレルが中間的の反応性を示し、熱処理レーコット, アプリルは非常に反応性が悪い。

付記 終始ご指導下さいました研究所長 楠瀬正致氏 室長永井一弘博士, 研究員佐治安夫氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 木戸, 鈴木, 林; 織学誌, 18, 557 (1962)
- 2) 桜田 ; 人絹界, 9, 110, 168 (昭 16)
- 3) 永井, 斎藤; 織学誌, 18, 874 (1962)
- 4) 斎藤, 笠井, 永井; 同上, 18, 378 (1962)
- 5) 斎藤, 笠井, 永井; 同上投稿中
- 6) R. C. Blume, F. H. Swezey; *Tappi*, 37, 481 (1954)
- 7) 畠山; 私信