アニオン交換繊維の製造†

(昭和40年1月21日受理)

江川 博 明*

ポリ塩化ビニル系繊維(テビロン)、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体繊維(サラン)、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維(カネカロン)の含有するクロル基を第一〜第三アミンでアミノ化して、アニオン交換繊維を製造する方法について検討した。良好なアニオン交換繊維を得るには、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維(カネカロン)を基体とするのが最適であり、アミノ化にメチルアミン、エチレンジアミンを使用した場合は総イオン交換容量 1.5~3.5 meq/g、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンを使用した場合は、総イオン交換容量 3.5~6.5 meq/g の弱塩基型アニオン交換繊維が繊維状態良好にして得られた。得られた弱塩基型アニオン交換繊維は総イオン交換容量 2.0~5.0 meq/g において、良好な乾燥および湿潤強度と耐薬品性を有することが認められた。

1 緒 言

ポリ塩化ビニルを過剰の液体アンモニアとオートクレーブ中で反応させて、得られた不溶性樹脂のアニオン交換性を検討した報告¹⁾や、塩化ビニルとスチレンの共重合物を第三アミンと反応させると、強塩基型アニオン交換樹脂が得られるという報告²⁾があるが、アミノ化についての詳細な記載はない。また、ポリ塩化ビニル系繊維を繊維状態でアミノ化した報告もみあたらない。

本報は、イオン交換繊維の製造に関する一連の研究³⁾として、ポリ塩化ビニル系繊維、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体繊維、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維の含有するクロル基を第一〜第三アミンでアミノ化する方法により、良好なアニオン交換繊維の製造について検討したものである。

2 実験方法

2.1 試料繊維

帝国人造絹糸株式会社より寄贈をうけたテビロン布(厚さ 1.20 mm)およびテビロン繊維、旭化成工業株式会社より寄贈をうけたサラン布(厚さ 0.39 mm)およびサラン繊維、鐘淵化学工業株式会社より寄贈をうけたカネカロンK布(厚さ 0.56 mm)およびカネカロンK繊維を実験に用いた。

2.2 使用アミン

トリメチルアミン、リエチルアミン、メチルアミン、エチレンジアミンは試薬1級を、ジエチレントリアミン、リエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンはシェル石油株式会社製品の工業用品を用いた。

2.3 アミノ化方法

試料繊維約 0.5 g を硬質試験管にとり、これにアミノ化に使用するアミンの水溶液または適当な溶媒に溶解した溶液の所定量と触媒を使用する場合は適当量の触媒を加え、密封した後所定温度で所定時間アミノ化する。アミノ化後繊維を取り出し水洗して反応試剤および触媒を除去する。

† 本報を「イオン交換繊維に関する研究(第8報)」とする。

* Hiroaki EGAWA 熊本大学工学部：熊本市黒髪町。

1) N. E. Topp, K. W. Pepper, *J. Chem. Soc.* 3299 (1949).2) H. Stach, *Z. ang. Chem.* 63, 263 (1951).3) 江川他, *工化* 59, 109, 479 (1956); 60, 472 (1957); 68, 397, 1159, 1304 (1965)

2.4 総イオン交換容量および中性塩分解能測定法

弱塩基型アニオン交換体の総イオン交換容量測定には多量の中性エタノールを必要とするので、便宜上次の方法により見かけの総イオン交換容量を求めて表わした。

50~60°C で真空乾燥した OH 型アニオン交換繊維 0.4~0.6 g を精秤し、0.1 N HCl 100 ml を加え、ときどきふりまぜ、24 時間放置後、上澄液から 10 ml を精取し、中和された HCl を 0.1 N NaOH で逆滴定して求めた。

中性塩分解能は真空乾燥した OH 型アニオン交換繊維 0.4~0.6 g を精秤し、これに 1 N Na₂SO₄ 500 ml を注ぎ、遊離した NaOH を 0.05 N HCl で中和滴定して求めた。

2.5 アニオン交換繊維の滴定曲線測定法

真空乾燥した OH 型アニオン交換繊維を約 0.5 g ずつ 12 個精秤し、これに 1 N KCl および 0.1 N NaOH-1 N KCl をおのの所定量加え、ときどきふりまぜながら室温で放置し、十分平衡後(5日~10日間)上澄液の pH を測定して滴定曲線を画いた。

2.6 生成交換繊維の強度および耐薬品性測定法

生成交換繊維の引張強度を KS 式セニメーターにより各 10 本ずつ測定し、その平均値を原料繊維の平均値と比較した。また、耐薬品性は生成交換繊維を所定の薬品に浸漬し、所定温度で所定時間処理した後イオン交換容量を測定してその変化より考察した。

3 実験結果と考察

ポリ塩化ビニル系繊維(テビロン)、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体繊維(サラン)、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維(カネカロンK)を試料とし、その含有するクロル基をまぜトリメチルアミン、リエチルアミンの水、アルコール、クロロホルム溶液でアミノ化して強塩基型アニオン交換繊維を製造することを試みた。得られたアニオン交換繊維には中性塩分解能がほとんどなく、第四アンモニウム基をこれらの繊維に導入することは非常に困難で目的とする強塩基型アニオン交換繊維を得ることはできなかった。このことについては詳細な検討は行っていないが、立体障害が大きな原因ではないかと考えられる。

次に、第一、第二アミンによるアミノ化について実験を行ない、繊維状態良好な弱塩基型アニオン交換繊維を得る反応条件と得られたアニオン交換繊維の性質について検討した。

3.1 メチルアミンによるアミノ化

メチルアミン水溶液によるアミノ化について検討した結果を表

表1 メチルアミンによるアミノ化
試料繊維 0.5 g, 30% CH₃NH₂ 水溶液 15 ml

実験番号	反 応 条 件					生 成 物	
	試 料	触 媒 (g)	温 度 (°C)	時 間 (hr)		総イオン交換容量 (meq/g)	繊維の状態*
1-1	カネカロンK布	NaI 0.1	80	20		1.00	+
1-2	"	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1	"	"		1.01	+
1-3	"	なし	"	"		1.10	+
1-4	"	"	"	36		2.21	--
1-5	サラン布	NaI 0.1	"	17		2.55	--
1-6	"	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1	"	14		2.49	--
1-7	"	なし	"	20		2.72	--
1-8	"	"	50	13		0.71	-
1-9	"	"	25	"		0.17	+
1-10	テビロン布	"	85	25		1.00	+
1-11	"	"	"	30		2.23	+
1-12	"	"	100	20		3.73	+
1-13	カネカロンK布	"	85	"		2.24	+
1-14	"	"	"	25		2.22	+
1-15	"	"	"	30		2.21	-
1-16	カネカロンK繊維	"	100	2		0.20	+
1-17	"	"	"	4		1.22	+
1-18	"	"	"	6		1.81	+
1-19	"	"	"	8		2.24	+

* 乾湿時を総合して, +: 良, ++: やや良, -: 悪, --: 非常に悪として表す。以下同様。

1に示す。

表1の結果から次のことが知られる。触媒として既報⁴⁾においていくぶん効果の認められたヨウ化ナトリウム, 硫酸アンモニウムの使用を試みたが, 本実験ではこれらの効果はほとんど認められない。サランはアミノ化され易いが反応による繊維の損傷が著しく, 良好なアニオン交換繊維は得られない。これはサラン繊維製造の際に添加してある可塑剤が反応時にアミン水溶液により溶出されるためと考えられる。

カネカロン, テビロンから, 良好な繊維状態において総イオン交換容量 2.0~2.5 meq/g 程度のアニオン交換繊維が得られることが明らかになった。生成イオン交換繊維の構造については詳細な検討を行っていないので明かでないが, メチルアミンによるアミノ化により構造 (I) が生成すると仮定し, カネカロンK繊維をアミノ化して得られた繊維状態良好なアニオン交換繊維について, その総イオン交換容量から検討するとビニル基単位にして約10~15% にアミノ基が導入されていることが推定できる。

3.2 エチレンジアミンによるアミノ化

エチレンジアミンによるアミノ化の結果を表2に示す。前述の結果から触媒の効果は認められないので, 以後の実験は触媒なしで行なった。

エチレンジアミン水溶液によるアミノ化は, メチルアミン水溶液による場合に比べて反応が困難であるが, この場合もサランは前述同様に繊維の損傷が著しい。カネカロン, テビロンからは高濃度で高温長時間アミノ化することにより総イオン交換容量 2.0~2.5 meq/g 程度のアニオン交換繊維が繊維状態良好にして得られる。

エタノールを反応媒体に用いることにより, カネカロンはアミノ化反応が容易に進行し, 総イオン交換容量 3.0~4.0 meq/g 程度のアニオン交換繊維が得られる。しかし, テビロンの場合はあまり効果は認められない。サランはエタノール溶液でアミノ化すると繊維の損傷がいくぶん小さい。

4) 本里, 江川, 長田, 中西, 工化 60, 472 (1957)。

表2 エチレンジアミンによるアミノ化
試料繊維 0.5 g, NH₂C₂H₄NH₂ 溶液 15 ml

実験番号	反 応 条 件					生 成 物	
	試 料	媒 体	NH ₂ C ₂ H ₄ NH ₂ 濃度 (vol%)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	総イオン交換容量 (meq/g)	繊維の状態
2-1	カネカロンK布	H ₂ O	30	85	30	0.48	+
2-2	"	"	"	95	20	1.13	+
2-3	"	"	50	"	25	2.17	+
2-4	"	"	60	"	14	2.99	-
2-5	"	C ₂ H ₅ OH	30	80	20	1.64	+
2-6	"	"	"	95	6	2.95	+
2-7	"	"	"	"	8	3.53	+
2-8	"	"	"	"	10	3.04	+
2-9	テビロン布	H ₂ O	"	"	20	0.42	+
2-10	"	"	50	"	25	1.85	+
2-11	"	C ₂ H ₅ OH	30	"	"	1.08	+
2-12	サラン布	H ₂ O	"	80	8	1.44	--
2-13	"	"	"	50	10	0	+
2-14	"	C ₂ H ₅ OH	"	95	5	5.27	--

以上の結果から, カネカロンをアミンのエタノール溶液でアミノ化することにより, 良好なアニオン交換繊維が得られることが明らかになったので, さらにカネカロンK繊維を試料とし, アミノ化におけるアミン濃度, 反応時間の影響について検討した。結果を図1, 2に示す。

図1はカネカロンK繊維 0.5 g にエチレンジアミンエタノール溶液 20 ml を加え, 反応条件を 100°C, 5時間と一定にし, エチレンジアミンの濃度の影響をみたものである。アミン濃度が高くなるにしたがってアミノ化が進み, 得られた繊維の交換容量は大と

図1 カネカロンのエチレンジアミンによるアミノ化

図中 ○, △, × 印は繊維の状態を示す。以下同様。

図2 カネカロンのエチレンジアミンによるアミノ化

なるが、アミン濃度が 40% 以上になると繊維が著しく損傷される。

図中において生成交換繊維の乾燥、湿潤時における繊維の状態を総合して、○：良，○：やや良，△：悪，×：非常に悪として表わした。以下の図においても同様に表わす。

図2はカネカロンK繊維 0.5 g に 25% エチレンジアミンエタノール溶液 20 ml を加えて、反応温度 100°C における反応時間の影響をみたものである。アミン濃度が低くても反応時間とともにアミノ化は進行するが、得られたアニオン交換繊維の交換容量が 4.0 meq/g 程度になると、水中における膨潤が大となり、繊維の状態が著しく悪くなることが認められた。

3.3 ポリエチレンポリアミンによるアミノ化

以上の結果から、さらに高交換容量のアニオン交換繊維を得るには、より高級のポリエチレンポリアミンを用いてアミノ化するのが適当と考えられる。次に、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリエチレンポリアミンによるアミノ化について検討した。

(1) 各種繊維のアミノ化 繊維状態良好にして高交換容量のアニオン交換繊維を得るに適する合成繊維の選択を目的として各種繊維のアミノ化を行なった。結果を表3に示す。

表3の結果から、サランは前述同様に繊維の損傷が著しく、基体として適当でなく、テビロン、カネカロンからは良好なアニオン交換繊維が得られるが、同一反応条件ではカネカロンから最も高い交換容量を有する良好なアニオン交換繊維が得られることが明らかになった。

以下、カネカロンを試料とし繊維状態良好な高交換容量の弱塩

表3 各種繊維のアミノ化

試料繊維 0.5 g, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ 溶液 2% ml

実験番号	反 応 条 件				生 成 物		
	試 料	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	濃 度 (vol%)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (hr)	総イオン 交換容量 (meq/g)	繊維の 状 態
		媒 体					
5-1	カネカロンK 繊維	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15	100	5	0.63	+
5-2	"	"	20	"	"	1.51	+
5-3	"	"	30	"	"	3.20	+
5-4	"	"	40	"	"	5.38	+
5-5	"	"	50	"	"	6.67	--
5-6	"	H_2O	30	"	"	0	+
5-7	"	"	50	"	"	0.96	+
5-8	"	"	60	"	"	1.76	+
5-9	"	"	70	"	"	4.29	+
5-10	"	"	80	"	"	6.27	-
5-11	テビロン繊維	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	"	"	0.02	+
5-12	"	"	30	"	"	2.25	-
5-13	"	"	40	"	"	4.97	--
5-14	"	"	50	"	"	6.15	--
5-15	"	"	80	60	6	1.61	+
5-16	"	H_2O	30	100	5	0	+
5-17	"	"	50	"	"	0.26	+
5-18	"	"	60	"	"	0.36	+
5-19	"	"	70	"	"	0.65	+
5-20	"	"	80	"	"	1.67	+
5-21	サラン繊維	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10	60	"	1.79	+
5-22	"	"	20	"	"	4.80	--
5-23	"	"	30	"	"	5.72	--
5-24	"	"	40	"	"	6.00	--
5-25	"	"	50	"	"	6.30	--
5-26	"	H_2O	30	"	"	0.20	+
5-27	"	"	50	"	"	0.27	+
5-28	"	"	60	"	"	1.84	-
5-29	"	"	70	"	"	2.85	--
5-30	"	"	80	"	"	4.32	--

基型アニオン交換繊維を得る最適反応条件と、得られたアニオン交換繊維の性質について検討した。

(2) 反応媒体の影響 アミノ化反応を容易に進行させるには、繊維の反応溶液に対する膨潤性が大きな影響を与えると考えられるので、反応媒体の選択を行なった。結果を表4に示す。

表4 反応媒体の影響

試料カネカロンK繊維 0.5 g, アミン溶液 20 ml, 100°C, 5 hr 反応

実験番号	反 応 条 件			生 成 物		
	ア ミ ヲ			総イオン 交換容量 (meq/g)	反 応 率 (%)	繊維の状態
	種 類	媒 体	濃 度 (vol%)			
6-1	DTA	H ₂ O	30	0	0	++ 乾湿時良好
6-2	TTA	"	40	0	0	++ "
6-3	TPA	"	50	0.37	0.8	++ "
6-4	DTA	C ₂ H ₅ OH	30	3.13	10.6	++ "
6-5	TTA	"	40	3.69	10.0	++ "
6-6	TPA	"	50	4.61	10.5	++ "
6-7	DTA	CH ₃ OH	30	3.21	11.0	++ 幾分繊維が収縮している
6-8	TTA	"	40	4.03	11.2	++ "
6-9	TPA	"	50	5.06	11.5	++ "
6-10	DTA	C ₆ H ₆	30	—	—	— 膨潤、軟化塊状に固まる
6-11	TTA	"	40	—	—	— "
6-12	TPA	"	50	—	—	— "
6-13	DTA	C ₆ H ₅ O ₂	30	—	—	— 膨潤、軟化ゲル状塊
6-14	TTA	"	40	—	—	— "
6-15	TPA	"	50	—	—	— "

* DTA：ジエチレントリアミン，TTA：トリエチレンテトラミン，TPA：テトラエチレンペンタミン

これより、媒体としてはエタノール、メタノールが適当で、ベンゼンおよびジオキサンを媒体として反応を行なった場合は、繊維はいずれも膨潤、軟化し強度が著しく低下することが認められた。また、水を媒体とした場合は、アミンの濃度を高めると反応が行なわれることが表3の結果から認められるので、以後はエタノールおよび水を媒体としてアミノ化を行なった。

(3) アミン濃度の影響 前述の実験において、反応媒体およびアミン濃度がアミノ化反応に大きな影響を与えることが認められるが、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンの水溶液およびエタノール溶液について、アミン濃度が反応におよぼす影響について検討した。実験はカネカロンK繊維を試料とし、所定濃度のアミン溶液を繊維のクロル

図3 ポリエチレンポリアミンによるアミノ化

—：エタノール溶液，---：水溶液
 [I]：ジエチレントリアミンによるアミノ化
 [II]：トリエチレンテトラミンによるアミノ化
 [III]：テトラエチレンペンタミンによるアミノ化

基に対するアミンのモル比がいずれの場合も約 11 倍と一定になるように加え、100°C で 5 時間反応を行なった。結果を図 3 に示す。

図 3 の結果から、アミンが繊維の膨潤剤として働き、その結果アミノ化が進行していることが明らかに認められる。エタノール溶液の場合は、エタノールがいくぶん繊維の膨潤を助けていることが認められるが、水溶液の場合はアミン濃度の増加とともにアミンによる膨潤作用が特に大きく現われている。

ただし、いずれの場合もアミン濃度がある限度以上になると反応液中繊維の膨潤が著しくなり、生成交換繊維の状態が非常に悪くなる。さらにアミン濃度を高くすると反応液に繊維が溶解する。

(4) クロル基に対するアミンのモル比の影響 アミノ化に用いるアミン液量、すなわち繊維分子中クロル基に対するアミンのモル比を変えて実験を行なった結果を表 5 に示す。

表 5 クロル基に対するアミンのモル比の影響

試料カネカロンK繊維 0.5g, 100°C, 5hr 反応

実験番号	反 応 条 件				生 成 物		
	ア	ミ	ン	ア	ミ	ン	生
	種	媒	濃	液	Cl	総イオン	繊維の
	類*	体	度	量	基**	交換容量	状
			(vol%)	(ml)	(mol/mol)	(meq/g)	態
10-1	DTA	C ₂ H ₅ OH	30	8	4.5	3.12	+
10-2	"	"	"	16	7.8	3.16	+
10-3	"	"	"	20	11.2	3.24	+
10-4	"	"	"	26	14.5	3.25	+
10-5	TPA	H ₂ O	80	5	4.3	4.52	+
10-6	"	"	"	8	6.9	4.64	+
10-7	"	"	"	10	8.6	4.57	+
10-8	"	"	"	15	12.9	4.62	+
10-9	"	"	"	20	17.2	4.58	+

* DTA: ジエチレントリアミン, TPA: テトラエチレンペンタミン

** 繊維中塩化ビニルの割合を 60% として計算した。

アミン溶液をカネカロンK繊維 0.5g に対し 5ml 以下とすると、繊維が十分に浸漬できず、反応が不均一になるため、モル比 4 以下の実験は行なわなかったが、モル比 4~17 において、生成交換繊維の総イオン交換容量はほとんど一定である。

この結果から、繊維に対するアミン溶液の量は繊維が完全に浸漬できれば十分であり、液量よりも前述のアミン濃度がアミノ化反応に大きな影響を与えることが明らかになった。

(5) 反応時間の影響 カネカロンK繊維を試料とし、各アミンについて、繊維のクロル基に対するアミンのモル比がいずれの場合も約 11 倍となるように加え、反応温度を 100°C と一定にし、反応時間による影響

について検討した。結果を図 4, 5, 6 に示す。

アミン水溶液の場合でも前述したように、アミン濃度を高くすれば、エタノール溶液の場合と同様に反応は容易に進行する。いずれの場合も反応時間が長くなるに従って反応が進み総イオン交換容量の増加が認められるが、アミノ化がある限度以上に達すると生成交換

図 4 ジエチレントリアミンによるアミノ化

a: 30% エタノール溶液, b: 65% 水溶液

繊維の繊維の状態が著しく悪くなる。

以上の結果から、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体繊維であるカネカロンを、ポリエチレンポリアミン水溶液、またはエタノール溶液でアミノ化することにより、総イオン交換容量がジエチレントリアミンによるアミノ化の場合 4.0~5.0 meq/g, トリエチテトラミン処理の場合 5.0~6.0 meq/g, テトラエチレンペンタミン処理の場合 5.5~6.5 meq/g 程度の弱塩基型アニオン交換繊維を繊維状態良好にして製造できることが明らかになった。試みにアミノ化において架橋結合を生じないものと仮定し、これらの総イオン交換容量から検討すると、ビニル基単位にして約 9~11% にアミノ基が導入されていることが推定できる。

3.4 生成アニオン交換繊維の諸性質

ポリエチレンポリアミンによるアミノ化により得られたアニオン交換繊維の交換基の性質を知るために、カネカロンK繊維のジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンによるアミノ化繊維を試料として滴定曲線を求めた結果は図 7 に示すとおりである。測定値は室温に 5 日間放置後の値である。

図 7 の結果は、通常のアニオン交換樹脂である Amberlite IR-4B の滴定曲線⁹⁾、およびポリ塩化ビニルを液体アンモニアで処理した樹脂の滴定曲線¹⁾と近似していることから、得られたアニ

図 5 トリエチレンテトラミンによるアミノ化

a: 40% エタノール溶液, b: 80% 水溶液, c: 75% 水溶液

図 6 テトラエチレンペンタミンによるアミノ化

a: 60% エタノール溶液, b: 50% エタノール溶液, c: 80% 水溶液

図 7 生成交換繊維の滴定曲線

a: テトラエチレンペンタミンによるアミノ化繊維
b: トリエチレンテトラミンによるアミノ化繊維
c: ジエチレントリアミンによるアミノ化繊維

5) R. Kunin, R. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2874 (1947).

オン交換繊維が弱塩基型のアニオン交換体なることは明らかであるが、導入されたポリエチレンポリアミノ基が高級になるにしたがって、いくぶん塩基性が強くなっていることが認められる。

得られたアニオン交換繊維は一般の有機溶剤に対し安定であり、耐酸、耐アルカリ性も表6に示されるように良好である。

また生成交換繊維の引張強度を測定した結果を表7に示す。

表6 生成交換繊維の耐薬品性

試料：カネカロンK繊維のテトラエチレンペンタミンによるアミノ化繊維。
処理条件：100℃, 2 hr

実験番号	処理溶液	総イオン交換容量	
		処 理 前 (meq/g)	処 理 後 (meq/g)
14-1	1N HCl	4.34	4.33
14-2	0.1N "	4.52	4.46
14-3	1N NaOH	5.07	4.93
14-4	0.1N "	4.56	4.54

強度は湿潤時に低下が著しい。アミノ化に使用するアミンの種類によって、それぞれ限度は異なるが、総イオン交換容量 2.0～5.0 meq/g において、弱塩基型アニオン交換繊維、または布として実用上使用可能と考えられる。

表7 生成交換繊維の引張強度

試料：カネカロンK繊維の種々のアミンによるアミノ化繊維

実験番号	アミノ化に使用したアミン	総イオン交換容量 (meq/g)	乾 燥 強 度	湿 潤 強 度
			交換繊維 未処理繊維 × 100 (%)	交換繊維 未処理繊維 × 100 (%)
15-1	メチルアミン	1.88	70.7	40.0
15-2	"	2.23	62.3	33.9
15-3	ジエチレントリアミン	2.25	75.4	46.8
15-4	"	2.94	65.0	32.6
15-5	"	4.98	30.2	18.4
15-6	トリエチレンテトラミン	3.44	54.3	30.0
15-7	"	4.87	46.6	18.6
15-8	テトラエチレンペンタミン	4.21	63.4	30.1
15-9	"	5.10	60.8	25.6
15-10	"	5.34	55.0	23.8

(昭和 34 年 11 月, 日本化学会九州支部会および 昭和 36 年 4 月, 日本化学会第 14 年会で講演)

終りに、本研究を行なうにあたり、御指導、御鞭撻を賜った本里義明教授に厚く感謝の意を表わすとともに、研究資料の寄贈をうけた旭化成工業株式会社、鎮淵化学工業株式会社、帝国人造絹糸株式会社に深謝の意を表する。

昭和 40 年 7 月 5 日発行 [定価 280 円 (送料 30 円)]

発行兼 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩 城 広 吉
編集人
印刷人 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 増 田 顯 邦
印刷所 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地
社 団 日 本 化 学 会
法 人
振替貯金口座 東京 6058 番
電話 東京 (292) 6161 (代表)

© 1965 The Chemical Society of Japan