3・5 硫酸バンドとの併用

硫酸バンドは、以前から良く使用されている代表的な無機凝集剤であり、その凝集作用についても、最もくわしく研究されてい

図 14 St-PAM と硫酸バンドの併用凝集効果

⊗: 硫酸バンドのみ, ●: St-PAM E 0.2 ppm 併用, ⊙: St-PAM C 0.2 ppm 併用, ○: St-PAM A 0.2 ppm 併用

る²¹⁾。しかし、高濁度水の清澄化を目的とする場合は、硫酸バンド単独では十分でなく、高分子凝集剤を併用することによって、清澄化の目的を達することが多い^{22,23)}。

St-PAM との併用試験では、図 14 に示したように、初めの濁度 1000 のカオリン懸濁液を、濁度 10 以下とするのに必要な硫酸バンドの量は 50 ppm 以上であるが、St-PAM を 0.2 ppm 併用することにより、C, E では硫酸バンド 20 ppm, A では 30 ppm で十分であった。このように併用効果の大きいのは、硫酸バンドによって、まずカオリン粒子の表面電荷が中和され²⁴⁾、微細な粒子が凝結されてある程度の大きさ（コロイド状から細粒へ）まで生長し、次に高分子凝集剤の橋かけ吸着作用による凝集をうけやすい状態になるためと考えられる。

(1969 年 4 月、日本化学会第 22 年会講演)

おわりに、終始御指導御鞭撻を賜った本場元化学工業部長鎌田紀氏、本研究の発表を許可された場長長井弘博士に深く感謝致します。

- 21) たとえば、丹保憲二、水道協会誌, 365, 25 (1965); 石橋多聞、水道協会誌, 409, 2 (1968).
- 22) 大塩敏樹、工業用水, 3, 150 (1957).
- 23) 河村 勲、水道協会誌, 192, 26 (1959).
- 24) 野田道宏、高分子, 17, 194, 404 (1968).

セルロース繊維の塩化水素ガス中における熱分解

(昭和 45 年 6 月 22 日 受理)

中 西 洋 一 郎 ・ 進 藤 昭 男^{*1}

レーヨンを塩化水素気流中で 80°C から 550°C の数段階の温度に加熱し、熱分解留出物とその抽出分別物の元素分析、水分含有率の測定およびガスクロマトグラムあるいは赤外吸収スペクトルの測定を行なった。また加熱残渣の可溶部分の重量と重合度を測定した。

80°C から 190°C まで加熱するさいに発生する水の量は 31.7% で、ほとんど重量減少と一致した。190°C 以上で得られた水以外の留出物に対する元素分析データから導かれた実験式は $C_5(H_2O)_2$, $C_2(H_2O)$ と $C_3(H_2O)$ であった。留出物からの赤外吸収スペクトルとガスクロマトグラムはフラン核による吸収とフルフラールによるピークをそれぞれ示した。100°C に加熱した試料の水に可溶な部分とカセイソーダ溶液に可溶な部分はそれぞれ 25% と 100% であった。この試料の重合度は 80°C から 100°C に熱分解することにより 304 から 21 に減少した。

これらの結果から、熱分解の初期に非晶領域においてセルロース分子鎖の著しい切断が起り、生成したフラグメントは加熱温度が高くなるにつれて、さらにフラン核を持つフラグメントに分解し、その一部は 190°C 以上で放出することが示された。

1 緒 言

セルロースを真空中あるいは不活性雰囲気中で熱分解するさいに生成する留出物のほとんどは水とレボグルコザンであり、ガス状生成物は主として炭酸ガスと一酸化炭素である¹⁾。また酸、アルカリあるいは塩類をセルロースに添加するときは、それらがレボグルコザンの生成量を減少させ分解残渣を増大させる効果を持

つことが知られている¹⁻⁶⁾。

ところで従来から研究されているこれらの化合物は少なくとも室温では液体あるいは固体の形をとるものであるが、最近進藤ら⁷⁾はセルロースを加熱するさいに塩化水素ガスが極めて有効な

*1 Yoichiro NAKANISHI, Akio SHINDO 大阪工業技術試験所: 池田市緑ヶ丘.

- 1) S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus, *J. Research Natl Bur. Standards*, 56, 343 (1956).
- 2) S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus, *J. Research Natl Bur. Standards*, 60, 343 (1958).

- 3) F. H. Holmes, C. J. G. Shaw, *J. Appl. Chem.*, 11, 210 (1961).
- 4) G. A. Byrne, D. Gardinar, F. H. Holmes, *J. Appl. Chem.*, 16, 81 (1966).
- 5) C. H. Mack, D. J. Donaldson, *Text. Res. J.*, 37, 1063 (1967).
- 6) W. K. Tang, W. K. Neill, *J. Polym. Sci., C*, No. 6, 65 (1964).
- 7) A. Shindo, Y. Nakanishi, I. Soma, *Applied Polymer Symposia*, No. 9, 271 (1969).

脱水触媒として使用できることを知り、塩化水素雰囲気中で炭素繊維が生成するさいのレーヨン繊維の段階的な熱分解過程を、主として熱分解残渣（繊維）の種々の性質をしらべることににより研究している。そこではセルロースを塩化水素ガス中で炭化するさいの炭素の逸出量はグルコース単位1個あたり炭素原子1個に対応すると指摘されているが、その逸出過程については必ずしも充分な検討は加えられていない。

そこで本報告では主として熱分解ガスの発生面からこれを明らかにするために、レーヨンから発生する水の定量を行ない、分解留出物をしらべ、また、加熱試料の分子量変化をも併せて測定した。

2 実 験

2.1 試 料

単糸デニール1.5の強力レーヨン（帝人（株）製）を使用した。実験に先立ち、含まれている油剤とボウ硝を除くためにベンゼン：アセトン＝1：1の混合溶液とメタノールで順次洗浄し、その後80℃で充分乾燥した。

2.2 加熱処理と分解留出物の捕集

図1に示したように、石英反応管中央部に約4gの試料を充填し、その中心部に先端がくるように、熱電対を入れた石英管を挿入した。アルゴン気流中で80℃まで、80℃から塩化水素ガスを流しながら1℃/minの昇温速度で所定の温度まで加熱した。塩化水素ガスは市販ポンプを用い、30～60 ml/minの流量とした。

図1 加熱炉と留出物捕集装置

分解留出物は氷水で冷却したトラップに導いて捕集した。捕集したものをここではタールとよぶ。なお反応管の出口は留出物が凝縮しないようにヒーターで加熱した。また、さらに捕集を完全にするために、場合によっては-80℃のトラップを付け加えた。所定温度まで試料を加熱し、その間に捕集したタールの重量を測定した。トラップのうしろには蒸留水を入れたガス吸接管を接続した。加熱温度が高くなるほど吸収液の着色度は高くなった。

2.3 タ ー ル

タールを捕集すると同時にあるいは放置後間もなく黒色沈殿物の析出するのが見られた。このタール沈殿物をガラスフィルターでろ過分離し、重量測定した。また、タールをエーテル抽出により分別した。このエーテル抽出物とタール沈殿物の赤外吸収スペクトルをKBr錠剤法により測定した。

2.4 水分の定量

タール中の水の量はガスクロマトグラフを使用して定量した。マイクロシリンジを用いて一定量の蒸留水を試料口より注入し、得られたガスクロマトグラムのピーク高をその重量に対してプロットして検量線を得た。タールのガスクロマトグラフ注入量は毎

回30 μ lとした。ガスクロマトグラフの操作条件は次のとおりであった。なお検出器は熱伝導度型であった。

カラム：PEG-20 M, 2 m, 120℃

検出部：150℃

注入口温度：100℃

キャリアー： H_2 , 60 ml/min

2.5 元素分析

加熱試料、タール沈殿物および吸収液を蒸発して得られた乾固物の元素分析はCHNコーダーで行なった。

2.6 可溶部分の測定

加熱試料約300 mgを50 mlのメタノール、エタノール、アセトン、水、5%カセイソーダ溶液、20%カセイソーダ溶液および0.5 mol-CED溶液のそれぞれに150分浸漬し、重量変化を測定した。

2.7 分子量測定

加熱試料を0.5 mol-CED溶液に溶解し、不溶部分はろ過して除き、オストワルド型粘度計を用いて25℃で粘度を測定した。極限粘度より分子量を求めた。

3 結 果

3.1 分解留出物

加熱試料の元素分析値から、H/CをO/Cに対してプロットして得たvan Krevelen diagramを図2に示した。不活性雰囲気中の場合の測定点は、Tangら⁸⁾の結果からもみられるように、300～600℃の領域で脱水線からかなり著しくはずれている。これに反し塩化水素ガス中の場合の測定点の脱水線からのずれは550℃までの全温度領域で小さく、実験誤差ともみられる。このことは塩化水素ガス中でレーヨンを加熱すると、含まれている水素と酸素は水における割合で逸出することを示している。すなわち、水素原子と酸素原子は水分子のみを形成して脱離するか、あるいは水分子のほかに水素と酸素を水における割合で含む炭素化合物“炭水化物”を形成して逸出することを示している。しかしながら190℃以上では炭素原子の逸出が観察されているので、190℃までは実質的には水の脱離のみが進行するが、190℃以上では水と“炭水化物”が逸出しているものとみることが出来る。以上

図2 Van Krevelen Diagram

...○...：進藤らの結果⁷⁾，—×—：Tangらの結果⁸⁾
a：未処理，b：100℃，c：130℃，d：150℃，e：190℃
f：270℃，g：350℃，h：450℃，i：550℃

8) M. M. Tang, R. Bacon, *Carbon*, 2, 211 (1964).

図 3 重量減少および水の発生量

—●—: 重量減少, ...×...: 水の発生量

の結果は進藤⁷⁾が報告しているところとまったく一致している。

測定した水の発生量と重量減少を図3に示した。いままでに使用されている触媒の脱水効果をみると、たとえば Na_2CO_3 を 0.7% 添加して真空中 291°C まで 210 分加熱した Madorsky ら⁸⁾の場合では、水の発生量は試料の 29.2% である。しかしながらこの場合は、水を含めた全体の分解留出物はかなり多く 51.4% である。この中にしめる水の量は 54.6% である。Holmes ら⁹⁾がホウ砂とホウ酸の混合物を 8.3% 添加して 420°C で 160 分加熱した場合の水の発生量は試料の 41.1% である。これらに対して塩化水素ガス中での水の発生量は、分解温度 290°C では留出物中 78%, 420°C では試料の 44.5% であり、上記の場合よりもむしろ高い脱水効果がみられる。

190°C 以下における重量減少は水の発生によるものであるが、190°C 以上では重量減少率と水の発生量との間に差がみられる。これはいうまでもなく上に述べた水素、酸素を水の割合で含む“炭水化物”，すなわちさきに指摘されているように組成的に $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ の形をとる化合物の発生量に相当するものと考えられる⁷⁾。この生成物の炭素原子 1 個あたりの平均分子量を $M_{\text{C}(\text{H}_2\text{O})_n/m}$ とすると、これは次式によって計算される。

$$\frac{M_{\text{C}(\text{H}_2\text{O})_n/m} \times q}{162.1} \times 100 = \text{WL} - Q$$

ここで 162.1 はセルロース分子のグルコース単位¹⁰⁾の分子量， q はその単位 1 個あたりの逸出炭素数，WL は重量減少率， Q は水の発生割合である。

データと計算結果を表1にまとめた。また、求めた平均分子量から n/m を整数比とするようにして推定される化合物をも併せて記載した。計算より求めた生成物中の炭素原子の数に対する水素原子の割合はセルロースにおけるそれにくらべてかなり低くなっている。すなわち、生成物が不飽和性をもっていることを示している。このことはセルロースからの分解留出物が系外に出るまでに脱水されるか、あるいは脱水された部分から分解生成することを示すものと思われる。

タールから析出した沈殿物と吸収管で捕集した分解留出物の乾固物の元素組成を表2に示した。計算で求めた推定化合物と類似

表 1 分解留出物の組成

加熱温度 範囲 (°C)	逸 炭 素 数	重量減少 (%)	水 充 量 (%)	炭素原子 1 個あたり平 均分子量	n/m 比	推定化合物
80~190	0.19	33.5	31.7	19.5	0.41	$\text{C}_5(\text{H}_2\text{O})_2$
190~270	0.39	9.7	4.6	21.2	0.51	$\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})$
270~350	0.28	8.2	5.1	18.0	0.33	$\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})$
350~450	0.21	6.6	3.8	21.6	0.53	$\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})$
450~550	0.08	4.0	1.2	56.7	2.48	$\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})_5$

表 2 留出物からの分別物の組成

	分 析 値			実 験 式
	C	H	O	
300°C までのタール沈殿物	59.60	3.74	36.66	$\text{C}_8(\text{H}_2\text{O})_3$
450°C までのタール沈殿物	65.91	4.44	29.65	$\text{C}_5(\text{H}_2\text{O})_2$
450°C までのタール沈殿物のアセトン、メタノール、エーテル洗浄物	65.03	4.20	30.77	$\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})$
550°C までのタール沈殿物	66.43	4.27	29.30	$\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})$
吸収液乾固物 (200~250°C)	56.38	3.99	39.63	$\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})$

した結果を示している。表 1, 2 の $\text{C}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ としてはフルフラール、 $\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})$ としてはケテンあるいは 2 倍の $\text{C}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ としてヒドロキシフラン、さらに 3 倍して $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_3$ として 5-ヒドロキシメチルフルフラールなどが考えられる。フルフラールと 5-ヒドロキシメチルフルフラールはホウ砂とホウ酸混合物を添加したセルロースからの生成物にもみられている⁴⁾。

不飽和度の高いものあるいはアルデヒド類は一般に重合しやすい。生成物は炭素原子に富み不飽和度が高いので、重合しやすいと考えられる。従ってタールからの沈殿物と吸収液乾固物は分解留出物が重合したものであろう。吸収管に捕集された留出物は -80°C のトラップでも凝固しなかったものであるが、蒸発乾燥して固形物として得ることができた。濃塩酸の触媒作用によって、乾固させるための加熱に伴って重合したものであろう。

上に述べたように、分解留出物の元素組成からフラン誘導体の発生が推定されたので、留出物の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、タールのエーテル抽出物とタールからの沈殿物のスペクトルにフラン核による吸収が認められた。

アルカリ添加と中和操作を加えたエーテル抽出を繰返してタールの分別を行ない、得られた数個のタール分別物の赤外吸収スペクトルを測定し、また、2,4-DNPH 誘導体を作り mp の測定と赤外吸収スペクトルの測定を行なった結果、フルフラール、アセトアルデヒドの生成を確認した。また酢酸の存在を示す特性吸収もみられたが、同時にそれとは異なる吸収も観測され、他の化合物の混在がみられた。2,4-DNPH 誘導体の mp 試験ではクロトンアルデヒド、イソプチルアルデヒドを示す分別部分もあったが、それらの赤外吸収スペクトルはクロトンアルデヒド、イソプチルアルデヒドの 2,4-DNPH 誘導体の赤外吸収スペクトルとは一致しなかった。また多くの分別部分でフラン核の特性吸収が認められた。

図4は分解留出物を検出する目的で行ったガスクロマトグラフの結果の一例を示したものである。種々の条件下でタールと吸収液の両方からガスクロマトグラムを得たが、図にみられるように、水より高沸点のものとしてはごく小さい4種のピークが認められた。図中1のピークは、条件を変えて測定した結果、主として空気によるものであることがわかった。2は水を、6はフルフラールを示している。3, 4, 5 は、別に行なった既知物質の保持時間と一致せず、どのような化合物によるものか確認できなかった。窒素中でセルロースの熱分解留出物を昇温ガスクロマトグラ

図 4 タールのガスクロマトグラム

カラム：PEG-20 M, 温度 145°C, H_2 55 ml/min

1: 空気, 2: 水, 6: フルフラール

フで精しく調べた Schwenker ら⁹⁾も水とグリオキザルとの間に 3 種の不明成分を検出しているが、あるいはそれらに相当する物質であるかも知れない。

セルロースへの酸、アルカリあるいは塩類の添加は、(1) 熱分解温度を低下させ、(2) 水の発生量を増大させて、(3) レボグルコザンの生成量を低下させ、(4) 分解残渣量を増大させる効果をもたらす^{1,4-6)}。塩化水素ガス中の場合では上記 (1), (2) および (4) の効果はすでにみられているので、はたしてレボグルコザンが発生しないものかどうかを確かめるためにタールの赤外吸収スペクトルを測定したが、930 と 890 cm^{-1} の特性吸収は認められず、レボグルコザンは発生していないことがわかった。

3.2 熱分解残渣

レーヨンは周知のように非晶領域と結晶領域からなっているが、さきに進藤らは力学的性質の測定あるいは X 線回折試験の結果から、190°C 以下の領域においてもまず 160°C までは非晶領域において脱水反応が進行し、その後結晶領域にまで透過していくことを結論している⁷⁾。またセルロースの不均一系溶液中での塩酸加水分解では、結晶領域だけが残ってマイクロクリスタリンセルロースが得られることはよく知られている¹⁰⁾。

したがって熱分解の比較的初期には発生した水分あるいは吸着水と塩化水素とによって加水分解が起こり、分子鎖が切断されることも考えられる。そこで加熱した繊維試料から低分子化物の溶剤抽出を試みた。いくつかの溶剤で加熱試料を洗浄したあとの重量変化を図 5 と 6 に示した。エタノール、メタノールおよびアセトンへの可溶部分は加熱温度 130~150°C の場合が最も多く 2~4% である。水およびカセイソーダ溶液には 100°C に加熱した試料が最も多く溶け、水には 25%、カセイソーダ溶液には 100%

図 5 溶剤抽出後の重量

—○—: メタノール, —△—: エタノール, ...×...: アセトン

図 6 溶剤抽出後の重量

—○—: 水, —□—: CED 溶液, —×—: 5% NaOH 溶液
...△...: 20% NaOH 溶液

表 3 加熱試料の極限粘度および重合度

加熱温度 (°C)	極限粘度 ($[\eta]$)	分子量* ($M \times 10^{-3}$)	重合度 ($M/162.1$)	CED 溶液への 可溶部分 (%)
未処理	2.35	49.35	304	97.8
100	0.21	3.42	21.1	98.3
130	0.22	3.56	22.0	74.3
150	0.89	16.9	104	2.4

* $[\eta] = 1.33 \times 10^{-4} M^{0.905}$ (文献 11 による)

溶けた。このことは、100°C に加熱した試料の内 25% は水に溶けるが、アルコール類には不溶の低分子化合物、例えばセロビオースと、残りの 75% はカセイソーダ溶液に溶ける程度の分子数のもの、 β -セルロース状にすでに分解されていることを示している。セルロースの良溶媒である CED 溶液への溶解量は 150°C 以上で著しく減少しており、セルロースの変質が進んでいることを示している。

11) E.H. Immergut, B.G. Rånby, H.F. Mark, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2483 (1953).

9) R.F. Schwenker, Jr., L.R. Beck, Jr., *J. Polym. Sci., C*, No. 2, 331 (1963).

10) O.A. Battista, P.A. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 54, No. 9, 20 (1962).

さらに低分子化の状態をみるために、CED 溶液を用いて粘度法によりセルロースの分子量の変化を測定した(表3)。未処理試料の重合度は304であるが、100°Cと130°Cの加熱試料のそれは21~22と急激に低下し、この温度ではほぼ一定の値となっている。Battista¹²⁾はレーヨントイヤヤーを105°Cの2.5N塩酸溶液中で30分間処理して470から40に重合度が低下することをみており、また5N塩酸で加水分解した後に105°Cの2.5N塩酸溶液中で長時間処理することによって、496から24に重合度が低下することも報告している。また、105°Cの2.5N塩酸で15分間処理したレーヨントイヤヤーの重合度を測定して15~30の値を得ている¹³⁾。以上の結果は著者らの重合度低下とよく対応している。またここに使用している種類のレーヨンでは非晶領域は20~30%であって、100°C加熱試料の水に対する溶出量はほぼこれと一致している。なお、150°C加熱試料の極限粘度が130°Cのそれより著しく増大しているが、測定のためのCED溶液への溶解量が2.4%と少ないので他の平均的性質との比較ができないため、その理由について考察することは困難である。

これらのことから塩化水素ガス中では100°Cでレーヨンの分解されやすい部分、すなわち非晶領域においてセルロース分子の主鎖の切断が十分に進行することがわかる。

4 考 察

レーヨンを塩化水素ガス中で加熱した場合の190°C以下の分解留出物は定量的に水のみであったが、190°C以上では炭素化合物の生成がみられた。捕集したタール沈殿物と水溶性留出物の乾固物の元素分析の結果は、この炭素化合物にフラン核化合物が含まれていることを示唆し、また赤外吸収スペクトルの測定とガスクロマトグラフの測定の結果はこのことを明確に示した。留出物中にフラン核化合物が存在するこの事実は、さきに進藤らが提出したグルコース単位からのフラン核の生成を含む分解機構⁷⁾をこの限りでは支持するものである。

セルロースの塩化水素ガス中の炭化過程における炭素の逸出量はグルコース単位1個あたり1個の炭素原子に対応していることがさきに指摘されているが⁷⁾、分解主反応としてはこれが各グルコース単位から1個のHCHOの逸出によるものか、あるいは6個のうち1個のグルコース単位の逸出によるものか明らかではなかった¹⁴⁾。そこで本研究の過程で、ホルムアルデヒドが発生するかどうかをしらべたが、実験を行なった限りではその発生を認めることはできなかった。フラン核化合物の逸出はセルロース分子からのグルコース単位の逸脱を意味し、また酢酸やアルデヒドの

発生は分子末端からの発生によるものと考えられる。したがって、分解留出物の分析を定量的に行なっていないため、また完全な分析が困難なため断言できないが、炭素の逸出のかなりの部分がセルロース分子からのグルコース単位の逸脱と切断したセルロース分子の末端からの酢酸あるいはアセトアルデヒドなどの逸出に帰せられるものと考えられる。

レーヨン熱分解残渣の溶解性試験の結果は、100°C付近の分解初期において非晶領域のセルロース分子がセロビオース以上の小糖類などのフラグメントに分解されることを示した。このことから、レーヨンを塩化水素ガス中で熱分解するときには、非晶領域の分解により、比較的低温において生じたフラグメントから、熱分解温度の上昇に伴って上記フラン核化合物が生じるものと思われる。

したがって以上の結果から、セルロースを塩化水素ガス中で加熱するときは、100°C付近からまず非晶領域においてセルロースからの脱水がはじまる。同時に解重合あるいは、発生した水および吸着水による加水分解が起こり、セロビオースなどの水には溶けるがアルコール類には溶けない程度の大きさの小糖類あるいはその熱変性物の小フラグメントに分解される。しかし、そこではまだ熱分解温度が低く、またガス中で行なわれる熱分解であるため、それらフラグメントは系外へ出ることなく繊維中にとどまったままである。130°C以上でこれらのフラグメントはさらに脱水されまた架橋も起るであろう。メタノールなどに溶けるような物質へも部分的に分解する。150°C以上では脱水と、グルコースリングからフラン核形成を含む分解はさらに進行し、170°C以上では結晶内部にも進行する。そのためにレーヨンのX線繊維図形も観測されなくなる⁷⁾。熱分解温度の上昇に伴って次第に分子の熱運動が激しくなり、100°C付近の比較的低温で非晶質領域において生成していたフラグメントの中で、特に分子量の低いものあるいは十分に架橋していないものが190°C以上で系外へ逸出するようになる。熱分解の主反応がグルコースリングからのフラン核形成を含むものであるため⁷⁾、それは多くフラン核化合物である。また、分子末端や生成した側鎖が切断されてアセトアルデヒドあるいは酢酸のような生成物となる。そして不活性雰囲気中あるいは真空中の熱分解の場合にレボグルコザンの発生が認められる温度270°C⁶⁾以上では、すでに構造はかなり激しく変化してしまっており、それが発生する余地は残されていない。また200°C付近以上では小フラグメントも含めて架橋が一層多くなり、高温になるにつれて炭化が進行し、重量減少はゆるやかとなる。

塩化水素ガス中で100°C付近の温度でセルロース分子の主鎖の著しい切断が非晶領域において起こるという以上の事実から、塩化水素雰囲気中でレーヨンから炭素繊維を得る場合、その結晶化度あるいは結晶子の大きさによって炭素繊維の強度が変えることも考えられる。

(昭和45年4月、日本化学会23年会発表)

12) O. A. Battista, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 502 (1950).

13) O. A. Battista, S. Coppick, J. A. Howsmon, F. F. Morehead, W. A. Sisson, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 333 (1956).

14) 進藤昭男, “高分子の耐熱性”, 神戸博太郎編, 培風館(1970), p. 251.