(3) 財団法人醸酵研究所保存の細菌株のうち *Pseudomonas*, *Agrobacterium*, *Micrococcus*, *Sarcina*, *Lactobacillus*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Escherichia*, *Aerobacter*, *Ervinia*, *Bacterium*, *Bacillus* など に属する数種の菌株がB系細菌株と同様, A系細菌株のハイドロコチゾンに対する酸化性に影響をおよぼし, プレドニソロンを蓄積させる。

(4) B系細菌株の代りにC系細菌株を用い, A系細菌株との混合培養を行なった場合もハイドロコチゾンからプレドニソロンの生成蓄積が認められる。

終りに臨み終始御指導と御鞭撻とを賜わった研究所所長桑田智博士ならびに醸酵研究所所長佐藤喜吉博士に深甚の謝意を表します。

本研究は昭和34年4月9日, 東京大学における日本農芸化学会大会シンポジウム席上で口述発表した。

(1) F. Lindner et al. : *Naturwiss.*, 43, 39 (1956).

〔農化 第35巻, 第7号, p. 680~685, 1961〕

広葉樹溶解用硫酸塩パルプに関する研究 (第7報)*

漂白, ビスコース製造における解重合反応について (1)

高橋昭之介 (日本パルプ工業株式会社研究所)

昭和35年12月16日受理

緒 言

ビスコースを紡糸して得られる再生繊維の強度的性質を支配する要因は, 大別すると原料(パルプ)に起因するものと紡糸方法に由来するものの2群に帰属せしめることができる。今紡糸結果に直接重要な影響を及ぼすようなパルプの特性を見出すことができるならば, これを用いてはじめてパルプの紡糸性能或は反応性を具体的に考察し得るはずである。この点について従来必ずしも十分な研究が行なわれたとは言えず, 不明瞭な点が非常に多く残されているが, 少くとも概念的には「繊維素原料の重合度的, 構造的多分散性」及び「紡糸原液としてのビスコースの溶解状態」が重要であることが指摘されてきた。そこで著者はまずアルカリ繊維素老成後(硫化直前)の繊維素成分の低重合度崩壊物質の含量に着目し, これをできるだけ少なくする方法を見出すためにアルカリ繊維素の老成工程及びパルプ漂白工程における解重合過程に関して検討した。本報ではその一部として, 各種タイプのパルプのアルカリ浸漬, 圧搾, 老成過程を比較し, 老成後の低重合度物質蓄積量に直接影響する因子について考察した。

実 験 方 法

1. 試料: 供試パルプとして製造法, 分析値の異なる10種類を用いた(第1表)。なおL-DKP(広葉樹溶解用硫酸塩パルプ)の製造条件の影響を調べるために, 前加水分解度, 漂白後のパルプ重合度, 微細繊維部分(O-Fiber)篩別除去の有無に関して8種類の試料を中間工業規模にて製造し, 試験に供した(分析値は第3図及び第4図に附記した)。

2. 老成試験法: パルプを216 g/l NaOH 内に20°において2時間浸漬後, 圧搾比 2.70 ± 0.005 倍(水分7%のパルプに対し)に圧搾し, 神鋼式連続解砕機で瞬間的に粉砕し, 20°で老成した。解砕直後及び24, 48, 72時間後のアルカリ繊維素試料を10% CH_3COOH 内に直接投入して再生し, 水洗後60°で乾燥した繊維素試料について, α -繊維素, β -繊維素, ペントザン, 重合度を測定した。

実験結果及び考察

1. 低重合度物質の影響に関する予備考察 老成後の低重合度崩壊物質蓄積量の多少を以てパルプの紡糸性能の尺度と考える基礎として, その妥当性と問題点について始めに考察しておく必要がある。

* Studies on the Hardwood Dissolving Sulphate Pulp. Part VII. Depolymerization during Bleaching and Viscose Preparation. (1)

By Shonosuke TAKAHASHI (Research Institute of Nippon Pulp Industry Co., Ltd.)

第 1 表 供試パルプ分析値

No.	パルプの種類(型)	ビスコース繊維としての主要用途	粘度	重合度	α -繊維素 %	β -繊維素 %	ペントザン %	銅価	樹脂 %	灰分 %
1	木綿リントー	強力人絹用	4.1	726	98.1	1.7	0.1	0.2	—	—
2	N-DKP-1 (低粘度型, 国産)	普通スフ用	3.2	488	93.5	4.2	1.8	0.6	0.06	0.06
3	N-DKP-2 (低粘度型, 外国産)	普通スフ用	3.0	523	93.1	3.3	2.7	0.6	0.26	0.07
4	N-DKP-3 (低粘度, 高 α -型, 外国産)	強力スフ用	3.0	545	94.4	4.0	1.3	0.5	0.13	0.03
5	N-DKP-4 (高粘度, 高 α -型, 国産)	強力人絹, スフ用	4.4	723	95.2	3.0	2.5	0.3	0.12	0.04
6	N-DKP-5 (高粘度, 高 α -型, 外国産)	強力人絹, スフ用	4.6	702	96.6	2.1	1.2	0.2	—	—
7	L-DKP-1 (低粘度型, 国産)	普通スフ用	3.7	570	94.1	3.9	2.0	0.4	0.32	0.05
8	L-DKP-2 (低粘度型, 国産)	普通スフ用	3.7	619	94.4	3.5	3.1	0.4	0.36	0.05
9	N-DSP-1 (普通粘度, 国産)	普通スフ用	4.6	748	92.3	4.8	1.7	1.1	0.10	0.06
10	N-DSP-2 (高粘度, 高 α -型, 外国産)	強力人絹, スフ用	9.7	1250	96.0	2.0	1.5	0.2	—	—

N. DKP: 針葉樹溶解用硫酸塩パルプ

L. DKP: 広葉樹溶解用硫酸塩パルプ

N. DSP: 針葉樹溶解用亜硫酸パルプ

ビスコース再生繊維の平均重合度はその強度性質に影響するが⁽¹⁻⁶⁾, 重合度を高めればそれに比例して強度が向上するものではなく, 糸力発現に好適な重合度は 375~450⁽⁸⁾, または 430⁽⁴⁾ と唱えられている. また重合度の効果は紡糸時の緊張配列過程を経て発現されるものであるから⁽⁷⁾, 単に平均重合度が高いのみでなく, 紡糸時に十分な延伸配列効果を発揮し得るような重合度の分子が均一に含まれていることが必要で⁽⁶⁾, 特に強度に寄与しない低重合度成分の影響に着目する必要がある.

再生糸中の低重合物質量と原料パルプの低重合物質量との間には相関があり⁽⁸⁾, パルプに含まれる低重合度物質がビスコース繊維の強度性質に悪影響を及ぼすことは多くの研究者が指摘している^(6,8-17). さらに最近, いっそう合理的には老成後のアルカリ繊維素中に残留する低重合度物質の量を問題とすべきことが指摘され^(18,19), 著者等⁽²⁰⁾ も先に老成後の低重合度物質とビスコース繊維強度の関係について検討し, 少なくとも製造法の類似したパルプにおいては両者の間に比較的明かな相関が認められることを報告した.

以上は重合度的な因子について考察したが, 他方繊維素分子の集合状態, すなわち微細構造的性質もビスコース繊維の性質に影響すると言われ^(21,22), 天然繊維素の一部の微細構造がビスコースの紡糸に際して再生糸結晶性の核と成り, いわゆる“Memory”効果を表すとの説もある⁽²³⁻²⁵⁾. 木綿リントーは古くからタイヤコードに最も適した原料とされているが, C. Schenker⁽²⁶⁾ は木綿リントーの平均結晶サイズが木材パルプよりも大きく, マーセル化抵抗も大きいことを指摘すると同時に, 前水解-硫酸塩法に特殊の精製法を用いて製した高純度パルプがこれに似た性格を示し, 紡糸性能も又優れていることを指摘している. この面は未だ研究も少く論議の余地も多いが, 現象的な傾向としていわゆる木綿リントー的な強固な結晶構造のパルプの方が優れていることは認められると思われる.

繊維素成分の研究にしばしば用いられるアルカリ溶解度試験は重合度因子と微細構造因子の両方に影響される. 真に重合度因子の効果だけを検出するには分別によって多分子性を決定すべきであるが, 多分子性の決定法自体にも問題点が多く⁽²⁷⁾, また測定に時間がかかるので広汎な実験の目的には不適當である.

これに対していわゆる α -, β -, γ -繊維素は比較的迅速に測定できるのみでなく, おおざっぱにはあるがある鎖長範囲の量的な指針と考えることができ^(28,29), たとえば B. G. Hoos⁽²⁹⁾ は老成後のアルカリ繊維素から再生した繊維素成分中の α -繊維素含量を測定し, 一定重合度における $\frac{(\alpha\text{-繊維素})}{100 - (\alpha\text{-繊維素})}$ を H-Test と名づけてパルプの性能の指標としている.

さらに最近には構造因子の影響を軽減する目的で膨潤力の大きい亜鉛酸ソーダ溶液による溶解度を測定し, これが低重合度成分の量を良く表すと唱えられている^(30,31). しかしいずれにしても溶解度試験法では構造因子の影響は完全には除き得ず, したがって低重合度物質の絶対量を論議するよりも相対値として比較した方が妥当と思

第1図 浸漬, 圧搾, 老成工程における
 α -, β -繊維素の変化

(各種の型のパルプの比較)

- N-DSP-1   △—△ N-DKP-2
- N-DSP-2   —△ N-DKP-3
- △—△ N-DKP-1   —△ N-DKP-4
- L-DKP-1   ▲—▲ N-DKP-5
- L-DKP-2   ×—× 木綿リンター

第2図 浸漬, 圧搾, 老成工程における
 γ -繊維素の変化

(各種の型のパルプの比較)

- △—△ N-DKP-1   □—□ L-DKP-1
- △—△ N-DKP-2   ■—■ L-DKP-2
- △—△ N-DKP-3   ○—○ N-DSP-1
- ▲—▲ N-DKP-5   ●—● N-DSP-2
- ×—× 木綿リンター

われる。

以上のような諸点を考察した結果, 本実験では β -あるいは γ -繊維素を以て近似的に低重合度成分を表し, 老成後の繊維素成分に含まれるこれらの物質が相対的に少い事が優れた強度のビスコース繊維を与える溶解用パルプの一つの重要な資格と仮定した。

2. 老成後の繊維素成分に対するパルプの性質の影響 各種の型のパルプ (第1表) のアルカリ浸漬, 圧搾及び老成中の α -, 及び β -繊維素の変化を第1図 (a) 及び (b) に示した。浸漬, 圧搾過程でヘミセルローズが溶出除去される結果, 圧搾直後には α -繊維素含量が著しく上昇するが, その後の老成中の解重合によって α -繊維素は一定の曲線の経過をたどって減少し, β -繊維素はこれと逆の経過をたどって増加する。老成後の一定重合度 (360) において α -, β -繊維素含量を比較するとパルプ相互間に明瞭な相異が認められる。高強度ビスコース繊維原料として適している木綿リンター, N-DKP-3, 4, 5 (針葉樹溶解用硫酸塩パルプ), N-DSP-2 (針葉樹溶解用亜硫酸パルプ) の老成後の β -繊維素蓄積量は 4.0~4.5% と少いのに対して, いわゆる普通スフ用パルプである N-DSP-1, N-DKP-1, L-DKP-1 (広葉樹溶解用硫酸塩パルプ) は 5.5~7.7% の高い値を示している。N-DKP-2 は β -繊維素蓄積量としては少いにもかかわらず紡糸性能は劣っていることが紡糸試験の結果から判明したが, これはビスコースの溶解状態 (曳糸性) の不良によることが判明した。L-DKP-2 は L-DKP-1 よりも β -繊維素蓄積量が少いが, 紡糸性能もまた後者より優れていた (これら紡糸試験の結果は先に報告した⁽²⁰⁾)。なお γ -繊維素は浸漬圧搾中に大部分除去されるが老成中の変化は小さく (第2図), また老成後の γ -繊維素含量の大小は必ずしも紡糸試験の成績とは関係づけられない。これは老成後の γ -繊維素の相当量が紡糸に際して再生されないと考えられることから予測されることである。

次に L-DKP について前加水分解の条件, 漂白後のパルプの重合度及び微細繊維部分の篩別除去の有無の3要因を変化し, 浸漬, 圧搾, 老成中の繊維素成分の変化を追究した結果は第3図及び第4図の通りである。前加水分解を苛酷な条件で行なうと, 比較的軽度の条件の場合に比して老成後の β -繊維素蓄積量が増大する傾向がある。勿論更に前加水分解を緩和にすればペントザン残留量の増加とともに老成後の β -繊維素が増すことは当然であるが, 一定限度以上に前加水分解を強化することも同時に有害と考えられる。次に第3図と第4図の比較から, 微細繊維部分の篩別除去によって老成後の β -繊維素が減少することも明瞭に認められた。しかし漂白パルプの重合度の影響は本実験の範囲 (重合度 600~670 と 730~770) ではほとんど認められなかった。

第1図, 第3図, 第4図にみられるように老成中の α -, β -繊維素の変化を示す曲線は多くの場合相互に大体平行している。もちろん厳密には老成解重合に伴う低分子物質生成の度合がパルプの性質によって異なることも考えられるが, その影響は比較的小さく, 老成後の低分子物質蓄積量は主に (i) 浸漬圧搾直後の低分子物質含量, (ii) 浸漬圧搾直後の重合度の2要因に支配されている。

第 3 図 L-DKP の老成過程における α -, β -繊維素の変化

[註]	前加水分解条件 (水蒸気蒸煮)		パルプ分析値				
	温度 (°C)	時間 (min)	粘度	重合 度	ペン タン (%)	α - 繊維素 (%)	β - 繊維素 (%)
No. 1	165	105	3.5	648	3.5	94.0	3.8
No. 2	165	105	4.4	731	3.4	94.5	3.9
No. 3	165	155	3.4	606	2.5	94.1	4.0
No. 4	165	155	4.2	732	2.6	95.0	3.6

●—● No. 1   ○—○ No. 3
▲—▲ No. 2   △—△ No. 4

第 5 図 老成後の β -繊維素蓄積量に対する浸漬, 圧搾直後の繊維素成分の重合度及び β -繊維素含量の影響 (老成後の重合度 360)

老成後の β -繊維素   ▲: 3.5~4.0%   ●: 4.1~4.5%
                          △: 4.6~5.5%   ○: >5.6%

から老成しても老成後に 5.6% 以上の多量の β -繊維素が蓄積される。

次に浸漬圧搾直後の β -繊維素残留量に対して最も大きく影響するのはもちろんパルプの分析値の性質であるが、第 6 図のようにパルプの β -繊維素含量と浸漬圧搾後の β -繊維素残留量との関係は必ずしも常に一定ではなく、浸漬圧搾過程での β -繊維素精製除去の難易はパルプの性格によって異なり、特に L-DKP の場合前水分解条件の強弱の影響が明かに認められ、前水分解を苛酷に行った場合に精製効果が悪化している。その原因の一つは β -繊維素の組成成分の相異にあると思われる、過度に前水分解したパルプの β -繊維素はペンタンに比して繊維素崩壊物質の比率が大きく⁽³²⁾、後者は前者に比してアルカリ浸漬時の溶出が困難なためであろうと思われる。事実、第 7 図に示すようにペンタンは浸漬圧搾の過程で比較的容易に溶出し、パルプにおけるよりも浸漬圧搾後の方が

第 4 図 L-DKP の老成過程における α -, β -繊維素の変化 (微細繊維部分を篩除去した場合)

[註]	前加水分解条件 (水蒸気蒸煮)		パルプ分析値				
	温度 (°C)	時間 (min)	粘度	重合 度	ペン タン (%)	α - 繊維素 (%)	β - 繊維素 (%)
No. 1'	165	105	3.6	670	3.1	94.7	3.3
No. 2'	165	105	4.4	764	3.2	94.9	3.1
No. 3'	165	155	3.4	616	2.2	95.0	3.4
No. 4'	165	155	4.3	755	2.5	95.4	3.1

●—● No. 1'   ○—○ No. 3'
▲—▲ No. 2'   △—△ No. 4'

すなわちかりに浸漬圧搾後の重合度が同一であればこの時の低分子物質量の少い程老成後 (重合度 360) の低分子物質量も少くなり、また浸漬圧搾後の低分子物質量が同じで重合度が異なる場合には、低い重合度から老成した方が老成中の低分子物の生成量が少く、老成後の蓄積量も少くなる傾向が認められる。しかし上記の 2 要因の影響の程度を比較すると、第 5 図のように浸漬圧搾直後の重合度よりも β -繊維素含量の方が明かに重要な影響を及ぼしており、後者が支配的な要因と考えられる。すなわち老成解重合過程での β -繊維素の増加は比較的少く、浸漬圧搾直後の β -繊維素含量が例えば 1.5% 以下であれば、非常に高い重合度から老成しても老成後の β -繊維素を 4.5% 以下に抑え得るのに反して、浸漬圧搾直後の β -繊維素含量が例えば 3.5% 以上であれば、550 以下の低い重合度から

第6図 浸漬、圧搾後の β -繊維素残留量とパルプの β -繊維素含量の関係
○: N-DSP △: N-DKP
□: L-DKP (前加水分解度: 弱)
■: L-DKP (前加水分解度: 強)
x: 木屑リントー

第7図 L-DKPの浸漬、圧搾、老成過程におけるペントザン含量の変化

[註] 各記号のパルプの分析値は第3図及び第4図に註記してある。

●—● No. 1   ■—■ No. 3
○—○ No. 1'   □—□ No. 3'
▲—▲ No. 2   △—△ No. 4
△—△ No. 2'   x—x No. 4'

第2表 コバルト添加による老成促進の影響

実験記号	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
コバルト添加量 p.p.m.	0	0.25	0.92	1.79	2.76	4.54
重合度 360 までの老成 所要時間 (温度 20°) 時間	83	70	46	36	29	21
重合度 360 における						
α-繊維素 %	95.2	96.1	96.4	96.1	96.0	95.9
β-繊維素 %	4.7	3.7	3.5	3.7	3.6	3.6
供試パルプ: 各種広葉樹の混合材を原料とし、前加水分解(水蒸気蒸煮)、硫酸塩法にて調製した未晒 L-DKP を、(塩素化)→(熱アルカリ抽出)→(二酸化塩素処理)の3段階漂白法で晒した高重合度 L-DKP で、次の分析値を有す。						
粘度 8.0 α-繊維素 95.7% ペントザン 3.5%						
重合度 1140 β-繊維素 2.3%						

繊維素を測定することの妥当性について考察し、次にこの方法で測定した老成後の低重合度物質蓄積量に直接影響する因子について検討した。

(1) 老成後にアルカリ繊維素中に残留する低重合度物質(β-繊維素として表す)の量はパルプの種類によって明瞭に異なることを確めた。これに対してはパルプ内の低重合度物質含有量、そのアルカリ浸漬、圧搾過程にお

ペントザン含量の差が縮小され、これはβ-繊維素とは逆の傾向である。しかし同時にまた前水解の強化によって繊維素の再結晶化が起り、繊維が角質化することによって低分子成分の溶出が抑制される可能性も考えられる。

3. 高重合度 L-DKP の老成後の低重合度物質蓄積量、及び触媒による老成促進の影響 前述の結果によれば老成解重合におけるβ-繊維素の生成は比較的少いから、分析値及びアルカリ浸漬圧搾過程での精製効果の優れたパルプを高重合度で作ることが老成後の低重合度物質蓄積量を減らす一つの方法であると考えられる。重合度 600~670 と 730~770 の L-DKP の間にはほとんど差が認められなかったが、他の各種パルプに関する結果から推定して、さらに高重合度の場合には差が検出される可能性が考えられる。

この点を予備的に検討する意味で、中間工業規模で適当な前加水分解硫酸塩蒸解条件を用いて調製した未晒 L-DKP を(塩素化)→(熱アルカリ抽出)→(二酸化塩素漂白)の3段階漂白法で漂白し、高重合度(DP=1140)の L-DKP を作って老成試験を行った。この場合パルプに種々の量のコバルトを添加して老成速度を促進したときの老成後の低重合度物質蓄積量に対する影響をも同時に実験した。コバルト処理法としては化学用特級 CoCl₂·6H₂O の一定量を蒸留水に溶解して処理原液を調製し、重量法⁽⁸³⁾によって Co 濃度を決定し、これを適当に希釈して試料パルプシートに含浸せしめ、処理前後のパルプの重量差からパルプに吸収された液量を求め、コバルト添加量を決定した。処理したパルプは湿った状態で1夜放置した後 60° の送風乾燥機内で乾燥した。実験結果は第2表に要約した。

老成後の重合度 360 において、6 種の試料はいずれも α-繊維素約 96%、β-繊維素約 3.6% となり、予期した通り高重合度の分析値の優れた L-DKP を作れば、老成後の β-繊維素が減少する傾向を認めることができた。なおコバルト添加による老成速度促進は老成中の β-繊維素生成量に対して何等の影響も認められ

なかった。これらの結果から少くとも触媒が全シートに均一に分布するように添加され、局所的には不均一な解重合が起らない場合には、その老成促進作用は繊維素の重合度分布の性質に悪影響を及ぼすものではないと考えられる。

総 括

溶解用パルプの紡糸性能の一面を「老成後の低重合度物質蓄積量」によって表すこと、及びその推定法として老成後の α-, β-

ける溶出除去の難易及びパルプの重合度が影響し、特に前 2 者の影響が大きい。

(2) 広葉樹溶解用硫酸塩パルプのアルカリ浸漬、圧搾中の低重合度物質の溶出の難易は前加水分解の強弱によって変化し、過度の前加水分解を行なうと溶出が困難になることがわかった。

(3) 適正な前加水分解条件を選び、高 α -、低 β -繊維素含量の高重合度パルプ ($DP > 1000$) を作ると、老成後の β -繊維素蓄積量が著しく減少する事実を確めた。

(4) パルプにコバルトを添加して老成を促進する場合、コバルトがパルプシートの全体に均一に分布するような条件で添加するならば、老成後の低分子物質蓄積量に対して悪影響のないことを認めた。

終りに本研究の発表を許可された当社幹部の方々並びに直接実験の指導を賜った研究所長福田祐作博士に深謝申し上げます。

-
(1) A. Sippel : <i>Rayon u. Zellwolle</i> , 11, 628 (1953).	(19) T. N. Kleinert : <i>Rayon Zellwolle</i> , 9, 545 (1954).
(2) W. Bandel : <i>Das Papier</i> , 9, 204 (1955).	(20) 高橋昭之介, 藤岡靖雄 : 紙パ技協誌, 13, 860 (1959).
(3) J. R. Coley : <i>Text. Res. J.</i> , 23, 34 (1953).	(20) K. Hess, H. Kiessig, W. Koblitz : <i>Naturwiss.</i> , 38, 433 (1951).
(4) A. Schwarz, H. Wannow : <i>Kolloid Z.</i> , 97, 193 (1941).	(22) E. Treiber, H. Meier : <i>Holzforschung</i> , 12, 1 (1958).
(5) R. J. Cumberbirch : <i>J. Text. Inst.</i> , 50, T 528 (1959).	(23) W. Koblitz, H. Kiessig, K. Hess : <i>Z. Elektrochem.</i> , 58, 872 (1954).
(6) H. Klare : <i>Faserforsch. u. Textiltech.</i> , 8, 262 (1957).	(24) H. Dolmetsch : <i>Melliand Textilber</i> , 36, 766 (1955).
(7) H. Klare : <i>ibid.</i> , 7, 199 (1956).	(25) B. G. Rånby, H. W. Giertz, E. Treiber : <i>Svensk Papperstidn.</i> , 59, 117 (1956).
(8) W. E. Davis : <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 43, 516 (1951).	(26) C. Schenker, M. A. Heath : <i>Tappi</i> , 42, 709 (1959).
(9) R. E. Dörr : <i>Angew. Chem.</i> , 53, 292 (1940).	(27) J. L. Snyder, T. E. Timell : <i>Svensk Papperstidn.</i> , 58, 889 (1955).
(10) R. Bartunek : <i>Das Papier</i> , 4, 451 (1950).	(28) E. Ott : "Cellulose and Cellulose Derivatives", Interscience, New York, N. Y. (1943), p. 99.
(11) R. Bartunek : <i>ibid.</i> , 6, 120 (1952).	(29) B. G. Hoos : <i>Tappi</i> , 39, 242 (1956).
(12) L. E. Akim, W. E. Kilkki : <i>Papier u. Druck</i> , 3, 123 (1954).	(30) T. N. Kleinert : <i>ibid.</i> , 41, 134 (1958).
(13) D. D. Bachlott, I. K. Miller, W. D. White : <i>Tappi</i> , 38, 503 (1955).	(31) 米田 豊, 浅岡 宏 : 織学誌, 16, 301 (1960).
(14) F. Walker : <i>Pulp Paper Mag. Can.</i> , 57, 127 (1956).	(32) 高橋昭之介, 西山勝海, 福田祐作 : 本誌, 34, 766 (1960).
(15) N. Drisch, L. Soep : <i>Text. Res. J.</i> , 23, 513 (1953).	(33) 木村健二郎 : 無機定量分析, p. 243 (1949).
(16) W. Schieber : <i>Pap. Fabr.</i> , 37, 245 (1939).	
(17) E. Kühnel : <i>Kunstseide u. Zellwolle</i> , 23, 235 (1941).	
(18) F. R. Charles : <i>Tappi</i> , 38, 506 (1955).	
-