

化 學 的 に 見 た 漁 業 用 織 維

高 橋 武 雄

1. 緒 言

漁業は狩獵と共に太古から営まれたもので漁網を用いるようになったのは極めて古いことであろう。麻糸、次で綿糸が漁網原料となつたことは、おそらく衣服原料となつたことと期を同じくするものではあるまいか。その後幾千年の久しい間に人類はおびただしく多量のこれら繊維を消費したことであろう。漁網としての繊維は衣料としての繊維よりもさらにさらに苛酷な取扱いをうけ、一層速かに脆くなる。絶えず湿润と乾燥とを繰返すことによつて細菌による腐蝕はまぬかれることはできない。また乾燥に當つても強烈な日光・線の照射によつて紫外線の作用は激烈であろう。その上に繰返し加えられる荷重の作用、衝撃による破壊作用の外、海濱などで砂との摩擦などの機械的影響もまた無視することはできない。

漁業用繊維の年間消費量は次の通りである。¹⁾

綿 糸	2,500 萬 lb,	(昭和 10~16 年の平均)
マニラ麻	4,600 „	(昭和 5~16 年の平均)
苧 麻 (ラミー)	1,200 „	(昭和 23 年配給割當実績量)

従つて漁業用繊維の研究は水産日本にとつては極めて重要な問題といふことができる。筆者は昭和 23~24 年文部省科学試験研究「漁業用ロープの研究」にいささか關與した關係からこの問題につき調査研究したところをここに述べて見ることとする。

2. 防 腐 處 理

漁網およびロープの腐朽に細菌による腐蝕が與つて力あることは昔から認められ、防腐法は漁具の保存上極めて重要視されてきた。防腐劑として従来から用いられたものには、柿澁、カッチ (Cutch)、コールタール、クレオソート、ピッチ、硫酸銅、タンニン酸鹽、脂肪酸鹽などがある。ことにカッチは最も廣く用いられるもので、南洋産マングローブ樹皮のタンニン抽出物 (tannin extract) である。

しかしこれらの防腐劑を用いる防腐法の短所はいずれ

漁具として漁網、ロープは今日でも極めて重要なものである。しかも絶えず腐朽作用や摩擦作用などの苛酷な取扱いによつてその損耗はいちじるしい。したがつてこれらの耐久化は水産日本にとつて見のがすことのできない問題であろう。ことに耐久化には化學的研究にまつところが多く、しかもまた學術的に見ても興味が深い。ここにその内、防腐、耐水、耐摩擦性について従來の文献や筆者の実験を述べ、最後に最近注目されている合成纖維製漁具への應用について述べる。

の防腐劑にも認められている。例えば柿澁やカッチは水中で容易に溶失し使用済ごとに再び染着させることが必要であるし、コールタール、ピッチなどは防腐性が極めて良いが、他物に觸れて汚損し取扱いに不便がある。またクレオソート、硫酸銅は酸性がいちじるしいため乾燥保存するときは

非常に繊維の脆化をきたすのである。

このように防腐處理につき今日までに無數の特許考案があるが、未だ充分解決せられたものということはない。とくに戦時中、輸入カッチの不足充填のため各種の植物タンニンの利用が考えられたが多くの性能がカッチにおよばなかつたようである。その一般的に認められることはタンニン質と共にペクチン、リグニン、樹脂その他の保護膠質を使用することである。

最近 10 年間に特許された防腐劑の種類および特許数を上げると次の通りになる。

1. 植物樹皮タンニン (16)
2. パルプ廢液 (5)
3. 褐藻類黒褐色々素 (5)
4. 芳香族スルホン酸とフォルマリンとの合成鞣劑 (5)
5. 松根油またはそのアルカリ可溶性成分 (6)
6. フルフラール縮合物 (5)
7. 鹽基性クロム酸鹽 (2)
8. 硫化染料 (1)
9. 農薬用殺菌劑 (1)
10. コールタールその他のタール乳化液 (13)

(2) のパルプ廢液は (1) の植物樹皮タンニンに比して大量入手が容易なため資源的には有望であるが、その防腐効果は單獨ではあまり期待できないようである。また (3) の黒褐色々素 (褐藻類、殊にカヂメ、アラメに多い) も、また (4) の合成鞣劑も共に同様その他の防腐劑との併用を必要とする。松根油のアルカリ可溶性成分を用いるときは重金属の水溶性鹽による固定を行うので耐久性がかなり大きいと考えられる。²⁾ (6) のフルフラールの

酸またはアルカリによる縮合物³⁾も興味あるものであるが、さらに一層興味ある方法としてフルフルールをあらかじめ浸潤させてからアムモニア水またはガスで処理して繊維内部にフルフルアミドを沈澱させ、次で 70~140°C に加熱して固着させる方法⁴⁾ (あるいはフルフルアミドを酸にとかしたものに浸漬し水洗後同様に加熱固着する方法) がある。酸化染料の防腐効果は右田正男氏⁵⁾ によつて認められている。農薬用殺菌剤 DDT のような水に全く不溶性のものは神名孝一氏⁶⁾ によれば防腐効果は極めて少い。しかしある程度水溶性のペンタクロルフェノールのような殺菌剤は防腐効果が考えられる。

ただ (7) の鹽基性クロム酸鹽⁷⁾ はタンニン剤に比して防腐効果が大であるが、しかしあまりに多くを期待できない。以上の防腐剤に比較して最も強力な効果を有するものはコールタールであろう。しかしコールタールは前述のように取扱いが不便であるので種々の使用上の改良が考案されているが、その内最も興味ある方法はコールタールをニトロ化もしくはスルホン化して稀アルカリ可溶性として使用する方法⁸⁾ であろう。

以上のように漁業用繊維の防腐法は最近でもいちじるしい注目をうけているが、しかし向後も引つづき研究すべき重要問題であろう。

3. 耐水処理

漁業用繊維には吸水しても強度があまり変化しないかもしくは反つて向上するような綿糸または麻糸がもつぱら用いられていた關係上、その吸水性は全く顧慮されていなかった。しかし漁網にしても、ロープにしても吸水による重量の増加はその取扱上多大の労力を必要とするものであつて、できるならば全く吸水しないことを理想とする。この點において合成繊維は全く理想的な漁業用繊維といふことができる。

マニラロープの耐水化 (吸水性の低下) について筆者⁹⁾ がポリ醋酸ビニル、共重合ビニル (醋酸ビニル・鹽化ビニル共重合體)、醋酸纖維素、硝酸纖維素などのアセトン溶液、あるいはアルギン酸銅、纖維素グリコール酸銅 (C.M.C. 銅鹽) のアムモニア性溶液中に浸漬し乾燥したものの吸水性を比較試験した結果を述べよう。

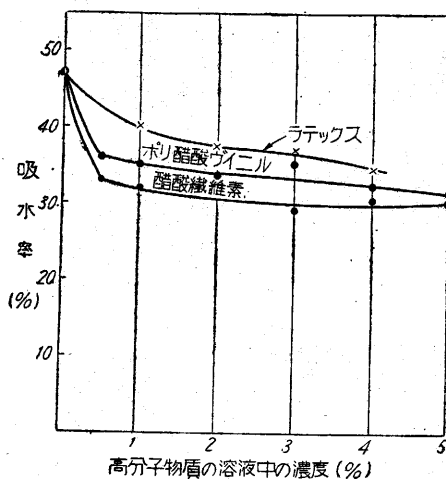
例えばマニラロープ (長さ 1 尺) を濾過瓶 (500 cc 容) に入れ減壓 (7 mm) となし上部の漏斗からコックを開けて前記の溶液を注入し約 5 分間浸漬させてからロープをとり出し風乾したものを秤量し 20°C の水中に 1 時間浸漬し、とり出し表面に附着した水を濾紙にて拭き去り再び秤量し、重量増加の元の重量に対する % を以て吸水率を表わした。

次に前記の高分子物質の 0.1, 0.2 および 0.3 % 濃度を用いて行つた平均吸水率を比較すると次表通りである。

以上の結果吸水性は硝酸纖維素および醋酸纖維素によ

	ポリ醋酸 ビニル	共 重 合 ビニル	硝酸纖維素	醋酸纖維素
平均吸水率 %	61.17	60.13	46.88	54.90
	アルギン 酸 銅	C.M.C 銅	無 處 理	
平均吸水率 %	64.20	71.86	61.65	

つてある程度低下するが、ビニル系樹脂はあまり影響なく、アルギン酸銅および C.M.C. 銅は自體吸水膨潤性をもつため反つて吸水性が増加する。しかし以上の實驗では高分子物質溶液の濃度が低いため概して吸水性の低下が小であるものと考えて、次に 0.5~5.0 % 濃度にわたつて吸水性の變化を追跡した。その結果を圖示すると第 1 圖に示す通りである。



第 1 圖

これらの高分子物質をマニラロープに含浸させて吸水性を低下させようとする企てはまず目的を達成させることが困難であることを知るべきであろう。

そこで高分子物質として新に乾性油を用いることとした。乾性油は油性ペイント、エナメルなどの塗料、あるいは印刷インキの主體をなすもので加熱すれば空気中の酸素と反應して漸次酸化重合して固化し表面は全く粘着性を失うためコールタール、ピッチなどと趣を異にする。乾性油を漁網およびロープの處理剤として應用した例は極めて稀であつて、ただ一つの例は乾性油の銅またはアルミニウム石鹼を精油に溶解させ、さらに乾性油とアスファルト、タール類を混合した防腐劑¹⁰⁾ を知るのみである。

乾性油としては速乾性に加工した重合油 (スタンド油またはボイルド油) を用い等量のベンゾールに溶解したものにさらにドライヤー (亞麻仁油脂脂肪酸マンガン鹽) を加えたものを用い前同様減壓下で 5 分間浸漬し 80°C の空氣浴中に 1 時間入れて酸化重合を行つた。この操作をさらに反復し各につき吸水性を比較すると次のような結果が得られた。

マニラロープの吸水率 (原ロープ 45.0%)

	1 回含浸	2 回含浸	3 回含浸
亜麻仁油スタンド油	23.5	8.9	1.6
〃 ボイルド油	29.9	16.4	4.4
印刷インキ用ワニス	23.5	6.6	2.0
重合桐油	19.8	11.1	7.7

すなわちこれらの速乾性乾性油はビニル樹脂、繊維素誘導體に比して格段の耐水性を興えることを知ることができる。ことに粘潤なスタンド油、ワニス等はその傾向が一層いちじるしい。このような含油処理法において含浸回数と吸水率との間には次のような関係が認められた。すなわち含浸回数を N 、吸水率を W とすれば、

$$\log W = \log A - n \log N \dots\dots\dots (1)$$

または

$$W = AN^{-n} \dots\dots\dots (2)$$

ただしここに n および A は恒数であつて、 A は第1回含浸ロープの吸水率である。またマニラロープにつき n の値を求めると、大體 0.85、ラミーロープでは 1.40 である。なお吸水試験条件が變れば吸水率が異なるけれども、マニラロープでは n の値は大體一定しているが、ラミーロープでは長時間浸水したときは n の値は漸次低下して例えば1夜間浸水したときには 0.94 位を示した。要するにラミーロープはマニラロープよりも重合油によつて短時間浸水時の吸水性が一層顯著に低下するが、しかし長時間浸水時の吸水性は長時間になるほどマニラロープの場合に近似してくる。

次に含浸回数と含油率との関係を見ると、含油率を O とすれば次の関係が實驗によつて認められる。

$$O = k \cdot N \dots\dots\dots (3)$$

ただし k は恒数であるが含浸条件が變れば異つた値をとる。含浸時間の長いほど k の値は増大する。

以上の (2) および (3) 式から次の関係が成立する。

$$W = A \cdot k \cdot O^{-n} \dots\dots\dots (4)$$

4. 耐 摩 擦 性

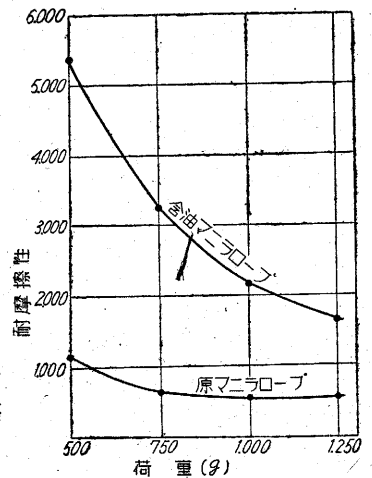
海底をこすつて網やロープが動く場合に糸の傷みは底質による外、繊維の種類によつても程度が異つている。田内森三郎氏¹¹⁾等が水をかけて常に濕らせながら煉瓦で擦つて糸の弱つてゆく工合を實驗した結果を見ると、ラミーが最も強い。綿、日本麻の順に弱くなり、マニラ麻は最も弱い。

糸相互の摩擦による糸の傷み方については漁業用繊維の立場から見てまた重要である。筆者等⁹⁾は二本のロープを直角に接触させ、一方の垂直ロープの下端に一定の荷重をかけて上下に往復運動を行わせ、その切斷するに至るまでの回数を以て耐摩擦性を比較することとした。その結果ラミーロープは含油したもの、しないものも

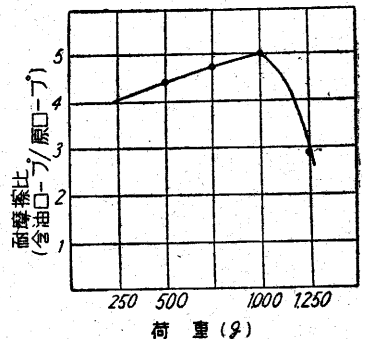
共にほとんど同じ耐摩擦性を示したが、マニラ・ロープは含油することによつていちじるしく耐摩擦性が向上し、原ロープの4~5倍に達する。その関係を示すと第2圖の通りである。さらに原ロープに対する含油ロープの耐摩擦性の比と荷重との関係を見ると第3圖に示すように荷重1kg附近で比は最大に達しその値は約5である。

耐摩擦性と荷重との関係については、前者を D 、後者を L とすれば次の関係が實驗的に成立する。

$$D = A - n \log L \dots\dots\dots (5)$$



第2圖



第3圖

ここに A および n はロープの種類によつて異なる恒数である。マニラロープでは A と n とは含油ロープの方が原ロープより値が大であるが、ラミーロープではほとんど變らない。

田内森三郎氏等¹¹⁾が網糸に繰返し荷重を加えて切斷させる場合につき實驗したところでは糸の切れるまでに加えられる回数 n は荷重の最大値(毎回荷重が周期的に増減するときの最大値を指す)だけで決り、荷重の最小値や周期的變化の較差に關係がなく次式で表わされる。

$$W_{\max} = a - b \log n \dots\dots\dots (6)$$

ここで W_{\max} は荷重の最大値、 n は切斷するまでの回数、 a 、 b は恒数である。

すなわち (5) 式と (6) 式とは全く同一形であつて、荷重下で摩擦して切斷することと繰返し荷重によつて切斷することは糸の傷んでいく機構がほぼ同じこと、換言すれば摩擦にしても、繰返し荷重にしてはロープ中の糸が同様な状態に傷んでいくことを示している。

マニラ・ロープでは以上のように重合乾性油を含浸させることによつて耐摩擦性が増大するが、このことは荷重の小さな場合よりも荷重の大である場合に特にいちじるしいことは次表においてラミー・ロープと比較すれば

明かである。

荷重増加による耐摩擦性の變化

荷 重 (g)	500	750	1,000
含油マニラ・ロープ	5,300	3,250	2,200
ラミール・ロープ	37,500	5,000	2,500

5. 合成繊維

最近急速に工業化されつつある合成繊維が漁業繊維として現在極めて注目せられるに至つたことは當然である。合成繊維は概して強度が大である外、紫外線による脆化、水中での腐朽などによく耐えるのですこぶる有望なるものが多い。「ビニオン」(醋酸ビニル・鹽化ビニル共重合物)は釣糸、漁網、ロープなどに適し半年使用しても全然劣化しないことが報告されている。¹²⁾ また「サラン」(Saran)(鹽化ビニリデン・鹽化ビニル共重合物)は第2次世界大戦で米國海軍によつて軍艦の魚雷よけの網として用いられたといわれる。わが國で工業化された「ビニロン」「カネビアン」などのいわゆるポリビニル系合成繊維もまた漁網などの原料として現在試作されている。

ポリアミド系合成繊維の内、「アミラン」はすでに10数年前より釣糸(テグス)としてわが國で工業化されたが、近年に至りさらに漁網原料として注目されている。米國でも「ナイロン」が漁業用ロープ原料としての價值を認められている。¹³⁾

土居正三氏等¹⁴⁾は「ビニロン」(倉敷レーヨン製品)および「アミラン」(東洋レーヨン製品)は海水に對して全く腐蝕されないが、「アミラン」のみは紫外線に對しては「ビニロン」綿糸に比して容易に脆化されることを認めている。なおまた耐摩擦性を綿糸と比較すると、「ビニロン」は濡潤状態綿糸の2~3倍の摩擦強度をもち、「アミラン」はさらに大であつて、綿糸の3~10倍以上

摩擦しても摩擦後の強度は1~2割減少するにすぎない。

さらに最近米國で工業化されたポリアクリロニトリル系繊維も漁業用繊維として發展すべきものと期待される。「オルロン」(Orlon)(ポリアクリロニトリル)はその摩擦強度は「ナイロン」に比してはかなり劣るが、耐風雨性が大であること、また「ビニオン N」(Vinyon N)(アクリロニトリル鹽化ビニル共重合物)はとくに耐水性並に耐寒性にすぐれていることなどが知られている。

これを要するに合成繊維は綿糸、麻糸などの天然繊維に比して漁業用繊維として多くの長所をもつていたので、適当な糸の繊度、好ましい下撚数と上撚数などの選擇によつて將來の發展を期待されよう。

6. 結 言

以上漁業用繊維の化學的見地より見た諸問題につき概説した次第であるが、水産日本における漁業用繊維の種類の重要性に鑑み、さらにさらに深い研究を必要とするものと信ずる。

なお前文中筆者の研究は文部省科學試驗研究の一として行つたもので研究上多大の便宜を與えられた田内森三郎博士、平田森三、管義夫兩教授に對し、また實驗に當つた小花喜久君に對し、謝意を表する次第である。

(27.2.22)

引用文 献

- (1) 日本水産學會誌, 16, 10 號別冊, 10 (昭和 26)
- (2) 特許 175,815; 175,816; 179,229 (東亞燃料工業株式會社)
- (3) 特許 176,953; 180,392 (小田良平・橋爪晃十)
- (4) 特許公告, 昭 25-1116; 昭 25-1117 (日本石油株式會社)
- (5) 右田正男, 日本水産學會誌, 11, 153 (昭和 17); 12, 135 (昭和 18)
- (6) 神名孝一, 同上, 15, 391 (昭和 24)
- (7) 特許 168,539; 169,122 (和田英夫)
- (8) 特許公告, 昭 25-4469; 昭 26-5273 (日東化學研究所)
- (9) 纖維學會誌に投稿中
- (10) 特許 152,922, (第一工業製藥株式會社)
- (11) 田内森三郎, 水産物理學, 35 頁
- (12) Ind. Eng. Chem., 32, 1564 (1940)
- (13) Mod. Plastics, 1947, Aug. 121
- (14) 日本水産學會誌, 16, 316 (昭和 25)

“生産研究” 第 4 卷 第 4 號 4 月 號 正 誤 表

頁	段	行	種 別	正	誤
1		1	口 繪	で、増設分完成の際は装置の	で、装置の
2		下 2	"	G: 二素入力卓及二素子出力卓	G: 二素子入力卓
4			目 次		
5, 60			筆者紹介	伊藤 努	伊藤 務
"			本 文	調印を終えた	調印を教えた
10	左	下 8	"	$\log_{10} 10^{10}$	$\log_{10} 10$
11			第 4 圖	中央の接点 (e_{60} , $\sim e_{60}$) は、その上の右から二番目の ($\sim d_{10}$, d_{10}) につながる。	
12	左		第 2 表	1000 RPM	10000 RPM
21	"	8	本 文	摺動抵抗を	摺動を
25	"	2	"	電流	電源
"	右	2	"	q/C	Cq
28	左	13	"	$\dot{y} = -\{y + f(y)\dot{y} - y_1\}$	$\dot{y} = -\{f + y(y)\dot{y} - y_1\}$
"	右	下 11	"	計器	回器
32	左	1	第 1 圖	高調波	高周波
47			本 文	A/12 (上部)	A1/2
50	右	11	"	(最大 8 桁 \times 8 桁 = 16 桁)	(最大 8 桁 \rightarrow 16 桁)
"	"	"	"	1 の乗算	1 桁乗算
51	右	16	"	(0~9992)	(0~9999)
54	左	下 3	"	たとえば sin を	たとえばを
56	"	"	"	<0 ならば	0 ならば
"	"	下 2	"	東京計器株式會社設計課	通産省工業技術廳電氣試驗所
60	"	4	"	工務部設計課	設計部企畫係