(3) Khaki 色硫化染料

NaOH ----------	250 kg
S ----------	225 〃
T.N.T ----------	100 〃
P-nitro-phenal	1.5 〃
製造色染料	489 〃

Heating furnace 의 加熱溫度

155°C ± 10°C

olive 色 染1 ~ 2号는 大同小異한 色調로서 堅牢度가 良好하며 Khaki 色은 鮮明한 色調로 堅牢度도 良好하다

總 括

olive 色과 Khaki 色 硫化染料를 工業的으로 製造할 目的으로 그 裝置와 工業的 製造를 實驗한 結果는 다음과 같다

(1) 硫化染料 製造裝置로는 平圧에서 均一加熱을 目的하여 2段式加熱裝置를 考案하여 所期의 目的을 達하였다

(2) 二個에 亘한 olive 色의 工業的 試驗結果는 染色率과 色調 及 堅牢度에 있어서 好結果를 얻었다

(3) 一個에 亘한 Khaki 色의 工業的 試驗結果는 染色率이 良好함은 勿論 色調에 있어 特히 鮮明한 染料를 製造하였다

(4) 230°C 以上이면 遊離硫黃의 燃燒인 SO_2 가 發生하는 原因을 究明함이 今後의 課題이다

引 用 文 献

1) A.P. 532. 408
2) E.P 16. 449
3) A.P 390. 056
4) A.P 545. 336
5) E.P. 7. 32
6) E.P 148. 024
7) E.P 23. 578
8) E.P 10. 187

(國立서울大學校工科大學)(4284年8月30日受理)

10~17) 白樺樹皮利用에 関한 研究 (第1~8報)

田 豊 鎭

第1報 白樺樹皮의 化學的性質

着者는 滿洲의 全林産額中 (約190萬石) 蓄積量이 가장많은 闊葉樹 白樺樹材의 利用法의 一로 (全森林의 約23%) 칼프製造實驗을 하여 數回[1]報告를 하였다 第二次战中 滿洲서는 針葉樹材의 各方面의 急激한 需要增加로 말미아마 白樺樹材로 代用을 不得已하게 되었다 例로 칼프原木 枕木 家具 防衛木當 等은 임이 相当한 量으로 利用되었고 航空機用合板 硫化木等의 原料로서도 多大한 使命을 負担하게 하고있든 情勢이었다 이러한 白樺樹利用增加는 必然的으로 耐酸可

能한 白樺樹皮利用工業의 勃興을 促進하였다 白樺樹皮利用狀況을 보면 從前에는 北滿에서 露西亞人이 東支鐵道時代樹皮를 乾溜하여 露西亞에서 保革油及塗料油로 使用하였다고 할程度이다 現在는 僅少하나마 建築方面에서는 裝飾品 或은 山間草屋의지붕 洋靴의 장식의 芯材 또는 柴木代用燃料等에 使用되는 程度이며 其工業的利用法은 아직 全然 開拓되지않았다 著者는 白樺樹皮의 化學的利用의 方面을 究明하고저 乾溜實驗을 하여다 本報에는 原料樹皮의 化學的分析結果를 報告한다

引用文献

白樺樹材及樹皮에關한 化學的方面研究는 國內國外를 通하여 比較的少々하다 日本에서는 팔프製造立場에서 田志方[1] 三瑞[2] 眼野[3] 等의 研究가있고 樹皮에關하여 乾溜方面研究로서 三浦鐘三郎[4]及 山本隆次[5]의 研究報告가 있는程度이다 山本는 內皮 外皮 各々에 乾溜實驗을하여 生成物의量的關係를 觀測하고 兩者를比較하고 工場的考察로서는 外皮에서 나는 生成油로 保革油 製造工業成立可能性이 있다고하였다 歐美에서도 研究로서는 材木에對하여 팔프製造 (前記[1] 報告參照)에關한 報文은 極히 少하고 樹皮方面에 關하여도 比較的少하다 樹皮의 抽出成分 所謂 Betulin에關하여는 Ruzicka[6] 化學構造 ($C_{30}H_{50}O_2$) 에 關한 研究가 代表的이고 其外에 O. Diachondorfer[7] 의 結晶系決定 Antonio Sosa[8] 의 加水分解에 依한 研究等이主이며 乾溜方面에있어 Iprityker[9]는 白樺다-루에 關하여 其化學成分을 使의 木다-르와 比較하고 I. K. T. raubenberg[10]는 다-르에서 dokojamic Acid 을發見하고 Traubenberg[11] 는 樺樹皮다-루와 樺다-루의成分을比較하여 樹皮中에는 α-hydroaroatic hydroxyl 을含한 Sterol을 發見하고 K. A. Vesterberg[12] 는 樺다-루에서 Bycyclic 의 Sesquiter-Pen ($C_{13}H_{14}$) 을 確認하고 R. Huerre[13] 는 樹皮를乾溜하여 다-르의 簡單한 分溜試驗을 하였으며 T. G hovales[14]는 樺皮다-르의 透電恒數를 測定하였고 Edward Ritter[15]는 Aphala ahian 山中에서하는 樺乾溜의 實際를 報告하고있으나 此等文을 보지못하여 其細目을 알지못함은 遺憾이다

I 樹皮의採取

實驗에使用한 試料樹皮는 北滿浜江省葦河縣 張家村一面坡營林署管內에 繁茂하는 滿洲白樺樹 (Betula Ploty phylla Sukatcher Subskmandshurica kedagaure) 에서 採取한것이며 材料樹令은 30~50年生된것을 主로하여 樹皮의採取樣式은 6~8月頃 樹幹에 水分流動期의 樹皮가 部에 輕한 傷數를 與에依하여 樹皮를 容易簡單하게 剝離시켰다 그리하여 得한 樹皮는 所謂外皮과 稱하는 것으로 美白色이고 平行한 縞狀의 褐色斑点이散在하고 質은 緻密하고 脂質을 有하는 部分이다 採取方法에있어서 赤褐色이고 質粗鬆한 內皮는 外皮와같이 剝離되지않고 樹幹에 殘留한다 그리하여 이것은 白樺樹皮에서 外皮及內皮를 分別하는데 適當한 採取方法이다 本實驗에서 以下白樺樹

皮本稱한은 外皮를 指示하는것으로한다

II 樹皮의 化學的性質

試料의調製 上記와如히하여 採取한樹皮의化學的性質을 究明하고저 粉碎機로 60~80 메쉬에 粉碎하여 實驗에 使用하였다 또 外皮의化學的性質을 內皮와 比較하기爲하여 樹幹에서 內皮를採取하여 同樣히 粉碎하여 實驗에 使用하였다

1 有機溶劑에依한抽出物의化學的性狀

(가) 有機溶劑에依한抽出

樹皮를 數種의 有機溶劑로 속슬레抽出器를 使用하여 抽出한 結果는 第1表와같다

第 1 表

알콜 (95%)	35.00	%
벤졸	34.83	%
아세톤	31.19	%
아레르	30.46	%
클로로모름	25.36	%
四塩化炭素	24.71	%

上表에依하여 明白한바와如히 抽出量은 溶劑의 種類에依하여 相當히 다르며 알콜이 35%라는 多量을抽出한다

(나) 抽出物의化學的性質

抽出物의 化學的性質을 檢討하기爲하여 上記抽出에서 得한 알콜抽出物을 熱水알콜로 再結晶하였는데 淡黃色의 結晶을得하였다 이것은 Ruzicka가 稱하는 Betulin에 相當하는것으로 水及稀또는 濃塩酸에는不溶이고 濃硫酸及溫알칼리에는 不溶이였다

融点은 27°C로서 元素分析結果는

試料 0.0219g H_2O = 0.0216g

CO_2 = 0.0665g H = 10.96%

C = 82.81% O = 6.23%

였다 Betulin의 正確한 元素組成及融点은 再結晶의 方法及溶劑의 種類에依하여 異하니까 더욱많은 研究를必要로하는데 本實驗에서는 이程度에 끝이였다

2 樹皮의化學分析

樹皮의有機溶劑에依한 抽出量은 上述한바와같이 35%이나 더욱其外에 多量(65%)의 成分을 含有하고있으니 樹皮의乾留에서는 그部分의 化學的性質은 重要한 意義를 가졌다 그리하여 化學的成分을 Schwalbe u. Sieber[16]方法에 準據하여 化學分析을 하고 第2表와如한 結果를 得하였다

上表中 灰分의 測定은 簡單한 定量法에 依하였다 上表結果에서 外皮及內皮의 化學成分을 比較하면 外皮는 펜토산含量 메토옥실基含量 冷水抽出量 温水抽出量 1% NaOH 抽出量及加水分解糖이 內皮의 그것에 比하여 大端히 少量이지만 純纖維含量이 比較的 內皮보다 많다 그리하여 內皮成分은 木材一般 樹皮의 標準에가깝고 外皮成分은 內皮와 大端히 異하고 主로 Betulin及含窒素物質이 主이다

3 要 約

(1) 白樺樹皮의 수증기에依한 揮發油劑의 抽出量은 얼콜 에依한 抽出에있어 外皮는3%이고 內皮는5%이고 內外皮에서 大端한 差異가 認定되였다

(2) 白樺內皮의 化學分析은 Schwalbe u. Sieber 의 方法에따라서하고 內皮와 外皮에 對하여 이것을 比較한結果 內皮의成分은 樹幹에近한 組成을 有하는데 外皮의 成分은 內皮와고 大端히 異하다 主로 B-eitulin 及 纖維素物質임을 알았다

第二報 白樺樹皮의乾溜実驗

白樺樹皮의 化學的利用法에는 여러가지 있으나 著者는 手先 樹皮의 乾溜実驗을하였다 乾溜에 關하여는 前報에 記述한바와 같이 山本隆次의 研究가있고 近東에서는 西紀1937年의 後藤良輔의 研究도있으나 其等의結果도는 現著者의 予備実驗의結果를 보아 乾溜條件의 選択 乃至 그範圍가 重要하고 特히 前報에 記述한것과 같은 本研究의 当面의 目的에 對하여는 可及的 合理的 乾溜條件의 決定及 乾溜生成物의 具体的用途의 決定에關한 研究의 必要를느끼며 또現在의 研究에는 이点에 不足한점이 있은것같에서 本実驗의 眼目을 여기에 두기로하였다 本報告에있어서는 手先乾溜方法及 乾溜結果의 概要를 報告하기로 한다

1 乾溜樹皮와 그「크기」及「比重」

実驗에使用한 樹皮는 既往의 研究著者等의 予備実驗結果와 本研究의 目的에 비추어 外皮만을 対象으로 하였다 以下單純히「樹皮」라 稱할 境遇에는 外皮를 指示하는것이다 그「크기」는 現場에서 採取한 30cm×50cm×0.2cm 乃至 5cm×7cm×0.2cm 만한것에서 大体로 15cm×30cm×0.2cm 만한것을 標準으로 區別하여 使用하였다 樹皮의 比重은 乾溜爐에 있어서 仕込量과通送에 關係되는 重要한 物理的性質의 하나이다 그比重(見掛比重)을 測定하니 産地와 樹種에 따라 差異가 있음으로 五回測定한 結果 平均値는 0.49이다

白樺樹에서 採取可能한 樹皮의 量은 採取地에서 蒐集한 結果는 新京의 德和林業株式会社의 報告에 依하면 白樺材 一立方米에 對하여 12.5 kg 라한다

II 乾溜裝置及方法

樹皮의 乾溜는 要컨데 熱分解蒸溜임으로 生成物의 量的關係 質的關係가 모다 그加熱溫度 加熱速度 加熱器의 形狀 其他 加熱樣式의如何 即加熱의 諸條件에依하여 左右되는바가 클것이다

이러한 意味에 있어서 加熱裝置로서는 從來의 研究에 使用되는 Soxhlet 等에依한 局部加熱法보다는 電熱에依한 均一加熱이 上記의 加熱諸條件의 調整이 容易하고 또比較的 信賴할만한 結果를 볼것임으로 電熱式乾溜罐을 製作하였다「놀이」 36cm 의 円筒形鑄鉄「레토르트」를 使用하여 電熱로 乾溜를하고 乾溜溫度는「레토르트」內에 挿入한 熱電対로 測定하도록하였다

冷却器는 直徑 1cm「놀이」 60cm 의 鉄管의 外部를 물로 冷却하기로하고

加熱溫度는 500°C까지로하니 加熱速度는 10分間에 28°C 上昇 即 乾溜는 約三時間에 經過하는것 10分間에17°C 乾溜時間 約 5時間인것 10分間에8.5°C 乾溜時間 約10時間인것을 予備實驗으로하니 加熱速度가 큰것은 反應이 激烈하여「타르」의 收量도 많이低下하나 5時間 10時間인것은 大体로 差異가 없다는것을 알았기에 大体로 10分에 17°C의 上昇을 標準으로 實驗을 하기로 하였다 이裝置에서 一回의 乾溜에 樹皮 1.5kg를 使用하였다

Ⅲ. 乾溜溫度 時間 溜出物及 瓦斯의生成量

乾溜에 있어서 加熱速度는 乾溜生成物의 量에 큰影響를 줌으로 加熱速度는 上記條件(17°C/10分)을 標準으로 10回 乾溜한 平均結果는 第1表와같다

第 1 表

白樺樹皮(外皮)乾溜時間 溫度 溜出物 及 瓦斯生成量의関係(樹皮는1.5kg使用)

乾溜時間		溫度	溜出物		瓦斯		摘要
時	分	C°	各溫度의溜出量(cc)	全溜出量(cc)	各溫度의溜出量( )		
	0	30					
	20	60					
	35	80					
	49	100					
1	04	120	----	----	----	----	瓦斯微量溜出開始
1	18	140			0.9	0.9	
1	30	160			1.4	2.3	
1	44	180			1.7	4.0	水液溜出開始
1	58	200	16	16	1.4	5.4	水液溜出物着綠色
2	10	220	14	30	1.6	7.0	
2	21	240	12	42	1.5	8.5	水液溜出帶褐色
2	32	260	16	58	1.7	10.2	「타-르」分少量包含
2	42	280	17	75	1.8	12.0	
2	50	300	13	88	2.8	14.8	水液溜出褐色으로됨
2	55	320	10	98	2.4	17.2	瓦斯急減함
3	02	340	16	114	3.?	21.4	
3	06	350	9	123	?.?	25.?	

3	10	360	13	136	4.1	29.3	反斷一般活發하고溜出
3	14	370	16	152	6.7	30.0	活發함
3	20	380	25	177	6.0	42.0	「라-르」含有量많어짐
3	24	385	16	193	12.8	54.8	溜出一般活發함 反斷旺盛함 溜出旺盛함
3	28	390	19	212	9.6	64.4	
3	33	395	52	264	8.6	13.0	水表적어짐
3	47	4.00	176	440	5.4	78.4	溫度停止狀態十分間繼續
3	54	405	84	524	8.6	87.0	
3	58	410	66	590	4.0	91.0	反斷帶黃色
4	03	415	90	680	3.5	94.5	
4	08	420	64	744	4.0	98.5	
4	12	425	60	804	4.5	103.5	反斷黃色으로됨
4	16	430	42	841	6.5	109.5	「라-르」溜出 水表無
4	19	435	38	884	5.0	114.5	
4	22	440	36	920	5.1	119.6	
4	25	445	31	951	3.4	123.0	反斷溜出
4	28	450	26	977	3.4	126.4	
4	32	460	21	998	6.0	132.4	
4	45	480	16	1.014	10.2	142.6	
5	00	500	6	1.024	7.4	150.0	「라-르」溜出極微量

上表에있는 것과같이 溜出物及發生反斷는 400~450°C에있어 全溜出量의 過半量을 溜出하고 그리고 分餾溫度는 400°C 前後라는것을 알았다 乾溜의溫度가 500°C 까지 던 充分하다는것을 알았다 溜出液에는 水溶液이 多少混合함으로 그混入狀態를 明確히 하기 爲하여 各乾溜溫度에있어 「라-르」와 水溶液을 測定한結果는 第二表(가)及(나)와같다

第 2 表 (가)

右樺樹皮(外皮)의乾溜에있어 各乾溜溫度에依한溜出物中의「라-르」量과分量과의關係

(樹皮는 1.5 kg 使用)

蒸溜時間		溫度	溜出物			
			타 ― 루		水	油
時	分	C°	各溫度의타―루量 (CC.)	全타―루量 (CC)	各溫度의水量 (CC)	全水量 (CC)
	0	30				
	30	30				
	45	45				
1	00	100				
1	13	113				
1	25	125				
1	35	135				
1	47	180				
2	00	200	0		水層出始 18	18
2	12	220	0		16	34
2	22	240	0		12	46
2	32	260	0		11	62
2	42	280	0		17	79
2	50	300	0		13	92
2	55	320	0		10	102
3	02	340	2	2	14	116
3	06	350	2	4	7	123
3	10	360	3	7	11	133
3	15	370	4	11	12	145
3	21	380	10	21	15	160
3	24	385	8	29	8	168
3	27	390	11	40	8	176
3	33	395	34	74	18	194
3	47	400	155	229	25	219
3	54	405	74	303	10	229
3	58	410	60	363	6	235
4	03	415	86	449	4	239
4	08	420	63	512		240
4	12	425	60	572		

4	16	430	42	614		
4	19	435	38	652		
4	22	440	36	688		
4	25	445	31	719		
4	27	450	23	742		
4	31	460	24	766		
4	45	480	16	782		
5	00	500	6	788		

第 2 表 (나)

白樺樹液의乾溜에있어各乾溜溫度에依한溜出物中「타-르」量과水液과의關係

(樹液는 1.5 kg 使用)

乾溜溫度 C°	比重 d_4^{20}	溜出物			
		타-르		水液	
		各溫度의타-르量 (cc)	全타-르量 (cc)	各溫度의水液量 (cc)	全水液量 (cc)
初溜~350		4	4	123	123
350~380		17	21	37	161
380~390	0.926	19	40	16	177
390~400	0.928	187	229	43	219
400~410	0.924	134	363	16	235
410~420	0.931	149	512	5	240
420~430	0.928	102	614	0	—
430~440	0.932	74	688	0	—
440~450	0.936	54	742	0	—
450~500	0.953	46	788	0	—

第2表(가)(나)에依하여 明白한것과 같이 水液은 20°C 부터 滴下始作하나 「타-르」는 水液이 그過半量을 溜出한 340°C 부터 滴下始作하여 500°C 에서 溜出을 完了한다 水液은 「타-르」 溜出이 旺盛한 420°C 附近에서 溜出을 完了하고 「타-르」의 溜出은 390~400°C 가 最盛하다

Ⅳ 乾留生成物의 一般的性質

(가) 乾留타-르

乾留타-르는 緑褐色으로 蛍光을 発하고 刺戟性臭気가있고 「石炭타-르 보에比하면 적 低粘度다 「라-르」의 一般的性質은 다음과같다

比重 = 0.932 (20°C)

粘土 = 12.88 (30°C水에対한此粘度)

凝固点 = -3°C

酸度 = 0.32N 1/10-NaOH 에서測定함)

(나) 水溶液

水液은 乾留의留出当時는 淡黄色이다 時間의 経過에따라 赤褐色으로부터 黒色으로変한다 자극한臭気가있고 少量의 「라-르」分을 除去한 水液의 比重과 酸度를 測定하니 1.018 (20°/20°) 及 1.02N (CH_3COOH으로 約6%)다

(다) 乾留瓦斯

乾留瓦斯는 瓦斯発生의 初期(360°C) 及 最盛期(420°C)의것을 Orsat 의 装置를 P. Schuftan[17] 에依하여 改良하고 上池[18] 가使用한 分析方法으로 三回測定한 平均値는 第3表와 . 그発熱量은 約 5000 Kcal/m³ 이다

第 3 表

乾留瓦斯組成

成分	初期(360°C)	後期(450°C)	平均
CO_2 %	35.6	25.6	30.6
C_2H_2 〃	0	0	0
C_2H_4 〃	4.3	9.7	7.0
C_nH_{2n} 〃	1.4	4.0	2.7
O_2 〃	0.3	0.2	0.3
CO 〃	9.7	12.3	11.0
H_2 〃	6.5	7.4	7.0
CH_4 〃	26.0	27.8	26.9
C_2H_6 〃	0	11.0	5.5
N_2 〃	16.2	2.0	9.1
合計	100.0	100.0	100.1

(라) 乾溜炭 (見掛)은 0.25~0.30 이다 着火及火持는 光沢있는 塊狀으로 氣孔이 많고 比重 良好하다 工業分析結果는 다음과같다

水 分	灰 分	固定炭素	揮 發 分
1.59	9.01	67.79	21.61

V. 乾溜生成物의收得量

乾溜及斯의 比重은 及斯의 成分으로 計算하니 1.26 (空氣를 1로함) 이다 그리고 「라-르」及水溶液의 比重을 各各 0.932及 1.018 으로하여 乾溜生成物의 收得量을 10回 測定한 平均結果는 第4表와같다

第 4 表

生 成 物	生 成 率 (%)	空乾樹皮 1噸当
라 - 르	49.54	495.4 kg
水 液	17.57	175.7
及 斯	13.40	100 m^3
乾 溜 炭	20.72	207.2
計	101.23	

라-르比重 = 0.932 (d_4^{20})

水液比重 = 1.018 (d_4^{20})

VI 要約

(가) 樹皮의 乾溜生成物은 乾溜裝置及 加熱式에따라 量及性狀에差異가 있음으로 從來使用되는 及斯버-나等에依한 局部加熱을 廢하고 電熱에依한 均一加熱法을 採用實驗하여 本加工法工業化에關한 基礎條件을 決定하였다

(나) 乾溜温度와 及斯留出物의 生成量의 關係를 檢討한바 溜出物中 水溶液은 200°C 부터 漸下始作하여 400°C 에서 溜出을 完了한다 「라-르」의 溜出은 390°~400°C 이다

(다) 乾溜「라-르」는 比較的 低粘度고 淡褐色이고 蛍光을 發하고 乾溜及斯는 「메탄」及 CO 를 主成分으로 하고 그 發熱量은 約 5000 kcal/m^3 이다 水溶液은 酸性을 1.02 N 程度 (醋酸으로서) 고 殘留炭은 氣孔이많고 粗鬆이지만 固形炭素는 68% 灰分은 9% 이다

(라) 乾溜生成物의 收得量의 關係는 「라-르」

50% 水溶液 18% 及斯 13% 及乾溜炭 27% 이다

第 3 報

乾溜「타-르」에서 酸性油及中性油의 分離와中性油의一般的性質

本報에서는 乾溜「타-르」를 酸性分과 中性分으로 分別하는方法과 前報의 實驗에서얻은 乾溜타-르」를 酸性油로 分別하여 본結果及 乾溜中 各乾溜溫度에있어서 生成하는 酸性油 中性油의量的 關係의 觀測結果 中性油의 物理的性質 化學的性質과 劃溫蒸溜에 依하여 얻은 溜分의 性質等에 關한것을 報告함

1 乾溜「타-르」에서 酸性油及 中性油의分離

乾溜「타-르」의 一般的性質은 前報에있어 서報告한것과 같으나 該「타-르」는「알칼리」에 可溶한 成分과酸性油와 中性油로 大別할수있다 그럼으로 于先이兩成分의 分離를 하여보았다 實驗에 따라 NaOH 溶液으로 酸性油의 抽出實驗을 하였드니 그結果는「石炭타-르」系「오일세일」系 또는 石油系일때에있어서 比較的 濃厚한 NaOH溶液(約20%濃度溶液)를 試料에 對하야 10~20%使用한때와 틀리고 1N NaOH 溶液과같은 稀薄溶液으로서「타-르」中의 酸性分을 中和하여 또中和相当量의 多程度의 過剩「알칼리」를 加함으로서 强烈한 乳化를 發生하지않고 容易하게 酸性油分을 抽出하여 中性油分을 分離하는方法을 發見하였다「알칼리」로抽出한酸性油分은 稀薄酸(例 塩酸)으로 中和하면 油狀化하는 所謂不溶性酸性油와 油狀化치않는 部分即 可溶性酸性分으로 分離되였다 乾溜「타-르」의 中性油 不溶性酸性油及 可溶性酸性油分을 測定한 結果는 第1表와 같다

第 1 表

白樺樹皮 乾溜「타-르」의組成

		乾溜타-르에對한 % 重量	乾燥樹皮一定当
酸性油	不溶性	13.96	69.2 kg
	可溶性	12.86	63.7 kg
中性油(%)		73.18	362.5 kg

第一表와같이 不溶性酸性油나 可溶性酸性油分과는 大略同量이고 全酸性油와 中性油와의 比는 大略 72 : 27 이다

Ⅱ 乾溜中의酸性油及中性油의生成量

乾溜中의 各乾溜溫度에있어 溜出하는「타-르」中의 酸性油及中性油의 量的關係를 上記分離法에 依하여 測定한 結果는 第二表와같다

第 2 表

乾溜中의酸性油及中性油의 生成量

蒸溜温度 C°	中性油 %	酸性油	
		不溶性 %	可溶性 %
初溜 ~ 350	——	——	——
350 ~ 380	——	——	——
380 ~ 390	60	32	18
390 ~ 400	83	3.5	7
400 ~ 410	60	33	7
410 ~ 420	84	9	7
420 ~ 430	90	7	3
430 ~ 440	92	6	2
440 ~ 450	96	3	1
450 ~ 500	100	——	——

上記結果에 依하면 蒸溜温度 390~400°C 即 「파-크」 와 溜出最盛点에있어 最性油의 溜出이 最大라는結果이고 그以上의 温度가되면 그溜出量은 점점減少하는경향을 보였다 酸性分의 다시仍細한 檢索은 별재 必要로 할것이다

III 中性油의性狀

(가) 物質的性質

乾溜 「파-크」에서 分離한 中性油는 青緑色이고 螢光이있고 刺戟性臭氣를 갖이고있다 그物理的性狀을 測定한結果는 第三表와같다

第 3 表

白樺中性油의物理的性狀

比 重 (d^{22})	0.921
粘度 (렘 온 秒) (30°C)	52
引火点 (아-벨式)	21°C
凝固点	-4°C
残溜炭素 (콘라도손法)	0.67 %

上表의結果를보면 引火点이얕고 凝固点은 一般의 予測보다 얕지는 않다는것을 알았다

(나) 化学的性質

中性油는 既往의研究[9]에依하여 「테르펜」系炭化水素의 混合物로 推定되지만 ~19~ 이에對하여 몇가지의 化学的性状을 測定하여 第4表를 얻었다

第 4 表

酸 化 価	8.6	炭 素	88.03%
아세틸 価	7.8	水 素	10.88%
沃 素 価	72.5	酸 素	1.09%

이에依하면 本物質도 通常「 테르펜」과 같이 OH基及「에스테 」系結合物은 極少하다는것을 알았고 不飽和度는 通常의「테르펜」보다多少얕다는것을 알았다 이것은 硫酸吸收試験으로서도 同結果를 얻었다

(다) 分溜試験

中性油를 常圧下에 劃温蒸溜하여 各分溜温度의 溜分에 関하여 그物理的性質及 元素分析을 한結果는 第5表 (가)(나)이다

第 5 表 (가)

白樺中性油의常圧에依한劃蒸溜

溜分番号	溜出温度 (℃)	比重 d_4^{20}	屈折率 (20℃)	粘度 (30℃) 比粘度 η/η_0	粘度 (30℃) 秒	沃素価 (ウイス法)	溜出率	摘要
1	~100	0.744	1.424	0.861	—	116.3	1.62	淡黄色
2	100~150	0.788	1.442	0.947	—	105.5	3.10	〃
3	150~175	0.822	1.458	1.233	—	102.9	3.12	淡黄緑色
4	175~200	0.850	1.470	1.639	—	101.9	3.69	黄緑色
5	200~225	0.870	1.481	2.158	—	99.0	4.01	濃緑色
6	225~250	0.884	1.490	2.872	—	91.5	5.52	淡褐黒色
7	250~275	0.901	1.497	4.863	35.4	85.9	13.45	〃

8	275~300	0.912	1.504	7.947	43.8	85.4	13.11	帶螢光開始
9	300~325	0.930	1.515	16.692	62.1	77.7	12.49	帶 螢 光
10	325~350	0.956	1.529	54.692	180.4	77.4	12.33	螢光(減褐)
11	350~375	0.972	1.541	92.669	300.1	75.8	17.81	
12	損						2.44	
13	量						7.31	

第 5 表 (4)

分溜油分의元素分析結果

分溜番号	分溜油의元素百分率					
	試料(g)	H_2O(g)	CO_2(g)	H(%)	C(%)	O(%)
3	0.0171	0.0192	0.0513	12.48	81.82	5.70
6	0.0205	0.0200	0.0612	10.84	81.42	7.74
7	0.0203	0.0206	0.0611	11.28	82.09	6.63
9	0.0184	0.0192	0.0555	10.39	82.26	7.35
11	0.0168	0.0143	0.0556	9.46	90.26	0.28

第4~5表의 結果를 綜合하면 沃素価는 溜出温度가 上昇하는데 따라서 減少하고 粘度 比重及炭素量은 漸次增加한다 그리고이傾向은 溜分番号10~11에 明白히나타났다

IV 要約

(가) 乾溜「타-르」에서 酸性油及中性油를 分離할라면 1N-NaOH와같은 稀薄溶液을 使用하여「타-르」中의 酸性分을 中和하고 中和量의 程度의 過剰「알칼리」를 使用함으로 迅速하고容易하게 乳化도 生하지않고 酸性油를 抽出하여 中性油를 分離하는것을 發見하였다 이로因하여 乾溜「타-르」는 中性油73%及酸性油27%로서 成立된것을 알았다

(나) 乾溜中에 酸性油成分狀況은 乾溜温度 400°C 即「타-르」의 溜水最盛한 温度에서 最大한것을 알았다

(다) 中性油의 物理及 化学的性質을 吟味

하여 中性油는 水酸基와 「에스테르」 形結合이거은 「테르펜」系炭化水素인것을 推定하였다

(라) 中性油를 常圧下에 劃溫蒸溜하여 그 溜分의 物理及化学的性質을 檢討結果 沃素價는 溜出溫度의 上昇에 따라 減少하고 粘度及比重及炭素數는 漸々增加하여 325~375°C 溜分에서 甚히 增加하는것을 알었다

第 4 報

白樺樹皮「타-르」의 中性油利用에 関하여

白樺樹皮「타-르」의 中性油利用法에関하여는 여러가지 考案을할수있으나 本報告에서는 常圧에依한 劃溫蒸溜로 얻은溜分을 比重의 差에 依하여 셋에 区分하여 그것들의 一般的性質에따라 適切한 利用法을 考案하려한다

I 溶劑로使用可能한溜分

第三報의 實驗結果에서 얻은 中性油의 劃溫蒸溜 溜分中 比重이 0.74~0.85間의 것 即溜出溫度 200°C까지의 溜分(中性油에 対하여 11%) 에関하여는 第一~第三報의 實驗結果를 綜合하여 有機溶劑에 利用함은 適当하다고보고 千支市販「대래린」油와 比較하는 實驗을하였다 溜出溫度 100°C 以下는 別個로하고 100°C~200°C의 区分及 그中 150°C~175°C의 範囲의 部分과 이二種의 차라 市販의 日本藥局方 「대래린」油를 工業分析에 依하야 比較한 結果는 第1表와같다

第 1 表

「대래린」 比比較試驗

(第1表)

	白樺 대래린油		대래린油
	150~175°C 溜分	175~200°C 溜分	(日本藥局方)
色 調(肉眼)	淡黃色	黃色	淡黃色
比重(d_{20}^{20})	0.822		0.3700
屈折率(20°C)	1.4772		1.4772
重合試驗	420%		20%
粘度度(100/155°C)	3分10秒		2分30秒
引火点(坩堝)	30		32.5°C
沃素価(휘스氏)	98.6		142.7

蒸留試験(			
60°C			
80°C		初　滴	
100°C	初　滴	4	
110°C		6	
120°C		10	
130°C	13	13	
140°C	24	19	初　滴
150°C	34	26	
160°C	43	35	73cc
170°C		42	89 〃
180°C	65	50	90 〃
190°C	72	57	91 〃
200°C	80	65	93 〃
210°C		73	97 〃
220°C	87	78	
230°C	93	82	
240°C	乾　点	86	
250°C		90	
260°C		93	
270°C		95	

280 °C		96	
284 ′		97	
殘		2cc	2cc
損 量		1cc	1cc

第1表에 있어 100°C~200°C의 部分은 市販(데레핀)油에 比하여 「엔그라」 蒸溜試驗에 있어 初留溫度나 乾点이나 相當히 差異가 있는데 150~175°C의 部分은 市販「데레핀」油의 그것에 가까운値를 보인다 그럼으로 「데레핀」油의 代用으로서 150°~175°C 留分을 使用할수있다는 結論에 到着하였다 그러나 이로서는 收量이 많이 降下함으로 다시 100~200°C의 部分에 對하여 天然塗料의 稀釋劑로서 實用試驗即稀釋能力及皮膜의 乾燥試驗을 하여보았다 그結果 稀釋狀態도 大體良好하고 樹脂等을 析出하지도않고 皮膜의 乾燥速度로 實用上큰支障이 없다는것을 알았다 即 乾燥試驗法으로서는 市販의 白色「애나멜」에 試料及留方「데레핀」油를 各20% 添加하여 混和한後 硝子板에 刷毛로 薄塗附하여 指腹로 눌러서 指紋이 찍히지 않을程度를 乾燥의 終点으로 하였다 그結果는 下表와같다

	乾燥時間	
	10°C	35°C
日本製局方데레핀	25	4
	30	5

即 100~200°C의部分도 그乾燥時間에 있어 多少떠러지긴하나 市販「데레핀」油의 代用으로서 大体로 實用可能하다고 推定할수있다 以上의 供試試料는 그色相이 조금濃厚하고 多少臭氣가있지만 이러한 缺点도 簡單한 水蒸溜로서 容易하게 除去될수있다는것을 알았다

2. 中間留分利用法의檢討

中間留分의範圍는 比重0.87~0.93 前後의것 即 留出溫度200~325°C 까지의留分 (中間油에對하여49%) 의것으로하였다 이留分은量은比較的크나 粘度 比重及化学性을 總合하니 溶劑이나 潤滑油나 모다 不適当한것을 알았다 그럼으로이留分의 利用에는 何等의 二次加工을하여 価値높은 溶劑또는 潤滑油에 轉換시키는 方法及化学的加工을하지않고 다른目的에 利用하는方法을 考案하였다

(가) 二次加工에依한利用

二次加工法으로서 熱分解에依한低分子物質로의移行과 重合 에依한 高粘度物質로의移行의 二種의 實驗을하였다 本報에서는 前者의 結果를 報告하려한다

熱分解에依한低分子物質로의移行

中間留分을 熱分解에依하여 低分子로移行시켜 溶劑部分의收量을 增加시키기爲하여 液相及氣相에依한 熱分解를하였다 但本加工의 効

果는 中間溜分과比較的 低分溜와 高溜分에 依하여 相違하는것으로 이것은 工業的으로 考慮를 要한다고 生覺됨으로 第三報 第五表의 中性油의 分溜番号 5~8의 것을 個々로하여보았다

(1) 液相에依한熱分解

試料 50cc 를 50g의 酸性白土와 混和하여 이것을 200cc의 枝付후라스코에 넣어 다시 50gr의 酸性白土로 被覆하고 「라-비히」冷却器에 連結하여 硬質加熱하여 分解蒸溜하였다 이때分解內容物溫度及蒸溜溫度를 觀測하도록裝置하여 溜出物을 150°C 以下와以上으로 二分하여 그量的關係와 各溜分의比重을 測定하기로 하였다 實驗結果는 第二表와 如하고 裝置及操作을 大部分省略하였음 調製에 不如意한点이있고 조금不備한傾向이많으나 概觀하여 溜分番号 5~6의 熱分解에 依한 輕溜出物은 그蒸溜溫度及比重에비추어 溶劑로 使用可能하다고본다 그리고重도比較的 다 그러나溜分番号 7~8에있어 150°以下의 蒸溜分의 量도적고 그比重도크게는結果다 中間溜分을二次加工하여 潤滑部分의收量을 增加시키려 目的에는 溜分 5·6를 그原料에 充当하는것이 適当할것이다 實驗結果에서 그增收量을 計算하면 中性油의 6.6 % 다

第 2 表

酸性白土에依한液相熱分解結果

中性油分溜番号 (分溜溫度 °C)		熱分解內容物溫度 (°C)	蒸溜溫度 (°C)	比重 d_4^{20}	收率 溜出物 (%)	收率 中性油에對한 (%)
5 (200~225)	試料	——	——	0.870	——	4.01
	輕溜分	~ 310	~ 150	0.849	70	2.81
	重溜分	310 ~ 350	150 以上	0.876	14	0.56
6 (225~250	〃	——	——	0.884	——	5.52
	〃	~ 345	~ 160	0.852	70	3.86
	〃	345~375	160 以上	0.899	12	0.66
7 (250~275	〃	——	——	0.901	——	13.45
	〃	~ 310	~ 150	0.865	27	3.63
	〃	310~360	150以上	0.891	68	9.15
8 (275~300)	〃	——	——	0.921	——	13.11
	〃	~ 280	~ 150	0.871	22	2.88
	〃	280~360	150以上	0.890	70	9.18

2 氣象에依한熱分解

本実驗은 試料를 密閉「플라스크」中에서 加熱하여 氣化시킨것을 加熱觸媒層/鉱劑로 成形한白土를 石英管內에充填함으로 通過시키는 方法으로하고 供試料로서는 二의 液相分解実驗에있어 結果를 얻지못한餾分8에만 限하여 試驗하였드니 実驗結果 触媒温度 400°C 以下에서는 分解不充分이고 500°C에서는 激烈한 分解에依한 多量의 凝縮困難한 瓦斯分과 重合生成物같은 極히 粘調한油가되고 結局氣相分解法으로는 本実驗範圍內에서는 好結果를 收得치 못하였다 다시條件을 変更하여 実驗을할 必要가있다고 生覺한다

(4) 加工에依한지방은利用

本区分을 化学的으로 加工치않고 直接그利用法을 開拓하라하여 干先 切削油의適應性을 檢討한것으로하였다 切削油의 性能試驗에는 実地実驗을 採用하야 米精密機械製作工場에서 高速度鋼을 試料로 米國 Ney 製「헤-루」 加工反應機의 兩試驗을 実地로하였다 結果本餾分은 그냥그것自体로 或은 大豆油乃至大豆油脂肪酸「에킬에스」等의 配分으로 上記切削의 油劑로 使用에 充分히 可能한다는 것을 알았다 그리고 供試油는 本粗餾分을 그대로 썼든것이다 이것을 精製하거나 或分餾하야使用하거나 或은本餾分의 一部를 上述二次加工의 原料로서 그殘部를 使用한다는것은 実際의境遇에있어 利用의 合理化를圖하는 意味로서 다시考慮할 余地가 많다고본다

3 精密油로使用되는餾分

餾分의 比重範圍 0.95~0.97 間의것 即餾出温度 325~375°C까지의 餾分(中性油에對하야 30%)는 第三報 第5表에서 表示하는性狀에 依하야 精密油로서의 使用을 適当하다고 보고 그것試驗을하여본 結果는 第3表와같다

第 3 表

白樺精製潤滑油品位試驗結果

(試驗法은滿鉄規格에依함)

	中性油餾分番号	
	11	10
1 反應	中性	中性
2 比重 d_4^{20}	0.979	0.956
3 粘度 (랜온秒)	30°C 390 50°C 131	213 100

4 引火点(펜스키랄텐스式)	148°C	139°C
5 凝固点	-4°C	-4°C
6 硫酸試驗(上昇溫度)	20°C	20°C
7 腐蝕試驗(攝氏100°3時間)	合格	合格
8 殘留炭素分(콘라드슨法)	0.59%	0.49%

第2表에依하면 潤滑油로서 特筆할만한 性質은 볼수없으나 그것을 다시加工함으로서 品質을 向上시키는 試驗은좀더 必要하다고 生覺한다

Ⅳ 要 約

白樺樹脂는 「라-크」와 中性油分離分을 比重에 依하여 三區分에 大別하여 다음과같이 그利用法을 考究하였다

(가) 比重 0.74~0.84 間의 範圍의區分은 中性油의 約11%를 占하고 이것은 「테레핀」 油様의 溶劑로서 使用可能하다는것을 알았다

(나) 比重 0.87~0.93 間의 範圍의것을 中性油에 對하여 約49%를占하고 이것은 溜分解에 依한 低分子의것 即溶解部分에 約6.6% 轉換하고 그리고 轉換지않은 殘溜分 或은 本區分油는 切削油或은 그原料로서使用可能하다

(다) 比重 0.95~0.97間의 範圍의것은 中性油에 對하여 約30%를 占하고 大体로 潤滑油로서의 利用을 生覺하였으나 分析結果는 좋만한것을 發明치못하였다

第 五 報

中性油의重合法에關하여

Ⅰ. 緒 言

著者等은 第四報에있어 中性油中間溜分의 二次加工에依한利用法의하나로서 酸性白土觸媒에依한 熱分解를하여 低分子物質로 変換을하였으나 本報에있어서는 이實驗과 對照하여 粘度及凝固点을 改良할 目的으로 中性油의 比重 0.90~0.93 溜分의것과 이에 「클레관」 系炭水素를 主成分으로하는 揮發油留出輕油(第一表參照)를 混合한것에對하여 無水 $AlCl_3$ 觸媒에 依한 重合試驗을 하였다

2 實驗方法

100gr의 試料及觸媒를 三口「플라스크」中에넣어 電氣로 攪拌하면서 重合을 한后 「스팀지」를 分離하여 反應油로하고 5% 濃度 Na_2CO_3 液으로 反應油의 精製를 하였다 精製油를 10mm Hg 減壓에서 蒸留하여 158°C까지 (常壓에서는略300°C)의 油分을 留出시켜 殘存油를 重合油로서 收하였다 그結果는 第2~6表이다

第 1 表

原料油의 性狀

	留出温度 (°C)	比 重 d_4^{20}	屈折率 (20°C)	粘 度 (센티秒) 30°C	沃素価 (우오이스법)	凝固点 (°C)
가 号	250~275	0.901	1.497	35.4	85.9	—3
나 号	275~300	0.912	1.504	34.8	85.4	—3
다 号	300~325	0.990	1.515	62.1	77.7	—1
	200~250	0.810	1.448	29.7秒	——	18以下

第 2 表

触媒量의影響 (100°C 7時間)

実験番号	触媒量 %	反應油全量 %(10l)	重合油性状				
			收率 (%) (wt)	比重 d_4^{20}	粘度(센티秒) 30°C	粘度(센티秒) 50°C	凝固点 (°C)
1	3	93.3	39.36	0.931	62.8	38	-7
2	5	89.2	38.94	0.933	79.5	49	-6
3	7	83.3	35.69	0.932	83.5	50	+4

第 3 表

重合温度의影響 ($AlCl_3$ = 5% 7時間)

実験番号	重合温度 (°C)	反應油全量 (%)(Vol	重合油性状				
			收率 (%)(Wt)	比重 d_4^{20}	粘度(센티秒) 30°C	粘度(센티秒) 50°C	凝固点 (°C)
4	50	84.67	31.88	0.918	47.5	35	-6
2	100	89.32	38.94	0.933	79.5	49	-6
5	130	86.67	39.35	0.933	73.3	43	+3

第 四 表

重合時間의影響 (100°C $AlCl_3$ = 5%)

實驗番号	重合時間 (hrs)	反應油全量 (%)vol	重合油性狀				
			收率 (%)(Wt)	比重 d_4^{20}	粘度(젤볼秒) 30°C	粘度(젤볼秒) 50°C	凝固点 (°C)
6	3	88.00	37.94	0.921	53.9	38	-6
7	5	91.33	37.80	0.929	57.6	39.7	-5
2	7	89.32	38.94	0.933	79.5	49	-6
8	10	86.67	39.28	0.931	69.0	49	-8

第 5 表

中性油 12 ~ 3 溜分의重合試驗

原料中性油種類	原料油性狀			重合油性狀				
	比重 d_4^{20}	粘度 젤볼秒 30°C	凝固点 (°C)	收率 (%)(Wt)	比重 d_4^{20}	粘度(젤볼秒) 30°C	粘度(젤볼秒) 50°C	凝固点 (°C)
가 号	0.901	35.4	35.4	-3	38.94	79.5	49.0	-6
나 号	0.921	43.8	43.8	-3	37.86	852.2	217.7	+7
다 号	0.930	62.1	62.1	-1	48.23	689.4	170.8	+6

第 6 表

白糠油에 良質輕油를 混合한 原油의 重合試驗

(AlCl 에 5%, 100°C 7時間의 條件)

實驗番号	中性油 良岩油	反應油全量 %(vol)	重合油性狀				
			收率 %(wt)	比重 d_4^{20}	粘度(젤볼秒) 30°C	粘度(젤볼秒) 50°C	凝固点
9	5 : 5	80.0	33.28	0.922	90.7	47	0
10	6 : 4	77.3	34.61	0.926	115.1	52	+1
11	7 : 3	80.0	54.70	0.926	114.1	52	+2
12	8 : 2	80.0	49.25	0.926	88.7	45	+4

13	4:6	76.0	28.34	0.930	121.4	53	+3

3 實驗結果

(가) 中性油比重 0.901 의 最適重合條件은 第2~4表에 表示하는것과 같이 触媒 7% 重合時間 及 温度는 各 6, 100°C 及 7時間이다

(나) 本條件을 採用하여 中性油의 比重 0.912의것 0.930의것 及 0.901 과 臭岩油를 混合한것에 関하여 試験한 結果 第五~六表에 表示하는바와같이 (1) 中性油比重 0.912의것 0.930 의것은 重合에 依하야 粘度는 더이상 改善되나 凝固点은 降下치않는다 (2) 中性油比重 0.901 部分에 臭岩油를 各種의 比例로 混合한것에 対하여 実験한 結果는 凝固点에는 何等의 改善된性質을 보이지않는다

第 2 報

白樺樹皮乾溜水液의 一般成分 及 化学処理 白樺樹皮를 乾溜할때에는 第二報에 表示한바와같이 乾溜温度 180°C ~ 400°C 間에있어 水溶性의 溜出物을 樹皮에対하여 約 18% 溜出하였으나 그水液 (水溶性溜出物을 以下水液이라稱한) 의 用途를 決定할려하여 予先一般成分을 探究한后 化学処理의 一例로 酷石에서 酸을製造하여 그收量을 検한 実験結果를 여기報告한다

1 一般成分

本液은 酢酸을 主成分으로 木材乾溜에있어 本酢液에 相当하는것으로 焦性酸臭를 有하고 溜出初期에는 淡黄色이나 漸々溜出하는 「타-르」 分을 溶解하여 赤褐色으로 変하여 乾溜終了后 長時間放置하면 黒色이된다 即水液에는 若干 「타-르」 及 変色性物質을 包含하는게 明白하다 故로常法의 蒸溜에依하여 「타-르」 及変色性物質을 除去하여 所謂 "맺지않" 水液으로한다 水液及 「맺지않」 水液의 一般性状은 第一表이다

第 1 表

	水液의 一般性状	맺지않水液의 一般性状
色 (肉眼)	黒褐色	淡黄色
臭気	刺戟性臭気	酸臭
比重 d_4^{20}	1.019	1.008
酸度 (N)	1.005	0.904
灰分 (%)	2.25	
收率 (%)		95.0

그리고 「 핏지액 」 水液에 關한 化學成分은 다음과 같이 定量하였다

아) 酢 酸

(a) 容量法

水液의 酸性은 全部酢에 依한것으로서 $N-NaOH$ 로 滴定하여 酢酸量을 算出하였다

(b) 重量法

水液에 硫酸칼슘을 加하여 CaO 로서 秤量하였다

(나) 蟻 酸

水液을 甘汞法[20]으로 定量하였다

(다) 메틸알콜 水液을 「알칼리」로 中和하여 弱「알칼리」性으로하고 供試材料量을 蒸溜하여 다시 蒸溜液을 「알칼리」性으로 하여 兩者의 容量이 같게 하여 前者는 그대로 두고 後者에 「메틸알콜」 無定試料로 한

(a) 比重法

比重計로 比重을 測하여 Dittam 및 Fawcitt 表에 依하여 算出함

(b) 容量法

「메도오기널」 基定量에 依한 方法을 採用하고 Zeisel의 重量法에 不拘 Kippo 及 Billu[21]의 方法에 「메오신」을 指示藥으로하여 $AgNO_3$ 로 滴定하는 法으로 하였다

(라) 아세톤

沃度液에 依한 Messinger[22]의 方法을 採用하였다

(마) 푸르프랄

水液을 塩酸酸性으로하여 佐々木[23]의 $KBrO_3$ 法으로 하였다 以上의 實驗結果는 第二表와 같다

第 2 表

	핏지液水液 (9 1100cc)	樹皮1貫에서所得量 (9)
1. 酢酸 (가) 容量法	5.4240	9.0364
1. 酢酸 (나) 重量法	5.1970	8.6582
2 蟻酸	痕跡	痕跡
3. 메칠알콜 (가) 比重法	1.7748	2.9068
3. 메칠알콜 (나) 容量法	1.6428	2.7368
4 아세톤	0.1501	0.2501
5 푸르푸랄	0.1881	0.3134

第二表와 같이 水液에는 「메틸알콜」이 木足相當量含有되어있고 比較的 多量含有되어있고 「푸르프랄」도

水液을 加熱하면 混入한 「타-르」 가 液面에 浮遊한다 이것을 除去하고 母液을 「퍼클므칼렌」을 指示藥으로 水酸化「칼슘」으로 中和하여 水液上에서 蒸發乾固시킨后 砂器上에서 200°C 以下에서 完全히 固化시켜 灰白色의 所謂酯石을 얻었다

이리하여 얻은 酯石은 燐酸添加法[22]에 依~81~ 하여 分析하였드니 85.3%의 純度가 나왔다 그리하여 이酯石에 計算量의 硫酸(1:1)을 加하여 一昼夜放置하고 砂浴上에서 蒸溜하여 6.6N의粗醋酸을 溜出시켰다 그收率關係는 第三表이다

第 3 表

	水液100cc에서所得하는量(g)	樹皮1g에서所得하는量
水酸化칼시움(液加量)	3.6350(測) 3.3484(計)	6.0559(測) 5.5784(計)
酯石	8.3164(測) 7.14151(計)	13.9551(測) 11.9037(計)
粗醋酸	5.0153(測) 5.4240(計)	8.3555(測) 9.0364(計)

第三表와 같이 水液의 酸度가 낮음으로 粗酸酸의 收量은 樹皮1Kg에 對하여 9.03 gr 와같이 少量이다

第 七 報

乾溜炭에서 活性炭의 製造實驗

I 緒 旨

第二報에記述한바와 같이 樹皮의 乾溜時에 約20%의 乾溜炭을 얻는다 收量도많고 發熱量도 約5500Kcal/m³의 갈이높은고로 直接燃料로서도 利用可能하기만 樹皮乾溜工業의 工業價値를 높이기爲하여 活性炭을 製造하여보았다 白樺材에서의 活性炭의 製造는 Pklason[25]의 報文이 散見되는程度고 樹皮에서의 研究는 內外를 通하여 볼수없다 乾溜炭을 賦活하는데 많은方法이있으나 工業的立場에서 乾溜炭을 高溫으로 加熱한后 水蒸氣를 通過시키는 水蒸氣賦活法을 採用하여 賦活程度를 追究한結果

(a) 支那吸着炭보담은 脫色炭에 適当한 性能을갖었고

(b) 市販一般活性炭에比하여 그80%程度의 脫色能力을 갖었다는것을 明白히하였다

II 實驗方法 結果及考察

(a) 實驗方法은 試料를(殘溜炭의工業分析結果는 第一報에記述한것과같으나 그元素組成의 分析結果는 C=86.08 H=2.31 이다 10目篩程度의 粒子로하여 內經2cm의 石英管에 充塡하여 兩端을 多孔狀金屬

板으로 膨하여 管內의 試料의 落下를 防止시키고 同時에 蒸氣의 流通에 依한 熱散을 抑制하고 다시管의 兩端은 물을넣은 洗瓶栓에 連結하여 空氣의 出入을 遮斷하고 元素分析用電氣爐에서 所定溫度로 所定時間加熱한後 同溫度로 管을 가볍게 3l 分回轉시키면서 水蒸氣를 管의 一端에서導入시킨다 그리하여製造한 活性炭은 100 目篩以下의 微粉으로하여 105°C로 3時間乾燥하여 分析하였다 脫色度의 試驗은 日本藥工有規格活性炭試驗에依하였다 但 methylen Blue의 試驗結果는 어떠한試料도 一級品에合格하였음으로 第一表中에는 略하였다

그리고 CCl_4及 C_2H_5OH의 吸着量은 20°C로各各의 飽和蒸氣中에活性炭 0.5g을 24時間放置하여 吸收하는 蒸氣量으로부터 換算하였다 I_2吸着量 N/20 液에 0.1g의 試料를 20°C로 3分間攪拌하면서 濾過后 $Na_2S_2O_3$로 滴定하였다

(4) 實驗結果及考察

活性炭製造에있어 賦活溫度의 影響은 第一表(가)와 같이 900°C를 最適으로하고 最高溫度保持時間은(나)와같이 3時間을 標準으로하였다 水蒸氣賦活時間은 一時間半이 良好하다 賦活의 最適條件이란 實驗番号(3)과같다 最適溫度 900°C 同溫度의 保持時間은 3時間及水蒸氣通過時間 ½ 時間이다

第 1 表

實驗番号		賦活條件			吸着及脫色度能力				賦活炭收率 (%)
		最高溫度 °C	保持時間 hrs	水蒸氣賦活時間 hrs	蒸氣 CCl_4 g/g	蒸氣 C_2H_5OH g/g	溶液 ½ g/g	溶液 Coromel 褐脫色度	
가	1	700	3	1½	14.54	17.20	0.0450	15.6	78
	2	800	3	〃	17.26	18.36	0.1602	38.9	60
	3	900	3	〃	46.38	18.34	0.1789	64.5	40
나	4	900	0	〃	42.72	16.00	0.1110	33.3	48
	5	900	1	〃	41.64	18.22	0.1542	33.3	43
	6	900	2	〃	40.20	20.14	0.1726	35.6	45
	8	900	3	〃	48.08	18.34	0.1789	64.5	40
	7	900	3	0	12.40	3.80	0.0701	13.33	85

다	8	900	3	½	22.14	9.28	0.1339	28.88	73
	9	900	3	½	24.22	9.20	0.1530	37.8	65
	10	900	3	1	40.44	12.30	0.1402	55.0	52
	11	900	3	1¼	59.06	14.28	0.1846	62.3	45
	3	900	3	1½	48.02	18.24	0.1789	64.5	40
	12	900	3	2	42.02	24.62	0.222	64.1	30
라	13	強力脫土活性炭			93.5	45.76	0.8892	80.0	—
	14	벤조 — 루본			92.0	38.50	0.7907	64.0	—
	15	酒精回收土活性炭			72.8	40.76	0.4715	70.0	—
	16	다 루 끄			92.0	44.38	0.7905	73.3	—

製造條件으로 製造한 活性炭과 NO_3의 性能을 市販의 一級品과 比較하니 CCl_4 及 C_2H_5OH 蒸氣及 I_2 液中의 I_2 吸着量이 表示하는바과 같이 一級品의 어떤것보담 얕지만 「가르레루」液의 脫色能力은 多少良好하고 市販品이 80% 선데反하여 樣活性炭은 6×%이고 市販品을 標準으로하면 그約80%에相當한다 故로 本實驗에서 製造한 活性炭은 蒸氣吸着炭으로서보담 脫色으로서의 特色을 알었다

附 記

本實驗遂行에있어 實驗上의 助力을아끼지 않은 谷口君、鈴木敏雄兩君 滿鐵中央試驗所研究員 上地理學博士의 助言에對하여 感謝를 表하는바이다

第 八 報

樹皮에서可塑性物質의製造實驗

I 緒 旨

本研究의 第一 ~七報까지는 樹皮의乾餾에依한 化學的利用方面의 研究를 主로하였다 本報의研究는 本樹皮特히 그外皮部分의 加壓下加熱處理를 施함으로한 物理的化學的性狀變化를 利用하는 可塑性物質의 製造에關한것이다 白樺樹皮粉末에서 可塑物質을 製造하는 研究는 著者等의發明이고 內外文獻의 그例를 볼수없다 製造法의概要는 粉碎한 外皮層粉末을 原料로하고 이것을 金型에裝入하여 加熱壓搾成形하는것이다 外皮層形成物質가 主로分解生成物이 成形物全体에 極히微密하게分散하여 그物理的性質은 原料粒子間의 膠質的 接着作用을하여 그機械的強度構成要素가되는同時에 電気的其他의 物理的強度를 附與하고 다시其化學的性質은 耐藥性 耐水性耐藥品性等을 附與하게되고 또한 何

특히 接着剤의使用이 必要가없고 單純히 加圧加熱圧搾處理만으로만 相当한 機械的 電気的強度를 갖이고 그리고 耐水性 耐藥品性 防腐性等의 特徴을 具備하고 그目的에따라 「베크라일」系「콤파운드」可塑物또는 「에보나일」의 代用에도 使用可能한可塑物을 簡單製価로 製造할수있다는점을 알았다

II 実験方法及結果

試料를 105℃에 3時間乾燥하여 水分을 除去시키고 型에넣어 이를 電気加熱板사이에 挿入하여 加圧機로서 所要成型圧力의 5分까지 加圧한다 加熱板으로 40℃/10分의 加熱速度로서 所要温度에到達시킨后 熱板을꺼내고 成型圧力에到達시켜 型의温度가 100℃로 冷却하는동안加圧을 行한다 그리하여加圧時間은 所要温度에서 100℃까지 冷却하는時間에一致한다 製品의 試験法은 従来上 日本鉄道大臣官房研究所「業務資料」第二四巻33号에依하여 測定値는 五回測定한 平均値를 表示하였다

(가) 諸製造條件에있어서 抗張力의影響

第1表 成型温度의影響

成型温度 °C	170	180	190	200
抗張力 Kg/cm^2	98.5	120.1	139.5	141.9

備考：製造條件

成型圧力 $300Kg/cm^2$ 加熱温度 40°C/10分

加圧時分 10分 樹皮粉砕度 20~30目節

第2表 加圧時間의影響

加圧時間(分)	10	15	30	50	70
抗張力 Kg/cm^2	141.9	147.1	120.0	114.8	62.1

備考：製造條件

成型圧力 $300^{Kg}/cm^2$

成型温度 190°C

其他는第1表條件과같다

第3表 成型圧力의影響

成型圧力 Kg/cm^2	50	100	200	300
抗張力 Kg/cm^2	122.3	141.7	139.6	139.8

備考：製造條件

成型溫度 190°C 이고 그 外는 全部

第 表의 條件이 같다

第四表 粉碎度의 影響

粉碎度目篩	15~20	20~30	30~60	60~80	80以下
抗張力 kg/cm^2	105.5	139.8	135.8	140.5	143.0

備考：製造條件

成型壓力 100 kg/cm^2 그 外는 第 表와 같다

以上第一~四表에서의 實驗結果를 綜合하여서 (1)樹脂粉碎度는 20~30目篩 (2) 成型壓力은 100kg/cm^2以上 (3) 成型溫度는 170~200°C (4) 加壓時間은 10~15分이 成型條件에 好適하다는 것을 알았다 이 結果로 使用試料를 商工鐵道大臣官房研究所의 試驗法에 依하고 試驗片에 對하여는 主成型 에서 試驗片을 뽑으는 方法을 取하지 않고 直接成型의 試驗片의 크기와 形으로 成型하여 試驗片으로서 使用하였을 때의 結果다

(4) 可塑性物質의 一般性狀

前 果에 依한 抗張力의 最適製造條件에 依하여 製造한 白樺樹脂可塑物의 一般性狀은 第五表와 같다

第五表 可塑性物質의 一般性狀

色 調	黑 褐 色	彎曲耐力 kg	15.8
比 重	1.1111	衝擊耐力 kg/cm	4.2
吸收量 $g/100cm^2$	0.204	絶縁抵抗 kg/mm	15.4
耐熱量(°C)	61	絶縁抵抗 $m\Omega$	1.01×10^6
抗張力 (kg/cm^2)	141.7		

引用文献

1) 日本工化, 42, 943, 1939.; 43, 416, 418, 1940; 44, 302, 846, 1941; 46, 160, 163, 1943,
2) 日本農化, 12, 636, 1936
3) 日本林工, 13, 430, 1937
4) 日本農林省農林試驗所 10, 131. 1909.
5) 滿鐵中試報告 第9輯
6) Helv. chim. Acta 15, 634, 1932.
7) Monatsh. 44, 123, 1923.
8) Compt. rend. 196. 1829. 1933,
9) Schweiz Apoth Ztg 59, 145, 1921,

10) J. Russ. phys. chem. Soc, 50, 153, 1913,
11) Chem. Umschau, 30, 251, 1923,
12) Svensk kem. Tids, 39, 117, 1927,
13) Air Tech, 18, 231, 1929
14) J. Applied Chem. (U.S.S.R) 8. 291, 1935,
15) J. Forestry 38, 517, 1940.
16) Chemische Betriebskontrolle S. 72~162, 1931,
17) Gasanalyse in der Technik S. 16~17.
18) 日本工化, 44, 1030, 1941
19) Ruzicka, ibid[6]; K.A. Vesterberg ibid[12]等
20) Obenhavar. Z. anorg. Chem, 160, 370, 1927,
21) Ber, 47, 1084, 1914.
22) Ber. 21. 3366. 1881.
23) 日本農化, 6, 538, 1928,
24) 小林久平著, 木材乾留工業 P, 382,
25) Arkim Kensi Mingeal, 3, 1908. Art, 1. 1~34.

(國立서울大学校 工科大学 纖維化学教室) (4284年3月20日受理)

纖維狀三酢酸纖維素에関한 研究 (第四報)

金 東 一

I 緒 說 本研究는 纖維狀三酢酸纖維素에 関한 研究第一報 乃至 第三報[1]에 있어서 行한 実驗의 連続的인 実驗의 内容을 要約하면 다음과 같다

1) 氷酢酸, 無水酢酸 少量의 硫酸 및 多量의 非溶剤 (C_6H_6)로 構成된 酢酸化浴을 써서 纖維素原料를 固狀으로 酢酸化한 後에 生成한 纖維狀酢酸纖維素를 分離한 溶液에다가 適当한 計算量의 無水酢酸과 硫酸을 새로히 添加한 新酢酸化浴을 써서 다시 纖維素原料를 酢酸化할수있는지 또 이러한 操作을 몇번이나 反覆해서 그 溶液을 利用할수있는가에 関한 実驗을 함

2) 著者의 方法에 依하여 만든 纖維狀酢酸纖維素에 対한 各種 有機溶剤의 溶解性을 檢討함

3) 以上方法에 依하여 만든 安定性이큰 纖維狀 三酢酸纖維素를 約70%의 모노클로로酢酸水溶液에 溶解한것을 原液으로 하고 이것을 無機塩類를 含有한 水溶液을 凝固浴으로 해서 湿式紡絲試驗을 함 同時에 그 最適紡絲條件을 決定하고 또 그 纖維質을 檢討함

4) 纖維狀三酢酸纖維素의 溶解를 使用한 모노클로로酢酸水溶液에 対하여 그 各種濃度 及温度에 対한 加水分解性을 檢討함

5) 纖維狀三酢酸纖維素를 모노클로로酢酸水溶液이 溶解하고 此에 対한 試成試驗을 行하여 아세톤可溶性 酢酸纖維素를 만들수 있을것인가에 関한 実驗을 함

2. 実驗方法 及 実驗結果

本研究의 全文은 1949年6月 学位請求