

パルプ及び製紙に関する研究

(第7報) 繊維並に紙の強度に及ぼす繊維素重合度の影響に就ての理論的考察

木 村 良 次

(製紙研究室)

Yoshitsugu KIMURA : Studies on Paper-Making (VII)
Theoretical Consideration on the Effect of Polymerization
Degrees of Cellulose on Fiber-Strength and Paper-Strength.

緒 言

パルプの繊維素重合度が、其のパルプより抄紙した紙の強度と如何なる関係を有するかの問題に對しては、今日と雖も明確な解答を与える事は困難である。

従つて、パルプの繊維素重合度を測定する事に依つて、製紙用パルプとしての品質を検定し得るや否やに就ても、尙多くの議論の余地を残している。

其の理由は、繊維素重合度と紙力との間には、一般的には必ずしも一定の関係が成立し得ないのみならず、パルプの種類、紙の種類、強度の種類等に依つても、其間の事情が異つて来るからであるが、根本的には繊維自身、或はフィブリル自身の強度と繊維素重合度との関係すら、今日十分に判つていないと云う事に起因している。

併し乍ら、繊維素重合度が繊維素鎖の崩壊を示す尺度である以上、繊維、或は紙の強度に影響を与えない筈はない、事実或条件下に於ては繊維素重合度と紙の強度との間には一定の関係が成立すると思われる点がある。

何故ならば、既製の紙の強度は紙を構成する繊維又はフィブリル間の絡合性が支配的の意味を持ち、繊維自身、フィブリル自身の強度は寧ろ無視し得ると考えられる場合に於ても、製紙工程中には叩解作用等の機械的破壊作用を受ける故に、繊維又は其の繊維の構成単位であるフィブリルの破壊抵抗、即ち其等の強度特が当然、最終製品たる紙の強度を決定する重要な因子をなしていると考えられるからである。

斯る見地より、繊維又はフィブリルの切断程度と繊維素重合度との関係を一層精密に検討する事は、上記問題解決に際しての先決問題であると考えられる。

勿論、凡て破壊は最弱の部分に於て起るものである以上、繊維の切断強度は、其の繊維の最弱の部分の強度である故に、全体の平均値である重合度との関係は一定の条件下に於てのみ論ずべき事

柄である事は云うまでもない。

扱て、木材パルプの繊維のみならず、一般の天然繊維の切断強度と、繊維素重合度との間係も、今日必ずしも明瞭ではない。其れは切断現象其のものも、其の本質に就いては明かでなく、繊維の切断は繊維素鎖の切断であるか、繊維素鎖の迂りであるか、将又ミセル集団、或はもつと大きい単位のフィブリル集団の迂りであるか等の問題も未だ充分に解明されていないからである。

斯る段階に於て、木材パルプの繊維又はフィブリルの切断強度の本質を云々し、更に重合度と強度との間係までを論じようとする事は、或は甚だ先走つた事柄であるかも知れない。

併し乍ら、現在に於ても、結晶性の良好な天然繊維、例えばラミーの如き天然繊維の切断には迂りが関係していないと考えられている。

即ち桜田氏¹⁾はラミー繊維を Nitrierung 或は Acetylierung して繊維素鎖の副原子価力を変化せしめても、其の強度が低下しない事実より、ラミー繊維の切断には、セルローズ鎖の主原子価結合のみが関係している、即ち迂りの現象は関係していないと結論している。

又 O.SCHMIDHAUSER²⁾の報告を引用すると第1表の通り、Ramie, Baum wolle, 或は Flachs

Table 1. Tensile Strengths of Natural Fibers (Wet and Dry State)
by O.Schmidhäuser.

Fiber	Festigkeit.	Trocken kg/mm ²	Natz kg/mm ²	Rel. Natz Festigkeit (%)
Ramie		91~95	108	~ 117
Baum wolle		20~80	24~83	~ 105
Flachs		84	88	~ 105
Viskoseseide		20~40	10~20	~ 50
Viskoseseide hoch orientiert		62	53	~ 86
Kupferzellwolle		23~33	15—20	~ 65
Acetetzellwolle		16~21	10—12	~ 65

の如き結晶性の良い天然繊維の切断強度は、乾燥時と湿潤時とで何等変らない事を示している。即ち天然繊維は人造繊維と異なり、切断強度が主としてセルローズ鎖の切断強度に依つていてと考へて良い。之に反し人造繊維は、セルローズ鎖の迂りが関係していると考えられ、この点に就ては金丸氏等³⁾の研究を初め多くの報告がある。

併し乍ら、此所で一つ再考すべき点がある。即ち繊維の切断がセルローズ鎖の切断現象であるか、迂りの現象であるかの問題と、繊維の切断強度が、繊維素鎖の切断抵抗に原因しているか、迂りの

摩擦力に原因しているかの問題とは、別個の事柄であると云う点である。

換言するならば、切断現象の中に、迂りが例え含まれているとしても、強度として測定した数値の内にどれ程迂りの摩擦力が含まれているか疑問である。摩擦力はエネルギー消費を測定する類の強度には大きく影響を与えるが、切断強度の如き、最高荷重を測定している類の強度には大なる影響がない場合が考えられる事である。

従つて、切断強度として測定した数値の大部分を占めるものは、セルロース鎖の切断に原因している場合が、天然繊維に当てはまると考える事は大なる間違がないと思われる。

然るに一方では、斯る考え方が正当でないとする論拠がないではない。

即ち de BOER²⁾ が若し繊維の切断が全部主原子価結合の切断であるとすれば、セルロース鎖の主原子価結合の破壊エネルギーより理論的に計算して、繊維の切断強度は、 800kg/mm^2 内外であるとした。又更に同氏は一層精密な観察点から理論値として 2260kg/mm^2 なる値を与えた。

尚又同じく de BOER²⁾ は Meyer-Mark の示唆に従つて、Van der Waals 力のみが繊維の切断に関係しているとして計算を行い、 124kg/mm^2 とした。

所が実際の天然繊維の切断強度は、強いものでこの最後の値に近い数値である。

従つて繊維の切断は、主として迂りの現象であるとする考え方に導く結果となる。

併し乍ら、この点に関して、K.H.MEYER³⁾ は上記の $800\sim 2260\text{kg/mm}^2$ の理論値が実測値の 100kg/mm^2 内外の値と大なる隔りのある事実は、何等不思議ではないと次の如く説明している。即ち理論値は 1mm^2 内の全部のセルロース鎖が同時に切断されたとして計算を行つた値であるが、実際の切断に当つては、全部のセルロース鎖が同時に切断される様な事はなく、次ぎ次ぎと弱点部より破壊が進んで行く場合が考えられ、従つて実測値の 100kg/mm^2 の値は必ずしも不都合ではないと考えられるとしている。

以上の如く、繊維の切断が、セルロース鎖の切断か、分子鎖或は分子集団の迂りであるかの問題は、現在十分に解決されていると考える事は出来ない。従つて現在の段階では、結晶性の良い天然繊維の切断は主として主原子価鎖の切断であり、分子配列の悪い人造繊維の切断は主として分子鎖の迂りであると考え事が妥当であると考えられる。

然らば、木材パルプの繊維、或はフィブリルの切断は何れに属するかと云うに、其れは不明であると云うより他に適当な言葉はない。然し乍ら、フィブリルの切断現象は人造繊維の其れよりも、天然繊維の其れに一層近いものであると考える事は自然である。

更に、繊維の微細構造に関する、電子顕微鏡に依る研究、並に所謂連続ミセル説の立場の人々の説に従えば、フィブリルの切断強度には、ミセル集団等の迂りが関係していないと仮定して、考察を進める事は、全く根拠のない事ではない。

従つて今仮りに木材パルプのフィブリルに就いて以下考察を進めるに当つて、以上の立場に立つて話を進めて行く事としたい。

尚、重合度と強度との関係を追求する一つの手段として、或る均一反応に依つて、繊維素鎖の弱

壊を惹起せしめ、其の場合の強度低下の割合と重合度低下の割合を、理論的に追求し、以つて両者の関係を求めると共に、其関係に影響を及ぼす Factor を探求しようとするものである。

本 論

1 仮定の設定

天然繊維を構成するフィブリルの切断は、ミセル構造の所謂非晶領域に於て起ると考える。更にフィブリルの切断強度は其の非晶領域間に存在し、且つ前後の結晶領域を連結している繊維素鎖の本数に比例すると仮定する。

尚以上の仮定には、非晶領域間の繊維素鎖が切断される場合のみならず、結晶領域より抜け出る場合をも含めている、この場合は簡単にするため、繊維素鎖が結晶領域より抜け出るに要する抵抗は、主原子価鎖の切断に要する抵抗と略同一と考えているのである。

即ち上記の仮定は、ミセル集団或はフィブリル等の迂りが起らない、或は多少起つたとしても、測定した強度の数値に対しては無視し得る程度であると考えるのである。

以上の仮定と同様な考え方は SIPPEL⁸⁾ に依つても採用されて居り、同氏は斯る仮定より木線繊維の強度低下を示す理論式を提案している。又極最近 James N. GRANT⁹⁾ 等に依つても、同様な仮定が採用されている。

筆者等は強度低下曲線と同時に重合度低下曲線（数平均重合度）をも求める事に依つて、両者の関係を追求し、更に、両者の関係に影響する因子をも含めた所の理論式並に理論曲線を導いた。

2 理論式並に理論曲線

今一時間に繊維素鎖 A 本の内、 $A \times a$ 本が崩壊されたとすると、一時間後に残っている本数は $A(1-a)$ 本である。（崩壊作用は均一反応なる故、破壊(切断)は同一個所で常に起ると考えられる。）

強度は本数に比例すると仮定している故、元の強度を A で表わすと、一時間後の強度は $A(1-a)$ で表わし得。

2時間後の強度は $A(1-a)^2$ で表わす事が出来る。

従つて一般に t 時間後の強度 A_t は次式で表わす事が出来る。

$$A_t = (1-a)^t A \dots \dots \dots (1)$$

今横軸に時間 (hrs) を、縦軸に強度をとり、元の強度を 100 として、各時間に於ける強度を元の強度に対する百分率で示すと、(1)式の関係は第1図の如く図示出来る。

茲に a は崩壊の割合であり、崩壊条件に依つて定まる定数である。即ち一時間後に100本の繊維素鎖が90本になっているならば $a = \frac{1}{10}$ である。

第1図は a が $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{10}$, 等の値をとつた時の強度低下曲線を図示したものである。

Fig. 1 Strength-Degradation Time.

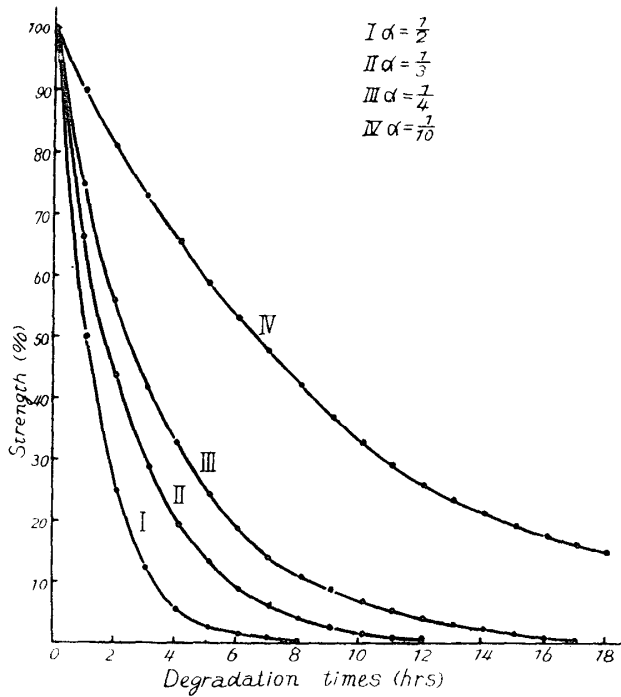
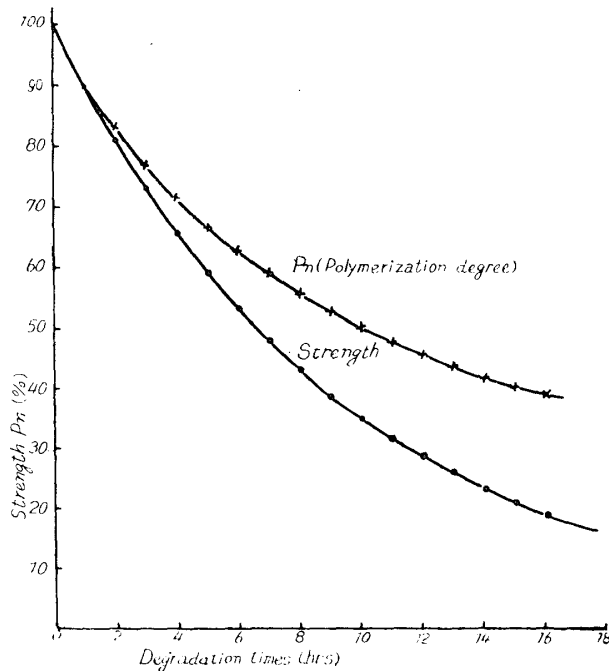


Fig. 2 Strength-Degradation Time and Pn-Degradation Time at $\alpha = \frac{1}{10}, N=1.$



第3図より判る如く α の取る値の如何に関せず、其の曲線は略同型であつて、而も殆んど事な

次に数平均重合度 (Pn) の低下曲線を求めよう。

元の繊維素鎖の鎖長の数平均重合度が Pn であつたとすると、t 時間後の数平均重合度 Pn_t は次式で与える事が出来る。

$$Pn_t = \frac{A}{A(1+a't)} Pn = \frac{1}{1+a't} Pn \dots (2)$$

茲に a' は1時間後の崩壊に依る本数増加の割合、即ち100本のものが90本になつた前記の例の場合、崩壊されたものは10本であるが、崩壊に依つて増加した本数は近似的に10本である。

従つて a' は a と同一ではないが、 a が充分小なる値をとる時は等しいと見做し得る、従つて $a' \doteq a$ と見做す事が出来る。

従つて(2)式の a' を a と置き換えて次式が成立する。

$$Pn_t \doteq \frac{1}{1+at} Pn \dots (3)$$

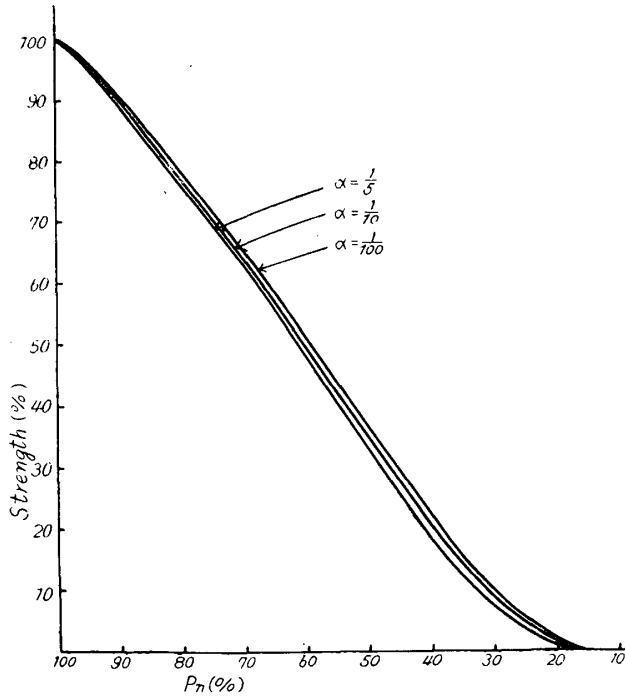
扱て、(1)、(3)式より数平均重合度と t の関係、並に強度と t の関係を Graphically に求める事が出来る。其の一例を $\alpha = \frac{1}{10}$ として図示すると第2図の如くなる。

尙、重合度と強度との関係を、重合度を横軸に、強度を縦軸にとり、各元の百分率で示すと第3図の如くなる。第3図は $\alpha = \frac{1}{5} \cdot \frac{1}{10}, \frac{1}{100}$ の場合を例示した。

る曲線である事が判る。

即ち其の一つ、 $\alpha = \frac{1}{10}$ の場合の曲線は、一般曲線と近以値なものであると考えられる、

Fig. 3 Strength-Pn at N=1



尙其の曲線は一種の逆 S 字曲線である事が判る。

扱て以上は第 4 図の (a) の場合の如く、(n=1 の場合と命名する) 平均鎖長間に一個の非晶領域を含む様な、ミセル構造の場合に当てはまる理論曲線であるが、n=2, 又は 2 以上のミセル構造第 4 図(b)並に(c)にも当てはまる一般曲線は如何になるかを考察するに、(3)式は一般式として次の如く表わし得る。

$$Pn_i = \frac{1}{1+n\alpha} Pn \dots \dots \dots (4)$$

n : 平均鎖長間に含まれる非晶領域の数。

Fig. 4 Model Molecular Structure of Fibril.

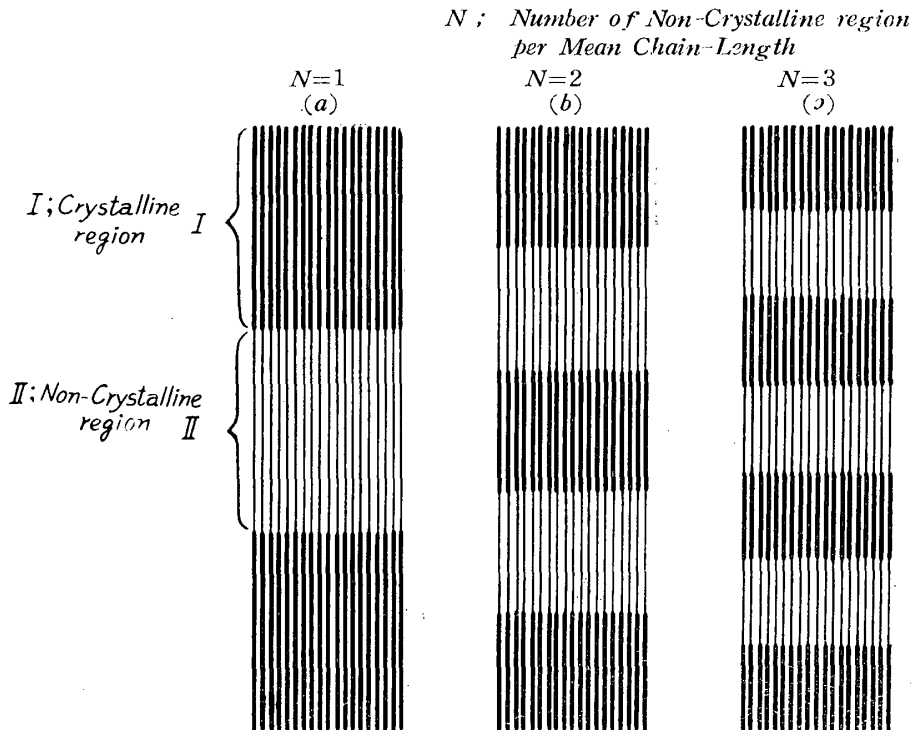


Fig. 5 Strength-Degradation Times
and
Pn-Degradation Times
at
 $\alpha = \frac{1}{10}$, $N=2$,

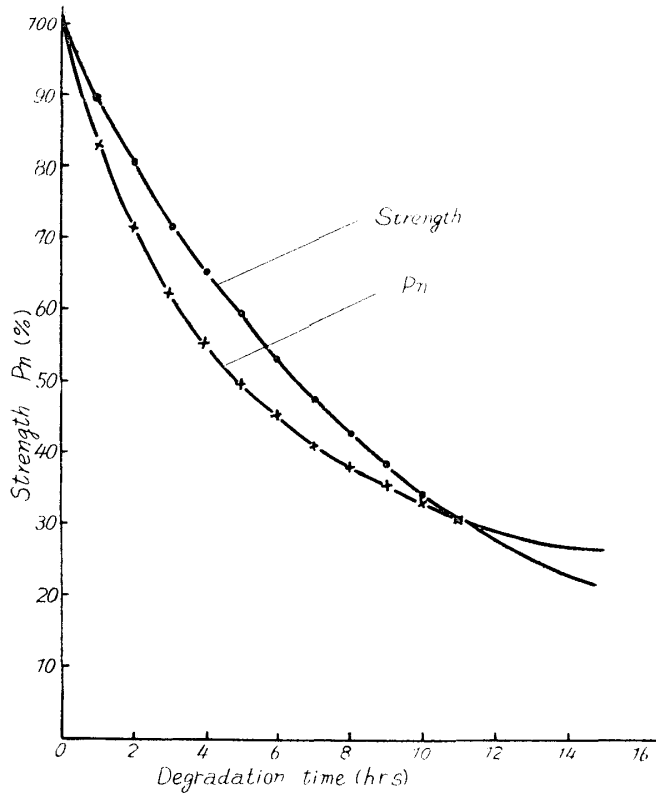
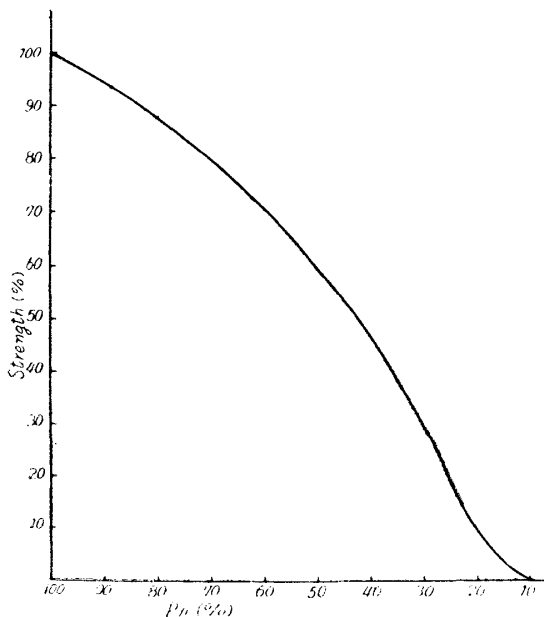


Fig. 6 Strength-Pn
at
 $\alpha = \frac{1}{10}$, $N=2$,



(1) 式並に(4)式より, $\alpha = \frac{1}{10}$ の場合の, 重合度-t 曲線, 並に強度-t 曲線を求めると第5図の如くなる。

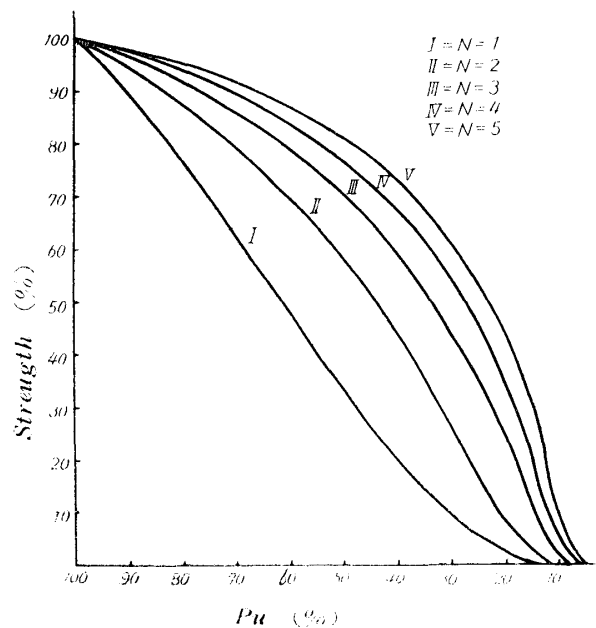
又重合度-強度曲線を求めると第6図の如くなる。

次に $\alpha = \frac{1}{10}$ の場合, n の種々の値に就いて (n=1, n=2, n=3, n=4, n=5, の場合に就て) 重合度-強度曲線を求めると第7図の如くなる。

第7図より判る如く, ミセル構造の如何に依り, 重合度-強度曲線の形が異つてくる。

従来一般形として1, 2知られている曲線は n=3, 4, 5 等の場合であると考えられる。

Fig. 7 Strength-Pn
at
Various N-Number
when
 $\alpha = \frac{1}{10}$



3 以上の理論結果より推論される事柄。

我々は現在の段階では、フィブリル自身の切断強度を直接実測する方法を知らない。(単繊維の切断強度は実測し得るが、単繊維の切断強度には、所謂構造に依る影響が入つて来るので、フィブリルの強度を直接に表わしているかどうか疑問である) 従つて上記の理論式並に理論曲線が實際上、どの程度まで適用し得るか、どうかには就いては明言し難い。

併し乍ら、仮りに以上の結論が正しいとして、既往の実験結果、並に経験的事実を、どの程度まで合理的に説明し得るかを検討する事は、逆にこの理論の正否を検討する手段ともなると考えられるので、敢えて二三の推論を行つて見ようと思う。

(1) 同重合度の K.P. が S.P. より強い理由の説明。

従来、K.P. が S.P. よりも強いと云われている。其の意味は同重合度の K.P. と S.P. を比較する時、K.P. は S.P. よりも強い紙を与えると言う事であると考えられる。

元來、K.P. が S.P. よりも強い事の説明に対しては多くの見解がある。即ち K.P. は S.P. よりも繊維の崩壊される度合が少いから。K.P. は S.P. に比較して繊維が柔軟であるから。K.P. は S.P. よりもペントザン含有率が多いから。K.P. の繊維は所謂リグエンの鞘が残つているから。或は又 S.P. は酸処理されるため、所謂 *transverse fissures*¹⁰⁾ が出度、機械的強度が低下する。等々の説明が為されている。勿論其の何れの説も一半の真理を語つてゐると云えるであろう。併し此の問題に対して最も合理的な説明を与えるのは最近 G.JAYME¹¹⁾ に依つて提出された説であると考えられる。同氏は紙の強度に最も影響を与えるのは繊維外層部のフィブリルの強度である、従つてパルプ全体の平均重合度が等しくとも、有効なフィブリルの重合度が S.P. の其れよりも大であるから、と説明している。

以上の如く、K.P. が S.P. より強い事の説明には色々の見解があるが、筆者等は前記の理論結果から次の如く合理的に説明し得る事を認めた。

即ち、我々が普通、重合度と呼ぶものは、粘度法に依る所謂重量平均重合度 (Pw) を指している。今この重量平均重合度が相等しい K.P. と S.P. を比較しているのであるが、此の場合、若し其の試料の数平均重合度 (Pn) を測定したならば、K.P. の其れは S.P. の其れよりも大である事が見出せる筈である。何故ならば、K.P. の鎖長は S.P. の其れよりも、長さが揃つて居るからである。

即ち上記の筆者等の得た理論結果より判る様に、他の条件が同一であるなら、Pn の大なるもの程強度が大である事は目明の理である。

詳しく説明するならば、粘度法で得た平均重合度は重量平均重合度 (Pw) である。Pw と Pn (数平均重合度) との間係は Schulz¹²⁾ に依つて、所謂不均一度 U は次式で与えられる事が提唱されている。

$$U = \frac{Pw}{Pn} - 1$$

然るに S.P. は K.P. よりも不均一性の大である事は、幾多の実験結果の示すところである。

不均一性の大であると云う事は、 P_w が同一であるなら P_n が小である事を示している。即ち S.P. は K.P. よりも P_w が等しい場合は P_n が小である事を示している。

即ち、原料を等しくした場合、亜硫酸法で蒸解した場合と、クラフト法で蒸解した場合では、若し繊維素の崩壊の度合（繊維素鎖の切断回数）が同一であるならば、得られた S.P. の平均重合度（粘度法）は K.P. の其れより高く現われるからである。

以上の如く、K.P. がより強いと云われる理由の一つは此所にあると考える事が出来る。

(2) STAUDINGER¹³⁾ 並に CLIBBENS and RIDGE¹⁴⁾ の曲線に対する見解。

従来 STAUDINGER や CLIBBENS and RIDGE 等に依つて実験的に認められ、其後多くの人々に依つても認められている所の、繊維の切断強度と重合度との関係曲線は、第7図の $n=3,4,5$ の場合の如き形として理解されているがその原因に関しては、十分な説明が与えられていない。

人造絹糸に就いては金丸氏等の説明があるが、強度が重合度700~800前後の所から急低下する事の説明又高重合度部では強度が重合度と無関係である事の説明に対して、繊維の切断には迂りが関係すると云う考え方が基礎となつて居る場合が多い。

併し乍ら、仮りに迂りが関係しなくても、斯る曲線が得らるべき筈である事は、第7図より明らかである。 n が大である如き微細構造を有する繊維は STAUDINGER の実験曲線の如き形を採る筈である。併し乍ら $n=1$ の如き微細構造のものには、恐らく当てはまらないと思われる。

即ち、繊維の切断強度と重合度との関係は、其の繊維の微細構造に置ける差異、即ち n 数の如何に依り種々の形を採るべきであると考えられる。

(3) G.JAYME¹⁵⁾ の説に対する見解。

最近 G.JAYME が強度大なるパルプを得たいならば、蒸解に依つて重合度を1500以下に低下させてはならないと云っているが、其の様な実験的結論に対して、第7図は、理論的裏付をしていると見る事が出来る。

結晶領域量、並に其の長さ等に就いては今日定説がないが、仮りに前田氏の説に従えば、木材パルプの結晶領域の長さを250~300 glucose 単位と見、結晶領域量を50%前後と見れば、重合度1500のものは $n=3$ の曲線に相当すると考えられる。従つて重合度を1500以下に蒸解に依つて低下せしめると、其の後の処理に依つて繊維の切断が著しくなり易く従つてピーテング、其の他の機械的処理の結果繊維が切断短小化され弱い紙を与える事になると考えられる。

(4) 麻、木綿等と木材パルプの相違点

亜麻、木綿其他の天然繊維と木材パルプとのピーテング其他に対する牽動の相違点に就ても、唯単に重合度のみならず、其の繊維の微細構造が著しく関係している事は、従来も経験的に認められている所であるが、斯る特性の相違点も其の原因の一つは、 n 数の大小に依ると考える事が出来る。

総 括

(1) フィブリルの切断強度は、切断部の非晶領域間に存在し前後の結晶領域を連絡している所の纖維素鎖の數に比例すると假定する事に依つて、均一反應に依る纖維素崩壊反應に於ては、強度低下並に數平均重合度低下曲線を理論的に求め得る事を述べた。

(2) 更に兩者の關係に影響を与える因子 (n 數) をも含めた理論式並に理論曲線を導いた。
t 時間後の強度 A_t は次式で与える事が出来る。

$$A_t = (1 - a)^t A. \quad a : \text{崩壊纖維素鎖數の元に対する割合}$$

又 t 時間後の數平均重合度 Pn_t は次式で与える事が出来る。

$$Pn_t = \frac{1}{1 + nat} Pn \quad n : \text{平均鎖長当りの結晶領域の數。}$$

(3) 上記二つの式より強度—重合度關係曲線を graphically に求め得る事を述べた。

尙其の關係曲線は一種の逆 S 字曲線である事を認めた。

(4) 上記の強度—重合度關係曲線は纖維の微細構造の差に依つて影響される事、即ち平均鎖長当りの非晶領域の數 (n 數) に依つて其の曲線は異形を採る事を推論した。

従つて、切断強度と重合度との關係は、パルプ纖維の微細構造の差即ち原料の差等に依つて一定ではない事を推論した。

(5) 更に理論結果より、既往の經驗的事實並に實驗結果に就いて二三の推論を行つた。

そして、K.P. が S.P. より強いと云われる理由、天然纖維の切断強度と重合度との從來良く知られている關係曲線の形の特異性に関する考察、並に G. JAMYE の強度大なるパルプを得るためには、蒸解で重合度1500以下に低下せしむべきでないとする説の理論的裏付、並に麻や木綿纖維と木材パルプとの相違点に対する考察を行つた。

Résumé

(1) By assuming that the strength reduction by degradation is due to rupture of the cellulose chains connecting the crystalline region, and that the fibril strength is proportional to the number of unruptured connecting cellulose chains between two crystalline regions, a mathematical relation of the fibril strength to time of degradation and that of the polymerization degree (Pn) to time of degradation can be derived.

Pn : Mean value of polymerization by osmotic pressure method. (by number of chains)

(2) The theoretical formula of strength is as follow :

$$A_t = (1 - a)^t A \dots \dots \dots (1)$$

A_t : Strength after t-hrs.

A : Initial strength.

t : Degradation time (hrs)

α : The rate at which chain are ruptured

$$\left(= \frac{\text{Numbers of ruptured chains after one hr.}}{\text{Numbers of initial chains.}} \right)$$

and we can derived the theoretical formula of P_n (of ter t hours) as follow :

$$P_{n_t} = \frac{1}{1 + n\alpha t} P_n \dots \dots \dots (2)$$

P_{n_t} : Polymerization degrees after t hrs.

P_n : \neq at the first.

α : same in (1)

n : Number of amorphous (non-crystal) region per mean chain length. (26)

(3) From above two formula ((1) and (2)), we can drive the theoretical-curve of the relation between strength and P_n . graphically.

And as show in Fig. 3, Fig. 6, and Fig.7, this curve is a special sigmoid-like shape, and this curve is variable according to number of N. (Fig. 4)

(4) Therefore, we cannot recognize that the relation of strength to palymerization degree is definite and that it is variable according to the difference of material, and to the difference of pre-treatment.

(5) From above conception, me attempt to explain the fact which K.P. is more stronger than S.P., and also to reasoning some factors which me have known already influential on the pulp-strength.

文 献

- 1) 梶田 一郎 ; 工化 **42**, 446, 449 (1939)
- 2) O.Schmidhäuser ; Melliands Textil ber. **17** 905, (1936)
(K.H.Meyer, H.Mark ; Hoch Polymere Chemie III. 310 (1940))
- 3) 金丸 鏡, 畑敏雄 ; 繊維工学会誌 **9**, 10 (1943)
- 4) (4)金丸 鏡, 小山文也 ; 工化 **46**, 1273 (1937)
- 5) de Boer ; Trans Faraday Soc. **32** (1935)
- 6) de Boer. ; (K.H.Meyer, H.Mark : Der Aufbau der hoch polym. 153 (1930))
- 7) K.H.Meyer-H.Mark ; Hoch Polymere Chemie **II** 310 (1940)
- 8) Sippel, A. ; Kolloid.Z. **112**, 80 4 (1949)

木村：パルプ及び製紙に関する研究

- 9) James N.Grant. 並に共同研究者 ; Textile Research J. **24**, 399 (1954)
- 10) H.Haas. ; Tappi **35**, No.3, (1952)
- 11) G.Jayme. ; Proceeding of Australian p.p.I.T.A. 3 (1949)
- 12) G.V.Schulz. ; Z.phys. chem., **43**, 25 (1939), **52**, 50 (1942)
- 13) Staudinger u. Sorkin ; Melliand Textil ber, **70**, 1565 (1937)
- 14) D.A.Clibbens. u. B.P.Ripge ; J.Text. Inst., **19**, 389 T (1928)
- 15) G.Jayme ; Proceeding of Australian p.p.I.T.A. 3 (1949)