

## 第15章 天然樹脂及び合成樹脂

### 第1節 天然樹脂

#### 1. 總 説

**天然樹脂の産出** 天然樹脂の多くのものは針葉樹等から分泌される植物代謝生成物であるが、中には琥珀などのように化石樹脂もあり、またセラックのように昆虫が分泌するものもある。天然樹脂は北米、南米、南洋その他熱帯地方に多く産出し、塗料工業その他に多く用いられる。

**バルサム (Balsam)** 天然樹脂のうちでターペンタイン(松脂)等のように揮発性の精油類を含むものをバルサム又は含油樹脂(Oleoresin)という。バルサムを蒸溜すれば精油が溜出して固体樹脂が残る。

#### 2. 主なる天然樹脂

(1) **ターペンタイン (Turpentine) (松脂)** 松柏科植物の樹幹から分泌するバルサムで、米國、佛國等に多く産し、我が國の松は優良な資源とはいふ難い。松脂を蒸溜すればテレピン油が溜出してロジンが残る。

**テレピン油 (Turpentine oil)** はピネン  $C_{10}H_{16}$  を主成分とし、塗料工業、合成樟腦、合成香料等の重要な原料となる。

**ロジン (Rosin)** は一名コロフォニウム (Colophonium) とも稱せられアビエチン酸 (芳香族カーボン酸  $C_{19}H_{29}COOH$ ) を主成分とし、ワニス、石鹼、製紙用サイズ等に多く用いられる。

(2) **コーパル (Copal)** アフリカその他熱帯地方に産する樹脂であつて、 $300^{\circ}C$  位に加熱して多少分解させると溶剤に溶けやすくなり、ワニスの製造に多く用いられる。**琥珀 (Amber)** は松脂の化石であるが産出が少ないから工業原料となり難い。

(3) **セラック (Shellac)** **ラック蟲 (Taccardia lacca)** と稱する昆虫の分

泌物を精製したものであつて、印度に産出する。セラックはワニスの製造に用いられる。

(4) **その他** ダンマー (Dammar), マスチック (Mastic) など種々の天然樹脂がある。

### 第2節 合成樹脂

#### 總 説

**合成樹脂の意義** 合成樹脂は比較的簡単な成分の原料から化學的方法によつて合成して得られる天然樹脂類似の物質である。但し合成樹脂はその物理的性質が天然樹脂に似ているだけで化學的成分は著しく異つている。合成樹脂は一般に原料成分の重合又は縮合によつて得られるもので、溶剤に可溶のもの和不溶のものがある。

**合成樹脂の發展** 天然樹脂は従来主として塗料工業に用いられていたものであるが、合成樹脂の發達は單に塗料工業に革新を來たしたばかりでなく、近年は諸種の可塑物、有機ガラス、合成ゴム、合成纖維等の各方面にまで發展するに至つた。合成樹脂製造の工業的成功は(1)原料の安價豊富、(2)優秀なる製造技術、(3)優秀なる製品 の3條件にかゝつている。

1. **石炭酸樹脂** 1909年米國人ベークランド (Bakland) が、石炭酸とホルマリンとを  $100^{\circ}C$  に熱して不溶性不融性の樹脂を得て、これを**ベークライト (Bakelite)** と稱して商品化して以來石炭酸樹脂は極めて重要なものとなつた。

**原料** 一般にはフェノール類とアルデヒド類との縮合反應によつて得られるものであるが、普通にはフェノール類として石炭酸、クレゾール等が用いられ、アルデヒドとしては主としてホルマリンが使用される。

- 1) 重合又は縮合に用いる簡単な原料成分を單量體 (Monomer) と稱する。
- 2) 重合、縮合 多數の分子が互に結合して分子量の大なる化合物を生ずる反應で、反應に與かる分子が同種の場合に重合と稱し、2種以上の場合に縮合と稱する。



**縮合反応** 石炭酸  $C_6H_5 \cdot OH$  とホルムアルデヒド  $CH_2O$  との縮合反応は石炭酸の水酸基に對してオルソの位置2ヶ所とパラの位置にホルムアルデヒドが作用し、多くのメチレン結合 ( $-CH_2-$ ) により石炭酸分子が多数に連結して行くものと考えられる。この縮合反応は酸又はアルカリ觸媒の存在に於て良く行われるのであるが、觸媒の種類によつて異つた性質の樹脂が得られる。

(1) **ベークライト** アンモニア (又は苛性ソーダ) を觸媒として石炭酸とホルマリンを加熱反応させると、(1) 先ずベークライト A (可溶性、可融性縮合物) を生じ、(2) 次いでこれが變化してベークライト B (不溶性、可融性縮合物) となり、(3) 更にこれが變化して最終生成物ベークライト C (不溶性、不融性縮合物) に到達する。

ベークライト A は (1) アルコールに溶解し**酒精ワニス**となる。このワニスを塗布して焼付を行えばベークライト C の膜となる。これは電氣絶縁物に應用される。(2) 又ベークライト A に鋸屑粉砕物、綿纖維、パルプ、石綿等の充填物を加え加熱加壓して成型すれば強靱な**成型品**が得られる。これが最も廣く用いられるベークライト製品である。(3) 又ベークライト A をアルコール等の溶剤に溶かして紙、布等に浸潤させた後溶剤を揮發させ、これを幾枚も積み重ねて加壓加熱すれば**積層板**が得られる。これは電氣絶縁板、建築材料、機械部分品、無音齒車等として用いられる。

(2) **ノボラック** (Novolak) 鹽酸等の酸を觸媒として石炭酸とホルマリンとの縮合反応を行わせるとアルコールに可溶、加熱により熔融する樹脂が得られる。この永久可溶可融性の樹脂をノボラックと稱し、セラックの代用として酒精ワニスに用いることができる。又ノボラックをロジン又はエステル樹脂と共に加熱熔融すると油溶性の樹脂が得られ**優秀なワニス**を造ることが

1) **エステル樹脂** エステルガム (Ester gum) ともいわれ、ロジンをグリセリンと加熱してアビエチン酸の大部分をエステルとしたもの。ロジンに比し耐水性が大でワニスの製造に用いられる。

できる。

2. **尿素樹脂** 1924年ウインの學者ポラック (Pollak) が尿素とホルムアルデヒドとの縮合によつてガラス狀の透明物質を得てこれを**ポロパス** (Pollopas) の名を以て最初の**有機ガラス**として發表して以來尿素樹脂が急に注目されるようになった。但しポロパスは吸濕性等の缺點があるので顧みられなくなり現在はポリメタアクリルエステルが有機ガラスの最良なるものとされている。

**縮合反応** 尿素とホルマリンをアンモニア等の觸媒の存在の下に (或は觸媒を用いないで) 加熱すると、尿素  $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  のアミノ基とホルムアルデヒド  $CH_2O$  との間に縮合反應が起り、ジメチロール尿素  $CH_2OH-NH \cdot CO \cdot NH-CH_2OH$  又はジメチレン尿素  $CH_2=N \cdot CO \cdot N=CH_2$  をへて結局多くのメチレン結合により多数の尿素殘基が  $\begin{matrix} -CH_2-N \cdot CO \cdot N-CH_2- \\ | \qquad \qquad | \\ -CH_2-CH_2- \end{matrix}$  の如き連結を繰り返して高分子化合物となるのである。

**用途** (1) **透明成型品**としてガラスの代用品等に用いられ、(2) また**纖維加工剤**としてスフの防皺、防水に用いられ、(3) **接着剤**としてベニヤ板、安全ガラス等の製造に用いられ、(4) **その他鋸屑等**を用いたコンパウンド成型品、積層板、塗料等に應用される。

3. **アルキド樹脂** (Alkyd resin) アルキド樹脂は**多價アルコール**と**多羧基酸**との結合によつて得られる合成樹脂であつて、グリプタール樹脂がその代表的の例である。

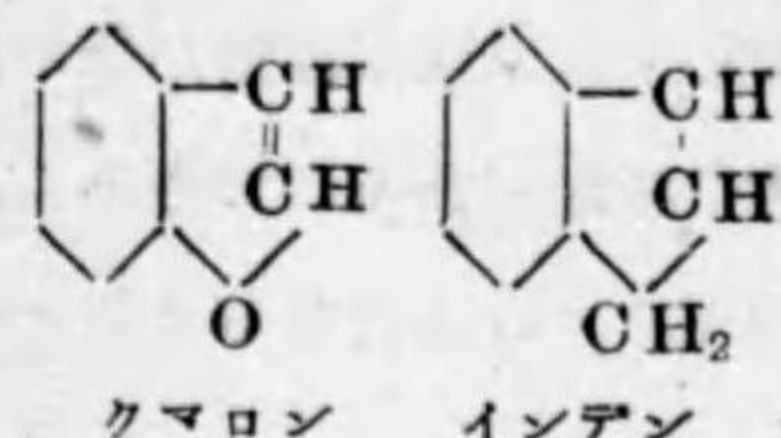
**グリプタール** (Glyptal) これは**グリセリン**と**無水フタル酸**とを加熱縮合させた合成樹脂で、縮合の程度によつて A, B, C の3階梯がある。C は縮合の充分に進んだもので溶剤に不溶である。

グリプタールは可塑物の製造には不適當であるが、(1) 石綿、雲母等の結合剤として**電氣絶縁物**の製造に用いられ、(2) また縮合中に**脂肪酸**又は**樹脂類**を加えて造られる油溶性グリプタール樹脂は**塗料工業**に重要なものとなつ



た。

4. **クマロン樹脂 (Cumaron resin)** クマロン樹脂はコールタールの軽油から得られる**ソルベントナフサ**を原料とし、160~180°Cの溜分を精製し



クマロン インデン

て、硫酸で重合させて得られる樹脂で、主としてクマロン及びインデンの重合物である。重合の起る箇所は二重結合の處であつて、  
 $-\text{CH}=\text{CH}-$ が $-\text{CH}-\text{CH}-$ となつて連結

するものと考えられる。  
 クマロン樹脂は塗料として用いられるのが普通であつて、油ワニス、印刷インキ用ワニス、リノリウム、絶縁材料等に用いられ、またゴムの配合剤として使用すれば溶剤作用の外に老化防止の作用をも現わす。クマロン樹脂はロジン等の天然樹脂の代用品として用いることができる。

#### 5. アルデヒド樹脂、ケトン樹脂

(1) **アルデヒド樹脂** アセトアルデヒド、フルフラル<sup>1)</sup>  $\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CHO}$  /  $\text{CH}:\text{CH}$  アクロレイン  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$  等のアルデヒド類の縮重合によつて合成樹脂が得られるが、まだ充分な発展を示すには至らない。

(2) **ケトン樹脂** 石炭酸を水素添加した後酸化すれば**シクロヘキサノン**  $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$  が得られる。同様にしてクレゾールからメチル・シクロヘキサノンが得られる。これらのケトンを混合して酸又はアルカリで縮合させると塗料用の合成樹脂が得られる。

#### 6. ヴィニル樹脂 (Vinyl resin)

**ヴィニル樹脂の意義** ヴィニル基  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  を有する化合物は一般に重合し易く、無色透明の樹脂状物質を生じ實用に供せられるものが多い。

1) **フルフラル** 榎殻、玉蜀黍穂、バガスその他ヘントザンを含む原料に酸を作用させて得られ、潤滑油の精製、琥珀酸の製造、石炭酸フルフラル樹脂等の製造に用いられる。

ヴィニル化合物の鹽化ヴィニル、ヴィニルエステル、ヴィニルアセチレン等を重合させて得られる合成樹脂をヴィニル樹脂と稱し、塗料、接着剤、透明板、合成繊維等各方面に広く應用されるに至つた。ヴィニル化合物は**アセチレン**から製造し得る處に原料上の強味があるといえる。

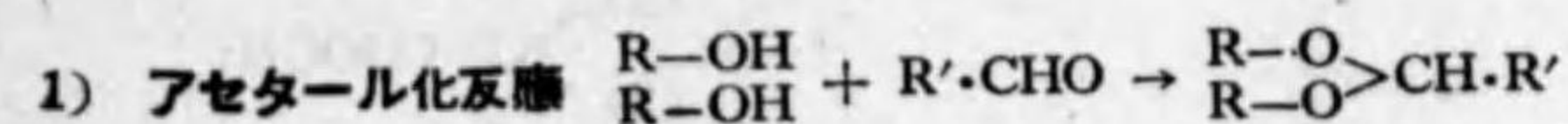
(1) **醋酸ヴィニル樹脂** 先ず醋酸にアセチレンを化合させて醋酸ヴィニル  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  を造り、次いでこれに過酸化ベンゾイル等の觸媒を加えて加熱重合させて造る。重合の箇所は二重結合の處に起り、  
 $\cdots\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\cdots$   
 $\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  の如く連結して高分子化合物となる。

醋酸ヴィニル樹脂は重合度の大小により流動性、軟質、硬質等種々の製品が得られ、塗料、接着剤、可塑物、電線被覆その他に広く用いられる。

(2) **ヴィニル・アルコール樹脂** 醋酸ヴィニル重合体をアルコールに溶かして無機酸で加水分解するか又はアルカリで鹼化すればポリ・ヴィニルアルコール  $(\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{OH})_n$  が得られる。この物は水溶性で、繊維の糊付、洗滌剤等に用いられ、又合成繊維(合成一號、カネピヤン)の原料となる。

(3) **ヴィニル・アセタール樹脂** ポリ・ヴィニルアルコールにアセトアルデヒド、フォルムアルデヒド、ブチルアルデヒド等の**アルデヒド**を作用させると吸濕性の少い、軟化點の高い、強度の大なる重合体が得られる。これがポリ・ヴィニルアセタールである。ポリ・ヴィニルアセタールは安全ガラスの中間層、成型物、ラッカー、電線被覆、合成繊維(カネピヤン及び合成一號)等に應用される。

(4) **鹽化ヴィニル樹脂** アセチレンに鹽化水素を添加するか、又はジクロルエタン  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  から鹽化水素を脱却すれば鹽化ヴィニル  $\text{CH}_2:\text{CHCl}$  が得られる。鹽化ヴィニルは容易に重合して高分子化合物となる。こうして得られる鹽化ヴィニル重合体はゴム代用品、合成繊維(P. C. 繊維等)、鉛蓄電





池の格子板及び隔離板等に用いられる。

(5) **酢酸ヴィニル・塩化ヴィニル共重合体** 酢酸ヴィニルと塩化ヴィニルとの単量体を混合して重合させると、各単量体の交錯した連結より成る共重合体を得られる。この共重合体は種々の特性を備え、蓄音器レコード、歯科材料熱可塑性物 (Vinylite)、合成繊維 (Vinyarn, Vinyon) 等に用いられる。

(6) **ヴィニル・アセチレン** 塩化第一銅と塩化アンモニウムの濃厚水溶液中にアセチレンを通すと、モノ・ヴィニル・アセチレン  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  及びジ・ヴィニル・アセチレン  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  を生ずる。これらのものは夫々重合物を造る。

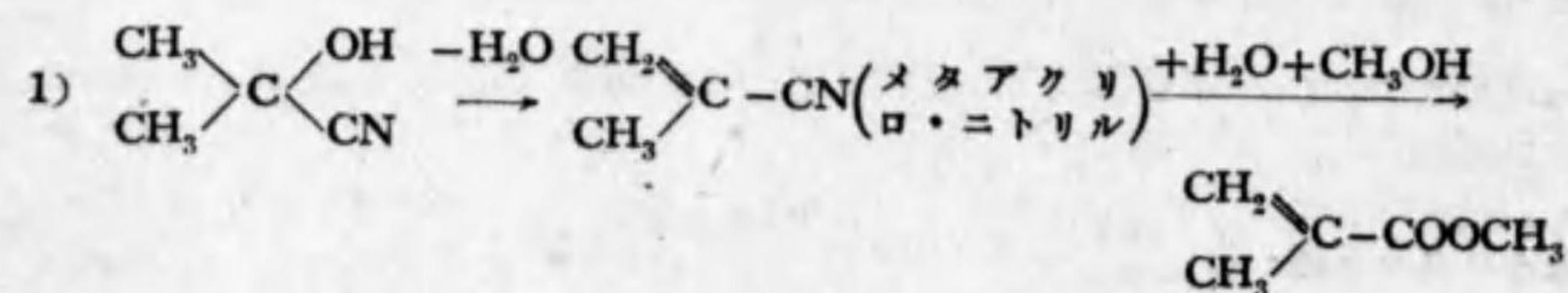
**モノ・ヴィニル・アセチレン** は合成ゴム (ブナ, ネオプレン) 等の原料となる。

**ジ・ヴィニル・アセチレン** は合成ゴム (重合物, 多硫化系ゴム), 乾性油等の原料となる。

7. **アクリル酸樹脂 (Acrylic acid resin)** アクリル酸樹脂はアクリル酸  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ , メタアクリル酸  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$  及びそれらのエステル類の重合によつて得られるものであつて、有機ガラス, 安全ガラス等の製造に極めて重要な合成樹脂である。

(1) **アクリル酸エステル樹脂** アクリル酸のエステル, 特にメチルエステルの重合物は塗料, 安全ガラス, ケーブル被覆等に重要なものである。

(2) **メタアクリル酸エステル樹脂** メタアクリル酸のメチルエステルはアセトンに青酸を作用させアセトン・シアンヒドリン  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CN})$  を造り, これを硫酸と加熱し, メタノールを加えて製造される。



メタアクリル酸メチルの重合体は**有機ガラス**として極めて優良な性質を有し, 航空機, 自動車等の窓ガラスに多く用いられ, その他計器類のガラス, 眼鏡, レンズ等にまで應用される。

8. **スチロール樹脂 (Styrene resin)** スチロール  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  はベンゾールにエチレンを作用させて得られるエチルベンゾール  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  を原料としてその脱水素等の方法によつて造られる。スチロールの重合によつて得られるスチロール樹脂は高周波電気絶縁材料として極めて優秀なものである。またスチロールとブタジエンとの共重合体は合成ゴム (ブナS, ブナSS) として優秀である。



## 第16章 ゴム

### 第1節 総論

#### 1. ゴム製造の要領

(1) **生ゴム** マレー半島その他熱帯地方に栽培せられるゴム樹の幹に傷を切り付け、傷口から流れ出る白色乳状の汁液即ち **ラテックス** (Latex) を集め、このラテックスに醋酸または蟻酸を加えるとゴムが凝固する。これを生ゴムという。

(2) **加硫ゴム** 生ゴムは弾性少く、夏季は柔軟、粘着性となり、冬季は硬くて折れ易い缺點がある。しかしこれに硫黄を練りまぜて加熱すると硫黄の一部が生ゴムと化合して加硫ゴムとなり、性質が一變して實用性のものになる。このとき加える硫黄の量が少いと(約6%前後)軟質ゴム (Soft rubber) となり、硫黄の量が多いと(約40%前後)硬質ゴム (Hard rubber) 即ち **エボナイト** (Ebonite) になる。

(3) **ゴム製品** また硫黄と共にカーボン黒(黒色)、アンチモン朱(赤色)等の顔料や、炭酸マグネシア、亜鉛華、粘土等の補強充填剤を配合して種々の目的に適するゴム製品をつくる。

2. **ゴムの化学** ゴムの本質は、**イソプレン** (Isoprene) と稱する不飽和炭化水素  $C_5H_8$  即ち  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$  が互に多數連結重合してできているものと考えられ、 $(C_5H_8)_n$  なる分子式で示される<sup>1)</sup>。そして X 線観察等の研究によればゴムはイソプレンの分子が屈曲して連結していて恰もばねのような構造になつてゐるから伸び縮みの自由な弾力性を有しているのだと考えられている。

1) **ゴムの分子構造**  $\dots-CH_2-C(CH_3):CH-CH_2-CH_2-C(CH_3):CH-CH_2-\dots$   
(イソプレン2個が1周期をなす)

またアセチレンなどからイソプレンを造り、これを重合させて実際にゴムを合成することもできる。生ゴムに硫黄が化合するのはゴム分子の不飽和の部分即ち二重結合の箇所に硫黄が附加するものと考えられる。

### 第2節 ゴムの製造

#### 1. 生ゴムの製造

(1) **ゴム樹** 學名をヘヴィア・ブラジリエンシス (*Hevea brasiliensis*) と稱し、普通は**パラゴム樹**という。ブラジルのアマゾン流域、特にパラ地方に多く野生している。これを東洋に移植栽培したものを**栽培ゴム樹**という。現在はマレー半島、スマトラ、ジャバ、ボルネオ等がゴムの栽培地として他の追従を許さぬ所である。世界に於けるゴム原料の大部分(約95%)はこれらの地方から供給されている。



第95圖 ラテックスの採取

(2) **ラテックスの採取** ラテックスの採取を行うにはゴム樹の幹に斜線を切りつけ垂直線を傳つて流れる液汁を容器に受ける。斜線の切りつけは V 字形に行うこともある。毎日又は隔日に斜線1本ずつ切りつけ、次第に下方に及ぼして行く。

(3) **ラテックスの性状** ラテックスは牛乳のような白色の乳濁液で特有の臭気がある。ラテックスの中にはゴム分が30~40%位含まれている。このゴム物質は恰も牛乳の中の脂肪球のように微細なる粒子となつて液中に分散している。

(4) **ラテックスから生ゴムの製造** 先ずラテックスに醋酸または蟻酸を加えるとゴムが豆腐のように凝固し、次いで次第に緻密になつて硬さを増して行く。この凝塊 (Coagulum) をロールで壓延洗滌した後、乾燥または煙煙し



て市場に送るのである。このようにして得られる生ゴムは半透明の弾力ある板状のものが普通である。<sup>1)</sup>この生ゴムを都會地の工場で購入して加硫、加工等を行つて種々のゴム製品となすのである。

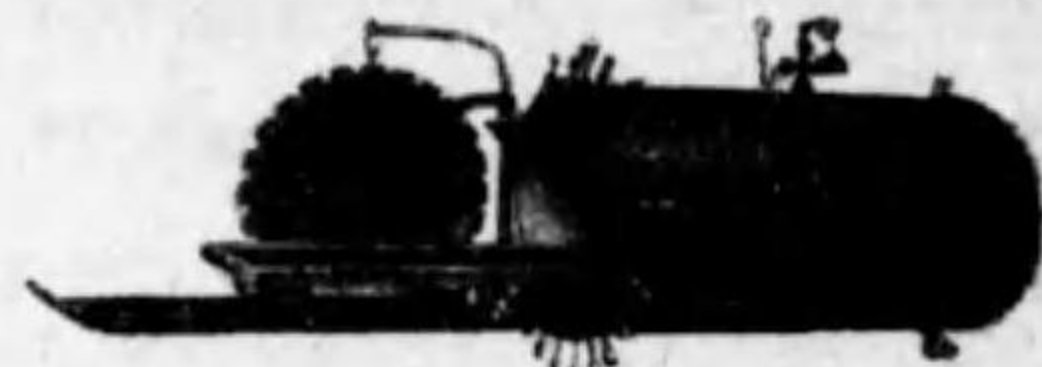
なお近年はゴムの栽培地からラテックスを購入してこのものから直接にゴム製品(例えばゴム絲、ゴム手袋、海水帽など)を造つたり、或はこれを紡織纖維の加工剤などとして用いることが行われてきた。

2. 加硫 (Vulcanization; Cure) 加硫法には熱加硫法と冷加硫法の2種ある。

(1) 熱加硫法 回轉する2個のロールの間に生ゴムを挿入して硫黄の粉末を練り混ぜた後、隨意に成形して140°C位に加熱する。この方法は普通のゴム製品を得る最も一般的方法である。

熱加硫器 熱加硫を行うのには、普通には蒸気で加熱する蒸氣加硫罐 (Steam vulcanizer) を用いる。即ち2重壁になつた横置又は豎置の圓筒型のオートクレーブに、硫黄等を加えて成形したゴム素地を入れて密閉し、2重壁の處に高壓蒸氣を送つて間接に加熱し、また罐の内部に直接低壓の蒸氣を吹き込むのである。

なお水壓機に加熱装置を設備したプレス加硫機 (Press vulcanizer) は板状の成形物又は型物などを加硫する場合に便利に用いられる。



第96圖 蒸氣加硫罐

(2) 冷加硫法 生ゴムをソルベントナフサまたはガソリンに溶解してゴム糊 (Rubber cement) を造り、これを用いてゴムの薄層を形成させ、このゴムの薄層を鹽化硫黄  $S_2Cl_2$  の二硫化炭素溶液に浸すか又は鹽化硫黄の蒸氣に

1) ペール・クレープ (Pale crêpe) 凝塊を歴延洗滌して常溫乾燥した淡黄色薄板状の生ゴムをペール・クレープと云う。

スモークド・シート (Smoked sheet) 凝塊を煙煙した褐色厚板状の生ゴムをスモークド・シートと云う。スモークド・シートは甚だ需要が多い。

ふれさせて常溫で加硫を行うのである。冷加硫法は防水布、ゴム風船その他薄地のゴム製品を造る場合にのみ行われる。

3. ゴム配合劑 生ゴムに配合する材料としては、加硫劑、促進劑、着色料、補強劑、増量劑、老化防止劑、軟化劑等がある。これらのものをゴム配合劑と稱する。

(1) 加硫劑 硫黄の粉末または鹽化硫黄を用いる。

(2) 加硫促進劑 (Accelerator) 加熱の時間を短縮し、且つゴムの性質を向上させる目的のために加硫の際に硫黄と共に加える材料であつて、酸化鉛、マグネシア等の無機質も用いられるが、チフェニル・グアニチン ( $C_6H_5-NH_2 > C: NH$ )、またはヘキサメチレンテトラミン ( $(CH_2)_6N_4$ ) 等の有機促進劑の方が遙かに有效である。

(3) 着色料 亞鉛華、リトボン、カーボン黒 (補強劑として重要な働きがある)、アンチモン朱、群青等が用いられる。

(4) 補強劑 ゴムの機械的強さを補うもので、カーボン黒は特に摩耗に對する補強劑となり、タイヤなどに重要である。その他亞鉛華、マグネシア、炭酸石灰、白陶土、炭酸マグネシウムなどが補強劑として用いられる。

(5) 増量劑 ゴム製品の容積または重量を増して値段を安くするものであつて、陶土、石灰石粉、滑石粉、再生ゴム、ファクチス等が用いられる。

(6) 老化防止劑 ゴム製品は古くなると酸化作用等のために變質を起して龜裂を生じ或は粘着性をおびて弾力性がなくなる。この現象をゴムの老化 (Ageing) と稱する。ゴムの老化を防止する目的には芳香族アミン等が用いられるがまだ完全に老化を防止することはできない。

(7) 軟化劑 生ゴムを練つたり成形したりする仕事を容易にするために軟化劑としてパラフィン、ワセリン、ステアリン酸等を配合する。

4. ゴム製品の製造順序 普通のゴム製品は次の順序で造られる。

生ゴムの洗滌→乾燥→素練(ロールで練る)→混合(ロールで配合劑を混ぜる)→



壓延→成形→加硫→仕上

### 第3節 再製ゴム及び合成ゴム

#### 1. 再製ゴム (Reclaimed rubber)

**再製ゴムの意義** 再製ゴムは古タイヤその他ゴム廢品からゴム分を回収して再利用するものであつて、資源愛護の目的に對して重要な意義を有するものである。加硫した古ゴムから脱硫によつて生ゴムを再生しようとする研究は屢々行われる處であるが、これは容易に成功する見込がない。

そこで現在は古ゴムを適當に處理して可塑性と混合性を與え、製品を造るのに適當な状態となしこれを以て安價な製品を造り、或はゴム配合劑として使用するのが再製ゴムの主眼となつてゐる。

**再製ゴムの製造法** 主な方法をあげると次の5種がある。

(1) **機械的方法** 廢ゴムを粉碎して空氣を吹き當て、軽い纖維類を除去してゴム分を粉末狀で得る方法で、この粉末を原料として加熱壓搾によりゴム製品を造る。これは最下級品である。

(2) **熱處理法** 布類を含まない廢ゴムを蒸氣で強熱すると可塑性となるからこれを以て製品を造る。

(3) **脂肪油法** 廢ゴムから布その他の夾雜物を除去した後、大豆油等の脂肪油を軟化劑として加え 150°C 位に 6~10 時間加熱すると、ゴムは膨潤して可塑性を帯びる。この方法で得た製品は劣質である。

(4) **硫酸法** 廢ゴムを細斷して濃度 20% の硫酸で 5 時間位煮沸すると纖維素質は溶解除去される。残つたゴム分を水洗して高壓蒸氣で加熱して用いる。

(5) **アルカリ法** 廢ゴムを細斷して濃度 5% の苛性ソーダ溶液と共にオートクレーブ中で 180°C 位に 12 時間加熱すると、纖維質は分解され、ゴムは可塑性を得る。これを水洗してロールで壓延して使用する。アルカリ法は最

も良質の再製ゴムを與えるから廣く行われる。

#### 2. 合成ゴム (Synthetic rubber)

**合成ゴムの意義** 天然ゴムの資源は極めて偏在的であつてゴム資源を持たない國では他の安價豊富な原料から合成法によつてゴムを得る手段が望まれる。また天然ゴムの持つ缺點を補つて耐油性等の優秀な性質を持つゴムを得ようとする所に合成ゴムの第二義的の意義がある。

**合成ゴムの發達** 合成ゴムの工業的製造は第一次歐洲大戰に當り獨逸がアセトン为原料としてジメチル・ブタジエンを重合してメチルゴムを製造したのに始まり、戦後一時停止したがその後獨逸のみならず米國、ソ聯等に於ても研究製造が開始され、現今は極めて優秀なる製品が造られるようになった。我が國に於ける合成ゴムの製造研究は甚だ後れて始められたのであるがその成果には見るべきものがある。

**合成ゴムの製造法** 現在實用となつてゐる合成ゴムは次の3種である。

(1) ブタジエン重合物、(2) クロロプレン重合物、(3) 多硫化エチレン重合物。

(1) **ブタジエン重合物** イソプレンと類似の構造(共軛二重結合)を有するブタジエンを重合させて合成ゴムを得る方法であつて、重合を行うには金屬ナトリウムを觸媒として用いるか、又はブタジエンに乳化劑、過酸化觸媒等を加えてエマルジョン法によつて重合させる。

**ブタジエン**  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$  を得るには次の諸法がある。(1) シクロヘキサン  $(\text{C}_6\text{H}_{12})$  の熱分解、(2) ブチレングリコール  $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  の脱水、(3) エチルアルコールの脱水、脱水素、(4) エチルアルコールとアセトアルデヒドの縮合脱水、(5) 石油分解ガスより分離、(6) エチレンとアセチレンとより合成、(7) ヴィニルアセチレン  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  の水素添加、(8) ハロゲン化炭化水素の脱ハロゲン等。

ブタジエン合成ゴムは物理的性質が優秀で、天然ゴムと同様に加硫して製



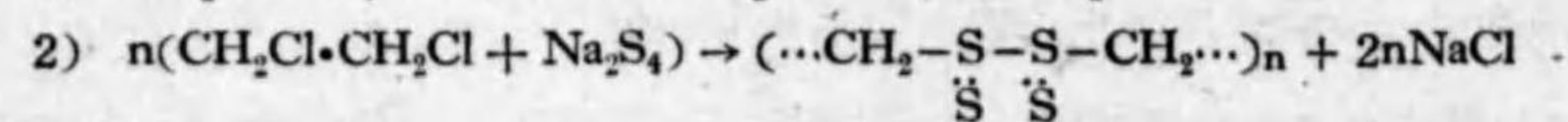
品にする。獨逸の**ブナ** (Buna), ソ聯の S·K·B 等は有名である。

(2) **クロロブレン重合物** クロロブレン  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:CH}_2$  は極めて重合し易く、重合の条件によつて種々なる重合體が得られる。

**クロロブレン**を造るにはアセチレンからモノヴィニル・アセチレンを製し(194頁),これを鹽酸,鹽化第一銅,鹽化アンモニウムの混物中に加えて密閉振盪し,  $-30^\circ\text{C}$  で數時間反應させて後減壓蒸溜すればよい<sup>1)</sup>。

クロロブレン重合物は硫黄を加えなくても,カーボン黒,亞鉛華等の配合剤を加えて加熱すれば加硫ゴムと同様な製品が得られ,しかも物理的性質は甚だ優秀である。米國の**ネオブレン** (Neoprene), ソ聯の**ソブレン** (Sovprene) 等はクロロブレン系合成ゴムの代表的商品である。

(3) **多硫化エチレン重合物** これは二鹽化エチレンに多硫化ソーダを作用させてつくられるものであつて,米國の**チオコール** (Thiokol),獨逸の**ペルデュレン** (Perduren) 等が代表的の製品である。多硫化物合成ゴムは物理的性質は良くないが,耐油性,耐光性,耐老化性,耐オゾン性が強く,従つて送油ホース,耐油電線,耐コロナ電線等に使用するのに適している。但し多硫化物合成ゴムは惡臭を有するのが缺點とされている。



## 第17章 香料

### 第1節 總論

1. **香料の作用** 石鹼,香水,化粧品などに用いる香料は,天然又は合成によつて得られる液體もしくは固體であつて,常に微量づゝ發散し,その蒸氣が鼻に達して嗅覺を刺激し精神を爽快ならしめるものである。香料はまた睡氣を醒し神經を興奮せしめる作用がある。濃厚な香料を長時間吸入すると眩惑を起して倒れる。香料工場の工員の中には屢々卒倒するものがあり,短時間交代その他便宜の方法を講じてこれを防ぐ必要がある。

なお香料は一般に殺菌力の強いものであつて,石炭酸等普通の殺菌剤よりも遙かに強力なものが多い。

**嗅覺** 嗅覺は頗る鋭敏で,空氣1l中に存する千分の5mgの樟腦,千萬分の1mgの麝香をさえも感知し得る。即ち嗅覺は化學分析などでは到底及ばない程の鋭敏さを持つている。

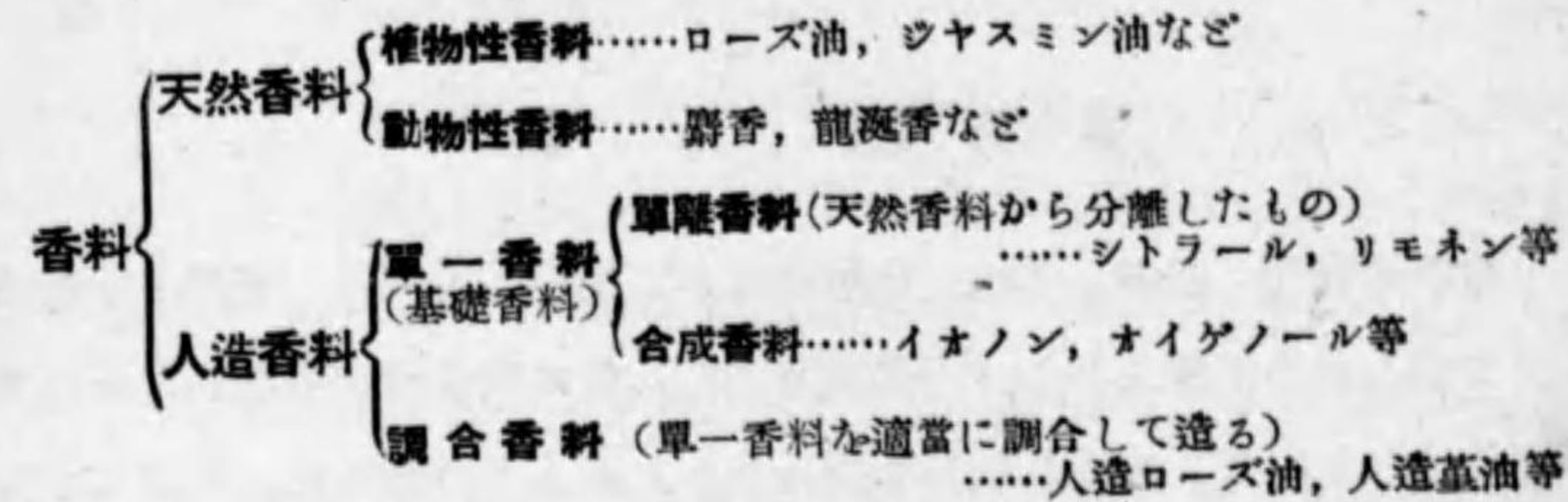
嗅覺の科學的測定法はないがそれは頗る敏感なものであることは確かである。殊に犬の嗅覺には驚くべきものがある。人の嗅覺は個人によつて異り,また同一人でも風邪のときや,長時間嗅ぎ馴れると鈍感になる。嗅覺は最初に感じたときに最も敏感確實であつて,數回續けて嗅ぐときは鈍感不確實となる。石炭ガスのもれる臭氣などは最初に感じたとき直ちにもれの箇所を調べる必要がある。怪しいと思つてよく丁寧に嗅ぎなおして見ることはよくない。最初嗅いだその瞬間の嗅覺こそ眞に信すべきものである。

人は度々嗅ぎ馴れた特臭に對しては頗る敏感なるものである。例えば醋酸を一度取扱えば醋酸の臭氣に對して頗る敏感となり,非常に遠方からでも嗅ぎつけることができ,また如何なる臭氣と混合していても醋酸だけを明瞭に嗅ぎ分けることができる。例えばバターの中の醋酸や汗の中の醋酸は容易に存否を知ることができるのである。臭素,アセトアルデヒド等も遠方から知れるものである。

2. **香料の分類** 香料には天然香料と人造香料との2大別があり,天然香料には植物性と動物性の2種がある。又人造香料には種々の香料を調合して得られる調合香料と,調合の基礎材料となる單一香料との別があり,更に單



一香料には天然香料から単一成分を分離して得られる**単離香料**と、化學的合  
成法によつて造られる**合成香料**とがある。



**芳香油** 香料の大半は植物の花, 葉, 幹, 果實などから得られる油状の  
もので, これを**芳香油**又は**植物性揮發油**又は**精油 (Essential oil)**という。  
芳香油にはベルガモット油, 樟腦油, 桂皮油, ゲラニウム油, ジャスミン油  
レモン油, テレピン油など多數にある。

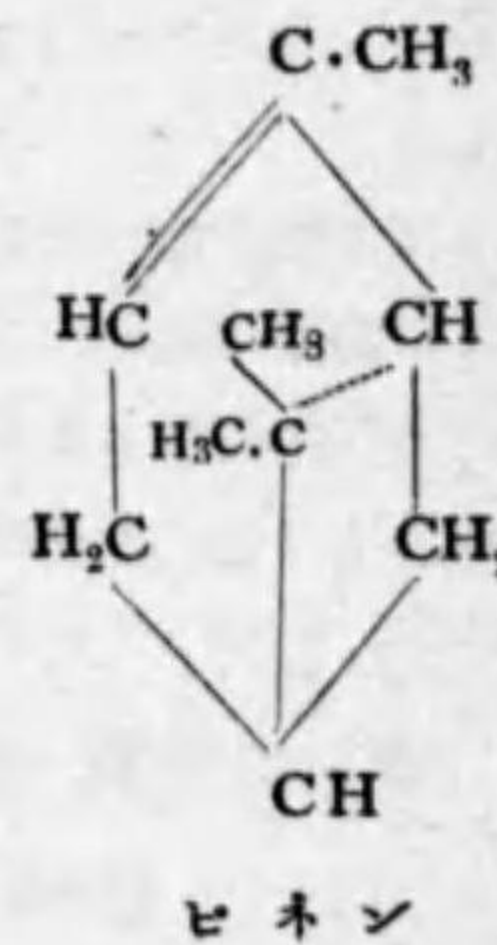
芳香油中には種々の化合物が含まれているが, 特にテルペン類が重要な芳  
香成分である。

### 第2節 テルペン類

$C_{10}H_{16}$  なる分子式を有する環状炭化水素及びその誘導體を**テルペン類**  
(Terpens)という。テルペン類には次のようなものがある。

1. **テレピン油 (Turpentine oil)** テレピン油は松  
脂に水蒸氣を通じながら蒸溜して得られる芳香油であ  
る。

テレピン油は**ピネン (Pinene)**  $C_{10}H_{16}$  を主成分と  
し, 溶劑としてワニスに用いられ, またこれを原料と  
して樟腦, 香料などを合成することができる。テレピ  
ン油は米國, ソ聯, 佛國等で多く生産され殊に米國で  
最も多量に生産されている。



2. **リモネン  $C_{10}H_{16}$**  リモネンはピネンの異性體  
であつて, 柑橘類の芳香油の中に多量に含まれ, 香料  
の製造に用いられる。

3. **薄荷腦 (Menthol)  $C_{10}H_{20}O$**  薄荷草を水蒸  
氣蒸溜して得られる芳香油を冷却し, 析出する結晶を  
採取したものが**薄荷腦**で, 残つた油が**薄荷油**である。

薄荷腦 (メントール)  $C_{10}H_{19}(OH)$  はアルコール類  
の1種であつて右のような構造式を持つている。

薄荷腦は菓子, 醫藥, 化粧品などに用いられてい  
る。我が國は薄荷腦の世界的生産地である。

4. **樟腦 (Camphor)  $C_{10}H_{16}O$**  樟腦は樟樹の幹  
や葉を水蒸氣蒸溜して得られる。樟腦は主としてセル  
ロイドの製造に用いられ, その他防蟲劑, 醫藥等に用  
いられる。又樟腦を採取した殘液即ち**樟腦油**は樟腦,  
ピネン, サフロール等を含

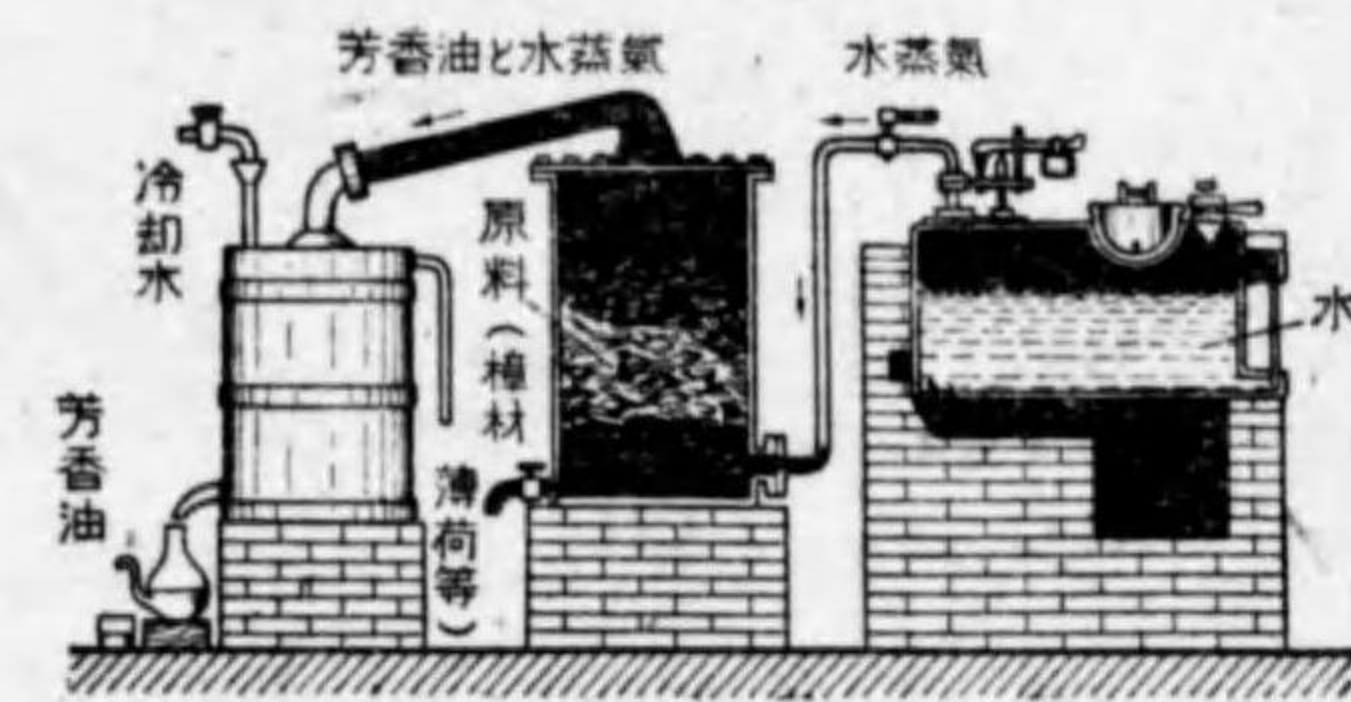
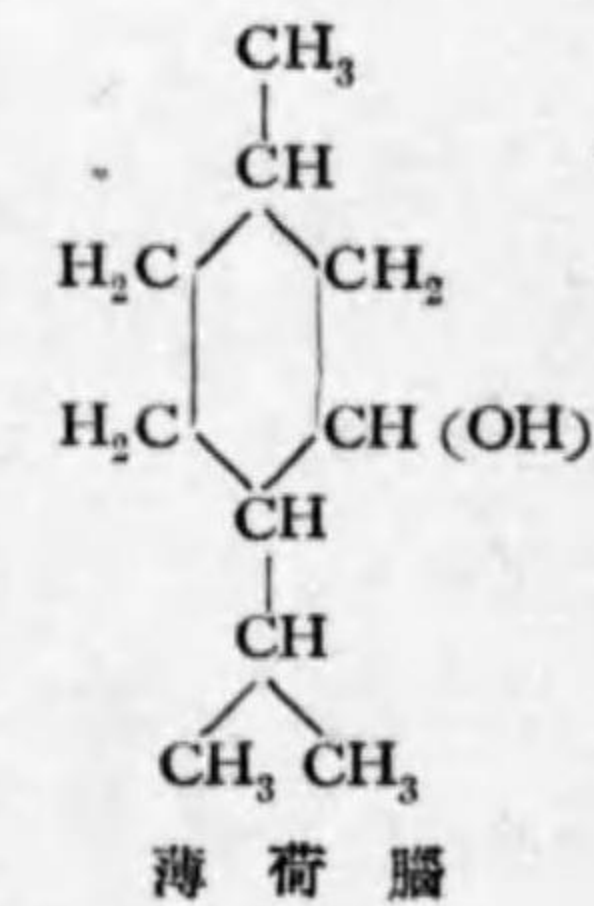
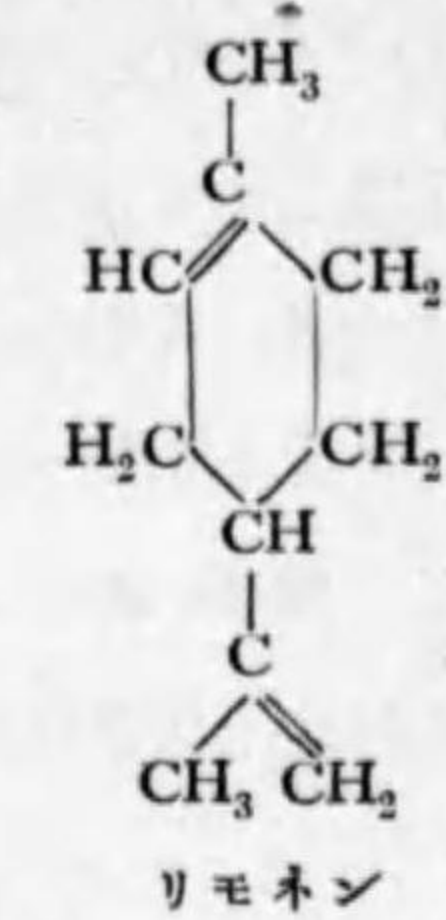
んでいて香料の製造, 防蟲  
防臭劑 (片腦油) などに用  
いられる。

樟腦は臺灣省や日本に多  
く産する。しかし近年はテ  
レピン油を原料として化學

的に合成されるようになり, 外國では**合成樟腦**も多く用いられている。樟腦  
はケトンの1種であつて龍腦を酸化すれば樟腦となる。

**合成樟腦 (Synthetic camphor)** 合成樟腦は獨逸に於て研究され, 盛に  
製造された。

樟腦の合成法には次の2種の方法がある。



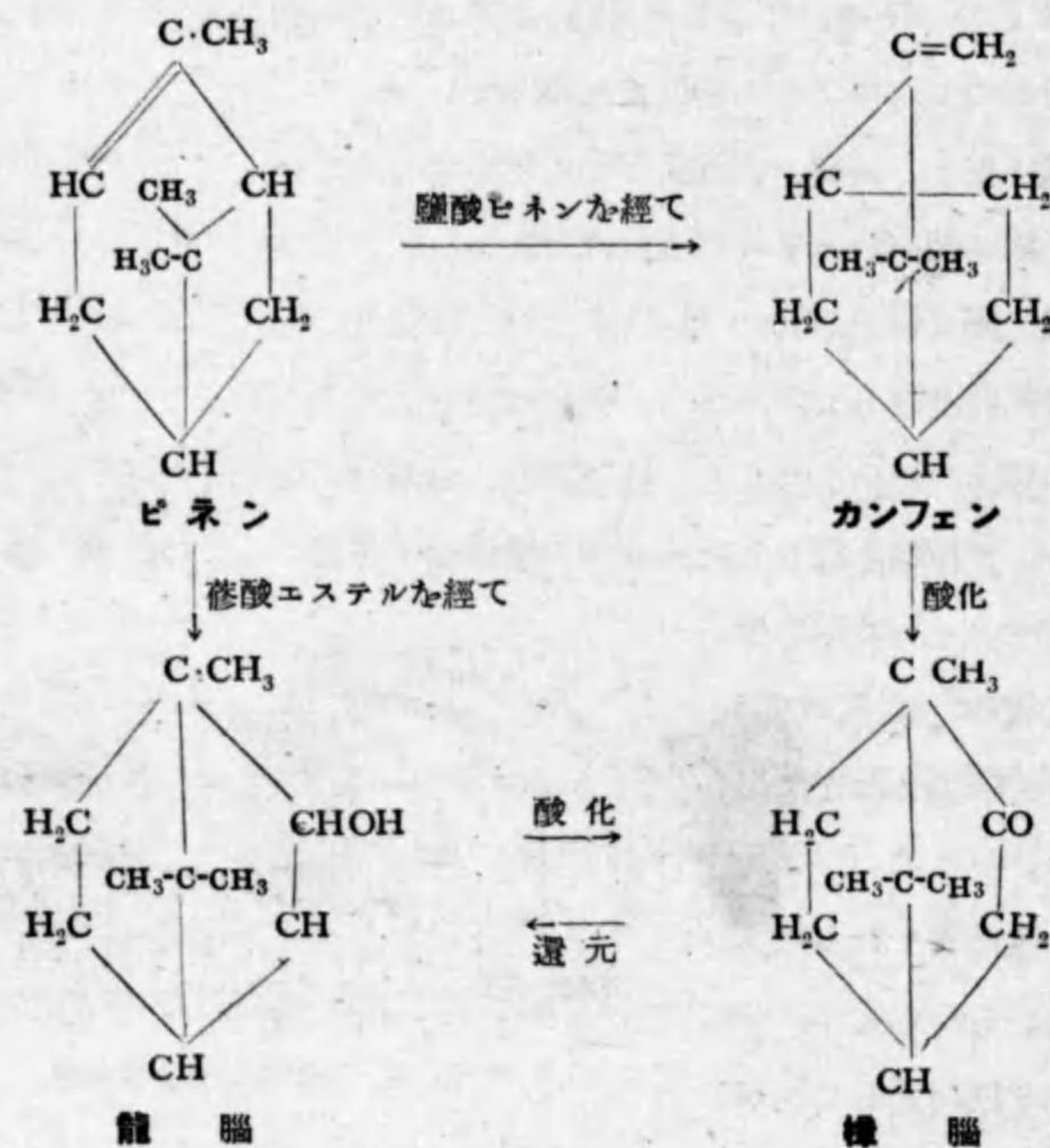
第97圖 芳香油の水蒸氣蒸溜

的に合成されるようになり, 外國では**合成樟腦**も多く用いられている。樟腦  
はケトンの1種であつて龍腦を酸化すれば樟腦となる。



(1) **カンフェン法** テレピン油を分溜して**ビネン**を分ち、これに鹽酸ガスを作用させて鹽酸ビネンとなし、これに石炭酸、ステアリン酸等を加えて苛性ソーダ、生石灰等と共に熱するとカンフェン(ビネンの異性體)を生ずる。カンフェンを重クロム酸カリと硫酸で酸化すれば樟腦となる。

(2) **龍腦法** ビネンに蔞酸を作用させて龍腦の蔞酸エステルとなし、これを鹼化して龍腦を造り、龍腦を酸化して樟腦を造ることもできる。



5. **龍腦** (Borneol; Borneo camphor) 龍腦はアルコール類の1種であつて、ボルネオ、スマトラなどの地方に産する龍腦樹の中に含まれている。現在は樟腦又はテレピン油から合成して龍腦を製造している。龍腦は仁丹などの口中芳香劑に用いられている。また龍腦を酸化して樟腦を造る。

### 第3節 芳香油の採取法

植物の花、果實、幹、根などから芳香油を採取するには芳香油の含有量とその成分如何によつて、壓搾法、蒸溜法、抽出法、温浸法、吸収法等の方法のうちいずれか適當な方法を行うのである。

1. **壓搾法** 壓搾法はレモン油、蜜柑油などのように芳香油含有量の多いものに行う。果皮を手で壓して迸出する油を海綿に吸収させて取り、また簡単な器具或は水壓機等を用いて壓出採取する。

2. **蒸溜法** 芳香油の蒸溜に於ては分解を防ぐため水蒸氣を送入して蒸溜し、溜出液の液面に浮いた油を取る。樟腦油、薄荷油等を採るのにこの方法を行う。

3. **抽出法** 石油エーテル、ベンゼール、エーテル、クロロホルムなどの溶剤で抽出する。抽出法は高價な花香油などを取る場合に應用される。

4. **温浸法** オリーブ油、牛脂、豚脂等を 50~60° に温めて原料をその中に浸し、芳香油をそれらの油脂類に溶かし込むのである。こうして得られる芳香性の油脂を花香油脂または**ポマード** (Pomade) という。ポマードはそのまゝ化粧品に用い、またこれをアルコールで抽出して**花香精** (芳香油のアルコール溶液) となす。薔薇、橙花、香堇等の場合にこの方法を應用する。

5. **吸収法** ガラス板に油脂を塗りその上に花を置いて油脂に香を吸収させる。ジャスミン、ヒヤシンス、ツペローズ (Tuberose 月下香) などから芳香油を取る場合にこの方法が應用される。

### 第4節 主要なる香料

**ローズ油**、**薑油**、**ジャスミン油**、**ツペローズ油**等はそれぞれの花から得られる高價な天然香料であるが、近來はそれらの含有成分を他の安價な原料



から造り、これを適當に調合して人造香料をつくるようになった。

また麝香は麝香鹿から微量に得られる重要な香料であるが、近來はコールドールを原料として、麝香に似た香を有する人造ムスクをつくるようになった。又林檎、梨、バナナ等の果實香料は醋酸アミル等種々のエステルを適當に調合して造る。

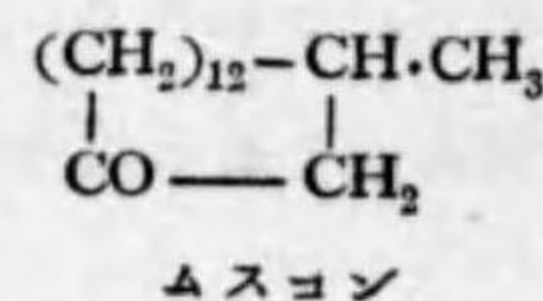
1. **ローズ油** (Rose oil) ローズ油は薔薇の花から取る。バルカン半島はローズ油の有名な産地であつて、早朝に半開の花を採集し、温浸法などを行つて芳香油を取る。

ローズ油の主成分はゲラニオール  $C_{10}H_{17}OH$  で、その他シトロネロール  $C_{10}H_{16}OH$  などを含んでいる。従つて安價なローズ油はこれらの成分を調合して人造される。

2. **堇油** (Violet oil) 堇油は香堇の花から得られる芳香油であつて高價なものである。堇油の主成分はイオノン (Ionone)  $C_{13}H_{20}O$  であつて、レモンダラス油等の安價な原料からイオノンを製して人造堇油を造る。<sup>1)</sup>

3. **ワニラ** (Vanilla) ワニラはワニラ豆の芳香油で、ワニリン  $C_8H_8$   $\begin{matrix} \text{(OH)} & \text{(OCH}_3\text{)} & \text{(CHO)} \\ \text{1} & \text{2} & \text{4} \end{matrix}$  を主成分とする。ワニリンはオイゲノール  $C_8H_8$   $\begin{matrix} \text{(OH)} & \text{(OCH}_3\text{)} & \text{(CH}_2\text{CH:CH}_2\text{)} \\ \text{1} & \text{2} & \text{4} \end{matrix}$  又はサフロール  $CH_2:CH:CH_2 \cdot C_6H_5$   $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{< } \end{matrix}$  から合成することができる。なお近年は木材リグニンの酸化によつてワニリンが得られている。ワニラは菓子、アイスクリーム等に盛に用いられる。

4. **麝香** (Musk) 麝香はチベット、雲南等に産する麝香鹿の牡の麝香囊から採取する極めて高價な香料であつて、香水などの芳香成分を永く保たせるため



1) イオノン  $C_{11}H_{17}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  はシト랄  $C_9H_{15}\cdot\text{CHO}$  とアセトン  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  の縮合によつて造られる。又イオノンからビタミンA  $C_{20}H_{29}OH$  を合成することができる。

に必要なものである。麝香の主成分はムスコン (Muskone) と稱するケトンである。ムスコンは合成することができるけれどもまだ經濟的ではない。

5. **人造ムスク** 人造ムスクはムスコンではなく、芳香族ニトロ化合物で麝香に似たものを用いるのである。例えばキシロールムスク  $C_9\cdot C(\text{CH}_3)_3\cdot(\text{CH}_3)_2\cdot(\text{NO}_2)_3$  アンプレットムスク  $C_8\cdot C(\text{CH}_3)_3\cdot(\text{CH}_3)\cdot(\text{NO}_2)_3\cdot(\text{OCH}_3)$  ケトンムスク  $C_8\cdot C(\text{CH}_3)_3\cdot(\text{CH}_3)_2\cdot(\text{NO}_2)_2\cdot(\text{COCH}_3)$  等がこれである。



## 第18章 染料及び染色

### 第1節 コールタール

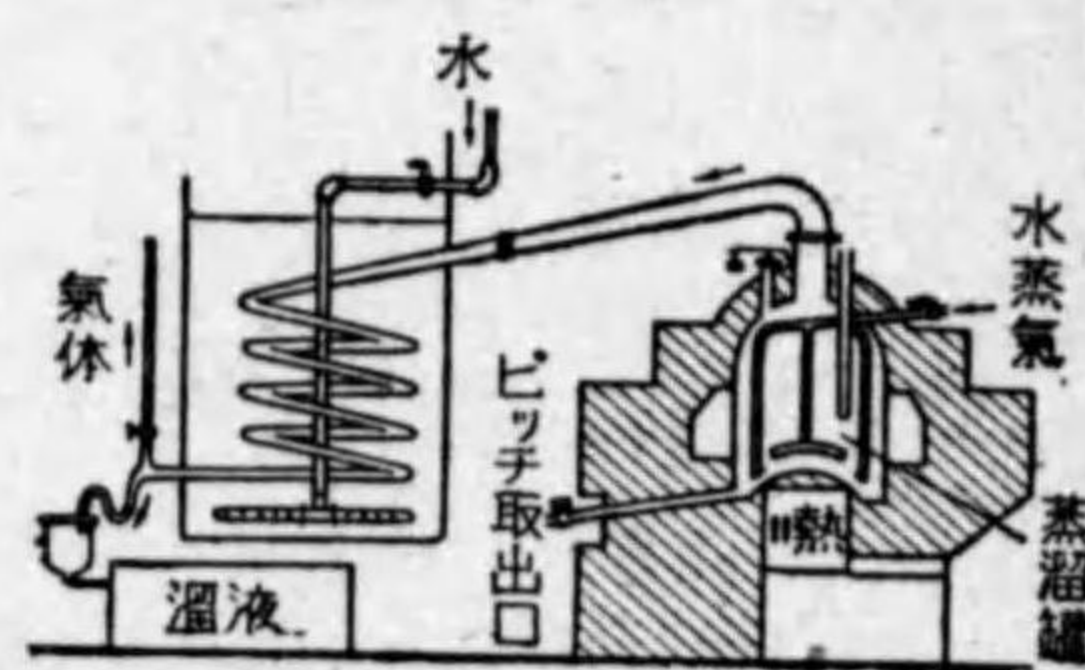
1. **貴重なるコールタール** 石炭乾溜の副生物として得られるコールタールには種々の芳香族化合物が含まれている。これを蒸溜して各種の成分を分け、**染料、火薬、醫藥品**等の原料とする。コールタールは化学工業の貴重なる原料である。

なお石炭を 600°C 以下で乾溜して得られる**低温タール**は主として脂肪族炭化水素を含み、人造石油の原料として重要なものである。高温タール中に芳香族炭化水素を含むのは低温で生成した脂肪族炭化水素が高温に於て熱分解等をうけて第二次的に生成したものと考えられる<sup>1)</sup>。

2. **コールタールの収量及び成分** 通常コールタールの収量は石炭の重量に對して 5% 内外で各種成分の含有量は大約次のようである。

コールタール 100 中の含量	ベンゾール及び同族體……………	2~3%
	石炭酸、クレゾール等……………	2~4%
	ナフタリン……………	4~7%
	アンスラセン、フェナンスレン等……………	2~4%

3. **コールタールの蒸溜** コールタールの蒸溜を行うには直立圓筒型の鐵製蒸溜罐に約 20t のタールを入れ、下方から石炭をたいて直火で加熱し、溜出物を凝縮器に導いて水で冷却する。凝縮液は受器に導き比



第98圖 コールタールの蒸溜

重計で比重を見て順次に別の容器に流し込み、凝縮しない氣體は直立の鐵管

1) 例えば  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ ,  $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$  等の如くである。

から逃出させる。蒸溜温度が 270° に達すると、それからアンスラセン油が出てくる。このとき蒸溜釜を真空ポンプで減壓にして、釜の中に水蒸気を吹き込み、低温で分解を防ぎつゝ蒸溜を行うのである。(第98圖)

なお蒸溜罐としては横置圓筒型のものも用いられ、また蒸溜罐を數個連絡して連続蒸溜を行うものもある。但しタールの蒸溜に於ては腐蝕その他による故障が多いので複雑した連続蒸溜法は実施が困難である。

4. **コールタールの各溜分** コールタールを蒸溜して得られる各溜分は大體次のようである。

(1) **軽油** 軽油はベンゾール約 50%、トルオール約 10% を含む。軽油を再蒸溜して 170° 以下の溜分をとり、これを濃硫酸、水、稀薄苛性ソーダ液の順序で洗滌し、分溜によつて粗製ベンゾールを得、これを更に精溜塔で精溜して**ベンゾール**(80°)、**トルオール**(110°)、**キシロール**(138~142°)及び**ソルベントナフサ**(142° 以上)を分取する。ベンゾール、トルオールは主として染料製造用、ソルベントナフサは溶剤とする。

(2) **中油** 中油は石炭酸、クレゾール類約 30%、ナフタリン約 40% を含む。中油を更に蒸溜して 190° 位の溜分を集めて**石炭酸**を取り、蒸溜殘液から**ナフタリン**を晶出させて母液と分ち、母液は**クレゾール**類を多量に含んでいるから木材防腐用などに供する。

(3) **重油** 重油は約 20% のナフタリンを含み、クレゾール、アンスラセンなども含まれている。重油を蒸溜して 220~250° の溜分を集め、これを冷却して**ナフタリン**を晶出させ、その母液は防腐劑とする。

(4) **アンスラセン油** 約 8% のアンスラセンを含む。これを冷却すると粗アンスラセンが晶出するから、これを分離精製してアンスラセンを得る。

(5) **ピッチ** ピッチは蒸溜罐に残る部分であつて遊離炭素を 30~50% 含み、主として煉炭用に供する。

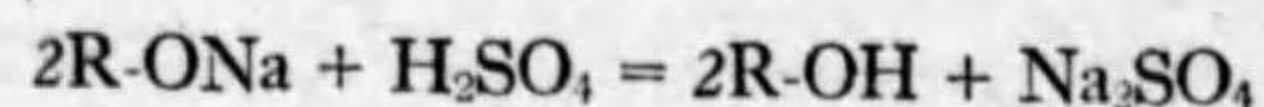
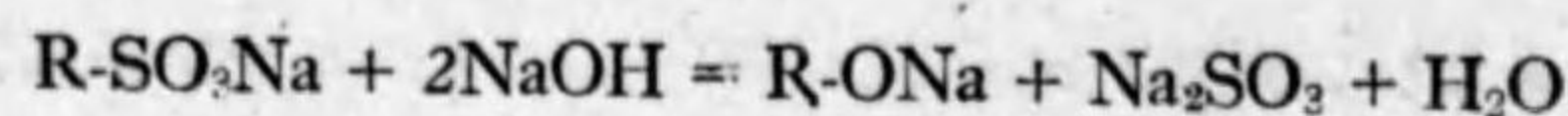




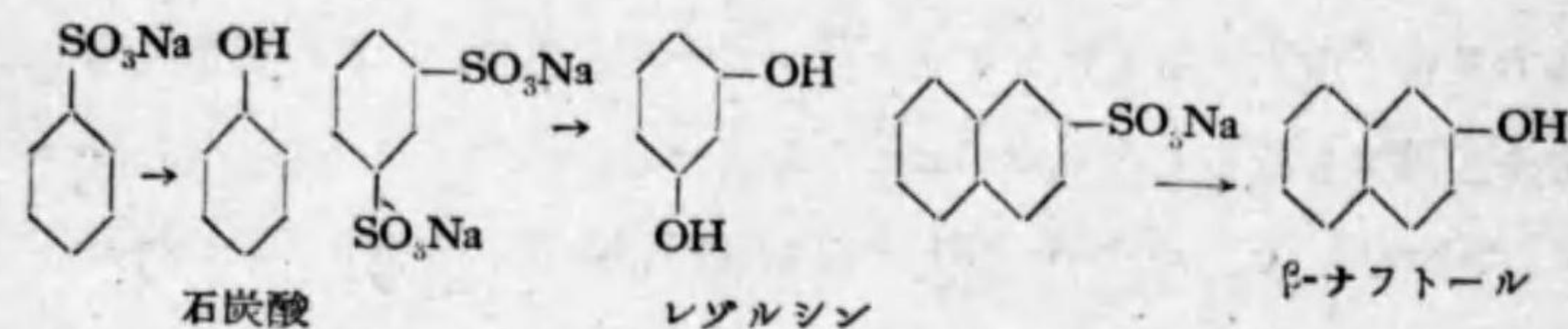


## 4. フェノール類 R-OH

**ヒドロキシル置換 (Hydroxylation)** 芳香族ヒドロキシ化合物をフェノール類と稱する。芳香族化合物の芳香核の炭素にヒドロキシル基を誘導してフェノール類を得るには芳香族スルホン酸鹽をアルカリと共に熔融してフェノール類のアルカリ鹽を得て、これに酸を加えてフェノール類を遊離させる方法が最も重要な方法である。

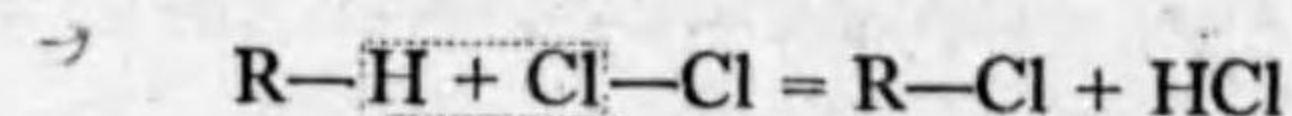


この方法によつて石炭酸、レゾルシン、β-ナフトール等を製することができる。



## 5. ハロゲン化合物 RX

**ハロゲン置換 (Halogenation)** 芳香族ハロゲン化合物を得る最も普通の方法は直接にハロゲン(鹽素又は臭素)を作用させて芳香族化合物の水素原子をハロゲン原子で置換する方法であつて、ハロゲンとしては普通に鹽素を使用する。



そして芳香核の鹽素置換を行うには觸媒として鐵粉、鹽化第二鐵等を用いて冷暗所で鹽素を作用させるのが普通であつて、モノクロルベンゾール  $C_6H_5Cl$ , p-ジクロルベンゾール  $C_6H_4Cl_2$  (1:4) 等を得る場合がこの例である。また側鎖の鹽素置換を行うには觸媒として日光、水銀燈などの光線、または五鹽化磷等を用いて沸騰温度で鹽素を作用させるのが普通であつてトル

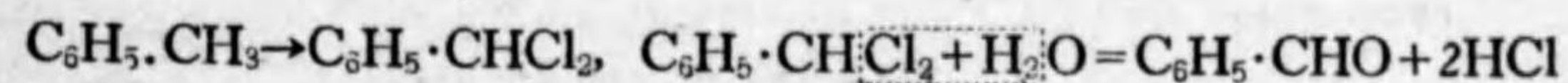
1) パラ・ジクロルベンゾールは衣服の防蟲剤として多く用いられる。

オールの鹽素化によつて鹽化ベンジル  $C_6H_5-CH_2Cl$ , 鹽化ベンザル  $C_6H_5-CHCl_2$ , ベンゾトリクロリド  $C_6H_5-CCl_3$  等を得る場合が側鎖の鹽素化の例である。

ハロゲン化合物のハロゲン原子は反應性に富んでいて、これをアミノ基、ヒドロキシル基、メトキシル基  $-OCH_3$  等に變化させることができる。従つてこれらの誘導體を得る目的の中間物としてハロゲン化合物を製することが多い。

## 6. アルデヒド及びカーボン酸

**アルデヒド** 芳香族アルデヒドとしてはベンズアルデヒド  $C_6H_5-CHO$  が重要であつて、これは鹽化ベンザルを加水分解して造られる。

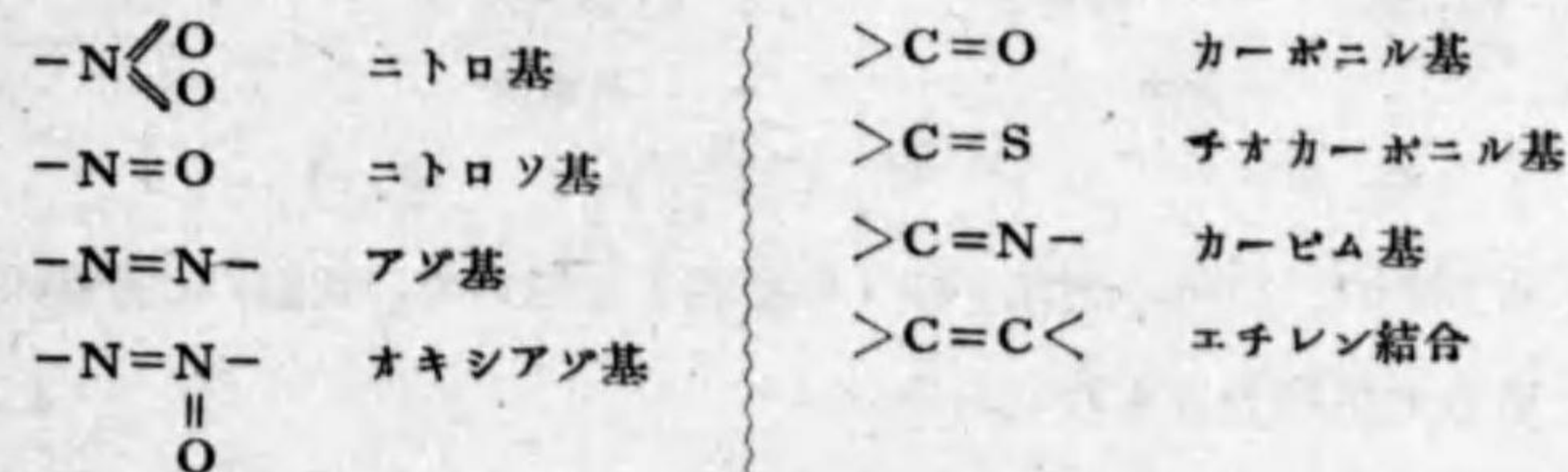


**カーボン酸** カーボン酸には安息香酸  $C_6H_5-COOH$ , 無水フタル酸  $C_6H_4<\overset{O}{\parallel}CO\overset{O}{\parallel}>$ , サリシル酸  $C_6H_4(OH)(COOH)$  (1:2) 等の如く染料及び醫藥品の兩方面に重要なものがある。

## 第3節 染料

## 1. 染料の構造

**發色團 (Chromophore)** 染料の分子中には可視光線の内の或波長の光線を選択吸収して色を發する根元となる原子團がある。この原子團を發色團という。發色團には不飽和結合が必要であつて次のようなものがある。



1) アスピリン (アセチル・サリシル酸)  $C_6H_4(O-CO-CH_3)(COOH)$  (1:2) これはサリシル酸に濃硫酸と無水醋酸を作用 (Acetylation) させて得られる。



色原體(Chromogen) 發色團と芳香核とが結合してできている實際の物質を色原體という。例えばニトロベンゾール  $C_6H_5-NO_2$ , アゾベンゾール  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  等が色原體である。

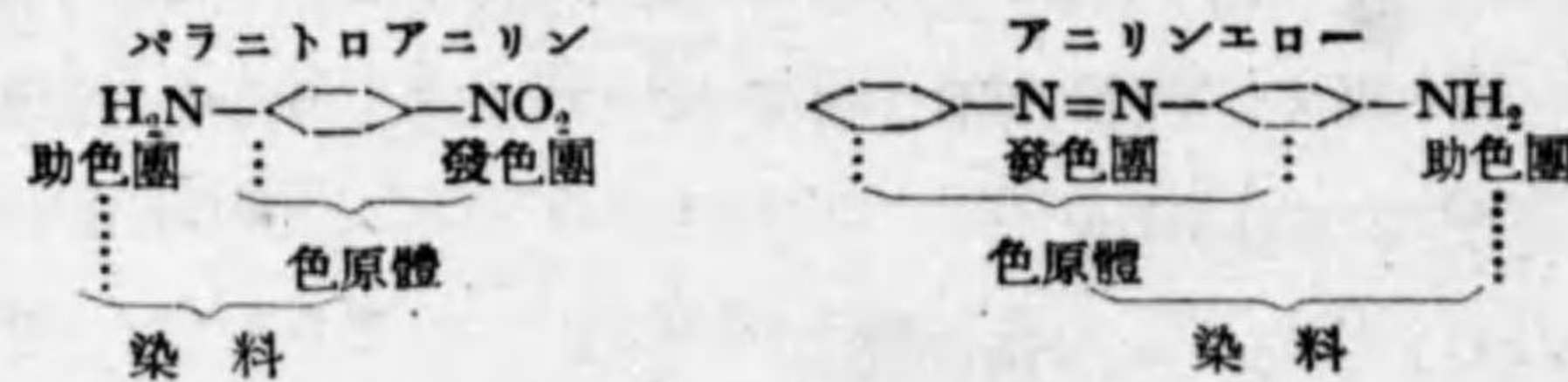
色原體は一般に黄色系統で色が浅い。即ち光の吸収が波長の短い部分(青紫)に起り、結果として黄色の色が現われる。色を深くするというのは吸収帯を長波長の部分(緑, 黄, 赤)に移して、赤, 青, 緑等の深い色を發するようにすることをいう。色の濃淡は光の吸収能力を意味するもので、吸収量の多いものは濃い色である。これは色の種類には関係がない。

吸収光線	赤	黄	緑	青	紫外
對應する色 (即ち覆われた色)	緑	青	赤	黄	無色

深い色 ← → 浅い色

助色團(Auxochrome group) 色原體は色が浅く、且つ纖維に對する染着性を缺くものである。そこで染料としての資格を備えさせるためには色を深くし、且つ染着性を與える原子團が必要となつてくる。この原子團を助色團という。助色團は反應性を有することが必要であつて、水酸基  $-OH$ , アミノ基  $-NH_2$ , スルホン基  $-SO_3H$ , カーボキシル基  $-COOH$  等がこれに屬する。

染料の解剖 染料を解剖してその構成要素を示すと次のようである。



かような染料は染料中間物と種々の藥品とを用いて、數段の化學變化を行わせて始めて出來上るものである。

リウコ化合物(Leuco compound) 染料を還元して發色團の形を變えるか無色の物質となる。これをリウコ化合物という。(Leuco=white) 例え

藍(Indigo)を還元すると藍の發色團  $>C=C<$  が變じて  $>C-C<$  となり白藍(Indigo white)となる。これを酸化すれば元の發色團を復活して有色の青藍となる。

## 2. 染料の化學的分類

染料を發色團または色原體を基礎として分類する方法であつて、染料の學術的研究並びに合成製造の方面に役立つ分類法である。染料を化學的に分類すると次の13種となる。

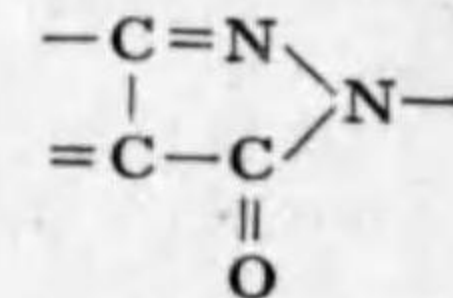
(1) ニトロ染料 ニトロ基  $-NO_2$  を有するもの。酸性染料に屬し、黄色のものが多い。ピクリン酸, ナフトールエローS等。

(2) ニトロソ染料 ニトロソ基  $-NO$  を有し、緑色の媒染染料が主である。例えレゾルシングリーン  $C_6H_2(NO)(OH)(NO)(OH)$

(3) アゾ染料 アゾ基  $-N=N-$  を有し、種類頗る多く重要なものが多い。例えクリソイヂン(鹽基性), フーストレッドA(赤色の酸性染料) リトールレッドR(レーキ用), ナフトールAS染め(不溶性), コンゴレッド(直接染料)等は代表的のアゾ染料である。

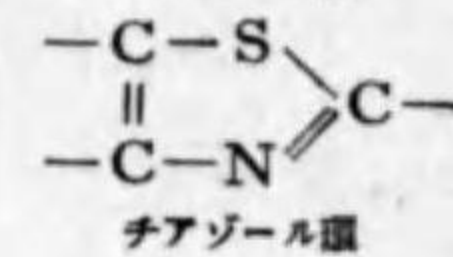
(4) スチルベン染料 スチルベン  $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$  の形を有するものであつて黄色の直接染料が多い。

(5) ピラゾロン染料 ピラゾロン環を發色團とする。黄色又は赤色で、酸性染料及び酸性媒染染料が多い。



ピラゾロン環

(6) チアゾール染料 チアゾール環を發色團とする。ブリムリン染料ともいう。



チアゾール環


(7) カーボニウム染料 カーボニウム基  $R-C-R'$  を有す。オーラミン, マラカイト・グリーン, フクシン(マゼンタともいう), メチル・ヴァイオレット, エオシン, ローダミンB等。フェノールフタレインもこれに屬する。

(8) キノンイミン染料 キノンイミン  $NH=C_6H_4=O$  を有するもの。メ



チレンブリウ、アニリンブラック等。

(9) 硫化染料 硫化基  $-S-S-$  を有し木綿染に用いる安価な染料。

(10) キノリン染料 キノリン  を有するもの。

(11) アクリヂン染料 アクリヂン環  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ CH \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$  を有する。

(12) アンスラキノン染料  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$  を有す。アリザリン等の重要なものがある。アンスラキノン系の建築染料は**インダンスレン染料**とも稱し、堅牢無比な高級染料として重要である。

(13) インヂゴイド染料 インヂゴ(藍)の構造を有するもの。

### 3. 染料の染色的分類

染料はまた染色の實用上から次のように分類される。

(1) 酸性染料 酸性染料は酸基 ( $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ) を有して、酸性の染浴で羊毛に直接よく染まるもの。

(2) 鹽基性染料 鹽基性染料はアミノ基 ( $-NH_2$ ) を有し、中性又は弱アルカリ性の染浴で絹に最もよく染まるもの。

(3) 直接染料 直接に木綿に染まるもの。

(4) 媒染染料 媒染剤を用いると染着するもの。

(5) 建築染料 還元して水に可溶性となして染めるもの。

(6) 硫化染料 硫黄を多量に含む染料で、木綿を染めるもの。

(7) ピグメント染料 繊維の上で水に不溶の染料(顔料)を造らせるもの。

(8) 顯色染料 直接染料の一種で、染着後にジアゾ反応により色調を變化させて得るもの。

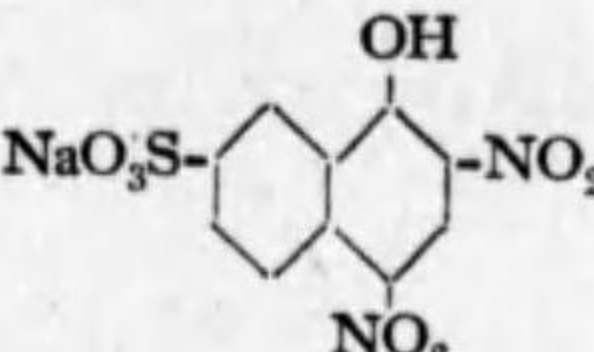
(9) 油溶染料 水に難溶で油脂の着色に用いる。アニリン・エロー、スーダン I (黄色)、スーダン III (赤色) 等。

(10) 醋酸絹絲染料 水に難溶で、水中懸濁又は乳濁状態で醋酸人造絹絲によく吸収されるもの。アンスラキノン染料等。

### 4. 染料各論

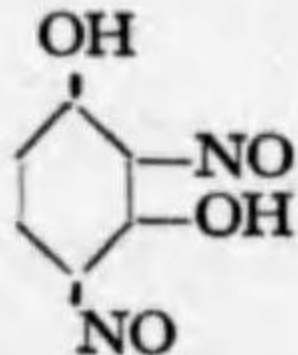
染料の種類は非常に多く、市場で取扱われているものだけでも 1500 種以上に昇つている。こゝには代表的の染料を掲げるに止める。

#### (1) ニトロ染料

ナフトール・エロー  (1-ナフトール-2,4-ジニトロ-7-スルホン酸)

羊毛及び絹の染色に廣く用いられ、また食料品の着色にも用いられる。この染料は 1-ナフトール-2,4,7-トリスルホン酸に硝酸を作用させて 2-及び 4-の  $-SO_3H$  を  $-NO_2$  で置換して造る。

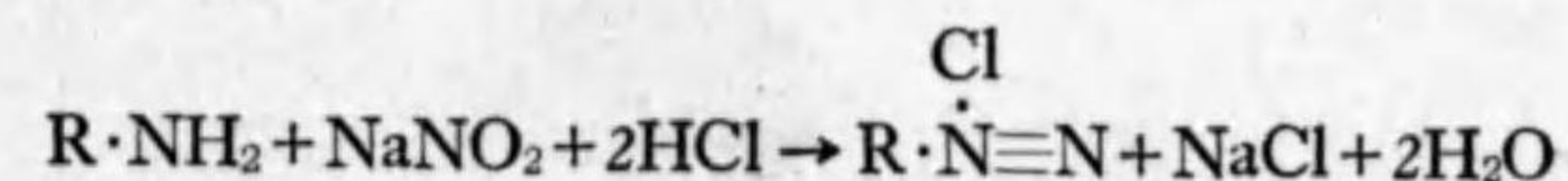
#### (2) ニトロソ染料

ソリッド・グリーン  (ジニトロソ・レゾルシン) この染料はレゾ

ルシン  $C_6H_4(OH)(OH)$  に亞硝酸  $HONO$  を作用させて得られ、木綿の媒染染料となり、またレーキとする。

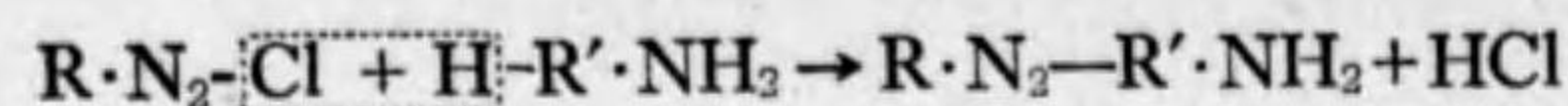
(3) アゾ染料 製造法が比較的簡單で、合成染料の過半を占め、工業的に極めて重要な染料である。アゾ染料を合成するにはジアゾ化とカップリングとの 2つの反応が應用される。

**ジアゾ化 (Diazotisation)** 芳香族アミンに鹽酸を加え  $0^\circ C$  附近で亞硝酸ソーダを作用させると、**ジアゾニウム鹽**  $R \cdot N_2Cl$  が得られる。この反應をジアゾ化と稱する。

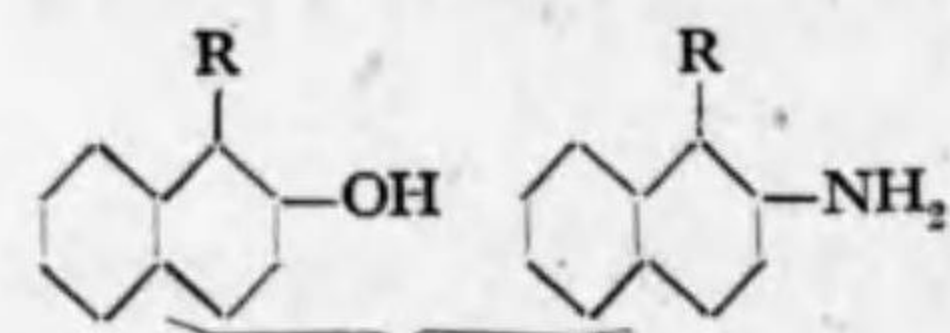
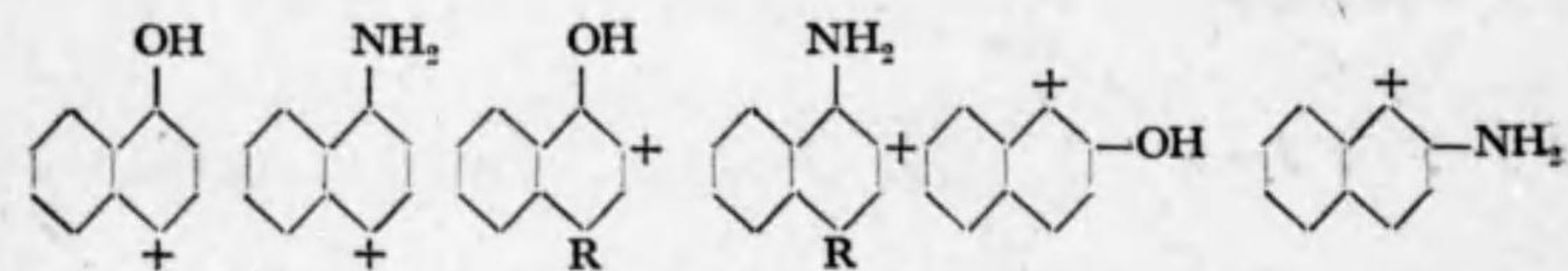
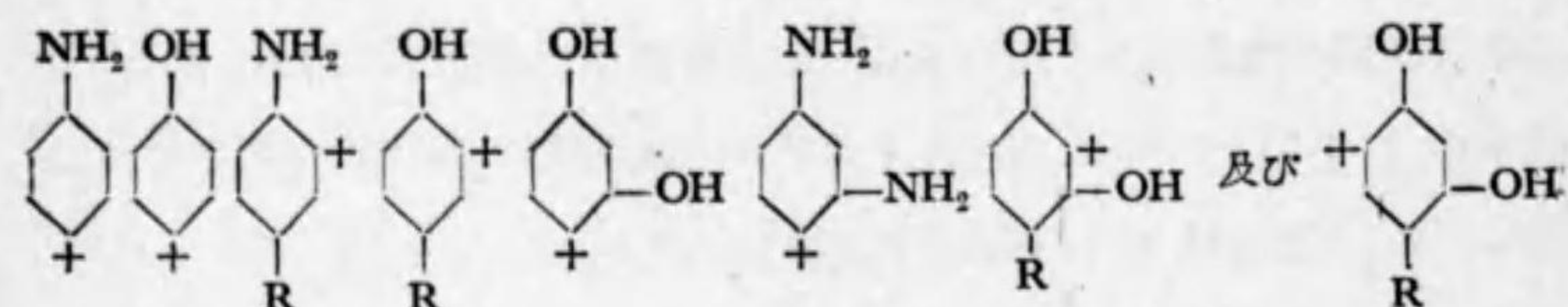


**カップリング (Coupling)** ジアゾニウム鹽(ジアゾ成分)に芳香族アミン又はフェノール類(カップリング成分)を作用させてアゾ染料を得る反應をカップリングという。

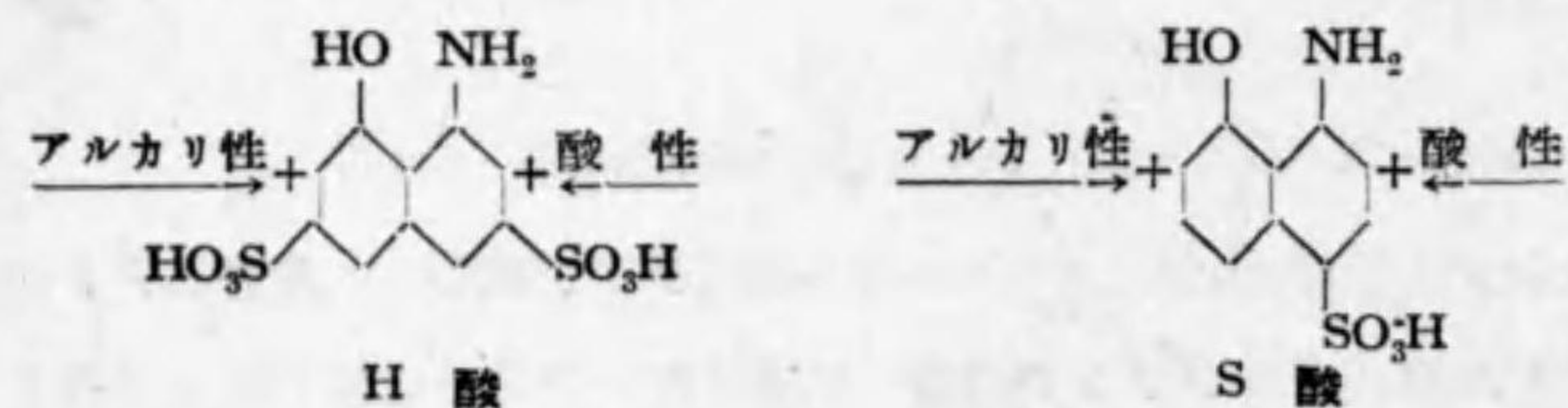
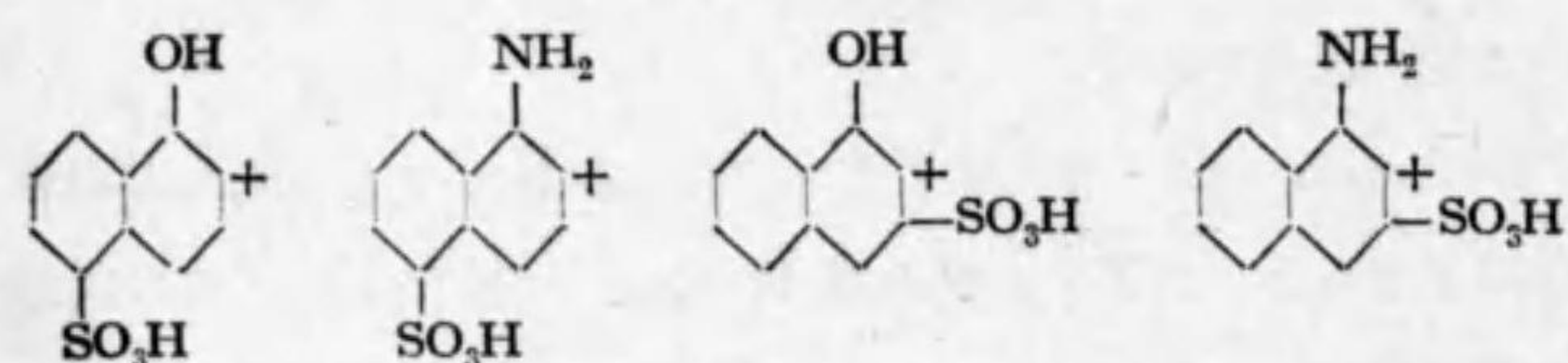




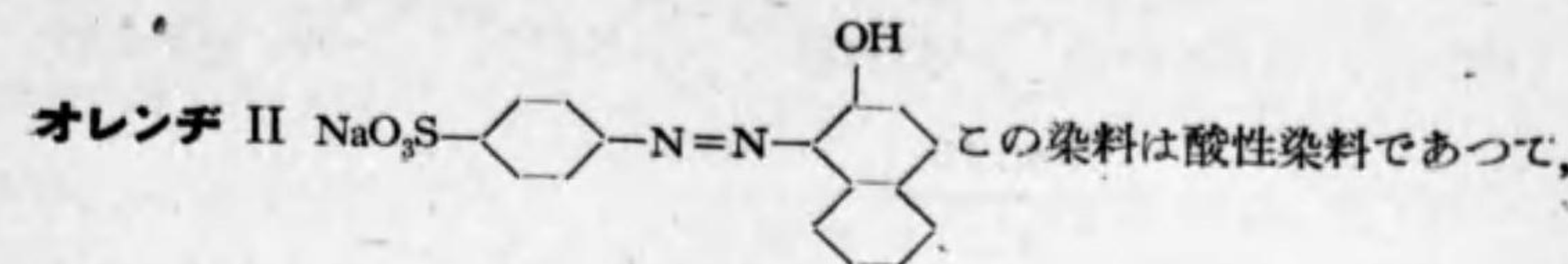
**カップリングの法則** カップリング成分の芳香核にアゾ基が導入される場合にアゾ基の入る位置は定席に指定されている。これがカップリングの法則である。種々なるカップリング成分（アミン類及びフェノール類）にアゾ基の入る位置を + 記号で示して見ると次のようである。但し、R は他の置換基で塞がれている場合を示す。



カップリング不能

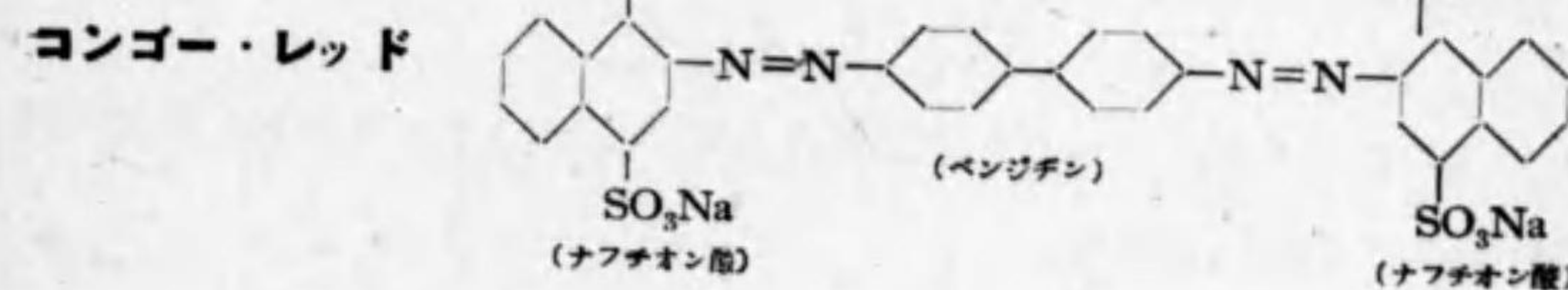
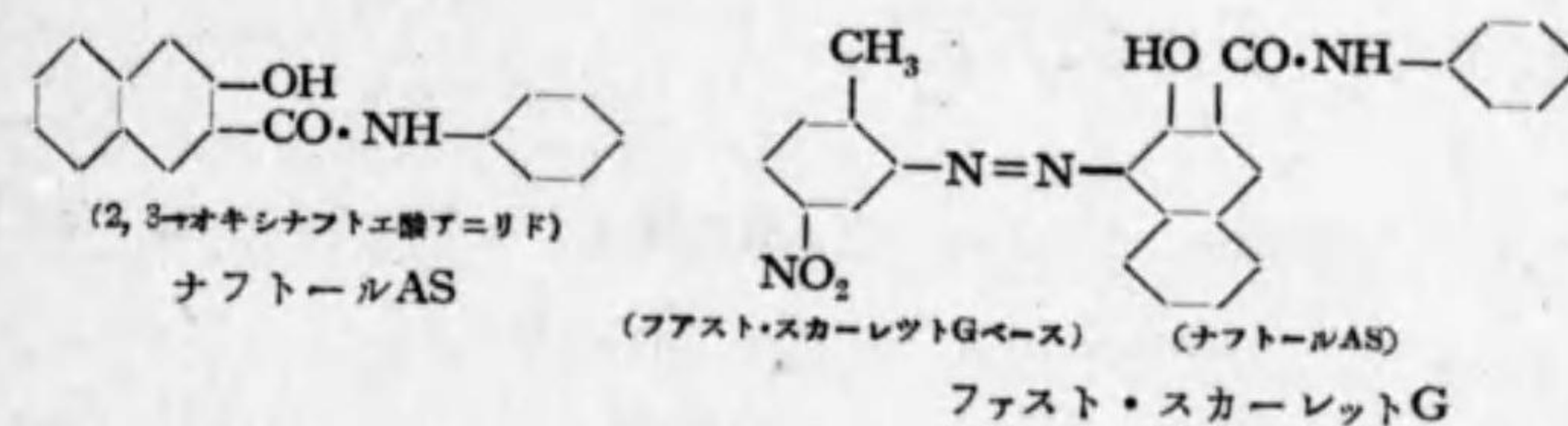


**アゾ染料の例** 次にアゾ染料の例を示す。



スルファニル酸 HO3S-C6H4-NH2 をジアゾ化し、これに  $\beta$ -ナフトールをカップリングして得られる。

**ナフトール AS 染め** 木綿、人絹等の繊維に堅牢な不溶性アゾ染料を生成させるものである。繊維をナフトール AS 類で下漬した後ジアゾ化合物を作用させるとナフトール AS 染めができる。ナフトール AS 類には多くの種類があるが普通は 2, 3-オキシナフトエ酸アニリド類である。

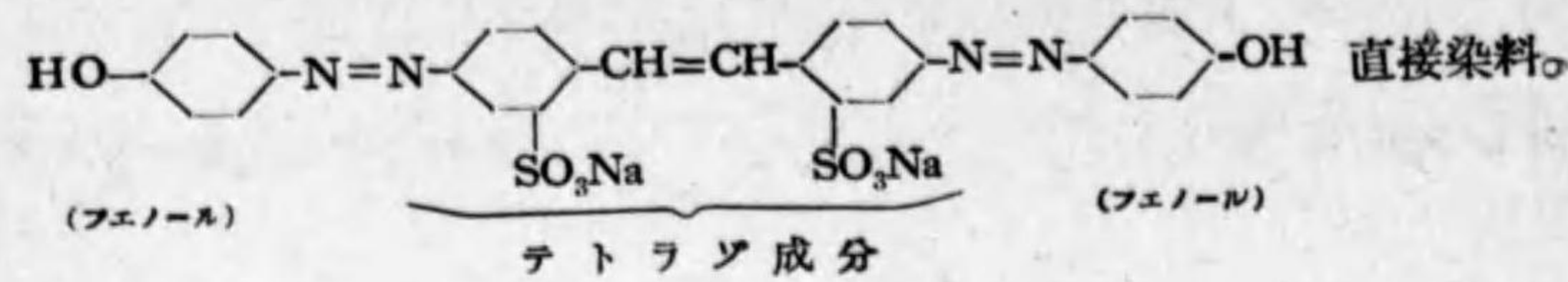


これは直接染料であつて、ベンジチン H2N-C6H5-C6H5-NH2 の2個のアミノ基をジアゾ化（テトラゾ化）し、これにナフトチオン酸をカップリングして得られる。

(4) **スチルベン染料** これはスチルベン C6H5-CH=CH-C6H5 の形を有する染料である。

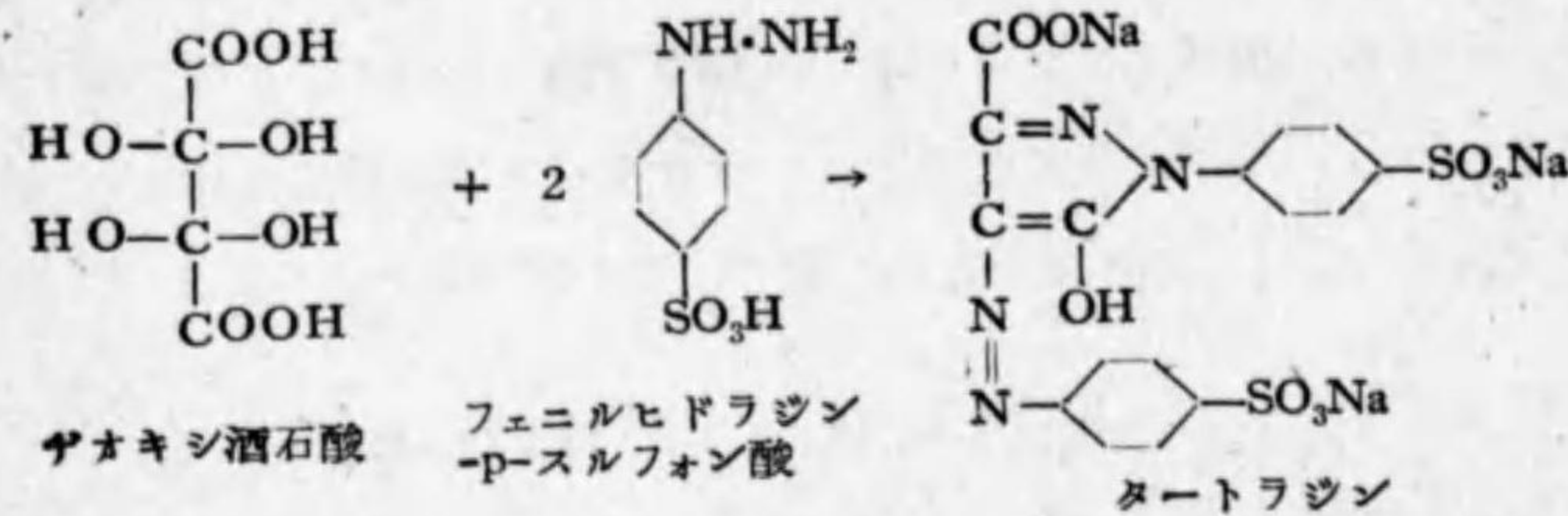
**ブリリアント・エロー**





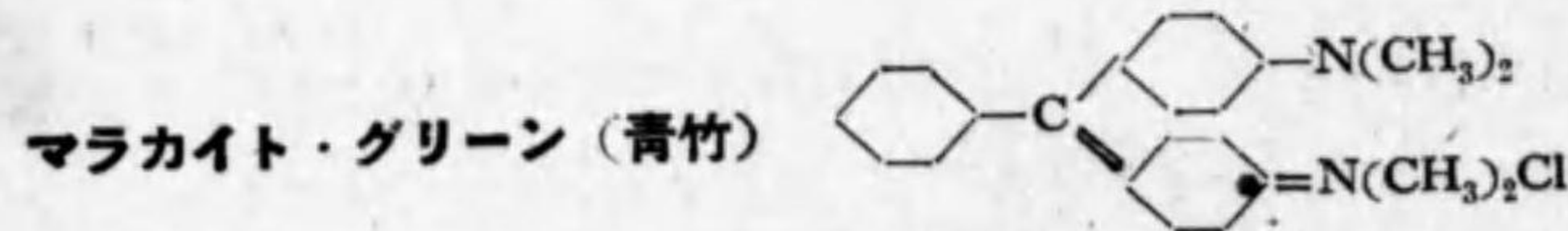
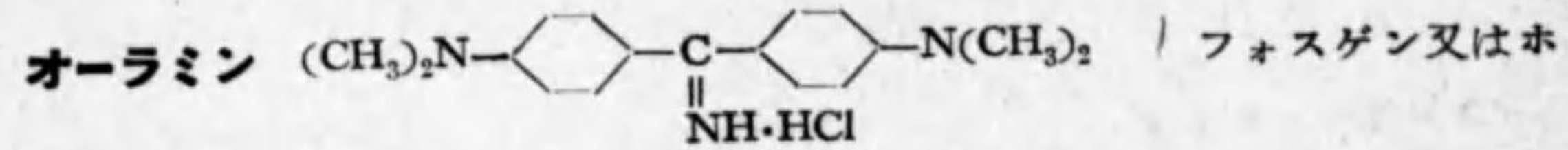
(5) **ピラズロン染料** ピラズロン環を有するもの。

**タートラジン** 黄色染料で日光に堅牢である。羊毛及び絹を染めるに用い、又寫眞用黄色濾光障の色素として用い、又飲食物の着色に用いる。

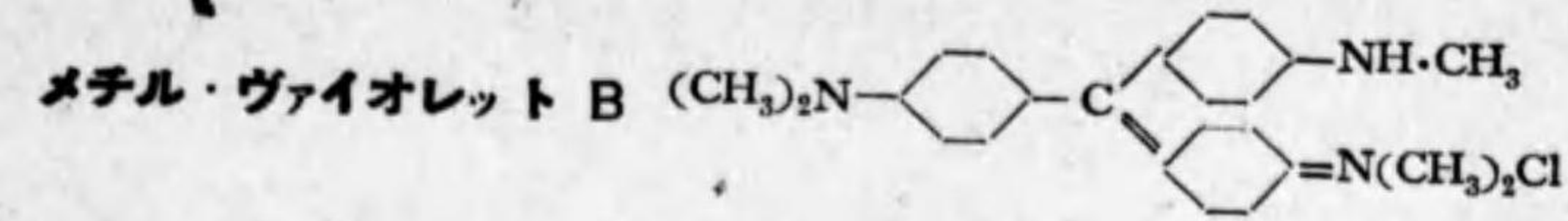


(6) **チアゾール染料** チアゾール環を發色團とするものであつて、ブリムリン、クロラミン・エロー、チオフラビン T 等がある。

(7) **カーボニウム染料** カーボニウム基  $\text{R}-\text{C}^+-\text{R}'$  を有する染料。



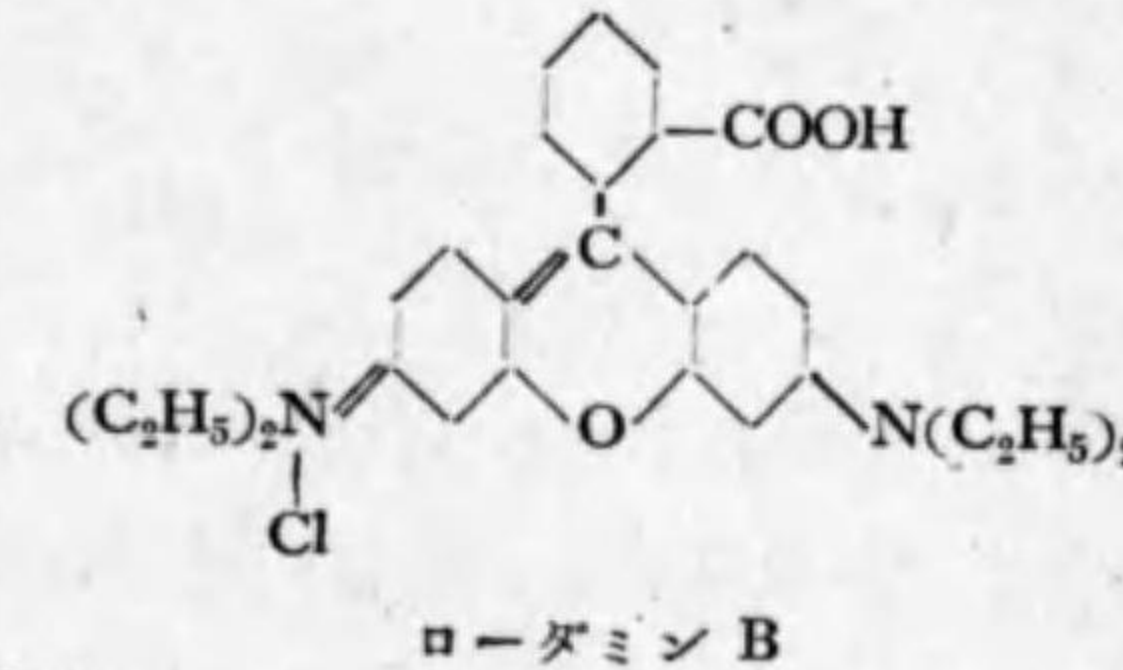
トリフェニルメタン染料の一種で、ベンズアルデヒド1分子とジメチルアニリン2分子を鹽酸又は硫酸の存在で縮合させてリウコ鹽基を造りこれを過酸化鉛で酸化して染料とする。絹、木綿、食料品等の染色に用いる。



ジメチルアニリンを原料として、酸化剤、觸媒等と共に熱してつくる。堅牢ではないが美麗、安價であるから多量の需要がある。印刷インキ等にも広く用いられる。

**ローダミン B** ローダミン類は無水フタル酸と m-アミノフェノール類との縮合によつて造られる。美しい紅色を興えるので各方面に広く用いられる。高價であるが堅牢度は低い。

(8) **キノニン染料** キノニンイミン  $\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$  を有するもの。



(9) **硫化染料** 芳香族ニトロ化合物、アミノ化合物等を多硫化ソーダと共に熱して得られる染料であつて、合成が容易で、安價で、而も堅牢であるから多量に造られている。硫化染料は黒色が最も多く、赤色と美紫色とは得られていない。

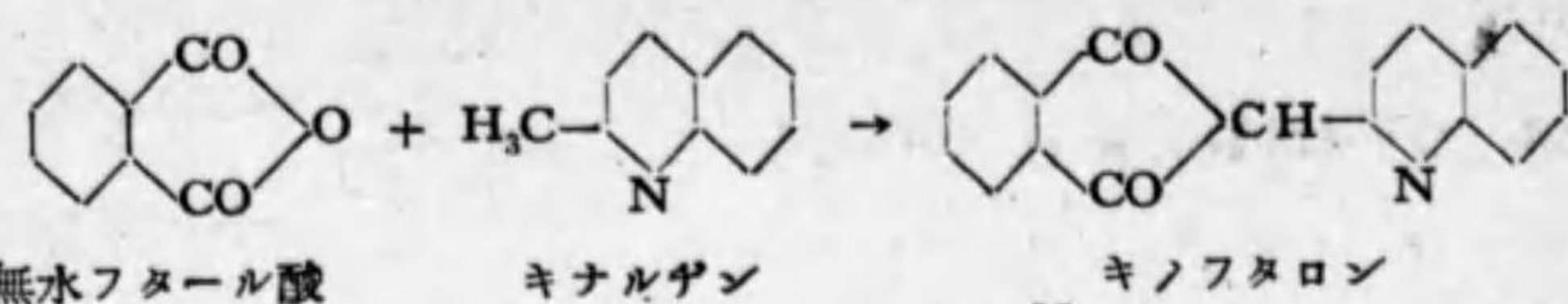
**アニリン・ブラック** 鹽酸アニリン  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  の酸化重合によつて生成する水に不溶性の黒色染料であつて、繊維の上で酸化して生成させる酸化染料である。木綿の黒染めに用いられ、安價で而も堅牢に染まる。

**サルファー・ブラック T** 2, 4-ジニトロ・フェノールを多硫化ソーダと水と共に熱して造る。黒色硫化染料の代表的のものである。

(10) **キノリン染料**

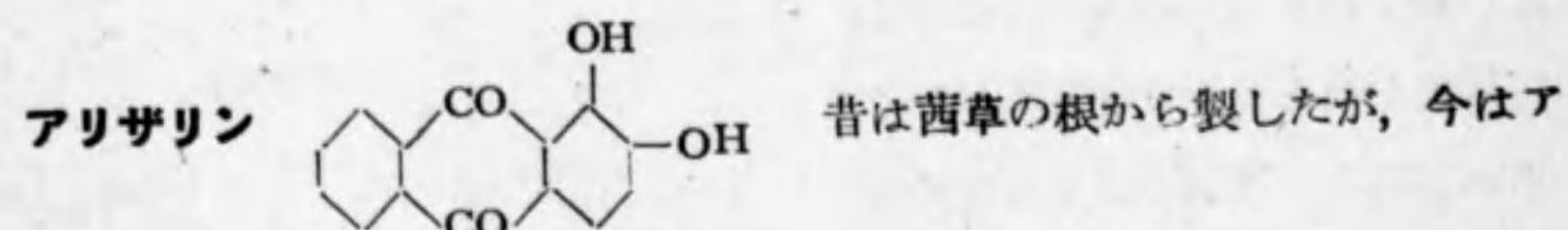
**キノリン・エロー** 無水フタル酸とキナルヂンとを結合させて得られるキノフタロン(水に不溶)をスルホン置換すると水溶性のキノリン・エローが得られる。



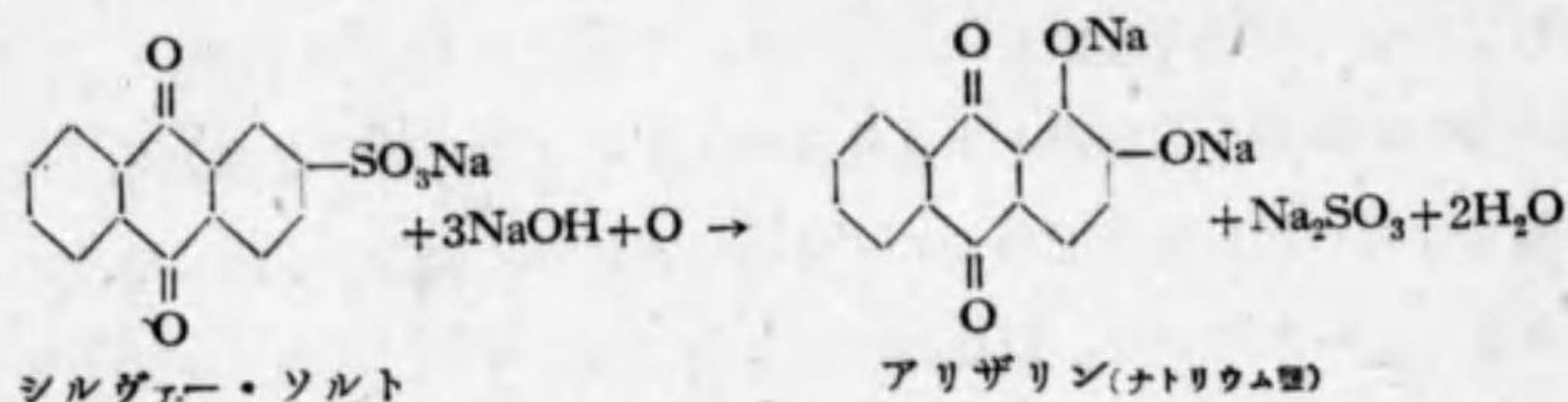


(11) **アクリジン染料** アクリジン環  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ / \backslash \\ CH \end{matrix} C_6H_4$  を有するもので、アクリジン・オレンジ NO, アクリジン・オレンジ R 等がある。

(12) **アンスラキノ染料** アゾ染料と共に合成染料中で最も重要な染料である。



スラセンを酸化して得られるアンスラキノンから合成して造る。即ちアンスラキノンにスルホン置換してアンスラキノン-2-スルホン酸ソーダ(シルヴァー・ソルト)を造り、これに苛性ソーダを加え、酸化剤として鹽素酸ソーダ又は硝酸ソーダを加え、オートクレーブ中で  $180^{\circ}C$  に約 48 時間加熱するとアリザリンのナトリウム鹽が得られる。



アリザリンは堅牢な媒染染料であつて、媒染剤の種類によつて染色が異なる。例えば媒染剤としてアルミニウム鹽を用いれば赤色となり、錫鹽を用いれば紫色となる。

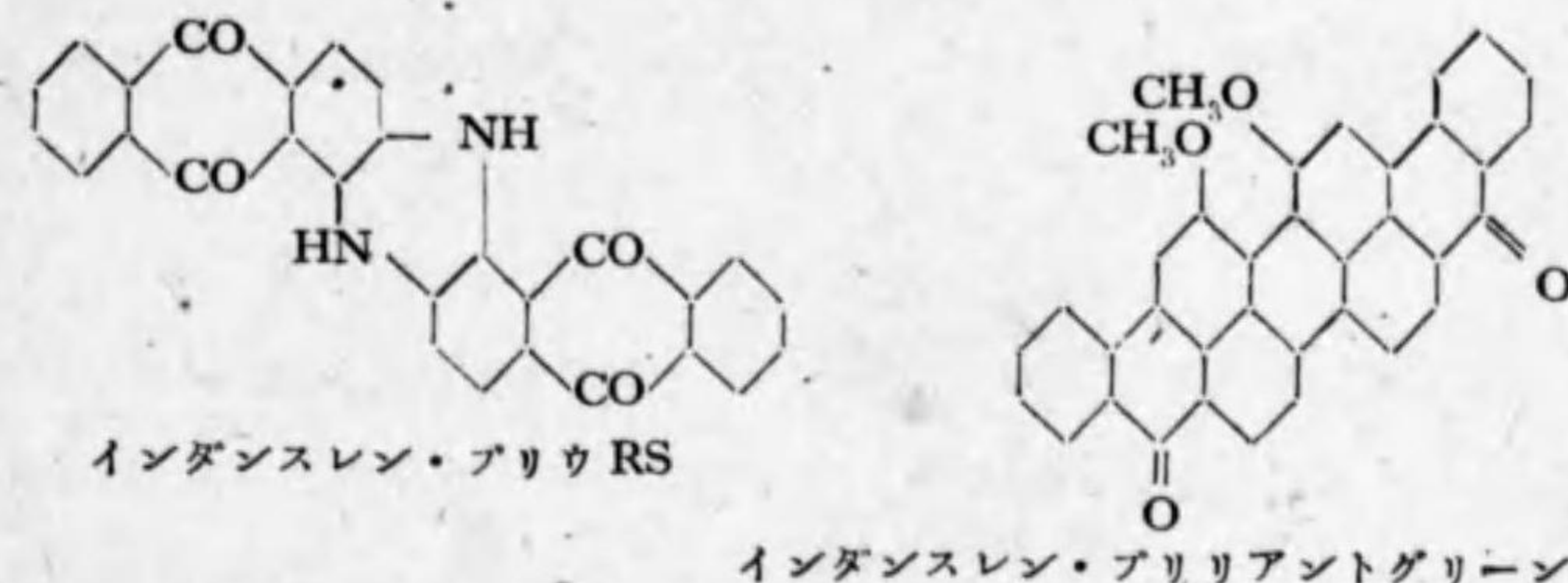
アリザリンは木綿を堅牢な赤色に染める場合に甚だ多く用いられ、これを**トルコ赤**(Turkey red)と稱している。アリザリンはまた赤色レーキ用としても堅牢優秀なものである。

**インダンスレン染料** アンスラキノン系の建染染料中最高の堅牢度を有す

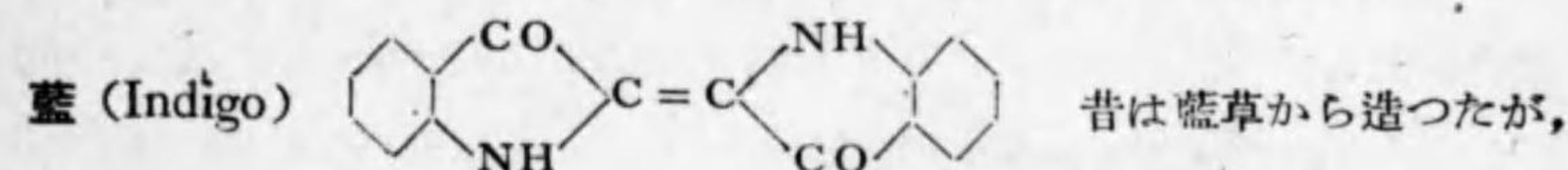
るものをインダンスレン染料と稱し、高級染料として極めて重要である。

インダンスレン染料にはインダンスレン・プリウ RS, インダンスレン・プリリアントグリーン B その他種々のものがある。

**インダンスレン・プリウ RS** この染料は  $\beta$ -アミノ・アンスラキノンをカリ熔融して造られる。

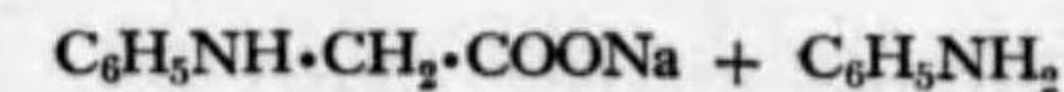
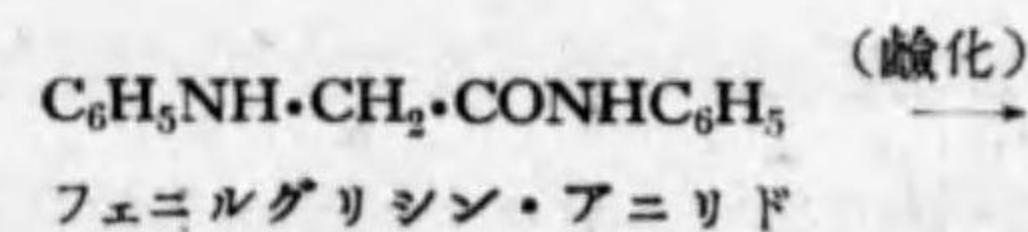
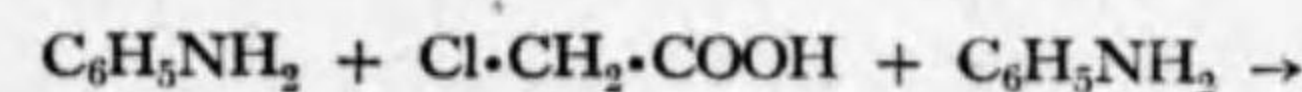


(13) **インデゴイド染料** 多くは建染染料で藍が代表的の例である。



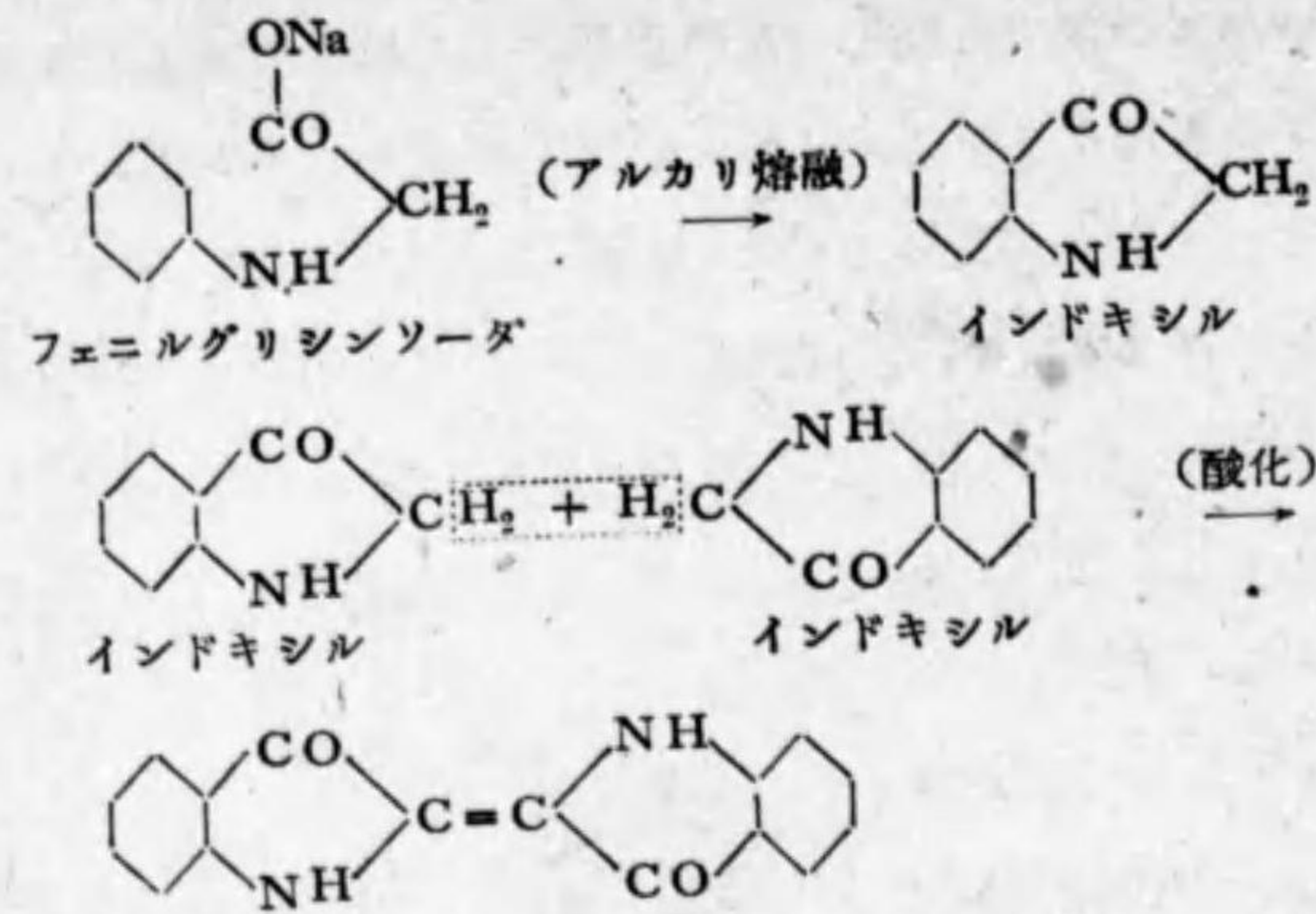
今はアニリンを用いて多量に合成している。藍は堅牢な青色の建染染料であつて、極めて多量に製造されている。

**藍の合成法** 藍の合成法としては**ホイマン**(Heumann)の方法が専ら行われている。即ちアニリンにモノクロル醋酸を作用させフェニルグリシン・アニリドを造りこれを鹼化してフェニルグリシンソーダとなし、アルカリを加えて熔融するとインドキシルとなる。これを水に溶かして空気を通すとインデゴが沈澱する。



1) 芳香核が密接して積み重ねられた構造を有するものは堅牢度が大きい。





#### 第4節 染色

1. 染色の原理 染料が繊維に染着する機構を考察して見ると次の三つの場合がある。

- (1) 染料が繊維と化合する場合
- (2) 染料が繊維の中に溶解する場合
- (3) 染料が繊維の表面に吸着する場合

しかしながらこれらを明確に区別することは困難であつて、繊維の性質と染料の性質とによつて染着性が異なるのである。いずれの場合でも染料が繊維に染着する階程としては、染料が先ず繊維の表面に吸着して然る後に溶解、化合等を起すか、または吸着のみで終るのである。

2. 繊維の染着性 繊維が動物性であるか植物性であるかによつて染着性は著しく異なる。

(1) 羊毛、絹 これらの動物性繊維は蛋白質である。蛋白質はアミノ基の部分と酸基の部分とを有し、両性であつて酸とも塩基とも結合し得る。従つて動物繊維は酸性染料とも塩基性染料とも化合して良く染り、且つ丈夫に染着するものである。

(2) 木綿、麻、人造絹絲、ステープルファイバー これらの植物性繊維はその本體が纖維素である。纖維素は中性の物質(多價アルコール)であつて他の物質と化合する力が乏しいから染着性が悪いのである。そしてこの場合には染料が繊維の中に溶け込んで行く場合が多い。

3. 媒染劑 (Mordant) 染料が繊維に直接染着しない場合に適當な藥品を用いて繊維に染着性を與える。かような藥品を媒染劑という。媒染劑は繊維に對してもまた染料に對しても結合力のあるものであつて、これが媒介となつて染料が繊維に染着するのである。

媒染劑には酸性媒染劑としてタンニン酸、ロート油(181頁)等があり、又鹽基性媒染劑として明礬、クロム酸カリ、硫酸鐵等の金屬鹽類から生成させる金屬水酸化物(繊維の上で沈着させるもの)がある。

4. 染料の種類と染浴 染色を行うには染料の種類と繊維の種類に應じて適當な染浴を造らねばならない。

(1) 酸性染料 これはナトリウム鹽となつてゐるのが普通である。これに酸を加えると染料が酸となつて遊離して染着する。酸性染料は硫酸又は醋酸を加えた酸性の染浴で動物性繊維に直接に染まり、殊に羊毛に一番よく染まる。酸性染料は鹽基性染料よりも堅牢度が大である。

(2) 鹽基性染料 色調は鮮麗であるが、日光、洗濯等に對して堅牢度が小である。染色の場合には中性又は弱アルカリ性の染浴で絹及び羊毛に直接染着し、殊に絹に對して最もよく染着する。木綿(または人絹、スフ)を染める場合には最も普通にはタンニンとアンチモンの媒染を施す。即ち先ずタンニンの浴の中に浸し、次いで吐酒石即ち酒石酸カリアンチモン  $\text{COOK} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}(\text{SbO})$  の溶液に浸し水洗して後、醋酸で酸性にした染浴で染める。

(3) 直接染料 これは中性又はアルカリ性の染浴で直接木綿に染まるものである。助劑として炭酸ソーダ、食鹽などを加えた染料溶液に木綿を浸し



て煮沸すれば染まる。染色法は簡単であるが堅牢度が良くない。直接染料はビスコース人造絹絲及びステープル・ファイバーにも用いられ、また羊毛及び絹にも染まる性質がある。

(4) 硫化染料 硫化染料は硫化ソーダで還元するとリウコ化合物となつて繊維に染まり、後空気で酸化して本来の染料に復する。染色のとき炭酸ソーダ等の強アルカリ性の染浴で加熱する必要があるので、木綿を染める場合にしか用いられない。硫化染料は一般に安価で堅牢な染料であるから多量に使用される。硫化染料を用いる染色には黒染が多い。

(5) 媒染染料 直接には繊維に染まらないものであつて、豫め繊維内にクロム、鐵、アルミニウムなどの水酸化物を沈着させ、これを染料溶液に浸し、兩者を結合させて水に不溶のレーキを繊維上に造らせるのである。

普通には繊維をまず鹽化クロム等の溶液に浸し、次いで重炭酸ソーダ等のアルカリ溶液に浸して水酸化物を沈着させ、後染料溶液で染色する。各種の媒染剤を用いて絹、羊毛、木綿等を染色することができる。媒染染料は染色の方法が面倒であるが、堅牢度が甚だ大である。

(6) 建染染料 建染染料は水に不溶の染料(顔料の一種)であるがこれを還元してリウコ化合物とすればアルカリに溶けて繊維によく染まり、後空気にふれて有色の染料(顔料)となる。木綿、羊毛、人絹等に應用され、色調鮮麗、堅牢度高く、染料中最も優秀なものである。インヂゴ、インダンスレン等がその代表である。

建染染料は醱酵法又はハイドロサルファイト等の還元剤で染料を還元し、これに繊維を浸して吸収させ後酸化すれば染着する。醱酵法で還元を行うのは細菌の作用によるのであるが手数を要するので餘り行われぬ。

(7) ビグメント染料 これは染料の原料となる成分を繊維に吸収させ、繊維上で染料を生成させるものである。木綿や絹子などの黒染めに行われるアニリンブラックはアニリンソルトを繊維に吸収させた後重クロム酸ソーダ

等で酸化して繊維上でアニリンブラックを生成させるのである。

また木綿に堅牢な染色を興えるナフトールAS染はナフトールを繊維に吸収させ、後チアゾ化合物をこれに作用させて繊維上でアゾ染料を生成させるものである。

## 5. 染色の操作

準備操作 紡織繊維に染色を施すには先ず準備工程として(1)石鹼やアルカリなどを用いて精練を行い、(2)必要に応じて過酸化水素、オゾン、亞硫酸ガス又は晒粉などを用いて漂白した後に種々の手段によつて染色を行うのである。

染色操作 染色操作の型式を大別すると次の2種となる。

- (1) 浸染 織物や絲などを染浴に浸して一様に染める法。
- (2) 捺染 染料で模様を捺印して染める法。

浸染又は捺染を實地に行うには目的によつて種々の手段がある。それらの主なものをあげると次のようである。

[A] 無地染 無地染は絲や織物などを単色に染める方法であつて、単色染とも稱せられる。無地染には次のような染め方がある。

- (1) 浸染 染料中に材料を浸して染める。
- (2) 機械捺染 印刷機械のような機械を用いて刷染する。
- (3) 霧吹染 霧吹で吹付けて染める。ぼかし染めを行うに都合がよい。
- (4) パッディング染(Padding) パッディング機と稱する(ロールを並べた製紙機械のような)機械を用い、長い織物をロールの間を通しながら順次染浴に浸し、ロールの間で絞つて、ロール上で乾燥し、次に蒸気で加熱して染附ける。これらの操作は1組の機械で行われる。アニリンブラックで綿繻子を黒色に染めるときなどにこの方法が行われる。

(5) 扱染 扱染を行うには糊塗料と染液を混ぜた泥状物を塗布し、乾燥、蒸熱して染める。



(6) **引染** 引染を行うには冷染液を刷毛で塗つて、乾燥、蒸熱する。

[B] **模様染** 數種の色相を染め出す方法であつて、多色染ともいう。模様染には次のような染め方がある。

(1) **機械捺染** 銅製凹型のロールを用いて、恰も印刷を行うのと同様にして形附をなし、乾燥、蒸熱、水洗する。モスリン(メリンス)の友禪染、綿布の更紗染、南洋輸出向のサローン等がこれである。

(2) **ブロック染** (Block dyeing) これは木、ゴム、金属等の凸版を用いて染液で印刷する方法である。

(3) **形附染** (型置捺染) 澁紙又は金属の薄板に模様を切り抜き、これを織物地の上に置いて染液を塗布して染める。

(4) **防染** 織物に染液のしみ込まない糊で模様を型附して染液に浸すと、型附した部分だけ染色されずに残る。この方法が防染である。

(5) **絞染** 織物の小部分を麻糸でくくつて染液に浸すとその部分だけ防染されて絞染となる。

(6) **抜染** 無地染を行つたものに脱色剤を含む糊で型置して、乾燥、蒸熱して模様を抜く。これが抜染である。

(7) **描染** 友禪ちりめん、江戸褌等の高級品は筆で模様を描く。

## 第19章 紡織纖維

### 第1節 天然纖維

**紡織纖維の分類** 糸又は織物を製するに要する纖維状物質を紡織纖維という。羊毛、絹等の動物纖維、木綿、麻、人造絹絲、ステープル・ファイバー等の植物纖維がその主なものである。

紡織纖維を分類すると次の4種となる。

- |          |                              |        |
|----------|------------------------------|--------|
| (1) 動物纖維 | 羊毛, 山羊毛, 駱駝毛, 絹絲等            | 主成分蛋白質 |
| (2) 植物纖維 | 木綿, 大麻, 亞麻, マニラ麻等            | 纖維素    |
| (3) 人造纖維 | ビスコース人絹, スフ                  | 再生纖維素  |
|          | ラニタール, シルクール                 | 再生蛋白質  |
|          | ナイロン, カネビヤン                  | 合成纖維   |
| (4) 礦物纖維 | 石棉(珪酸マグネシウム), ガラス纖維, 金絲, 銀絲等 |        |

#### 1. 羊毛

**羊毛** 各種の羊の毛を洗滌して用いる。羊毛採取用の羊を綿羊と稱する。綿羊には種類が甚だ多く従つて羊毛の品質も多様である。羊毛の産地で有名なのはオーストラリア及び南米アルゼンチンである。

**羊毛の精練** (Wool scouring) 綿羊から刈り取つたまゝの羊毛には土砂、塵埃、脂肪質、その他汗の乾燥したものなどが附着して、これらの夾雜物の量は50%以上にも及んでいる。羊毛を精練するには石鹼や炭酸ソーダの稀薄溶液などを用いて洗滌するのである。この場合には羊毛に脂肪質等が附着しているから弱アルカリ性の液を用いても羊毛の質を害することはないのである。

羊毛の洗滌液から**羊毛蠟** (Wool wax) (コレステロールのエステル等の蠟質が主成分である) を回収し、これを精製したものを**ラノリン** (Lanolin) と稱して、膏藥、化粧品などに應用する。ラノリンは特に皮膚に吸収され易い性質を有している。羊毛蠟を







稱する。

**セリシン定着** 近來は生絲をホルマリン、クロム鹽などで處理してセリシンを定着させた纖維も造られるようになった。外觀が羊毛などに類似して特殊の織物などに使用することができる。セリシンを定着すればその損失が救われまた纖維が丈夫なものとなる。

**絹の物理的性質** 絹の纖維は極めて細いものであつて直徑  $12\mu$  内外である。絹の乾燥強度は生絲の場合約  $50\text{ kg/mm}^2$ 、增量絹の場合約  $12\text{ kg/mm}^2$  である。人造絹絲の太さは普通  $15\mu$  内外 (乾燥強度約  $15\text{ kg/mm}^2$ ) であるが、近年は絹より細いものも造られている。

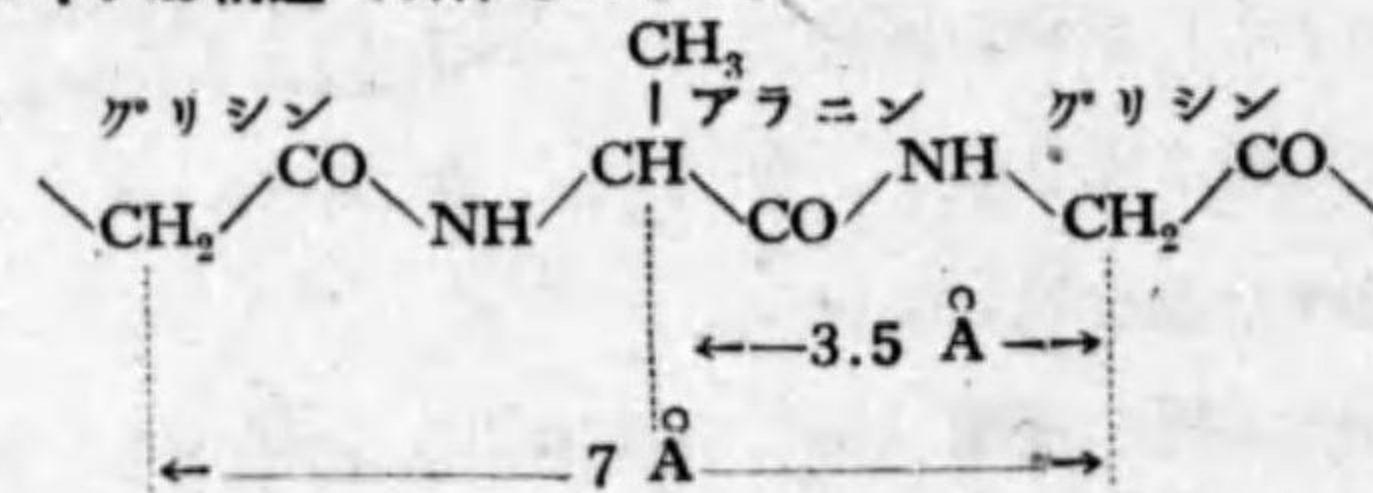
**絹の化學的性質** 絹の化學的性質をあげると次のようである。

(1) **絹の本質** 絹の纖維は**フィブロイン**と稱する蛋白質であつて、その化學的性質は羊毛に類似している。但し絹は硫黄を含んでいない。

**フィブロイン (Fibroin)** これは絹の本質をなす蛋白質であつて、その元素組成は大約  $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{N}_{10}\text{O}_{12}$  である。蠶は桑の葉を食べてその蛋白質を分解して各種のアミノ酸となし、それらのアミノ酸のうちに必要なアミノ酸を必要量取つてフィブロインを組み立てる。フィブロインは主としてグリシン  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$  とアラニン  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$  とより成り、その他チロシン等のアミノ酸を含んでいるがシスチンを含まず従つて硫黄が含まれていない。

1) **デニール (Denier)** 生絲、人絹等の太さを表わす言葉で、長さ 9000 m の絲の重量を g 数で示したもの。單絲の場合生絲は 1.5 デニール内外で、人絹は 1.5~3.5 デニール内外である。

2) **フィブロインの構造 (引伸したもの)**



(2) **アルカリの作用** 絹は蛋白質であるからアルカリに弱いではあるが羊毛程弱くはない。例えば 5% の苛性ソーダ溶液で煮ると羊毛は 1~2 分間で溶けるが、絹は普通 10 分以上でないと溶けない。

(3) **絹の耐酸性** 絹は酸に強いが羊毛程強くはない。無機酸や汗などは絹を害する。醋酸は絹に無害で、絹の光澤を良くし、絹鳴りを與える。

**再生絹絲** 屑絲、屑繭等を酸化銅、酸化ニッケル等のアンモニア溶液に溶かし、これを紡糸して纖維狀に凝固させたものが再生絹絲である。

### 3. 木綿

棉植物は高さ 1 m 位の 1 年生植物である。棉植物の種子の表皮細胞が毛狀に延長密生したものを**棉花**と稱し、棉花をロールの間に通して種子を除いたものを**繰棉**という。棉の主産地は米國、印度、エジプト等である。

**木綿の物理的性質** 綿纖維は中空扁平狀で、撚れのある纖維であつて、長さは 20~40 mm ある。綿の纖維は長さが適當で且つ撚れがあるために紡績して絲にすることができるのである。

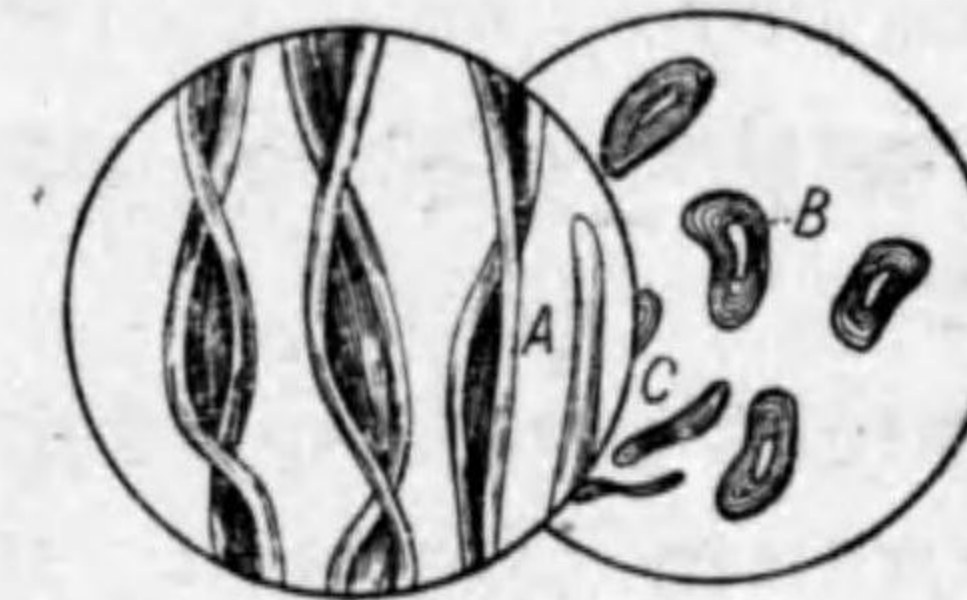
**木綿の化學的性質** 木綿の化學的性質をあげると次のようである。

(1) **木綿の本質** 木綿は纖維素であつて、動物纖維と異なり窒素を含まず、燃やしても悪臭を發しない。又燃え方が比較的迅速である。

(2) **木綿の染着性** 木綿は纖維素であるから染料などと化合し難く、従つて染まり難い。

(3) **木綿の耐アルカリ性** 木綿は動物纖維とは反對に、アルカリに強く酸に弱い。

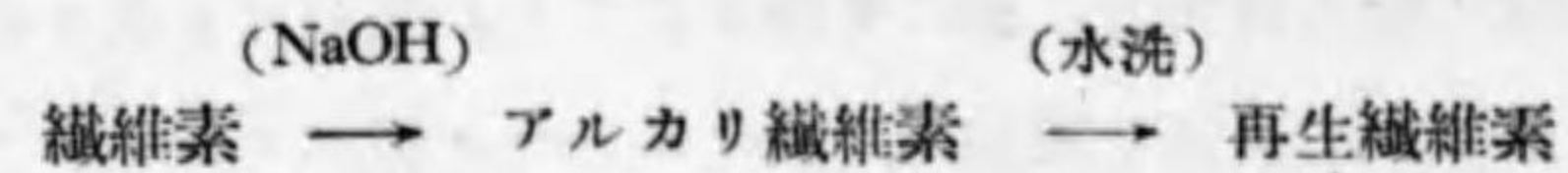
(4) **木綿と濃アルカリ** 木綿の絲又は布を強く張つて 17% 以上の濃苛性ソーダ液に浸して後水洗すると纖維は太く短くなつて光澤のある丈夫なもの



第 101 圖 綿纖維  
A 先端 B 空洞 C 未熟



となる。この變化を**マーセル化**(Mercerisation)(Mercer氏の發明)と稱し、できたものを**シルケット**(Silket)という。この場合に纖維素は一旦アルカリと化合してアルカリ纖維素となり次いで水洗によつてアルカリが除かれて再び纖維素となるのであつてこれを**再生纖維素**と稱する。



#### 4. 靱皮纖維 (Bast fibre)

**靱皮纖維の採取** 靱皮纖維は草木の莖幹の表皮から得られる纖維であつて、その本質はすべて纖維素である。但し纖維の形状及びリグニン等の不純物の夾雜によつて纖維の性質を異にする。靱皮纖維を取るには皮を剥ぎ、アルカリなどで煮たり打ち叩いたりして纖維を分離する。また莖を水に浸して醗酵作用を受けさせてヘミ纖維素等の不純物を去り、これを打ち叩いて纖維を取り出すこともある。これを**腐化精練**(Retting)という。

靱皮纖維には大麻、黄麻、亞麻、<sup>からむし</sup>苧麻、ラミー、マニラ麻など種々のものがある。

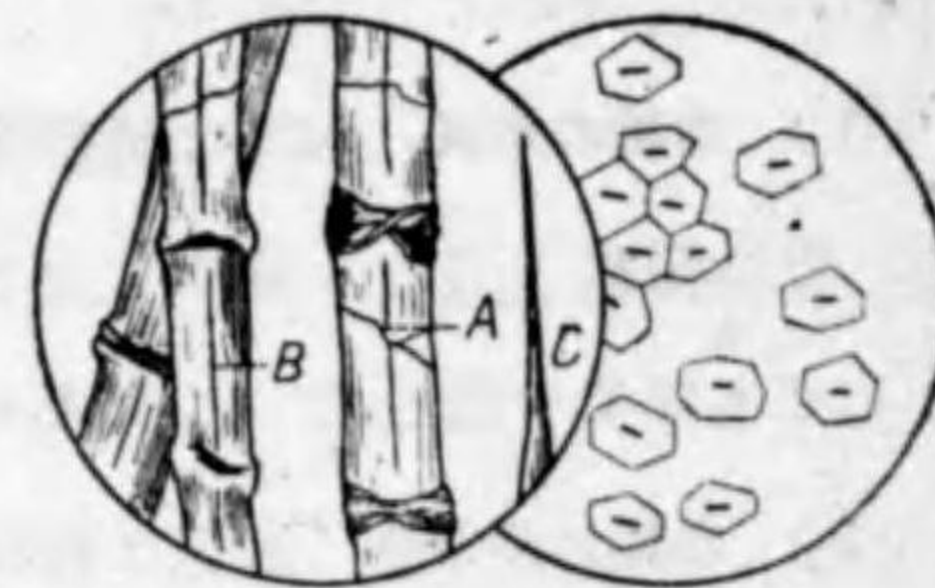
(1) **大麻**(Hemp) 普通に麻と稱するのは大麻のことである。大麻は十分に漂白し得ないために色が悪い。

しかし纖維は甚だ丈夫であるから繩、綱、蚊帳等に用いられる。

(2) **亞麻**(Flax) 亞麻の織物を**リネン**(Linen)という。リネンは色が純白で光澤があり、膚ざわりが冷感を有するので喜ばれる。

(3) **ラミー**(Ramie), **苧麻** 共に類似の靱皮纖維であつて、色が白く丈夫である。絹麻と稱して販賣されるものはこの製品である。

(4) **黄麻**(Jute) 黄麻は印度に産する。黄麻は柔軟で滑かな纖維であ



第102圖 亞麻纖維  
A 裂目 B 中軸 C 先端

るが、丈夫ではない。

(5) **マニラ麻** フィリッピン、ジャバ、印度等に産する。纖維は光澤に富むが丈夫でない。マニラ麻はチリ紙などの製紙原料にも用いられる。

### 第2節 人造纖維

#### 1. 人造絹絲 (Rayon)

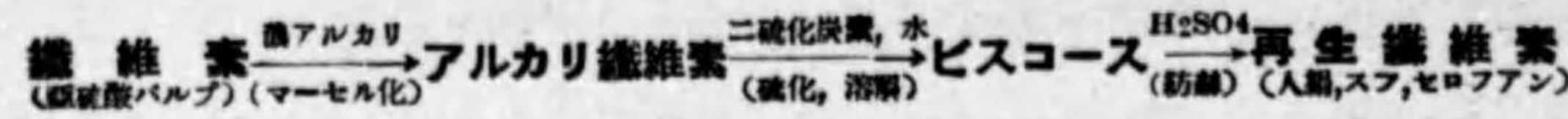
**人造絹絲の種類** 人造絹絲には (1) ビスコース法によるビスコース絹絲 (2) 銅アンモニア法によるベンベルグ絹絲, (3) 醋酸纖維素を用いる醋酸人造絹絲, (4) 硝化法による硝酸人造絹絲その他のものがあるが現在最も普通に造られているのはビスコース式人造絹絲である。

(1) **ビスコース人造絹絲** 普通に人造絹絲と稱しているのはビスコース法によつて造られるビスコース人造絹絲のことである。ビスコース人造絹絲は生産費が最も安く、性質も比較的良好で極めて大量に造られている。

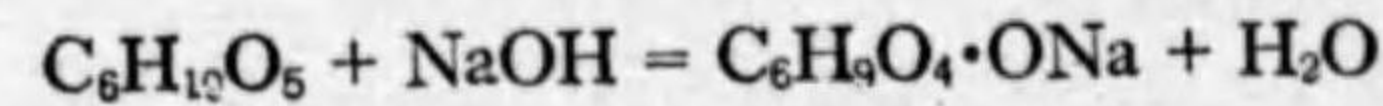
**製造の要領** (1) 厚紙状の亞硫酸パルプを濃苛性ソーダ溶液に浸して**アルカリ纖維素**となし、これを壓搾して過剰の液を去り、(2) 次にこれを粉碎して二硫化炭素を加えると黄褐色塊状のものとなる。これを稀薄苛性ソーダ溶液に溶かして水飴状となしたものが**ビスコース**(Viscose)である。(3) ビスコースを細い孔から押し出して稀硫酸を含む凝固浴中に導くと(紡絲), ビスコースの纖維素が遊離すると同時に纖維状に固まつて**人造絹絲**となる。

人造絹絲を短く切斷すればステープル・ファイバーとなる。又ビスコースを薄膜状にして凝固させる**セロファン**(Cellophane)が得られる。ビスコース式人造絹絲やスフ、セロファン等は纖維素(コロイド質のゲル Gel)を一且液の中に分散せしめてコロイドゾル(Sol)となし、これを再び凝固させてゲルとなしたものであつて、これを**再生纖維素**(Regenerated cellulose)という。この關係は恰も寒天を溶かしてトコロテンを造るのと同様である。但し纖維素の分子は棒状の分子であつて、凝固の際に棒状分子が亂雑の方向を取る**弱**から、凝固の際に張力を與えながら紡絲して**緊張紡絲**, 多數の棒状分子が紡絲纖維の長さの方向に整列するようにして**強**の強度を大ならしめる。



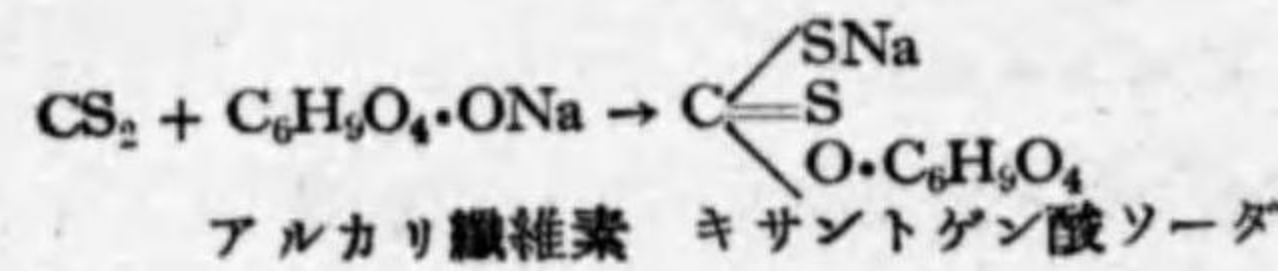


**アルカリ纖維素の調製** 纖維素原料としては人絹製造用として特製した良質の亞硫酸パルプを使用する。但し蘆パルプその他のパルプも用いられないではない。人絹製造の第1工程として先ずアルカリ纖維素を造る。即ち厚紙状の亞硫酸パルプを濃度 17.5% の苛性ソーダ溶液に浸すとアルカリ纖維素  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{ONa}$  となる。



これを壓搾して過剰の苛性ソーダを搾り去り、このアルカリ纖維素を粉碎してパン屑状となし、40~100 時間放置する(熟成)。この間にコロイド的變化が起つて紡績作業に都合のよい状態となる。

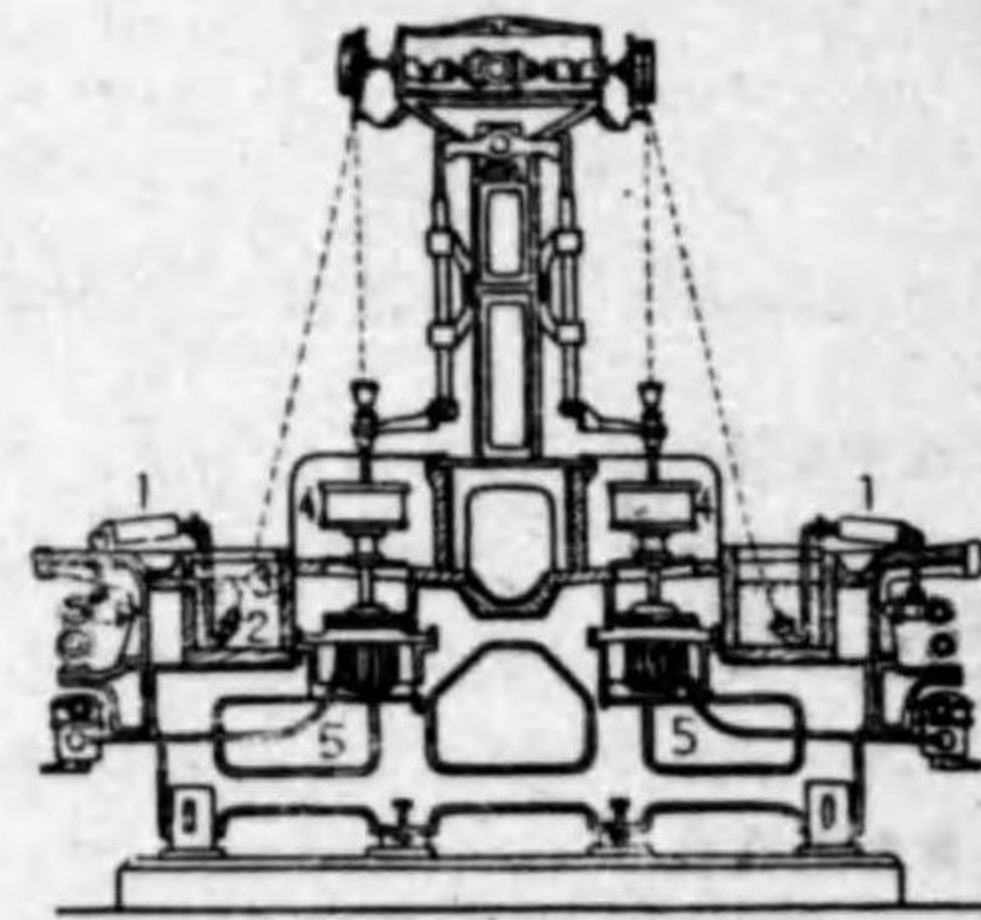
**ビスコースの調製** 上記のアルカリ纖維素を硫化機(捏和機)に入れ二酸化炭素を加えて捏和すると、アルカリ纖維素は次第に膨脹して終に粘塊状の纖維素キサントゲン酸ソーダ (Sodium cellulose xanthogenate) が得られる。このものは副生したチオ炭酸ソーダ  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  などの存在のために黄褐色 (xantho=黄色) を呈している。



この反応は常温で約3時間で終る。

これを苛性ソーダの稀薄溶液に溶かすと粘稠な液即ち**ビスコース**が得られる。ビスコースを 15~25°C で 100~120 時間熟成させてコロイド的變化を起させると紡績に都合よくなる。

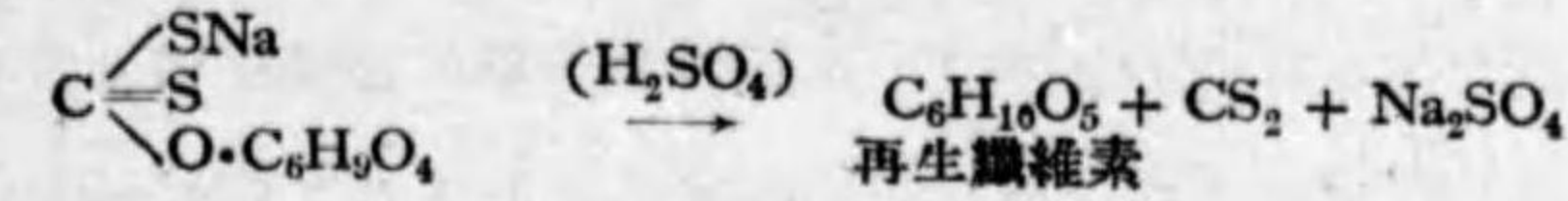
**紡績** ビスコースを硫酸含有の凝固浴に射出するとキサントゲン酸ソー



第103圖 人造絹絲紡績機

ビスコースを1の濾過管に壓入し、口金2から紡績浴3の中に射出し、遠心力4の内部に納める。5は電動機。

ダが凝固を起し、同時に纖維素が再生して人造絹絲となる。



紡績浴の組成の一例は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10.0%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  12.0%,  $\text{MgSO}_4$  4~5% 水 73~74% である。ビスコースを濾過して固形物を除き、0.05 mm 内外の細孔 24~36 個を有する口金から凝固浴の中に射出しこれを1束にして遠心機の回転筒の中に巻き納める。

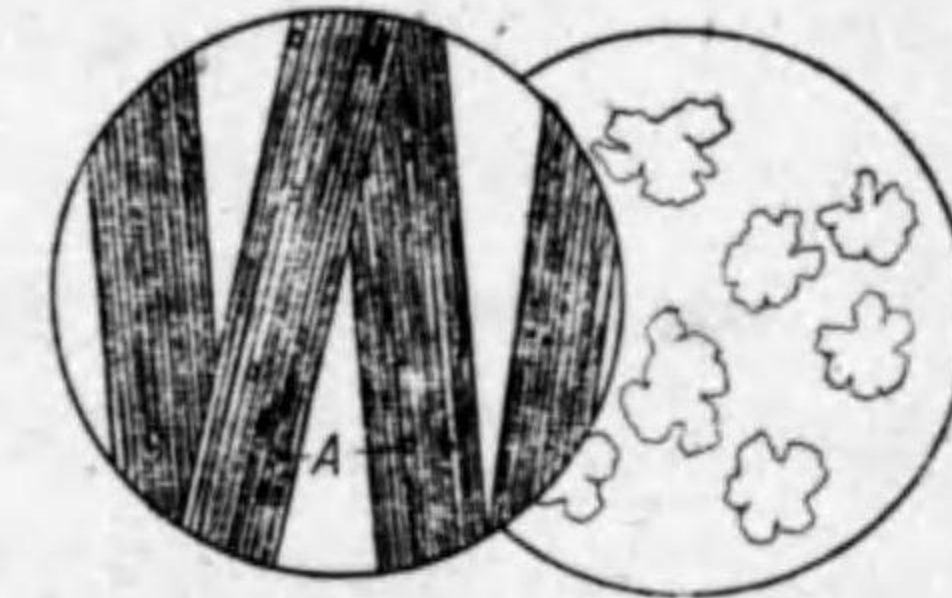
**仕上** 紡績した絲には酸、硫黄(分解副生したもの)等が附着しているから脱硫液 ( $\text{Na}_2\text{S}$  1~2%,  $\text{NaOH}$  0.3~0%, 葡萄糖 0~1%) で硫黄を多硫化ソーダとして溶かし去り、次亞鹽素酸ソーダ液で漂白し、酸處理、水洗、附油、乾燥等を行つて製品とする。

**人造絹絲の性質** ビスコース人絹は化學的には再生纖維素であつて、木綿や麻などと同様に本質は纖維素である。但し製造の際に纖維素分子の配列が異なつたり、或は重合度の低下、分子の崩解等を伴う結果、纖維強度の低下、化學的反應性の増加等が起り易いものである。

人造絹絲を燃して見ると燃焼が速く、また悪臭を出さないから天然絹絲と容易に區別ができる。

(2) **銅アンモニア式人造絹絲(ペンベルグ絹絲)** 纖維素を酸化銅アンモニア溶液に溶かし、凝固浴で纖維状に固まらせたものである。ペンベルグ絹絲は

1) **酸化銅アンモニア溶液(シュワイツェル溶液)** 水酸化銅に濃アンモニア水を加えるか、又は銅片に濃アンモニア水を加えて空気を通する事得られる。この溶液はテトラミン水酸化銅  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  を含む纖維素を溶解する性質がある。纖維素は銅錯鹽の鹽  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5)_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$  となつて溶解するものと考えられる。



第104圖 ビスコース人絹  
A 夾雜物 右方は断面



獨逸のベンベルグ (Bemberg) 會社の特許である。絲の光澤その他の性質は良いが生産費が高價であり、一方ビスコース絹絲が次第に優良安價となるので、ベンベルグ絹絲の發展は特殊の用途向に制限されるものと思われる。

**ベンベルグ絹絲の製造法** ベンベルグ絹絲を製造するには先ず硫酸銅溶液に苛性ソーダを加えて水酸化銅を造り、これに木綿纖維 (棉を繰つた後に種子に附着している短い纖維即ち種毛, Linter) とアンモニア水を加えて紡絲液を造り、これを稀硫酸又は苛性ソーダを含む凝固浴に射出して紡絲する。ベンベルグ絹絲もまた再生纖維素である。

(3) **醋酸人造絹絲** 醋酸纖維素をアセトンに溶かして温空气中に射出してつくる。醋酸人造絹絲の本質は纖維素とは異つて纖維素の**エステル**である。従つてビスコース人造絹絲よりも耐水性に富み絲の品質も良いが、染色性に乏しく且つ高價である。まだ餘り多量には造られていない。

(4) **硝酸人造絹絲** これは人造絹絲の最初の發明者たる佛人シャルドンネ (Chardonnet) によつて製出されたものである。最初は硝酸纖維素をアルコールとエーテルの混合液に溶かして、水又は温空氣に射出して絲となしたものであるが、このものは燃え易いので硫化ソーダなどを用いて脱硝して元の纖維素に戻す方法 (再生) に成功した。この人造絹絲は値段も高く、品質も悪いので現在は殆ど造られていない。

**2 ステープル・ファイバー (Staple fibre)** ステープル・ファイバーは人造絹絲を短く切斷して紡績に都合よくしたものであつて、主として木綿又は羊毛の代用又は混用として用いられるものである。ステープル・ファイバーには種々の種類があり得るわけであるが、現在は價格の關係上殆んど**ビスコース法**によるものに限られている。

**ステープル・ファイバーの製造** スフの製造はビスコース人絹の製造と全く同様である。但し大量生産と生産費の低減に主力を致すことがステープル・ファイバー製造の特徴となつている。例えばビスコースの紡絲口金には

孔數 2,000 個もあるものを用いて紡絲以後の工程を容易ならしめるなどがこれである。紡絲したものは水、硫化ソーダ、漂白劑、酸等で處理精製した後、一定の長さ<sup>1)</sup>に切斷して乾燥する。

### 3. 蛋白人造纖維

**總說** 蛋白人造纖維は蛋白質原料を溶解して紡絲液を造り、これを凝固浴中に射出して得られる纖維であつて、その本質は**再生蛋白質**である。蛋白人造纖維は天然絹絲、羊毛等と同様に蛋白質より成つてゐるものではあるが、アミノ酸組成の差異、重合度の差異、分子の形狀及び配列の相違等によつて性質が異つてゐる。

蛋白人造纖維は(1)原料が安價豊富に得られ難いこと、(2)製造中に蛋白質が解重合、崩解等により變性や變質を來たし易く、取扱いが困難であること、(3)得た纖維の強度、耐水性等の性質が優良でないこと等のために工業としての發達には多くを期待し得ないと思われる。

蛋白人造纖維として有名なものをあげて見ると次のようなものがある。

(1) **ラニタール (Lanital)** イタリアで發明されたもので、牛乳のカゼインを原料とし、これをアルカリに溶かして酸浴で紡絲凝固させたものである。なお紡絲した纖維をホルマリンで處理して耐水性<sup>2)</sup>を與える。

(2) **大豆蛋白纖維** 大豆を溶劑抽出法によりなるべく低温で脱脂して、稀薄苛性ソーダ液で蛋白質を溶出し、硫酸で蛋白質を凝固させる。この蛋白質 (所謂大豆カゼイン) をアルカリに溶かして紡絲液を造り、酸浴で紡絲した後ホルマリン處理を行う。我が國の**シルクール (Silkwool)** と稱するのはこの製品である。

1) ステープル・ファイバー (Staple fibre) とは一定の長さの纖維さという意味であつて、人造さという意味は含まれていない。しかし現在は**人造短纖維**のこゝを意味するようになった。

2) 蛋白質をホルマリンで處理すると、アミノ基がメチレン化されて親水性がなくなる。  

$$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ | \\ -\text{NH}_2 \end{array} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} -\text{NH}- \\ | \\ -\text{NH}- \end{array} \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

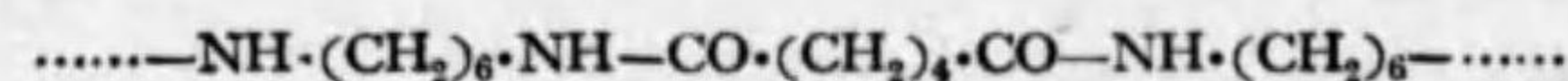


## 4. 合成纖維

總説 合成纖維は比較的簡単な有機化合物を原料として重合又は縮合等の方法によつて鎖状の高分子を造らしめて得られる人造纖維であつて、その製造法は合成樹脂、合成ゴム等の製造に近似している。合成纖維の製造は原料が普遍的に得られることに強味がある。しかし生産費の低減と纖維の性質(弾力性、熱軟化性等)の改善は合成纖維の發展に重要な條件となるものである。

合成纖維として著名なものをあげると次のようなものがある。

(1) **ポリアミド纖維 (ナイロン, Nylon)** 米人カロザース (Carothers)の發明したもので、ヘキサメチレンジアミン  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$  とアジピン酸<sup>1)</sup>  $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$  とを縮重合させて造る。生成物は蛋白質と同様にアミノ酸のペプチド連結より成るもので、



の如き鎖状分子でできている。

ナイロンは耐水性で絹様の光澤を有し、絹の代用として用いられるが、弾性が大でゴムのような感じがあり、その上に脂肪様の觸感があり、また染色が困難である。

(2) **ポリヴィニル纖維** これはヴィニル化合物の重合體から合成される纖維であつて、次のようなものがある。(193頁、合成樹脂参照)

**P.C. 纖維** これは獨逸で造られたもので、鹽化ヴィニル  $\text{CH}_2 : \text{CHCl}$  を用いて合成されるものである。

**ヴィニヨン (Vinyon)** これは米國製で、鹽化ヴィニルと醋酸ヴィニル  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  とを用いて共重合體を造らせるものである。

1) **アジピン酸** 石炭酸  $(\text{CH})_5 \equiv \text{C}(\text{OH})$  を水素添加してシクロヘキサノール  $(\text{CH}_2)_6 > \text{CH}(\text{OH})$  を製し、これを硝酸で酸化するにアジピン酸が得られる。又アジピン酸を原料とし、アンモニア等を用いてヘキサメチレンジアミンを製することができろ。

**ポリヴィニル・アセタール纖維** ポリヴィニル・アセテートを苛性ソーダで鹼化してポリヴィニル・アルコールを造り、これを水に溶かして硫酸を含む紡絲浴中で紡絲した後、フォルムアルデヒドで處理して造られる。矢澤將英氏の發明による**カネビヤン**、櫻田一郎、季升基兩氏の發明による**合成一號**等はこの種の合成纖維である。



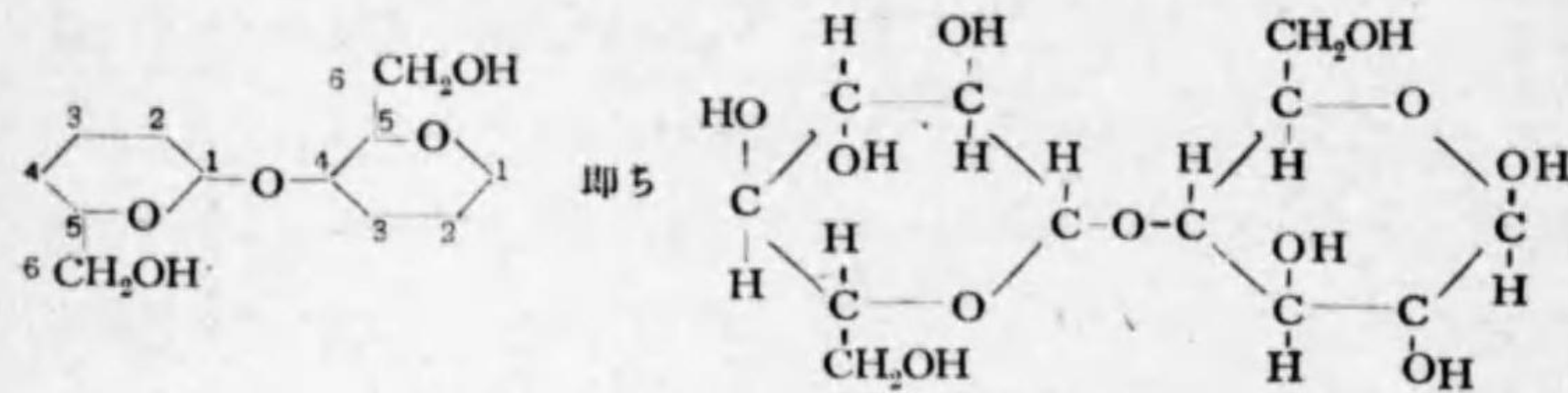
## 第20章 織 維 素

### 第1節 總 論

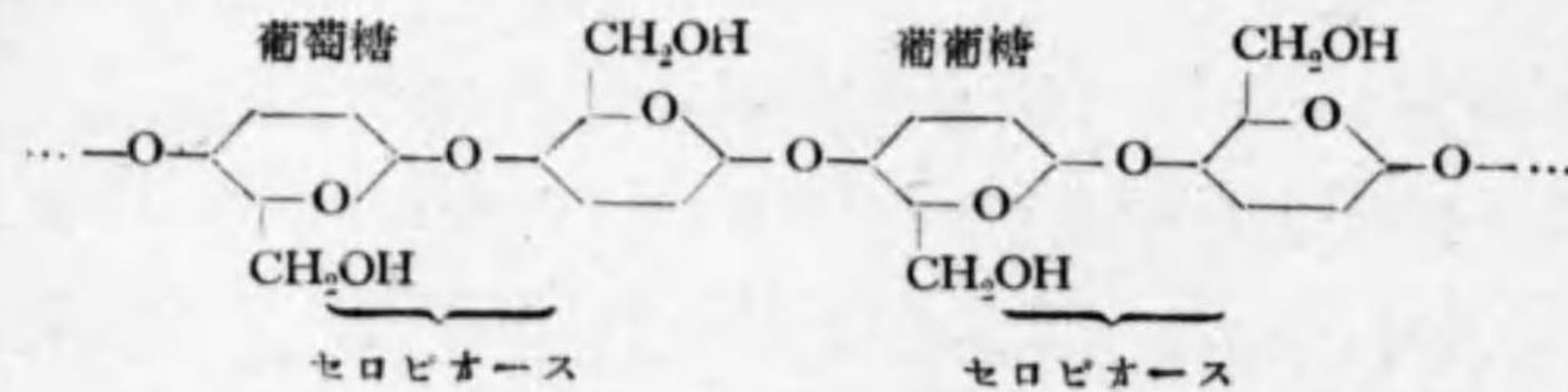
1. 纖維素の所在 纖維素 (Cellulose) は植物細胞膜の主成分であつて主として植物の骨格を構成している。綿をアルカリなどで精製すると殆んど純粹の纖維素が得られる。脱脂綿はその一例である。又木材、藁その他多くの植物質から纖維素を取り出すことができる。

2. 纖維素の構造 纖維素を酸で加水分解すると葡萄糖となる。即ち纖維素は葡萄糖の分子が多数に脱水連結してできた多糖類である。

近年は X 線研究法によつて、纖維素の構造が甚だ明瞭となつた。即ち纖維素の組立ては次の如く考えられる。先ず2分子の葡萄糖がアルデヒド基の炭素から數えて 1:4 の位置で脱水結合してセロビオース (β-グルコシド結合) となり、



これが 100~1,000 個 (葡萄糖の數 200~2,000 個位) 長鎖状に (恰も多数のだんごを串にさしたように) 連結して纖維素の分子を構成する。この長い鎖、即ち棒状の長い分子が多数に互に平行に集束してミセルとなり、これが種々に配列して纖維状の纖維素を形成する。



纖維素の分子 (六角の角の炭素には H 及び OH が結合している)

3. 纖維素の應用 纖維素は木綿纖維、紙、人造絹絲等の本質をなし、又

硝酸エステルとして綿薬、セルロイド等となし、工業上極めて重要なものである。

### 第2節 バ ル プ

1. 總 説 製紙、人造絹絲などに使用する纖維素質の材料をパルプ (Pulp) と稱し、主としてエゾ松、トド松等の木材から造る。木材パルプには數種あるがその内單に木材を擦り碎いて造つた碎木パルプと、木材を細片となし重亞硫酸溶石灰の水溶液を加えて煮沸して不純物を溶かし去つた亞硫酸パルプとが最も主要なものである。

2. パルプの種類 パルプには (1) 原料の種類と (2) 製造法の相違によつて多くの種類があるが、各種のパルプ中で最も廣く多量に用いられるのは木材パルプである。これは木材を原料として造られるものであつて、普通は厚紙状に漉き上げて乾燥し、恰もボール紙のようなものとなして販賣し、またはこれを自分の工場で使用する。パルプを専門につくる工場をパルプ工場と稱し、製紙工場と區別している。製紙工場ではパルプを購入し、又は自分で經營するパルプ工場からパルプを受けて紙を造る。但し木綿ぼろのパルプ等は普通製紙工場で造つて用いる。製紙工場では各種のパルプを適當な割合で配合して目的に應じた紙を造るのである。

近年パルプは人造絹絲、ステーブル・ファイバー等にも用いられ、我が國ではパルプの不足を來たしている。よつて藁、葦、バガス、豆桿、潤葉樹等の利用によるパルプの増産が進められた。

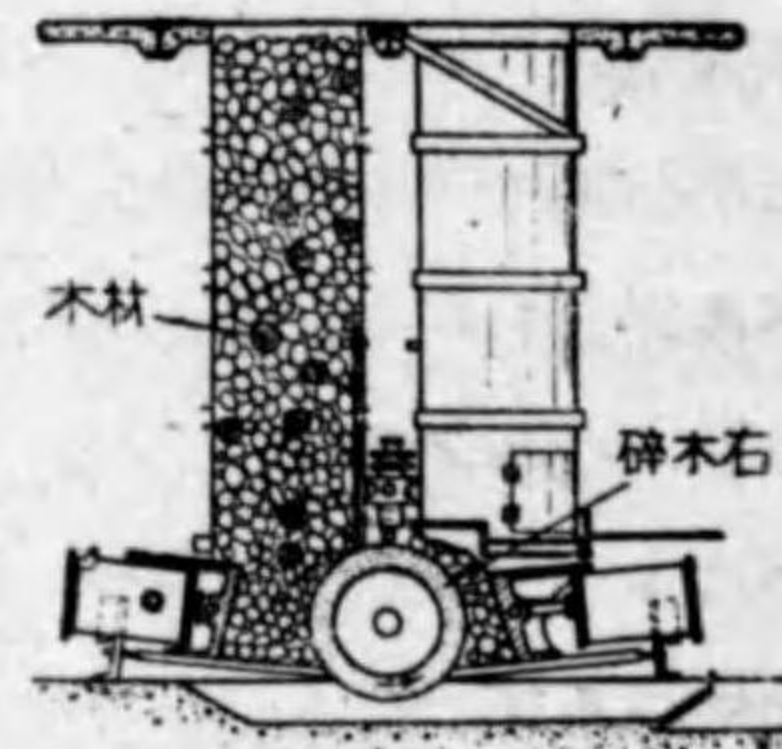
パルプ	木材パルプ	碎木パルプ……………新聞紙等
		亞硫酸パルプ……………上等紙、人絹、スフ等
	硫酸鹽パルプ……………包裝紙、ハトロン紙等	
	藁パルプ	黄色パルプ……………ボール紙、板紙等
鹽素パルプ……………製紙混合用 (ソーダパルプ)		



- 葦パルプ.....人造絹絲, スフ等
- バガスパルプ.....製紙, 人絹, スフ等
- 木綿ぼろパルプ.....上等紙などに混用
- 楮, 三椏パルプ.....特種日本紙, 紙幣等

### 3. 碎木パルプ (Ground pulp; Mechanical pulp) これは砂岩または

特殊の人造石でつくった圓板状の大きな碎木石を回轉し, この石の周縁に木材を丸太のまま水壓で押しつけて, 水を注ぎかけて木材を擦りおろすのである。擦り下したものは必要に応じて亞硫酸ガスで晒してこれを厚紙状に漉き上げる。



第105圖 碎木機

碎木パルプの優良品は筆記用の紙にも混用するが, 多くは新聞紙に用いる。碎木パルプはリグニンを含有し, そのために日光にあてると褐色となり, 且つ脆くなるものである。

### 4. 亞硫酸パルプ (Sulphite pulp)

**化學的木材パルプ (Chemical wood pulp)** 木材を化學藥品で處理してリグニンその他の不純物を溶し去つたものを一般に化學的木材パルプと稱する。化學的木材パルプは纖維素が種々の藥品殊にアルカリに犯され難い性質を利用して造られるものである。化學的木材パルプには亞硫酸パルプ, ソーダパルプ等の種類があり, その内で亞硫酸パルプが最も普通に造られている。

**亞硫酸パルプの製造** 亞硫酸パルプを造るには先ず石灰石をつめた塔の頂上から水を流下し, 下方から亞硫酸ガスを通じて酸性の重亞硫酸石灰液即ち  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$  の藥液を造り, 木材の小片とこの藥液とを大なる直立圓筒形, 耐酸煉瓦張の蒸煮罐に入れて水蒸氣を吹き込んで蒸煮する。これ

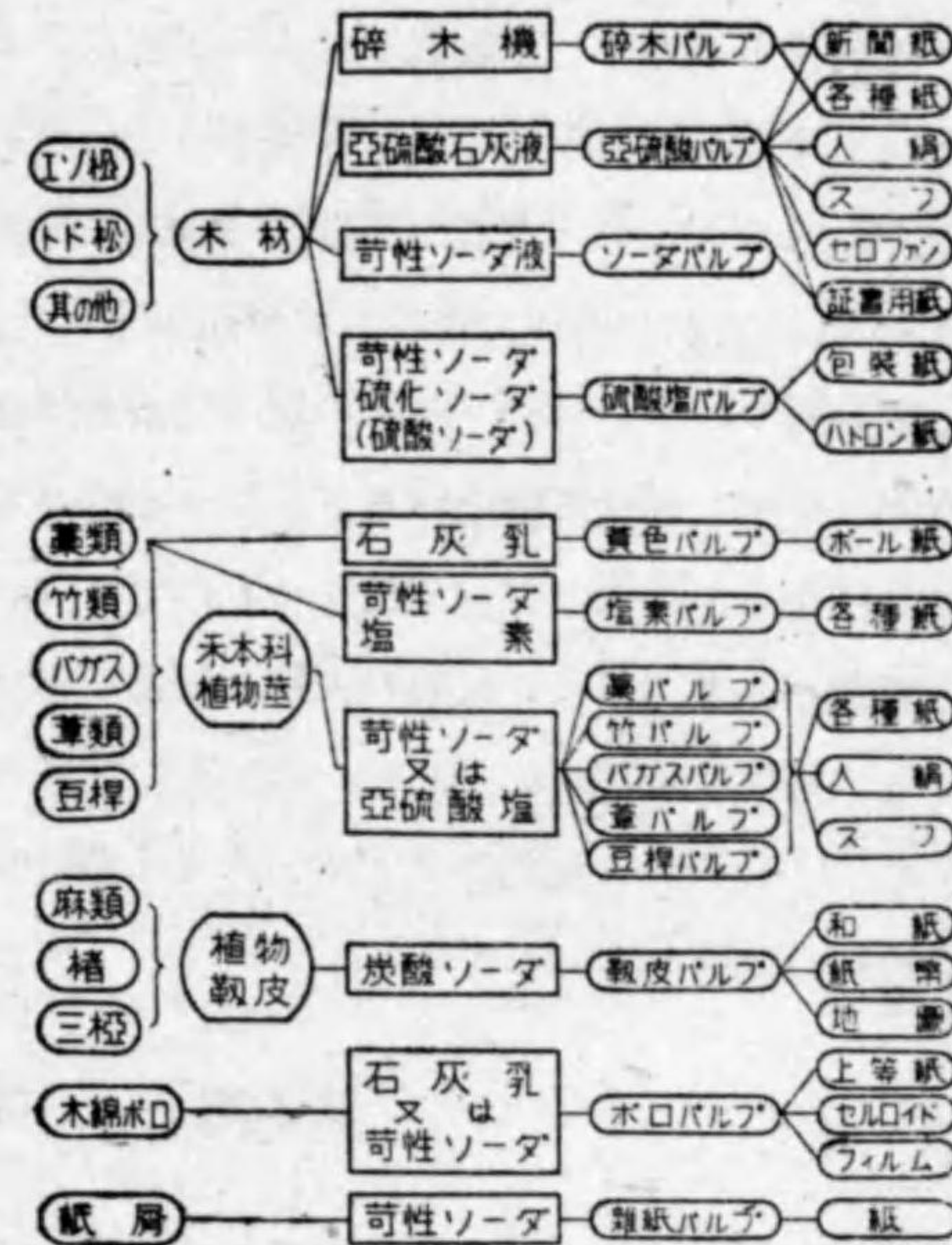
を蒸解 (Digestion) といふ<sup>1)</sup>。蒸解した細片を潰して纖維を離解し, 必要に応じて晒粉で漂白し, 抄紙機で漉いて板紙状のパルプとする。

亞硫酸パルプは殆んどすべての紙に混合して用いられる。また人造絹絲及びステープル・ファイバー用にも亞硫酸パルプが造られている。

### 5. 硫酸鹽パルプ (Sulphate pulp)

このパルプは木材を苛性ソーダと硫化ソーダの混合溶液で蒸煮するものであるが, 蒸煮によつて損失するアルカリを芒硝(硫酸ソーダ)で補い藥液を繰り返し用いるのである。即ち蒸煮後の

廢液 (NaOH と有機物を含有する) を蒸發濃縮し, これに芒硝を追加して焼くと  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は有機物で還元されて  $\text{Na}_2\text{S}$  となり同時に NaOH は  $\text{CO}_2$  のために  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  となる。この焼いたものを水に溶かして生石灰を加えると,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は



第106圖 各種パルプ

- 1) 亞硫酸パルプ廢液 木材を重亞硫酸石灰液で蒸解するにリグニン等が溶出して纖維素分が残留する。蒸解したのからパルプを別けて取つた残りの液が亞硫酸パルプ廢液であつて, パルプ工場から大量に排出されるものである。この液はリグニン・スルホン酸を含むのみならず少量の糖類等も含んでいるから, これを酸酵させてアルコールを造り, 或は廢液からタンニン劑代用品等を製取する。
- 2) アルカリの損失を補うために NaOH 又は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を追加する方法もある。これがソーダ法であつて, これによつて得たパルプがソーダパルプである。



再び NaOH となり、結局 NaOH と  $\text{Na}_2\text{S}$  の混合液が得られる。これを再び蒸煮薬液として用い、上記の操作を何回も反覆して行うのである。

硫酸鹽法は包装紙等の丈夫な紙をつくる場合に使用する漂白し難い褐色のクラフトパルプ (Kraft pulp) というパルプを造るのに盛に行われている。これは木材の不純物の一部が残留して却つて丈夫な繊維を與える。

### 6. その他のパルプ

**木綿ぼろパルプ** 上等紙をつくる工場などではぼろパルプを自ら造つて用いる。ぼろを除塵機にかけて塵埃を除き、苛性ソーダまたは炭酸ソーダ或は石灰乳等のアルカリ溶液で蒸煮し(普通は地球儀の形をした大きな球形の蒸煮罐を用いる)、これを晒粉で漂白して製紙に用いる。

**薬パルプ** 薬を苛性ソーダの液で蒸煮して造る。また苛性ソーダと鹽素を交互に使用して造る鹽素パルプと稱するものもある。薬パルプは繊維が柔軟で他種繊維の「つなぎ」に役立つものである。なお薬を石灰乳で煮て得られる黄色パルプはボール紙等の板紙の製造に用いられる。

その他楮、三桠、マニラ麻、竹、葦、甘蔗バガス、大豆の豆桿等のパルプもある。これらの原料の多くはアルカリ蒸解を行うのであるが、場合によっては亞硫酸蒸解も行われる。

## 第3節 紙

1. 製紙要領 紙は纖維素纖維を不規則に絡み合わせて造つたものである。そして新聞紙などには主として碎木パルプを用い、上等紙には亞硫酸パルプに木綿のぼろなどの優良なパルプを混合して用いる。

パルプに多量の水を加え、サイズ(インキがにじむのを防ぐ材料)としてロジン石鹼と硫酸アルミニウムを加え、填料(目を塞ぐ材料)として白陶土などを加えてよく混合し、粥状になつたものを抄紙機に送ると紙ができる。

2. 製紙原料 纖維素質の纖維即ちパルプを主要原料とし、これにサイズ

填料、着色料等の補助原料を配合して紙を造る。

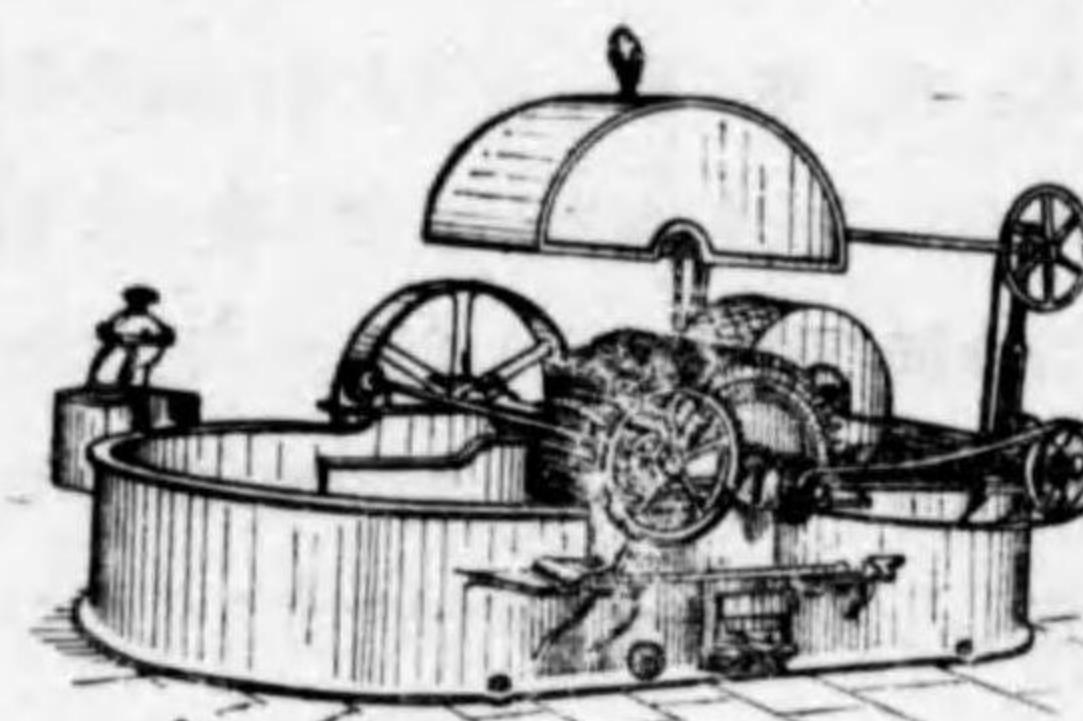
**サイズ (Size)** パルプにロジン石鹼の液を加え次いで硫酸アルミニウムの溶液を加えると、ロジンが遊離し同時に水酸化アルミニウムが生成して纖維の上にロジンが良く吸着される。なおサイズとしては膠、澱粉等も用いられることがある。近年ロジンの輸入が困難となつてその代用品として大豆カゼイン(脱脂大豆)、硬化油石鹼等がサイズとして用いられたのであるが成績は充分とはいへない。

**填料** 填料は紙の重量を増し紙を不透明平滑にするものであつて、普通は白陶土を用い、またチタン白、滑石、炭酸石灰、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等も用いられる。

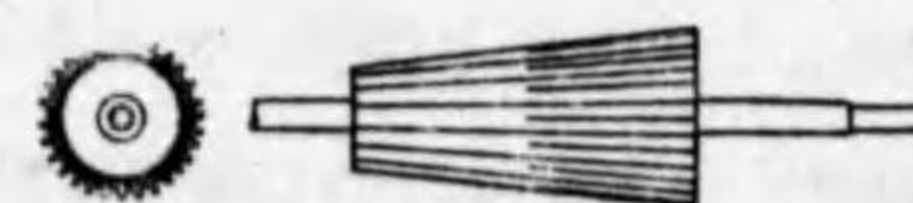
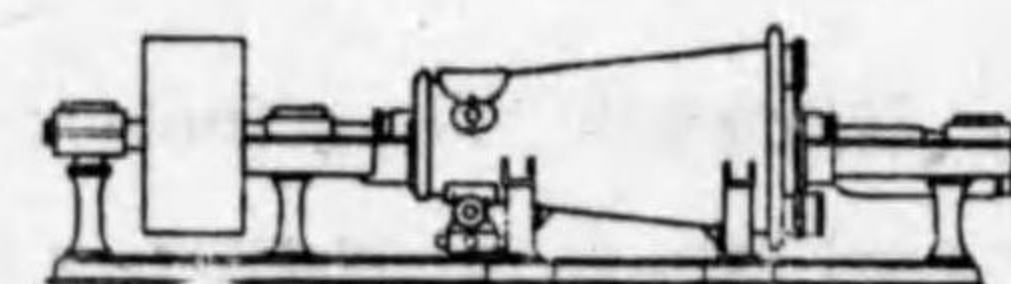
**着色料** 色紙には各種の染料及び顔料を用い、また白紙には群青などを微量に加えて紙質の微黄色を消す。

### 3. 抄紙 抄紙を行うには

(1) 先ず纖維の長さを適當に切断し或は纖維に膠着性を與えるため又漂白を行い原料を調合するために叩解機 (Beater) を用いる。これは楕圓形の盪のようなものであつて、齒を植えたロールを回轉して粥状のパルプを流動させるのである。(2) 叩解機で調合を行つた紙料を次にジョルダンエンジン



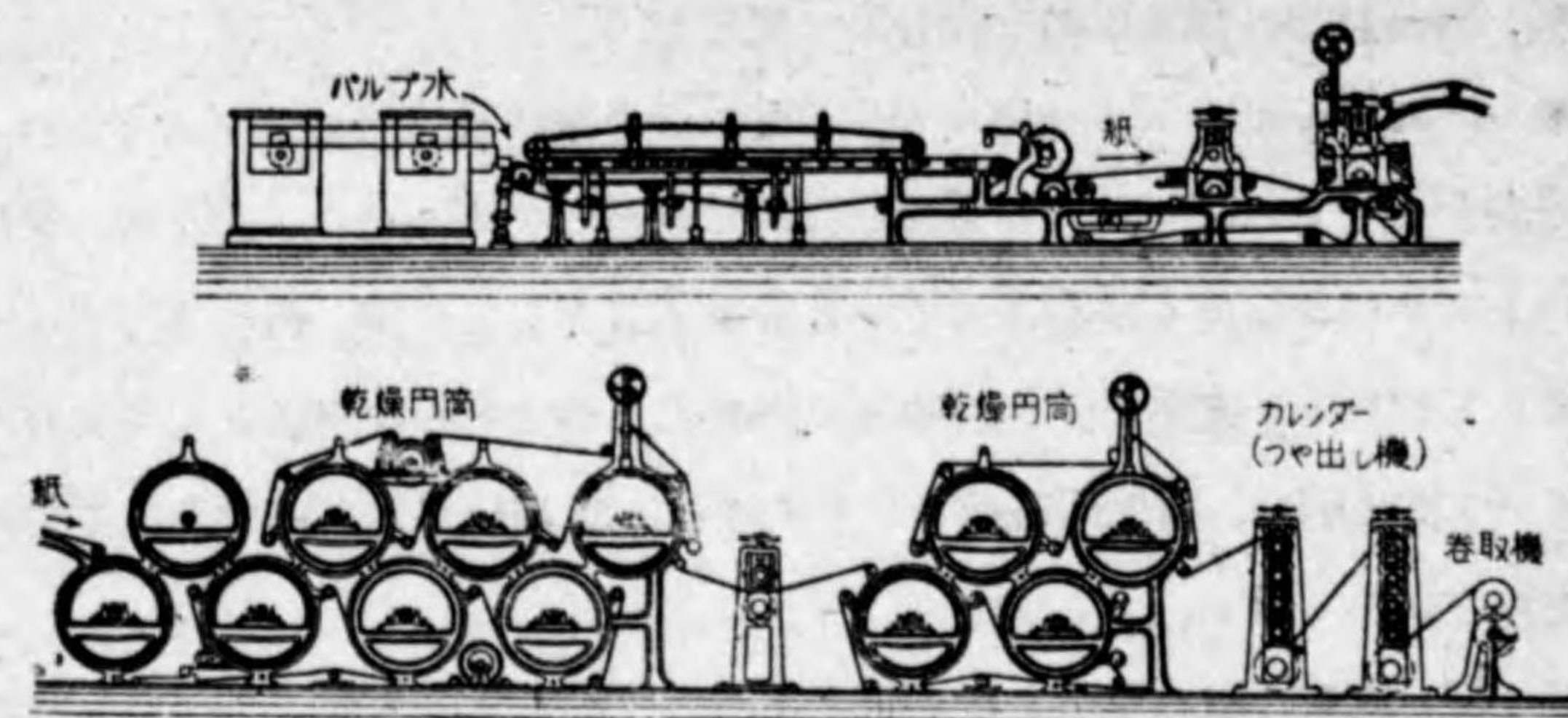
第107圖 叩解機



第108圖 調整機

(Jordan engine) と稱する圓錐形の調整機に通して纖維の長さを均一に調整し、(3) 次に金網を通して砂等を除き、配流函から抄紙機に流し込むと抄紙機の網目から水が流下し





第109圖 長網式抄紙機

て繊維が残る。この網は絶えず揺り動かされているから繊維はよく絡み合うのである。次にこれを熱圓筒に通して乾燥し、ロールの間を通して光澤を興える。

4. 日本紙 日本古來の紙即ち和紙は楮、三椏などの繊維に黄蜀葵<sup>とろろあらい</sup>の根からとつた粘質物をまぜて漉いたものである。

日本紙の製造は昔は手漉法で行つたものであるが、現在は多くは洋紙に倣つて仕事をしている。また亞硫酸パルプ、薬パルプ、ぼろその他のパルプを使用し、抄紙機械で抄紙を行うものが多くなつた。

#### 第4節 硝酸纖維素及び醋酸纖維素

1. 硝酸纖維素 (Nitrocellulose; Cellulose nitrate) 硝酸纖維素は纖維素(普通は屑絲を用いるが亞硫酸パルプも使用できる)を濃硝酸と濃硫酸との混酸で處理して得られる硝酸エステルである。纖維素に結合している硝酸根(即ち窒素量)の多少によつて溶剤に対する溶解性が異なるものである。窒素量の多いもの(12.5~14%N)は溶剤に難溶で綿薬として用いられ、窒素量の少ないもの(11~12%N)は溶剤に溶け易くセルロイド、寫眞フィルム、塗料(硝化綿ラッカー)等に用いられる。

硝化反應 纖維素は  $C_6H_7O_2(OH)_3$  の連結した物で、理論上  $C_6$  單位に對し硝酸基が3個まで結合して、一硝酸纖維素  $C_6H_7O_2(OH)_2(NO_2)$  窒素量 6.77%、二硝酸纖維素  $C_6H_7O_2(OH)(NO_2)_2$  窒素量 11.13%、三硝酸纖維素  $C_6H_7O_2(NO_2)_3$  窒素量 14.16% 等を生ずべきである。然し纖維素の分子は巨大分子であつて多數の OH が均等には硝化を受け難く、また硝化の反應が固相と液相との間に行われる化學反應であつて、所謂異相系反應 (Heterogeneous reaction) に屬するものであるから、反應が圓滑に進行し難いことに原因して上記の窒素量の中間のものが種々得られるのである。一般に硝化に使用する混酸中の水分が少い高硝化度のものとなり、水分が多いと低硝化度のものとなる。硝化の温度は滲透速度や纖維素の分解等に関係する。普通は常温で 30~100 分間硝化を行う。

2. セルロイド (Celluloid) セルロイドは硝酸纖維素に多量の樟腦をまぜてつくつたもので、硝酸纖維素と樟腦との結合したものと硝酸纖維素とのコロイド状固溶體 (Colloidal solid solution) である。(和田野基氏の研究) セルロイドを造るには硝酸纖維素 75、樟腦 25、アルコール 50 の割合で配合する。樟腦をアルコールに溶かし、これを硝酸纖維素に加え、密閉して 2~3 日放置した後捏和機で捏和し、ロールの間で壓延して厚板となし、水壓機で壓縮して氣泡を去り、硬さを増す。この素地で適宜の形を造り、後乾燥してアルコールを追い出す。着色には染料(透明)又は顔料(不透明)を用い、眞珠光には太刀魚の魚鱗を加える。

寫眞フィルム 普通の寫眞フィルムの素地はセルロイドで出來ている。この素地を造るには硝酸纖維素と樟腦をアセトンなどの溶剤に溶かしたものを回轉圓筒の表面に流しかけて膜状となして乾燥する。

3. 醋酸纖維素 (Acetylcellulose; Cellulose acetate) 醋酸纖維素は木綿の纖維素を無水醋酸、氷醋酸、濃硫酸の混合液で處理(醋化 Acetylation)して得られる醋酸エステルである。

木綿纖維素を醋化すると三醋酸纖維素  $C_6H_7O_2(CH_3COO)_3$  を得る。これに水又は 50% 醋酸を加えると加水分解して二醋酸纖維素  $C_6H_9O_3(CH_3COO)_2$

1) 三醋酸纖維素は溶解性がわるく、質が硬くて脆いので實用性に乏しい。



となつてアセトン可溶性のものとなる。この水飴状のものに水を加えると白色の沈澱物となつて醋酸纖維素が得られる。

醋酸纖維素をアセトン等の溶剤に溶かして溶剤を揮發させると無色透明の固体となる。これを應用して**ドーブ** (Dope) (飛行機翼布塗料)、醋酸人造絹絲、寫眞用不燃性フィルムなどをつくる。九ミリ半、十六ミリ等の家庭用活動寫眞フィルムの素地は醋酸纖維素である。

醋酸纖維素は耐水性、難燃性であるが製造費が不廉である。

## 第21章 砂糖及び澱粉

### 第1節 炭水化物

1. **炭水化物の定義** 炭素、水素、酸素の3元素から成る有機化合物でアルコールの性質を備え、同時にアルデヒド又はケトンの性質を備えたものを**單糖類** (Monosaccharide) と稱し、單糖類、その誘導體並に單糖類の結合物より成る有機化合物を總稱して**炭水化物** (Carbohydrate) という。砂糖、澱粉、纖維素等は代表的の炭水化物である。

炭水化物の内單糖2分子の結合よりなるものを**二糖類** (Disaccharide) と稱し、以下單糖3分子、4分子等より成るものを**三糖類** (Trisaccharide)、**四糖類** (Tetrasaccharide) 等と稱し、更に單糖分子が多數に結合して出來ているものを**多糖類** (Polysaccharide) と稱する。

#### 2. 炭水化物の特性

(1) **水酸基の反應性** 炭水化物はその分子中に多くの水酸基を有し、多價アルコールの性質を持つている。従つてその水酸基(1個若しくは數個)は酸類と作用して**エステル** (例えば硝酸纖維素の如き硝酸エステル)を生じ、また他のアルコール類と作用して**エーテル** (例えばエチル纖維素  $C_6H_9O_4-O-C_2H_5$ 、ベンジル纖維素  $C_6H_9O_4-O-CH_2-C_6H_5$  等)を生ずる。多糖類ことに纖維素のエステル及びエーテルは安定であつて實用となるものが多い。例えばベンジル纖維素は塗料となる。

(2) **還元性** 炭水化物は**カーボニル基** ( $>CO$ )を有しアルデヒド又はケトンの性質を持つている。即ち他の物を還元する性質があり、自身は酸化されて有機酸となり易い。但し蔗糖、澱粉、纖維素などに於てはカーボニル基の酸素が他の炭素と結合しているために遊離のカーボニル基のような還元性は現われない。



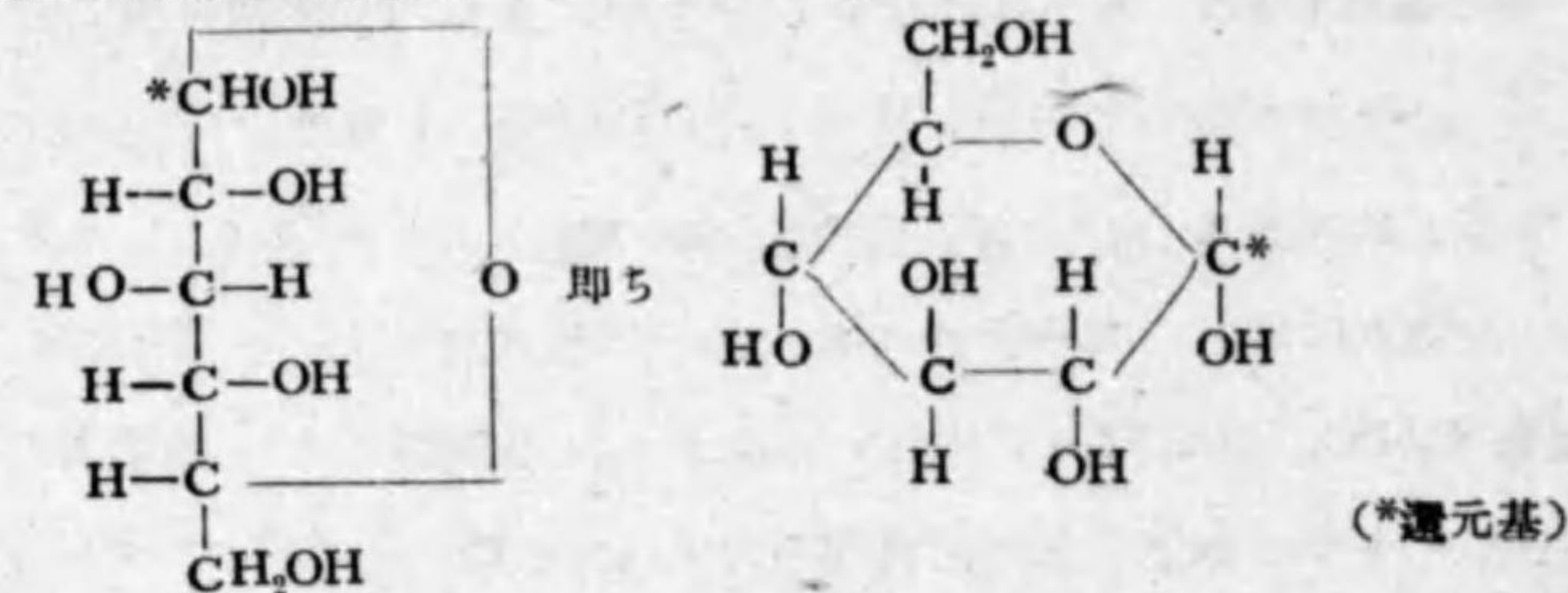


\* 星印を附した炭素はカーボニル基の炭素

**還元糖と非還元糖** フェーリング液を還元する糖類を還元糖 (Reducing sugar) と稱し、然らざるものを非還元糖 (Non-reducing sugar) と稱する。單糖類はすべて還元糖である。二糖類以上のものはその構造如何によつて還元糖と非還元糖の區別がある。

例えば蔗糖は葡萄糖のアルデヒド基と果糖のケトン基とが結合しているから蔗糖にはカーボニル基が残存せず、従つてフェーリング液を還元しない。麦芽糖は2分子の葡萄糖が結合した二糖類であるがその内1個の葡萄糖のアルデヒド基は残存しているから還元性を示す。纖維素、澱粉等の多糖類は一般にフェーリング液を還元しない。

**糖類の構造式** 糖類の構造式を定めることは甚だ困難であるが、最近ハーウォース氏(Haworth)のアミレンオキサイド式即ちピラノース式が廣く認められるようになった。例えば葡萄糖の構造式は次のようである。



このような六角環式の構造式は糖化学を立入つて研究するにあらゆる場合によく説明

- 1) フェーリング液 (Fehling solution) をつくるには (A) 硫酸銅の結晶  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  を 34.639 g 取つて蒸溜水に溶かして 500 cc となした液を、(B) 酒石酸カリソーダ(ロッシェル鹽 Rochelle salt)  $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$  173 g を苛性ソーダ 50 g を混合して蒸溜水に溶かして 500 cc となした液を造り、使用の際に A と B を同量宛 (例えば 20 cc 宛) をつて混合して用いる。これを糖液と共に熱すると、硫酸銅は還元されて亜酸化銅 ( $Cu_2O$ ) の赤色沈澱を生ずる。

ができて不都合がないのである。また纖維素等の多糖類の構造を論ずる場合にもこれを構成する糖類の六角環式を認めることによつて初めて明瞭に説明ができるのであつて、この構造式は最早確定したものと考えてよい。

**3. 炭水化物の分類** (1) 單糖類の内アルデヒドの性質を有するものを**アルドース (Aldose)**、ケトンの性質を有するものを**ケトース (Ketose)** といふ。(2) 又單糖類は炭素数により**五炭糖 (Pentose)**、**六炭糖 (Hexose)**等と稱する。(3) 更に單糖類の結合する分子数により二糖類、三糖類……多糖類等と稱する。

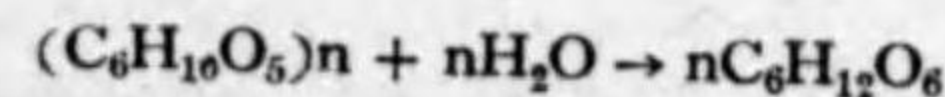
炭水化物	{	(1) 單糖類	五炭糖 ……アラビノース, キシロース等
		(2) 二糖類	還元糖 ……麦芽糖(葡萄糖+葡萄糖), 乳糖(葡萄糖+ガラクトース)
			非還元糖 ……蔗糖(葡萄糖+果糖)
(3) 多糖類	ペントザン ……キシラン, アラバン等 ヘキソザン { <ul style="list-style-type: none"> <li>α-グルカン(n葡萄糖) ……纖維素, 澱粉</li> <li>β-フラクトマン(n果糖) ……イヌリン</li> <li>マンナン(nマンノース) ……こんにやく, マンナン</li> <li>ガラクトマン(nガラクトース) ……寒天のガラクトマン</li> </ul>		

### 第2節 主なる糖類

#### 1. 葡萄糖 (Glucose; Dextrose) $C_6H_{12}O_6$

**所在** 葡萄糖は葡萄その他多くの果實中に含まれている。葡萄の液汁の中には 15~25% の葡萄糖が含まれている。人間の血液には常に 0.1% の葡萄糖が含まれ、糖尿病患者の尿中には 8~10% の葡萄糖が含まれている。

**葡萄糖の製造** 葡萄糖を工業的に製造するには澱粉を酸で加水分解して製造する。



即ち澱粉を 0.2 規定位の稀硫酸約 2~3 倍量と共に高壓罐に入れ 130° で



2 時間加熱し、これを炭酸石灰で中和して濾過し、その濾液を蒸發してシラップ状にする。かくして得られる一種の水飴を**澱粉糖飴**と稱している。またこれを更に蒸發して固形の**澱粉糖**とする。

**用途** 葡萄糖の甘さは蔗糖の約 1/2 で、爽快温和な甘味である。甘酒の甘味も葡萄糖である。純粹な葡萄糖は瀕死患者の注射用、製藥等に用いられ、澱粉糖は製藥用とする外、合成酒の製造、ビタミン C の製造、人造絹絲凝固浴、染料染色における還元剤用、飲食物着色用のカラメル製造等に用いられる。

2. **果糖** (Fructose; Laevulose)  $C_6H_{12}O_6$  果糖は果實や蜂蜜などに葡萄糖と共に含まれている。

工業的にはダリアの球根又は菊芋からイヌリン(澱粉に似たもの)を分けこれを酸で加水分解して造る。また蔗糖を轉化し、弱アルカリ性で加熱して葡萄糖を果糖に變じこれを石灰鹽にして分離する方法もある。

果糖の甘味は蔗糖の約 2 倍で糖尿病患者の甘味料として用いられる。

3. **蔗糖** (Sucrose)  $C_{12}H_{22}O_{11}$

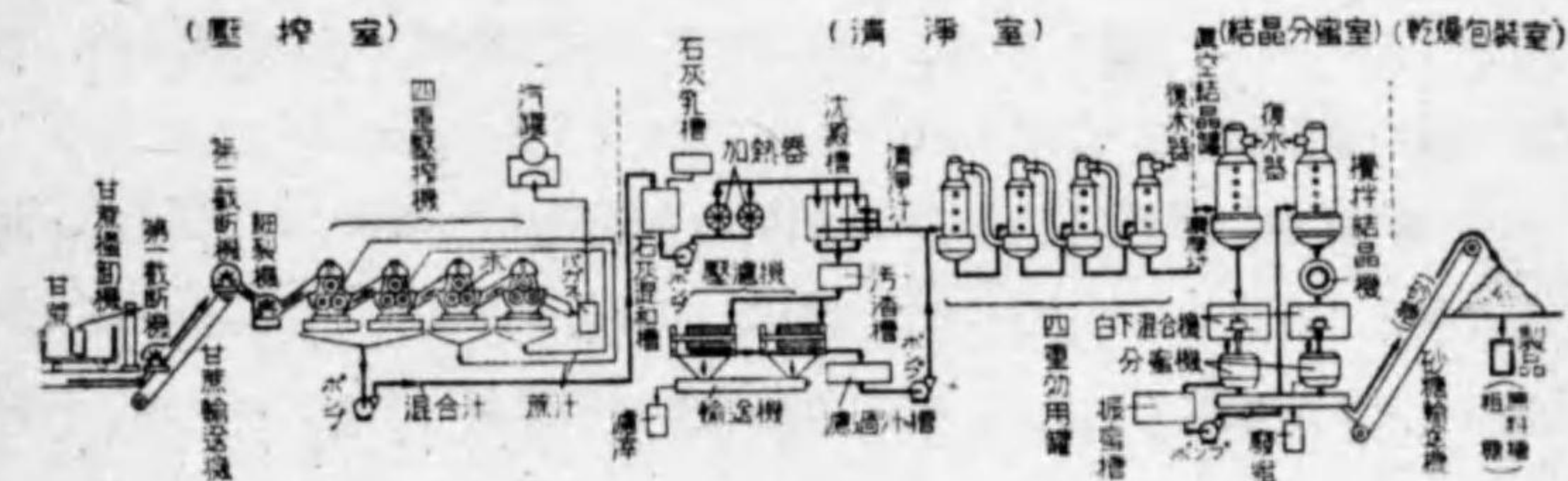
**砂糖の産地** 普通の砂糖は蔗糖であつて甘蔗(蔗糖 16% 内外)や甜菜(蔗糖 17% 内外)などに含まれ、これから砂糖を製造する。世界における砂糖生産地として重要な位置にあるものを順にあげると、印度、キューバ及びジャバの**甘蔗糖** (Cane sugar)、ソ聯、獨逸及び米國の**甜菜糖** (Beet sugar)、これに次いで臺灣、フィリッピン、ハワイ等の甘蔗糖が有數である。北海道の甜菜糖はまだ盛でない。

**甘蔗糖と甜菜糖** 甘蔗糖も甜菜糖も化學的の本體は蔗糖であつて而も品位の良いものは純度 99.8% 以上で殆んど化學的に純粹な蔗糖と見なしても良いのである。我々の食料としてこれほど化學的に純粹なものは少い。しかし

1) 葡萄糖に高壓水素添加を行つてソルビットを得、これを細菌の作用で酸化してソルボースミなしこれを原料にしてビタミン C 即ちアスコルビン酸をつくる。

ながら微量に含まれている香氣成分の相違によつて甘蔗糖と甜菜糖には僅かな風味の差があつて、歐洲でも甘蔗糖の方が甜菜糖よりも高く賣られている。

**甘蔗製糖法の要領** 甘蔗製糖の主眼は甘蔗から經濟的にできるだけ多量の砂糖結晶を取ることにあつて、それには次の手段を取る。(1) 先ず甘蔗をロールで壓搾し、(2) 壓搾汁に石灰を加えて不純物を沈澱させた後、(3) 清淨汁を多重效用罐で蒸發して濃厚糖液となし、(4) 更に真空結晶罐で煮詰めて砂糖の結晶を取る。これは赤褐色の結晶で**粗糖** (Raw sugar) と稱する。(5) 粗糖を都會の工場に移し温湯に濃厚に溶かして、骨炭層を通過させて脱色し、再び煮詰めると白色の**精製糖** (Refined sugar) が得られる。(6) 近來は甘蔗汁の精製を完全に行つて、甘蔗栽培地で直接に白糖を製造するようになった。これを**耕地白糖** (Plantation white sugar) という。



第 110 圖 甘蔗製糖工程圖

(1) **甘蔗の壓搾** 甘蔗を先ず**裁斷機** (回轉ナイフ) で短く切斷し、次に**細裂機** (Shredder, 碎解機の一種) で纖維を細裂し、次で**壓搾機** (Mill) は 3 個のロールを山型に重ねたもので普通はこれを 4 臺並べて**四重壓搾機** (12 roll mill) として用いる。4 回の壓搾を行う途中に噴霧状の水又は稀薄蔗汁を撒布して蔗糖の搾出を助ける。これを**浸漬** (Maceration) と稱する。こうして甘蔗中の蔗糖は 97% 以上も搾出される。搾出蔗汁は直ちに**清淨室** に送つて精製する。甘蔗の搾り殻は**バガス** (Bagasse) と稱し普通は工場



の燃料として使用され、これによつて工場全體が運轉されるのである。<sup>1)</sup>

(2) 蔗汁の清淨 蔗汁を 100°C 位に加熱して石灰乳を加えるとコロイド質その他の不純物が凝固沈澱して除かれ透明な清淨汁 (Defecation juice) が得られる。

(3) 清淨汁の蒸發 普通は四重效用罐を用いて經濟的に蒸發を行つて濃厚糖汁 (Syrup) を得る。

(4) 結晶及び分蜜 蒸發して得た濃厚糖汁を真空結晶罐 (Vacuum pan) に移して蒸發を續けて結晶を造らせる。この操作は技術を要するから1個の罐で單獨に行う。これを煎糖 (Sugar boiling) といふ。次に結晶と母液の混合物 (白下, しろした) を遠心分離機 (分蜜機) に入れ高速回轉によつて蜜分を振り切る (分蜜, Purgings)。糖蜜 (Molasses) は數回繰り返し煎糖してできるだけ砂糖を回収し、最後のものを廢糖蜜 (Exhaust molasses) とし、アルコールの製造等に供する。

こうして得られる粗糖は普通赤褐色でそのまま消費糖として消費され、また精製糖の原料糖として用いられる。

(5) 精製糖 精製糖を造るには粗糖即ち原料糖を温湯に濃く溶かし、磷酸と石灰乳、珪藻土等を少量加えて濾過して浮遊物を除き、直立圓筒に骨炭を充填した骨炭濾器で脱色し、得た無色透明の精糖液 (Fine liquor) を直接に煎糖して白糖を得る。

(6) 耕地白糖 耕地白糖を製するには粗糖を造る仕事を叮嚀にすればよい。即ち蔗汁に石灰乳を加え次で炭酸ガス又は亞硫酸ガスを通じて生成する炭酸石灰又は亞硫酸石灰の沈澱にコロイド質、色素等の不純物を吸着させて除去し、得た清澄汁を蒸發、煎糖して白糖を得るのである。石灰乳と炭酸ガ

1) バカスの利用 石炭が安く得られるならば、バカスは燃料以外の用途に利用することが出来る。例えばセロテックス (Celotex)、ケンテックス (Canetex) 等のテックス類 (防音保温の建築用板紙)、製紙又は人絹用のパルプ、その他フルフラルの製造等に利用される。

スを用いる方法を炭酸法 (Carbonatation) と稱し、これによれば精製糖に劣らぬ白糖を得ることができる。又石灰乳と亞硫酸ガスを用いる方法を亞硫酸法 (Sulphitation) と稱し、この方法は設備の資材が少なくて簡単に白糖が得られる特長がある。

甜菜糖 甜菜製糖は主として歐洲、ソ聯及び北米で行つている。我が國の北海道でも熱心に行つているが生産量はまだ多くない。甜菜糖を製造するには甜菜を薄く切つて温湯に浸し、糖分を湯の中に溶かし出し (滲出法, Diffusion method)<sup>1)</sup>、この滲出糖液を石灰乳と炭酸ガス (炭酸法) で精製して蒸發、煎糖する。<sup>2)</sup> 製品は甘蔗糖と同じく純蔗糖であるが僅微の風味の差は免れ難い。

轉化糖 蔗糖は二糖類であつて酸を加えて熱すると加水分解して葡萄糖と果糖との混合物となる。このときに酸は觸媒として働く。この變化を轉化 (Inversion) と稱し、葡萄糖と果糖の混合物を轉化糖 (Invert sugar) といふ。蜂蜜の糖分は主として轉化糖である。

蔗糖の轉化は腸液中の酵素インヴェルターゼによつても行われる。轉化さう言葉の意味は「反轉」するさうの意味であつて、蔗糖の旋光性が反對になるからかく名づけたものである。蔗糖は右旋光性であるが、蔗糖を轉化するさ果糖の左旋度が葡萄糖の右旋度よりも大なるために全體として左旋さなるのである。

4. 麥芽糖 (Maltose)  $C_{12}H_{22}O_{11}$  澱粉を煮て糊狀となし、これに粉碎した麥芽 (發芽させた大麥) を加え 60° 位の溫度に保つと、麥芽の中の酵素

- 1) 滲出法 に行うには鐵製の壺を 12 個位並べて使用し、滲出の終りかけている甜菜片に新しい温湯を供給し、滲出を始める新しい甜菜片に稀薄滲出汁を供給するようにして、糖分の抽出を完全にすると同時に可及的濃厚な滲出汁を得ることに努める。歐洲では多數の區劃を設けた横置圓筒を用いてその一端から甜菜片を供給し、他端から温湯を送つて連續滲出を行つている處もある。
- 2) 獨逸では稀薄甜菜糖汁の 3 重效用蒸發法を順次 125°, 115°, 103°C で加壓下で行い、最後の蒸發蒸氣を複水器に棄てないでこれを加熱用に用いて大いに燃料經濟を計つている。これを加壓蒸發法 (Pressure evaporation) さう。



**ジアスターゼ (Diastase)** の作用によつて澱粉が加水分解して麦芽糖とデキストリンとを生ずる。

麦芽糖は二糖類であつて、酸または酵素 (**マルターゼ**) を用いて加水分解すると葡萄糖 2 分子を生ずる。

**麦芽糖の栄養價** 麦芽糖は普通は 1 分子の結晶水を含んでいる。麦芽糖の甘さは蔗糖の約 2.5 倍で、優雅な甘味がある。麦芽糖は蔗糖とは異つて胃の粘膜を刺戟することなく、小児の栄養品として優れたものである。又麦芽糖は炭水化物の中で最も栄養効果の優秀なものである。即ち炭水化物の栄養價 (カロリーでは無く、動物の發育に役立つ効價) は次の順である。

麦芽糖 > 澱粉 = 乳糖 = 蔗糖 = 葡萄糖 = 果糖 > ガラクトース = マンノース > アラビノース = キシロース

**飴** 飴は蒸した糯米を麦芽で糖化して造つた物で、麦芽糖とデキストリン (粘着性のもの) を含んでいる。糯米 (又は粳米) を蒸し、原料に對して約 10% の麦芽 (飴製造用の綠麦芽) と約 3 倍の水を加え、攪拌しながら約 60°C に 7 時間位保ち、これを濾過し、濾液を蒸發して水飴を造る。水飴は栄養價が頗る優良なものである。但し飴を漂白するためには亞硫酸ガスを用いるのでききとして亞硫酸が残留することから注意せねばならぬ。糯米は粳米よりも糖化が容易である。

**太白飴** 水飴に空氣の泡を混入した物であつて、水飴を引き延ばすようにして繰り返して練つていると空氣の泡が混入して白色のものとなる。

**翁飴、朝鮮飴** これらは水飴に寒天を加えてつくる。

**甘酒** 米飯又は粥を麹かび (ジアスターゼとマルターゼを含む) で糖化させたもので、葡萄糖を主成分とする滋養に富んだ飲料である。約 70°C の粥に 50~70% の麹を混ぜて 1 夜放置し、煮沸して飲む。また糯米の粥に同量の麹を加え、57°C に 6 時間保ち、80°C 位で殺菌して稀釋して飲む。甘酒を保存するには度々殺菌しないと乳酸醱酵を起して酸味を生ずる。

5. **乳糖 (Lactose)**  $C_{12}H_{22}O_{11}$  乳糖は乳汁の中に 4~5% 含まれ、乳酸菌の作用を受けて乳酸を生ずる。牛乳が酸敗するのはこのためである。乳糖を酸又は酵素 (ラクターゼ) で加水分解すると葡萄糖とガラクトースとなる。<sup>1)</sup>

1) **ガラクトース** は乳糖又は寒天などを加水分解すると生成する。葡萄糖の立體異性體であつて、乳腺に於て葡萄糖からガラクトースを生じてこれが葡萄糖と結合して乳糖となつて乳汁中にるのである。

乳糖を製するには牛乳からチーズまたはカゼインを製出した残りの乳清を蒸發、精製して造る。乳糖は胃を刺戟せず、また胃の中では酸酵せず、腸の中で乳酸菌の栄養となるから都合がよい。乳糖は小児の栄養品とし、また醫藥の甘味劑として用いられる。

**人工甘味料** 人工甘味料は糖類ではなくて多くは芳香族化合物である。従つて人體の栄養にはならず中には有害のものもあるから注意せねばならぬ。人工甘味料として普通に用いられるものはサッカリンとヅルチンである。

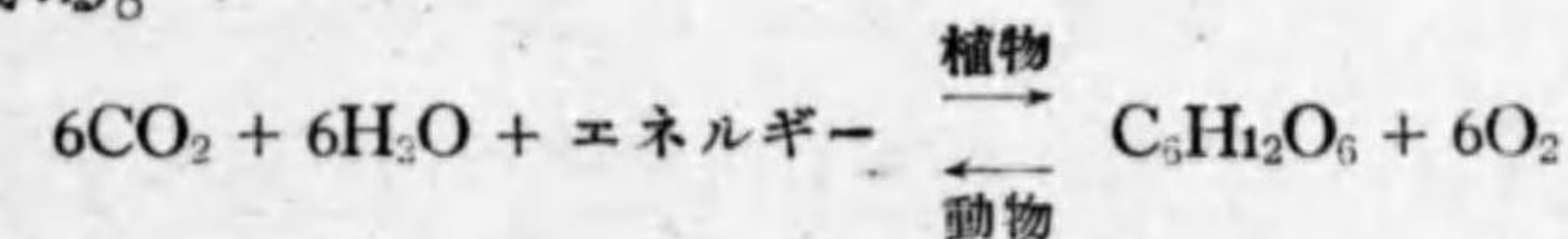
**サッカリン (Saccharin)**  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{NH}$  サッカリンはトルオールを原料として造られるもので蔗糖の 500 倍の甘味を有し、人體に無害ではあるが栄養とはならずそのまゝ尿中に排泄される。

**ヅルチン (Dulcin)**  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NHCONH_2$  ズルチンはフェナセチンと尿素を用いて造られるもので化學名はパラフェネチルカーバミドである。ヅルチンは蔗糖の 400 倍位の甘味を有するが量を過すと人體に有害である。普通 1 日 0.5g 以下ならば差支ないといわれている。

### 第3節 澱粉

1. **澱粉の生成** 澱粉は米、麥、甘藷、馬鈴薯などに多量に含まれている。

植物の葉は葉綠素 (Chlorophyll) を觸媒として日光のエネルギーを取つて炭酸ガスと水とから葡萄糖を合成し、これを澱粉にして根や莖に貯藏する。動物は澱粉を攝取して葡萄糖に變えこれを酸化して活動のエネルギーを得ている。



2. **澱粉の製造** 澱粉を製造するには**甘藷**、**馬鈴薯**などを破碎し、水と共に篩上に流して皮などを分け、篩を通過した澱粉乳を靜置して粗澱粉を得、これを更に水簸して精製する。

**玉蜀黍澱粉** は**コーンスターチ (Corn starch)** と稱し、玉蜀黍を溫湯に浸して軟かくなつたものを水と共に粗碎して浮き上る胚芽部を別け、澱粉の部分 (胚乳部) を細かく粉碎し、水簸して精製する。



**澱粉の用途** 澱粉は食用、織物仕上糊などに用い、また澱粉糖、デキストリンなどの製造に用いる。

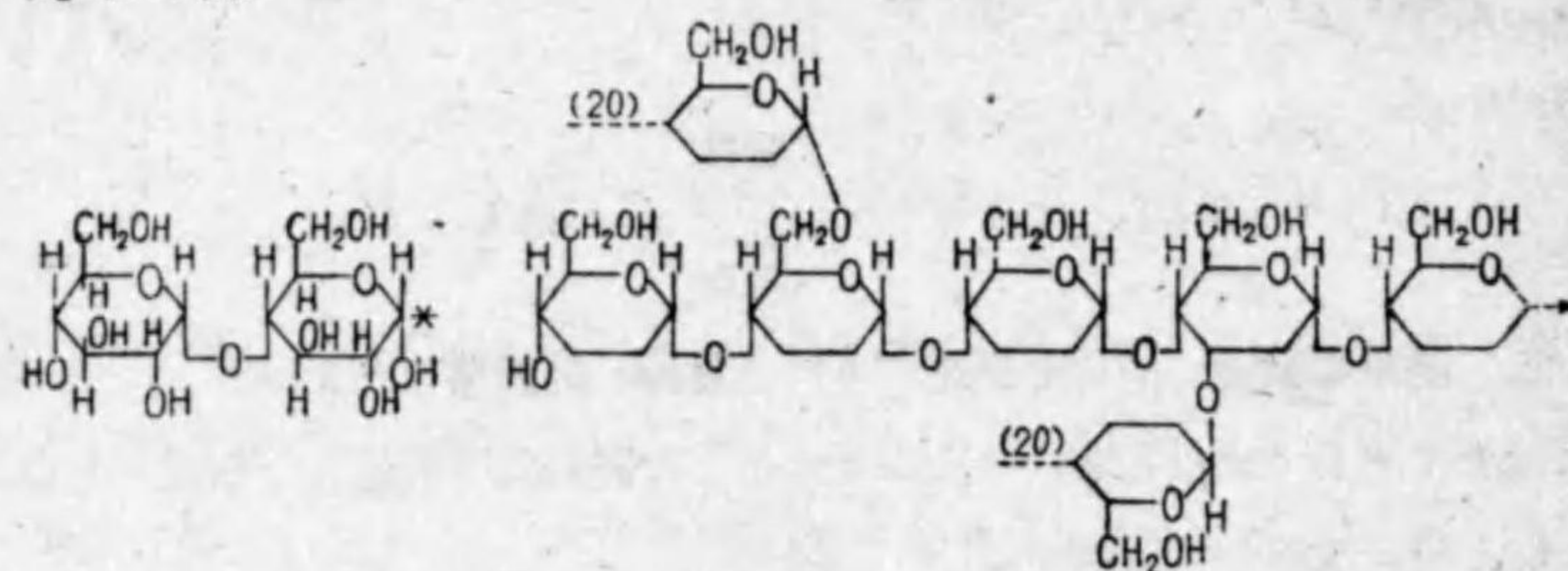
我が国では北海道の馬鈴薯澱粉(年産約5万t)千葉県の甘藷澱粉(年約3万t)その他鹿児島縣、長崎縣等が澱粉の生産地として著名である。なお味の素製造の副産物として多量の小麦澱粉が得られる。

### 3. 澱粉の構造

**澱粉粒の大きさ** 澱粉は原料により粒の大きさと形状が異り、顕微鏡で區別できる(馬鈴薯澱粉0.1mm, 甘藷澱粉0.05mm, くず0.035mm, 米澱粉0.022mm) また各種の澱粉に紫外線をあてると螢光色が異なる。

**澱粉粒の構造** 澱粉粒はアミロペクチンとアミロースの2部分より成る。**アミロペクチン**(Amylopectin)は澱粉粒の外皮部を形成し、水で煮ると糊状を呈するものである。**アミロース**(Amylose)は澱粉粒の内容物質で、水で煮ると溶けて溶液となる部分である。

**澱粉の化学的構造** 澱粉は2分子の葡萄糖が1:4の位置で $\alpha$ -グルコシド状に結合した麦芽糖を基礎としてできている。そしてこの麦芽糖の連結した鎖状構造の主鎖に更に20個位の葡萄糖より成る側鎖が連結していると考えられる。澱粉が纖維素と異なる點は葡萄糖の連結が $\alpha$ -結合であること、主鎖から側鎖が分岐していることである。(244頁)



麦芽糖  
(\*還元基)

澱粉

**4. 澱粉の糊化** 澱粉は冷水に不溶であるが60~70°Cの熱湯中では膨潤を起し粒が破裂して液が糊状となる。これを澱粉の糊化(Gelatinization)と

いう。澱粉糊はアミロペクチンの塊即ちゲル(Gel)とアミロースの液即ちゾル(Sol)との混合物であつて、澱粉糊の粘度はアミロペクチンの塊の大小によつて支配されるものである。

X線圖の研究によれば澱粉を煮ると轉位(Transition)を起して $\alpha$ -澱粉(膨潤溶解性大)となりこれを常温で放置すると生の澱粉即ち $\beta$ -澱粉(膨潤溶解性小)に戻る(Retrogradation)。 $\alpha$ -澱粉を高温で乾燥すれば戻りが防がれる。(櫻田一郎博士研究)

**5. デキストリン(Dextrin)** デキストリンは糊精とも唱えられるものである。澱粉を適度に加水分解するとデキストリンを生ずる。工業的には澱粉を粉末のまま鍋に入れて250°位に加熱するか、または微量の硝酸を混合して110°位に加熱して造られる。デキストリンは水に良く溶けて粘着性の液となり、ヨードを作用させても澱粉のような青色反応を呈しない。

デキストリンは澱粉をジアスターゼで加水分解するときにも生成するものであつて普通は澱粉加水分解の中間階梯として生成するものと考えられている。但し澱粉の粉末をその儘で加熱して得られる焙燥デキストリンはこれを構成する葡萄糖の分子の内部で水が離れたもの即ち葡萄糖の分子内無水物が多数結合して出来ているものと思われる。このものはヨードを作用させると無色又は赤色を呈する。

**デキストリンの用途** デキストリンはアラビアゴムの代用として切手、封筒などの糊として用いられる。市販のゴム糊の上等品は主としてデキストリンと可溶性澱粉(ヨード青色)の混合物に防腐剤を加えたものである。またデキストリンは織物の仕上糊、捺染糊等にも廣く用いられる。

**6. 澱粉加水分解の階梯** 澱粉を酸や酵素で加水分解すると可溶性澱粉を経て先ずデキストリンを生成し、さらに加水分解が進むと麦芽糖となり、終に葡萄糖となる。

ヨードで青色→赤色→無色→甘味→甘味  
澱粉→エリスロデキストリン→アクロデキストリン→麦芽糖→葡萄糖  
Starch Erythrodextrin Achrodextrin Maltose Glucose



## 第22章 醱酵工業

### 第1節 酵 素

1. 酵素とは何か 酵素 (Enzyme) は生物体内でつくられる触媒であつて、或る特異な化学變化を促進する物質である。多くの酵素は水又はグリセリンを用いて生物體から溶かし出すこともでき、またアルコールなどで沈澱させることもできるが、加熱、薬品の作用などで變化し易く純粹に取り出すことは困難である。酵素はその少量を以て多量の物質を變化させることができる。

2. 酵素の本體 酵素の本體はなお不明である。但しウレアーゼ(尿素をアンモニアと炭酸ガスに分解する酵素) その他數種の酵素は結晶狀に得られているが未だその構造式などは充分に分らない。多くの酵素は蛋白質その他のコロイド物質に或種の活性物質が結合して出來ているものゝ如く考えられている。そして活性物質としてはビタミン類が參與している場合もある。

3. 酵素作用の特性 (1) 多くの酵素は  $10^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$  で作用し、酵素の種類によつて夫々その作用に最適温度 (Optimum temperature) がある。 $10^{\circ}\text{C}$  以下では作用が極めて遅く、 $100^{\circ}\text{C}$  附近では酵素が破壊される。

(2) 酵素が作用するには夫々最適水素イオン濃度 (pH) があつて、強酸性や強アルカリ性では作用しない。

(3) 酵素作用には特異性があつて、一種の酵素は一種の化学變化のみを促進し他の化学變化は促進しない。例えばリパーゼは脂肪のみを加水分解し、澱粉などは加水分解しない。(無機觸媒は融通性がある)。

1) 例えばカーボキシラーゼはグロブリンに磷酸ビ타민  $B_1$  が結合してできているもので、黄色酵素はアルブミンに磷酸ビ타민  $B_2$  が結合してできているものである。

4. 酵素の分類 酵素はその作用によつて次のように分類する。

[I] 加水分解酵素 Hydrolase

(1) 炭水化物分解酵素 Carbohydrase (アミラーゼ、インヴェルターゼ、マルターゼ、ラクターゼ等)

(2) 蛋白質分解酵素 Protease (ペプシン、トリプシン等)

(3) 脂肪分解酵素 Lipase (ステアプシン、蓖麻子リパーゼ等)

[II] 酸化酵素 Oxidase (アルコール酸化酵素、ラッカーゼ等)

[III] 還元酵素 Reductase

[IV] 醱酵酵素 Zymase (チマーゼ)

[V] 凝固酵素 Coagulase (カゼインを凝固させるラブ酵素等)

酵素命名法 古來傳統的に用いられた名稱は容易に改められないので現在もそのまゝ習慣的に使用されていることが多い。しかし原則としては酵素によつて分解を受ける物質即ち基質 (Substrate) の語尾にアーゼ (ase) を附してその酵素名を示し、必要に応じてその酵素の存在する場所をつけ加える。例えば澱粉 (Amylum) を分解する酵素はすべてアミラーゼ (Amylase) と稱し、麥芽アミラーゼ、唾液アミラーゼ、膵アミラーゼ等に區別する。なお Hydrolase の如く作用を示す語の語尾にアーゼを附することもある。

### 5. 主なる酵素

(1) アミラーゼ (Amylase) 澱粉を糖化して麥芽糖にする酵素。麥芽、大根汁等に含まれているデアスターゼ (Diastase)、唾液中のプチアリン (Ptyalin)、膵液のアミロプシン (Amylopsin) 等はみなアミラーゼの種類である。タカデアスターゼ (Takadiastase) は麴かびから取つたアミラーゼの製劑である。(高峰謙吉博士創製)

(2) マルターゼ (Maltase) これは麥芽糖を加水分解して、葡萄糖にする酵素であつて、腸液や酵母菌などに含まれている。

(3) インヴェルターゼ (Invertase) 蔗糖を轉化して葡萄糖と果糖との混合物にする。腸液、酵母菌等に含まれている。

(4) リパーゼ (Lipase) 油脂を加水分解して脂肪酸とグリセリンにす



る。唾液の**ステアプシン** (Steapsin), 蓖麻子のリパーゼがこれである。

(5) **ペプシン** (Pepsin) 蛋白質を加水分解してプロテオースとペプトンにする。胃液中にあり, また市販の製剤もある。

(6) **トリプシン** (Trypsin) 蛋白質を分解してプロテオース, ペプトン, ペプチド及びアミノ酸にする。唾液に含まれ, また酵母にもある。

(7) **エレプシン** (Elepsin) ペプトンをアミノ酸にする。腸液にある。

(8) **チマーゼ** (Zymase) 葡萄糖又は果糖を分解してアルコールと炭酸ガスとする。醗酵酵素とも稱せられ, 酵母の細胞中に含まれている。

## 第2節 醗酵と微生物

### 1. 醗 酵

**醗 酵** (Fermentation) かび, 酵母, バクテリア等の微生物の作用によつて有機物が分解することを醗酵と稱する。醗酵によつてアルコールを生ずるときは**アルコール醗酵**と稱し, 乳酸, 酪酸等を生ずるときは**乳酸醗酵**, **酪酸醗酵**などと稱する。

**腐 敗** (Putrefaction) 蛋白質等が醗酵して悪臭ある物質を生ずるときこれを腐敗という。腐敗によつてプトメインその他の有毒物質を生ずることがしばしばある。

**醸 造** (Brewing) 醗酵を應用して酒, 醤油, 味噌等の飲食物を造ることを醸造という。

すべて醗酵は微生物に含まれている各種の酵素の作用によつて起るものである。

**2. 實用菌類** 微菌類は植物學的には隱花植物の一種で真正菌類, 分裂菌類等に分類する。しかし實用上からは微菌類を次の3種に分類した方が便利である。

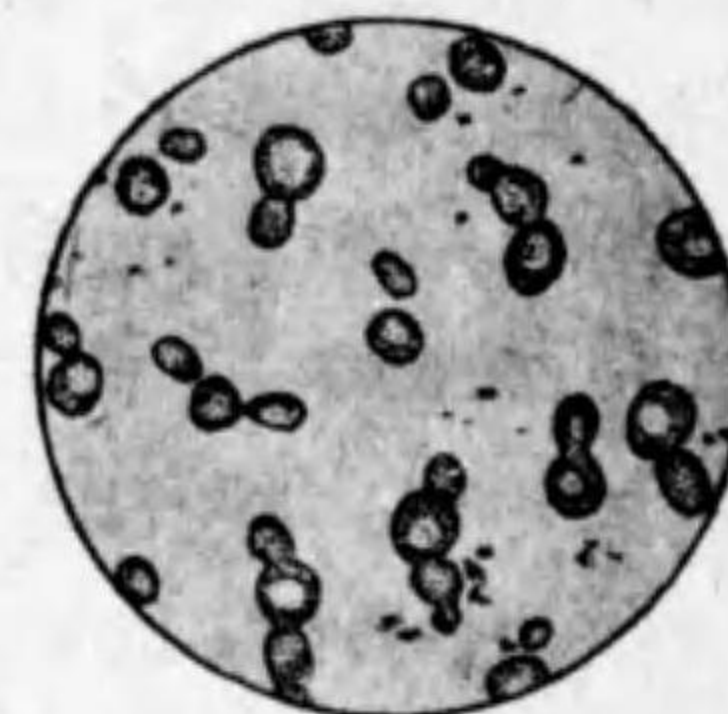
(1) **かび類** (絲狀菌類) 絲狀の菌絲を延ばして成長し, 外生胞子を生じて

繁殖する。胞子は多く有色でかび類特有の色を持つている。

かび類には麴かび, くものすかび等の如く澱粉を糖化するもの, 黒かびの如くクエン酸を生産するもの等があつて, いずれも醗酵工業に應用されている。また青かび (Penicillium) にはペニシリンを生産するものがある。

(2) **酵母菌類** (出芽菌類) 絲狀菌の變種であつて**酵母菌類** (Yeast) ともいう。細胞の出芽 (Budding) によつて繁殖する。

即ち細胞に瘤を生じ, その瘤が分離して繁殖するのである。また細胞内に内生胞子を生ずる。酵母菌類には清酒酵母, 麥酒酵母, 野生酵母等多くの種類がある。



第111圖 酵 母

酵母はチマーゼその他多くの酵素を含み, アルコール醗酵, パン焼等に應用され, またそのまゝで消化剤, ビタミンB剤等に用いる。わかもと, エビオス等は酵母剤である。

(3) **バクテリア** (分裂菌類) 細菌ともいう。細胞が分裂切斷して繁殖する。内生胞子を生ずるものとこれを生じないものとある。バクテリアには乳酸菌, 酪酸菌, アセトン菌等の有益なものがある。

## 第3節 アルコール

**1. 總 說** アルコールは溶剤として火薬, セルロイド等の製造に用いられ, 又醫術, 學術研究用とする外, 自動車その他の内燃機燃料となし, また焼酎, 合成酒, 混成酒等の製造に用いられる。アルコールは合成法によつても得られるが工業的には醗酵法が經濟的である。

**アルコール醗酵** 糖類のアルコール醗酵は酵母細胞中のチマーゼ酵素の作用によるものであつて大體次の式に従い, 醗酵糖分に對して大約 50% 近くのアルコールを得るものである。





アルコール製造の順序は一般には、(1) 先ず原料を糖化して糖液を造り、(2) これに酵母を加え醱酵させてアルコールの水溶液を得、(3) 次いで醱酵液を蒸溜してアルコールを分離するのである。

2. アルコールの原料

(1) 澱粉質 米、麥、高粱、玉蜀黍等の穀類や、馬鈴薯、甘藷、菊芋等の根菜類は澱粉質を多量に含みアルコールの原料となる。澱粉質原料は麥芽、麴菌、硫酸等で加水分解して一旦糖類となして酵母で醱酵させる。

(2) 纖維素質 木材、鋸屑等の纖維素質は硫酸、鹽酸などで加水分解して葡萄糖となしこれを醱酵させてアルコールを造ることができる。

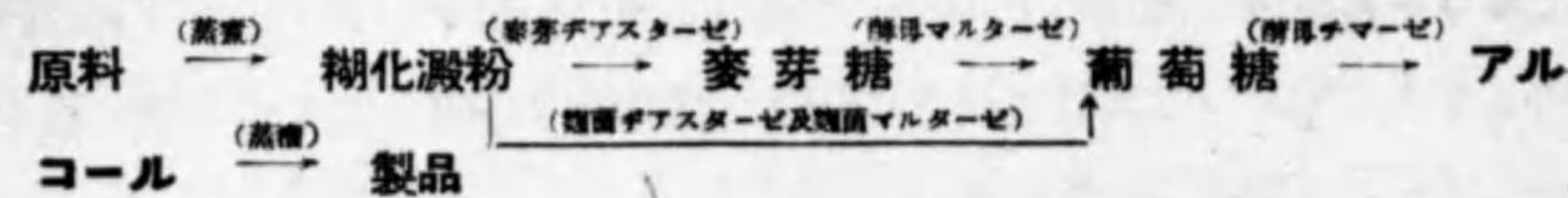
(3) 糖類含有物 廢糖蜜、甜菜、亞硫酸パルプ廢液、果實などすべて糖類含有物はこれを醱酵させてアルコールを造ることができる。

(4) アルコール含有廢物 味醂、葡萄酒などの腐敗物や、酒粕などからアルコールを分離して取ることができる。

3. 廢糖蜜からアルコールの製造 廢糖蜜は約 50% の糖分を含み糖液が濃厚であるからそのままでは醱酵しない。よつてこれを水で薄めて糖分含有量 10~12% の液となし、これに酵母を加えて醱酵させ、得た醱酵液を蒸溜してアルコールを取る。

なお増殖した酵母は副生物として酵母剤などにする。

4. 澱粉質からアルコールの製造 原料としては甘藷(切干芋)、馬鈴薯(又は澱粉を製造した残滓)、高粱、玉蜀黍などが用いられる。製造順序は、(1) 先ず原料を水蒸気で蒸煮して澱粉を糊化させ、(2) これに麥芽又は麴等を加え適温に保つて澱粉を糖化し、(3) これに酵母を加えて醱酵させ、(4) その醱酵液を蒸溜する。

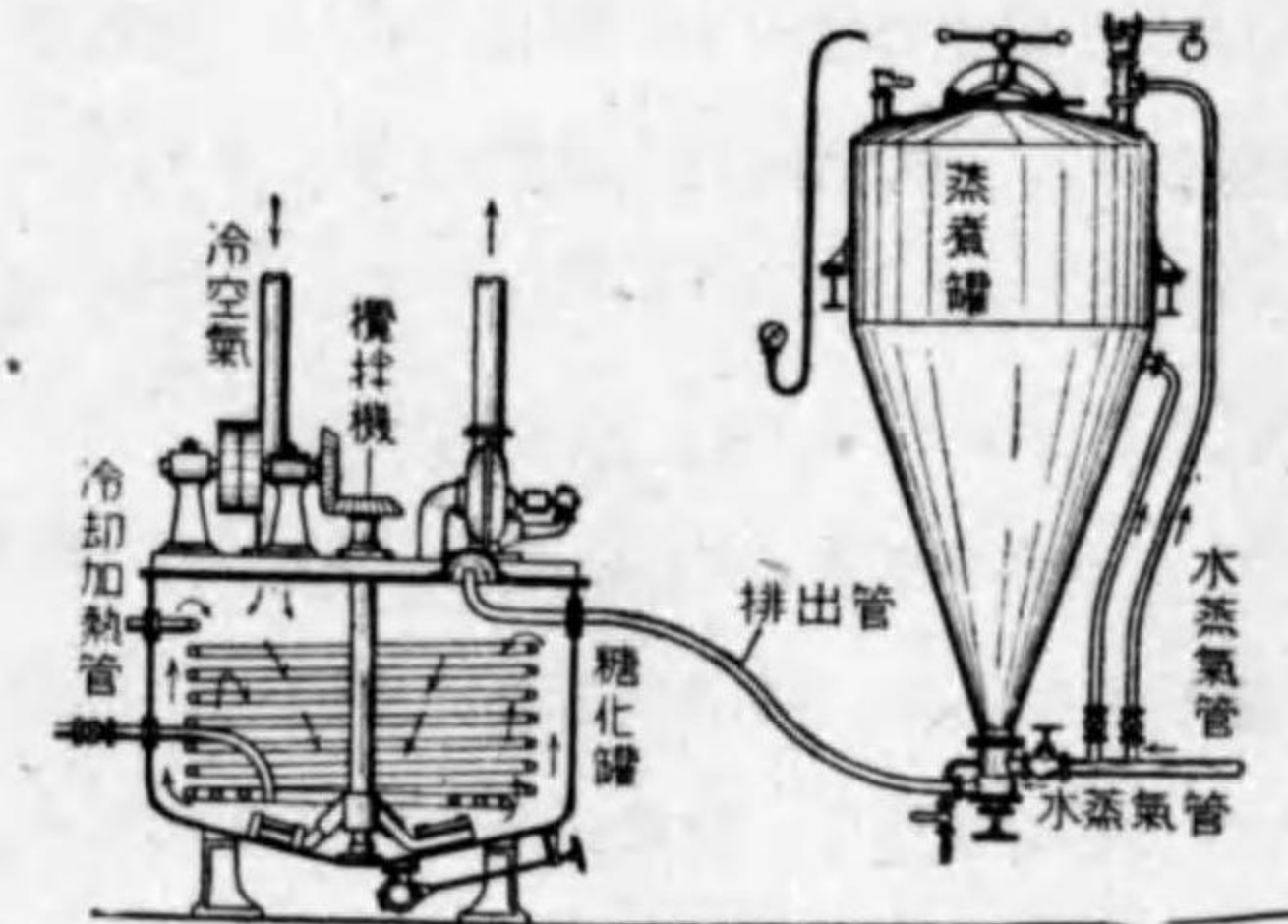


麥芽 (Malt) 大麥を水に浸して水を吸収させ、これに適度の濕氣を含んだ空気を流通させると大麥は發芽して幼根が伸びてくる。このときにチアスターゼが豊富にできてくる。麥酒醸造の場合には風味や色を良くするためにこの麥芽を高湿で乾燥(炒燥)するのであるが、こうするとチアスターゼが相當に失われて糖化力が弱くなるから、アルコール製造や飴の製造の場合には高温乾燥を行わないで、幼根もそのまま附着せしめておく。この麥芽を綠麥芽 (Green malt) という。

麴 (ふすまこうじ) 小麥の麴に濕氣を與え、麴菌の胞子をまぜて麴菌を繁殖させたものが麴である。これは高峰讓吉氏の創案によるもので糖化剤として麥芽の代用に用いられる。

原料の蒸煮及び糖化

圓錐形の蒸煮罐に原料を入れ、3氣壓位の蒸氣を吹き込んで1時間位蒸し、下部の栓を開けて糖化罐に排出する。これに麥芽または麴を加え攪拌して 60°C 位で1時間位糖化させ、次いで醱酵槽に移して酵母を加え、30°C 位で3日間位醱酵させる。



第112圖 蒸煮罐と糖化罐

アミロ法 (Amylo process) アミロ法というのはアミロ菌を用いて澱粉質の糖化と醱酵を同時に行わしめる方法であつて、麴または麥芽の製造を必要としない處に特長がある。アミロ菌としてはけかび (*Mucor Rouxii*) くものすかび (*Rhizopus Javanicus*) 等があつて糖化力が強くまたチマーゼ酵素も含有している。しかしアミロ菌の醱酵力は強力でないから別に酵母を添加してアルコール醱酵を行わしめる。



アミロ法を行うには先ず原料を蒸煮して無菌状態で密閉醱酵槽に移し、冷却して適温(38°C)になつたときにアミロ菌の純粹培養を少量加え、無菌の壓縮空気を気泡状で通入し、24時間後に純粹培養酵母を少量加え、3~4日で醱酵を終るのである。

アミロ法は操作が簡単で而もアルコールの収率が良いといわれている。

**酸糖化法** 澱粉質原料を稀硫酸と共に加熱して糖化を行う方法もある。これも簡単な方法であるが装置材料の腐蝕、糖分の分解等の厄介がある。

**5. 木材の糖化醱酵** これは獨逸に於て工業化され、朝鮮に於てもショーラー法による工場が建設された。

(1) **ショーラー法 (Scholler process)** 木材小片を濃度 0.4% の硫酸で 170°C の温度で壓力下に糖化を行い、糖化液を炭酸石灰で中和した後酵母で醱酵させる。糖化液は葡萄糖の外にマンノース、キシロース等をも含みそれらの内或者は醱酵後にも残留する。100 kg の乾材から糖類約 50 kg を生じこれからアルコール約 20 l 得られる。

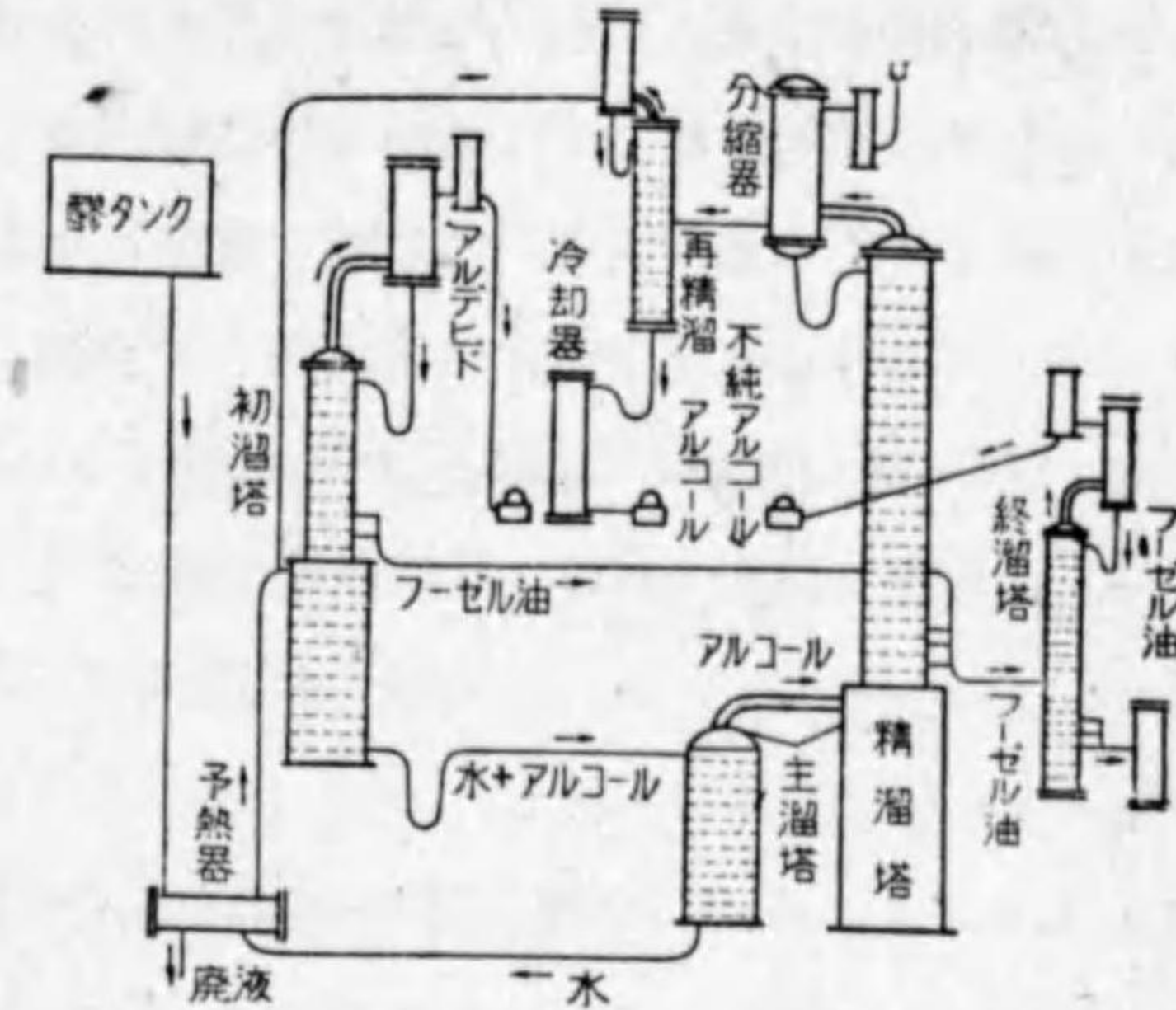
(2) **ベルギウス法 (Bergius process)** 十分に乾燥した木材片を濃度 40% の鹽酸で抽出し、抽出液を蒸發濃縮して鹽酸を回収した後水に溶かして 125°C 位に加熱して加水分解を完全ならしめ、石灰で中和して醱酵させる。この方法は装置材料の難點と鹽酸回収の厄介とがある。

**6. アルコールの脱水** ガソリンに混用するアルコールは無水のアルコールでないとガソリンに混合しないから用いられない。然るに普通の蒸溜法で

1) **アルコールの蒸溜** 醱酵液(醪)を豫熱器に送り、熱廢液で加熱して初溜塔に送る。こゝでアルデヒドを追出して原液を主溜塔に送る。こゝで先ずアルコールを追出しこれを精溜塔で濃厚にした後再精溜塔でアルデヒド等の痕跡を追出して濃度 95% 位のアルコールを得る。初溜塔の中部と主精溜塔の下部から出るフーゼル油分(アミルアルコール等)は終溜塔に送つてフーゼル油を分離、フーゼル油を幾分含んだアルコールの蒸氣は分縮器と凝縮器を通して不純アルコールとして回収する。(次頁第 113 圖参照)

は 96% 以上の濃厚なアルコールは得られないのである。従て自動車用の無水アルコールを得るためには脱水を必要とする。

脱水法には種々あるが最も普通に行われているのは共沸法 (Azeotropic method) という方法であつて、即ちベンゾール (Melle 法) 又はトリクロルエチレン (Drawinol 法) を加えて蒸溜し、水をベ



第113圖 アルコールの蒸溜 (四式附註)

ンゾール又はトリクロルエチレンの蒸氣と共に追い出す方法である。溜出したものは2層に分れ、水+アルコールの層とベンゾール又はトリクロルエチレンの層となるからこれから各成分を回収することができる。

#### 第4節 清 酒

1. **總 說** 清酒は麴、蒸米及び水を原料とし、蒸米の中の澱粉を糖化、醱酵させて造られるアルコール飲料である。清酒は多くの酒類の中で最も複雑なる**並行複醱酵**(糖化と醱酵を同時に並行して行う方法)によるもので、操作も亦極めて微妙なものである。清酒1石に對して米約1石を要する。

2. **清酒の原料** 清酒の製造に用いる原料米は優良米を 20% 内外の搗減程度まで十分に搗精して精白米となして用いる。精白が不十分であると酒の味が悪くなる。

原料水としては硬水の方が醱酵に都合が良い。昔からの銘醸地は水質が良いのである。しかし近年は石膏などを添加して水質を改良することができる



から清酒の醸造が容易になつた。これは化学研究の賜物である。

3. 清酒の製造法 清酒の醸造は冬期に行うのが都合がよい。醸造の順序は、(1) 先ず蒸米に麴かびを繁殖させて麴を造り、(2) 次に麴を用いて酵母を繁殖させて醪を造り、(3) この醪を基礎として次第に物料を増して醪を造り、(4) 醪を搾つて粕を分けた後火入して貯蔵するのである。

(1) 製麴 麴は蒸米に麴かび (*Aspergillus oryzae*) を繁殖させたものであつて、これと同時に酵母、乳酸菌等も附着している。

麴を造るには白米を水洗し、1~2日水に浸し、甑(こしき)に入れて蒸す。蒸米を蓆の上に攤げ、30°C位に冷却してから麴室(こうじむろ)に蓆のまゝ引込み(引込)これに種麴(もやし、麴菌の胞子)を少量加え(蒸米1石:種麴30匁)、これを手で揉んでよく混ぜる(床揉)。これを麴蓋(浅い木の箱)に入れて麴室の棚に積む。すると麴菌が繁殖するにつれて温度が次第に昇るから時々手で軽く混ぜ、積み換えを行い、38°C以上にならぬようにしておくと約2晝夜で麴ができるからこれを室から出す(出麴)。



第114圖 麴かび

(2) 醪造 蒸米に水と麴をまぜ、よく攪拌して適温にしておくと、蒸米中の澱粉が麴菌のジアスターゼによつて糖化し、糖分ができるにつれて酵母が盛に繁殖して来る。こうしてできたものを醪という。

醪造には白米1石(蒸して用いる)、麴4斗、水1~1.2石の割合で用いる。原料を半切桶に入れ、櫛で摺り潰して粥状にする。度々攪拌を行い適當の時期に湯を入れた樽を液中に挿入して加温し(暖氣入)、30°C前後で醪酵を行わしめると醪ができる。醪造には約2週間を要する。

(3) 醪造 次に醪を土臺としてこれに蒸米、水、麴を數回添加して適温に保つと、蒸米の糖化と並行して同時に糖分が酵母によつて醪酵されてアル

コールを生ずる。こうしてできたものを醪<sup>もろみ</sup>という。

醪造には醪に對して約15倍の原料(米、麴、水)を初添、仲添、留添の3回に分けて4日間位に加え、20°C位で醪酵させると20日位で醪ができる。

(4) 壓搾、火入、貯蔵 醪を布の袋に入れて壓搾すると酒粕が残り、濁つた酒が流出する。これを静置して濁りを沈め、上澄の酒を静かに分けて取り(滓引)、腐敗を防ぐために60°C位に加熱(火入)して有害菌を殺菌すると新酒ができる。新酒を杉材の桶又は瑛璃引のタンクに入れて數ヶ月間貯蔵すると酸化作用やエステル化等の變化が起つて香氣や風味が圓熟して清酒となる。

4. 清酒の成分 清酒の組成は大體次の如くである。

アルコール	.....	16~18%
エキス分	.....	4~5
糖 分	.....	2~3
總 酸	.....	0.17~0.18
アミノ酸	.....	0.22~0.23
アルデヒド	.....	0.01
水	.....	75~80

清酒の特徴はアルコールが多いことであつて、蒸溜酒は別として、單に醪酵のみによつて得られるアルコール飲料としては清酒が最もアルコールに富んだものである。このために最初から濃い糖液を醪酵するわけに行かないから糖化と醪酵とを並行して行わねばならず、従つて又操作が複雑となり、人手を多く要するのである。

5. 合成酒 普通の合成酒は糖液を清酒酵母で醪酵させたものに水とアルコールを加え更に、琥珀酸、フマル酸、乳酸、醋酸等の有機酸、アラニン、ロイシン、グルタミン酸等のアミノ酸、その他糖分、香料などを加えて造つたものである。なお酒粕を利用すれば一層清酒らしい<sup>1)</sup>になる。

1) 理論的には清酒の各成分を調合すれば清酒ができるはずであるが、實際には清酒酵母による醪酵作用を利用しないと清酒らしいものが得られない。



第5節 麥酒・葡萄酒

1. 麥酒 大麥を發芽させると強力なチアスターゼができてくる。この發芽した大麥を乾燥したものが**麥芽**である。麥芽を碎いて多量の水を加え、これを65°C位に加温すると麥芽中の澱粉が、その中のチアスターゼによつて糖化され、數時間で糖液ができる。これに**ホップ**を加えて煮沸した後濾過して低温の室に移し、麥酒酵母を加えて**醱酵**させると麥酒ができる。



第115圖 麥芽

2. 麥酒の原料 麥酒の原料は大麥を發芽させてつくつた麥芽及び**ホップ**である。なお麥芽の外に補助原料として少量の米、玉蜀黍、砂糖などを混用することが多い。我が國では麥芽に碎米を配合して用いる。これらの澱粉質は麥芽の蛋白質を薄める意味で用いるのであつて、蛋白質が多過ぎると麥酒の品質が悪くなる。

**大麥** 大麥はゴールデンメロン、シュバリエ等の二條種を特別に栽培して用いる。

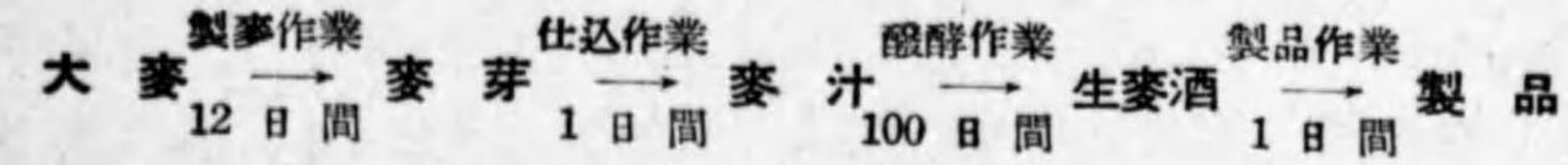


第116圖 ホップ

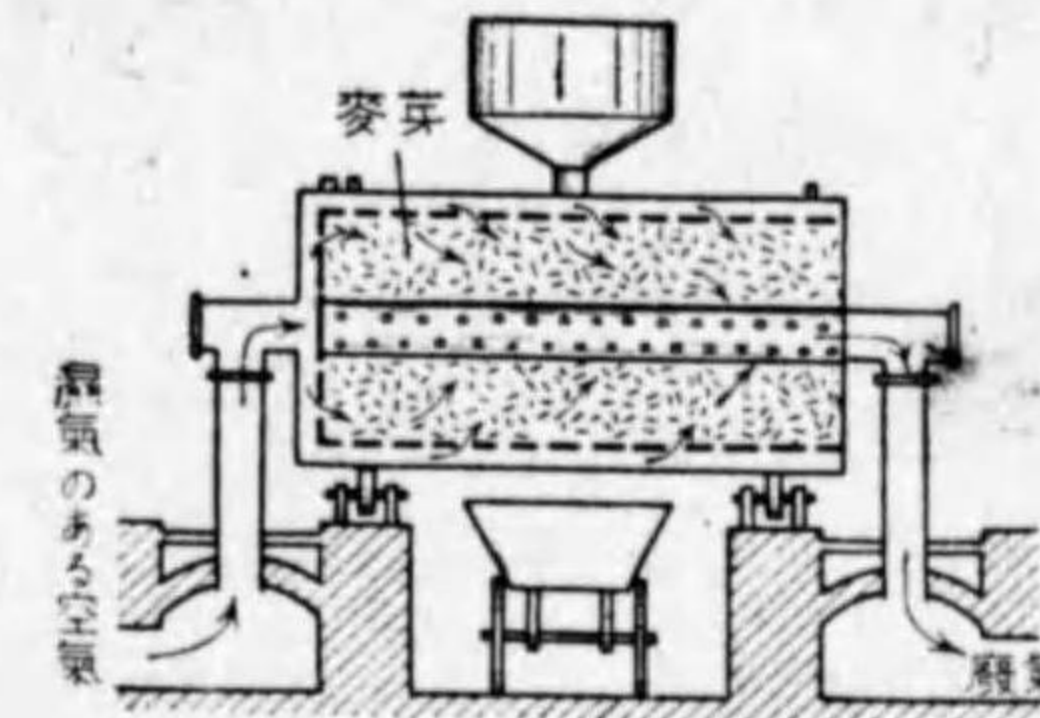
**ホップ** (Hop) ホップは桑科に屬する蔓植物の花であつて、麥酒に香氣と苦味とを與え、又同時に麥酒の保存性を良くするものである。麥酒にはホップの雌花を乾燥して用いる。花瓣の内面に**ルプリン** (Luplin) と稱する粉末があつて、ルプリンの中に芳香油 (風味の基)、樹脂酸、苦味酸類 (苦味酸は防腐性を與える)、タンニン (過剰の蛋白質を除去し、麥酒の濁りを防ぐ) 等種々の有効成分が含まれている。

3. 麥酒製造順序 麥酒の製造は(1)麥芽の製造(製麥作業)、(2)醱造作業、(3)製品作業の三つになる。その内醱造作業は麥芽を糖化させて糖液を

造り、ホップを加えてホップ入麥汁を造る作業即ち**仕込作業**と、これに酵母を加えて生麥酒を造る**醱酵作業**との二つの工程を含んでいる。

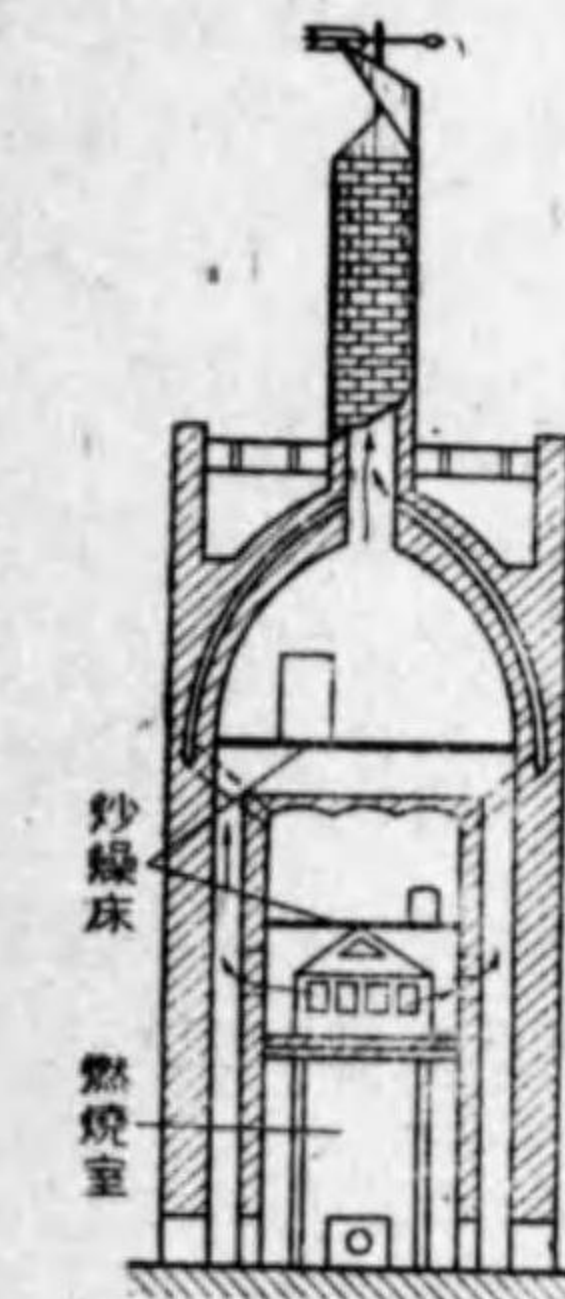


(1) 麥芽の製造 製飴用、アルコール製造用等の綠麥芽は床の上でも造られるが、麥酒用のものは發芽罐を用い、且つ炒燥 (加熱乾燥) を行うのである。先ず大麥を2日間位水に浸して水を吸収させこれを**發芽罐** (Trommel) と稱する大きな水平圓筒に入れて發芽させるのである。こ



第117圖 發芽罐

の間絶えず圓筒内に濕空氣を流通させながら徐々に回轉して根が絡み合わないようにする。幼根が麥粒の1.5倍位になつたら大きな乾燥室 (Malzlarre) に入れ、熱空氣を通じて乾燥し(85°C位)、最後に篩にかけて幼根を除去する。



第118圖 麥芽乾燥室

(2) 麥芽汁の製造 麥芽をロールで粉碎し麥芽100容積に對して水200容積加え、銅製の罐に入れて65°C位に加熱して糖化する。これを濾過し、ホップを加えて煮沸濾過し、5°Cに冷却して醱酵室に送る。

(3) 麥芽汁の醱酵 醱酵槽に麥汁を入れ、酵母を加え10°Cで**主醱酵** (Hauptgärung)を行わしめる。このとき生ずる炭酸ガスは液化してポンプに詰め、サイダー等に用いる。主醱酵は8~10日間で終るから沈澱した酵母を残して上澄液を貯藏室に移し、鋼製圓筒型の密閉槽に入れて5°Cに保つと**後醱酵** (Nachgärung)



が行われ3ヶ月で麥酒となる。なお主酸酵の終りに沈澱酵母の良い部分(中層の處)を取つて置き次回の酸酵に用い、また過剰の酵母は酵母剤などに用いる。

(4) 樽詰殺菌 貯蔵した麥酒を濾過し、樽詰にして生ビールとし、又樽に詰め 63~65°C で 30 分位加熱殺菌 (Pasteurization) して製品とする。

#### 4. 麥酒の成分

水	.....87~92%
アルコール	..... 3~ 5
エキス分	..... 5~ 8
炭酸ガス	..... 0.2~0.4

エキス分は主としてデキストリンである。ビールの特徴はアルコールが少く、エキス分が比較的多いことである。

5. 葡萄酒 葡萄酒を醸造するには果梗を除去して壓碎し汁を搾り出して放置すると果皮に附着していた酵母によつて糖分が酸酵を起す。赤葡萄酒を造るときは果皮と共に酸酵させ、果皮の色素が溶出してから後に搾る。次に上澄液を取り低温で長期間貯蔵すれば葡萄酒となる。醸造中に生成する沈澱物は酒石(重酒石酸カリ)等である。

葡萄酒はアルコール6~13%を含み、糖類、酒石酸、クエン酸、タンニン、芳香油、窒素質、色素、無機質等を含んでいる。白葡萄酒は色が淡いもので赤葡萄酒は本來は葡萄の色素であるが、人工的に色素を加えたものもある。甘味葡萄酒は本來は葡萄の甘味を残したものであるが、近來は糖分を加えたものが多い。我が國でポートワインと稱するものはアルコールまたは醸造酒に香料、着色料、糖分等を適宜調合してつくつたもので、混成酒の1種とみなすことができる。

### 第6節 醤油・味噌・酢

#### 1. 醤油 蒸した大豆と炒つて砕いた小麥とをまぜて種麴を加えてお

くと、數日間で麴が出来る。麴に食鹽水を加え時々攪拌して1年位おくと、この間に麴かび、酵母及びバクテリアが働いて複雑な酸酵を起し、大豆中の蛋白質から良味ある物質を生じ、小麥中の澱粉などから香氣ある物質を生ずる。こうしてできた諸味を搾つたものが醤油である。

醤油の味の本體はアミノ酸類と諸種の有機酸とが結合して生成したものである。

醤油の原料 醤油の原料は大豆、小麥及び食鹽である。大豆はこれを水に浸し、加壓蒸煮罐で 8~10 ポンド (110~115°C) の蒸氣で 1~1.5 時間蒸煮して用いる。大豆は醤油の味を與えるアミノ酸供給原料で大豆中の油は不用物である。よつて近來は大豆粕(櫻豆)を大豆の代用として用いて醤油が造られるようになった。また大豆粕を鹽酸で加水分解して炭酸ソーダで中和し、これを原料又は補助原料として速醸醤油も造られるようになった。アミノ酸醤油と稱するのがこれである。

小麥は芳香と色を與える原料である。普通は圓筒式の炒熱機で炒つて破碎して用いる。原料仕込割合の1例は大豆 15 石、小麥 15 石、食鹽 15 石、水 30 石である。

醤油醸造工程 (1) 先ず大豆と小麥とで麴を造り、(2) これを食鹽水中に仕込み、酸酵させて醗(諸味)となし、1~2 年を経た後、(3) 醗を壓搾して生醤油を得、(4) これを火入して滓引をなし、樽、壺又は石油罐に詰めて製品とする。

(1) 製 麴 蒸煮大豆と、破碎小麥とを混ぜ、種麴を分布して麴蓋又は筵に盛り麴室に入れて置くと4日位で麴となる。麴の中には麴菌、酵母、細菌などが多種含まれている。

1) 代用原料 大豆の代用として魚粕、蛹等が用いられ、小麥の代用として大麥、裸麥、穀、脱脂糠等が用いられる。小麥の穀やコブラミールその他種々の油粕は醤油の良原料となる。



(2) 醱 大きな樽, 又はコンクリート製の大きなタンクに食鹽水を入れ, 麴を投入して攪拌する。2~3 日毎に壓縮空氣を吹き込んで攪拌すると醱酵が最も都合よく進行する。

(3) 壓搾火入 醱を布製の袋に入れ, 壓搾機で壓搾して生醬油を得, 60°C 位で火入して滓引をしたものを製品とする<sup>1)</sup>。

2. 味噌 水の量を少くして醬油と類似の方法で醱酵させ, 醱酵した物を壓搾せずそのまま<sup>1)</sup>で用いるものが味噌である。

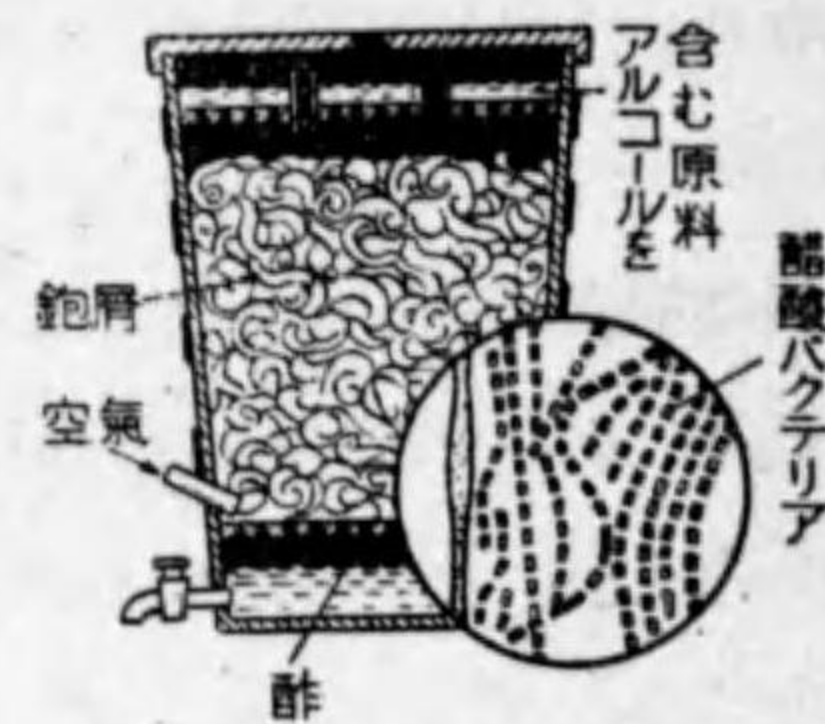
味噌の原料としては大豆, 米, 大麥, 裸麥等を用いる。味噌には色々の種類があるが大別すると2種類あつて, 米麴又は麥麴に蒸煮大豆と食鹽とを配合して造るものと, 大豆のみで麴を造り食鹽を配合して造るもの(名古屋味噌, 八丁味噌)とある。いずれにしても味噌は大豆が主體であつて大豆を用いないと良い味噌ができ難い。原料を桶に仕込んで1週間位おくと白味噌となり, 1 年位おくと赤味噌となる。

3. 酢 酢は酒粕または腐敗酒中のアルコールを醋酸バクテリアの作用により空氣中の酸素で酸化させて造る。

酢の醸造法には舊式と速醸法とあり, 又我が國では清酒や酒粕を原料として醸造する方法も行われている。舊式の醸造法では腐敗酒その他アルコール飲料の不良品に前回の醱酵でできた醱酵液の一部(醋酸菌が繁殖しているもの)を加えて醱酵させるのである。

速醸法では醱を鉋屑の表面に流しかけて液の表面を廣くして, これに空氣を通ずるのである。醋酸菌は鉋屑の表面に附着してアルコールの酸化を営む。原料としてはアルコールを水で薄め, 磷酸アンモニウム, 磷酸カリ等

1) 醬油のかび止め劑としては氷醋酸, 芥子油等が有效である。また空氣に接する液面を少くするこゝが肝要である。



第119圖 酢の速醸

の栄養分を少量加えて用いる。

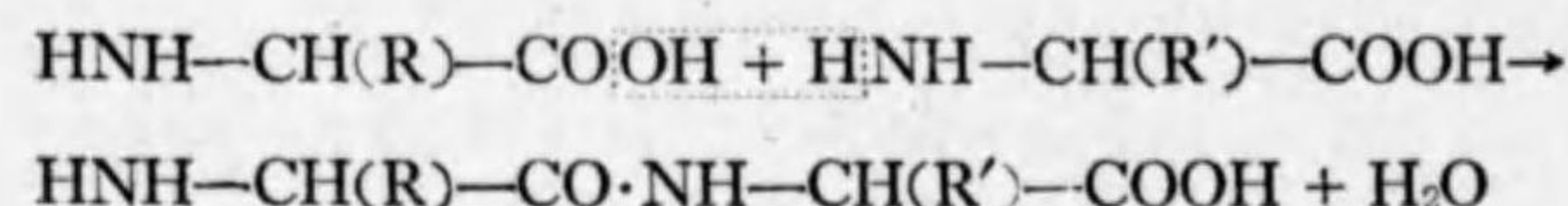
米酢, 粕酢, 調合酢 我が國では劣等な清酒又は變敗した清酒に種酢(醋酸菌を含む)を作用させて造つた酢が多い。これを酒酢又は米酢という。また1 箇年位貯藏した酒粕を水で浸出し, その浸出液を醱酵させて造つた色の濃い酢もある。これを粕酢という。しかし現今では合成醋酸に調味料を加えた調合酢が多く造られている。調合酢は一般に風味が劣るものである。



## 第23章 蛋白質・革・タンニン

### 第1節 アミノ酸

1. **アミノ酸と蛋白質との関係** 蛋白質を加水分解すると種々のアミノ酸を生ずる。アミノ酸はアミノ基を有するカーボン酸であつて  $R-CH(NH_2)-COOH$  なる一般式で示される。アミノ酸は蛋白質を構成する基本の単位であつて、蛋白質は多数のアミノ酸分子のペプチド結合  $-CO-NH-$  より成る高分子化合物と考えられる。



獨逸で蛋白質及び炭水化物の研究をなして名聲を轟かせた大化学者エミル・フィッシャー (Emil Fischer) はアミノ酸 18 個(アラニン 15 個とロイシン 3 個)を連結させてポリペプチド(オクタデカペプチド)を合成した。

かようにしてアミノ酸の分子が多数に結合して蛋白質を構成する。アミノ酸の種類は餘り多くないが(約 30 種)、これらのアミノ酸を色々に組合せることとなる蛋白質が殆んど無数に生ずる。ナイロンと稱する新合成蛋白質絹糸も結果としてはアミノ酸の縮合物ともみなし得る。(242 頁)

2. **アミノ酸の性質** アミノ酸は所謂両性物質 (Ampholyte) であつて酸としても鹽基としても解離する。そして兩方への解離度が相等しくなるような液の水素イオン濃度 pH を等電點 (Isoelectric point) という。蛋白質はアミノ酸の結合より成るものであるから蛋白質にも亦等電點がある。等電點においては蛋白質は最も溶解難いのであつて沈澱、凝固等を起す。

アミノ酸が有機酸と結合した鹽類には味の良いものがあつて、これらが醤油の味の根源をなし、又アミノ酸がアルカリと結合した鹽類にも良味を呈するものがあつて市販の「味の素」がその例である。

3. **アミノ酸の種類** 蛋白質を加水分解すると種々のアミノ酸の混合物が

得られる。これらのアミノ酸類を一々單離することは容易でないが、これを丹念に研究して種々のアミノ酸が発見された。こうしてエミル・フィッシャーの頃に 17 種のアミノ酸が知られ、その後更に 14 種発見されたので現在は 31 種のアミノ酸が知られている。

今重要なアミノ酸をあげて見ると次のようである。但し星印(\*)を附したアミノ酸は栄養上特に重要なアミノ酸であつて、食物中にこれを缺くときは動物は生育しないものである。<sup>1)</sup>

グリコロール  $CH_2NH_2 \cdot COOH$  (殆どすべての蛋白質に含まる)

(グリシン) アラニン  $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

ヴァリン  $(CH_3)_2CH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

ロイシン  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

フェニルアラニン  $C_6H_5-CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

\*チロシン  $HO-C_6H_4-CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

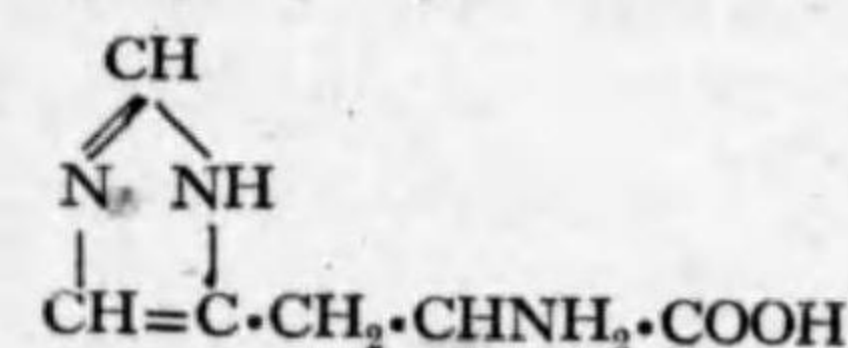
\*シスチン  $HOOC \cdot NH_2CH \cdot CH_2 \cdot S-S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

グルタミン酸  $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

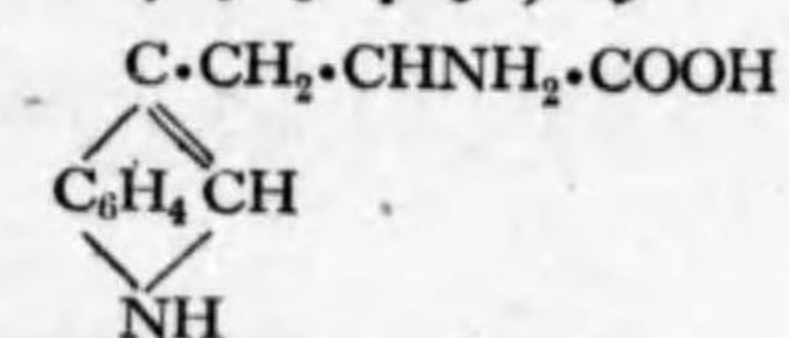
\*リジン  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

\*アルギニン  $HN=C(NH_2)-NH \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

\*ヒスチジン



\*トリプトファン



\* 栄養上特に重要なアミノ酸

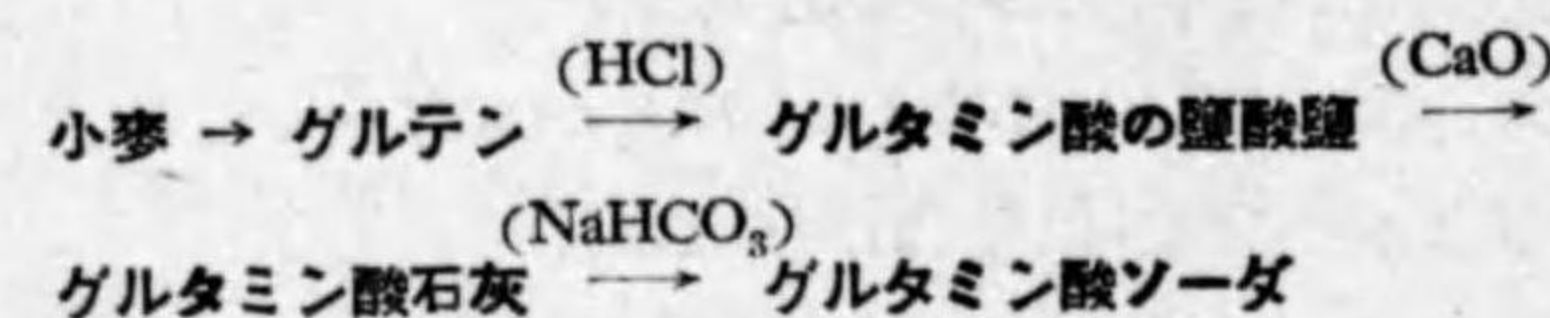
蛋白質を加水分解すると大抵はこれらのすべてのアミノ酸を生ずるのであるが、蛋白質の種類によつて各種アミノ酸の含有量を異にするものである。即ちアミノ酸の分布が一樣でないのである。

#### 4. アミノ酸工業

1) セラチンにはトリプトファンが含まれていないから動物はセラチンのみの蛋白質給源では生育できない。牛乳カゼインはシスチン含有量が充分でない。



**調味料** アミノ酸の工業として最も古いものは調味料製造の工業である。**味の素**は池田菊苗博士によつて發明された調味料であつて世界的に有名である。味の素は小麦の蛋白質を鹽酸で加水分解して得られるグルタミン酸のナトリウム鹽 ( $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COONa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) である。これを造るには小麦粉を水で捏ね水洗して澱粉を去り、得たる蛋白質(グルテン)に濃鹽酸を加えて加熱分解し、冷却してグルタミン酸の鹽酸鹽を析出させ、これを水に溶かして石灰を加え、グルタミン酸石灰を析出させ、これに重炭酸ソーダを加えると炭酸石灰が沈澱してグルタミン酸ソーダの液が得られる。これを真空蒸發して製品にする。



近年は小麦蛋白質の外に大豆蛋白質(大豆粕)その他のものを用いて同様な調味料が製造されるようになった。

**アミノ酸醬油** 大豆粕又は他の蛋白原料を鹽酸で加水分解して得られるアミノ酸混合液を炭酸ソーダで中和してこれを醬油の原料もしくは補助原料として用いるようになった。これをアミノ酸醬油と稱している。アミノ酸醬油は味は良いが香氣と色澤が思わしくない。

## 第2節 蛋白質

**1. 蛋白質の組成** 蛋白質は主としてアミノ酸の結合物より成り、また更にこれと磷酸、炭水化物、色素等と結合した複雑な蛋白質もある。

多くの蛋白質を平均して見ると窒素の含有量は大體蛋白質の重量の16%即ち1/6.25に當つている。故に窒素量に6.25を乗すれば蛋白質量が求められる。

蛋白質を硫酸、濃鹽酸、苛性ソーダまたは酵素によつて加水分解すると先

ず蛋白質の巨大分子が次第に崩解して水に可溶性のプロテオース、ペプトン等の小分子のものとなり、さらに分解してアミノ酸數個の結合物即ちペプチド(Peptide)となり、終に個々のアミノ酸となる。

**2. 蛋白質の反應** 蛋白質には固有の反應があつて蛋白質檢出の場合に應用される。蛋白質の反應として重要なものをあげると次のようである。

(1) **ミロン反應** (Millon's reaction) 濃硝酸に水銀を溶かしこれを水で薄めたミロンの試薬と共に蛋白質を煮ると赤褐色を呈する。これは蛋白質にフェノール基( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ )の存することを示す。

(2) **ビウレット反應** (Biuret reaction) 蛋白質に濃苛性ソーダ液を加え、これに硫酸銅の稀薄溶液を1~2滴加えるとき赤紫色を呈する。これはアミノ酸同志が結合している結合の箇所即ち $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ なる原子團の存在を示すものであつて、單獨のアミノ酸はこれを示さない。従て蛋白質の加水分解を行う場合に分解の途中で時々ビウレット反應を試みることで完全にアミノ酸にまで分解したか否かを知るこゝができる。

(3) **キサントプロテイン反應** (Xanthoprotein reaction) 蛋白質に濃硝酸を加えて熱すると黄色を呈する。これは蛋白質にフェニル基 $-\text{C}_6\text{H}_5$ が存在することを示すものである。皮膚に濃硝酸が觸れると黄色になるのはこれである。

## 3. 蛋白質の分類

(I) **單純蛋白質** (Simple proteins) アミノ酸のみより成るもの。

(1) **アルブミン** 水に可溶、加熱により凝固するもの。卵白アルブミン、血清アルブミン、小麦のロイコシン等がこれに屬する。

(2) **グロブリン** 水に不溶、鹽類稀薄溶液に可溶。硫安又はマグネシウム鹽の濃溶液で沈澱する。大豆のグリシニンがこれに屬する。

(3) **グルテリン** 水、稀薄鹽類液に不溶、稀酸、稀アルカリに可溶。

(4) **アルコール溶性蛋白質** 水、鹽類液に不溶。稀酸及び70~80%アルコールに可溶。小麦のグリアゲン、玉蜀黍のツェイン等。

(5) **アルブミノイド** 鹽類液に不溶。濃酸、濃アルカリに可溶。皮膚、毛髪、爪等のケラチン。骨、腱等のコラーゲン等がこれに屬する。

(6) **ヒストン** 稀酸及び水に可溶。アンモニア液で沈澱し、鹽基性を有するもの。ヘモグロビン中のグロビンなどがこれに屬する。

(7) **プロタミン** 水に可溶、熱しても凝固せず。強鹽基性のもの。

(II) **複合蛋白質** (Conjugated proteins) 非蛋白質と結合しているもの。

(1) **ヌクレオプロテイン** ヌクレイン酸と結合しているもの。これは細胞核の主



成分をなすものである。

- (2) **グリコプロテイン** 炭水化物と結合したものの。粘液の主成分。
- (3) **フォスホプロテイン** 燐を含む蛋白質。牛乳の**カゼイン**、卵黄中の**ゲイテリン**等がこれに属する。
- (4) **クロモプロテイン** 血液中の色素**ヘモグロビン**等。
- (5) **レシトプロテイン** レシチンと化合しているもの。

(III) **誘導蛋白質** (Derived proteins) 蛋白質が變化したものの。

- (1) **プロテアン**、**メタプロテイン**、**凝固蛋白質** これらのものは蛋白質が僅かに變性したものである。
- (2) **プロテオース**、**ペプトン**、**ペプチド** これらのものは蛋白質が加水分解によって次第に深く變化したものである。

4. **主なる蛋白質** 蛋白質には多くの種類があるが、主なものをあげると次のようである。

(1) **アルブミン** (Albumin) 卵白の主成分で、筋肉、血液等にも含まれている。アルブミンは水に可溶であつて熱すると凝固し、又タンニンを加えると凝固して水に不溶となる。

(2) **カゼイン** (Casein) 牛乳に酸又はラブ酵素を加えると凝固分離する。アルカリ又は石灰と混じり**膠着剤**となして木材の接合などに用いる。またこれをホルマリンで硬化して角質様の可塑物即ち**ガラリット**(Galalith)を造る。その他水性塗料に用い又**人造纖維**ラニタール (241頁)などを製する。

(3) **ゼラチン** (Gelatin) 動物の皮膚、軟骨、腱などを水で煮ると膠が得られる。これを精製してゼラチンをつくる。例えば**骨**を酸で処理し、次いで110~120°Cで水と共に煮沸しその溶液を蒸發すると膠が得られる。

又寫真用ゼラチンなどを造るには**犢の皮**を水洗して石灰乳に數週間浸した後水洗し鹽酸で脱灰して水洗し、これに數倍の水を加えて70°Cで5~8時間加熱し、この抽出液を濾過し、70°Cで減壓蒸發して濃縮し、これを冷却凝固させ細断して乾燥する。なお近年は鯨の皮など水産動物を原料としてゼラチンを製することが行われるようになった。

ゼラチンは料理、菓子、寫真感光膜、接合剤、菌類の培養基などに用いられる。ゼラチンを長く煮ると次第に變性して終に凝固性を失う。

(4) **ケラチン** (Keratin) 動物の表皮、羽毛、爪等の角質の主成分である。シスチン(硫黄を含むアミノ酸)を多く含んでいるのが特徴である。

(5) **グリシニン** (Glycinin) グロブリンの一種であつて大豆の中に含まれている。その性質がカゼインに類似しているから**大豆カゼイン**ともいわれ、牛乳カゼインの代用品として用いられる。例えば膠着剤、可塑物、人造纖維シルクール、製紙のサイズ等として應用される。

**大豆粕の應用** 大豆蛋白質は大豆粕をアルカリで抽出して酸で凝固させて分離することができる。しかし大豆蛋白質は熱、藥品等に對して甚だ敏感で變性を來たし易いから取扱いが困難である。優良な蛋白質を得るには大豆を低温抽出で處理した大豆粕を原料とする必要がある。膠着剤、製紙サイズ等として用いる場合には蛋白質を抽出せず大豆粕(炭水化物を含む)のままに應用する方が良い結果が得られる。

なお大豆粕は鹽酸で分解し調味料を製し或はアミノ酸醬油等に應用する。

**豆腐** 大豆を水に浸し磨碎したものを煮沸し、これを搾つた汁に苦汁又は鹽化カルシウムを加えるとグリシニンが凝固して**豆腐**ができる。但し豆腐には大豆の油も含まれていて良味を呈する。

(6) **レグミン** (Legumin) グロブリンの一種であつて豌豆の中に含まれている。豌豆を硬水で煮るとレグミンが硬水の中のカルシウムと化合して不溶性のものとなり、消化率が甚だ悪くなる。

(7) **グルテン** (Gluten) 小麦粉を水で捏ねてこれに水をかけると澱粉が流れ去つて蛋白質が残る。これがグルテンである。グルテンは麩の原料となり、またこれを加水分解してグルタミン酸を造り調味料とする。

1) **グルテン** 製パンのときのパン焼性(Baking quality)、うどん、マカロニー等の粘結性はグルテンの量とその物理化學的性質に關係する處が大きい。



第3節 タンニン類

1. タンニンの所在 タンニンは没食子、五倍子（蟲の作用で植物の枝、葉などに分泌する物）などに含まれ、又櫟、栗等の樹皮、茶の葉、果實等廣く植物界に分布している。タンニン類は原料によつて性質が異り従つて用途も異なる。

タンニン劑 タンニン劑はタンニン含有植物質を温湯で浸出して得られるものであるが、鞣皮、染色等に適するタンニン劑が年々不足を告げて來たので、想思樹、製紙用木材等の樹皮或は亞硫酸パルプ廢液等からタンニン劑を得ることに努力し、更に合成タンニンの問題を研究する必要がある。

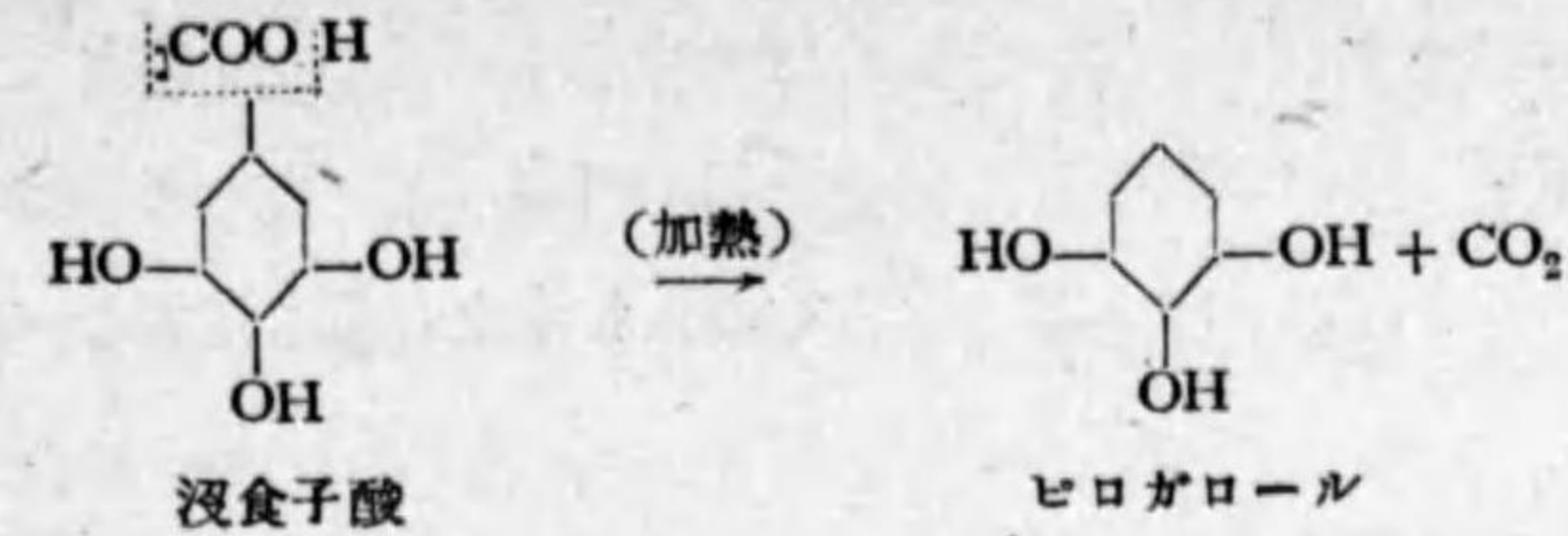


第120圖 (左)没食子, (右)五倍子

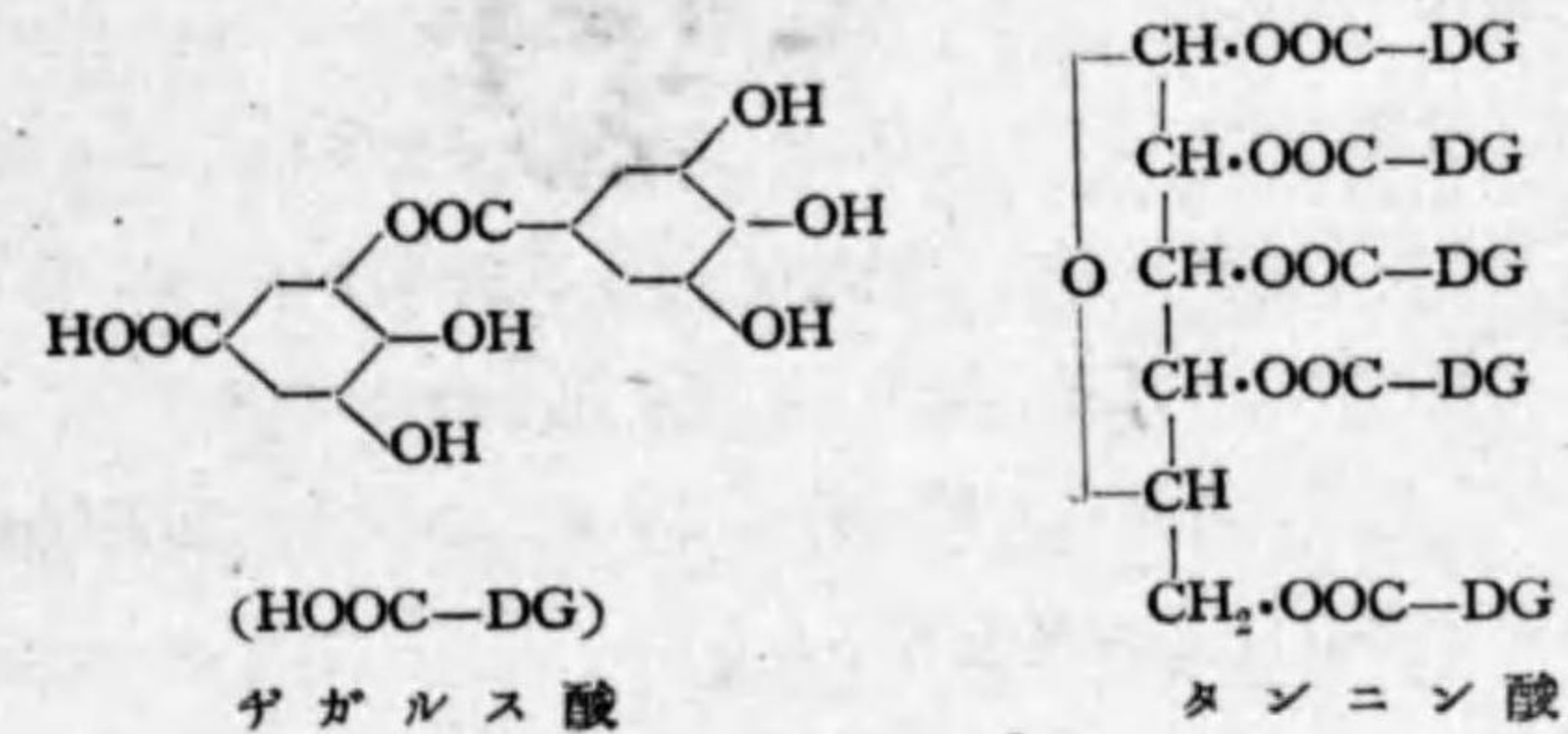
2. タンニンの性質 (1) タンニンは滋味を有する。(2) 第二鐵イオンと結合して黑色顔料を生ずる……筆記用インキに應用。(3) コラーゲン、ゼラチン等の蛋白質を凝固させる……皮を鞣すに應用。(4) 染料と化合してこれを不溶性となす……染色媒染劑に應用

3. タンニンの構造 タンニンには色々の種類があり、化學的組成も種々あるが、タンニンは一般に多價フェノールの誘導體とみなされ、没食子酸またはカテコールと葡萄糖と化合してできたものであるか、またはこれに類似した構造を有する物質であると考えられる。

没食子タンニン又は没食子酸を熱すると、ピロガロール (Pyrogallol) を生成する。



タンニン類の中で没食子タンニン、即ちタンニン酸と稱せられるものゝ化學的構造は確實に決定された。即ち、タンニン酸は1分子の没食子酸のカルボキシル基が他の1分子の没食子酸の水酸基と結合してチガルス酸 (Digallic acid) と稱するエステルとなり、このチガルス酸5分子と葡萄糖1分子中の水酸基5個とが化合してエステルとなつたもの、即ちペンタ・チガロイル・葡萄糖である。



第4節 革及びその代用品

1. 革 (Leather) 動物の皮はそのまゝでは腐敗したり硬くなつたりして實用になり難い。よつてこれを鞣して柔軟性、耐久性、耐水性等の良い性質を與える。これが革 (なめしがわ) である。

鞣皮要領 皮を鞣すには、先ずこれを石灰水に浸した後、鈍刀で削つて毛を去り、次に酸性浴に浸して石灰を除く。次に櫟の樹皮、五倍子等から製したタンニン劑に浸すと、タンニンが皮の本質をなすコラーゲン (Collagen) (水で煮るとゼラチンを生ずる蛋白質) と結合して革となる。又タンニン劑の代



りに重クロム酸カリなどを用いて皮を鞣す方法もある。

2. 革の原料 革の原料としては牛、馬、山羊、羊、鹿、豚、犬、猫、鰐、蛇、鮫、鯨、うつぼなど種々あるが、そのうち牛皮が最も重要なものである。

皮は表皮、真皮、内皮の3層から成る。真皮は革となる主要部であつて、真皮の表面を銀面という。表皮と内皮は革には無用のものである。内皮を取り去つた面を肉面という。即ち革となる部分は真皮であつて、その表面が銀面であり、内面が肉面である。

生皮を貯蔵するには乾燥して乾皮とするか、または食鹽に漬けて鹽皮とする。これを工場に運んで革にする。

3. 製革の順序 皮から革をつくる順序は次のようである。

- (1) 乾皮又は鹽皮を水に浸して生皮の状態に戻し(生戻し),
- (2) 次にこれを石灰乳に浸して毛根をゆるめ(石灰漬け),
- (3) これを木臺に載せて鈍刀で摩擦して毛を削り取る(脱毛),
- (4) 次に硼酸、乳酸、醋酸等の酸の液に浸すか、または犬糞または鳥糞の浴に浸して石灰を除去し(石灰戻し),

(5) 次に鞣剤を用いて鞣すのである。

4. 鞣法 鞣法には植物鞣法と礦物鞣法との2種がある。

(1) 植物鞣法(タンニン鞣法) 櫟の樹皮等を水で浸出した溶液に皮を浸してタンニンを皮に浸み込ませる方法である。

(2) 礦物鞣法(クロム鞣法) 皮を重クロム酸カリと鹽酸とを含んだ溶液に浸して吸収させ、後チオ硫酸ソーダと鹽酸とを含んだ溶液に浸すとクロム鹽が皮の中に沈着して漸次革となる。またクロム明礬に炭酸ソーダを加えた溶液に皮を浸しても革となる。

鞣法の比較 概していえば、厚い硬革にはタンニン鞣法が適して、薄い軟革にはクロム鞣法が適している。タンニン鞣法の革は普通は赤褐色を呈

している。クロム鞣法によるものはクロム鹽のために緑色を帯びたものが多い。これは普通に黒色その他の染料で染色を行う。白色の革は明礬などで鞣したものが、又は漂白したものである。毛皮は脱毛を行わないでクロム明礬又は普通の明礬で鞣すのである。

### 5. 革の代用品

代用品の必要 我が國では革の原料たる牛皮その他のものが乏しく、またタンニン剤も缺乏している。近時犬、豚等の革のほか、鮫、鯨、うつぼ等の水産皮革が造られるようになったがまだ不充分である。そこで我々は革の代用品を使用することが必要なのである。革の代用品としてはズック、擬革、堅紙その他種々のものが用いられているが、中でも擬革と堅紙は重要なものである。

(1) 擬革(レザー)(Artificial leather) 最も普通の擬革は布の表面に硝化綿ラッカーを塗布し、その表面に銀面の如き人工銀面を型捺機で附與したものである。なお硝酸纖維素の膜を軟化させる目的で蓖麻子油、亞麻仁油等を加え、又顔料を加えて着色したラッカーを塗る。この外ゴムを主剤としたものを布の表面に塗布したものもある。

擬革は外觀が極めて優美であるが、丈夫さと耐久力に缺けている。しかし使用の目的によつては充分に代用品となる。

(2) 堅紙(Vulcanised fiber) これはヴァルカン・ファイバーまたは単にファイバーとも稱せられている。堅紙は薄葉紙を鹽化亞鉛の濃厚溶液に浸して膨潤させ、これを幾枚も重ね合せて強壓を加え、次いで水洗、乾燥して得られるものである。堅紙は堅牢、耐水性、耐油性等の特徴があり、また穿孔、平削などもできて加工に便である。堅紙は非常に丈夫なものであるから革の代用品として靴、トランク、ランドセルなどをつくるには申し分のないものである。



## 第24章 火薬・花火・マッチ

## 第1節 火 薬

1. 火薬とは何か 火薬 (Explosives) とは不安定な平衡状態に結合 (又は混合) した固体或は液体であつて、軽微な攪乱作用によつて化学變化を起し、原容積に比して非常に多量のガスを急激に発生し、且つこのガスは化学變化の發熱のために非常に膨脹するものであつて、従つて極めて高い壓力 (數千氣壓) を發揮するものである。

## 2. 火薬の分類

組成による分類 火薬は可燃體と助燃體 (酸素供給劑) とより成り、両者が混合物となつているものと、一つの化合物となつている物とある。この組成によつて火薬を分類すると次の2大別となる。

(1) 混合火薬類 黑色火薬、カーリット、液体空氣爆薬等は混合火薬である。

液体空氣爆薬は液体空氣を石炭、木炭等の可燃體に吸収させて用いる。これは採石場、露天掘等に使用する場合がある。

(2) 化合火薬類 これは分子中に爆發生成物を造るに必要な元素をすべて包含して、それらが不安定な結合状態にあるものである。= トロ化合物、雷汞、窒化鉛等は化合火薬の例である。

性能による分類 火薬を性能によつて分類すると次の2種となる。

(1) 猛性火薬類 (爆薬) 爆發速度毎秒 2,000~8,000 m の猛烈さで爆轟を起すものであつて、これを爆薬とも稱する。ピクリン酸、ダイナマイト等はこの例である。

(2) 緩性火薬類 (火薬) 爆發速度毎秒 12 cm~300 m の程度で爆燃を起すものであつて、これを單に火薬ともいう。黑色火薬、無煙火薬等はこの例で

ある。

取締による分類 火薬類取締法の規則では上記2種の外に火工品を加えて3種に分類している。即ち

(1) 火 薬 (2) 爆 薬 (3) 火 工 品

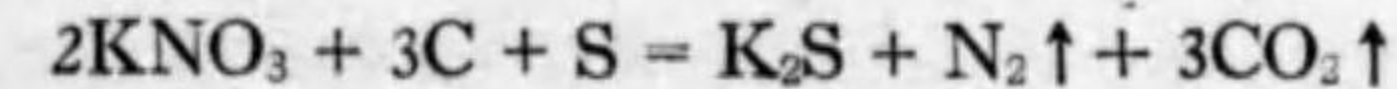
火工品というのは火薬又は爆薬を装填して直ちに使い得るようにしたものをいう。彈薬及び煙火類(花火)は火工品である。

用途による分類 火薬類を用途によつて分類すると次の4種となる。

(1) 發射薬 (2) 炸薬 (3) 爆破薬 (4) 起爆薬

3. 發射薬 發射薬は彈丸を發射するのに用いるものであつて比較的緩徐に燃え火砲を破壊するような瞬時の高壓を生じないものである。發射薬には次のようなものがある。

(1) 黑色火薬 硝石、木炭、硫黄を混合したもので、これに點火すると激烈な反應を起し、急激に多量のガスと熱とを發する。



黑色火薬の組成の一例は硝石 (75%)、木炭 (15%)、硫黄 (10%) である。黑色火薬は爆壓が高く、發煙が多くて發射薬としては餘り良くない。黑色火薬は獵用、花火打揚用等に用いられる程度である。但し導火線用として多く用いられる。

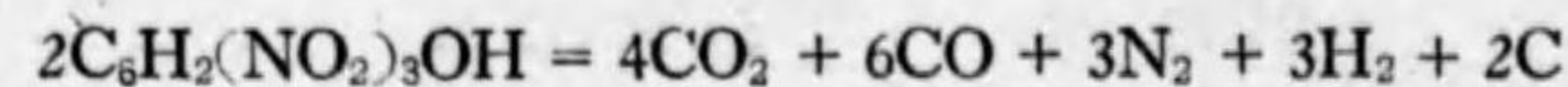
(2) 無煙火薬 無煙火薬には、(1) 綿薬に少量の安定劑(サフェニルアミン)を加えアルコールとエーテルで捏つたもの、(2) ニトログリセリンと綿薬との混合物に安定劑として少量の石油ゼリー (不純なワセリン) を加えてアセトンで捏つたもの、(3) ニトログリセリンに綿薬を溶かして膠化させたもの等がある。

4. 炸 薬 花火の玉や砲彈などを炸裂させるのに用いるもので、ピクリン酸、トリニトロトルオール (Trinitrotoluol) (T.N.T.) 等が主要なものであるが黑色火薬、強綿薬 (窒素量 12.76~13.48%) なども用いられる。



炸薬は一般に感度も高く、爆発威力の大きいものである。

**ピクリン酸**は石炭酸を硝化して得られる黄色針状の結晶で、これに点火すると単に燃えるだけであるが、雷管を用いると爆轟する。



**トリニトロトルオール** (Trinitrotoluol = T. N. T.) は**トロチル** (Trotyl) ともいう。これはトルオールを硝化して得られるもので、茶褐色の針状結晶である。

**5. 爆破薬** 鑛山、土木、農業等に於て土地、岩石等を爆破するのに用いるものである。短時間で爆発反応が完了し、目的に適應した爆発力を有し、衝撃、摩擦等に對してはなるべく鈍感で、一定の起爆方法によつて容易に且つ確實に爆発する必要がある。

爆破薬には種類多く、**黑色火薬**は安價であるから採石場、土木工事等に用いられ、**綿薬**は鑛山等で用いられるが、爆破薬として最も重要なのは**ダイナマイト**である。その他カーリット、**硝安爆薬**等も鑛山方面に重要である。

(1) **ダイナマイト** (Dynamite) ダイナマイトはノーベル (Nobel) によつて發明されたもので、ニトログリセリンを珪藻土に吸収させたものである。又珪藻土の代りに木粉、智利硝石等の活性物質を用いたものもある。

(2) **膠質ダイナマイト** ニトログリセリンの中に綿薬を溶かして固めたものであつて、爆発力が極めて強大である。普通はニトログリセリンと弱綿薬とを加熱熔融して造る。

(3) **カーリット** (Carlit) これはカールソン (Carlson) の發明したもので、**過鹽素酸アンモン**  $NH_4ClO_4$  に珪素鐵、木粉、石油ゼリー等を混ぜたものである。カーリットは廉價であるから採石場などで用いる。

(4) **硝安爆薬** 硝酸アンモンに少量のニトロ化合物(ジニトロナフタリン等)を加えたものである。

硝安爆薬は爆発温度低く炭坑で用いても炭塵に点火爆発を起すことなく安

全であるから**安全爆薬**とも稱せられている。

**6. 起爆薬** 爆薬を起爆するために用いるもので起爆装置に感ずる感度を有し、その少量を以て多量の火薬を起爆し得るものである。普通は**雷汞**  $Hg(CNO)_2$ 、**窒化鉛**  $PbN_6$  等を銅管またはアルミニウム管につめて**雷管**として用いる。これらは頗る敏感であつて僅かの刺戟で爆発する。

**雷汞** 水銀を硝酸に溶かし、生成した硝酸水銀の溶液にアルコールを加えて造る。普通は鹽素酸カリを混合して銅管に装填するものである。

**窒化鉛** 金屬ナトリウムにアンモニアを通ずると、ソーダアマイド ( $NaNH_2$ ) を生じ、これを加熱して亞酸化窒素を通ずると、窒化ソーダ ( $NaN_3$ ) と苛性ソーダを生ずる。これを硝酸又は醋酸で中和し、硝酸鉛又は醋酸鉛を作用させると窒化鉛を沈澱する。窒化鉛は銅とよく作用するからアルミニウム管を使用する。

## 第2節 花火とマッチ

**1. 花火** 花火は種々の薬品材料及び火薬を用いてつくられる**火工品**の一種であつて、焰色反應を巧みに應用する。

花火の**色火薬**としては(1)赤色には硝酸ストロンチウム、(2)緑色には硝酸バリウム、(3)青色には炭酸銅、硝石などを用いる。なおこれらのものに、硫黄、桐炭、砂糖、鹽素酸カリ、硝石などを燃焼薬として混合する。(4) **白光薬**にはマグネシウム、アルミニウム等の粉末を用いる。

**發音薬**としては鹽素酸カリ2と**鷄冠石** ( $As_2S_3$ ) 1との混合物を用いる。

**打揚花火** 打上げた花火の玉を割るには炸薬を用い、これに**導火線**(**黑色火薬**を紙に包んだ紐)を附し、その燃焼時間を加減して、玉が登りつめたとき**丁度炸薬**に点火されるようにしておく。この時間の加減は導火線の長さ、及び巻き方の堅さ、寬さで調節する。

**2. マッチ** マッチは**燐の發火性**を應用したものである。



**マッチ製造の要領** マッチは箱の側面に発火剤を塗り、軸木の頭に導火剤を附着させてつくる。発火剤としては赤燐に少量の硫化鐵、油煙等をまぜて用い、導火剤としては鹽素酸カリ(酸化劑)に少量の硫黄(可燃劑)、ガラス粉(摩擦用)、アラビアゴム、膠(接合劑)等をまぜて用いる。

**導火剤 頭藥ともいう。**普通は鹽素酸カリ 180, 重クロム酸カリ 16, 硫黄 4, 二酸化マンガン 18, ベンガラ 10, 琥珀 10, ガラス粉 20, 膠 10, アラビアゴム 40 の割合で混合したものをを用いる。

赤色の頭藥は二酸化マンガンまたは酸化鐵の代りにローダミン染料を入れたものである。

**軸木**は樹脂の少い針葉樹の木材を用いる。北海道産の白楊、サワグルミ、ドロシナ木などがよい。軸木は赤色の染料で染めたものもある。また磷酸アンモニウムなどを軸木に吸収させると燃えかすが落ちないようになる。これを**二重安全マッチ**という。

軸木に頭藥をつけるには、軸木の軸頭を熱した鐵板にのせて少しく焦がし、次にパラフィン浴に浸してパラフィンを吸収させ、導火剤を水で練った泥状のものの中に軸頭をつけると頭藥が附着する。これを乾燥して箱に詰める。

**発火剤** は赤燐 100, 硫化鐵 25, 油煙 50, デキストリン 30 の混合物を水で練つて藥泥となし、これをブラッシで箱の側面に塗る。

## 第25章 有機工業薬品

### 第1節 炭化水素の鹽素置換體<sup>1)</sup>

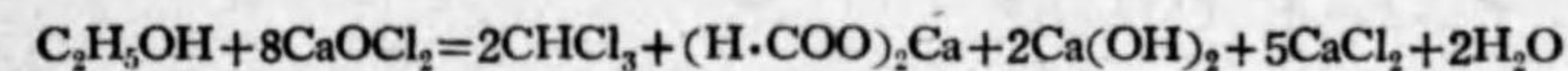
#### 1. 鹽化メチル(クロルメチル) $\text{CH}_3\text{Cl}$

**製法** 普通にはメタノールに鹽化水素を作用させて造る。この際觸媒として鹽化亜鉛を使用すると反應が容易になる。

**用途** 沸點 $-24^\circ$ の氣體で冷凍機の冷却用劑として用いられる。

#### 2. クロロフォルム $\text{CHCl}_3$

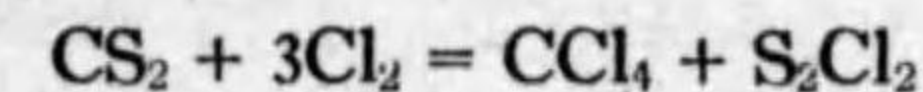
**製法** エチルアルコールに晒粉を作用させ、或は四鹽化炭素を水素で還元して造る。



**用途** 主に溶劑として用いられる。

#### 3. 四鹽化炭素 $\text{CCl}_4$

**製法** 二硫化炭素に鹽素を作用させて造る。但し觸媒として鹽化アンチモンを使用する。



**用途** 油脂類、樹脂、タール等をよく溶かすので溶劑として用いられ、また消火劑として用いられる。但し消火に用いるとホスゲン等の有毒なガスを發生するから注意を要する。

#### 4. トリクロルエチレン $\text{HC}(\text{Cl})_2\text{CHCl}_2$

**製法** アセチレンに鹽素を注意して作用させて、テトラクロルエタン  $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$  を製し、これに石灰乳を作用させると  $\text{HCl}$  を分離してト

1) 鹽素置換體には防虫劑や殺虫劑となるものがある。例えばパラチクロルベンゼンや D.D.T. (Dichloro-Diphenyl-Trichloro-ethane,  $\text{CCl}_3\text{—CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ ) などがこの例である。







4. アセトン  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 

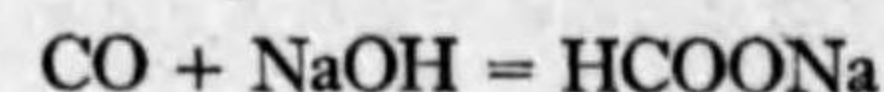
製法 醋酸石灰を乾溜するか、又は澱粉質をアセトン菌で酸酵させて造られる。

用途 溶剤、塗料、火薬等に用いられる。

## 第4節 有機酸類

1. 蟻酸  $\text{H}\cdot\text{COOH}$ 

製法 苛性ソーダを  $150\sim 170^\circ\text{C}$  に熱し、これに一酸化炭素を  $6\sim 7$  気壓の下に作用させて蟻酸ソーダを造り、これに硫酸を加えて蒸溜すれば蟻酸が得られる。



用途 砒酸の製造、染料、染色、鞣皮、ラテックスの凝固剤等に用いられる。

2. 醋酸  $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ 

製法 醋酸を合成するには水銀鹽を含む稀硫酸にアセチレンを吸収させて先ずアセトアルデヒドを製し、このアセトアルデヒドを醋酸に溶解して酸素又は空気を送入して酸化させればよい。

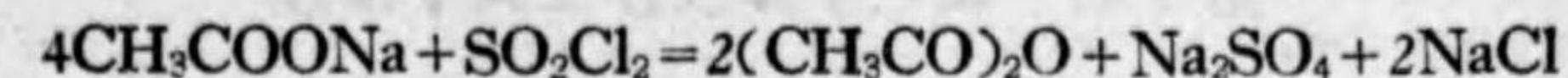
用途 醋酸は染料、醫藥、香料等の原料となり、又醋酸から無水醋酸を造つて醋酸纖維素の製造に用いる。なお醋酸はラテックスの凝固剤として用いられる。

氷醋酸 (Glacial acetic acid) は水分を含まない純粹の醋酸であつて融點が  $17^\circ$  であるから寒いところでは氷のように結晶する。日本藥局法の氷醋酸は純度 96% で、化學用のものは純度 99% 以上である。

3. 無水醋酸 (Acetic anhydride)  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ 

製法 醋酸2分子から水1分子を脱水して得られるものであつて、醋酸ソーダをサルフリルクロライド ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) 等の脱水劑 (脱アルカリ劑) と共に

熱して造る。



用途 無水醋酸は醋酸纖維素及びアセチルサリチル酸 (アスピリン) の製造に多く用いられ、その他一般にアセチル化を行うのに用いられる。

4. 蔞酸  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 

製法 蟻酸ソーダを  $250^\circ\text{C}$  に熱して造る。

用途 染料、染色、漂白、鞣皮、容量分析等に用いられる。

5. 乳酸  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ 

製法 澱粉を糖化した液に乳酸菌を加えて酸酵させ、酸酵中に炭酸石灰又は石灰乳を加えて酸の蓄積に良好ならしめる。酸酵液に硫酸を加えて乳酸を遊離させ、真空蒸溜して乳酸を得る。

用途 清涼飲料、醫藥、清酒醸造、鞣皮等に用いられる。

6. 酒石酸  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH} \end{matrix}$ 

製法 葡萄酒醸造のとき副生する酒石 (重酒石酸カリ) を鹽酸で煮沸し石灰乳で中和して酒石酸石灰を沈澱させる。この石灰鹽を硫酸で分解し蒸發結晶法によつて酒石酸を得る。

用途 清涼飲料、ベーキング・パウダー等の製造に用いる。

7. クエン酸 (枸橼酸)  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$ 

製法 レモン、夏蜜柑等の柑橘類の果汁或はパイナップル製造の屑、その他梅酢などから製するか、または酸酵法により糖類にシトロミセス菌 (*Citromyces*)、黒黴 (*Aspergillus niger*) 等のかびを作用させて造る。

用途 主として清涼飲料に用いられる。



## 第5節 エーテル及びエステル類

1. エチルエーテル  $C_2H_5-O-C_2H_5$ 

エチルアルコールに濃硫酸を加えて蒸溜するとエチルエーテルが得られる。エーテルは主に溶剤として用いられる。

## 2. エステル類

醋酸アミル, 酪酸エチルその他同類のエステル類は酸の成分とアルコールの成分とに濃硫酸, 鹽化水素等の脱水剤を作用させて得られ, 溶剤, 香料等に用いられる。

## 索引

<b>ア</b>	
藍	225
アクリヤン染料	218, 224
アクリル酸樹脂	194
味の素	282
アスベリン	215
アスファルト	154
アセタール化反応	193
アモチレン	168
アセトアルデヒド	297
アセトン	298
アゾ染料	217, 219
アザピン酸	242
アニリン・ブラック	223
アニリン・ブラック染色	228
アピエチン酸	179
油ガス	167
油ワニス	185
亞麻	236
アミノ化合物	213
アミノ酸	280
アミノ酸醬油	282
アミラーゼ	265
アミルアルコール	296
アミロペクチン	262
アミロ法	269
アミロース	262
飴	260
アラキゲン酸	171
アリザリン	224
亞硫酸パルプ	246
アルキド樹脂	191
アルコール	155, 267
アルブミン	284
R酸	213
アンスラキノロン染料	218, 224
アンスラセン油	211
<b>イ</b>	
イオノン	208
池田菊苗	282
イソオクタノ	153
イソブレン	196
鱈酸	171
インゲルターゼ	265
インダンスレン染料	218, 224
インダンスレンアリウRS	225
インダゴイド染料	218, 225
<b>ウ</b>	
上野誠一	177
漆	186
ウルシオール	186
ウロトロピン	297
ヴァルカン・ファイバー	289
ヴァニオン	242
ヴァニル・アセタール樹脂	193
ヴァニル・アセチレン	194
ヴァニル・アルコール樹脂	193
ヴァニル樹脂	192
<b>エ</b>	
エステス樹脂	190



エステル類..... 300  
 エチルエーテル..... 300  
 エチレングリコール..... 296  
 H酸..... 213  
 エナメルペイント..... 185  
 エボナイト..... 196  
 エルシン酸..... 171  
 エレプシン..... 265  
 鹽化メチル..... 295  
 鹽基性染料..... 218,227  
 エーテル..... 300

オ

オイゲノール..... 208  
 オイレン..... 180  
 オイレン酸..... 171  
 オレンジII..... 221  
 オーラミン..... 222

カ

加壓蒸發法..... 259  
 ガスの發熱量..... 163  
 ガスの爆發範圍..... 168  
 ガス發生爐..... 162  
 ガス溜..... 160  
 カゼイン..... 284  
 ガソリン..... 153  
 型置捺染..... 230  
 化炭法..... 233  
 活性炭法..... 148  
 カップリング..... 220  
 果糖..... 256  
 かび類..... 266  
 カプリン酸..... 171  
 カプロン酸..... 171

紙..... 248  
 火薬..... 290  
 ガラクトース..... 260  
 加硫..... 198  
 カルソミン..... 185  
 甘蔗糖..... 256  
 乾性油..... 171  
 完全ガス化爐..... 167  
 カンフェン..... 206  
 革..... 287  
 革の代用品..... 289  
 カーボニウム染料..... 217,222  
 カーリット..... 292

キ

機械捺染..... 229  
 蟻酸..... 298  
 キサントゲン酸ソーダ..... 238  
 キサントプロテイン反應..... 283  
 絹..... 233  
 絹麻..... 236  
 キノンイミン染料..... 217,223  
 キノリン・エロー..... 223  
 キノリン染料..... 218,223  
 揮發油..... 153

ク

クエン酸..... 299  
 空氣ガス..... 167  
 クマロン樹脂..... 192  
 クラフトパルプ..... 248  
 グリシニン..... 285  
 グリセリド..... 169  
 グリセリジ..... 180  
 グリプタール..... 191

グルテン..... 285  
 クロルメチル..... 295  
 クロロフォルム..... 295  
 クロロブレン..... 202  
 桑田勉..... 151

ケ

軽油..... 154,211  
 頁岩油..... 154  
 ケラチン..... 232,285  
 顔色染料..... 218

コ

硬化油..... 175  
 叩解機..... 249  
 硬質ゴム..... 196  
 合成ゴム..... 201  
 合成樟腦..... 205  
 合成樹脂..... 189  
 合成酒..... 273  
 合成纖維..... 242  
 酵素..... 264  
 耕地白糖..... 258  
 麴かび..... 272  
 酵母菌類..... 267  
 黄麻..... 236  
 香料..... 203  
 小林久平..... 151,175  
 ゴム..... 196  
 コラーゲン..... 287  
 コロフォニウム..... 188  
 混酸基グリセリド..... 169  
 コンゴ・レッド..... 221  
 混成ガス..... 166  
 コークス..... 149

サ

碎解機..... 13  
 サイクロン..... 17  
 探礦..... 105  
 サイズ..... 249  
 再製ゴム..... 200  
 再生纖維素..... 237  
 栽培ゴム樹..... 197  
 碎木パルプ..... 246  
 醋酸..... 298  
 醋酸絹絲染料..... 218  
 醋酸人造絹絲..... 240  
 醋酸纖維素..... 251  
 醋酸グイニル樹脂..... 193  
 炸薬..... 291  
 櫻田一郎..... 243  
 佐々木一雄..... 60  
 サッカリン..... 261  
 砂糖..... 253  
 佐藤正典..... 174  
 晒粉..... 83  
 サルファー・ブラック..... 223  
 3重效用罐..... 25  
 酸性染料..... 218,227

シ

次亞鹽素酸石灰..... 84  
 次亞鹽素酸ソーダ..... 139  
 次亞硫酸ソーダ..... 138



シアンカリ	142	昇華法	30
四氯化炭素	295	焼碱	41
磁器	95	硝酸	59
色原體	216	硝酸カリアンモン	71
色素	129	硝酸纖維素	250
扱染	229	硝石	140
漆喰	97,99	消石灰	98
七寶	97	醸造	266
磁土	92	焼鈍	117
柴田三郎	37	樟腦	205
篩別法	15	蒸氣蒸溜	29
脂肪	169	蒸發器	23
脂肪酸の製造	179	蒸溜器	27
脂肪油	169	醬油	276
絞染	230	食鹽油	95
島津源藏	132	助色團	216
麝香	208	除塵室	17
寫眞フィルム	251	蔗糖	256
シャープレス超遠心分離機	23	ショーラー法	270
シャモット	93	シリカゲル	143
シャモット煉瓦	96	シルヴァー・ソルト	224
朱	132	シルクール	241
脂油	169	シルケツト	236
砒酸	299	白鉄鐵	115
重亜硫酸ソーダ	137	眞空蒸發罐	24
重過磷酸石灰	66	眞空蒸溜	29
重クロム酸カリ	140	人工甘味料	261
重クロム酸ソーダ	140	滲出法	259
重合油	172	浸染	229
重硫酸ソーダ	60	新洗淨劑	181
縮絨性	232	人造絹絲	237
酒石酸	299	人造石油	154
シュライブ法	79	人造纖維	237
硝安爆藥	292	人造ムスク	209
松煙	135	靱皮纖維	236

G酸	213	石炭	148
シーメンスマルチン法	115	石炭ガス	156
シオンナ	133	石炭酸樹脂	189
ス			
酢	278	石油	150
水銀の冶金	109	赤燐	67
水銀法	81	石灰	98
水硬性セメント	97	石灰窒素	58,64
水性ガス	164	坩堝	95
水性ペイント	184	赤血鹽	142
水素の製造	54	石鹼	177
垂直隔膜法	81	石膏	79,99
水箴法	15	接觸式硫酸製造法	45
水平隔膜法	81	セピア	133
スタートランド濾過器	21	セメント	97
錫	119	セメント塵	69
スタスフルト	68	セラチン	284
スタン油	172	セラック	188
スチルベン染料	217,221	セリシン	233
スチロール樹脂	195	セルテン式	48
ステアプシン	266	セルロイド	251
ステアリン	180	セロビオース	244
ステアリン酸	171	セロファン	237
ステアブル・ファイバー	240	纖維素	244
炭燒窯	147	選礦	106
スモークド・シート	198	染色	226
スルフォン酸	213	船底塗料	186
セ			
青化ソーダ	51,142	銑鐵	115
清酒	271	ソ	
製鐵所作業系統圖	114	早強セメント	102
青銅	8	槽窯	89
精溜塔	28	象牙黒	136
		増熱水性ガス	166
		ソブアレン	202
		ソリゲチット	98,103



ソリッドグリーン ..... 219  
 ソルバイト組織 ..... 117  
 ソルベ ..... 72  
 ソルベ-塔 ..... 76  
 ソルベ-法 ..... 74  
 ソーダ工業 ..... 72  
 ソーダ灰 ..... 77  
 ソーダマルブ ..... 247  
 ソーマリン酸 ..... 171  
 ソーレルセメント ..... 97

タ

耐火塗料 ..... 187  
 大豆カゼイン ..... 285  
 大豆粕の應用 ..... 285  
 大豆蛋白纖維 ..... 241  
 大豆の長出 ..... 174  
 大豆油 ..... 174  
 ダイナマイト ..... 292  
 太白飴 ..... 260  
 大麻 ..... 236  
 多角經營 ..... 4  
 タカザスターゼ ..... 265  
 高峰讓吉 ..... 265  
 多重效用罐 ..... 24  
 脱硫器 ..... 160  
 建築染料 ..... 218, 228  
 田中芳雄 ..... 151  
 短期高强度セメント ..... 102  
 探礦 ..... 104  
 炭酸ソーダ ..... 72  
 炭水化物 ..... 253  
 タンニン ..... 286  
 タンニン酸 ..... 287  
 蛋白質 ..... 282

タンブル青 ..... 142  
 タートラウシ ..... 222  
 ターペンタイン ..... 188  
 タール排除器 ..... 159

チ

チアスターゼ ..... 265  
 チアゾール染料 ..... 217, 222  
 チアソ化 ..... 219  
 チアンモフォス ..... 66  
 丁酸 ..... 213  
 チオコール ..... 202  
 チオ硫酸ソーダ ..... 137  
 チガルス酸 ..... 287  
 畜熱室 ..... 89  
 窒化アルミニウム ..... 51  
 窒化簾 ..... 58  
 チタン白 ..... 131  
 窒素工業 ..... 50  
 窒素固定法 ..... 51  
 窒素の循環 ..... 50  
 窒素肥料 ..... 64  
 チマーゼ ..... 266  
 チャンニス ..... 185  
 中間物 ..... 212  
 中油 ..... 211  
 重油 ..... 211  
 重油製品 ..... 154  
 ギュラルミン ..... 126  
 チューアミル ..... 12  
 長石 ..... 92  
 直接染料 ..... 218, 227  
 チリ硝石法 ..... 59  
 沈澱法 ..... 16

ツ

辻本満丸 ..... 170  
 ツルチン ..... 261  
 つや消しガラス ..... 91

テ

低温乾燥 ..... 149  
 低温タール ..... 154  
 テキストリン ..... 263  
 鐵の冶金 ..... 112  
 テトラソ化 ..... 221  
 テレックス ..... 88  
 テレピン油 ..... 188, 227  
 テルペン類 ..... 204  
 テルミット法 ..... 107, 119  
 電解ソーダ ..... 80  
 電解漂白 ..... 139  
 轉化糖 ..... 259  
 甜菜糖 ..... 259  
 展色劑 ..... 129  
 電鍍 ..... 126  
 天然ガス ..... 268  
 天然樹脂 ..... 188  
 天然セメント ..... 97  
 天然ソーダ ..... 73  
 澱粉 ..... 261  
 轉爐 ..... 116  
 轉爐製鋼法 ..... 116

ト

トイッチェル ..... 180  
 銅アンモニア式人造絹絲 ..... 239  
 倒焰式簾 ..... 94  
 陶器 ..... 95

塔式硫酸製造法 ..... 44  
 陶磁器 ..... 91  
 銅の冶金 ..... 109  
 豆腐 ..... 285  
 燈油 ..... 153  
 糖類 ..... 255  
 土器 ..... 95  
 鍍金 ..... 126  
 トムパツク ..... 125  
 トリクロルエチレン ..... 295  
 トリブシン ..... 266  
 塗料 ..... 183  
 トルコ赤 ..... 224  
 ドル洗滌器 ..... 16  
 トルースタイト ..... 117  
 トロナ ..... 73  
 トネル乾燥器 ..... 26  
 トネル簾 ..... 95  
 ドープ ..... 186, 252  
 トーマス法 ..... 116  
 トーマス燐肥 ..... 68, 116

ナ

ナイロン ..... 242  
 永井彰一郎 ..... 58  
 捺染 ..... 229  
 ナトリウム ..... 137  
 ナフテン族 ..... 151  
 ナフトールAS染め ..... 221, 229  
 ナフトール・エロー ..... 219  
 鉛 ..... 118  
 軟質ゴム ..... 196  
 軟水 ..... 32



ニ

苦汁 ..... 69  
 ニクロム ..... 125  
 ニッケル ..... 120  
 ニッケルカーボニル ..... 120  
 ニッケル鋼 ..... 126  
 ニトロシル硫酸 ..... 43  
 ニトロ染料 ..... 217, 219  
 ニトロソ染料 ..... 217, 219  
 ニトロ置換 ..... 211  
 ニトロフォスカ ..... 71  
 乳酸 ..... 299  
 乳糖 ..... 260  
 尿素 ..... 64  
 尿素石膏 ..... 65  
 尿素樹脂 ..... 191  
 二硫化炭素 ..... 143

ヌ

抜染 ..... 230

ネ

ネオブレン ..... 202  
 鼠鉄 ..... 115  
 捏和機 ..... 15  
 熱効率 ..... 145  
 粘土 ..... 92  
 燃料 ..... 145  
 濃厚肥料 ..... 70  
 野田稻吉 ..... 98  
 ノボラック ..... 190  
 登り窯 ..... 94

ハ

媒染劑 ..... 227  
 媒染染料 ..... 218, 228  
 ハイドロサルファイト ..... 138  
 ハイドロリックメーン ..... 158  
 廢水處理法 ..... 38  
 バイブスチル ..... 152  
 ハイボ ..... 137  
 バイヤー法 ..... 121  
 バイレックス ..... 88  
 鋼 ..... 7, 115  
 麥芽 ..... 269  
 麥芽糖 ..... 259  
 白陶土 ..... 92  
 バクテリア ..... 267  
 白墨 ..... 132  
 發煙硫酸 ..... 49  
 薄荷腦 ..... 205  
 白金石棉 ..... 48  
 醱酵 ..... 266  
 醱酵グリセリン ..... 180  
 醱酵工業 ..... 264  
 發光塗料 ..... 187  
 發射藥 ..... 291  
 發色團 ..... 215  
 發生爐ガス ..... 161  
 抜染 ..... 230  
 バッテイニング染 ..... 229  
 發熱量 ..... 145  
 花火 ..... 293  
 バビットメタル ..... 126  
 パラゴム樹 ..... 197  
 パラスト ..... 66  
 パラ・ダクロルベンゼン ..... 214

フ

パラフィン族 ..... 151  
 原龍三郎氏法 ..... 79  
 パルサム ..... 188  
 パルプ ..... 245  
 パルミチン酸 ..... 171  
 ハロゲン置換 ..... 214  
 半乾性油 ..... 172  
 半成ヨークス ..... 149  
 ハンダ ..... 126  
 礬土頁岩 ..... 122  
 礬土酸三石灰 ..... 100  
 礬土煉瓦 ..... 96  
 ハーウォース ..... 254  
 ハーパー・ホッシュェ法 ..... 56  
 マームチット法 ..... 34  
 マームチット濾過槽 ..... 33  
 パーントシオンナ ..... 133

ヒ

ビウレット反應 ..... 283  
 引染 ..... 230  
 ヒゲメント染料 ..... 218, 228  
 ヒクリン酸 ..... 212  
 ビスコース ..... 238  
 ビッチ ..... 211  
 ビネン ..... 204  
 漂白液 ..... 139  
 氷醋酸 ..... 298  
 描染 ..... 230  
 ヒラソロン染料 ..... 217, 222  
 ビフノース式 ..... 254  
 肥料 ..... 63  
 肥料の3要素 ..... 63  
 ヒロガロール ..... 286  
 ビール(麥酒) ..... 274

ファイバー ..... 289  
 ファウザー法 ..... 56  
 ファクチス ..... 181  
 ファラデーの法則 ..... 80  
 フィツシャー法 ..... 155  
 フィプロイン ..... 234  
 風箏法 ..... 16  
 フェノール類 ..... 214  
 フェリシアンカリ ..... 142  
 フェロシアンカリ ..... 142  
 フェルト ..... 232  
 フェーリング液 ..... 254  
 フォルムアルデヒド ..... 297  
 腐化精練 ..... 236  
 不乾性油 ..... 172  
 副生物アンモニア ..... 56  
 不銹鋼 ..... 7  
 ブタザエン ..... 201  
 ブタノール ..... 296  
 ブチアリン ..... 265  
 弗化水素酸 ..... 8  
 葡萄酒 ..... 276  
 葡萄糖 ..... 255  
 腐敗 ..... 266  
 浮游選鑛法 ..... 16, 107  
 ブラックガス ..... 167  
 ブランキット ..... 138  
 ブランスイック線 ..... 134  
 フリット ..... 96  
 フリント ..... 88  
 ブリリアント・エロー ..... 221  
 フルフル ..... 192, 297  
 ブロック染 ..... 230



プロム..... 141  
 プロムカリ..... 141  
 粉練爐..... 40  
 粉碎機..... 9  
 噴霧乾燥器..... 26,27  
 分解ガソリン..... 153  
 分解蒸溜..... 152  
 フーセル油..... 296

## へ

平爐..... 116  
 平爐製鋼法..... 115  
 ペイント..... 184  
 ヘキサメチレンジアミン..... 242  
 ベターゼン式..... 45  
 ベッセマ法..... 116  
 ベプシン..... 266  
 ベルギウス法..... 154,270  
 ベルデュレン..... 202  
 ベークライト..... 189  
 ベール・クレープ..... 198  
 ベんがら(辨柄)..... 133  
 ベンジゲン..... 213  
 ベンズアルデヒド..... 215  
 ベンゾール..... 156  
 ベンメルグ絹絲..... 239

## ホ

ホイマン..... 225  
 ホイル油..... 184  
 防火塗料..... 187  
 芳香油..... 204  
 硼砂..... 143  
 硼酸..... 143  
 芒硝..... 60,74,85

芒硝爐..... 84  
 紡織纖維..... 231  
 防染..... 230  
 珐瑯機器..... 96  
 浸食子酸..... 286  
 ホニヒマンの装置..... 76  
 ホリアミド纖維..... 242  
 ホリヴィニルアセタール纖維..... 243  
 ホリヴィニル纖維..... 242  
 ホリハリツト..... 68  
 ホルトランドセメント..... 97,99  
 ホルマリン..... 297  
 ホロマス..... 191  
 ホーキサイト..... 102,121  
 ホールミル..... 12

## マ

薪..... 147  
 マグネシアセメント..... 97  
 マグネシア煉瓦..... 96  
 マグネシウム..... 122  
 増野實..... 174  
 眞島利行..... 186  
 松井一オサメ式..... 48  
 マッチ..... 293  
 マッフル窯..... 93  
 マニラ麻..... 237  
 マルセル石鹼..... 178  
 マルターセ..... 265  
 マルテンサイト組織..... 117  
 マラカイト・グリーン..... 222  
 マンガニン..... 125  
 マンガン..... 119  
 マンガンパーラムチット..... 34  
 マンハイム法..... 48

マーセル化..... 236

## ミ

水..... 31  
 水ガラス..... 143  
 水の硬度..... 32  
 水ペイント..... 184  
 味噌..... 278  
 明礬..... 142  
 明礬石..... 69,122  
 ミリスチン酸..... 171  
 ミロン反應..... 283

## ム

無機工業薬品..... 137  
 ムスコン..... 209  
 無水醋酸..... 298  
 無水式ガス溜..... 160  
 ムライト..... 96

## メ

メタアクリル酸エステル樹脂..... 194  
 メタノール..... 155,296  
 メチルグアイオレット..... 223  
 メッキ..... 126  
 メントール..... 205

## モ

木灰..... 70  
 木材の組成..... 147  
 木炭..... 147  
 モネルメタル..... 8,120  
 木綿..... 235  
 モルタル..... 97  
 モンサント式..... 48  
 モンスニー法..... 56

## ヤ

焼入..... 117  
 焼石膏..... 99  
 焼戻..... 117  
 冶金..... 104,107  
 夜光塗料..... 187  
 矢澤將英..... 243

## ユ

有機ガラス..... 195  
 有機工業化学..... 145  
 有機工業薬品..... 295  
 有効鹽素..... 84  
 油煙..... 135  
 硫黄..... 41  
 油脂..... 169

## ヨ

窯業..... 87  
 洋銀..... 125  
 熔練爐..... 113  
 葉狀濾過器..... 20  
 沃素價..... 173  
 羊毛..... 231  
 羊毛蠟..... 231  
 熔融石英..... 8  
 ヨード..... 141  
 ヨードカリ..... 141

## ラ

ラウリン酸..... 171  
 酪酸..... 171  
 ラッカー..... 185  
 ラックニス..... 185







年 月 日

9.21	9.22	9.23	9.24	9.25	9.26	9.27	9.28	9.29	9.30

昭和廿參年九月拾八日



570-To61ウ



1200500747037

570  
61

終